

C10067
19403



P1983
4290

BIBLIOTHEEK TU Delft
P 1983 4290



C 671940

ACTIVERINGSANALYSE VAN ZUURSTOF

MET BEHULP VAN TRITONEN

ACTIVERINGSANALYSE VAN ZUURSTOF MET BEHULP VAN TRITONEN

proefschrift

ter verkrijging van de graad van
doctor in de technische wetenschappen
aan de Technische Hogeschool Delft,
op gezag van de
rector magnificus dr. ir. C.J.D.M. Verhagen,
hoogleraar in de afdeling der Technische Natuurkunde,
voor een commissie uit de senaat te verdedigen
op woensdag 4 maart 1970 te 16.00 uur
door

JEROEN JOANNES MARIA DE GOEIJ

scheikundig ingenieur
geboren te 's-Gravenhage



1970

NEDERLANDSE BOEKDRUK INDUSTRIE N.V. / 's-HERTOGENBOSCH

1983 4290

DIT PROEFSCHRIFT IS GOEDGEKEURD DOOR
DE PROMOTOR PROF. IR. J.P.W. HOUTMAN.

Aan mijn ouders

INHOUDSOPGAVE

1. Inleidende beschouwing	5
1.1. Overzicht zuurstofbepalingen	5
1.2. Geschiedkundig overzicht van de tritonenactivering van zuurstof	9
1.3. Motivering en werkwijze bij dit onderzoek	11
2. Basisgegevens, vergelijkingen en modellen voor de tritonenactivering	13
2.1. Enkele basisgegevens voor beide reacties	13
2.2. Typen van contactsystemen	14
2.3. Afleiding van de activeringsvergelijkingen	15
2.4. Berekeningsmethodiek	20
2.4.1. Aanslagfunctie voor de reactie $^{16}\text{O}(t, n)^{18}\text{F}$	21
2.4.2. Dracht-energiebetrekkingen	23
2.4.3. Opstelling van het model en uitvoeringswijze van de berekeningen	24
3. Fysische aspecten van de tritonenactivering	29
3.1. Tritonenproduktie	29
3.1.1. Inleiding	29
3.1.2. Verstoring en meting van de neutronenflux	30
3.1.3. Isotopisch voorkomen van lithium-6	34
3.1.4. Tritonenflux in heterogene mengsystemen	34

3.2. Integrale werkzame doorsnede	37
3.2.1. Inleiding	37
3.2.2. Dracht en remvermogen	38
3.2.3. Gemiddelde werkzame doorsnede	44
3.2.4. Overzicht van literatuurgegevens betreffende differentiële drachten, differentiële remvermogens en remdoorsneden	51
3.2.5. Gebruik van de tritonenactivering voor de bepaling van differentiële drachten en differentiële remvermogens	53
3.2.6. Bepaling van de differentiële remvermogens van waterstof, koolstof, stikstof en zuurstof	58
3.2.7. Bepaling van differentiële drachten in enkele metalen en plastics	61
3.2.8. Discussie	64
3.2.9. Berekening van differentiële drachten en remvermogens door interpolatie	67
3.3. Gehalte aan zuurstof-16 en de invloed van de verdeling van de zuurstof over het monster	70
3.3.1. Inleiding	70
3.3.2. Zuurstof-16 gehalte bij homogene zuurstofverdelingen	70
3.3.3. Resterend activerend vermogen als functie van de indringdiepte	71
3.3.4. Zuurstof-16 gehalte bij niet-homogene zuurstofverdelingen	79
3.4. Contactvlak tussen lithium- en zuurstofcomponent bij heterogene mengsystemen	82
3.4.1. Inleiding	82
3.4.2. Invloed van de korrelgrootte en de mengverhouding op de specifieke activiteit	82
3.4.3. Nauwkeurigheid in poedermengsystemen	88
3.5. Terugslag-energie van fluor-18	90
3.5.1. Inleiding	90
3.5.2. Bepaling van een praktische transmissiecurve	93
3.5.3. Bepaling van een praktische gemiddelde dracht	94
3.5.4. Consequenties en mogelijke toepassingen van het terugslag-effect	97
3.5.5. Chemische incorporatie van het fluor-18	98
3.6. Storende reacties	98

4. Uitvoering van de analyses	102
4.1. Preparatie van de samengestelde monsters	102
4.1.1. Warmteontwikkeling	102
4.1.2. Keuze van de lithiumhoudende component	103
4.1.3. Voorbehandeling van de lithiumhoudende component	105
4.1.4. Contaminatie met zuurstof en fluor-18	106
4.1.5. Voorbehandeling van de monsters	108
4.1.6. Keuze van de standaard	109
4.2. Activering van de monsters	109
4.2.1. Verpakking	109
4.2.2. Neutronenfluxen en bestralingstijden	110
4.3. Opwerking van de monsters	111
4.3.1. Inleiding	111
4.3.2. Destructie of ontsluiting in aanwezigheid van drager	111
4.3.3. Verwijdering van storende nevenactiviteiten en zuivering van het fluor-18	112
4.3.4. Bereiding van het telpreparaat en bepaling van de chemische opbrengst	114
4.4. Meting van de radioactiviteit van het fluor-18	114
5. Toepassingen van de tritonenactivering	117
5.1. Bepaling van zuurstof in gereduceerd grafietyoxyde	117
5.1.1. Inleiding	117
5.1.2. Gevolgde werkwijze	118
5.1.3. Resultaten en discussie	118
5.2. Bepaling van zuurstof in enkele magnesium-lithium-aluminium-alliages	119
5.2.1. Inleiding	119
5.2.2. Gevolgde werkwijze	120
5.2.3. Resultaten en discussie	123
5.3. Bepaling van zuurstof in enkele monsters aluminium-fluoride	126
5.3.1. Inleiding	126
5.3.2. Gevolgde werkwijze	127
5.3.3. Resultaten en discussie	129

5.4. Bepaling van oppervlaktezuurstof van polyetheen	135
5.4.1. Inleiding	135
5.4.2. Gevolgde werkwijze	135
5.4.3. Resultaten en discussie	138
Literatuur	140
Bijlage	143
Lijst van gebruikte symbolen en afkortingen	147
Summary	150
Dankbetuiging	153

ERRATA

Proefschrift J.J.M. de Goeij - 4 maart 1970

- pag. 13 14e regel, lees: 4,79 MeV i.p.v.: 4,68 MeV.
- pag. 25 fig. 2.4.2, . bovenste laag, lees: d_L i.p.v.: d_V .
- pag. 39 fig. 3.2.2, lees: Cumulatieve drachtspreidingscurve
i.p.v.: drachtspreidingscurve.
- pag. 46 1e regel na formule 3.2.10, lees: $2,74 \text{ MeV} \geq E_h \geq E_k \geq 0 \text{ MeV}$
i.p.v.: $2,74 \text{ MeV} \leq E_h \leq E_k \leq 0 \text{ MeV}$.
- pag. 49 1e regel en in formule 3.2.12, lees $-(dE/dx)^{-1}$
i.p.v. $(dE/dx)^{-1}$.
- pag. 52 19e regel, lees: 0,05 MeV i.p.v.: 0,05.
- pag. 91 3e regel, lees: het triton i.p.v.: triton
- pag. 104 19e regel van onder, lees: 12 s i.p.v.: 20 s.

1 | INLEIDENDE BESCHOUWING

1.1. Overzicht zuurstofbepalingen

Op tal van gebieden van de vaste stof speelt het element zuurstof een belangrijke rol. Zo heeft zuurstof invloed op de bewerkbaarheid en brosheid van metalen, het corrosie- en passiviteitsgedrag van metaaloppervlakken, de activiteit van katalysatoren, de elektrische eigenschappen van halfgeleiders, de stabiliteit van soorten rubbers en de bedrukbaarheid van plastics.

Ondanks de grote betekenis van zuurstof op het gebied van de vaste stof, heeft het inzicht in die betekenis zich maar betrekkelijk langzaam ontwikkeld. De voornaamste rem hierbij was het gebrek aan toereikende analysetechnieken. De toenemende erkenning echter van de belangrijke rol van zuurstof is op haar beurt weer een stimulans geweest voor de ontwikkeling van nieuwe analysetechnieken.

Nadat zuurstof in het percentage-gebied aanvankelijk langs indirecte weg, d.w.z. via verschilmeting, bepaald werd, zijn er nu een aantal methodieken voor een directe zuurstofbepaling beschikbaar gekomen. Daarbij is in toenemende mate het accent komen te liggen op analyses in het sporeng gebied.

Voor organische monsters werd door ter Meulen [1, 2] in de twintiger jaren een bepalingstechniek via hydrogenering ontwikkeld. Ondanks enige aanvullingen [3, 4] bleek de methode bij aanwezigheid van sommige bestanddelen in het monster niet betrouwbaar. In 1939 kwam Schütze [5] met een analysetechniek die beruiste op de reactie van de zuurstof in het monster met kool tot koolmonoxyde. Op deze methode werd later een aantal modificaties aangebracht, o.a. door Unterzaucher [6]. De verbeterde versie, die meestal met de naam van Schütze-Unterzaucher-methode wordt aangeduid, is thans de meest gangbare voor organische monsters.

Voor de analyse van anorganische materialen, en in het bijzonder van de metalen, zijn zeer uiteenlopende methodieken ontwikkeld; een overzicht hiervan wordt gegeven door Guldner [7] en Le Pape [8]. De meest toegepaste techniek is de vacuümfusie, waarbij het monster in een grafieten kroes onder vacuüm wordt verhit. De zuurstof uit het monster reageert dan met het materiaal

van de kroes tot koolmonoxyde en deze component wordt, meestal na omzetting tot kooldioxyde, gemeten. Soms gebruikt men daarbij nog een inert gas als drager voor het koolmonoxyde (z.g. inerte gasfusie). Andere technieken, die voor een zuurstofbepaling gebruikt worden, zijn: vervluchtiging met halogeenverbindingen, kathodische reductie, amalgamering, emissiespectrografie, isotopenverdunding en infraroodabsorptie.

Bij sommige van de genoemde technieken treedt vaak het probleem op dat de bepaling gecompliceerd of zelfs onmogelijk gemaakt wordt door een veelheid aan bindingstypen van de zuurstof. Bovendien wordt men bij bepalingen in het sporengedebiet juist voor het element zuurstof veelvuldig geconfronteerd met het probleem van contaminatie.

Het is daardoor niet verwonderlijk dat men al vroeg activeringsanalyse heeft willen toepassen. Deze nucleaire techniek berust op de mogelijkheid om kernreacties te induceren in de atomen van het te bepalen element, zodat een of meer radioactieve isotopen ontstaan. De kernreacties kunnen geïnduceerd worden door neutronen (zowel snelle als thermische), geladen deeltjes (zoals protonen, deutronen, ^3He -kernen en α -deeltjes) en gamma-fotonen. De bij een kernreactie gevormde radioactieve isotopen kan men aan hun karakteristieke straling en halveringstijd herkennen en bovendien kan men uit de in het monster geïnduceerde activiteiten de gewenste elementconcentraties afleiden. Meting van de karakteristieke straling van het radioactieve isotoop van interesse is vaak rechtstreeks mogelijk zonder dat hinder wordt ondervonden van de activiteiten, die uit de andere bestanddelen van het monster gevormd zijn. In dergelijke gevallen spreekt men van non-destructieve bepalingen. Indien de activiteitsmeting door storende activiteiten bemoeilijkt of onmogelijk gemaakt wordt, is een chemische afscheiding van het radioactieve isotoop van interesse noodzakelijk. Deze bepalingsmethodiek noemt men destructief.

Naast de mogelijkheid van meting van de straling van het gevormde radioactieve isotoop staat er nog een andere mogelijkheid open. Deze berust op de meting van de straling, die tijdens het activeringsproces wordt uitgezonden. Meting van deze, z.g. prompte straling, vindt meestal toepassing als het bij activering gevormde radioactieve isotoop een ongunstige halveringstijd en/of gamma-emissie heeft, of als het gevormde isotoop niet radioactief is.

Activeringsanalyse biedt voor de bepaling van zuurstof goede perspectieven. De techniek is over het algemeen genomen gevoelig, terwijl het probleem van contaminatie een veel geringere rol speelt dan bij andere analysemethoden. Bovendien heeft de chemische binding van het te bepalen element geen invloed.

De meest gebruikelijke soort activeringsanalyse, namelijk via een (n, γ) -reactie met thermische neutronen uit een kernreactor, is hier niet aantrekkelijk. Immers, van de drie opeenvolgende isotopen van zuurstof is alleen de laatste voor een (n, γ) -activering te gebruiken. De werkzame doorsnede van dit isotoop, alsmede zijn isotopisch voorkomen ("abundance") zijn zo ongunstig,

dat de reactie $^{18}\text{O}(n, \gamma)^{19}\text{O}$ slechts in zeer zeldzame gevallen van analytische betekenis is.

Dit heeft er dan ook toe geleid dat men tegen het einde van de vijftiger jaren heeft omgezien naar de mogelijkheden om activeringsanalyses op zuurstof uit te voeren met behulp van andere deeltjes dan thermische neutronen. De onderzochte technieken laten zich als volgt groeperen:

a. Activeringsanalyse met snelle neutronen

In de laatste jaren is men overgegaan tot het gebruik van een neutronengenerator als aanvullende bestralingsfaciliteit naast de kernreactor. Met snelle neutronen uit een dergelijke generator kan men activeringsanalyses uitvoeren, die gebaseerd zijn op (n, p) -, (n, α) - en $(n, 2n)$ -reacties.

Voor de bepaling van zuurstof blijkt de activering met 14 MeV neutronen, die opgewekt worden door deuteronen op een tritiumhoudend trefplaatje ("target") te schieten, zeer geschikt te zijn. Met behulp van deze 14 MeV neutronen kan men de reactie $^{16}\text{O}(n, p)^{16}\text{N}$ induceren. Het gevormde stikstof-16, dat een halveringstijd van 7,4 s heeft, zendt hoogenergetische straling uit ($E_{\beta^-} = 10,4$ MeV, $E_{\gamma} = 6,1$ MeV). De korte halveringstijd van het gevormde stikstof-16 laat slechts een non-destructieve bepaling toe. Door de hoge energie van de uitgezonden straling ondervindt men echter nauwelijks hinder van andere in het monster geïnduceerde activiteiten. Slechts fluor stoort, doordat het via een (n, α) -reactie eveneens stikstof-16 geeft. Met de huidige neutronengeneratoren (10^{11} – 10^{12} n/s) ligt de gevoeligheid van de zuurstofbepaling in de orde van 10 μg zuurstof. Ten nadele van de reactie met snelle neutronen dient tenslotte vermeld te worden dat de korte halveringstijd van het stikstof-16 een differentiatie naar plaats van de zuurstof, b.v. door afetsen, sterk bemoeilijkt. Deze differentiatie kan juist voor het element zuurstof zeer belangrijk zijn.

b. Activeringsanalyse met geladen deeltjes

De drie stabiele isotopen van zuurstof kunnen via tal van reacties met geladen deeltjes worden geactiveerd. De daarbij benodigde energetische deeltjes (varierend van enkele MeV's tot tientallen MeV's) worden opgewekt in een cyclotron of in een lineaire versneller. In incidentele gevallen kan men ook gebruik maken van energetische protonen of deuteronen, die ontstaan door moderatie van snelle neutronen in licht, respectievelijk zwaar water. Voorts kan men tritonen, die door splijting van lithium-6 met thermische neutronen worden gevormd, gebruiken.

Bij de meeste activeringen van de drie zuurstofisotopen met geladen deeltjes ontstaat de positonstraler fluor-18. Dit radioactieve isotoop heeft een halveringstijd van 110 min, zodat een radiochemische afscheiding goed uitvoerbaar is. De gevoeligheid van activeringsanalyse met geladen deeltjes hangt enerzijds

af van de bundelsterkte van deze deeltjes en anderzijds van de werkzame doorsnede voor activering en van de indringdiepte van de activerende deeltjes in het monster. Activeringsanalyses die gebruik maken van reacties met het isotoop zuurstof-16 genieten de voorkeur, daar dit isotoop verreweg het grootste isotopische voorkomen van de drie zuurstofisotopen heeft, namelijk 99,76 atoomprocent tegen 0,04 atoomprocent voor zuurstof-17 en 0,2 atoomprocent voor zuurstof-18. Onder gunstige omstandigheden is bij activering van zuurstof-16 met ^3He -kernen of α -deeltjes een gevoeligheid van 0,001 tot 0,01 ppm zuurstof bereikbaar. De toepassing van activeringen met ^3He -deeltjes is de laatste jaren sterk stijgende.

Het nadeel van activeringsanalyse met geladen deeltjes is de beperkte indringdiepte van deze deeltjes, zodat in het algemeen slechts concentraties aan en nabij het oppervlak bepaald kunnen worden. Dit kan echter juist een voordeel zijn als men slechts geïnteresseerd is in het gehalte aan oppervlaktezuurstof.

De toepassing van meting van de promptte straling als detectiemogelijkheid voor zuurstof is van recente datum. Deze methode blijkt goede perspectieven te hebben voor de bepaling van oppervlaktezuurstof. Naast de reeds genoemde beperkte indringdiepte van de geladen deeltjes biedt een gevoelige energieresolutie van de promptte straling nog een extra mogelijkheid tot bepaling van de diepte, waarop het activeringsproces plaats vindt. Bovendien ontloopt men bij meting van de promptte straling het effect van de verplaatsing van het geactiveerde produkt door terugslag-energie ("recoil energy"). Normaliter heeft namelijk activeringsanalyse met energetische deeltjes het nadeel dat de plaats van de gevormde radioactieve isotopen niet meer de oorspronkelijke positie van de te bepalen atoomkernen representeert. Dit heeft consequenties voor b.v. gevallen waarin men een zuurstofgradiënt wil bepalen door laagsgewijze afetsing. In sommige gevallen kan een gedeelte van de gevormde radioactieve produkten uit het monster geschoten worden en zich daardoor aan de bepaling onttrekken.

Onder gunstige omstandigheden ligt de gevoeligheid van meting van de promptte straling bij activeringen van zuurstof met geladen deeltjes momenteel tussen 0,01 en 0,1 μg zuurstof/ cm^2 .

c. Activeringsanalyse met gamma-fotonen

Gamma-fotonen (variërend van een tiental MeV's tot enkele tientallen MeV's) voor het uitvoeren van activeringsanalyses kan men opwekken door zware metalen te bombarderen met elektronen uit een lineaire versneller of een betatron.

Zuurstof kan men bepalen door gebruik te maken van de reactie $^{16}\text{O}(\gamma, n)^{15}\text{O}$. Het gevormde zuurstof-15 is een positonstraler met een halveringstijd van 2,1 min. De korte halveringstijd belemmert meestal een uitvoering van een chemische scheiding. In dergelijke gevallen wordt een vervalcurve opgenomen

ten einde het zuurstof-15 van andere in het monster gevormde positonstralers te onderscheiden.

Bij een analyse van zuurstof via de reactie $^{16}\text{O}(\gamma, n)^{15}\text{O}$ ligt de gevoeligheid voor een non-destructieve bepalingswijze tussen 1 en 100 μg zuurstof. Indien men een snelle chemische afscheiding van het zuurstof-15 toepast, wordt een ondergrens van 0,01 μg zuurstof bereikbaar.

Bibliografie

Daar op het gebied van de radiochemische zuurstofanalyses een grote hoeveelheid, vooral recente, literatuur voorhanden is, zullen we ons bij de verwijzing naar deze literatuur beperken tot overzichten. Een samenvatting van radiochemische, en in het bijzonder van de activeringsanalytische, zuurstofbepalingen wordt gegeven door Bate [9], de Goeij en Das [10] en Miller [11].

Gedetailleerde en recente informatie over de afzonderlijke zuurstofbepalingen kan worden ontleend aan de verslagen van de internationale bijeenkomsten te Salzburg [12], College Station (Texas) [13], Grenoble [14], Amsterdam [15], Luik [16] en Washington [17]. Informatie over recente literatuur op het gebied van activeringsanalyse wordt gegeven in de bibliografische periodieken van Euratom en van het Gmelin-Instituut en verder in de bibliografische sectie van het Journal of Radioanalytical Chemistry.

1.2. Geschiedkundig overzicht van de tritonenactivering van zuurstof

In het jaar 1949 wees Smales [18] erop dat de activering van zuurstof met tritonen volgens de reactie $^{16}\text{O}(t, n)^{18}\text{F}$ ook in een kernreactor uitgevoerd kan worden. De daarbij benodigde energetische tritonen verkrijgt men door splijting van lithium met thermische neutronen volgens de reactie $^6\text{Li}(n, \alpha)t$.

Dit principe werd in 1953 voor het eerst in praktijk gebracht. In dat jaar analyseerden Osmond en Smales [19, 20] het zuurstofgehalte van een berylliumpoeder. Gedurende de jaren 1958–1959 verscheen een aantal publikaties van Bate, Leddicotte, Winchester e.a. [21, 22, 23, 24], waarin op basis van enkele oriënterende experimenten de gevoeligheid van de tritonenactivering als analysemethodiek voor zuurstof werd uitgerekend. Vervolgens bepaalden Born en Wilkniss [25] in 1961 het zuurstofgehalte van een thoriumpoeder en een jaar later analyseerden Sinn en Aumann [26] de concentraties aan zuurstof in een aantal organische vloeistoffen. Tenslotte publiceerden Bailey en Ross [27, 28] in 1963 de resultaten van hun zuurstofanalyse voor een galliumarsenide preparaat.

Bovengenoemde experimenten hadden grotendeels een incidenteel karakter en waren vaak slechts van oriënterende aard. In het begin van de jaren zestig

ontstond daardoor langzamerhand bij een aantal onderzoekers de behoefte aan een meer diepgaand en systematisch onderzoek naar de grondslagen van de tritonenactivering van zuurstof.

Een eerste stap in die richting was een publikatie van Born en Riehl [29] van het radiochemisch instituut aan de TH te München. Deze auteurs gaven een overzicht van enkele factoren, die van invloed zijn op de genoemde zuurstofbepaling. In hun publikatie maakten ze ten aanzien van de uitvoering van de analyse onderscheid tussen een "poedermethode" en een "laagjesmethode". Verder gaven Born en Riehl enige moeilijkheden aan, die optreden bij de uitvoering van de zuurstofanalyse. Tenslotte schetsten ze enkele gebieden van toepassing.

Van de hand van Wilkniss [30], medewerker aan hetzelfde radiochemische instituut, verscheen in 1961 een proefschrift over de tritonenactivering van zuurstof. Een gedeelte van dit proefschrift werd enkele jaren later, voorzien van enkele aanvullingen, opnieuw gepubliceerd [31]. Wilkniss bespreekt in zijn proefschrift enkele methodieken om de zuurstof aan het oppervlak van een monster te onderscheiden van de zuurstof binnen een monster (de z.g. massa-zuurstof). Aan de hand van oriënterende bepalingen werden enkele gevoeligheidsgrenzen van de zuurstofanalyse berekend. Interessant is de wijze die Wilkniss aangeeft voor de bepaling van zuurstof in uiterst dunne laagjes, namelijk door het opvangen van terugslag fluor-18 kernen of door activering met scheefvallende tritonen. In zijn proefschrift berekende hij voorts het activerend vermogen van de tritonen als functie van de indringdiepte in het monster. Bij deze berekeningen werd de afremming van de tritonen in de lithiumhoudende component alsmede de isotropie van de tritonenemissie niet in beschouwing genomen. De verkregen resultaten zijn daardoor maar van beperkte waarde. Tenslotte geeft Wilkniss niet steeds aan, hoe de geschetste principes in praktijk gebracht kunnen worden.

Een meer gedegen studie verscheen in 1962 van de hand van Leonhardt [32, 33] van de TU te Dresden. In deze publikatie werd een berekening gegeven van een totale werkzame doorsnede voor de reacties ${}^6\text{Li}(n, \alpha)t$ en ${}^{16}\text{O}(t, n){}^{18}\text{F}$. Hoewel de berekening sterk gesimplificeerd was, bleken de resulterende waarden in goede overeenstemming met zijn experimenten te zijn. Verder werd het activerend vermogen van de tritonen als functie van de indringdiepte in het monster berekend. Ofschoon hierbij ook een aantal vereenvoudigingen werd aangebracht, zijn de berekeningen toch een vooruitgang vergeleken bij die van Wilkniss. Leonhardt ontwikkelde tenslotte een methode, waarmee zuurstof op metaalfolies bepaald kan worden. Deze methode werd met succes beproefd op een aantal nikkelfolies. Uit de experimenten bleek een gevoeligheid van $1 \mu\text{g}$ zuurstof/cm² bereikbaar.

In een latere publikatie van dezelfde auteur werd de bepaling van oppervlakte-zuurstof tot een aantal andere metalen uitgebreid [34]. Door verlaging van de

blancowaarde was de gevoeligheid van de bepaling inmiddels op 0,1 μg zuurstof/ cm^2 gebracht.

1.3. Motivering en werkwijze bij dit onderzoek

In het begin van de jaren zestig was er in de literatuur nog maar weinig bekend over de mogelijkheden van en de problemen inherent aan de tritonenactivering door toevoeging van lithium en bestraling in een kernreactor. Ook over de andere activeringsanalytische methodieken ter bepaling van zuurstof was aanzienlijk minder informatie beschikbaar dan thans.

Gezien het belang van een activeringsanalytische bepaling van zuurstof en het feit dat het (toenmalige) Reactor Instituut te Delft een kernreactor tot zijn beschikking kreeg, werd medio 1962 besloten tot een gedetailleerde studie van de tritonenactivering.

Een van de uitgangspunten bij dit onderzoek was het zo vaak in de literatuur genoemde nadeel van de beperkte indringdiepte van geladen deeltjes. Deze geringe indringdiepte maakt de tritonenactivering namelijk juist geschikt als methodiek voor de bepaling van oppervlaktezuurstof. Voor het element zuurstof is dit belangrijk omdat bij veel monsters de zuurstofconcentratie aan het oppervlak sterk verschilt van het gehalte aan massazuurstof.

Tijdens het onderzoek bleek dat de methode van de tritonenactivering zich ook nog leent voor de bepaling van het gehalte aan massazuurstof. De voorwaarde daarbij is dat de invloed van de oppervlaktezuurstof bij de bepaling gering is, d.w.z. het massazuurstofgehalte mag niet te klein zijn. Daar de techniek van activeringsanalyse in het algemeen geassocieerd wordt met het begrip sporenanalyse, is het nuttig erop te wijzen dat activeringsanalyse ook voordelen kan bieden als bepalingsmethode in het percentage-gebied. Indien men echter de tritonenactivering wil toepassen voor de bepaling van massazuurstof in het percentage-gebied, dan dienen aan de nauwkeurigheid van de zuurstofbepaling scherpere eisen gesteld te worden dan gewoonlijk het geval is bij een activeringsanalytische bepaling. Aan het verkrijgen van de gewenste nauwkeurigheid wordt in dit proefschrift aandacht besteed.

Een van de belangrijkste factoren, die invloed uitoefenen op de nauwkeurigheid is de ijking, d.w.z. het vergelijken van de activiteit van het monster met die van een standaard welke onder identieke omstandigheden behandeld is. Bij deze ijking moet er rekening mee gehouden worden dat de dracht ("range") van de tritonen in het monster in het algemeen verschilt van die in de standaard. Dit maakt het noodzakelijk, in deze studie uitgebreid op deze dracht in te gaan.

Tenslotte zal worden aangetoond dat, in tegenstelling tot veel auteurs die slechts "ad hoc" monsters analyseerden, de tritonenactivering voor tal van monsters uit de praktijk een bruikbare techniek kan zijn.

De opzet van dit proefschrift is de volgende: Eerst wordt in hoofdstuk 2 enige basisinformatie gegeven over de te gebruiken reacties en typen van contactsystemen. Daarna worden de activeringsvergelijkingen en de berekeningsmethodiek behandeld. In hoofdstuk 3 volgt aan de hand van de gegeven activeringsvergelijkingen en de berekeningsmethodiek een kritische beschouwing van de factoren die van invloed zijn op de vergelijking van monsters met standaarden. Vervolgens zal dan in hoofdstuk 4 de uitvoering van de analyses besproken worden. Hoofdstuk 5 besluit dit werk met een aantal toepassingen van de tritonenactivering.

2 | BASISGEGEVENS, VERGELIJKINGEN EN MODELLEN VOOR DE TRITONENACTIVERING

2.1. Enkele basisgegevens voor beide reacties

Hieronder volgen enkele basisgegevens voor beide reacties die aan de tritonenactivering van zuurstof ten grondslag liggen.

a. De reactie ${}^6\text{Li}(n, \alpha)t$

Van de twee lithiumisotopen geeft alleen lithium-6 een triton via splijting met thermische neutronen. Dit isotoop is voor 7,4 atoomprocent in het natuurlijke isotopenmengsel aanwezig.

Het verloop van de werkzame doorsnede voor splijting van lithium-6 wordt gegeven door Hughes [35], Haverton [36], Beets [37] en Stein e.a. [38]. Voor thermische neutronen ($\bar{E}_n = 0,025$ eV) bedraagt de werkzame doorsnede 950 b. Bij toeneming van de neutronenenergie tot 70 keV daalt de werkzame doorsnede lineair met $1/E_n^{\frac{1}{2}}$. Bij 250 keV is een resonantiepiek aanwezig.

De bij de reactie ${}^6\text{Li}(n, \alpha)t$ vrijkomende energie, de z.g. Q -waarde, bedraagt 4,78 MeV. Van deze energie wordt $\frac{4}{7}$ -deel (2,74 MeV) overgedragen aan het triton.

De dracht van de tritonen is sterk afhankelijk van het type absorberend materiaal. In lucht bedraagt de dracht van 2,74 MeV tritonen 7,3–7,4 mg/cm² [39, 40] en in aluminium 10,1 mg/cm² [41]. Een ruwe schatting van de dracht in andere materialen kan men maken met de regel van Bragg–Kleeman. Deze regel zegt dat de dracht — mits gegeven in de dimensie van gewicht per oppervlakte — evenredig is met de vierkantswortel uit het atoomgewicht van het absorberende materiaal.

b. De reactie ${}^{16}\text{O}(t, n){}^{18}\text{F}$

Tengevolge van de positieve lading van de zuurstofkern is een zekere energie van het triton nodig om de coulombafstoting (de z.g. potentiaalbarrière) te overwinnen. Voor de tritonenactivering van zuurstof bedraagt deze ongeveer 2,0 MeV [42]. Dat ook onder deze energie de reactie met zuurstof verloopt is

te danken aan de quantummechanische mogelijkheid (tunneffect) om de potentiaalbarrière te doorbreken.

De aanslagkromme ("excitation curve") voor de reactie $^{16}\text{O}(t, n)^{18}\text{F}$ wordt gegeven door Jarmie [43], Sherr en Floyd [44], Lorenzen en König [45] en Barrandon en Albert [46]. Voor 2,74 MeV tritonen is de werkzame doorsnede circa 500 mb; bij dalende energie neemt deze snel af (zie figuur 2.4.1).

De Q -waarde van de reactie bedraagt 1,26 MeV. Deze energie wordt, samen met de energie van het invallende triton, verdeeld over het geëmitteerde neutron en de fluor-18 kern. De fluor-18 kern kan hierbij maximaal 1,16 MeV aan (terugslag-)energie opnemen. Hierdoor zijn verplaatsingen van de fluor-18 kernen over afstanden van enkele tienden mg/cm^2 mogelijk.

Het gevormde fluor-18 is een positonstraler ($E_{\beta^+} = 0,65 \text{ MeV}$); de halveringstijd bedraagt $109,74 \pm 0,21 \text{ min}$ [47].

2.2. Typen van contactsystemen

De geringe dracht van tritonen is er de oorzaak van dat de wijze, waarop de lithium- en de zuurstofhoudende componenten met elkaar in contact gebracht worden, een grote rol speelt. Bij de opbouw van een samengesteld monster

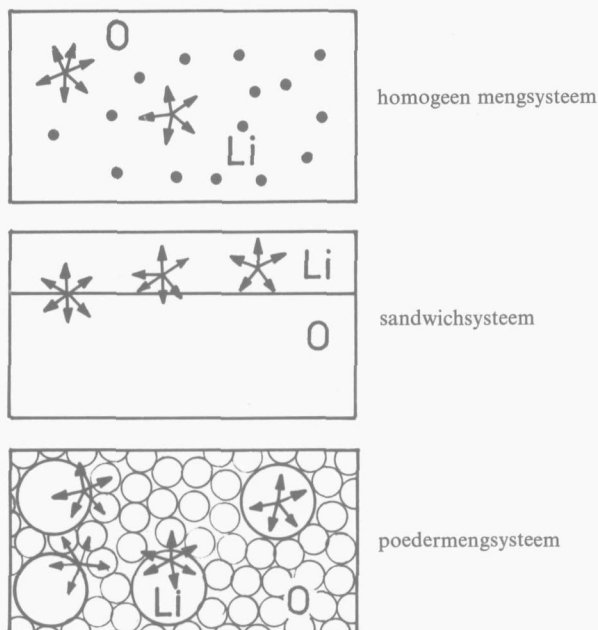


Fig. 2.2.1. Typen van contactsystemen.
Li, lithiumhoudende component; O, zuurstofhoudende component.

zullen we de volgende drie grondtypen van contact onderscheiden (zie figuur 2.2.1):

- a) homogene mengsystemen ;
- b) heterogene mengsystemen, onder te verdelen in :
 - b(i) sandwichsystemen ;
 - b(ii) poedermengsystemen ;

a) homogene mengsystemen

Deze systemen berusten op het maken van een vaste of vloeibare oplossing van het zuurstofhoudende monster en een lithiumbevattende component. Sinn en Aumann [26] bijvoorbeeld gebruikten bij een bepaling van zuurstof in organische vloeistoffen een daarin oplosbare alkylolithium-verbinding. Vanwege de speciale prepareertechniek ter voorkoming van contaminatie is de werkwijze van het homogene mengsysteem echter slechts bij uitzondering toepasbaar. In incidentele gevallen kan men gebruik maken van de omstandigheid dat sommige monsters van nature reeds lithium bevatten.

b(i) sandwichsystemen

Het monster is hierbij in de vorm van een plaatje of een folie aanwezig en wordt als zodanig bedekt met een lithiumhoudende laag. De dikte van deze lithiumhoudende laag alsmede die van het zuurstofbevattende monster is in praktisch alle gevallen groter dan de dracht van de tritonen. We geven dit in het vervolg aan met de term "oneindig dik" voor tritonen.

b(ii) poedermengsystemen

Dit systeem houdt in dat het zuurstofbevattende monster in een fijnkorrelige toestand wordt gemengd met een eveneens poedervormige lithiumhoudende component. In verreweg de meeste gevallen zijn ook hier de afmetingen van de korrels oneindig dik voor tritonen.

2.3. Afleiding van de activeringsvergelijkingen

Voor de tritonenactivering laten zich vergelijkingen afleiden, die analoog zijn aan de vergelijkingen voor de neutronenactivering. Het belangrijkste verschilpunt hierbij echter is de afremming van de tritonen en de daarmee gepaard gaande daling van de werkzame doorsnede voor de zuurstofactivering. Verder dient er rekening mee gehouden te worden, dat veel monsters een niet-homogene verdeling aan zuurstof bezitten.

Daar het verlies aan tritonen door reactie met zuurstof-16 verwaarloosbaar is, geldt voor de kans op fluor-18 vorming langs de baan van het triton :

$$p_{F^*} = \int_0^{R'} \sigma(x') \theta_O N_O(x') dx' \quad (2.3.1)$$

- waarin: p_{F^*} kans per triton op fluor-18 vorming;
 R' totale dracht van de tritonen (cm);
 σ werkzame doorsnede voor activering van zuurstof-16 met tritonen (b);
 N_O aantal atomen zuurstof per volume-eenheid (samengesteld monster (cm⁻³);
 θ_O zuurstof-16 fractie in het mengsel zuurstofisotopen (het z.g. isotopische voorkomen);
 x' weglengte (cm).

De berekening van de integraal uit vergelijking 2.3.1 vereist kennis van het verband tussen de werkzame doorsnede en de afgelegde weg in diverse soorten materialen. Verder is een gedetailleerde informatie over de opbouw van het samengestelde monster noodzakelijk. Immers, voor elk triton dient bekend te zijn met welke energie het de zuurstofhoudende component binnengaat en weer verlaat, alsmede het verloop van de samenstelling van het monster langs de baan van het triton.

De vormingssnelheid van de tritonen wordt gegeven door:

$$\dot{N}_t = \int_0^{\infty} \int_{V_s} \Phi_n(E, r) \sigma_{Li}(E) \theta_{Li} N_{Li}(r) dE dr \quad (2.3.2)$$

- waarin: \dot{N}_t vormingssnelheid van de tritonen (s⁻¹);
 V_s volume van het (samengestelde) monster (cm³);
 $\Phi_n(E, r)$ plaats- en energie-afhankelijke neutronenflux (cm⁻² s⁻¹ (eV)⁻¹);
 σ_{Li} werkzame doorsnede voor splijting van lithium-6 (b);
 θ_{Li} fractie lithium-6 in het mengsel lithiumisotopen (het z.g. isotopische voorkomen);
 N_{Li} aantal atomen lithium per volume-eenheid (samengesteld monster (cm⁻³);
 E energie (eV);
 r plaatsvector (cm).

De waarde van de integraal uit vergelijking 2.3.2 voor een gegeven monster hangt af van de volgende factoren: (a) het neutronenspectrum rondom het monster, (b) de werkzame doorsneden voor absorptie en verstrooiing van neutronen in het samengestelde monster en het omringende medium en (c) de afmetingen en bestanddelen van het samengestelde monster.

Uit combinatie van vergelijking 2.3.1 en vergelijking 2.3.2 vindt men voor de geïnduceerde fluor-18 activiteit:

$$D_{F^*} = \dot{N}_t p_{F^*} W_{F^*} =$$

$$= \theta_{Li} \left[\int_0^\infty \int_{V_s} \Phi_n(E, r) \sigma_{Li}(E) N_{Li}(r) dE dr \right] \theta_O \left[\int_0^{R'} \sigma(x') N_O(x') dx' \right] W_{F^*} \quad (2.3.3)$$

waarin: D_{F^*} desintegratiesnelheid van het fluor-18 (s^{-1}).

De factor W_{F^*} brengt het aangroeien en afnemen van het aantal fluor-18 kernen in rekening tijdens de bestraling respectievelijk gedurende de wachtperiode tussen het eind van de bestraling en het begin van de meting. Voor deze correctiefactor geldt:

$$W_{F^*} = [1 - \exp(-\lambda_{F^*} T_b)] \exp(-\lambda_{F^*} T_w) \quad (2.3.4)$$

waarin: T_b bestralingstijd (s);

T_w wachttijd (s);

λ_{F^*} vervalconstante van het fluor-18 (s^{-1}).

Zoals boven werd vermeld, dient men voor het oplossen van de gecombineerde integralen in vergelijking 2.3.3 te beschikken over een volledige beschrijving van het samengestelde monster, alsmede van het omringende medium tijdens de bestraling en van het neutronenspectrum. In praktisch alle gevallen ontbreekt een dergelijke gedetailleerde informatie. Daartegenover staat echter dat activeringsanalyse een relatieve methode is, d.w.z. men meet ten opzichte van een standaard, die onder gelijke omstandigheden behandeld wordt. Voor de tritonenactivering zijn de volgende omstandigheden van belang: de hoeveelheid en soort toegevoegde lithiumcomponent, de verdeling ervan over het samengestelde monster en de bestralingscondities. Als gevolg van de vergelijkende werkwijze kan vergelijking 2.3.3 voor bepaalde praktische gevallen vereenvoudigd worden. In eerste instantie speelt namelijk slechts het verband tussen de werkzame doorsnede en de door de tritonen afgelegde weg een rol.

In verband met de berekening van de integraal uit vergelijking 2.3.1 wordt geschreven:

$$\int \sigma(x') dx' = \int \sigma(E) (dE/dx')^{-1} dE \quad (2.3.5)$$

waarin: E energie (eV).

De term (dE/dx') is een functie van de energie en hangt verder nog af van het type materiaal.

In de bovenstaande vergelijkingen zijn de factoren N_O en (dE/dx') afhankelijk van de dichtheid van het samengestelde monster. Om de invloed hiervan te elimineren zal in plaats van N_O het gewichtspercentage zuurstof gebruikt worden en tegelijkertijd de weglengte worden uitgedrukt in een gewicht per eenheid van oppervlakte. Hierbij geldt:

$$N_O = \frac{\%O \rho N_{Av}}{100 A_O} \quad (2.3.6)$$

en

$$x' = \frac{x}{\rho} \quad (2.3.7)$$

waarin: ρ dichtheid van het (samengestelde) monster (g/cm^3);
 N_{Av} getal van Avogadro (mol^{-1});
 A_O atoomgewicht van zuurstof (g/mol);
 $\%O$ gewichtspercentage zuurstof in het (samengestelde) monster;
 x weglengte (g/cm^2).

a. Homogene mengsystemen

Bij dit systeem zijn N_O en N_{Li} geen functie meer van de plaats in het samengestelde monster. Alle tritonen kunnen dus direct na hun ontstaan al reageren met de homogeen verdeelde zuurstof. Gezien het feit dat de dracht van de tritonen veel kleiner is dan de afmetingen van de samengestelde monsters, mogen de daaraan ontsnappende tritonen verwaarloosd worden.

De vormingssnelheid van de tritonen wordt nu vereenvoudigd tot:

$$\dot{N}_t = \bar{\Phi}_n \bar{\sigma}_{Li} N_{Li} \theta_{Li} V_s \quad (2.3.8)$$

waarin: $\bar{\Phi}_n$ neutronenflux gemiddeld over het (samengestelde) monster ($\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$);

$\bar{\sigma}_{Li}$ gemiddelde werkzame doorsnede voor splijting van lithium-6 (b).

Voor de in het monster (m) en in de standaard (s) geïnduceerde fluor-18 activiteiten kan nu geschreven worden:

$$\frac{(D_{F^*})_m}{(D_{F^*})_s} = \frac{\left(\dot{N}_t \%O \theta_O W_{F^*} \int_{E_0}^0 \sigma(E) (dE/dx)^{-1} dE \right)_m}{\left(\dot{N}_t \%O \theta_O W_{F^*} \int_{E_0}^0 \sigma(E) (dE/dx)^{-1} dE \right)_s} \quad (2.3.9)$$

waarin: E_0 begin-energie van de tritonen.

Bij een identieke opbouw van de samengestelde monsters en gelijke bestralingsomstandigheden geldt:

$$(\dot{N}_t)_m / (\dot{N}_t)_s = 1. \quad (2.3.10)$$

b. Heterogene mengsystemen

Bij het heterogene mengsysteem zullen tengevolge van afremming niet alle gevormde tritonen aan de lithiumhoudende component ontsnappen. De vormingssnelheid van het in de zuurstofcomponent penetrerende aantal tritonen wordt weergegeven door:

$$\dot{N}_t^* = B_c \Phi_t \int_0^{E_0} \alpha(E_b) dE_b \quad (2.3.11)$$

- waarin: \dot{N}_t^* vormingssnelheid van de in de zuurstofcomponent penetrerende tritonen (s^{-1});
 B_c contactvlak tussen de lithium- en de zuurstofhoudende component (cm^2);
 Φ_t tritonenflux aan het oppervlak van de lithiumcomponent ($cm^{-2} s^{-1}$);
 E_b energie van de tritonen bij het penetreren van de zuurstofhoudende component (eV);
 $\alpha(E_b) dE_b$ fractioneel voorkomen van tritonen met een energie tussen E_b en $E_b + dE_b$.

Voor de tritonenflux laat zich bij een homogene verdeling van het lithium over de lithiumhoudende component afleiden:

$$\Phi_t = \bar{\Phi}_n \bar{\sigma}_{Li} \theta_{Li} N_{Li} \sum_{i=1}^{i=n} f(U_i, R_L(E)) \quad (2.3.12)$$

- waarin: U_i functie die de invloed verdisconteert van de geometrie van het deeltje i lithiumcomponent op de emissie van tritonen;
 $R_L(E)$ dracht-energiebetrekking voor het materiaal van de lithiumhoudende component;
 n aantal deeltjes lithiumhoudende component.

In de bovenstaande vergelijking is de term:

$$\sum_{i=1}^{i=n} f(U_i, R_L(E)) \quad (2.3.13)$$

bepalend voor de energieverdeling van de tritonen bij het penetreren van de zuurstofhoudende component.

Bij een homogene distributie van de zuurstof in monster en standaard kan nu geschreven worden:

$$\frac{(D_{F^*})_m}{(D_{F^*})_s} = \frac{\left[\Phi_t B_c \% O \theta_O W_{F^*} \int_0^{E_0} \alpha(E_b) \left(\int_{E_b}^0 \sigma(E) (dE/dx)^{-1} dE \right) dE_b \right]_m}{\left[\Phi_t B_c \% O \theta_O W_{F^*} \int_0^{E_0} \alpha(E_b) \left(\int_{E_b}^0 \sigma(E) (dE/dx)^{-1} dE \right) dE_b \right]_s} \quad (2.3.14)$$

Bij een identieke opbouw van het samengestelde monster en gelijke omstandigheden voor bestraling geldt verder nog:

$$(\Phi_t)_m / (\Phi_t)_s = 1 \quad (2.3.15)$$

en

$$\alpha(E_b)_m = \alpha(E_b)_s \quad (2.3.16)$$

De situaties, waarin de distributie van de zuurstof over het monster niet homogeen is, zullen in sectie 3.3.4 nader worden besproken.

De integralen in de vergelijkingen 2.3.9 en 2.3.14 worden in het vervolg aangeduid met de term integrale werkzame doorsnede ("integral cross-section"), afgekort tot IWD, namelijk:

voor het homogene mengsysteem

$$IWD_{ho} = \int_{E_0}^0 \sigma(E) (dE/dx)^{-1} dE \quad (2.3.17)$$

en voor het heterogene mengsysteem:

$$IWD_{he} = \int_0^{E_0} \alpha(E_b) \left[\int_{E_b}^0 \sigma(E) (dE/dx)^{-1} dE \right] dE_b \quad (2.3.18)$$

2.4. Berekeningsmethodiek

Zoals uit vergelijking 2.3.5 blijkt, dient men voor de berekening van de IWD te beschikken over de aanslagfunctie ($\sigma(E)$) en over het energieverlies per eenheid van weglengte (dE/dx) als functie van de energie en het type materiaal. Informatie over het energieverlies per eenheid van weglengte kan worden ontleend aan dracht-energiebetrekkingen ("range-energy relations") voor tritonen in diverse soorten materialen.

Eerst zal worden vastgesteld welke gegevens voorhanden zijn betreffende de

aanslagfunctie en dracht-energiebetrekkingen. Daarna volgt een beschrijving van de berekeningsmethodiek. Met behulp hiervan zullen in het volgende hoofdstuk enkele berekeningen worden uitgevoerd. Deze hebben o.a. betrekking op de effectiviteit van de activering van de zuurstof als functie van de indringdiepte en op de bepaling van de exacte waarden van de IWD, hetgeen van belang is voor de nauwkeurigheid van de zuurstofanalyse.

2.4.1. Aanslagfunctie voor de reactie $^{16}\text{O}(t, n)^{18}\text{F}$

Uit de literatuur is een aantal gegevens bekend over de aanslagfunctie voor de reactie $^{16}\text{O}(t, n)^{18}\text{F}$.

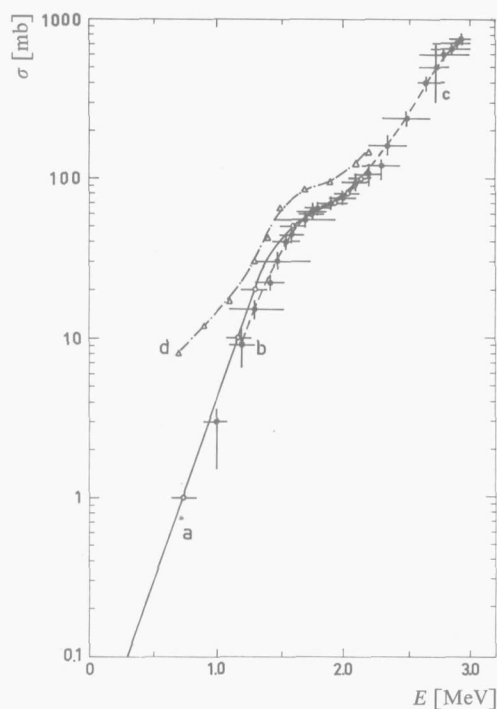


Fig. 2.4.1. Aanslagcurve voor de reactie $^{16}\text{O}(t, n)^{18}\text{F}$.

— curve a, Jarmie; - - - - curve b, Barrandon en Albert; - · - · - curve c, Sherr en Floyd; · · · · · curve d, Lorenzen en König.

Door Jarmie [43] werden werkzame doorsneden gemeten tussen 0,68 en 2,13 MeV (curve a in figuur 2.4.1). Hierbij werd gebruik gemaakt van een mono-energetische bundel tritonen uit een versneller en van een mica trefplaatje als zuurstofhoudend materiaal.

Op bijna dezelfde wijze bepaalden Barrandon en Albert [46] het verloop

van de werkzame doorsnede tussen 0,5 en 3,0 MeV (curve b in figuur 2.4.1). Hun curve ijkten de auteurs op een punt van de curve van Jarmie.

Verder gaven Sherr en Floyd [44] een ruwe benadering van de werkzame doorsnede bij 2,74 MeV (onzekerheidsmarge c in figuur 2.4.1). Bij hun metingen gebruikten ze een systeem, bestaande uit een laagje lithiumnitride (als tritonenbron), aluminium folies (als absorberend materiaal) en Mylar schijfjes (als zuurstofhoudende trefplaatjes). Ook hier werden de metingen geijkt op een punt van de curve van Jarmie. In hun publikatie maakten de auteurs geen gewag van het in rekening brengen van de isotropie van de tritonenemissie.

Door Lorenzen en König [45] tenslotte werden werkzame doorsneden voor de tritonenactivering tussen 0,3 en 2,3 MeV gemeten (curve d in figuur 2.4.1). Deze auteurs bestraalden in een reactor een sandwichsysteem dat opgebouwd was uit een voor tritonen oneindig dun laagje lithiumpmetaal en een stapeling van beurtelings dunne folies formvar en polystyreen. Bij de uitwerking van de experimenten werd de isotropie van de tritonenemissie wel in acht genomen.

Zoals uit figuur 2.4.1 blijkt is voor de metingen van Lorenzen en König sprake van een afwijking met de meetresultaten van de andere auteurs. De grote discrepantie beneden 1,2 MeV is van ondergeschikt belang vanwege de geringe waarde van de werkzame doorsnede onder deze energie. De knik bij 1,8 MeV in de curve van Jarmie is volgens de auteur consistent met de toentertijd bekende energieniveaus van de ^{19}F samensmeltingskern ("compound nucleus"), die bij de reactie van een triton met zuurstof-16 wordt gevormd. De invloed van de lagere energieniveaus van ^{19}F op de aanslagkromme wordt wellicht gedomineerd door effecten samenhangende met de doordringing van de potentiaalbarrière. Volgens het door Ajzenberg-Selove en Lauritsen [48] opgestelde niveauschema van ^{19}F zouden in principe ook boven energieën van 1,8 MeV resonantie-effecten verwacht kunnen worden. Hiervan blijkt echter niets uit de metingen van Barrandon en Albert.

De bovengenoemde metingen van de aanslagkromme voor de reactie van zuurstof-16 met een triton hebben slechts een beperkte nauwkeurigheid. Het energieverlies in de gebruikte trefplaatjes werd namelijk niet rechtstreeks gemeten, doch berekend uit de doorlopen dikte. Niet voor alle gebruikte zuurstofhoudende trefplaatjes echter waren in het energiegebied van interesse experimentele gegevens beschikbaar over het energieverlies per eenheid van weglengte.

Lorenzen en König gingen daarom uit van experimentele gegevens voor andere materialen, die via een herleiding tot equivalente dikten op het gebruikte trefplaatje toepasbaar werden gemaakt. Deze werkwijze heeft echter een bezwaar: het energieverlies per eenheid van weglengte hangt namelijk voor de meeste materialen niet op dezelfde wijze van de energie af (zie sectie 3.2.2). Barrandon en Albert daarentegen baseerden zich op berekende energieverliezen, ontleend aan de tabellen van Williamson e.a. [49]. Er moet op worden ge-

wezen dat in het relevante energiegebied deze berekende waarden soms sterk van experimentele kunnen divergeren (zie b.v. sectie 3.2.8). Beide methoden ter vervanging van experimentele gegevens voor de gebruikte zuurstofhoudende trefplaatjes kunnen dus — mede gezien de exponentiële afhankelijkheid van de werkzame doorsnede van de energie — tot een relatief grote fout aanleiding geven.

Een andere factor van invloed op de nauwkeurigheid tenslotte is de dikte van de bij de bepaling van de aanslagkromme gebruikte zuurstofhoudende trefplaatjes. Men meet namelijk in feite niet de werkzame doorsnede bij een bepaalde energie, doch een soort gemiddelde werkzame doorsnede over een bepaald energie-interval (aangegeven door de horizontale strepen in figuur 2.4.1). Daardoor kan een eventueel onregelmatig verloop van de aanslagkromme tengevolge van resonanties afgezwakt worden.

Voor de in dit proefschrift vermelde berekeningen is uit figuur 2.4.1 de curve van Barrandon en Albert voor het gebied boven 1,6 MeV en de curve van Jarmie voor het gebied beneden 1,6 MeV gebruikt.

2.4.2. Dracht-energiebetrekkingen

Een gedetailleerde beschrijving van zowel gemeten als berekende waarden van de dracht wordt gegeven in sectie 3.2.2 en sectie 3.2.4. Daarop vooruitlopend in verband met de beschrijving van de berekeningsmethodiek worden hier de metingen van Bishop [50] ter sprake gebracht. Door deze auteur werd voor een achttal materialen de dracht-energiebetrekking voor tritonen tussen 2,74 en 0,2 MeV gemeten. Deze betrekkingen hebben de algemene vorm:

$$R = aE^b + c \quad (R \text{ in } \text{mg}/\text{cm}^2 \text{ en } E \text{ in keV}) \quad (2.4.1)$$

en gelden tussen 2,74 MeV en een zekere minimale energie, waaraan we de naam "overgangsenergie" (E_{ov}) zullen geven. De overgangsenergie ligt in de buurt van 1,2 MeV. Ook onder de overgangsenergie blijft de algemene vorm van de dracht-energiebetrekking geldig, doch dan dient men andere waarden voor a , b en c te gebruiken (zie tabel 2.4.1).

Bij de overgangsenergie is de werkzame doorsnede voor de activering van zuurstof nog maar enkele procenten van de waarde bij 2,74 MeV. Dit stelt ons in staat, in de meeste gevallen de dracht-energiebetrekkingen voor dit achttal materialen over het gehele — hier belangrijke — energiegebied slechts met ééndelige betrekkingen te beschrijven, namelijk met die voor het traject van 2,74 MeV tot aan de overgangsenergie E_{ov} .

Met het oog op de toepassing van de zuurstofanalyse in willekeurige materialen, zullen we deze enkelvoudige mathematische beschrijving van de dracht-energiebetrekkingen ook voor andere dan het bovengenoemde achttal materialen aanvaarden.

De door Bishop berekende dracht-energiebetrekkingen corresponderen — waarschijnlijk tengevolge van afrondingsfouten — soms niet volledig met zijn meetpunten. Zo is de totale dracht in lucht en in stikstof volgens de betrekkingen $7,12 \text{ mg/cm}^2$ en $7,67 \text{ mg/cm}^2$, terwijl de gemeten waarden $7,34 \text{ mg/cm}^2$ en $7,26 \text{ mg/cm}^2$ bedragen. In die gevallen, waarin de betrekkingen van Bishop als

Tabel 2.4.1

Constanten in de dracht-energiebetrekkingen voor tritonen in het energiegebied 2,7–0,2 MeV voor een aantal materialen, ontleend aan Bishop [50].

materiaal	geldigheids- gebied	$a \times 10^5$	b	c
xenon	2,7–1,3 MeV	8,43	1,55	1,66
	1,3–0,2 MeV	49,3	1,33	0,57
krypton	2,7–0,8 MeV	24,0	1,42	0,31
	0,8–0,2 MeV	40,6	1,33	0,41
nikkel	2,7–1,4 MeV	12,0	1,47	1,27
	1,4–0,2 MeV	62,6	1,27	0,40
argon	2,7–1,2 MeV	4,88	1,56	0,13
	1,2–0,2 MeV	1,96	1,67	0,41
aluminium	2,7–1,1 MeV	7,17	1,49	0,51
	1,1–0,2 MeV	40,7	1,26	0,19
lucht	2,7–1,2 MeV	2,81	1,57	0,12
	1,2–0,2 MeV	5,78	1,46	0,20
stikstof	2,7–1,2 MeV	2,61	1,59	0,06
	1,2–0,2 MeV	5,78	1,46	0,20
polystyreen	2,7–1,4 MeV	0,67	1,72	0,44
	1,4–0,2 MeV	11,2	1,35	0,10

rekenvoorbeelden fungeren, zullen de constanten, vermeld in tabel 2.4.1, ongewijzigd worden overgenomen. Bij een vergelijking met verkregen meetresultaten (sectie 3.3.3) zal, waar nodig, eerst nog een herberekening van de constanten uit de metingen van Bishop plaats vinden.

2.4.3. Opstelling van het model en uitvoeringswijze van de berekeningen

De berekeningsmethodiek gaat uit van een opstelling zoals geschetst in figuur 2.4.2. Er wordt rekening gehouden met de aanwezigheid van drie lagen: een laag lithiumhoudend materiaal (dikte d_L), een dunne laag absorberend materiaal (dikte d_A) en een zuurstofhoudende trefplaat (dikte d_V). In de lithium-

houdende laag ontstaan tengevolge van neutronenvangst tritonen, die isotroop worden uitgezonden. Deze tritonen worden op hun baan in de lithiumhoudende laag en verder in de laag absorberend materiaal afgeremd en gedeeltelijk zelfs geabsorbeerd. De doorgelaten tritonen penetreren in de trefplaat en kunnen met de aldaar aanwezige kernen zuurstof-16 reageren.

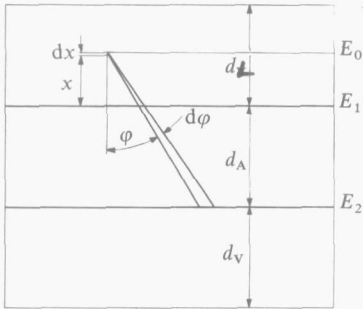


Fig. 2.4.2. Schets van het model.

De gang van de berekeningen is de volgende: eerst zal worden nagegaan hoeveel tritonen, die in de lithiumhoudende laag gegenereerd worden, na afremming de trefplaat nog bereiken. De variabele grootheden bij de berekening zijn de hoogte in de lithiumhoudende component waarop de tritonen ontstaan, de hoek waaronder ze worden uitgezonden en de dikte van de laag absorberend materiaal. Daarna volgt de berekening van de fluor-18 activiteit, geïnduceerd door de in de trefplaat gepenetreerde tritonen.

Bij het opstellen van de berekeningsmethode werd met tweedelige dracht-energiebetrekkingen voor zowel de laag absorberend materiaal als de zuurstofhoudende trefplaat rekening gehouden. Zoals in sectie 2.4.2 vermeld werd, kan men in de meeste gevallen volstaan met ééndelige betrekkingen. Berekeningen met ééndelige betrekkingen verkrijgt men door de overgangsenergie E_{ov} op nul te stellen.

Ter hoogte x van het grensvlak van de lithiumhoudende component met de laag absorberend materiaal ontstaat over een laagje dx een aantal* tritonen met een beginenergie E_0 . Een deel van deze tritonen wordt tussen een hoek φ en $\varphi + d\varphi$ met de normaal op het grensvlak geëmitteerd. Uit de dracht-energiebetrekking voor de lithiumhoudende component

$$R_L = a_L E^{b_L} + c_L \quad (2.4.2)$$

* Het totaal aantal tritonen, die per tijdseenheid in de lithiumhoudende laag ontstaan, wordt gegeven door vergelijking 2.3.2. Daar de berekeningen hier steeds betrokken worden op dezelfde lithiumhoudende laag onder gelijkblijvende bestralingscondities, behoeft het werkelijke aantal per tijdseenheid gevormde tritonen niet bekend te zijn.

volgt voor de energie E_1 op het grensvlak van de lithiumhoudende component met de laag absorberend materiaal:

$$E_1^{b_L} = E_0^{b_L} - x/(a_L \cos \varphi). \quad (2.4.3)$$

In de laag absorberend materiaal geldt boven de overgangsenergie E_{ov} de betrekking:

$$R_A = a_A E^{b_A} + c_A \quad (2.4.4)$$

en onder de overgangsenergie E_{ov} de betrekking:

$$R_{A'} = a_{A'} E^{b_{A'}} + c_{A'}. \quad (2.4.5)$$

Voor waarden van φ , x en d_A , waarbij de energie E_2 op het grensvlak van de laag absorberend materiaal met de trefplaat groter is dan de overgangsenergie E_{ov} geldt:

$$E_2^{b_A} = E_1^{b_A} - d_A/(a_A \cos \varphi). \quad (2.4.6)$$

Wanneer echter blijkt dat de op deze wijze berekende energie E_2 kleiner is dan de overgangsenergie E_{ov} , dan is een andere procedure noodzakelijk. De afgelegde weg in het absorberend materiaal wordt daarbij verdeeld in twee stukken, namelijk ΔR_A ($E > E_{ov}$), waarvoor vergelijking 2.4.4 geldt, en $\Delta R_{A'}$ ($E \leq E_{ov}$), waarvoor vergelijking 2.4.5 gebruikt dient te worden. De lengte van het eerste stuk wordt gegeven door:

$$\Delta R_A = a_A (E_1^{b_A} - E_{ov}^{b_A}) \quad (2.4.7)$$

waaruit volgt voor de lengte van het tweede stuk:

$$\Delta R_{A'} = d_A/\cos \varphi - \Delta R_A. \quad (2.4.8)$$

De energie E_2 aan het grensvlak van de laag absorberend materiaal met de vanglaag wordt dan:

$$E_2^{b_{A'}} = E_{ov}^{b_{A'}} - \Delta R_{A'}/(a_{A'} \cos \varphi). \quad (2.4.9)$$

Het totaal aantal tritonen, dat de trefplaat bereikt, volgt uit numerieke integratie over x en φ bij een constante waarde van d_A^* . Bij de berekeningen wordt de hoogte x gevarieerd met stapjes van $0,02 d_L$ en de hoek φ met stapjes van 1° . Doordat φ een ruimtehoek is, heeft φ bij de integratie een relatieve frequentie van $\sin \varphi$. De uit de integratie resulterende energieën van de tritonen worden gesorteerd in een 50-tal energievakjes ter breedte van $E_0/50$.

Uit het tritonenspectrum dat op de trefplaat valt kan nu de geïnduceerde activiteit berekend worden. De kans dat een triton met energie E_i (uit energievakje

* In de meeste gevallen, waarop de berekeningsmethodiek toegepast zal worden, is de laag absorberend materiaal afwezig ($d_A=0$).

i) reageert met een zuurstof-16 kern van de trefplaat wordt gegeven door vergelijking 2.3.1, die met behulp van vergelijking 2.3.5 geschreven wordt als:

$$p_{F^*} = C \int_0^{R_i} \sigma(x) dx = C \int_{E_i}^0 \sigma(E) (dE/dx)^{-1} dE \quad (2.4.10)$$

waarin C een constante is en R_i de dracht, die behoort bij een triton met energie E_i . In de trefplaat geldt boven de overgangsenergie E_{ov} :

$$R_V = a_V E^{b_V} + c_V \quad (2.4.11)$$

en onder de overgangsenergie E_{ov} de betrekking:

$$R_{V'} = a_{V'} E^{b_{V'}} + c_{V'} \quad (2.4.12)$$

Vergelijking 2.4.10 laat zich met behulp van de dracht-energiebetrekkingen van de trefplaat herleiden tot:

$$p_{F^*} = C a_V b_V \int_{E_i}^{E_{ov}} \sigma(E) E^{b_V - 1} dE + C a_{V'} b_{V'} \int_{E_{ov}}^0 \sigma(E) E^{b_{V'} - 1} dE, \quad (2.4.13)$$

Vergelijking 2.4.13 geldt slechts indien $E_i \geq E_{ov}$. Voor het geval $E_i < E_{ov}$ dient vergelijking 2.4.13 vervangen te worden door:

$$p_{F^*} = C a_{V'} b_{V'} \int_{E_i}^0 \sigma(E) E^{b_{V'} - 1} dE. \quad (2.4.14)$$

De oplossing van de integralen uit de vergelijkingen 2.4.13 en 2.4.14 geschiedt door numerieke integratie. De totale kans op reactie van alle over 50 energievakjes met inhoud J verdeelde tritonen is:

$$P_{F^*} = \sum_{i=1}^{i=50} (p_{F^*})_i J_i = C'' IWD \quad (2.4.15)$$

waarin C'' een constante is.

Indien men niet in een (relatieve) fluor-18 activiteit, gevormd in een gegeven zuurstofhoudende laag, geïnteresseerd is, doch slechts in de waarde van de IWD, dan kan men deze volgens vergelijking 2.4.15 berekenen door aan alle trefplaten een — voor alle gelijk — imaginair zuurstofgehalte toe te kennen. Door de daaruit resulterende waarden van P_{F^*} te betrekken op die voor een referentiemateriaal (b.v. aluminium) wordt dit imaginaire zuurstofgehalte echter weer geëlimineerd.

Het bovenstaande model werd opgesteld voor berekeningen van de activering van zuurstof met behulp van het heterogene mengsysteem. Met een kleine wijzi-

ging is dit model ook toepasbaar op het homogene mengsysteem. Essentieel daarbij is dat de baan van het triton geheel in het zuurstofhoudende monster ligt en er bij het eerste contact met de zuurstof sprake is van mono-energetische tritonen. Volgens het model komen alleen tritonen uit een laagje dx ter hoogte van $x=0$ daarvoor in aanmerking*, terwijl de laag absorberend materiaal afwezig is.

Berekeningen volgens de boven beschreven methodiek zullen in de volgende paragrafen behandeld worden.

De uitvoering van deze berekeningen geschiedde met de TR-4 rekenmachine van de TH (Delft)**.

* Ook hier kan met een willekeurig aantal tritonen gerekend worden, omdat de berekeningen steeds betrokken worden op dezelfde hoeveelheid lithium. Deze werkwijze corrigeert tevens voor het feit dat het geschetste model een activering over een 2π ruimtehoek suggereert, terwijl in de praktijk activering over een 4π ruimtehoek plaats vindt.

** Het opstellen van het Algol-60 programma geschiedde in samenwerking met G. Duin, ir. P. J. M. Korthoven en ir. H. P. Struch.

3 | FYSISCHE ASPECTEN VAN DE TRITONENACTIVERING

De behandeling van de fysische aspecten van de tritonenactivering geschiedt aan de hand van enkele factoren, die deel uitmaken van de activeringsvergelijkingen 2.3.9 en 2.3.14, te weten:

- (a) de tritonenproductie in homogene mengsystemen en de tritonenflux in heterogene mengsystemen;
 - (b) de integrale werkzame doorsnede voor zowel het homogene als het heterogene mengstelsel;
 - (c) het zuurstofgehalte alsmede de zuurstofverdeling over het monster;
 - (d) het contactvlak bij heterogene mengsystemen;
- Het hoofdstuk wordt besloten met een bespreking van:
- (e) het terugslag-effect, dat bij de vorming van fluor-18 optreedt;
 - (f) eventuele storende reacties.

3.1. Tritonenproductie

3.1.1. Inleiding

De in paragraaf 2.3 aangebrachte vereenvoudigingen, namelijk voor het homogene mengstelsel:

$$(\dot{N}_t)_m / (\dot{N}_t)_s = 1 \quad (2.3.10)$$

respectievelijk voor het heterogene mengstelsel:

$$(\Phi_t)_m / (\Phi_t)_s = 1 \quad (2.3.15)$$

gelden slechts bij een identieke opbouw van de samengestelde monsters en onder gelijke bestralingsomstandigheden. Tengevolge van een aantal verschillende oorzaken is voor de in bovenstaande vergelijkingen genoemde verhoudingen een afwijking van de waarde 1 mogelijk. Een dergelijke situatie doet zich o.a. voor als het monster naast lithium-6 ook nog andere sterk neutronen-absorberende nucliden bevat. Verder blijkt bij de praktische uitvoering van de

tritonenactivering dat men niet altijd kan voldoen aan de eis van een identieke opbouw van de samengestelde monsters en/of gelijke bestralingsomstandigheden.

Hieronder wordt nu ingegaan op enkele factoren, die van invloed zijn op de vormingssnelheid van de tritonen in het homogene mengstelsel (vergelijking 2.3.8) en de tritonenflux in het heterogeen mengstelsel (vergelijking 2.3.12), te weten: het produkt $\bar{\Phi}_n \bar{\sigma}_{Li}$ (met impliciet daarin $N_{Li} \theta_{Li}$) en de factor θ_{Li} . Tenslotte zal voor de aan de lithiumhoudende component ontsnappende tritonen bij het heterogeen mengstelsel de verdeling over de diverse richtingen en energieën in beschouwing genomen worden.

3.1.2. Verstoring en meting van de neutronenflux

De factoren $\bar{\Phi}_n$ en $\bar{\sigma}_{Li}$ kan men berekenen met behulp van de z.g. transporttheorie, die de ruimtelijke en energetische verdeling van de neutronen levert. Berekeningen op basis van deze theorie zijn echter vrij ingewikkeld en slechts voor eenvoudige geometrieën uitgewerkt.

Zoals gezegd, omzeilt men deze berekening in de praktijk van de activeringsanalyse door een vergelijkingsprocedure tussen het monster en een standaard toe te passen. Aangezien beide in (bijna) dezelfde geometrische positie bij de bestraling geplaatst kunnen worden, speelt hierbij slechts de beïnvloeding van de neutronenflux door het monster en de standaard een rol.

Lithium-6, dat voor 7,42 atoomprocent in het natuurlijke isotopenmengsel voorkomt, heeft voor de (n, α)-reactie met thermische neutronen een werkzame doorsnede van 950 b. Dientengevolge wordt men bij het gebruik van lithium geconfronteerd met een sterke neutronenabsorptie, die tot een ernstige verstoring van de neutronenflux aanleiding kan geven. In figuur 3.1.1 wordt geïllustreerd wat men kan verwachten als een monster van een neutronenabsorberend materiaal in een thermische neutronenflux wordt geplaatst. Het monster wordt daarbij plaatvormig verondersteld, waarbij de dikte vele malen kleiner is dan de afmetingen in de andere twee richtingen.

De verstoring van de neutronenflux kan men zich uit twee gedeelten opgebouwd denken:

de zelfafscherming

Als gevolg van neutronenvangst tijdens het binnendringen in het monster zullen de meer naar binnen gelegen lagen een geringere neutronenflux ontvangen. En als gevolg hiervan zal de flux midden in het monster verzwakt worden met een factor $G = a/b$. Voor het gehele monster bedraagt de gemiddelde fluxzelfaafscherminingsfactor $G = a'/b$.

de fluxdepressie

De flux in de onmiddellijke nabijheid van het monster neemt af ten gevolge

van absorptie in het monster van een deel van de beschikbare neutronen. De flux aan het oppervlak wordt daarom gereduceerd met een factor $H = b/c$.

Voor de fluxverstoringfactor F , resulterende uit de zelfafscherming en de fluxdepressie geldt:

$$F = GH. \quad (3.1.1)$$

Een werkwijze met algemene toepasbaarheid moet erop gericht zijn in vergelijkende gevallen de bestralingscondities zoveel mogelijk constant te houden, zodat dan ook de fluxverstoring constant is. Voor een nadere detaillering maken we hier ten aanzien van de drie mogelijke mengsystemen een onder-

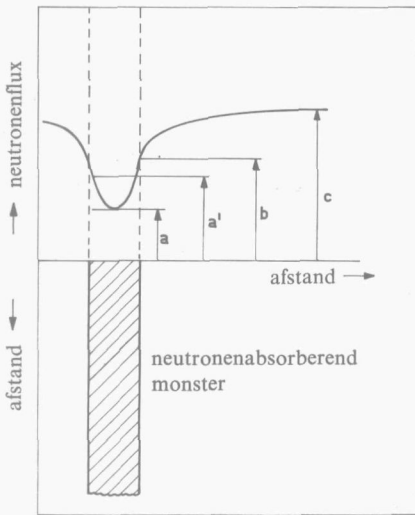


Fig. 3.1.1. Schematische voorstelling van de zelfafscherming en fluxdepressie voor neutronen. a, neutronenflux verminderd door zelfafscherming en fluxdepressie; a', over het monster gemiddelde neutronenflux; b, neutronenflux verminderd door fluxdepressie; c, ongestoorde neutronenflux.

scheid tussen enerzijds het sandwichsysteem en anderzijds het poedermengsysteem en het homogene mengsysteem.

Alleen bij een geringe verstoring van de neutronenflux zal het neutronenspectrum niet veranderen, en derhalve $\bar{\sigma}_{Li}$ evenmin. Wijzigingen in $\bar{\sigma}_{Li}$ bij grote veranderingen in het neutronenspectrum kunnen experimenteel verdisconteerd worden. Men meet dan namelijk de activering van een nuclide (z.g. fluxmonitor), waarvan de werkzame doorsnede in het thermische gebied, evenals bij lithium-6, exact evenredig is met $E_n^{\frac{1}{2}}$.

Bij het sandwichsysteem, zoals in figuur 3.1.1 geïllustreerd wordt, is de fluxgradiënt maximaal aan het contactvlak, waar juist de tritonen ontstaan die het grootste aandeel hebben in de activering van de zuurstof van het monster.

De steilheid van de fluxgradiënt aan het contactvlak wordt voornamelijk bepaald door de totale hoeveelheid lithium en de concentratie waarin dit voorkomt in de lithiumhoudende component. Hieruit volgt de eis dat in vergelijkende gevallen de lithiumhoudende componenten identiek gemaakt dienen te worden. Dit probleem valt echter weg als men steeds dezelfde lithiumhoudende laag gebruikt.

De neutronenfluxdepressie hangt voorts nog af van het medium rondom de lithiumhoudende component. Bij het sandwichsysteem worden in het algemeen dunne (0,5–1 mm) monsters gebruikt. Van een additionele fluxdepressie zal daardoor slechts sprake zijn, wanneer zuurstof bepaald moet worden in materialen met een grote werkzame doorsnede voor neutronenvangst. In dat geval dient de neutronenflux aan het contactvlak tussen monster en lithiumhoudende laag eerst gecontroleerd te worden. Dit kan geschieden door — voorafgaande aan de eigenlijke zuurstofbepaling — een tweetal bestralingen uit te voeren, waarbij een dunne folie als fluxmonitor tussen de lithiumhoudende component en het monster respectievelijk de standaard geplaatst wordt.

Het gebruik van dezelfde lithiumhoudende laag bij vergelijkende metingen, zoals bovengenoemd, verplicht tot het apart bestralen van monster en standaard. Onderlinge herleiding van de geïnduceerde activiteiten kan geschieden met behulp van een uitwendig geplaatste fluxmonitor in een gefixeerde positie ten opzichte van het samengestelde monster. Deze werkwijze is slechts dan gerechtvaardigd als gedurende een serie vergelijkende metingen zich geen wijzigingen voordoen in het neutronenspectrum en verder als tijdens elke bestraling de flux constant is. De fluxmonitor corrigeert dan slechts voor een eventueel van bestraling tot bestraling wisselend niveau van de flux. Het bovenstaande impliceert dat men vergelijkende bestralingen dient uit te voeren bij een identieke configuratie van de reactorkern.

Een bijkomstig voordeel van het gebruik van een uitwendig geplaatste fluxmonitor komt naar voren als men een grote serie monsters te analyseren heeft. Men kan dan in principe volstaan met een enkele standaard. Overigens blijkt het nuttig meer dan één standaard toe te passen, omdat dan een goede controle op de reproduceerbaarheid van de analyse wordt verkregen. Dank zij dit systeem bleek het in de praktijk mogelijk over lange tijd zeer reproduceerbare activeringen ($1-1\frac{1}{2}\%$) uit te voeren.

Laten we nu het geval van het homogene mengsysteem en het poedermengsysteem beschouwen. Figuur 3.1.1 illustreert dat we hier ook nog te maken krijgen met de zelfafscherming binnen het samengestelde monster. De verstoring van de neutronenflux kan men ook hier constant maken door in vergelijkende gevallen de hoeveelheid van het onderzochte monster en de lithiumconcentratie daarin identiek te houden. Dit is niet steeds realiseerbaar, zodat dan een correctie voor de variatie in de fluxverstoring noodzakelijk is.

De bepaling van de correctiefactor zou in principe kunnen geschieden door

telling van de activiteit van het gevormde tritium ($T_{\frac{1}{2}} = 12,3$ a). Teltechnisch heeft dit bezwaren doordat tritium laagenergetische β^- 's ($E_{\beta^-} = 0,019$ MeV) uitzendt. Dit maakt een radiochemisch gecompliceerde scheiding noodzakelijk.

Een andere methode ter bepaling van de correctiefactor is het mengen van een fluxmonitor in het samengestelde monster. De werkzame doorsnede voor activering van een dergelijke fluxmonitor dient, zoals boven opgemerkt, op dezelfde wijze van de energie af te hangen als de werkzame doorsnede voor splijting van lithium-6. De nucliden koper-63 en mangaan-55 voldoen aan deze eis wat betreft het gebied van de hier belangrijke thermische neutronenenergieën [51]. Buiten dit gebied echter hebben beide nucliden resonantiepieken (bij koper boven 600 eV en bij mangaan boven 350 eV). Indien nu in de te gebruiken bestralingsfaciliteit de bijdrage van niet-thermische neutronen aan het spectrum afwezig is of althans gering (te meten aan de z.g. cadmium-verhouding), dan kan men beide nucliden voor de meting toepassen. Het nadeel van de juist genoemde methode is dat de activiteit van de inwendige fluxmonitor niet altijd zonder chemische afscheiding uit het monster te meten is.

Voor het geval dat de bijdrage van niet-thermische neutronen te groot is voor toepassing van de werkwijze met inwendige fluxmonitoren, staat er nog een derde mogelijkheid ter beschikking: namelijk het verrichten van een aanvullende bestraling van een stel imitatiemonsters. Deze imitatiemonsters zijn vervaardigd uit een verbinding, die zowel lithium als zuurstof in een vaste verhouding bevat. Zij dienen verder wat betreft hun vorm en gehalte aan lithium-6 identiek te zijn vervaardigd aan het werkelijke monster, respectievelijk de standaard. Tengevolge van deze identiteit worden onder gelijke bestralingscondities in de imitatiemonsters evenveel tritonen gegenereerd als in het monster, respectievelijk in de standaard. Het aantal gevormde tritonen is direct te meten uit de reactie met de aanwezige zuurstof. Voor de vervaardiging van imitatiemonsters is lithiumcarbonaat een geschikt materiaal. Door compressie laat zich dit — enigszins vlokkige — lithiumzout wat betreft vorm en lithium-6 gehalte per eenheid van volume gemakkelijk aanpassen aan monster en standaard. Om er zeker van te zijn dat alle bestralingen (monster, standaard en imitatiemonsters) onderling vergeleken mogen worden, is ook hier bij elke bestraling het gebruik van een uitwendige fluxmonitor noodzakelijk.

De werkwijze met de imitatiemonsters gaat ervan uit dat de verstoring van de neutronenflux door het monster zelf verwaarloosbaar is vergeleken met die tengevolge van het lithium-6. Bevatten de monsters echter wel sterk neutronenabsorberende nucliden, dan kan men hiervoor corrigeren door ze te herleiden tot een equivalente hoeveelheid lithium-6. Indien de hoeveelheid neutronenabsorberende nucliden in het monster niet of onvoldoende bekend is, dient dienomtrent een meting uitgevoerd te worden. Dit kan geschieden door in het (poedervormige of vloeibare) monster een fluxmonitor (b.v. koperplaatje) te plaatsen en in deze opstelling te bestralen. De gemeten verlaging van de neu-

tronenflux in het monster wordt geijkt met monsters van een bekend gehalte aan lithium-6.

3.1.3. *Isotopisch voorkomen van lithium-6*

Bij gebruik van diverse soorten lithiumverbindingen in vergelijkende gevallen kan een probleem ontstaan door variaties in het isotopisch voorkomen van lithium-6 (θ_{Li}). Het relatief grote massaverschil tussen lithium-6 en lithium-7 maakt fractionering in de erts tengevolge van in de natuur optredende processen mogelijk. Chemische afscheiding van lithium uit de erts kan de spreiding in isotopenverhoudingen nog meer vergroten. Deze spreiding bedraagt maximaal enkele procenten [52, 53]. De voornaamste bron van variatie in θ_{Li} is echter de technisch uitgevoerde isotopenscheiding ter bereiding van lithium dat verrijkt is aan lithium-6. Dit laatste isotoop is namelijk nucleair technologisch van belang. Hierdoor komen als bijproduct grote hoeveelheden aan lithium-6 verarmd lithium vrij, die zonder verdere specificaties op de markt gebracht worden. Verarmingen tot slechts 40% van de natuurlijke waarde konden worden geregistreerd [54].

3.1.4. *Tritonenflux in heterogene mengsystemen*

Hoewel bij vergelijkende metingen door een identieke opbouw van de samengestelde monsters de verdelingen van de geëmitteerde tritonen over de diverse energieën en richtingen gelijk gehouden kunnen worden, dient men beide verdelingen toch te kennen. Bij de berekening van de integrale werkzame doorsnede (vergelijking 2.3.18) moet namelijk het energiespectrum ingevuld worden; verder is — zoals later behandeld zal worden — kennis van de verdeling van de tritonen over de diverse richtingen onontbeerlijk voor de beschrijving van de activering als functie van de indringdiepte in het monster.

Voor het eenvoudige geval van een lithiumhoudende laag, die een glad oppervlak en een homogene distributie aan lithium bezit, werd de verdeling van de tritonen over de diverse energieën en richtingen berekend met behulp van het in sectie 2.4.3 gegeven model. Bij een voor tritonen oneindig dikke laag blijkt dan het energiespectrum voor de tritonen uitgezonden tussen hoeken $-\frac{1}{2}\pi$ en $+\frac{1}{2}\pi$ nog slechts een functie van de waarde b_L in de dracht-energiebetrekking

$$R_L = a_L E^{b_L} + c_L \quad (2.4.2)$$

te zijn. Figuur 3.1.2 toont de energiespectra van de uittredende tritonen voor een drietal waarden van b_L . De bij b_L behorende waarden van a_L zijn steeds zo gekozen dat de totale dracht constant is (namelijk $6,8 \text{ mg/cm}^2$), en bijgevolg ook het aantal uittredende tritonen. Voor het hier beschouwde geval (homogene

verdeling van het lithium en oneindige afmetingen) zijn de energiespectra voor elke hoek φ identiek. De in figuur 3.1.2 getoonde spectra gelden dus ook voor tritonen, die onder een willekeurige hoek φ worden geëmitteerd. De cumulatieve verdeling van de tritonen ($2,74 \text{ MeV} \geq E > 0 \text{ MeV}$) over de diverse

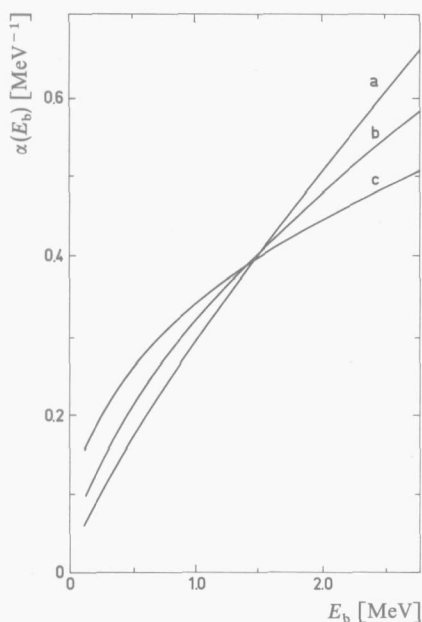


Fig. 3.1.2. Energiespectrum van de tritonen aan het oppervlak van een oneindig dikke lithiumhoudende laag voor diverse waarden van b_L .
a, $b_L = 1,8$; b, $b_L = 1,6$; c, $b_L = 1,4$.

richtingen is gegeven in figuur 3.1.3. Beide figuren, die betrekking hebben op de geometrie van een laag, zijn in eerste instantie ook toepasbaar op ideale (d.w.z. bolvormige) en voor tritonen oneindig dikke korrels.

Het in sectie 2.4.3 geschetste model met een vlakke en gladde lithiumhoudende laag geeft een te optimistisch beeld. In de praktijk zullen oneffenheden en scheurtjes in het oppervlak van de laag aanwezig zijn. Dit manifesteert zich in een gaandeweg sterkere belemmering van de emissie van tritonen bij toenemende hoeken met de normaal. Indien de lithiumcomponent in korrelvorm voorhanden is, dient men met soortgelijke effecten rekening te houden. Een verandering in de verdeling van de tritonen over de diverse richtingen heeft tot gevolg dat de activering als functie van de indringdiepte zich wijzigt. In sectie 3.3.3 zal hierop aan de hand van een praktisch voorbeeld nader worden ingegaan. Daarentegen beïnvloedt de oppervlaktegesteldheid van de lithiumcomponent het energiespectrum niet, dus evenmin de integrale werkzame doorsnede.

Vervolgens is het eenvoudig in te zien dat bij niet-oneindige dikten de afmetingen van de lithiumhoudende component eveneens bepalend zijn voor de verdeling van de tritonen over de diverse richtingen en energieën. Daar uit praktische overwegingen bij de uitvoering van de tritonenactivering steeds lithiumhoudende lagen en korrels van oneindige dikten gebruikt zullen worden, behoeft de invloed van de afmetingen hier niet nader in beschouwing genomen te worden.

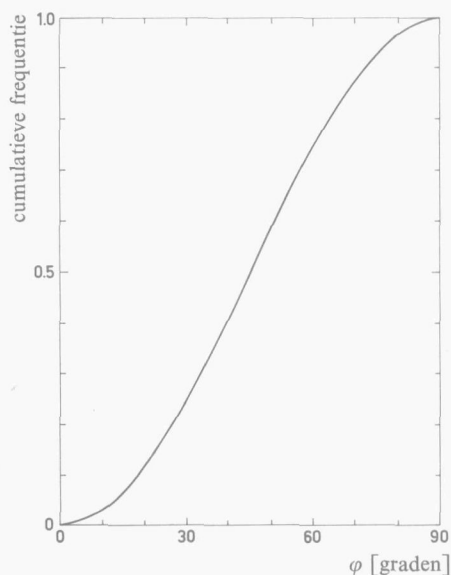


Fig. 3.1.3. Cumulatieve frequentie van de tritonenemissie onder een hoek φ met de normaal op het oppervlak voor het geval van een vlakke, aan lithium homogene en voor tritonen oneindig dikke laag.

De laatste factor, die een effect heeft op de verdeling van de tritonen over de diverse richtingen en energieën, is de distributie van het lithium over de lithiumhoudende component. Tot nu toe werd steeds een homogene distributie van het lithium verondersteld. Bij de bereiding van lithiumhoudende lagen ten behoeve van het sandwichsysteem bleek dat — weliswaar meestal kleine — variaties in de verdeling van het lithium over de lagen nabij het oppervlak kunnen optreden. Eliminatie van eventuele effecten dientengevolge geschiedt door in vergelijkende gevallen steeds dezelfde lithiumhoudende laag te gebruiken. Deze werkwijze werd in sectie 3.1.2 reeds op een andere grond bepleit.

3.2. Integrale werkzame doorsnede

3.2.1. Inleiding

Bij de toepassing van activeringsanalyse met geladen deeltjes — te vergelijken met het homogene mengsysteem bij de tritonenactivering — wordt de integrale werkzame doorsnede meestal als volgt vereenvoudigd (zie figuur 3.2.1):

$$IWD_{ho} = \int_{E_0}^0 \sigma(E)(dE/dx)^{-1} dE = \bar{\sigma} R \quad (3.2.1)$$

waarin: E_0 begin-energie van het geladen deeltje (eV);
 R totale dracht van het geladen deeltje (g/cm^2);
 $\bar{\sigma}$ werkzame doorsnede gemiddeld over R (b).

De gedachte die aan bovengenoemde vereenvoudiging ten grondslag ligt, is de volgende: indien sprake zou zijn van een verwaarloosbare invloed van het

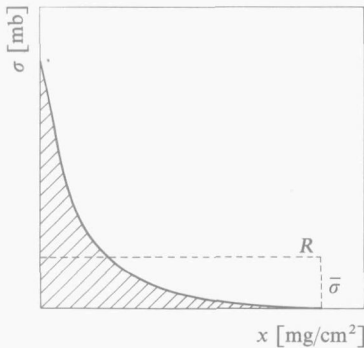


Fig. 3.2.1. De integrale werkzame doorsnede. $\int_0^R \sigma(x) dx = \bar{\sigma} R$.

type materiaal op $\bar{\sigma}$, zou op deze wijze de vergelijking van de geïnduceerde activiteiten in diverse materialen aanzienlijk vereenvoudigd kunnen worden. Men hoeft dan slechts rekening te houden met de verhouding van de totale drachten van de geladen deeltjes in deze materialen.

Met behulp van de formule van Bethe (zie sectie 3.2.2) en door invoering van enkele simplificaties laat zich afleiden dat $\bar{\sigma}$ voor een gegeven kernreactie en een bepaalde begin-energie van het activerende deeltje in eerste instantie onafhankelijk zou moeten zijn van het type materiaal [55]. Dit werd door diverse auteurs [55, 56, 57] voor een aantal kernreacties gecontroleerd. Zij toonden

daarbij aan dat de variatie in $\bar{\sigma}$ met het type materiaal inderdaad klein is, namelijk enkele procenten, hetgeen verwaarloosbaar is vergeleken met andere foutenbronnen, die optreden bij activeringsanalyses met geladen deeltjes.

Zoals gezegd, de veronderstelling dat $\bar{\sigma}$ voor een gegeven kernreactie onafhankelijk is van het type materiaal, berust op een sterk gesimplificeerde afleiding en is daarom in zijn algemeenheid niet juist [58]. Men dient er dus rekening mee te houden dat de variaties in $\bar{\sigma}$ groter kunnen zijn bij een speciaal type aanslagkromme en uitgaande van een bepaalde begin-energie van het activerend deeltje. Daarom is verificatie voor het hier beschouwde geval van de tritonenactivering — uitgevoerd volgens het homogene mengsysteem — zeker zinvol.

Verder dient nagegaan te worden of voor het heterogene mengsysteem, waar met diverse begin-energieën bij de activering gewerkt wordt, een soortgelijke wijze van vereenvoudiging mogelijk is en hoe groot de daaraan inherente fout is.

Hieronder zal eerst het begrip dracht besproken worden, waarna de bruikbaarheid van de vereenvoudiging van de IWD tot het produkt $\bar{\sigma}R$ voor het geval van de activering van zuurstof-16 met tritonen wordt nagegaan. Daarna volgt een bespreking van de literatuurbronnen voor relevante drachtgegevens. Tenslotte wordt de bepaling van de dracht in enkele materialen met behulp van de tritonenactivering behandeld.

3.2.2. *Dracht en remvermogen*

Alvorens nader in te gaan op het begrip dracht, is het nuttig kort toe te lichten welk mechanisme verantwoordelijk is voor de afremming van de tritonen.

Voor geladen deeltjes (zoals protonen, α -deeltjes) in het MeV-gebied is de belangrijkste wijze van afremming de coulombinteractie tussen de lading van het invallende deeltje en de elektronen van het absorberende materiaal. Deze interactie leidt tot aanslag van de elektronen en ionisatie van de atomen van het materiaal. Tengevolge van dit afremmechanisme is de door het geladen deeltje afgelegde weg nagenoeg recht. Tegen het einde van de baan begint het deeltje zijn lading te verliezen. In dat gebied gaat ook afremming door elastische kernverstrooiing een rol spelen, resulterende in een van een rechte lijn afwijkende baan van het deeltje.

Geladen deeltjes van gelijke soort en eenzelfde begin-energie hebben niet alle een gelijke dracht, doch vertonen tengevolge van het statistische karakter van de afremprocessen een drachtspreiding ("range straggling"). Behalve het begrip "gemiddelde dracht" gebruikt men ook nog het begrip "meest waarschijnlijke dracht" (d.w.z. het maximum in de drachtspreidingscurve) of de "mediane dracht" (d.w.z. de helft van het aantal deeltjes gaat verder dan die dracht). Deze drie grootheden vallen alleen in het geval van een symmetrische drachtspreidingscurve samen. Bij het vergelijken van drachtgegevens dient men

dit in overweging te nemen. Ter illustratie wordt in figuur 3.2.2 de dracht-spreiding van 2,736 MeV tritonen in lucht gegeven (ontleend aan Bishop [50]).

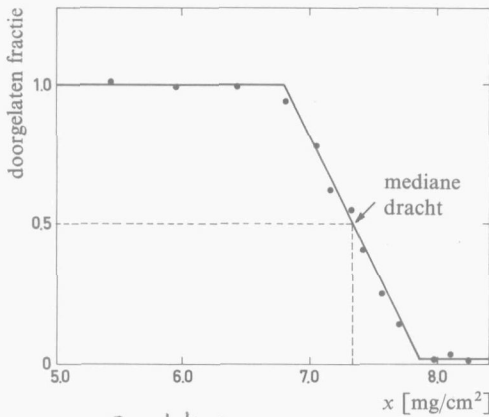


Fig. 3.2.2. ^{Cumulative} Drachtspreidingscurve voor 2,736 MeV tritonen in lucht, ontleend aan Bishop [50].

De theoretische formule voor het energieverlies van geladen deeltjes wordt gegeven door Bethe [59]:

$$-\frac{dE}{dx'} = \frac{4\pi e^4 Z_1^2 N Z_2}{m_e v^2} \left(\ln \frac{2m_e v^2}{I} \right) \quad (3.2.2)$$

waarin: $-\frac{dE}{dx'}$ energieverlies per weglengte (eV/cm);

e elementaire lading (e.s.e);

Z_1 atoomnummer van het geladen deeltje;

Z_2 atoomnummer van de kernen van het absorberende materiaal;

N aantal atomen per volume-eenheid absorberend materiaal (cm^{-3});

m_e massa van het elektron (g);

I gemiddelde ionisatiepotentiaal van het absorberende medium (eV);

v snelheid van het geladen deeltje (cm/s).

De toepassing van de formule van Bethe voor de berekening van drachten van 2,74 MeV tritonen wordt gecompliceerd door een drietal factoren:

(a) Voor de gemiddelde ionisatiepotentiaal I zijn slechts een gering aantal betrouwbare waarden beschikbaar. Men neemt bij berekeningen meestal aan dat I evenredig is met Z_2 . In de praktijk wordt echter de omgekeerde weg bewandeld, namelijk uit dracht-energiebetrekkingen wordt de gemiddelde ionisatiepotentiaal bepaald.

(b) Energieoverdracht van het invallende deeltje aan een elektron is slechts mogelijk als de snelheid van het invallende deeltje groter is dan de snelheid van het bewuste elektron. Zo correspondeert b.v. de snelheid van een K-elektron van stikstof met een tritonenenergie van 3,7 MeV. De consequentie van de zo juist genoemde energievoorwaarde is dat bij afnemende energieën van het geladen deeltje de interactie met steeds minder elektronen van het absorberend materiaal plaats gaat vinden. Dit resulteert in een geleidelijke verandering van de gemiddelde ionisatiepotentiaal. Teneinde de formule van Bethe toch te kunnen gebruiken, voert men zogenaamde schilcorrectietermen in, om het effect van de onwerkzame elektronen te verdisconteren. Bij de lichte elementen, zoals stikstof, is slechts een correctie voor de K-schil noodzakelijk; bij zwaardere elementen ook nog voor andere schillen. Deze schilcorrecties maken de berekeningen vrij ingewikkeld.

(c) Bij de berekening van de totale dracht is de reeds genoemde vermindering van de effectieve lading van het deeltje tegen het eind van zijn baan een complicerende factor. Het proces van ladingsopname begint wanneer de snelheid van het invallende deeltje vergelijkbaar is met de snelheid van zijn eigen elektron(en); voor tritonen wordt deze snelheid bereikt bij een energie van circa 0,1 MeV. Elastische kernverstrooiing gaat dan als afremmechanisme een rol spelen, waardoor sprake is van een andere beïnvloeding van de dracht door het type absorberend materiaal. Op dit gebied is nog maar betrekkelijk weinig kwantitatief werk verricht.

Energieverliezen per eenheid van weglengte ($-dE/dx$) kan men als zodanig in de literatuur vinden, en ook geïntegreerd tot een totale dracht (R), waarbij:

$$R(E) = \int_E^{E_c} (dE/dx)^{-1} dE + C(E_c). \quad (3.2.3)$$

In deze vergelijking stelt E_c de benedengrens voor van het geldigheidsgebied van de formule van Bethe wat betreft de enkelvoudig positieve ladingstoestand van het triton. $C(E_c)$ is een constante, die experimenteel bepaald moet worden.

Het differentiaalquotient ($-dE/dx$), dat van de energie E afhangt, wordt gewoonlijk in de literatuur gepresenteerd in de vorm:

$$\varepsilon(E) = -\frac{1}{N} \frac{dE}{dx'} = -\frac{\rho}{N} \frac{dE}{dx} \quad (3.2.4)$$

waarin: $\varepsilon(E)$ remdoorsnede ("stopping cross-section") (eV cm^2).

Combinatie van vergelijking 3.2.3 en vergelijking 3.2.4 geeft :

$$R(E) = \frac{\rho}{N} \int_E^{E_c} \frac{-dE}{\varepsilon(E)} + C(E_c). \quad (3.2.5)$$

Deze formule geeft de mogelijkheid drachtgegevens af te leiden uit waarden van ε . Dergelijke waarden als functie van E zijn voor een 22-tal materialen verzameld door Whaling [60].

Met behulp van deze gegevens werd door ons voor het energiegebied tussen 2,7 en 1,0 MeV de waarden van de exponent b in de dracht-energiebetrekkingen

Tabel 3.2.1

Waarden van de exponent b in de dracht-energiebetrekking voor een aantal materialen.

absorberend materiaal	schatting uit waarden van $\varepsilon(E)$ van Whaling [60]	metingen van Bishop [50]
waterstof	1,82	
helium	1,72	
lithium	1,68	
beryllium	1,61	
koolstof	1,66	
stikstof	1,63	1,59
zuurstof	1,62	
neon	1,62	
aluminium	1,50	1,49
argon	1,55	1,56
nikkel	1,52	1,47
koper	1,49	
krypton	1,46	1,42
zilver	1,51	
tin	1,52	
xenon	1,55	1,55
goud	1,42	
lood	1,48	
methaan	1,77	
polystyreen		1,72
water	1,71	
lucht	1,62	1,57
koolzuur	1,64	

voor deze materialen berekend. De resulterende waarden van b (onzekerheid circa 0,05) zijn vermeld in tabel 3.2.1. In deze tabel zijn tevens de b -waarden van Bishop uit tabel 2.4.1 opgenomen. Binnen de aangegeven foutengrenzen is de overeenstemming goed. Hierbij moet nog vermeld worden dat de gegevens van Whaling voor tritonen in feite afgeleid zijn uit metingen aan protonen, deuteronen en α -deeltjes. De conclusie uit de tabel is dat men voor de exponent b van de dracht-energiebetrekkingen in het energiegebied van interesse met een waar-

de tussen 1,4 en 1,8 rekening moet houden. Op het belang van de waarde van b voor de berekening van de IWD zal in sectie 3.2.3 nader worden ingegaan.

Tot nu toe werden bij de behandeling van de dracht bijna uitsluitend materialen, bestaande uit één atoomsoort in beschouwing genomen. Indien men te maken heeft met mengsels of verbindingen, is het voor de berekening van de dracht noodzakelijk het "remvermogen" ("stopping power") te gebruiken. Het remvermogen wordt hier gedefinieerd als:

$$S = \frac{A}{R} \quad (3.2.6)$$

waarin: S (integraal) remvermogen (cm^2/mol);

A atoomgewicht (g/mol);

R totale dracht (g/cm^2).

De dracht in meeratomige materialen wordt nu gegeven door lineaire additiviteit van de remvermogens van de constituerende atoomsoorten volgens de vergelijking:

$$R = \frac{\text{totaal gewicht}}{\text{totaal remvermogen}} = \frac{\sum y_i A_i}{\sum y_i S_i} \quad (3.2.7)$$

waarin: y_i aantal molen van atoomsoort i in een bepaalde gewichtshoeveelheid van het meeratomige materiaal.

Zoals later zal blijken is het van belang, naast een totale dracht, ook een differentiële dracht tussen energiegrenzen E_h en E_k te gebruiken. In analogie met vergelijking 3.2.6 kan men daaruit een differentieel remvermogen

$$S(E_h, E_k) = \frac{A}{\Delta R(E_h, E_k)} \quad (3.2.8)$$

afleiden, waarvoor eveneens een lineaire additiviteit geldt.

De bijdrage van een gegeven atoomsoort aan het remvermogen van meeratomige materialen is slechts bij benadering constant. In feite hangt ze af van factoren, die de gemiddelde ionisatiepotentiaal beïnvloeden. De dichtheid van het medium en de chemische vorm, waarin de atomen voorkomen hebben een effect op de energieniveaus van de buitenste elektronen. Deze effecten zullen dus het sterkst merkbaar moeten zijn bij de lichte elementen. Daar het remvermogen logaritmisch afhangt van de gemiddelde ionisatiepotentiaal (zie vergelijking 3.2.2), zullen slechts gegevens van grote precisie een eventueel effect op het remvermogen aan het licht kunnen brengen.

Het effect van de dichtheid van het absorberende medium en van de chemische binding is door een groot aantal auteurs onderzocht. De informatie, die aan veel van dit werk ontleend kan worden, is tegenstrijdig en het is moeilijk

een conclusie te trekken uit de resultaten, die zowel integrale als differentiële remvermogens omvatten, gemeten in verschillende energiegebieden en voor diverse deeltjes.

De eerste metingen van het effect van de dichtheid op het remvermogen waren van Michl [61] en Philipp [62]. Hun metingen en die van Appleyard [63] toonden aan dat het remvermogen van vloeistoffen 3 tot 20% groter was dan men verwachtte uit de som van de remvermogens van de afzonderlijke atoomsoorten in de gasfase. Voor water bedroegen de afwijkingen ongeveer 15%. De Carvalho en Yogoda [64, 65], Wilkins [66] en Ellis en medewerkers [67] maten drachten, die duiden op een afwezigheid van een dergelijke afwijking. Daarentegen vonden Palmer en Simons [68] dat het remvermogen in de vloeistoffase beduidend kleiner was dan in de dampfase. Gezien het feit dat de gerapporteerde verschillen resulteren uit de vergelijking van resultaten van niet-identieke meettechnieken voor de diverse aggregatietoestanden, is de betrouwbaarheid van het gepubliceerde effect van de dichtheid op het remvermogen zeer aanvechtbaar.

Voor het geval van de tritonenactivering is een eventuele invloed van de dichtheid van ondergeschikt belang. Bij de zuurstofanalyse kunnen namelijk slechts monsters in vloeibare en vaste toestand worden betrokken. Wel dient men bij het ontlenen van gegevens aan de literatuur met een eventueel (klein) dichtheidseffect rekening te houden.

De invloed van de chemische binding op het remvermogen van een atoomsoort is door een aantal auteurs onderzocht. Thompson [69] toonde aan dat het effect van de chemische binding op het remvermogen van H, C, N, O en Cl in de vloeistoffase voor protonen bij 300 MeV 1 tot 3% bedraagt. De daaruit resulterende afwijking van de additiviteitsregel (vergelijking 3.2.7) is echter kleiner dan 1%. Voor differentiële remvermogens bij lagere energieën — in orde van grootte meer vergelijkbaar met de energie van tritonen — zijn metingen verricht door o.a. Reynolds e.a. [70], Riezler en Rudloff [71], Riezler en Schepers [72] en Palmer [73]. Het merendeel van hun experimenten voor CO, CO₂, NO, N₂O, NO₂, NH₃, H₂O en verschillende koolwaterstoffen vertoont binnen de experimentele fout (2–3%) geen afwijking van de additiviteitsregel. De door de diverse auteurs gerapporteerde afwijkingen van en overeenstemmingen met de additiviteitsregel zijn onderling echter niet consistent. Een enkele maal blijkt een geconstateerde afwijking na verbetering van de techniek van meting niet meer op te treden [71, 72].

Bij energieën van enkele honderden keV's begint het effect van de chemische binding op het differentiële remvermogen zich duidelijk te manifesteren [70]. Dit energiegebied is voor de tritonenactivering echter niet van interesse.

Een overzicht over integrale remvermogens van H, C, N en O bevattende verbindingen voor 5,3–8,8 MeV α -deeltjes wordt gegeven door Gray [74]. Daaruit blijkt dat de afwijkingen van de additiviteitsregel, afgezien van een

aantal gevallen, die een hernieuwd onderzoek vereisen, niet groter zijn dan de experimentele fout en meestal 2% bedragen. Aniansson [75] mat een verschil van 2,8% tussen het integrale remvermogen van een aromatische en een alifatische CH-groep voor 5,3 MeV α -deeltjes.

De bovenstaande gegevens kunnen nu als uitgangspunt dienen voor een schatting van de grootte van het effect van de chemische binding op de nauwkeurigheid bij de tritonenactivering, namelijk als men de dracht voor een gegeven medium berekent uit de remvermogens van de afzonderlijke atoomsoorten. Het feit in aanmerking nemende dat van de tritonenbaan slechts het gedeelte tussen 2,7 en 1 MeV van belang is voor de activering, laat zich een maximale fout in dat gedeelte van de dracht van circa 1,5% schatten.

Een andere factor, die het remvermogen kan beïnvloeden, is de kristalstructuur van het absorberend materiaal. Dit werd aangetoond door een aantal metingen aan dunne monokristallijne folies [76, 77]: indien op deze folies protonen worden geschoten, blijkt de dracht langs enkele kristallografische assen aanzienlijk groter te zijn dan de dracht in een willekeurige richting op het materiaal. Dit effect wordt in de literatuur aangeduid met "kanaalverlies" ("channeling"). Men zou kunnen menen dat polykristallijne materialen met een willekeurige verdeling van microkristallen dit effect niet zullen vertonen. In sommige gevallen kan echter de afmeting van een microkristal van dezelfde orde van grootte zijn als de dracht van de tritonen. Bovendien bestaat de mogelijkheid dat monsters een zekere textuur vertonen tengevolge van hun bereiding, zoals dat b.v. optreedt bij opdampen en walsen. Door de omstandigheid dat bij de tritonenactivering sprake is van een aantal isotrope tritonenbronnen, zal kanaalverlies bij enkelkristallen en bij polykristallijn materiaal met textuur geen merkbare invloed hebben op de totale activering.

In onze beschouwingen over de dracht werd tot nu toe steeds de absolute waarde van de dracht bedoeld. In de volgende sectie (3.2.3) zal blijken dat men met relatieve waarden voor de berekeningen kan volstaan. In het vervolg zullen daarom steeds de drachten relatief ten opzichte van een referentiemateriaal uitgedrukt worden. Hiervoor wordt aluminium, en in een enkel geval ook koolstof, gekozen.

3.2.3. Gemiddelde werkzame doorsnede

Om een nader inzicht te verkrijgen in de grootte van de variatie in $\bar{\sigma}$ voor de reactie $^{16}\text{O}(t, n)^{18}\text{F}$ in verschillende materialen, werd door ons de gemiddelde werkzame doorsnede

$$\bar{\sigma} = \frac{IWD}{R} \quad (3.2.9)$$

voor het achttal materialen van Bishop uitgerekend*. De berekening geschiedde met behulp van de in sectie 2.4.3 gegeven methodiek voor zowel het homogene als het heterogene mengsysteem. In het model, aangegeven in figuur 2.4.2, werden genomen: $d_L = 6,8 \text{ mg/cm}^2$, $d_A = 0 \text{ mg/cm}^2$ en $d_V = 20,0 \text{ mg/cm}^2$ (d_L en d_V beide oneindig dik voor tritonen).

Voor de lithiumhoudende laag zijn uiteraard de waarden voor de constanten in de dracht-energiebetrekking

$$R_L = a_L E^{b_L} + c_L \quad (R \text{ in } \text{mg/cm}^2, E \text{ in keV}) \quad (2.4.2)$$

nodig. In verband met de latere praktische toepassing van de tritonenactivering werd voor de lithiumhoudende laag een mengsel van lithiumfluoride en polystyreen genomen. Daar voor dit mengsel de constanten in de dracht-energiebetrekking niet bekend waren, diende een schatting gemaakt te worden. Gezien het grote aandeel van de lichte elementen in dit mengsel bleek een waarde $b_L = 1,65$ gerechtvaardigd (vergelijk tabel 3.2.1). Later zal overigens blijken dat een variatie in de waarde van b_L slechts een geringe invloed heeft op het eindresultaat. Op basis van de gegevens, die in sectie 3.2.8 zullen worden vermeld, liet zich verder voor de lithiumhoudende laag een relatieve dracht (d.w.z. ten opzichte van die in aluminium) van 0,7 berekenen. Hiermee correspondeert bij $b_L = 1,65$ een waarde $a_L = 1,41 \times 10^{-5}$. De waarde van c_L behoeft niet bekend te zijn, daar deze bij de berekeningen direct al geëlimineerd wordt (zie vergelijking 2.4.3).

Voor de zuurstofhoudende trefplaat werden achtereenvolgens de dracht-energiebetrekkingen uit tabel 2.4.1 gebruikt. De berekeningen geschieden zowel met ééndelige als met tweedelige dracht-energiebetrekkingen.

Het gebruik van ééndelige betrekkingen in plaats van tweedelige bleek te resulteren in een gemiddelde onderlinge afwijking van 0,1 % voor het homogene mengsysteem en 0,4 % voor het heterogene mengsysteem. Hieruit volgt dat men in de praktijk voor de berekening van de IWD inderdaad met ééndelige betrekkingen kan volstaan.

De met ééndelige betrekkingen berekende waarden voor de IWD en $\bar{\sigma}$ alsmede die van R zijn, relatief ten opzichte van die voor aluminium, weergegeven in tabel 3.2.2. De resultaten tonen aan dat men bij toepassing van vergelijking 3.2.9 met een grote variatie in $\bar{\sigma}$ over verschillende materialen rekening moet houden. Voor deze variaties zijn, zoals zich uit de vergelijkingen 2.4.11 t/m 2.4.15 en 3.2.9 laat afleiden, zowel de waarden van a en b als die van c uit de gebruikte betrekkingen verantwoordelijk.

Indien we in dit verband nogmaals figuur 3.2.1 beschouwen, dan blijkt de IWD, d.w.z. het gearceerde oppervlak onder de curve $\sigma = f(x)$, voor waarden

* Aangezien de gegevens van Whaling slechts een beperkte nauwkeurigheid bezitten, zijn de dracht-energiebetrekkingen, die hieruit kunnen worden afgeleid, niet bij de berekeningen betrokken.

van x groter dan $0,75 R$ nauwelijks meer toe te nemen met x . Dit betekent dat het resterende stuk van R , waar multiple opname en afgifte van elektronen en afremming door elastische kernverstrooiing van betekenis zijn, de waarde van

Tabel 3.2.2

De verhouding $\bar{\sigma}_i/\bar{\sigma}_{Al}$ voor homogene en heterogene mengsystemen

type materiaal	R_i/R_{Al}	homogeen mengsysteem		heterogeen mengsysteem	
		IWD_i/IWD_{Al}	$\bar{\sigma}_i/\bar{\sigma}_{Al}$	IWD_i/IWD_{Al}	$\bar{\sigma}_i/\bar{\sigma}_{Al}$
xenon	1,960	1,945	0,993	1,930	0,985
krypton	1,856	1,857	1,000	1,875	1,010
nikkel	1,483	1,415	0,954	1,418	0,957
argon	1,135	1,225	1,079	1,213	1,069
aluminium	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
lucht	0,712	0,767	1,076	0,759	1,065
stikstof	0,768	0,842	1,096	0,831	1,081
polystyreen	0,591	0,639	1,081	0,620	1,049
gemiddelde standaard- deviatie			1,035 0,054		1,027 0,045

de IWD niet meer beïnvloeden kan. Wordt echter $\bar{\sigma}$ uit de IWD berekend volgens $IWD = \bar{\sigma} R$, dan heeft het reststuk van R wel rechtstreeks invloed op de waarde van $\bar{\sigma}$. Deze overweging leidde ertoe de IWD op een — wat betreft activering — meer relevant stuk van de tritonenbaan te betrekken. Dit stuk, dat in het vervolg aangeduid zal worden door de term “differentiële dracht”, werd gedefinieerd als:

$$\Delta R = R(E_h) - R(E_k) \quad (3.2.10)$$

waarin de energieën E_h en E_k variabel zijn, met dien verstande dat $2,74 \text{ MeV} \ll E_h \ll E_k \ll 0 \text{ MeV}$. Gebaseerd op de differentiële dracht liet zich nu definiëren:

$$\sigma^* = \frac{IWD}{\Delta R/(E_h - E_k)} \quad (3.2.11)$$

waarin: σ^* gereduceerde werkzame doorsnede ($\text{cm}^2\text{-eV}$).

Het is interessant, de variaties in σ^* te analyseren voor differentiële drachten over verschillende energietrajecten. Voor het achttal materialen van Bishop werd, identiek aan de berekeningen voor $\bar{\sigma}$, de standaard-deviatie in σ^* als functie van E_h en E_k berekend. Figuur 3.2.3 toont de standaard-deviatie in σ^* voor een gegeven waarde van E_h bij een variabele waarde van E_k . Uit dergelijke grafieken werden de figuren 3.2.4a (voor het homogene mengsysteem) en 3.2.4b

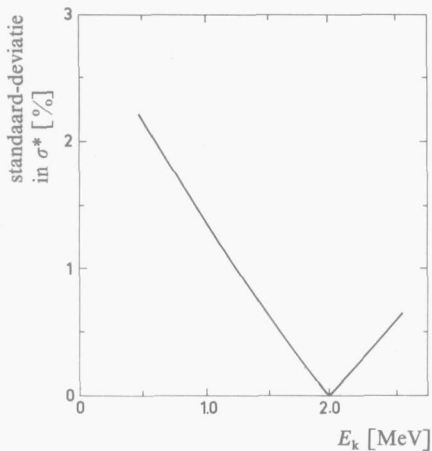


Fig. 3.2.3. Standaard-deviatie in σ^* voor het homogene mengstelsel bij variabele E_k en constante $E_h (=2,6$ MeV).

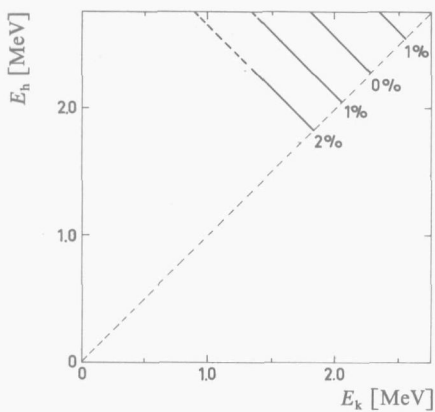


Fig. 3.2.4a. Lijnen van constante standaard-deviatie in σ^* voor het homogene mengstelsel als functie van E_h en E_k .

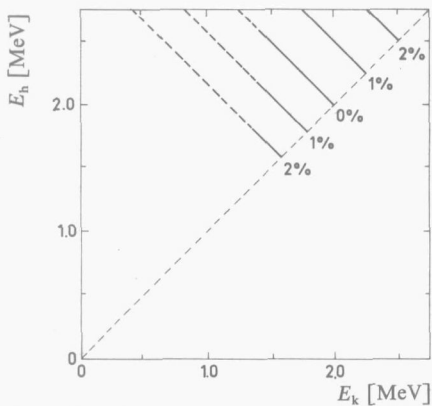


Fig. 3.2.4b. Lijnen van constante standaard-deviatie in σ^* voor het heterogene mengstelsel als functie van E_h en E_k .

(voor het heterogene mengsysteem) afgeleid. De combinaties van E_h en E_k , waarbij dezelfde standaard-deviatie gevonden werd, blijken aan een lineair verband te voldoen. Onder een energie van 1,4 MeV zijn de lijnen gestippeld; bij sommige materialen is dit namelijk de overgangsenegie E_{ov} , waarbij eigenlijk op het laagenergetische gedeelte van de dracht-energiebetrekking overgeschakeld zou moeten worden (zie sectie 2.4.2).

De figuren tonen aan dat er zowel voor homogene als voor heterogene mengsystemen differentiële drachten te berekenen zijn, waarvoor σ^* nagenoeg geheel onafhankelijk is van het type materiaal. Het mathematische verband tussen de bij de differentiële drachten behorende waarden van E_h en E_k , die aanleiding geven tot een standaard-deviatie nul (d.w.z. $\leq 0,1\%$) in σ^* , wordt in tabel 3.2.3 gegeven.

Zoals te verwachten was, is het verband tussen E_h en E_k voor standaard-deviatie nul in σ^* voor het homogene mengsysteem verschillend van die voor het heterogene mengsysteem. Dit kan slechts veroorzaakt worden door verschillen in energiespectra van de tritonen op het moment van het eerste contact

Tabel 3.2.3

Verband tussen E_h en E_k , waarvoor de standaard-deviatie in σ^* nul (d.w.z. $\leq 0,1\%$) is

mengsysteem	$E_h = f(E_k)$ in MeV	E_h, E_k in MeV als $E_h = E_k$
homogeen	$E_h = -1,00 E_k + 4,56$	2,28
heterogeen	$E_h = -0,97 E_k + 3,96$	2,00

met het zuurstofhoudende monster. Wat betreft het heterogene mengsysteem dient men nog te bedenken dat de energiespectra van de tritonen, en dus ook het daarmee samenhangende verband tussen E_h en E_k , nog afhankelijk zijn van de waarde van b_L voor de lithiumhoudende laag. Dat b_L slechts van geringe invloed op het verband tussen E_h en E_k zal zijn, laat zich als volgt demonstreren: bij een overgang van het heterogene mengsysteem naar het homogene, hetgeen een zeer sterke verandering in energiespectrum van de tritonen impliceert, blijkt in figuur 3.2.4b de lijn voor een standaard-deviatie van 0% ongeveer te corresponderen met de lijn voor een standaard-deviatie van 1% in figuur 3.2.4a. In werkelijkheid zullen veranderingen in energiespectra tengevolge van verschillende waarden van b_L veel minder ingrijpend zijn, zoals figuur 3.1.2 aantoont.

Verder laten de figuren 3.2.4a en 3.2.4b zien dat ook kleine stukjes van de tritonenbaan representatief kunnen zijn voor de IWD. De snijpunten van de lijnen voor bepaalde standaard-deviaties met de lijn $E_h = E_k$ indiceren dat de factor $\Delta R/(E_h - E_k)$ in het algemeen vervangen kan worden door het differen-

tiaalquotiënt $-(dE/dx)^{-1}$. Het snijpunt van de lijn $E_h = E_k$ met de lijn voor een standaard-deviatie van 0% geeft aan dat er ook voor dat geval sprake is van een σ^* , die nagenoeg geheel onafhankelijk is van het type materiaal. De energie, waarbij dit geldt, kan worden afgeleid uit de in tabel 3.2.3 gegeven betrekkingen door $E_h = E_k$ te stellen.

In de nieuwe vorm geldt:

$$\sigma^* = \frac{IWD}{-(dE/dx)^{-1}} \quad (3.2.12)$$

Met behulp van de reeds eerder genoemde remdoorsnede

$$\varepsilon(E) = -\frac{1}{N} \frac{dE}{dx} = -\frac{\rho}{N} \frac{dE}{dx} \quad (3.2.4)$$

en de veronderstelling van een constante waarde van σ^* voor alle materialen laat de IWD voor een materiaal i zich, relatief ten opzichte van aluminium, herleiden tot:

$$\begin{aligned} \frac{IWD_i}{IWD_{Al}} &= \frac{\sigma_i^* (dE/dx)_i^{-1}}{\sigma_{Al}^* (dE/dx)_{Al}^{-1}} = \frac{(dE/dx)_i^{-1}}{(dE/dx)_{Al}^{-1}} = \\ &= \frac{\rho_i / (\varepsilon_i N_i)}{\rho_{Al} / (\varepsilon_{Al} N_{Al})} = \frac{A_i / (\varepsilon_i N_{Av})}{A_{Al} / (\varepsilon_{Al} N_{Av})} = \frac{\varepsilon_{Al} A_i}{\varepsilon_i A_{Al}} \end{aligned} \quad (3.2.13)$$

De term $(\varepsilon_{Al} A_i) / (\varepsilon_i A_{Al})$ kan dan beschouwd worden als een soort differentiële dracht relatief ten opzichte van die in aluminium.

Ook hier is het interessant na te gaan welke van de drie constanten in de dracht-energiebetrekking bepalend is (of zijn) voor de grootte van en de variatie in σ^* . Bij nadere beschouwing blijkt alleen de exponent b daarvoor in aanmerking te komen. De waarde van σ^* , en dus ook de variatie daarin, is namelijk onafhankelijk van de constanten a en c . Immers, zowel bij de berekening van de IWD (vergelijkingen 2.4.15 en 2.4.13) als bij de berekening van de differentiële dracht (vergelijking 3.2.10) wordt de constante c geëlimineerd. Verder blijkt uit de vergelijkingen dat IWD en ΔR recht evenredig zijn met a ; door deling van ΔR op IWD in vergelijking 3.2.11 heeft a dan geen invloed meer op σ^* .

De mate waarin de waarde van de exponent b de grootte van de IWD beïnvloedt, laat zich als volgt demonstreren. Uitgaande van de dracht-energiebetrekking voor aluminium werd een aantal betrekkingen van de vorm

$$R_i = a_i E^{b_i} + 0,51 \quad (R_i \text{ in mg/cm}^2, E \text{ in keV}) \quad (3.2.14)$$

in beschouwing genomen. De waarden van a_i en b_i in deze betrekkingen zijn variabel gekozen, met dien verstande dat de totale dracht (voor $E_i = 2,736 \text{ MeV}$) steeds gelijk is aan die in aluminium, namelijk $9,99 \text{ mg/cm}^2$. Voor een aantal

van de zo verkregen waarden van b_i werd vervolgens de IWD berekend. Bij deze berekeningen werd voor b_i een ruimere marge ($1,20 \leq b_i \leq 1,85$) aangehouden dan in tabel 3.2.1 opgegeven wordt ($1,42 \leq b_i \leq 1,82$). Tabel 3.2.4 geeft de resultaten weer van de berekeningen, die relatief ten opzichte van aluminium ($b_{Al} = 1,49$) voor zowel het homogene als het heterogene mengsysteem werden gemaakt. De tabel bevestigt dat de waarde van b_i voor de trefplaat inderdaad invloed heeft op de grootte van de IWD en dus op de mate van constantheid van σ^* . Ook hier zal bij het heterogene mengsysteem het energiespectrum van de tritonen invloed uitoefenen op de waarde van de IWD. De daaruit resulterende verandering in de verhouding $(IWD_i/IWD_{Al})_{he}$ kan echter nooit groot zijn als

Tabel 3.2.4

Invloed van de exponent b_i van de trefplaat op de grootte van de IWD voor het heterogeen en homogeen mengsysteem bij een gelijkblijvende totale dracht in de trefplaat.

constanten in de dracht-energiebetrekking voor de trefplaat		heterogeen mengsysteem	homogeen mengsysteem	
b_i	a_i	$(IWD_i/IWD_{Al})_{he}$	$(IWD_i/IWD_{Al})_{ho}$	$\frac{(IWD_i/IWD_{Al})_{he}}{(IWD_i/IWD_{Al})_{ho}}$
1,20	$7,117 \times 10^{-4}$	0,884	0,850	1,040
1,25	$4,791 \times 10^{-4}$	0,905	0,877	1,033
1,30	$3,225 \times 10^{-4}$	0,927	0,903	1,026
1,35	$2,171 \times 10^{-4}$	0,947	0,929	1,019
1,40	$1,462 \times 10^{-4}$	0,967	0,955	1,012
1,45	$9,840 \times 10^{-5}$	0,986	0,980	1,005
1,50	$6,624 \times 10^{-5}$	1,004	1,005	0,999
1,55	$4,459 \times 10^{-5}$	1,021	1,029	0,992
1,60	$3,002 \times 10^{-5}$	1,038	1,053	0,985
1,65	$2,021 \times 10^{-5}$	1,054	1,076	0,979
1,70	$1,361 \times 10^{-5}$	1,069	1,099	0,973
1,75	$9,160 \times 10^{-6}$	1,084	1,122	0,966
1,80	$6,166 \times 10^{-6}$	1,098	1,144	0,960
1,85	$4,151 \times 10^{-6}$	1,112	1,166	0,954

men bedenkt dat een overgang van het heterogene naar het homogene mengsysteem aanleiding geeft tot een verandering van maximaal enkele procenten, zoals blijkt uit de laatste kolom van tabel 3.2.4.

Wat het zuurstofhoudende monster betreft, werd aan de hand van de door Bishop gemeten materialen aangetoond, dat men door het kiezen van een geschikte waarde van de differentiële dracht of remdoorsnede de invloed van de exponent b_i kan elimineren. Gezien het feit dat de materialen van Bishop een ruim traject van waarden voor b_i beslaan ($1,42 \leq b_i \leq 1,72$), kan deze wetmatigheid ook voor andere materialen ($1,42 \leq b_i \leq 1,82$, zie tabel 3.2.1) worden aanvaard.

Het gebruik van de differentiële dracht ΔR , het differentieel remvermogen S en de remdoorsnede ε heeft nog een bijkomend voordeel. De invoering van deze grootheden opent namelijk de mogelijkheid tot een breder gebruik van diverse literatuurgegevens voor de berekening van de IWD. In het vervolg zullen we onder differentiële dracht, differentieel remvermogen en remdoorsneden die stukken, respectievelijk waarden, verstaan, waarvoor σ^* onafhankelijk is van het type materiaal.

In deze studie zullen de termen ΔR en S meestal gebruikt worden zonder een verdere specificatie van het daarbijbehorende energiepaar (E_h, E_k). In dergelijke gevallen mag men ΔR en S betrekken op elk willekeurig energiepaar of op elke combinatie van paren, mits deze energieparen voldoen aan één van de in tabel 3.2.3 genoemde vergelijkingen.

3.2.4. *Overzicht van literatuurgegevens betreffende differentiële drachten, differentiële remvermogens en remdoorsneden*

Voor het energiegebied van interesse zijn voor tritonen betrekkelijk weinig gegevens voorhanden betreffende dracht-energiebetrekkingen en remdoorsneden. Men kan echter gebruik maken van gegevens voor andere deeltjes, zoals protonen, deutronen en α -deeltjes, waarbij sprake is van de volgende betrekkingen [50, 78]:

$$\Delta R_t(E_h, E_k) = 3 \quad \Delta R_p(0,333 E_h, 0,333 E_k) \quad (3.2.15)$$

$$= 1,5 \quad \Delta R_d(0,667 E_h, 0,667 E_k) \quad (3.2.16)$$

$$= 3 \quad \Delta R_\alpha(1,333 E_h, 1,333 E_k) \quad (3.2.17)$$

$$\varepsilon_t(E) = \varepsilon_p(0,333 E) \quad (3.2.18)$$

$$= \varepsilon_d(0,667 E) \quad (3.2.19)$$

$$= 0,25 \varepsilon_\alpha(1,333 E) \quad (3.2.20)$$

De vergelijkingen 3.2.17 en 3.2.20 gelden slechts als $1,333 E_k$ respectievelijk $1,333 E$, groter is dan 2 MeV. Onder deze energie neemt tengevolge van multiple opname en afgifte van elektronen de effectieve lading van het α -deeltje bij dalende energie af.

Voor meting van energieverliezen werden door de diverse auteurs verschillende meetopstellingen gebruikt. Tot de meest toegepaste methoden van energiebepaling behoren: meting via elektrostatische en magnetische afbuiging, meting van sporen in fotografische emulsies en meting met behulp van halfgeleider- en scintillatiedetectoren.

Bij de vergelijking van waarden uit de literatuur zullen systematische fouten, inherent aan de gebruikte meetopstellingen van de diverse auteurs, van invloed

kunnen blijken. Om de invloed daarvan zoveel mogelijk uit te schakelen, werd de literatuur slechts in beschouwing genomen voor zover ze ook metingen geeft aan materialen, die bij het onderzoek van de tritonenactivering als referentie worden gebruikt. De terzijde gelaten literatuurbronnen hebben veelal betrekking op (edel)gassen, waarvoor overigens in het kader van dit onderzoek minder interesse is.

Een bron van onnauwkeurigheid levert de presentatie van de gegevens in de literatuur, die vaak van een grafische vorm gebruikt maakt. Als gevolg daarvan ontstaan fouten, met name bij kleine differentiële drachten.

Berekende gegevens

Zoals in sectie 3.2.2 uiteengezet werd, zijn berekeningen van differentiële drachten in het energiegebied van interesse volgens het model van Bethe (met inbegrip van zekere correcties) beperkt betrouwbaar. Desondanks werden berekende waarden uit de literatuur in beschouwing genomen, namelijk om via toetsing aan experimentele waarden een indruk van hun betrouwbaarheid te verkrijgen.

In de meeste tabellen is de laagste opgegeven begin-energie groter dan die welke overeenkomt met 2,74 MeV voor tritonen. Williamson en medewerkers [49] geven drachten voor tritonen met begin-energieën groter dan 0,05 MeV als mede remdoorsneden. Bij de samenstelling van de tabellen werd een gemodificeerde versie van de formule van Bethe gebruikt. Volgens de auteurs zouden de berekende waarden voor energieën kleiner dan 3 MeV en voor materialen met Z groter dan 50 maximaal 10% van experimentele waarden mogen afwijken.

Experimentele gegevens

De beschikbare gegevens over experimentele remdoorsneden van vóór 1958 zijn door Whaling [60] onderling getoetst en samengevat. Deze gegevens, die betrekking hebben op protonen, deutronen en α -deeltjes, werden grafisch als functie van de energie tussen 0,01 en 10 MeV gepresenteerd. Op basis van deze experimentele remdoorsneden berekende Whaling verder de dracht van protonen in enkele materialen.

Een aantal experimentele waarden uit de literatuur werd door Whaling niet of slechts ten dele in zijn overzicht opgenomen wegens een te grote discrepantie met andere experimentele gegevens. Deze gegevens zullen hier eveneens ter zijde gelaten worden. Een uitzondering zij gemaakt voor de metingen van Kahn [79], waarmee de discrepantie, die tussen de metingen van diverse auteurs mogelijk is, kan worden geïllustreerd.

Tot de metingen van na 1958, die voor de berekening van de IWD relevant zijn, behoren de reeds eerder genoemde van Bishop [50] voor tritonen en die van Porat en Ramatavaram [80] en Palmer [73] voor α -deeltjes.

Een aantal gegevens, ontleend aan de hier besproken literatuur, zal in sectie 3.2.8. ter sprake komen bij de discussie van metingen, die in het kader van het onderzoek van de tritonenactivering werden verricht.

3.2.5. *Gebruik van de tritonenactivering voor de bepaling van differentiële drachten en differentiële remvermogens*

Naast de in de literatuur beschreven methoden ter bepaling van differentiële drachten en daaruit af te leiden remvermogens zou men ook gebruik kunnen maken van de tritonenactivering. Dit heeft het voordeel dat ze ontleend worden aan hetzelfde systeem waarin ze later worden toegepast. Als mogelijke uitvoeringsvormen voor een op de tritonenactivering berustende bepaling komen in aanmerking:

a Homogene vaste of vloeibare lithium- en zuurstofhoudende mengsels voor metingen van differentiële drachten, die toepasbaar zijn op de activering in homogene mengsystemen.

b Sandwichsystemen, bestaande uit een lithiumhoudende laag en een zuurstofhoudende laag, met behulp waarvan de differentiële dracht in heterogene mengsystemen gemeten kan worden. Bij het gebruik van het sandwichsysteem laten zich drie mogelijkheden onderscheiden:

- b(i) Variatie in de samenstelling van de zuurstofhoudende laag bij een constante samenstelling van de lithiumhoudende laag.
- b(ii) Variatie in de samenstelling van de lithiumhoudende laag bij een constante samenstelling van de zuurstofhoudende laag.
- b(iii) Constante samenstelling zowel voor de lithiumhoudende laag als voor de zuurstofhoudende laag. Tussen beide lagen worden folies van diverse materialen geplaatst.

In de onder a, b(i) en b(ii) genoemde gevallen meet men de fluor-18 activiteit als functie van de samenstelling van respectievelijk het mengsel, de zuurstofhoudende laag en de lithiumhoudende laag. Met behulp van een mathematische bewerking kan men via de differentiële dracht in deze meeratomige media de differentiële dracht in (c.q. het differentieel remvermogen van) een materiaal bestaande uit één atoomsoort berekenen. Daarbij moet dan één van de in het medium aanwezige atoomsoorten (b.v. koolstof of aluminium) als referentie fungeren. Bij methode b(iii) wordt met folies van een standaardmateriaal (b.v. aluminium) een soort absorptiecurve, gemeten aan de fluor-18 activiteit van de trefplaat, opgenomen. In feite geeft deze absorptiecurve niet de vermindering in het aantal tritonen (Φ_1) op een zekere indringdiepte, doch het resterend activerend vermogen van de doorgelaten tritonen, d.w.z. het produkt $\Phi_1 IWD_{he}$.

Dit resterend activerend vermogen, in het vervolg afgekort tot RAV, wordt nu gedefinieerd als:

$$\text{RAV}(x) = \frac{(\Phi_t \text{IWD}_{\text{he}})_x}{(\Phi_t \text{IWD}_{\text{he}})_0} \quad (3.2.21)$$

Via vergelijking van de dikten van folies van andere materialen met die van het standaardmateriaal, welke tot dezelfde RAV-waarden leiden, resulteren differentiële drachten relatief ten opzichte van die in het standaardmateriaal.

Ten aanzien van methoden b(ii) en b(iii) dient nog het volgende opgemerkt te worden. Bij beide technieken wordt de differentiële dracht verkregen via variaties in de samenstelling van een andere laag dan de zuurstofhoudende, waarin later de zo verkregen waarden toegepast moeten worden. Met behulp van de berekeningsmethodiek uit sectie 2.4.3 kan nu nagegaan worden tot welke fout deze werkwijze aanleiding geeft. De controle hierbij berust op een vergelijking van de waarde van de IWD, die betrekking heeft op de meetopstelling met die, welke betrekking heeft op de praktische uitvoering van de zuurstofanalyse (constante b_L , variabele b_V zoals bij methode b(i)).

Indien bij methode b(ii) (variabele b_L , constante b_V) een fout optreedt, dan zal deze — zoals we gezien hebben — grotendeels veroorzaakt worden door de waarde van b in de dracht-energiebetrekking. Bij methode b(ii) kan dus volstaan worden met het gebruik van enkele betrekkingen met (sterk) uiteenlopende waarden van b , ontleend aan tabel 3.2.4.

$$\left. \begin{aligned} R_L &= a_L E^{b_L} + c_L = a_i E^{b_i} + 0,51 \\ R_V &= a_V E^{b_V} + c_V = a_i E^{b_i} + 0,51 \end{aligned} \right\} (R_L, R_V \text{ in mg/cm}^2, E \text{ in keV}).$$

De resultaten van de berekeningen zijn, relatief ten opzichte van die voor aluminium, gegeven in tabel 3.2.5.

Uit de tabel blijkt dat men een fout van enkele procenten kan verwachten

Tabel 3.2.5

Afwijking tussen de volgens methode b(ii) gemeten waarden en de werkelijke waarden van de differentiële dracht.

b_i	$(\text{IWD}_i / \text{IWD}_{\text{Al}})_{\text{he}}$	
	volgens methode b(ii) ($b_L = b_i; b_V = 1,49$)	volgens methode b(i) ($b_L = 1,49; b_V = b_i$)
1,25	0,972	
1,40	0,989	
1,49	1,000	
1,55	1,006	
1,70	1,023	
1,85	1,047	

indien de volgens methode b(ii) gemeten waarden voor de differentiële dracht worden toegepast in heterogene mengsystemen. Merkwaardigerwijs is methode b(ii) meer geschikt als meettechniek voor differentiële drachten in homogene mengsystemen. Dit blijkt namelijk als de in tabel 3.2.5 vermelde grootheden worden vermenigvuldigd met die in de laatste kolom van tabel 3.2.4, waarbij steeds waarden ontstaan, die vallen binnen een interval van $1,000 \pm 0,005$.

Ook voor methode b(iii) werd een mathematische controle uitgevoerd. Deze geschiedde door voor verschillende absorberende materialen (b_A variërend) dikten te berekenen, die steeds aanleiding gaven tot een identieke RAV-waarde en deze dikten te vergelijken met de IWD-waarden als deze absorberende materialen gebruikt zouden worden als trefplaat in het heterogene mengsysteem. Daartoe werden eerst de IWD-waarden berekend, die betrekking hebben op de meetopstelling (constante b_L , constante b_V , variabele b_A en een wisselende dikte d_A). Hieruit kon voor diverse RAV-waarden de dikte $(d_A)_i$ van een materiaal i in een equivalente aluminiumdikte $(d_A)_{Al}$ worden uitgedrukt. Daarna volgde vergelijking van deze equivalente verhoudingen met de IWD-waarden, die betrekking hebben op de praktische uitvoering van de zuurstof-analyse in het heterogene mengsysteem (constante b_L , variabele b_V).

In tegenstelling tot de controle voor methode b(ii) zijn hier ééndelige dracht-energiebetrekkingen minder adequaat. Immers, bij toenemende dikten van de laag absorberend materiaal daalt de energie van de doorgelaten tritonen, en bijgevolg gaat het laag-energetische gedeelte van de dracht-energiebetrekking een sterkere invloed uitoefenen. Hierdoor is b_A niet langer de enige bepalende factor, doch zijn ook a_A , $a_{A'}$, $b_{A'}$ en E_{ov} van invloed. Derhalve werd hier voor de tussenlaag geen gebruik gemaakt van de (theoretische) betrekkingen uit tabel 3.2.4, doch van de (praktische) betrekkingen van Bishop:

$$\left. \begin{aligned} R_A &= a_A E^{b_A} + c_A \quad (E > E_{ov}) \\ R_{A'} &= a_{A'} E^{b_{A'}} + c_{A'} \quad (E \leq E_{ov}) \end{aligned} \right\} (R_A, R_{A'} \text{ in mg/cm}^2, E \text{ in keV}),$$

zie voor constanten tabel 2.4.1.

Aangezien bij de later te bespreken experimenten (sectie 3.2.7) Mylar (polyetheentereftalaat) werd gebruikt, moest bij de berekening hiermee al rekening gehouden worden. Voor Mylar was echter geen dracht-energiebetrekking bekend. Gezien het grote aandeel van de lichte elementen in Mylar leek een waarde $b_V = 1,65$ gerechtvaardigd (zie tabel 3.2.1). De waarden voor b_V , c_V , $c_{V'}$ en E_{ov} werden gelijk aan die voor polystyreen gekozen. De relatieve (d.w.z. ten opzichte van die in aluminium) differentiële dracht bleek 0,70 te bedragen (zie tabel 3.2.10), waaruit dan tenslotte voor de Mylar trefplaat volgde:

$$\begin{aligned} R_V &= a_V E^{b_V} + c_V = 1,41 \times 10^{-5} E^{1,65} + 0,44 \quad (E > 1,4 \text{ MeV}) \\ R_{V'} &= a_{V'} E^{b_{V'}} + c_{V'} = 1,39 \times 10^{-4} E^{1,35} + 0,10 \quad (E \leq 1,4 \text{ MeV}) \end{aligned}$$

($R_V, R_{V'}$ in mg/cm², E in keV).

Overigens hadden eventuele fouten in de gebruikte constanten voor Mylar slechts een beperkte invloed, doordat alle berekeningen steeds op dezelfde Mylar trefplaat werden betrokken. Voor de lithiumhoudende laag fungeerde de reeds eerder toegepaste betrekking:

$$R_L = a_L E^{b_L} + c_L = 1,41 \times 10^{-5} E^{1,65} + c_L \quad (R_L \text{ in mg/cm}^2, E \text{ in keV}).$$

De gebruikte dracht-energiebetrekkingen voor het tweede gedeelte van de berekening, namelijk voor de toetsing aan het heterogene mengsysteem waren:

$$R_L = a_L E^{b_L} + c_L = 1,41 \times 10^{-5} E^{1,65} + c_L \quad (R_L \text{ in mg/cm}^2, E \text{ in keV})$$

en

$$\left. \begin{aligned} R_V &= a_V E^{b_V} + c_V & (E \geq E_{ov}) \\ R_{V'} &= a_{V'} E^{b_{V'}} + c_{V'} & (E < E_{ov}) \end{aligned} \right\} \quad (R_V, R_{V'} \text{ in mg/cm}^2, E \text{ in keV}),$$

zie voor constanten tabel 2.4.1.

De resultaten van de berekeningen zijn vervat in tabel 3.2.6.

Tabel 3.2.6

Afwijking tussen de volgens methode b(iii) gemeten waarden en de werkelijke waarden van de differentiële dracht.

type materiaal	volgens methode b(iii) ($b_L = b_V = 1,65$; b_A variabel)		
	volgens methode b(i) ($b_L = 1,65$; b_V variabel)		
	RAV = 20 %	RAV = 10 %	RAV = 5 %
xenon	1,001	0,999	0,998
krypton	0,997	0,999	1,000
nikkel	0,995	0,994	0,994
argon	1,007	1,005	1,004
aluminium	1,000	1,000	1,000
lucht	1,008	1,006	1,004
stikstof	1,011	1,008	1,006
polystyreen	1,015	1,010	1,005
gemiddelde	1,004	1,002	1,001
standaard-deviatie	0,007	0,005	0,004

Voor het experimenteel interessante gebied van RAV-waarden tussen 20 en 5% bedraagt de afwijking in de meeste gevallen minder dan 1%. Op grond hiervan is dus methode b(iii) aanvaardbaar als meettechniek voor differentiële drachten in heterogene mengsystemen.

Tenslotte werd de praktische bruikbaarheid van de vier (a, b(i), b(ii) en b(iii))

bovengenoemde methoden ter bepaling van differentiële drachten experimenteel getoetst met inachtneming van de volgende criteria:

(1) De nauwkeurigheid, waarmee de fluor-18 activiteit in een systeem van gegeven samenstelling bepaald kan worden. Voor die nauwkeurigheid gelden hier stringenter eisen dan elders bij het onderzoek of gebruik van de tritonen-activering. Immers, tengevolge van het opsplitsen van de gemeten differentiële drachten tot differentiële remvermogens van de afzonderlijke atoomsoorten, zullen fouten in de activiteitsmeting zich versterkt voortplanten in de waarden van deze remvermogens. Bij methode b(iii) is de eis van een goede nauwkeurigheid minder dwingend. Zoals in sectie 3.3.3 nader behandeld zal worden, is de fluor-18 activiteit namelijk sterk exponentieel afhankelijk van de dikte van de absorberende folie. Dientengevolge zal een fout in de te meten activiteit een relatief geringere fout tot gevolg hebben bij de bepaling van de equivalente dikte van de folie, gemaakt uit het referentiemateriaal.

(2) De nauwkeurigheid, waarmee de chemische samenstelling bepaald kan worden in het relevante gedeelte van het systeem. Fouten in de bepaling van het lithium- en/of zuurstofgehalte — waarmee de fluor-18 activiteit recht evenredig is — zullen zich eveneens versterkt doen gevoelen in de waarde van de differentiële remvermogens. Bij methode b(iii) kan een bepaling van het lithium- en/of zuurstofgehalte achterwege blijven, doordat bij dit systeem het gebruik van dezelfde lithiumhoudende laag en identieke zuurstofhoudende trefplaten mogelijk is.

(3) De mogelijkheid de samenstelling van het relevante gedeelte van het systeem zowel wat betreft het aantal elementen als hun relatieve hoeveelheid te variëren.

Uit het onderzoek bleek dat bij methode b(i) en b(ii) de reproduceerbaarheid onvoldoende was voor het verkrijgen van de gewenste nauwkeurigheid. Vervolgens kon de samenstelling aan het oppervlak van de zuurstofhoudende respectievelijk de lithiumhoudende laag niet altijd exact worden vastgesteld. Dit is namelijk belangrijk, gezien de geringe indringdiepte van de tritonen.

Bij methode a was het mogelijk, door het invoeren van een interne standaard, een goede reproduceerbaarheid te verkrijgen. Omdat bij dit systeem elk gevormd triton langs zijn gehele baan de kans heeft om met zuurstof te reageren, is een gunstige verhouding (fluor-18 activiteit)/(storende activiteit) bereikbaar. Dientengevolge kan in sommige gevallen (b.v. bij organisch materiaal) een chemische afscheiding van het fluor-18 achterwege gelaten worden, hetgeen de reproduceerbaarheid van de experimenten gunstig beïnvloedt. Doordat de bepaling van het massazuurstofgehalte in organisch materiaal met behulp van de klassieke analyse niet veel problemen opleverde, werd in een aantal organi-

sche vloeistoffen het differentieel remvermogen van waterstof, stikstof en zuurstof, relatief ten opzichte van die van koolstof, bepaald. De beschrijving van de experimenten is gegeven in sectie 3.2.6.

Voor het geval van methode b(iii) hoeft, zoals boven vermeld, een minder hoge eis aan de reproduceerbaarheid gesteld te worden. Bovendien ontbreekt hier de foutenbron gelegen in de bepaling van het gehalte aan zuurstof en/of lithium. Tenslotte heeft deze methode het gunstige aspect dat het differentieel remvermogen van een atoomsoort vaak rechtstreeks meetbaar is door het gebruik van folies bestaande uit één atoomsoort. Methode b(iii) vond toepassing voor de meting van de differentiële dracht in enkele metalen en plastics. De behandeling van de metingen, die relatief ten opzichte van aluminium geschieden, is vervat in sectie 3.2.7.

3.2.6. *Bepaling van de differentiële remvermogens van waterstof, koolstof, stikstof en zuurstof*

Voor de bepaling van de differentiële remvermogens van waterstof, koolstof, stikstof en zuurstof volgens methode a uit sectie 3.2.5 werd een aantal vloeistofmengsels samengesteld uit lithiumnitraat, methylalcohol en een derde component. De derde component werd gekozen uit een tiental organische en anorganische vloeistoffen, die zich homogeen met lithiumnitraat en methylalcohol lieten opmengen. Door gebruik te maken van een inwendige standaard kon de invloed van vele foutenbronnen sterk gereduceerd worden.

Zoals in sectie 3.1.2 beschreven is, leent mangaan-55 zich zeer goed als inwendige fluxmonitor voor het gebied van thermische neutronenenergieën. De resonantiepieken van het mangaan-55 voor niet-thermische neutronen waren hier nauwelijks van enige invloed, omdat in de gebruikte bestralingsfaciliteit (T13 van de Lage Flux Reactor te Petten) de neutronen nagenoeg gethermaliseerd waren. Een controlemeting van de cadmiumverhouding toonde aan dat de niet-thermische neutronen slechts een bijdrage van 1% aan de gevormde mangaan-56 activiteit leverden.

Het mangaan werd als nitraat toegevoegd aan de voorraad lithiumnitraat-methylalcohol. De hoeveelheid mangaan behoefde niet bekend te zijn, omdat alle experimenten met porties uit dezelfde voorraad werden verricht. Een spoor mangaan bleek reeds voldoende te zijn voor het verkrijgen van een mangaan-56 activiteit, die van dezelfde grootte was als de fluor-18 activiteit. Met dragervrij radioactief mangaan-54 werd geverifieerd of onder de gegeven omstandigheden bij de monsterpreparatie verlies aan mangaan door adsorptie aan de wanden van het gebruikte glaswerk zou kunnen optreden. Dit bleek niet het geval te zijn.

In het γ -spectrum waren de pieken van fluor-18 (0,51 MeV) en mangaan-56 (0,84 MeV) goed afzonderlijk te meten, zodat geen chemische afscheiding nood-

zakelijk was. De ondergrond van beide pieken in het spectrum werd bepaald door de vloeistoffen ook zonder toevoeging van lithiumnitraat of mangaannitraat te bestralen en te meten.

Wegens de verschillen in dichtheid van de diverse vloeistofmengsels diende bij de activiteitsmeting de wisselende γ -absorptie in de bestraalde preparaten in rekening gebracht te worden. De opstelling van een correctiegrafiek geschiedde als volgt: enkele druppels van het mengsel lithiumnitraat-methylalcohol-mangaannitraat werden bestraald en daarna verdund met 1 cc 6 N HCl, waaraan 0,05 cc van een 40% waterige HF-oplossing was toegevoegd. Van deze zoutzure ^{18}F - en ^{56}Mn -bevattende oplossing werden enkele druppels opgemengd met 10 cc van diverse organische vloeistoffen met uiteenlopende dichtheden. De resulterende verhouding van de activiteiten van fluor-18 en mangaan-56 wordt gegeven in figuur 3.2.5.

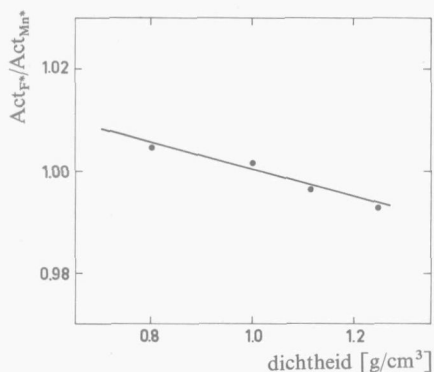


Fig. 3.2.5. Gemeten verhouding $\text{Act}_{\text{F}^{18}}/\text{Act}_{\text{Mn}^{56}}$ als functie van de dichtheid van het monster.

De samenstelling van de mengsels werd berekend uit de gebruikte gewichtshoeveelheden van het mengsel lithiumnitraat-methylalcohol-mangaannitraat en de gewichtshoeveelheid van de wisselende derde component. In het lithiumnitraat bevattende mengsel werd het watergehalte volgens Karl Fischer bepaald. Het gehalte aan lithiumnitraat volgde uit afdampen van de methylalcohol en het water. Bij de zuivere reagentia kon met een wateranalyse, eveneens volgens Karl Fischer, volstaan worden. Voor de andere, minder zuivere, vloeistoffen werd een kwantitatieve elementairanalyse uitgevoerd (zie tabel 3.2.7).

De uitvoering van de experimenten verliep als volgt: van de lithiumnitraat-oplossing (30 gew.%) in methylalcohol werd 3 cc in een maatkolf van 50 cc gepipetteerd en aangevuld met één van de tien vloeistoffen. Na intensief mengen volgde pipettering van drie monsters, elk 10 cc groot, in polyetheen flesjes. Deze flesjes werden gedurende 14 min in een flux van $3,7 \times 10^{10} \text{ n}/\text{cm}^2 \text{ s}$ bestraald in de Lage Flux Reactor (Petten). Na een wachttijd van 50 min voor het afsterven van kortlevende storingen werd van elk flesje viermaal een γ -spectrum

opgenomen. Dit leverde per vloeistofcombinatie twaalf spectra, waardoor de middelbare fout in de gemeten verhoudingen van de activiteiten tot de orde van 0,1% gereduceerd kon worden. De correctie monsters (óf zonder lithiumnitraat, óf zonder mangaannitraat) werden in duplo bestraald en eveneens viermaal gemeten.

Tabel 3.2.7

Waarden van y_H , y_C , y_N , y_O en K voor de vloeistofmengsels

derde component in de vloeistofmengsels	K	y_C	y_H	y_O	y_N
benzylalcohol ^a	2062	3,241	3,889	0,580	0,016
etheenglycol ^a	2128	1,712	5,205	1,766	0,016
ijsazijn ^a	2011	1,684	3,686	1,830	0,016
formamide ^b	2086	1,236	3,767	1,288	1,182
hydrazinehydraat ^a	2088	0,068	6,120	1,456	1,560
methylalcohol ^b	1636	1,243	4,939	1,282	0,015
water	1912	0,067	5,463	2,718	0,016
n-butylalcohol ^b	1741	2,144	5,451	0,638	0,016
acetylaceton ^b	1891	2,349	3,939	1,039	0,016
ethylalcohol ^a	1709	1,684	5,124	0,917	0,016

^a De kwantitatieve elementairanalyses werden uitgevoerd door P. Gouverneur M. Sc. van de Analytische Groep van het Koninklijke/Shell Laboratorium te Amsterdam.

^b De wateranalyses werden verricht door dr. A. Tolck van de Afdeling Analytische Chemie van het Reactor Centrum Nederland te Petten.

Voor de activiteiten van de tien vloeistofmengsels geldt wegens het gebruik van een inwendige fluxmonitor bij toepassing van de vergelijkingen 2.3.9, 3.2.7 en 3.2.11 de eenvoudige betrekking:

$$y_H S_H + y_C S_C + y_N S_N + y_O S_O + y_{Li} S_{Li} = CK \quad (3.2.22)$$

waarin: C constante;

$$K \quad (y_H A_H + y_C A_C + y_N A_N + y_O A_O + y_{Li} A_{Li}) \frac{\%O}{Act_{F^*}/Act_{Mn^*}};$$

Act_{F^*} fluor-18 telsnelheid (s^{-1})*;

Act_{Mn^*} mangaan-56 telsnelheid (s^{-1})*.

In tabel 3.2.7 is het aantal molen y van respectievelijk H, C, N en O in 50 cc van de vloeistofmengsels vermeld, alsmede de waarde van K . Doordat de hoeveelheid lithium in de mengsels gering was, en bovendien constant, kon het differentieel remvermogen van dit element niet bepaald worden. In vergelijking

* Gecorrigeerd voor bestralingstijd, wachttijd, meetduur en eventueel ook niveau van de neutronenflux.

3.2.22 werd daarom de term $y_{Li}S_{Li}$ vervangen door een equivalente term $y_C S_C$ onder de veronderstelling $S_{Li}/S_C = 0,5^*$.

Met behulp van de methode van de kleinste kwadraten werden de tien vergelijkingen met vier onbekenden opgelost**. Als eenheid voor het differentiële remvermogen werd $\frac{1}{12,0} S_C$ genomen (corresponderende met een numerieke waarde 1 voor de differentiële dracht in koolstof). De resulterende differentiële remvermogens zijn, tezamen met experimentele waarden uit de literatuur, gegeven in tabel 3.2.9.

3.2.7. Bepaling van differentiële drachten in enkele metalen en plastics

De differentiële dracht voor heterogene mengsystemen in enkele metalen en plastics werd gemeten volgens de in sectie 3.2.5 genoemde procedure b(iii). De uitvoering van de experimenten was als volgt:

Een schijfje lithium-6-fluoride in polystyreen (1:1) met een dikte tussen 10 en 20 mg/cm² diende als tritonenbron. De diameter van het schijfje bedroeg 18 mm. Als zuurstofhoudend trefplaatje werden voor tritonen oneindig dikke schijfjes Mylar gebruikt. Deze schijfjes alsmede de absorptiefolies bezaten een grotere diameter, namelijk 19,5 mm. De dikte van de absorptiefolies was zo gekozen dat de RAV-waarden steeds tussen 8 en 20% lagen.

De combinaties van lithiumhoudende folie/absorptiefolie/schijfje Mylar werden gedurende 50,5 min bestraald in de Lage Flux Reactor (Petten) bij een flux van $3,7 \times 10^{10}$ n/cm²s. Bij alle monsters werd een koperschijfje als flux-monitor meebestraald. De gebruikte opstelling is geschetst in figuur 3.2.6.

Na bestraling werden de schijfjes Mylar tezamen met teflon (polyetheen-tetrafluoride) als fluordrager verbrand volgens de methode van Schöniger[†]. Daarna volgde een reinigingsprecipitatie ("scavenging") met ijzerhydroxyde, precipitatie van het fluor als loodchlorofluoride en activiteitsmeting op de 1,022 MeV sompiek.

Zoals in tabel 3.2.6 aangegeven is, zal de dikte van de gebruikte folies die tot een bepaalde RAV-waarde leidt, slechts een gering effect mogen hebben op de meetresultaten, d.w.z. de bepaling van een equivalente aluminiumdikte. Inderdaad kon binnen de experimentele fout, die $1-1\frac{1}{2}$ % bedroeg, een dergelijk effect niet geconstateerd worden.

Bij de metingen kan een foutenbron gelegen zijn in de variatie in dikte over

* Later bleek op basis van de door Whaling [60] verzamelde remdoorsneden dat een waarde van 0,56 een juistere benadering van S_{Li}/S_C is. Gezien echter het feit dat de bijdrage van $y_{Li}S_{Li}$ aan $y_C S_C$ klein is (namelijk $y_{Li} = 0,016$), resulteert de aanname omtrent S_{Li}/S_C niet in een merkbare fout.

** De berekeningen werden verricht op de X-1 rekenmachine van het Reactor Centrum Nederland te Petten door ir. H. P. Struch.

† Een meer uitgebreide beschrijving van de chemische afscheiding wordt gegeven in paragraaf 4.3.

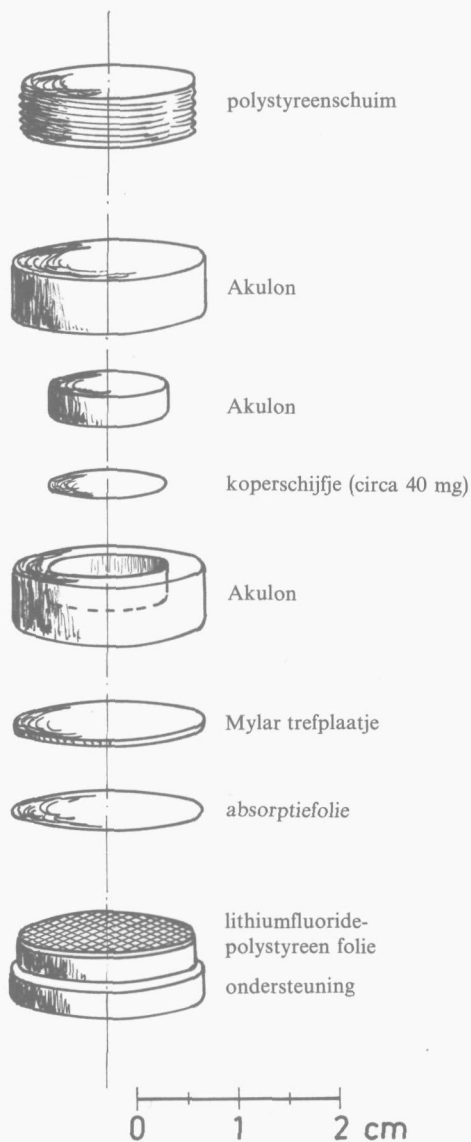


Fig. 3.2.6. Gebruikte opstelling bij de bepaling van differentiële drachten in enkele metalen en plastics.

de folie. Ter controle werden daarom van de gebruikte folies coupes gemaakt voor een microscopisch onderzoek van de uniformiteit in dikte. Op grond van dit onderzoek moesten enkele experimenten terzijde gelaten worden. Voorts hadden een aantal folies minuscule gaatjes. Via een schatting van het aandeel van deze gaatjes aan het totale oppervlak kon hiervoor gecorrigeerd worden.

De levensduur van de lithium-6-fluoride/polystyreen folies bleek beperkt te zijn. Na een aantal malen bestralen werden ze namelijk bros en daardoor ongeschikt voor verder gebruik. Voor elke nieuwe lithium-6-fluoride/polystyreen folie diende de RAV-curve in aluminium als referentie weer opgenomen te worden.

Bij de metingen van de differentiële dracht in Mylar werd een gewijzigde procedure gevolgd. Tussen de Mylar absorptiefolie en het Mylar trefplaatje werd een dunne aluminium folie geschoven. Dit geschiedde om te voorkomen dat additionele fluor-18, door terugslag-energie afkomstig van de absorptiefolie, in het trefplaatje zou kunnen geraken. Bij de experimenten met folies van goud was een kleine correctie voor de absorptie van neutronen in deze folies noodzakelijk.

De resultaten van de metingen, die voor elk absorberend materiaal in vier- tot tienvoud werden uitgevoerd met folies van verschillende dikten, worden vermeld in tabel 3.2.8.

Tabel 3.2.8

Gemeten differentiële drachten, relatief ten opzichte van ΔR_{Al} , in enkele metalen en plastics voor het heterogene mengsysteem.

materiaal en samenstelling		aantal metingen	$\Delta R/\Delta R_{Al}^a$
polyetheen	85,5 % C 14,3 % H 0,2 % O	6	$0,570 \pm 0,010$
polystyreen	91,38 % C 8,08 % H 0,54 % O	8	$0,630 \pm 0,011$
Mylar	62,50 % C 4,20 % H 33,30 % O	10	$0,700 \pm 0,012$
aluminium	99,6 % Al 0,3 % Fe 0,1 % Si		1,00
titanium	99,9 % Ti	7	$1,24 \pm 0,02$
koper	99,99 % Cu	4	$1,51 \pm 0,03$
zirconium	99,5 % Zr	5	$1,81 \pm 0,04$
palladium	99,5 % Pd	5	$1,94 \pm 0,04$
zilver	99,9 % Ag	5	$1,90 \pm 0,04$
goud	99,99 % Au	4	$2,68 \pm 0,06$

^a De foutengrenzen zijn geschat uit de reproduceerbaarheid van de bepalingen inclusief de correcties voor variaties in dikte.

Uit de differentiële drachten in Mylar, polystyreen en polyetheen werden de differentiële remvermogens van waterstof, koolstof en zuurstof berekend. Als eenheid voor het differentiële remvermogen werd $\frac{1}{27,0} S_{Al}$ genomen (corresponderende met een numerieke waarde 1 voor de differentiële dracht in aluminium). De resultaten zijn, tezamen met experimentele waarden uit de literatuur, gegeven in tabel 3.2.11.

3.2.8. Discussie

De resultaten van de in de secties 3.2.6 en 3.2.7 besproken metingen worden thans getoetst aan waarden voor differentiële drachten, differentiële remvermogens en remdoorsneden uit de literatuur.

Homogene mengsystemen

In tabel 3.2.9 zijn de differentiële remvermogens van waterstof, koolstof (referentie), stikstof en zuurstof op basis van experimentele literatuurgegevens opgenomen, tezamen met de resultaten van de metingen uit sectie 3.2.6. Voor de elementen stikstof en zuurstof is de overeenstemming binnen de foutengrenzen goed. De afwijking voor waterstof is mogelijkwerwijs te verklaren uit het feit dat de literatuurgegevens betrekking hebben op de gasfase, terwijl onze metingen

Tabel 3.2.9

Differentiële remvermogens voor het homogene mengsysteem in eenheden van $\frac{1}{12,0} S_C$

	S_H	S_C	S_N	S_O
eigen metingen* (sectie 3.2.6)	$2,65 \pm 0,17$	12,0	$13,3 \pm 0,5$	$14,2 \pm 0,4$
Whaling [60]: $\epsilon_p(0,75 \text{ MeV})$	$3,03 \pm 0,12$	12,0	$13,2 \pm 0,4$	$14,5 \pm 0,6$
Palmer [73]: $(dE_a/dx)_{3 \text{ MeV}}$	$2,87 \pm 0,11$	12,0		
Williamson e.a. [49]: $\Delta R_t(2,70-1,85 \text{ MeV})$	3,13	12,0	13,2	14,5

* De aangegeven foutengrenzen zijn de bij het oplossen van de tien vergelijkingen met vier onbekenden verkregen standaard-deviaties.

Tabel 3.2.10

Differentiële drachten, relatief ten opzichte van ΔR_{Al} , voor het heterogene mengsysteem

	$\Delta R_{polyetheen}$	$\Delta R_{polystyreen}$	ΔR_{Mylar}	ΔR_{Al}	ΔR_{Cu}	ΔR_{Zr}	ΔR_{Ag}	ΔR_{Au}
eigen metingen (sectie 3.2.7)	$0,570 \pm 0,010$	$0,630 \pm 0,011$	$0,700 \pm 0,012$	1,00	$1,51 \pm 0,03$	$1,81 \pm 0,04$	$1,90 \pm 0,04$	$2,68 \pm 0,06$
Whaling [60]: ε_p (0,67 MeV)	$0,569 \pm 0,017$	$0,635 \pm 0,019$	$0,696 \pm 0,020$	1,00	$1,51 \pm 0,05$		$1,90 \pm 0,06$	$2,90 \pm 0,12$
Whaling [60]: ΔR_p (0,90–0,45 MeV)				1,00	$1,51 \pm 0,06$			$2,88 \pm 0,10$
Bishop [50]: ΔR_t (2,73–1,26 MeV)		$0,634 \pm 0,012$		1,00				
Bishop [50]: ε_t (2,0 MeV)		$0,629 \pm 0,020$		1,00				
Kahn [79]: $(dE_p/dx)_{0,65 \text{ MeV}}$				1,00	$1,51 \pm 0,05$			$3,47 \pm 0,12$
Porat [80]: $(dE_\alpha/dx)_{3,7 \text{ MeV}}$ geëxtrapolleerd naar $E_\alpha = 2,7 \text{ MeV}$				1,00			$1,90 \pm 0,04$	$2,74 \pm 0,08$
Williamson e.a. [49]: ΔR_t (2,70–1,30 MeV)	0,546	0,613	0,680	1,00	1,58	1,97	2,17	3,17

in de vloeistoffase werden uitgevoerd. Verder is het niet uitgesloten dat de chemische binding van invloed is.

Heterogene mengsystemen

Differentiële drachten uit experimentele literatuurgegevens voor polystyreen, polyetheen, aluminium (referentie), koper, zilver en goud worden gepresenteerd in tabel 3.2.10, samen met de resultaten vermeld in tabel 3.2.8, voor zover althans corresponderende literatuurwaarden aanwezig waren. Ook hier stemmen de metingen — met uitzondering van die voor goud — goed met de literatuur overeen. De meting voor goud levert een lagere waarde op dan men zou verwachten op basis van de gegevens van Whaling, Kahn en Porat, die onderling

Tabel 3.2.11

Differentiële remvermogens voor het heterogene mengsysteem in eenheden van $\frac{1}{27,0} S_{Al}$

	S_H	S_C	S_O	S_{Al}
eigen metingen* (sectie 3.2.7)	$4,08 \pm 0,43$	$16,5 \pm 0,9$	$19,3 \pm 1,9$	27,0
Whaling [60]: ϵ_p (0,67 MeV)	$4,14 \pm 0,16$	$16,4 \pm 0,5$	$19,7 \pm 0,8$	27,0
Williamson e.a. [49]: ΔR_t (2,70–1,30 MeV)	4,24	16,8	20,2	27,0

* De aangegeven foutengrenzen zijn afgeleid uit de onzekerheidsgrenzen van de metingen van de differentiële dracht in Mylar, polystyreen en polyetheen.

overigens een sterke discrepantie vertonen. In de literatuur zijn afwijkingen tussen diverse metingen aan goud reeds enkele malen aan de orde gekomen. Men heeft daarvoor geen afdoende verklaring kunnen geven [60, 84].

In tabel 3.2.11 zijn tenslotte de differentiële remvermogens van waterstof, koolstof en zuurstof — resulterende uit onze metingen van de differentiële dracht in Mylar, polyetheen en polystyreen — gepresenteerd. Ook hier corresponderen de gevonden waarden met de gegevens uit de literatuur. Dit geldt ook voor waterstof dat bij metingen in het homogene mengsysteem een afwijking te zien gaf. De resultaten van onze metingen van het differentiële remvermogen van waterstof in het homogene en het heterogene mengsysteem zijn echter niet significant met elkaar in strijd. Dit kan als volgt gedemonstreerd

worden: de laatste kolom van tabel 3.2.4 geeft de verhouding $(IWD_i/IWD_{Al})_{he}/(IWD_i/IWD_{Al})_{ho}$. Deze verhouding kan ook geschreven worden als: $(\Delta R_i/\Delta R_{Al})_{he}/(\Delta R_i/\Delta R_{Al})_{ho}$. Indien men nu voor de waarde van b in de dracht-energiebetrekkingen van waterstof en koolstof 1,82 respectievelijk 1,66 aanneemt (zie tabel 3.2.1), dan kan geconcludeerd worden dat de verhouding $(S_H/S_C)_{ho}$ rond 2% lager moet liggen dan de verhouding $(S_H/S_C)_{he}$. Onze metingen geven aanleiding tot een verschil in de verhoudingen $(S_H/S_C)_{ho}$ en $(S_H/S_C)_{he}$ van 11%, dus 9% meer. Deze 9% is echter, gelet op de foutenmarge in de metingen, geen significante afwijking. Eenzelfde vergelijking kan men ook toepassen op de door ons gemeten differentiële remvermogens van zuurstof. Hier blijkt het te verwachten verschil (ca. 1%) tussen de verhoudingen $(S_O/S_C)_{ho}$ en $(S_O/S_C)_{he}$ inderdaad bij de gemeten waarden aanwezig te zijn.

De resultaten uit de secties 3.2.6 en 3.2.7 zijn rechtstreeks toepasbaar in berekeningen, noodzakelijk bij de uitvoering van de tritonenactivering van zuurstof.

Theoretische waarden uit de literatuur geven aanleiding tot drachten en remvermogens die (sterk) kunnen afwijken van experimentele gegevens. De afwijking neemt toe naarmate de Z van de elementen meer verschilt van de Z van het referentiemateriaal (zie de tabellen 3.2.9 t/m 3.2.11). Hieruit blijkt nogmaals dat theoretische waarden voor differentiële drachten en differentiële remvermogens in het energiegebied van interesse niet voldoende betrouwbaar zijn. Dit was te verwachten naar aanleiding van hetgeen hierover reeds gezegd is in de secties 3.2.2 en 3.2.4.

Uit de onderlinge overeenkomst tussen de experimentele gegevens uit de literatuur en de uit de secties 3.2.6 en 3.2.7 resulterende waarden blijkt de betrouwbaarheid van de theorie gebruikt bij de verwerking van de meetresultaten.

3.2.9. Berekening van differentiële drachten en differentiële remvermogens door interpolatie

Voor materialen, waarvoor geen relevante literatuurgegevens aanwezig zijn en/of door ons geen metingen verricht zijn, kan men zijn toevlucht nemen tot interpolaties. Bij de uitvoering van deze interpolaties gebruikt men veelal de regel van Bragg-Kleeman, die geldt voor de totale dracht van α -deeltjes afkomstig van de natuurlijke α -stralers [81]. Deze regel houdt in, dat de dracht in een gegeven materiaal, mits uitgedrukt in een dimensie van gewicht per oppervlakte, evenredig is met de vierkantswortel uit het atoomgewicht van dat materiaal. Bij de interpolatie wordt eigenlijk impliciet verondersteld dat de hoeveelheid atomaire massa per elektron (A/Z) en de gemiddelde ionisatiepotentiaal (I) continu met Z toenemen. Men dient erop bedacht te zijn, dat plaatselijk discontinuïteiten kunnen voorkomen, die tot afwijkende drachten

leiden. Zo wijzen diverse auteurs [50, 82, 83] erop dat bij de elementen calcium ($Z=20$), titanium ($Z=22$) en vanadium ($Z=23$) uit de eerste overgangsrreeks een kleinere dracht wordt gevonden dan men door interpolatie zou verwachten. Dit effect zou geweten moeten worden aan de elektronenconfiguratie; in de eerste overgangsrreeks wordt namelijk bij kalium en calcium eerst de 4s-schil opgevuld en daarna pas bij scandium de 3d-schil.

De bruikbaarheid van de regel van Bragg-Kleeman met betrekking tot differentiële drachten in heterogene mengsystemen, die voor de praktische uitvoering van de tritonenactivering het belangrijkste zijn, werd door ons nader

Tabel 3.2.12

De verhouding $(\Delta R_i/A_i^{\frac{1}{2}})/(\Delta R_{Al}/A_{Al}^{\frac{1}{2}})$ voor diverse materialen.

element	Z	tritonen-activering	waarden van Whaling		waarden van Bishop	
			uit ε_p	uit ΔR_p	uit ε_t	uit ΔR_t
H	1		1,26	1,23		
He	2		1,49	1,49		
Li	3		1,48			
Be	4		1,32	1,44		
C	6		1,10			
N	7		1,07	1,07	1,09	1,07
O	8		1,05			
Ne	10		1,09	1,08		
Al	13	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
A	18		0,98	0,97	0,97	1,00
Ti	22	0,93				
Ni	28		0,99		0,96	0,97
Cu	29	0,98	0,98	0,98		
Kr	36		1,02	1,00	0,99	1,02
Zr	40	0,98				
Pd	46	0,98				
Ag	47	0,95	0,95			
Sn	50		0,98			
Xe	54		0,94	0,92	0,92	0,91
Au	79	0,99	1,07	1,07		
Pb	82		1,03			

onderzocht. In tabel 3.2.12 is de verhouding $(\Delta R_i/A_i^{\frac{1}{2}})/(\Delta R_{Al}/A_{Al}^{\frac{1}{2}})$ gegeven voor een aantal materialen. Zowel de door ons gemeten waarden voor differentiële drachten als die van Whaling (op basis van ε_p (0,67 MeV) en van ΔR_p (0,90–0,45 MeV)) en die van Bishop (op basis van ε_t (2,00 MeV) en van ΔR_t (2,73–1,26 MeV)) zijn vermeld. Voor differentiële drachten op basis van de waarden van Whaling voor ε_p (de elementen H, He, Li, Be, C, N, O, Al, A, Ni, Kr, Sn, Xe, Au en Pb) en voor onze metingen (de elementen Al, Cu, Ti, Pd, Ag en Au) geldt dat de verhouding $(\Delta R_i/A_i^{\frac{1}{2}})/(\Delta R_{Al}/A_{Al}^{\frac{1}{2}})$ in het gebied van aluminium ($Z=13$) tot en met tin ($Z=50$) een gemiddelde waarde van 0,99 heeft met een standaard-

deviatie van ruim 4%. Laat men de edelgassen buiten beschouwing, dan wordt de gemiddelde waarde 0,97 met een standaard-deviatie van $2\frac{1}{2}\%$.

Voor de elementen met $Z > 50$ zijn helaas te weinig gegevens beschikbaar voor het trekken van een conclusie. De waarden van Whaling voor lood en onze meting voor goud voldoen aan de regel van Bragg-Kleeman.

Uit de tabel blijkt overigens dat waarden van ε en ΔR voor eenzelfde element, afkomstig van dezelfde auteur, niet steeds tot gelijke uitkomsten behoeven te leiden. Zoals reeds gesignaleerd werd, is de dracht in het element titanium kleiner dan men op grond van interpolaties zou mogen verwachten.

Voor het homogene mengsysteem kan men bovengenoemde interpolatieregel ook toepassen. Het verschil in de verhoudingen $(\Delta R_i/\Delta R_{Al})_{ho}$ en $(\Delta R_i/\Delta R_{Al})_{he}$ kan berekend worden aan de hand van exponent b_i in de dracht-energiebetrekking voor materiaal i . Daar voor de meeste materialen geldt $1,4 \leq b_i \leq 1,6$, behoeft men met een verschil van maximaal $1\frac{1}{2}\%$ rekening te houden blijkens de laatste kolom van tabel 3.2.4. Deze fout is klein vergeleken met de standaard-deviatie in de verhouding $(\Delta R_i/A_i^{\frac{1}{2}})/(\Delta R_{Al}/A_{Al}^{\frac{1}{2}})$ voor het heterogene mengsysteem in het traject tussen $Z = 10$ en $Z = 50$.

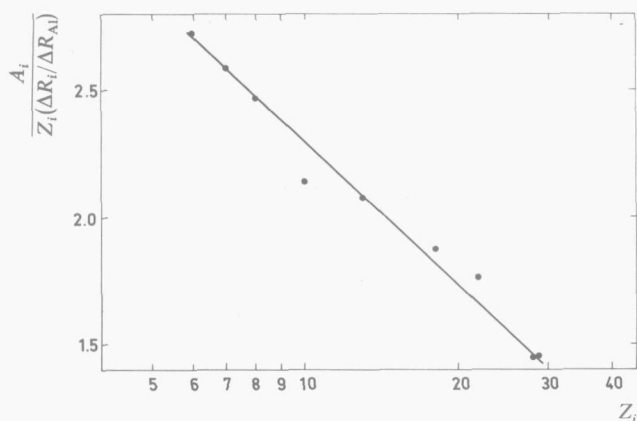


Fig. 3.2.7. $\frac{A_i}{Z_i(\Delta R_i/\Delta R_{Al})}$ als functie van Z_i .

Een andere wijze van interpolatie tenslotte werd toegepast door Gobeli [84]. Zich basierend op de formule van Bethe vond hij voor differentiële drachten van α -deeltjes tussen 4 en 2 MeV een lineaire evenredigheid tussen $A(Z\Delta R)$ en $\ln Z$. Voor drachten in het heterogene mengsysteem werd deze regel door ons op zijn bruikbaarheid getoetst. In het traject van koolstof ($Z=6$) tot koper ($Z=29$) werd uit de gegevens van Whaling voor de elementen C, N, O, Al, Cu en Ni de betrekking:

$$\frac{A_i}{Z_i(\Delta R_i/\Delta R_{Al})} = -1,881 \log Z_i + 4,177 \quad (3.2.24)$$

afgeleid (zie figuur 3.2.7). Voor elk van de zes elementen is de afwijking van deze betrekking maximaal $1\frac{1}{2}\%$. De edelgasen Ne en A vertonen een grotere afwijking. De differentiële dracht in Ti is ook hier circa 6% kleiner dan men op grond van interpolaties zou mogen verwachten.

3.3. Gehalte aan zuurstof-16 en de invloed van de verdeling van de zuurstof over het monster

3.3.1. Inleiding

Ingegaan zal worden op het produkt θ_O %O voorkomend in de vergelijkingen 2.3.9 en 2.3.14. Daarna volgt de behandeling van het activerend vermogen van de tritonen als functie van de indringdiepte. Bij beschouwingen betreffende de activering van zuurstof volgens het heterogene mengsysteem werd namelijk tot nu toe voor de zuurstof een homogene distributie aangenomen. In de praktijk echter doet zich deze situatie niet algemeen voor, zeker niet bij lage gehalten aan zuurstof. Tenslotte zal de berekening van de integrale werkzame doorsnede voor niet-homogene zuurstofverdelingen worden behandeld, alsmede enkele facetten van de bepaling van oppervlaktezuurstof en massazuurstof.

3.3.2 Zuurstof-16 gehalte bij homogene zuurstofverdelingen

Evenals bij lithium (zie sectie 3.1.3) heeft men ook bij zuurstof te maken met fluctuaties in de isotopenverhoudingen. Voor de in de natuur voorkomende zuurstof bedragen de geregistreerde fluctuaties in de verhouding $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ zelden meer dan 3% , hetgeen aanleiding geeft tot een variatie van maximaal $0,01\%$ in het isotopisch voorkomen van zuurstof-16.

Op technische schaal worden zuurstofisotopen gescheiden ter verkrijging van zuurstof-18, dat o.a. van belang is als inactieve indicator ("tracer"). In tegenstelling tot de situatie bij lithium heeft dit geen grote fout in het isotopisch voorkomen van zuurstof-16 in het residu tot gevolg ($0,9976 < \theta_O \leq 1,000$).

Bij de tritonenactivering behoeft men — ook bij hoge zuurstofgehalten — geen rekening te houden met een effect van zelfafscherming voor tritonen. De werkzame doorsnede voor de (t, n)-reactie op zuurstof-16, alsmede de werkzame doorsnede voor andere tritonenreacties op zuurstof [44, 86] zijn namelijk in dat opzicht te gering. De afwezigheid van een zelfafschermingseffect dat zich zou moeten uiten als een increment op het differentiële remvermogen van zuurstof, wordt bevestigd door de verrichte metingen. De resultaten voor

zuurstof uit de secties 3.2.6 en 3.2.7 liggen niet hoger dan men op grond van experimentele literatuurgegevens kan verwachten.

Men mag daarom een lineaire relatie tussen de fluor-18 activiteit en het produkt van zuurstofgehalte en differentiële dracht over een groot gebied van zuurstofgehalten aannemen. Dit is van praktisch belang bij de analyse van monsters met lage zuurstofgehalten. Bij gebrek aan betrouwbare standaarden in dit concentratiegebied kan men nu volstaan met standaarden, waarin de zuurstof voor enkele procenten aanwezig is.

3.3.3. *Resterend activerend vermogen als functie van de indringdiepte*

Tot nu toe werd uitgegaan van de gedachte om willekeurige monsters met betrekking tot het zuurstofgehalte onderling te vergelijken. Op basis van de IWD kon worden aangetoond dat dit voor monsters met een homogene verdeling aan zuurstof mogelijk is door de keuze van een relevante differentiële dracht of remdoorsnede.

Bovendien is het van belang nader in te gaan op de effectiviteit voor activering als functie van de indringdiepte. Dit speelt namelijk een bijzondere rol als de zuurstof, in tegenstelling tot vroegere veronderstellingen, niet homogeen over de indringdiepte verdeeld is. Met name is kennis omtrent deze effectiviteit van belang als men met behulp van een etsprocédé na bestraling de activiteit laagsgewijs meet met de bedoeling deze om te rekenen tot een zuurstofgradiënt.

Een maat voor de effectiviteit voor activering als functie van de indringdiepte is het resterend activerend vermogen, dat reeds eerder gedefinieerd werd als:

$$\text{RAV}(x) = \frac{(\Phi_t \text{IWD}_{\text{he}})_x}{(\Phi_t \text{IWD}_{\text{he}})_0} \quad (3.2.21)$$

De berekening van RAV-waarden als functie van de indringdiepte is mogelijk met behulp van de in sectie 2.4.3 gegeven methodiek. In feite zijn reeds enkele RAV-waarden berekend, namelijk voor de materialen, genoemd in tabel 3.2.6; deze berekeningen hadden echter uitsluitend betrekking op een Mylar trefplaat. In de praktijk zal de interesse voornamelijk uitgaan naar gevallen, waarin de laag absorberend materiaal en de trefplaat deel uitmaken van hetzelfde monster en bijgevolg een identieke samenstelling bezitten. Daarom werden de in sectie 3.2.5 beschreven berekeningen herhaald, nu echter met dezelfde (tweedelige) dracht-energiebetrekkingen voor de laag absorberend materiaal en de trefplaat. Teneinde de zo verkregen waarden onderling beter te kunnen vergelijken, werd de penetratiediepte in elk materiaal gedeeld door de relatieve totale dracht, resulterende in een gereduceerde indringdiepte $x/(R/R_{Al})$. In feite komt dit overeen met een zodanige normalisatie van de door Bishop gemeten betrekkingen, dat ze alle dezelfde totale dracht, namelijk die in aluminium, opleveren. De resulterende RAV-waarden zijn vervat in tabel 3.3.1.

Tabel 3.3.1

RAV als functie van de indringdiepte voor de materialen van Bishop

gereduceerde indringdiepte x R/R_{Al} in mg/cm^2	RAV in procenten								gemiddelde RAV en standaard- deviatie
	Xe	Kr	Ni	A	Al	lucht	N ₂	polystyreen	
0,0	100	100	100	100	100	100	100	100	100
0,5	61,7	62,4	61,1	63,8	62,1	63,7	64,0	63,1	62,7 ± 1,1
1,0	40,3	41,2	39,6	42,7	40,8	42,5	43,0	41,9	41,5 ± 1,1
1,5	26,7	27,7	26,1	29,0	27,3	28,9	29,3	28,2	27,9 ± 1,2
2,0	17,7	18,6	17,1	19,8	18,1	19,7	20,0	18,9	18,7 ± 1,1
2,5	11,5	12,2	11,0	13,3	11,9	13,2	13,5	12,6	12,4 ± 0,9
3,0	7,23	7,84	6,87	8,74	7,54	8,66	8,91	8,13	7,99 ± 0,75
3,5	4,37	4,84	4,12	5,56	4,60	5,50	5,69	5,06	4,97 ± 0,58
4,0	2,51	2,85	2,33	3,39	2,68	3,32	3,48	3,02	2,95 ± 0,43
4,5	1,34	1,57	1,23	1,94	1,45	1,89	2,00	1,68	1,64 ± 0,29
5,0	0,663	0,806	0,606	1,03	0,727	1,00	1,07	0,865	0,85 ± 0,17
5,5	0,300	0,378	0,276	0,498	0,332	0,484	0,519	0,401	0,40 ± 0,09
6,0	0,127	0,162	0,120	0,215	0,140	0,208	0,226	0,166	0,17 ± 0,04

De waarden genoemd in de tabel wijzen er nog eens op dat de meermalen geuite veronderstelling — zie b.v. [33] — dat voor ieder materiaal x/R op dezelfde wijze van de energie afhangt, en bijgevolg tot identieke RAV-waarden leidt, slechts bij benadering geldig is. Uit tabel 3.3.1 liet zich een soort gemiddelde RAV-curve opstellen (laatste kolom), die als curve (a) in figuur 3.3.1 gepresenteerd wordt (de abscis is hier de relatieve indringdiepte x/R).

Het is interessant deze curve te vergelijken met soortgelijke curven, te berekenen uit de gegevens van Wilkniss [30] en Leonhardt [33]. Uit hun gegevens voor de werkzame doorsnede voor de activering van zuurstof als functie van de

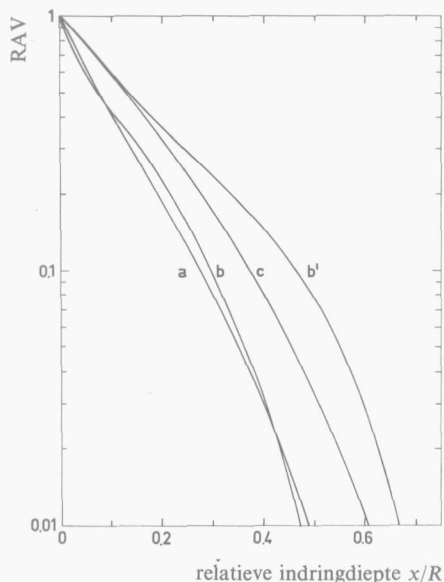


Fig. 3.3.1. Theoretische RAV-curven.
a, deze studie ("doorsnee materiaal"); b, Wilkniss (aluminium); b', gecorrigeerde curve b;
c, Leonhardt ("doorsnee materiaal").

indringdiepte resulteren de curven (b) en (c) in figuur 3.3.1. Wilkniss leidde het verband tussen de werkzame doorsnede en de indringdiepte af in de veronderstelling dat geen afremming van de tritonen in de lithiumhoudende laag optrad; alle tritonen, die in de zuurstofhoudende laag penetreerden, hadden dus volgens deze veronderstelling een energie van 2,74 MeV. Ook verwaarloosde Wilkniss de isotropische emissie van de tritonen en betrok slechts tritonen in de berekening, die loodrecht in de zuurstofhoudende laag penetreerden. Desondanks valt de uit zijn berekeningen afgeleide curve (b) — geheel tegen de verwachting in — vrijwel met onze theoretische curve (a) samen. De oorzaak van deze overeen-

stemming ligt in het feit dat Wilkniss bij zijn berekeningen een foutieve dracht-energie betrekking toepaste*. Bij herhaling onzerzijds van de berekening van de werkzame doorsnede als functie van de indringdiepte op basis van de uitgangspunten van Wilkniss en bij gebruik van de betrekkingen van Bishop resulteerde de RAV-curve voorgesteld door (b'). De minder steile ligging van deze curve is te danken aan de door Wilkniss gemaakte veronderstellingen.

Leonhardt verdisconteerde wel de afremming van de tritonen in de lithiumhoudende laag. Voorts hield hij ook rekening met de isotrope tritonenemissie. In afwijking van de werkelijke situatie werd aan alle richtingen φ , waaronder de tritonen in het monster penetreren, hetzelfde gewicht toegekend in plaats van $\sin \varphi$. Bij zijn berekeningen paste Leonhardt een mathematisch eenvoudige expressie voor de aanslagkromme toe ($\log \sigma$ evenredig met E), terwijl bovendien het energieverlies per eenheid van weglengte langs de baan van het triton constant werd verondersteld. Ook hier laat de ligging van de resulterende curve (c) zich gemakkelijk verklaren uit de door Leonhardt gemaakte veronderstellingen en vereenvoudigingen.

Voorts is het nuttig de RAV-curve, verkregen met behulp van de berekeningsmethodiek, te toetsen aan meetresultaten. Hiervoor zouden de metingen beschreven in sectie 3.2.7 kunnen dienen, doch deze mogen niet direct vergeleken worden met de resultaten van tabel 3.3.1, omdat bij de meetopstelling van sectie 3.2.7 een Mylar trefplaat werd toegepast. Daarom moest nu de berekening voor deze opstelling uitgevoerd worden. Zoals opgemerkt, werd dit in principe reeds gedaan ter verkrijging van de in tabel 3.2.6 vermelde resultaten. Nu het hier ging om een experimentele controle van de berekeningsmethodiek bleek in verband met de vereiste nauwkeurigheid het nodig om de waarden van a_{Al} en b_{Al} in de dracht-energiebetrekking van aluminium te corrigeren (zie sectie 2.4.2). Voor deze twee constanten werden, in plaats van de waarden $7,17 \times 10^{-5}$ en 1,49, de waarden $7,179 \times 10^{-5}$ respectievelijk 1,4913 ingevuld. Deze laatste waarden sluiten namelijk beter aan bij de door Bishop gemeten punten en de samenstelling van de door ons gebruikte aluminiumfolies. In figuur 3.3.2 zijn de theoretische curve (d) en de experimenteel bepaalde curve (e) weergegeven. Tevens zijn in deze figuur de metingen van Wilkniss opgenomen. Deze auteur mat eveneens voor aluminium een RAV-curve als functie van de indringdiepte. Bij zijn metingen gebruikte Wilkniss een laagje metallisch lithium en een schijfje cellofaan als zuurstofhoudende trefplaat.

Zowel de door Wilkniss als de door ons gemeten punten liggen duidelijk boven de theoretische curve. Een nader onderzoek wees uit, dat deze afwijking niet het gevolg kan zijn van een foutieve keuze van de constanten in de gebruikte dracht-energiebetrekkingen voor de lithiumhoudende laag en voor de zuurstof-

* De door Wilkniss gebruikte benadering voor de dracht-energiebetrekking voor aluminium wijkt namelijk sterk af van de later beschikbaar gekomen experimentele gegevens van Bishop.

houdende trefplaat. Met behulp van overeenkomstige berekeningen op basis van de veronderstelling dat het lithiumfluoride niet homogeen verdeeld zou kunnen zijn over de lithiumhoudende laag, bleek dat ook hiermee de afwijking niet verklaard kon worden.

Een aanknopingspunt voor een verklaring van de discrepantie vormt het feit, dat in het traject tussen 0,1 en 0,4 mg/cm² aluminium de afwijking tussen de experimentele punten en de theoretische curve nagenoeg een constante factor (namelijk 1,17) is. Deze constante factor is een sterke aanwijzing in de richting van een niet geheel exacte berekening voor de toestand dat de aluminiumlaag afwezig is; op deze toestand worden namelijk alle andere punten genormeerd.

In welk opzicht zou er nu voor dit beginpunt een onvolkomenheid in het

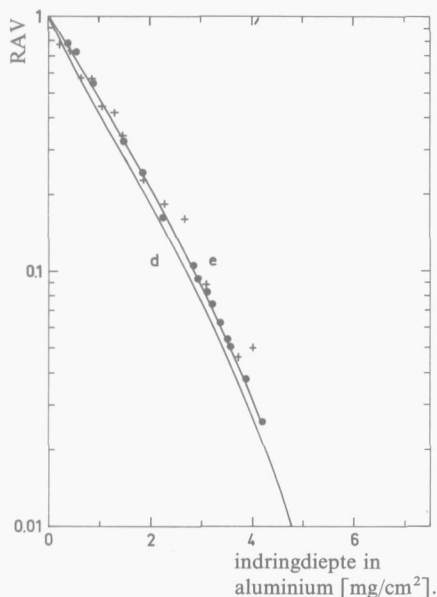


Fig. 3.3.2. Theoretische en gemeten RAV-curven voor aluminium.
d, theoretische curve; e, gemeten curve: ●, deze studie, +, Wilkniss.

model of een fout in de gebruikte getalwaarden kunnen zijn? Slechts bij afwezigheid van de aluminium tussenlaag komen in het energiespectrum van de in het monster penetrerende tritonen energieën voor, die gelijk aan of iets minder dan 2,74 MeV zijn. Indien nu de aanslagkromme in de buurt van 2,7 MeV een onnauwkeurigheid zou bevatten, zal deze slechts tot uitdrukking komen bij afwezigheid van de aluminium tussenlaag of bij geringe dikten daarvan. Het verloop van de aanslagkromme in de buurt van 2,7 MeV werd ontleend aan Barrandon en Albert [46], die bij de verwerking van hun meetresultaten gebruik maakten van de tabellen van Williamson e.a. [49]. Zoals reeds in sectie 3.2.4 werd opgemerkt, kunnen deze berekende dracht-energiewaarden discrepanties vertonen met experimentele. Teneinde inzicht te verkrijgen in de

orde van grootte van de hieruit resulterende fout, werden de door Williamson e.a. berekende energieverliezen voor enkele materialen getoetst aan de corresponderende metingen van Bishop. Voor elementen, zoals stikstof, aluminium en nikkel, bleken de berekende waarden in het energiegebied van interesse 2 tot 9% groter te zijn dan de experimentele. Op grond hiervan liet zich afleiden dat de helling van de aanslagkromme gegeven door Barrandon en Albert enigszins minder steil zou moeten lopen. Hierdoor zou de op 480 mb vastgestelde waarde van de werkzame doorsnede bij 2,74 MeV eerder 450 mb moeten bedragen. Het effect van deze eindwaarde van de aanslagkromme op de theoretische curve is echter te gering om de gevonden discrepantie te verklaren. De theoretische curve in figuur 3.3.2 schuift namelijk slechts enkele procenten omhoog (de verschilfactor wordt nu 1,14).

Een ander punt, waarin de opstelling zonder tussenlaag verschilt van die met een tussenlaag, is het voorkomen van bijna evenwijdig aan het grensvlak invalende tritonen. Indien deze tot minder fluor-18 activiteit aanleiding geven dan op grond van het geschetste model te verwachten is, schuift de praktische curve evenwijdig aan de theoretische omhoog.

Te weinig fluor-18 activiteit bij afwezigheid van de tussenlaag zou b.v. veroorzaakt kunnen worden doordat een gedeelte van het in de toplagen van het Mylar gevormde fluor-18 eruit geschoten wordt. Op basis van later (paragraaf 3.5) te behandelen gegevens kon berekend worden dat een dergelijk effect gering is, namelijk kleiner dan 1%.

Een andere verklaring zou kunnen liggen in de in sectie 3.1.4 gesignaleerde hindering van schuin uit de lithiumhoudende component tredende tritonen; deze hindering treedt namelijk op indien het oppervlak van deze laag niet volkomen glad is. De orde van grootte van een dergelijk hinderings-effect werd op de volgende wijze benaderd. Met behulp van een z.g. oppervlaktegesteldheidsmeter werd de ruwheid gemeten van een folie, die representatief was voor de folies gebruikt bij de in sectie 3.2.7 beschreven experimenten*. Figuur 3.3.3 toont voor een stukje oppervlak de ruwheid in een willekeurige richting. Voor gegeven punten aan dit oppervlak kan men uit de ruwheid een "grenshoek" bepalen, d.w.z. een hoek met de normaal op het oppervlak waarbij net geen emissie van tritonen meer mogelijk is. Aan de hand van een 300-tal punten, ontleend aan tien ruwheidsdiagrammen, werd langs grafische weg de kans (frequentie) gemeten op het voorkomen van een grenshoek in een interval tussen φ en $\varphi + \Delta\varphi$ (figuur 3.3.4). Hoewel in principe — b.v. bij aanwezigheid van zeer dunne verticale haarscheurtjes — ook grenshoeken bij kleine waarden van φ te verwachten zijn, bleek de bijdrage hiervan in het traject tussen 0 en $22\frac{1}{2}^\circ$ verwaarloosbaar klein te zijn. De kans op het voorkomen van een grenshoek

* De metingen werden verricht met behulp van de "Talysurf no. 3" door G. M. van der Wal van het Laboratorium voor Werktuigbouwkunde van de TH (Delft).

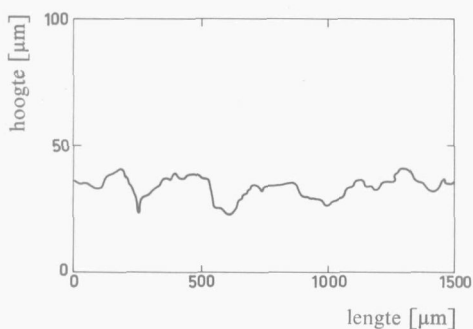


Fig. 3.3.3. Ruwheid van een stukje lithiumfluoride-polystyreen folie in een willekeurige richting. De totale dracht van 2,74 MeV tritonen in de folie bedraagt 43 µm.

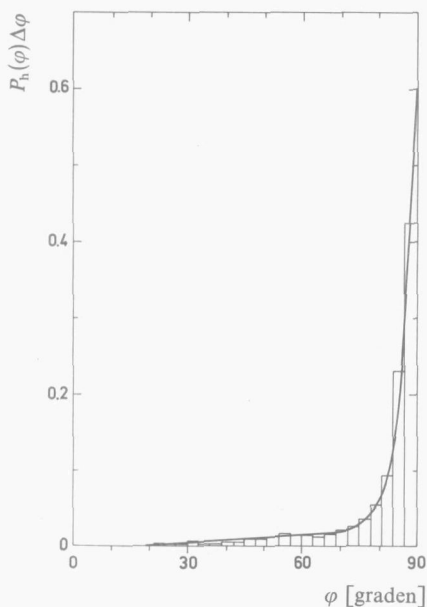


Fig. 3.3.4. Kans $P_h(\varphi)\Delta\varphi$ op een grenshoek tussen φ en $\varphi + \Delta\varphi$ ($\Delta\varphi = 3^\circ$).

tussen $22\frac{1}{2}$ en 90° is gegeven door de in figuur 3.3.4 getekende kromme. Daarvan bleek het eerste gedeelte goed door een lineair verband te kunnen worden weergegeven. Op dit lineaire verband is een exponentieel verband gesuperponeerd, dat bij hoge waarden van φ een belangrijke rol gaat spelen. Met behulp van de methode der kleinste kwadraten werd voor de kromme tussen $22\frac{1}{2}$ en 90° het volgende verband gevonden:

$$P_h(\varphi)\Delta\varphi = \frac{1}{3}[0,468 \times 10^{-11} \exp(0,28388\varphi) + 0,425 \times 10^{-3} \varphi - 0,958 \times 10^{-2}]\Delta\varphi \quad (3.3.1)$$

waarin: $P_h(\varphi)\Delta\varphi$ kans op een grenshoek tussen φ en $\varphi + \Delta\varphi$;
 φ hoek met de normaal op het oppervlak (graden).

Voor tritonen, weggeschoten onder een hoek $\varphi \geq 22\frac{1}{2}^\circ$, geldt bij elke hoek φ voor de verhouding

$$\frac{\text{kans op emissie bij de ruwe folie}}{\text{kans op emissie bij een gladde folie}} = 1 - \int_{22\frac{1}{2}}^{\varphi} P_h(\varphi) d\varphi =$$

$$= 1 - [5,50 \times 10^{-12} \exp(0,28388 \varphi) +$$

$$+ 6,98 \times 10^{-5} \varphi^2 - 3,19 \times 10^{-3} \varphi + 3,60 \times 10^{-2}] \quad (3.3.2)$$

Gebruikmakend van bovenstaande term als gewichtsfactor bij de tritonenemissie onder een hoek $22\frac{1}{2}^\circ < \varphi < 90^\circ$ kon curve (d) uit figuur 3.3.2 herberekend worden. De discrepantiefactor tussen de resulterende (theoretische) curve en de experimentele nam voor het traject tussen 0,1 en 0,4 mg/cm² aluminium af tot een waarde van 1,12. Bij invulling van een werkzame doorsnede van 450 mb (in plaats van 480 mb) voor de activering met 2,74 MeV tritonen bleek de discrepantiefactor verder te dalen tot 1,09.

Opgemerkt wordt dat de gevolgde methodiek voor de bepaling van de kans op hindering van de tritonen slechts tot een benadering leidt. Voor een statistisch meer verantwoord histogram (figuur 3.3.4) moet een groter aantal punten dan het hierboven genoemde 300-tal genomen worden. Niettemin toont de uitkomst van de berekening aan dat de ruwheid van het oppervlak van de lithiumhoudende folie alsmede de onzekerheid in het verloop van de aanslagkromme bijdragen aan de afwijking tussen de experimentele curve (e) en de theoretische curve (d) in figuur 3.3.2. Tenslotte dient men zich af te vragen, in hoeverre de gebleken discrepantie tussen de gemeten punten en de theoretische curve in figuur 3.3.2 invloed heeft op de controle van de bruikbaarheid van de methodiek b(iii) voor het vinden van differentiële drachten, die later bij de zuurstofanalyse moeten worden gebruikt (zie tabel 3.2.6). Dank zij het feit dat de afwijking over het traject van interesse een constante factor bedraagt, blijft tabel 3.2.6 geldig, met dien verstande dat de daarin genoemde RAV-percentages met een factor 1,17 vermenigvuldigd dienen te worden, om aan de praktische situatie te beantwoorden.

Bovenstaande berekeningen geven het RAV nadat de tritonen een laag absorberend materiaal van zekere dikte doorlopen hebben. In verband met de berekeningen van de IWD bij niet-homogene verdelingen van de zuurstof wordt nu gedefinieerd:

$$L(x) = - \frac{d(\text{RAV})}{dx} \quad (3.3.3)$$

waarin: $L(x)$ activeringskans als fractie van de totale kans per eenheid van indringdiepte ($g^{-1} cm^2$).

Uit de definitie van de activeringskans $L(x)$ volgt:

$$\int_0^R L(x) dx = 1. \quad (3.3.4)$$

Theoretisch gezien hangt $L(x)$ af van de constanten in de tweedelige dracht-energiebetrekkingen en van de overgangsenergie (zie tabel 3.3.1). Van grotere invloed zijn de factoren, die de praktische RAV-curve boven de theoretische doen liggen.

3.3.4. Zuurstof-16 gehalte bij niet-homogene zuurstofverdelingen

Om bij niet-homogene distributies van de zuurstof in het monster toch van vergelijking 2.3.14 gebruik te kunnen maken, voeren we hier begrip "gemiddeld zuurstofgehalte" in, dat gedefinieerd wordt als:

$$\overline{\%O} = \frac{\int_0^R \%O(x) L(x) dx}{\int_0^R L(x) dx} = \int_0^R \%O(x) L(x) dx \quad (3.3.5)$$

waarin: $\overline{\%O}$ gemiddeld zuurstofgehalte in gewichtsprocenten;
 $\%O(x)$ zuurstofgehalte in gewichtsprocenten als functie van x .

Bij de interpretatie van een in de praktijk gemeten gemiddeld zuurstofgehalte dient de distributie van de zuurstof bekend te zijn. Een veel voorkomend geval van een niet-homogene verdeling van de zuurstof is de situatie van een zuurstofrijke homogene oppervlaktelaag op een zuurstofarm substraat; in het substraat kan een zuurstofgradiënt aanwezig zijn. Dit soort zuurstofverdelingen vindt men b.v. bij metalen, die bedekt zijn met een oxydehuidje. Vergelijking 3.3.5 kan dan als volgt worden weergegeven:

$$\overline{\%O} = \%O_d \int_0^d L(x) dx + \int_d^R \%O(x) L(x) dx \quad (3.3.6)$$

waarin: $\%O_d$ zuurstofgehalte van de oppervlaktelaag in gewichtsprocenten;
 d dikte van de oppervlaktelaag (g/cm^2).

Voor gevallen dat de laatste term van vergelijking 3.3.6 verwaarloosd mag worden, blijven $\%O_d$, d en $L(x)$ als onbekenden over. Indien nu de samenstelling van de oppervlaktelaag bekend is, en daaruit zowel $\%O_d$ als $L(x)$, kan men de dikte van de zuurstofhoudende laag berekenen uit het gemiddelde zuurstofgehalte. Uit tabel 3.3.1 blijkt dat bij een halve tritondracht het resterend activerend vermogen tot minder dan 1% gedaald is; de toepassing van de tritonenactivering als bepalingstechniek voor dikten van zuurstofhoudende lagen is dus gelimiteerd tot lagen van maximaal een halve tritondracht.

Bij dunne zuurstofhoudende lagen mag men $L(x)$ over de dikte d bij benadering constant veronderstellen. Indien men verder ook hier de bijdrage van de zuurstof in het substraat aan het gemiddelde zuurstofgehalte verwaarloost, gaat vergelijking 3.3.5 over in :

$$\overline{\%O} = L(0) \int_0^d \%O(x) dx . \quad (3.3.7)$$

De integraal in vergelijking 3.3.7 geeft de zuurstofbedekking (g/cm^2)^{*}.

Hoe groot is nu de indringdiepte waarover $L(x)$ bij benadering constant mag worden verondersteld? Leonhardt [32] onderzocht voor lagen nikkeloxyde op een substraat van nikkelmetaal het verband tussen zuurstofbedekking en de daaruit gevormde fluor-18 activiteit. Dit verband bleek lineair te zijn voor bedekkingen tussen 0,01 en 0,21 mg zuurstof/cm². Deze hoeveelheden zuurstof corresponderen met bedekkingen van 0,047 tot 0,98 mg nikkeloxyde/cm². De door Leonhardt gevonden lineariteit wil dus zeggen dat, rekening houdende met een relatieve differentiële dracht van 1,28 in het nikkeloxyde, $L(x)$ tot een gereduceerde indringdiepte van

$$\frac{x}{R_{NiO}/R_{Al}} = \frac{0,98}{1,28} = 0,76 \text{ mg/cm}^2$$

constant is, ofwel dat het RAV tot die waarde lineair verloopt met x .

In dit verband is het interessant zowel voor de praktische als voor de theoretische curve uit figuur 3.3.2 na te gaan, tot welke indringdiepte $L(x)$ daar constant is. Hiertoe zijn beide curven in figuur 3.3.5 op een lineaire schaal weergegeven. Voor de theoretische curve blijkt $L(x)$ slechts tot een indringdiepte van circa 0,1 mg/cm² aluminium constant te zijn; voor de praktische curve is dit gebied veel groter, namelijk tot ongeveer 0,6 mg/cm² aluminium. Deze laatste waarde stemt redelijk overeen met de uit de metingen van Leonhardt afgeleide waarde van 0,76 mg/cm² gereduceerde indringdiepte.

* Tenzij anders vermeld wordt hier het geometrisch oppervlak bedoeld.

Laten we thans weer terugkeren tot vergelijking 3.3.6. Voor het geval dat het tweede lid van de rechterterm niet verwaarloosd mag worden, zijn er in de literatuur twee verschillende methoden gegeven.

Leonhardt [33] gebruikte een techniek, waarbij na bestraling van het monster de zuurstofrijke laag selectief verwijderd werd. Men dient hierbij echter rekening te houden met het feit dat een gedeelte van de in de oppervlaktelaag gevormde fluor-18 activiteit tengevolge van terugslag-energie in het zuurstofarme substraat terecht komt (zie paragraaf 3.5).

Een andere wijze werd door Wilkniss [30] gevolgd. Het monster werd daarbij in twee ongeveer gelijke delen gesplitst; het ene deel werd zonder meer aan de tritonenactivering onderworpen, terwijl in het andere deel pas na verwijdering van de oppervlaktelaag het zuurstofgehalte werd bepaald.

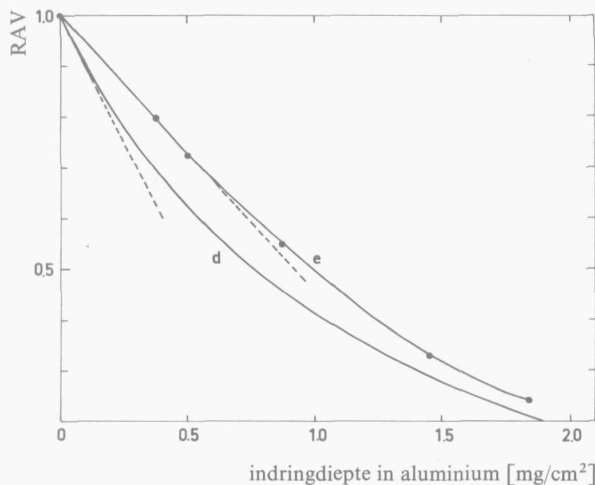


Fig. 3.3.5. Theoretische en gemeten RAV-curven voor aluminium. d, theoretische curve; e, gemeten curve.

In het geval dat men geen betrouwbare veronderstellingen over de verdeling van de zuurstof in een bepaald monster kan doen, blijft slechts de mogelijkheid over tot een kwalitatieve vergelijking met zuurstofgehalten, die langs een andere weg worden gevonden. Indien het met behulp van de tritonenactivering verkregen (gemiddelde) zuurstofgehalte belangrijk hoger ligt dan het resultaat van een analyse op massazuurstof, is de conclusie gerechtvaardigd dat de zuurstof bij voorkeur in de oppervlaktelaag gelokaliseerd is. Om een nader inzicht te verkrijgen in het verschil in effectiviteit voor activering van oppervlaktezuurstof en die voor activering van massazuurstof, stellen we hier twee gevallen tegenover elkaar. In het eerste geval is de zuurstof aanwezig in een zeer dunne oppervlaktelaag met dikte d met zuurstofgehalte $\%O_d$. In het andere geval is dezelfde hoeveelheid zuurstof homogeen gedistribueerd over een laag met dikte d_v , waarbij geldt:

$$d \%O_d = d_v \%O . \quad (3.3.8)$$

Aangezien hier bij gelijke hoeveelheden zuurstof het gemiddelde zuurstofgehalte een maat is voor de effectiviteit van de activering, volgt uit de vergelijkingen 3.3.5 en 3.3.7:

$$\frac{\text{effectiviteit voor activering van oppervlaktezuurstof}}{\text{effectiviteit voor activering van massazuurstof}} = \\ = d_v L(0) \left[\int_0^{d_v} L(x) dx \right]^{-1} . \quad (3.3.9)$$

Ter illustratie het volgende voorbeeld: voor een laagje aluminium ter dikte van de dracht van 2.74 MeV tritonen ($d_v = 0,010 \text{ g/cm}^2$) is de term $\left[\int_0^{d_v} L(x) dx \right]$ gelijk 1 (zie vergelijking 3.3.4). De waarde voor $L(0)$, gemeten aan de experimentele curve (e) in figuur 3.3.5, bedraagt circa $540 \text{ g}^{-1} \text{ cm}^2$. Bij substitutie van deze waarden in vergelijking 3.3.9 blijkt dat de effectiviteit voor activering van de zuurstof aan het oppervlak een factor 5,4 gunstiger is dan de activering van dezelfde hoeveelheid zuurstof, die homogeen verdeeld is over een indringdiepte ter grootte van een tritondracht.

3.4. Contactvlak tussen lithium- en zuurstofcomponent bij heterogene mengsystemen

3.4.1. Inleiding

Zoals uit vergelijking 2.3.14 blijkt, is het contactvlak (B_c) tussen de lithium- en zuurstofhoudende componenten bij het heterogene mengsysteem een belangrijke parameter. Dit contactvlak is bij het sandwichsysteem gemakkelijk te meten en/of te reproduceren. Bij het poedermengsysteem daarentegen varieert het contactvlak met de verdeling van de korrelgrootten en de korrelvorm enerzijds en met de mengverhouding van de beide componenten anderzijds. Deze parameters, die van beslissende invloed zijn op de nauwkeurigheid van de tritonenactivering, zullen onderstaand nader worden onderzocht.

3.4.2. Invloed van de korrelgrootte en de mengverhouding op de specifieke activiteit*

Voor een nader inzicht in de toepasbaarheid van poedermengsystemen voor de zuurstofanalyse is het noodzakelijk het verband te kennen tussen de opgewekte

* Voor de medewerking aan dit gedeelte van het onderzoek ben ik dank verschuldigd aan ir. P. J. M. Korthoven.

specifieke activiteit in de korrels zuurstofcomponent en hun afmetingen. Het verband tussen beide laat zich enigermate voorspellen als men uitgaat van de volgende twee extreme gevallen :

- (a) Overmaat van lithiumcomponent, waarbij het monster de discontinue fase is. De omringing van de zuurstofhoudende korrels met lithiumcomponent is dan volledig. Wordt het specifiek oppervlak van de zuurstofhoudende korrels groter (dus bij geringere korrelafmetingen) dan zal, zolang er nog voldoende lithiumcomponent aanwezig is, de omringing volledig blijven. De specifieke activiteit is in dat geval omgekeerd evenredig met de korreldiameter (helling-1 in het dubbel logaritmisch diagram van de specifieke activiteit versus korreldiameter).
- (b) Overmaat van zuurstofcomponent, waarbij de korrels van de lithiumhoudende component geheel omgeven zijn door het korrelige monster. Alle uit de lithiumcomponent tredende tritonen komen nu in de korrels van het monster terecht, ongeacht de afmetingen van deze laatste. Hier verandert de specifieke activiteit dus niet meer met de korreldiameter (plateau in het dubbel logaritmisch diagram).

Tussen beide extremen moet een overgangsgebied liggen. De positie hiervan zal voornamelijk bepaald worden door de toegepaste korrelgrootten en de mengverhouding van beide componenten.

Voor de praktische uitvoering van de zuurstofanalyse met behulp van korrelmengsels is het gewenst, in het gebied van het plateau te werken (d.w.z. geval (b)). De korreldiameter en de verdeling van de korrelgrootten, die beide voor monster en standaard verschillend zullen zijn, hebben dan namelijk geen invloed meer op de specifieke activiteit. Om meer informatie over de ligging van dit plateau te verkrijgen werden enkele oriënterende experimenten verricht, waarbij een zuurstofhoudende component met korrels van wisselende diameter werd toegepast. De korrels van zowel lithium- als zuurstofhoudende component waren niet bolvormig, zoals meestal ook het geval zal zijn bij de bepaling van zuurstof volgens het poedermengsysteem.

Als zuurstofhoudende component diende aluminiumoxyde, dat bereid was uit Boehmiet ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), verkregen door hydrolyse van aluminiumpropoxyde*. Het Boehmiet werd gedurende een week op 1100°C verhit ter verkrijging van een $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparaat, dat niet gevoelig was voor opname van vocht. Tevens was het gevormde preparaat onoplosbaar in water, zodat het na bestraling gemakkelijk van de lithiumcomponent door wassen met water ge-

* Gesynthetiseerd door dr. ir. J. Medema.

scheiden kon worden. Het aluminiumoxyde werd gezeefd en verder door opslibben uitgesplitst in vijftien fracties van diverse grootten.

De berekening van de afmetingen van de korrels uit de maaswijdten van de zeven en de stroomsnelheden bij het opslibben zijn door de grillige korrelvormen onnauwkeurig. Daarom werd overgegaan op een microscopische meting, waarbij Martin's statistische diameter [87] als karakteristieke maat diende. Hierbij wordt het in het gezichtsveld geprojecteerde oppervlak van de korrels in twee gelijke delen gesplitst door lijnen van gelijke richting. Per aluminiumoxyde-fractie werden 100 deeltjes gebruikt, waaruit een frequentieverdeling werd opgemaakt. Sommige fracties bleken bij benadering een Gauss-verdeling te

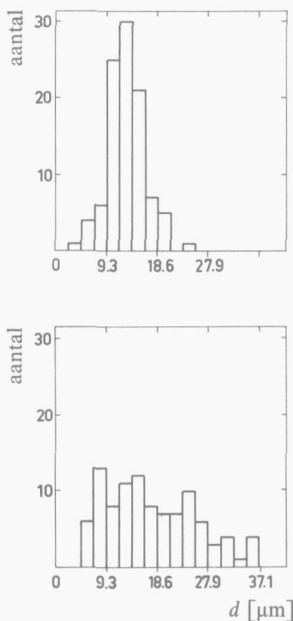


Fig. 3.4.1. Korrelgrootteverdeling voor een tweetal extreme fracties $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

bezitten, andere weken weer sterk daarvan af (zie figuur 3.4.1). Voor de gemiddelde grootte van de korrels werd per fractie het harmonisch gemiddelde

$$d_h = \left[\sum_{i=1}^{i=100} \frac{1}{d_i} \right]^{-1} \quad (3.4.1)$$

genomen. Dit gemiddelde is namelijk gerelateerd aan het specifieke oppervlak.

Iedere lithiumcomponent bevat altijd enige spoorstof, die aanleiding geven tot vorming van fluor-18. Om deze fluor-18 activiteit te elimineren werd als lithiumcomponent lithiumamide gekozen, dat zich tezamen met het daarin gevormde fluor-18 na bestraling gemakkelijk in water laat oplossen. Wel komt

tijdens de bestraling een gedeelte van het in het lithiumamide gevormde fluor-18 door een terugslag-effect in het aluminiumoxyde terecht. Deze hoeveelheid bleek echter op basis van de in sectie 3.5.3 vermelde gegevens verwaarloosbaar te zijn met betrekking tot de hoeveelheid fluor-18, die uit het aluminiumoxyde zelf ontstond. Verder werd nagegaan in hoeverre een contaminatie van het aluminiumoxyde met fluor-18 tijdens het oplossen van het lithiumamide en uitwassen daarvan kan optreden. Uit experimenten met een radioactieve indicator bleek deze mogelijkheid tot contaminatie onder de gegeven omstandigheden afwezig te zijn. Tenslotte zou er nog een mogelijkheid kunnen bestaan van een verlies aan fluor-18 uit de toplagen van het aluminiumoxyde tijdens het uitwasproces. Gezien de onoplosbaarheid van het gesinterde oxyde leek dit echter verwaarloosbaar.

Voor het lithiumamide werd een normale handelskwaliteit lithiumamide (Fluka) gebruikt. Gezien de fijnkorrelige toestand van het lithiumzout (10–150 μm) behoefde er geen voorbehandeling plaats te vinden.

Het aluminiumoxyde en het lithiumamide werden in de gewenste mengverhouding afgewogen in een weegflesje. Het mengen geschiedde door voorzichtig roeren met een spatel en wentelen van het flesje. Deze werkwijze bleek voldoende voor het verkrijgen van reproduceerbare resultaten (standaard-deviatie $1-1\frac{1}{2}\%$). Van ieder mengsel werd 500 mg afgewogen, waarmee een polyetheen bestralingsbuisje (binnendiameter 8 mm) werd gevuld. Tenslotte werd het poedermengsel tot standaardhoogte (12 mm) aangestampt.

De bestralingen van de samengestelde monsters geschieden in de Hoger Onderwijs Reactor (Delft) gedurende 30 min bij een flux van $1,0 \times 10^{11}$ n/cm²s. Na een wachttijd van 60 min in verband met het uitsterven van kortlevende storingen werd het lithiumamide uitgewassen. Het resulterende aluminiumoxyde werd gedroogd en gewogen. Wegens de relatief grote zuiverheid van het aluminiumoxyde kon de meting van de 0,511 MeV annihilatiestraling zonder chemische afscheiding geschieden. Van elk monster werd gedurende 10 min tweemaal een γ -spectrum opgenomen met een $3'' \times 3''$ NaJ(Tl) scintillatiekristal. Voor storingen in het energiegebied van 0,5 MeV, afkomstig van verontreinigingen in het aluminiumoxyde, werd gecorrigeerd met behulp van een niet met lithiumamide opgemengd monster, dat tegelijkertijd met het samengestelde monster was bestraald.

Om de afzonderlijke bestralingen met elkaar te kunnen vergelijken werd op de bodem van het polyetheen bestralingsbuisje een koperschijfje geplaatst. Daarop werd het monster gestort; dit werd afgedekt met een tweede koperplaatje. De fluxverstoring tengevolge van de wisselende hoeveelheden lithiumamide in de samengestelde monsters werd gemeten via de werkwijze van imitatiemonsters vervaardigd uit lithiumcarbonaat (zie sectie 3.1.2). In figuur 3.4.2 is de fluxverstoring betrokken op de activiteit van het koper, d.w.z. de fluxdepressie, weergegeven. De gewichtshoeveelheden lithiumcarbonaat zijn daarbij

herleid tot equivalente hoeveelheden lithiumamide. Het lithium-6 gehalte in beide lithiumzouten werd bepaald volgens de methode van Born en Aumann [88]. Het lithiumcarbonaat bleek daarbij de natuurlijke isotopensamenstelling, te weten 7,4 atoomprocent lithium-6, te bezitten. Voor het lithiumamide bedroeg het gehalte aan lithium-6 slechts 3,3 atoomprocent; dit monster is dus een voorbeeld van de in sectie 3.1.3 gesignaleerde industriële verarming aan het isotoop lithium-6.

Het besproken experiment met de monsters aluminiumoxyde met deeltjes van verschillende grootte werd uitgevoerd bij drie gewichtspercentages lithium-

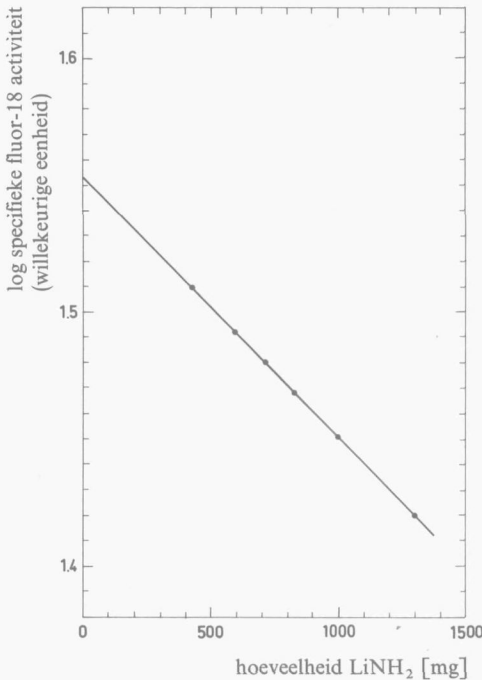


Fig. 3.4.2. Zelfschermingseffect voor neutronen als functie van de hoeveelheid toegevoegd lithiumamide.

amide, namelijk 10, 50 en 90%. De resultaten zijn weergegeven in figuur 3.4.3.

De figuur toont dat het verwachte plateau slechts aanwezig is voor het geval van een grote overmaat van aluminiumoxyde (curve c met 10% lithiumamide). De daling van de specifieke activiteit van het aluminiumoxyde voor korreldiameters boven 40 μm kan verklaard worden uit een afnemend omringend vermogen van de korrels aluminiumoxyde bij groter wordende diameters. Zo kunnen b.v. in de holten van grote korrels aluminiumoxyde zich twee of meer kleine korrels lithiumamide tegelijk nestelen.

Bij de andere twee curven (namelijk a en b met respectievelijk 50 en 90%

lithiumamide) is het plateau niet aanwezig, ook niet voor kleine korrelafmetingen. Dit is het gevolg van het feit dat hier niet voldoende aluminiumoxyde voorhanden is om een volledige omringing van het lithiumamide te garanderen. Het andere extreme geval, namelijk een helling van -1 in het dubbel logaritmisch diagram, wordt het meest benaderd door curve b (90% lithiumamide) bij grote afmetingen van de aluminiumoxyde korrels. Deze laatste situatie komt een totale omringing door de korrels lithiumamide het best nabij.

Uit het bovenstaande experiment treedt nu een belangrijk principe naar voren. Door namelijk (i) voor de lithiumhoudende korrels een bepaalde minimale

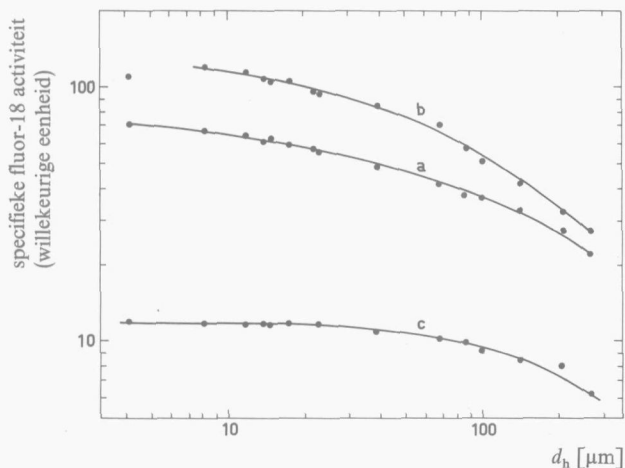


Fig. 3.4.3. Specifieke fluor-18 activiteit van het aluminiumoxyde als functie van de korrel-diameter bij diverse mengverhoudingen met lithiumamide.

a, 50% LiNH_2 ; b, 90% LiNH_2 ; c, 10% LiNH_2 .

diameter en (ii) voor de zuurstofbevattende korrels een bepaalde maximale diameter aan te houden en (iii) verder ondermaat aan lithiumcomponent te gebruiken, kan men de invloed van de korrelgrootte geheel of gedeeltelijk beperken. Een controle op de juistheid van de keuze van bovengenoemde drie parameters is mogelijk door bij de uitvoering van de zuurstofanalyse gebruik te maken van een aantal standaarden, die onderling in korrelvorm, dichtheid en verdeling aan korrelgrootten verschillen.

De werkwijze met ondermaat aan lithiumcomponent heeft verder het voordeel van een geringe warmteproductie en een kleine fluxverstoring, waardoor in veel gevallen de correctie voor een variatie in de verstoring van de neutronenflux achterwege kan blijven. Bovendien wordt de blancowaarde tengevolge van de zuurstof in de lithiumcomponent zelf, laag gehouden. Wel krijgt men bij gebruik van ondermaat lithiumcomponent een lage specifieke activiteit in de zuurstofhoudende monsters. Dit is echter niet bezwaarlijk, daar in de

praktijk blijkt dat de gevoeligheid van de zuurstofanalyse niet door de minimale detecteerbare hoeveelheid fluor-18 wordt bepaald, doch door de waarde van de blanco (zie sectie 4.1.4).

3.4.3. *Nauwkeurigheid in poedermengsystemen*

Het zo juist geschetste principe voor de praktische uitvoering van de tritonen-activering in korrelmengsels werd nader getest op nauwkeurigheid. Dit geschiedde door de methode voor de bepaling van zuurstof toe te passen in een aantal (vaste) organische standaarden met diverse verdelingen aan korreldiameters en korrelvormen.

Van deze organische standaarden werd steeds 100 mg opgemengd met 20 mg poedervormige lithiumcomponent. Hiervoor werd lithiumfluoride (normale handelskwaliteit BDH) gekozen, omdat deze lithiumverbinding voldeed aan de eis van een laag zuurstofgehalte (zie verder sectie 4.1.2). De menging vond plaats in een mortiertje en wel zodanig dat geen reductie in grootte van de korrels lithiumfluoride optrad. Daarna werd het mengsel overgebracht in een aan één kant dichtgesmolten polyetheen slangetje en gedurende 24 uur gedroogd. Na enkele malen spoelen met stikstof werd het slangetje dichtgesmolten.

Bestraling van de standaarden geschiedde in de Hoger Onderwijs Reactor (Delft) gedurende 20 min bij een flux van $1,0 \times 10^{11}$ n/cm²s. Meting van de neutronenflux vond plaats met een 5 µm dikke koperfolie van 22 × 37 mm, die om het polyetheenslangetje (buitendiameter 8 mm) was gewikkeld. Wegens de geringe hoeveelheid lithium-6 behoefde met een variatie in de fluxverstoring geen rekening gehouden te worden.

De standaarden werden na toevoeging van teflonpoeder als fluor-drager volgens de kolfverbrandingsmethode van Schöniger gedestruerd. Bij de verbranding was toevoeging van zand noodzakelijk (zie sectie 4.3.2). Na een reinigingsprecipitatie met ijzerhydroxyde volgde het neerslaan van het fluor als loodchlorofluoride. Bij sommige halogeenbevattende standaarden moest een reinigingsstap met zilvernitraat worden ingelast*.

Voor berekening van de differentiële dracht dienden de differentiële remvermogens uit tabel 3.2.11 (nl. $S_H = 4,08$, $S_C = 16,5$ en $S_O = 19,3$). Het differentiële remvermogen van stikstof ($S_N = 18,1$) werd ontleend aan de grafieken van Whaling [60]. Voor de meeste standaarden werd het theoretisch zuurstofgehalte aangehouden; voor sommige geschiedde een controle van het zuurstofgehalte volgens de methode van Schütze en Unterzaucher.

De resultaten zijn gegeven in tabel 3.4.1. De hieruit afgeleide betrekking voor de geïnduceerde activiteit per mg opgemengd lithiumfluoride luidt (uitgedrukt in een willekeurige eenheid):

* Een meer uitgebreide beschrijving is gegeven in paragraaf 4.3.

$$\frac{\text{Act}_{\text{F}^*}}{\text{mg LiF}} = 0,0813 \frac{\Delta R}{\Delta R_{\text{Al}}} \% \text{O} + 0,018 . \quad (3.4.2)$$

De term 0,018 geeft de blancowaarde aan tengevolge van de fluor-18 activiteit afkomstig uit het lithiumfluoride.

Tabel 3.4.1

Geïnduceerde fluor-18 activiteit per mg toegevoegd lithiumfluoride voor een aantal vaste organische standaarden.

standaard	%O	$\Delta R/\Delta R_{\text{Al}}$	Act_{F^*} mg LiF	afw. in %
oxaalzuur	76,15	0,728	4,593	1,5
mesoxaalzuurhydraat*	69,27	0,751	4,070	-4,4
wijnsteenzuur	63,96	0,728	3,786	-0,4
citroenzuur. 1aq	60,91	0,714	3,640	2,3
ammoniumoxalaat. 1aq	56,29	0,688	3,165	-0,1
barnsteenzuur	54,20	0,704	3,141	0,6
glucose	53,29	0,683	2,950	-0,9
sucrose	51,42	0,684	2,966	3,0
EDTA	43,80	0,694	2,469	-0,9
aminoazijnzuur	43,63	0,682	2,399	-1,6
ftaalzuur	38,52	0,711	2,272	1,2
salicylzuur*	34,56	0,698	1,886	-4,9
α -aminopropionzuur	35,92	0,661	1,891	-3,0
α -aminopropionzuur	35,92	0,661	1,894	-2,9
hydrochinon	29,06	0,679	1,639	1,0
ureum	26,64	0,680	1,537	3,0
ureum	26,64	0,680	1,453	-2,4
benzoëzuur	26,20	0,684	1,490	1,0
paratoluyazuur	23,50	0,670	1,348	3,7
α -naftoëzuur*	18,37	0,681	1,085	4,6
anthrachinon*	15,54	0,689	0,892	0,3
benzamide*	12,90	0,667	0,720	0,3
β -naftol*	11,09	0,664	0,657	6,1
caprylamide	11,17	0,600	0,575	2,2
hydrochinidine*	9,92	0,639	0,566	5,8
benzofenon	8,78	0,663	0,490	-0,3
fenanthreen*	0,11	0,656	0,024	1,2
benzidine*	0,08	0,651	0,019	-16,2

* De controle op het zuurstofgehalte werd uitgevoerd door H. J. Pieters en W. J. Buis, Laboratorium voor Organische Scheikunde, Universiteit van Amsterdam.

In de laatste kolom van tabel 3.4.1 wordt de procentuele afwijking tussen de individuele gemeten waarden en de volgens de verg. 3.4.2 berekende waarden gegeven. De gemiddelde (d.w.z. standaard-) deviatie bedraagt — met uitzondering van de laatste twee punten met een laag zuurstofgehalte — minder dan 3%. Deze fout van 3%, waarbij tevens de fouten inherent aan bestraling, chemische afscheiding en meting inbegrepen zijn, alsmede de onzekerheid in het produkt

$(\Delta R/\Delta R_{Al})$ %O, toont aan dat de gevolgde werkwijze tot betrouwbare resultaten leidt.

Wel dient nog vermeld te worden dat een tweetal standaarden (octadecanol en laurinezuur) een te lage uitkomst gaven. Deze standaarden lieten zich tengevolge van hun vette aard niet goed met het lithiumfluoride opmengen. Op grond daarvan zijn deze resultaten niet in de tabel opgenomen.

Uit een later onderzoek (sectie 5.3.3) zal blijken dat bij het poedermengsysteem eveneens moeilijkheden optreden wanneer de zuurstofhoudende component bestaat uit bolvormige deeltjes, die gemakkelijk uit het mengsel met lithiumfluoride segregeren.

3.5. Terugslag-energie van fluor-18

3.5.1. Inleiding

De Q -waarde van de reactie $^{16}\text{O}(t, n)^{18}\text{F}$ bedraagt 1,26 MeV. Deze energie wordt, tezamen met de kinetische energie van het invallende triton, verdeeld over de fluor-18 kern en het neutron. De opname van energie geschiedt daarbij in overeenstemming met de wet van behoud van impuls en energie. De terugslag-energie van de fluor-18 kern wordt gegeven door [89]:

$$E_{F^*} = [z \pm (z^2 + w)^{\frac{1}{2}}]^2 \quad (3.5.1)$$

waarin: E_{F^*} terugslag-energie van de fluor-18 kern (eV)

$$z \equiv \frac{(m_t m_{F^*} E_t)^{\frac{1}{2}}}{m_{F^*} + m_n} \cos \varphi ;$$

$$w \equiv \frac{Q m_n + E_t (m_n - m_t)}{m_{F^*} + m_n} ;$$

m_t massa van het triton (g);

m_n massa van het neutron (g);

m_{F^*} massa van de fluor-18 kern (g);

E_t energie van het invallende triton (eV);

Q Q -waarde van de reactie $^{16}\text{O}(t, n)^{18}\text{F}$ (eV);

φ hoek tussen de richtingen van het geëmitteerde fluor-18 en het invallende triton (graden).

Met behulp van de bovenstaande vergelijking werd de terugslag-energie van de fluor-18 kernen als functie van de hoek φ berekend. In figuur 3.5.1 zijn deze waarden in een vectordiagram weergegeven. Voor een bepaalde energie van het invallende triton resulteert een eivormige figuur. Deze vorm is het gevolg van

het feit dat het zwaartepunt van de fluor-19 samensmeltingskern, die bij de reactie van het triton met een zuurstof-16 kern wordt gevormd, zich beweegt in dezelfde richting als ^{het}triton. Een splijting van deze fluor-19 kern leidt tot verspreiding van het fluor-18 in alle richtingen, dus ook tegengesteld aan de bewegingsrichting van het zwaartepunt. In het gebruikte systeem van laboratoriumcoördinaten blijkt een maximale hoek φ op te treden voor de emissie van fluor-18, afhankelijk van de energie van het invallende triton. De grootste hoeveelheid energie, die aan een fluor-18 kern kan worden overgedragen, is 1,15 MeV (namelijk bij $E_t = 2,74$ MeV en $\varphi = 0^\circ$).

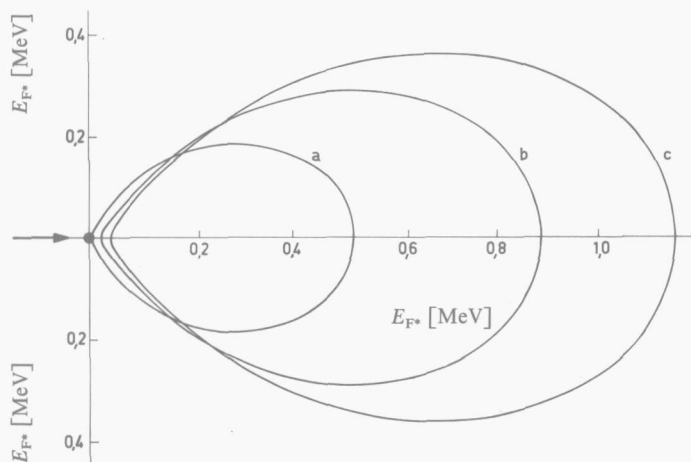


Fig. 3.5.1. Vectordiagram van de terugslag-energie van het fluor-18 in laboratoriumcoördinaten.

● zuurstof-16 kern → richting van het invallende triton
 a, $E_t = 1,00$ MeV; b, $E_t = 2,00$ MeV; c, $E_t = 2,74$ MeV.

Teneinde het vectordiagram, gegeven in figuur 3.5.1, om te zetten in een overeenkomstig diagram, waarin de energieschaal door een afstandsschaal vervangen is, dient men over dracht-energiebetrekkingen voor het fluor-18 te beschikken.

De energetische fluor-18 kernen verliezen direct na hun ontstaan de energie door ionisatie en excitatie van de elektronen van het omringende medium. Tijdens de afremming van het sterk geïoniseerde fluor-18 worden elektronen opgenomen. In ongeladen toestand is het afremmechanisme door botsingen met de kernen van het omringende medium dominant. Tengevolge van dit laatste afremmechanisme zal de door de fluor-18 kernen afgelegde weg niet recht zijn; en dit effect wordt sterker, naarmate de atomen van het afremmende medium zwaarder zijn. Mede tengevolge van het opnemen van elektronen

tijdens de afremming is de berekening van energieverliezen voor zware, meervoudig geladen deeltjes ingewikkelder dan voor b.v. tritonen. Hoewel op het gebied van drachten van zware, meervoudig geladen deeltjes door verschillende auteurs (overzicht in [90]) ook theoretisch werk is verricht, zullen we ons hier beperken tot experimenteel gevonden waarden. In tabel 3.5.1 zijn drachtgegevens gepresenteerd voor een aantal — in massa met fluor-18 vergelijkbare — deeltjes met een energie van circa 1,2 MeV.

Tabel 3.5.1

Drachten van een aantal — in massa met fluor-18 vergelijkbare — deeltjes met een begin-energie van circa 1,2 MeV.

auteur	ion	afremmend medium	dracht
Feather [91]	^{19}F	lucht	0,42 mg/cm ²
Porat en Ramavataram [92, 93]	Ne, O	aluminium	0,45 mg/cm ²
Poskanzer [94]	^{22}Ne	aluminium	0,39 mg/cm ²

Bij de behandeling van de dracht van tritonen (zie sectie 3.2.2) is het voorkomen van een drachtspreiding vermeld. Ook bij de fluor-18 kernen dient men met een drachtspreiding rekening te houden. Gezien de aard van het afremproces is het duidelijk dat de drachtspreiding hier veel groter zal moeten zijn. Dit wordt bevestigd door de metingen van Poskanzer aan neon-22 kernen. In het traject van 1 tot 3,2 MeV vond hij in de gemiddelde dracht — onafhankelijk van de begin-energie van de neon-22 kernen — een “breedte op halve hoogte” (“halfwidth”) van 0,2 mg/cm².

Zoals uit figuur 3.5.1 al gebleken is, zal men bij de tritonenactivering niet alleen te maken hebben met monoënergetische fluor-18 kernen, doch met een spectrum aan energieën.

In dat opzicht bieden de metingen van Barrandon en Albert nadere informatie [46]. Deze auteurs maten de drachtverdeling voor fluor-18 kernen door het opnemen van een transmissiecurve bij gebruik van aluminium folies als afremmend medium. De fluor-18 kernen ontstonden hier eveneens door reactie van tritonen met zuurstof-16, met dien verstande echter dat hier monoënergetische tritonen werden gebruikt en slechts fluor-18 kernen in beschouwing werden genomen, die in voorwaartse richting ($\varphi=0$) werden geëmitteerd. De transmissie van de fluor-18 kernen bleek nagenoeg exponentieel van de doorlopen afstand af te hangen. Uit de metingen van de beide auteurs laat zich een maximale dracht (d.w.z. de afstand waarbij het aantal fluor-18 kernen tot 1/10.000-ste gedaald is) afleiden. Bij een begin-energie van 2,7 MeV van de

tritonen bedraagt de maximale dracht in aluminium $0,47 \pm 0,04$ mg/cm². Deze waarde stemt overeen met de in tabel 3.5.1 genoemde drachten voor mono-energetische deeltjes.

Hoewel de bovenstaande gegevens al enige nuttige informatie verschaffen, dient men eigenlijk over meer op de praktijk van de tritonenuitwerking gerichte gegevens te beschikken. Dergelijke gegevens kunnen het eenvoudigst langs experimentele weg worden verkregen, waarbij dan gebruik gemaakt moet worden van een opstelling die met de experimentele omstandigheden van de tritonenuitwerking correspondeert. Zodoende wordt vanzelf rekening gehouden met de variëteit in tritonenergieën en de wisselende hoeken waaronder de tritonenuitval en de fluor-18 kernen geëmitteerd worden.

Een van de belangrijkste gevolgen van de terugslag-energie is dat bij toepassing van het heterogene mengsysteem fluor-18 kernen, die ontstaan zijn uit de in de lithiumcomponent aanwezige zuurstof, in het monster terecht komen. Ter verkrijging van nadere informatie over de indringdiepte van deze fluor-18 kernen, werd een praktische gemiddelde dracht gemeten, alsmede een praktische transmissiecurve. Het woord "praktisch" wil hier zeggen dat slechts de verplaatsing in een richting loodrecht op het contactvlak in beschouwing wordt genomen.

3.5.2. *Bepaling van een praktische transmissiecurve*

Voor de meting van de transmissiecurve van fluor-18 pasten we twee methoden toe; de eerste beruiste op een stapeling van dunne folies, terwijl de andere gebaseerd was op etsingen.

Voor de techniek van stapeling van dunne folies werden diverse materialen op hun bruikbaarheid onderzocht. Aluminium folies voldeden uit mechanisch oogpunt het best, hoewel de folies qua dikte niet geheel uniform waren. Het nadeel van de foliestapeling is het optreden bij activering van een aanzienlijke achtergrond aan fluor-18 activiteit tengevolge van de activering van de (oppervlakte) zuurstof van de folies.

Als fluor-18 bron bij de metingen fungeerde een vlak geslepen pil met een diameter van 18 mm en bestaande uit 75% lithiumcarbonaat en 25% Araldite. De dikte van de aluminium folies bedroeg ongeveer $0,1$ mg/cm², terwijl hun diameter 1,5 mm groter was dan die van de pil. Dit laatste was noodzakelijk om randeffecten als gevolg van de aanwezigheid van scheurtjes te voorkomen.

De bestraling van de lithiumcarbonaat-Araldite bron, afgedekt door een stapeling van 6 aluminium folies, geschiedde in de Hoge Flux Reactor (Petten) gedurende 2 min bij een flux van $1,3 \times 10^{13}$ n/cm²s. Daarna werden de folies voorzichtig van elkaar gescheiden en opgelost in natronloog, waaraan natriumfluoride als fluordrager was toegevoegd. Na een reiniging met ijzerhydroxyde volgde precipitatie van het fluor als loodchlorofluoride. Van de monsters werd

tweemaal gedurende 13,1 min een γ -spectrum opgenomen met behulp van een $2\frac{1}{2}'' \times 2\frac{1}{2}''$ NaJ(Tl)-scintillatiekristal.

De fluor-18 activiteit als functie van de indringdiepte liet zich vervolgens met behulp van curve e uit figuur 3.3.2 in twee gedeelten splitsen: namelijk de activiteit afkomstig uit de bron tengevolge van de terugslag-energie en de activiteit uit de zuurstof van de folies zelf.

Het nadeel van de correctie voor het zuurstofgehalte van de folies vervalst, indien een dikke vangfolie wordt gebruikt, waarvan dan dunne laagjes worden afgeëetst. Een moeilijkheid evenwel is hier het uniform afetsen. Een ongelijke afetsing resulteert namelijk in een afvlakking van de fluor-18 gradiënt, hetgeen inderdaad ook geconstateerd kon worden. Van de zes verrichte experimenten werden daarom slechts twee, namelijk die met de steilste gradiënt, aangehouden.

Voor de etsproeven werd een met zoutzuur schoongebeitst aluminium schijfje (gewicht 14 mg/cm^2 , diameter 19 mm) gebruikt. Dit schijfje werd, samen met de reeds hierboven genoemde pil, bestraald gedurende 2 min in de Hoge Flux Reactor (Petten) bij een flux van $1,3 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \text{ s}$. Na bestraling volgde laagsgewijze afetsing met 0,25 cc 0,5% fluorwaterstofzuur, waaraan 1 cc geconcentreerd salpeterzuur was toegevoegd. Vervolgens werd gespoeld in verdunde ammoniak, water, aceton en tenslotte volgde droging. Verschilweging bepaalde de hoeveelheid afgeëetst materiaal. Wegens de storende activiteiten in het aluminium werd hier de reiniging via precipitatie met ijzerhydroxyde vervangen door een stoomdestillatie van het fluor.*

De resultaten, die via beide methoden werden verkregen, zijn gepresenteerd in figuur 3.5.2. De fluor-18 transmissie blijkt ook hier bij benadering exponentieel van de indringdiepte af te hangen. De maximale dracht van fluor-18 kernen (circa $0,45 \text{ mg/cm}^2$ aluminium) wordt bereikt bij een reductie van de doorge laten activiteit met een factor van circa 10^4 . Hieruit volgt dat de praktische transmissiecurve niet sterk verschilt van de door Barrandon en Albert gemeten curve.

3.5.3. Bepaling van een praktische gemiddelde dracht

De meting van de praktische gemiddelde dracht berust op het volgende principe: van een homogene fluor-18 bron met nauwkeurig bekende afmetingen wordt zowel de activiteit, die aan de bron ontsnapt, als de activiteit, die in de bron achterblijft, gemeten. Voor een cilindervormige fluor-18 producerende pil met een voor fluor-18 oneindige dikte geldt:

$$\bar{R}_{F^*} = \frac{2(\text{Act}_{F^*})_r d_{br}}{(\text{Act}_{F^*})_{br} + (\text{Act}_{F^*})_{r'} + 2(\text{Act}_{F^*})_r} \quad (3.5.2)$$

* Een meer uitgebreide beschrijving van de chemische afscheiding wordt gegeven in 4.3.

- waarin: \bar{R}_{F^*} praktische gemiddelde dracht van de fluor-18 kernen (g/cm^2);
 $(\text{Act}_{F^*})_r$ telsnelheid van de via een (cirkelvormig) zijvlak ontsnappende fluor-18 kernen (s^{-1});
 $(\text{Act}_{F^*})_r'$ telsnelheid van de via het ringvormige vlak ontsnappende fluor-18 kernen (s^{-1});
 $(\text{Act}_{F^*})_{br}$ telsnelheid van de in de bron achterblijvende fluor-18 kernen (s^{-1});
 d_{br} dikte van de bron (g/cm^2).

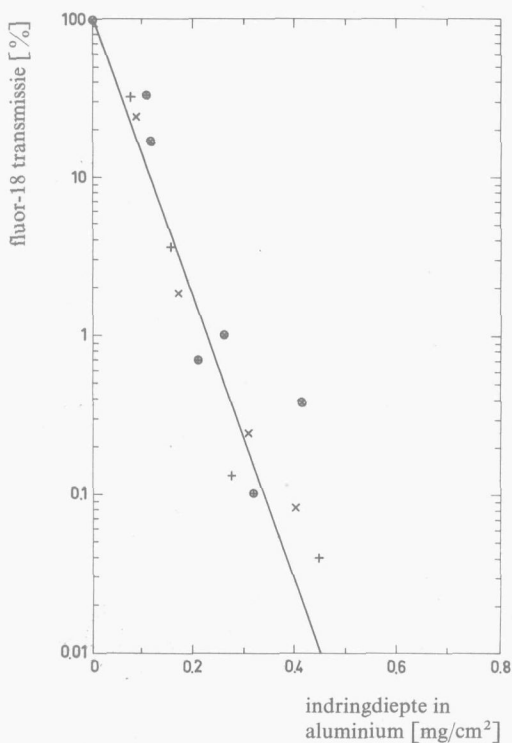


Fig. 3.5.2. Fluor-18 transmissie als functie van de indringdiepte in aluminium.
 \otimes , \oplus stapeling van folies; \times , $+$ afetsing

Indien $\bar{R}_{F^*} \ll d_{br}$ en $d_{br} <$ straal van de cilinder mogen in de noemer de termen $(\text{Act}_{F^*})_r$ en $(\text{Act}_{F^*})_r'$ verwaarloosd worden.

Evenals bij de bepaling van de praktische transmissiecurve wordt hier de meting gecompliceerd door de activering van de zuurstof, die in de vangfolies

aanwezig is. Om hiervoor te kunnen corrigeren kan men b.v. aan een zijde van de fluor-18 producerende pil een vangfolie aanbrengen en aan de andere zijde een folie met een bekend (en hoog) zuurstofgehalte. Uit de in deze laatste folie geïnduceerde activiteit kan, indien men het (geringe) zuurstofgehalte van de vangfolies kent, de correctiefactor voor de vangfolies worden berekend. Een dergelijke opstelling geeft echter geen mogelijkheid tot het corrigeren voor de zelfafscherming voor neutronen binnen de pil. Daarom werd bij de meting van de praktische gemiddelde dracht een andere opstelling toegepast, namelijk een "sandwich" van twee identieke pillen met daar tussenin geplaatst de vangfolie en de folie met het bekende zuurstofgehalte. Het verloop van de neutronenflux over elke pil — en daaruit de gemiddelde neutronenflux — kan nu eenvoudig gemeten worden door de fluor-18 activiteiten aan de binnen- en buitenzijde van beide pillen te vergelijken. Dit geschiedde door meting van de β^+ -straling met behulp van een G.M.-buis. Onder aanname van een lineair verloop van de neutronenflux over de dikte van elke pil, werden de correctiefactoren berekend.

Als fluor-18 bron diende een pil van lithiumcarbonaat (dikte 2,3 mm, diameter 18 mm), waaraan 15% paraffine als bindmiddel was toegevoegd. Als vangfolie fungeerde een polyetheen schijfje, terwijl voor de folie met het bekende zuurstofgehalte Mylar werd gebruikt. De bestraling van de sandwichopstelling geschiedde gedurende 10 min in de Hoge Flux Reactor bij een flux van $1,3 \times 10^{13}$ n/cm² s. De chemische afscheiding verliep als volgt: het polyetheen en het Mylar werden met teflon als drager verbrand volgens de Schönigermethode. Na een ijzerhydroxydeprecipitatie volgde neerslaan van het fluor als loodchlorofluoride. De lithiumcarbonaatpil werd opgelost in een mengsel van chloroform en zoutzuur, waaraan een bekende hoeveelheid natriumfluoride was toegevoegd. In de waterfase werd het fluor eveneens als loodchlorofluoride geprecipiteerd. De telling geschiedde met behulp van een $2\frac{1}{2}'' \times 2\frac{1}{2}''$ NaJ(Tl) scintillatieputkristal gedurende 26,2 min.

Een viertal experimenten leverde voor de praktische gemiddelde dracht in de pil van lithiumcarbonaat-paraffine een waarde van $0,054 \pm 0,007$ mg/cm².*

Deze waarde laat zich als volgt toetsen aan de in sectie 3.5.2 beschreven metingen. De transmissie van fluor-18 op een gegeven indringdiepte kan worden benaderd met de functie

$$\text{Act}_{F^{18}}(x) = \text{Act}_{F^{18}}(0) \exp(-x \ln 2/d_{\frac{1}{2}}) \quad (3.5.3)$$

waarin: x indringdiepte van de fluor-18 kernen (g/cm²);

$d_{\frac{1}{2}}$ praktische halveringsdikte van de fluor-18 kernen (g/cm²).

Voor de praktische gemiddelde dracht geldt dan:

* Uit de experimenten bleek dat de hoeveelheid terugslag fluor-18 uit de lithiumcarbonaat-pil aanleiding geeft tot een schijnbaar massazuurstofgehalte in de vangfolies van circa 6%.

$$\bar{R}_{F^{18}} = \frac{\int_0^{\infty} \text{Act}_{F^{18}}(O) \exp(-x \ln 2/d_{\frac{1}{2}}) x dx}{\int_0^{\infty} \text{Act}_{F^{18}}(O) \exp(-x \ln 2/d_{\frac{1}{2}}) dx} = \frac{d_{\frac{1}{2}}}{\ln 2} \quad (3.5.4)$$

waarin: $\bar{R}_{F^{18}}$ praktische gemiddelde dracht van de fluor-18 kernen (g/cm^2).

Uit deze vergelijking volgt nu voor de praktische halveringsdikte in de pil bestaande uit lithiumcarbonaat en paraffine een waarde van $0,037 \pm 0,005 \text{ mg/cm}^2$. Voor aluminium is de — uit figuur 3.5.2 afgeleide — halveringsdikte kleiner, namelijk $0,034 \pm 0,005 \text{ mg/cm}^2$. Dit is nu tegen de verwachting in; immers een grotere waarde van Z voor het afremmende medium zou de praktische halveringsdikte en de praktische dracht moeten doen toenemen. Deze discrepantie laat zich echter gemakkelijk verklaren. Uit figuur 3.5.2 blijkt namelijk dat bij kleine dikten van het aluminium een transmissie van b.v. 30% bij een grotere indringdiepte optreedt dan de getrokken rechte aangeeft. Hieruit volgt dus dat men met de veronderstelling van een exponentieel verloop van de transmissie, vooral bij kleine indringdiepten, een niet te verwaarlozen fout maakt.

3.5.4. *Consequenties en mogelijke toepassingen van het terugslag-effect*

Bij de tritonenactivering moet met de verplaatsing van fluor-18 tengevolge van de terugslag-energie in een aantal opzichten rekening gehouden worden.

Zo dient men bij een meting van de verdeling van de zuurstof in een monster erop bedacht te zijn, dat de plaats van de fluor-18 activiteit niet meer de oorspronkelijke positie van de zuurstof vertegenwoordigt. Dit effect leidt er toe dat bij monsters met een zuurstofrijke oppervlaktelaag de zuurstofgradiënt in het algemeen (veel) steiler zal lopen dan men uit de fluor-18 gradiënt zou afleiden.

In verband met dit verplaatsingseffect is het interessant erop te wijzen dat dit in principe gebruikt kan worden voor een zuurstofbepaling in zeer dunne oppervlaktelagen. Deze mogelijkheid werd het eerst onderzocht door Wilkniss [30]. Hij maakte daarbij gebruik van een vangfolie om de hoeveelheden terugslag fluor-18, afkomstig van een zuurstofhoudende laag van het monster grenzend aan de vangfolie, te verzamelen. De hoeveelheid fluor-18, die men op een dergelijke wijze kan opvangen, blijkt zeer gering te zijn. De meting wordt verder gecompliceerd door het feit dat de zuurstof in de vangfolies zelf ook tot fluor-18 aanleiding geeft. De experimenten van Wilkniss leidden niet tot bruikbare resultaten; evenmin was dat het geval voor oriënterend werk onzerzijds.

3.5.5. Chemische incorporatie van het fluor-18

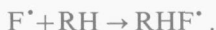
In organische materialen zal een gedeelte van het gevormde fluor-18 in een organische binding terecht komen. Bij een nader onderzoek van dit verschijnsel, verricht door Anbar en Neta [95], werd aannemelijk gemaakt dat het fluor-18 gedeeltelijk in een betrekkelijk energetische toestand ("hot-atom") reageert. Dit gebeurt dan door abstractie:



en door substitutie:



Bij onverzadigde verbindingen is nog additie mogelijk:



Gethermaliseerde fluor-18 blijkt alleen te kunnen reageren via de eerste en de laatst genoemde reactie, terwijl bij onverzadigde verbindingen verder nog additie zal kunnen optreden.

Anbar en Neta toonden aan dat in zowel lithium- als zuurstofbevattende organische verbindingen na bestraling 1 tot 6% van het gevormde fluor-18 organisch gebonden is. Het percentage wisselt met het aantal waterstofatomen en hangt verder nog af van het aromatische of alifatische karakter van deze waterstofatomen.

Bovengenoemde chemische incorporatie heeft consequenties ten aanzien van de chemische afscheiding van fluor-18 indien de tritonenactivering gebruikt wordt voor de bepaling van zuurstof in organisch materiaal (zie sectie 4.3.2).

3.6. Storende reacties

De bepaling van zuurstof via activering met door neutronen geïnduceerde tritonen kan gestoord worden door (neven)reacties, die eveneens leiden tot de produktie van tritonen of fluor-18 kernen. Hierbij moet men niet alleen rekening houden met door neutronen geïnduceerde reacties, maar ook met die welke veroorzaakt worden door (energetische) protonen of deuteronen. Deze laatste deeltjes ontstaan namelijk door aanstotingsprocessen ("knock-on") bij afremming van snelle neutronen in waterstof- of deuteriumbevattende media. In tabel 3.6.1 en 3.6.2 zijn enkele reacties aangegeven, die tritonen respectievelijk fluor-18 kernen opleveren.

Bij de behandeling van het effect van eventueel storende reacties dient men een onderscheid te maken tussen het homogene mengsysteem enerzijds en het heterogene mengsysteem anderzijds.

Tabel 3.6.1

Tritonen producerende reacties, ontleend aan [38, 88, 96, 97]

reactie*	Q-waarde	werkzame doorsnede
${}^2\text{D}(n, \gamma)\text{t}$	6,2 MeV	$\sigma(\text{thermisch}) = 0,57 \text{ mb}$
${}^7\text{Li}(\gamma, \alpha)\text{t}$	-2,5 MeV	$\sigma(6 \text{ MeV}) = 0,03 \text{ mb}$
${}^7\text{Li}(n, t){}^5\text{He}$	-3,4 MeV	$\sigma(8 \text{ MeV}) = 400 \text{ mb}$ $\sigma(14 \text{ MeV}) = 300 \text{ mb}$
${}^9\text{Be}(n, t){}^7\text{Li}$	-10,4 MeV	$\sigma(14 \text{ MeV}) = 18 \text{ mb}$
${}^{10}\text{B}(n, 2\alpha)\text{t}$	0,3 MeV	$\sigma(5 \text{ MeV}) = 150 \text{ mb}$ $\sigma(8 \text{ MeV}) = 100 \text{ mb}$
${}^{11}\text{B}(n, t){}^9\text{Be}$	-9,6 MeV	$\sigma(14 \text{ MeV}) = 15 \text{ mb}$
${}^{14}\text{N}(n, t){}^{12}\text{C}$	-4,0 MeV	$\sigma(6 \text{ MeV}) = 30 \text{ mb}$ $\sigma(8 \text{ MeV}) = 20 \text{ mb}$

* Buiten beschouwing gelaten worden: (a) reacties op edelgasen en (b) reacties geïnduceerd door geladen deeltjes.

Tabel 3.6.2

Fluor-18 producerende reacties, ontleend aan [36, 48, 88, 98, 99, 100, 101]

reactie*	Q-waarde	werkzame doorsnede
${}^{16}\text{O}(d, \gamma){}^{18}\text{F}$	7,5 MeV	$\sigma(1,7 \text{ MeV}) = 0,01 \text{ mb}$ $\sigma(1,1 \text{ MeV}) < 0,5 \text{ mb}$
${}^{17}\text{O}(p, \gamma){}^{18}\text{F}$	5,6 MeV	$\sigma(1,24 \text{ MeV}) = 1 \text{ mb}$
${}^{17}\text{O}(d, n){}^{18}\text{F}$	3,4 MeV	$\sigma(1,7 \text{ MeV}) = 30 \text{ mb}$
${}^{17}\text{O}(t, 2n){}^{18}\text{F}$	-2,9 MeV	
${}^{18}\text{O}(p, n){}^{18}\text{F}$	-2,5 MeV	$\sigma(5,1 \text{ MeV}) = 495 \text{ mb}$
${}^{18}\text{O}(d, 2n){}^{18}\text{F}$	-4,7 MeV	
${}^{19}\text{F}(n, 2n){}^{18}\text{F}$	-10,4 MeV	$\sigma(10,5 \text{ MeV}) = 2,3 \text{ mb}$ $\sigma(14,1 \text{ MeV}) = 62 \text{ mb}$
${}^{19}\text{F}(\gamma, n){}^{18}\text{F}$	-10,4 MeV	$\sigma(15 \text{ MeV}) = 3 \text{ mb}$ $\sigma(22 \text{ MeV}) = 11 \text{ mb}$

* Reacties geïnduceerd door ${}^3\text{He}$ -kernen of α -deeltjes worden hier niet in beschouwing genomen omdat helium normaliter geen bestanddeel van de monsters zal zijn

Bij het homogene mengsysteem zal een tritonenproducerende reactie pas gaan storen als de resulterende tritonen voldoende energetisch zijn en verder een niet te verwaarlozen fractie vormen van het door splijting van lithium-6 ontstane aantal tritonen. Indien men de in tabel 3.6.1 genoemde werkzame doorsneden voor specifieke neutronenenergieën vergelijkt met de werkzame

doorsnede voor splijting van lithium-6 door thermische neutronen (950 b), blijkt een storing door een tritonenproducerende reactie voor zeer onwaarschijnlijk gehouden te moeten worden.

Wat betreft de storing door de fluor-18 producerende (p, n)- en (d, n)-reacties dient het volgende opgemerkt te worden : aangezien in het algemeen het gehalte aan zuurstof-18 in een constante verhouding tot dat aan zuurstof-16 staat, is een storing door een (p, n)-reactie slechts afhankelijk van het waterstofgehalte van het monster en van het energiespectrum van de (af te remmen) neutronen. Mutatis mutandis geldt dit ook voor de (d, n)-reactie op zuurstof-17. Gezien de lage waarden van de werkzame doorsneden van beide reacties en gelet op het geringe isotopische voorkomen van zuurstof-17 en zuurstof-18 zullen dergelijke storingen zich slechts kunnen manifesteren bij geringe hoeveelheden lithium. Zulke situaties doen zich echter bij de tritonenactivering volgens het homogene mengsysteem praktisch niet voor. Wel is deze storing van belang als men de tritonenactivering gebruikt voor de bepaling van (sporen) lithium in zuurstof- en tevens waterstofhoudende media (b.v. water). Aumann en Born [88], die hiervan een studie maakten, onderzochten de storende invloed van de (p, n)-reactie bij de bestraling van waterige lithiumoplossingen met neutronen afkomstig van een watergemodereerde reactor. Hierbij bleek dat de fluor-18 activiteit tengevolge van de (p, n)-reactie op zuurstof-18 bij een concentratie van circa 10^{-4} mg-mol lithium per g oplossing de activiteit tengevolge van de (t, n)-reactie op zuurstof-16 evenaarde.

Bij de zuurstofbepaling in fluorhoudende monsters kan nog een ernstige storing optreden tengevolge van vorming van fluor-18 via een (n, 2n)-reactie. In dergelijke gevallen mag men als gevoeligheid van de zuurstofbepaling via tritonenactivering die concentratie aan zuurstof aannemen, die onder de heersende omstandigheden een gelijke fluor-18 activiteit geeft als het aanwezige fluor. Het is duidelijk dat deze gevoeligheid bij een bepaald fluorgehalte zal afhangen van de dracht van de tritonen in het monster en van de dichtheid aan lithium-6 daarin, alsmede van het neutronenspectrum. Om een nadere indruk van dit effect te verkrijgen werd de gevoeligheid afgeleid voor het geval van een zuurstofbepaling in het zout lithiumfluoride, hetgeen als een homogeen mengsysteem beschouwd kan worden. Daartoe werd uitgegaan van monstertjes lithiumcarbonaat (bevatten geen fluor) en van monstertjes ammoniumfluoride (bevatten geen lithium), die bestraald werden in zowel de Hoger Onderwijs Reactor (Delft) als de Lage Flux Reactor (Petten). De waargenomen activiteiten, omgerekend op lithiumfluoride, werden onderling vergeleken. Zo bleek bij bestraling in de Hoger Onderwijs Reactor (watergemodereerd neutronenspectrum) respectievelijk in de Lage Flux Reactor (grotendeels gethermaliseerd spectrum) sprake te zijn van een gevoeligheid van ongeveer 900 respectievelijk 50 ppm zuurstof.

Voor het heterogene mengsysteem is de kans op storende nevenreacties

veel groter tengevolge van de minder intensieve menging van lithium- en zuurstofhoudende component en de hiermee samenhangende geringere kans per triton op activering van zuurstof. In extreme vorm geldt dit voor experimenten, waarbij de fluor-18 activiteit via afetsing laagsgewijs wordt gemeten. Op diepten, groter dan de dracht van de tritonen, valt geen fluor-18 activiteit meer te verwachten, tengevolge van activering door tritonen die van buitenaf in het monster penetreren. Een eventuele fluor-18 activiteit op deze diepten zal dan afkomstig moeten zijn, hetzij van storende reacties, of van activering van zuurstof door tritonen, ontstaan uit lithium dat van nature reeds in het monster aanwezig is.

Uit de tabellen blijkt dat de storende reacties direct of indirect het resultaat zijn van snelle neutronen. Een controle op eventuele storende reacties kan men dus verkrijgen door het monster zonder toevoeging van lithium in een omhulling van cadmium te bestralen, waardoor de thermische neutronen worden geabsorbeerd. Wordt deze cadmiumomhulling weggelaten, dan meet men tevens de bijdrage van eventueel in het monster aanwezige lithium. In de praktijk blijkt dat bij het heterogene mengsysteem de reactie $^{19}\text{F}(n, 2n)^{18}\text{F}$ gemakkelijk aanleiding kan geven tot storingen (zie b.v. sectie 5.3.3). Dergelijke storingen laten zich reduceren door gebruik te maken van een sterk gethermaliseerd neutronenspectrum.

4 | UITVOERING VAN DE ANALYSES

4.1. Preparatie van de samengestelde monsters

Bij de bespreking van de fysische aspecten van de tritonenactivering is reeds een aantal zaken aan de orde gekomen, die consequenties hebben voor de praktische uitvoering van de analyse. Thans zullen enkele additionele factoren, die van belang zijn, worden behandeld.

4.1.1. Warmteontwikkeling

Per splijting van een lithium-6 kern komt een energie van 4,8 MeV vrij, die als kinetische energie aan het triton en het α -deeltje wordt meegegeven. Beide deeltjes worden over een zeer korte afstand afgeremd, zodat hun energie geheel in het samengestelde monster of de omhullende verpakking wordt opgenomen. Gezien de grote werkzame doorsnede van lithium-6 voor neutronenvangst is een aanzienlijke warmteproductie mogelijk. Zo geeft 1 g lithium-6 bij bestraling in een neutronenflux van 10^{12} n/cm²s een warmteproductie van meer dan 10 cal/s.

Deze warmteontwikkeling kan leiden tot vervorming of onderlinge verkleving van de bestanddelen van de samengestelde monsters. In extreme gevallen is zelfs smelten of ontleding mogelijk. Vooral in het heterogene mengstelsel zijn deze verschijnselen nadelig. Immers, hier dienen de lithium- en de zuurstofhoudende componenten na bestraling nog van elkaar gescheiden te worden, zonder dat contaminatie van de ene component met de andere optreedt. Het is daarom duidelijk dat de warmteproductie een limitering stelt aan de te gebruiken hoeveelheid lithium in het samengestelde monster en de te kiezen neutronenflux. Op hun beurt zijn deze twee factoren medebepalend voor de gevoeligheid van de zuurstofanalyse.

Uit het oogpunt van de warmteproductie zijn derhalve lithiumhoudende lagen, respectievelijk korrels, van geringe afmetingen gewenst. In feite is het mogelijk, lithiumhoudende componenten met afmetingen kleiner dan een tritondracht te gebruiken, zonder dat het activerend vermogen sterk vermindert.

Zo wordt bij een lithiumhoudende laag ter dikte van een halve tritondracht al meer dan 99% van het activerend vermogen van de tritonen uit een oneindig dikke laag bereikt. Bij dit onderzoek van de tritonenactivering zullen echter om redenen van praktische aard (o.a. door de slechte reproduceerbaarheid bij het vervaardigen van niet-oneindige dikten) toch steeds oneindig dikke lithiumhoudende lagen, respectievelijk korrels, gebruikt worden.

Hoewel in principe koeling tijdens de bestraling mogelijk is, heeft dit niet altijd het beoogde effect tengevolge van de warmteweerstand tussen het monster en de buizenpostkoker ("rabbit"). Bovendien hebben veel buizenpostkokers — in hoofdzaak vervaardigd uit kunststoffen — een slecht warmtegeleidingsvermogen. Een verbetering in de warmteafvoer kan men aanbrengen door de samengestelde monsters bij lagere neutronenfluxen gedurende langere tijden te bestralen. Gezien de halveringstijd van het fluor-18 ($T_{\frac{1}{2}} = 110$ min) is deze werkwijze slechts zinvol voor bestralingstijden tot maximaal enkele uren.

4.1.2. *Keuze van de lithiumhoudende component*

In de literatuur is het gebruik van diverse lithiumhoudende verbindingen voor de produktie van tritonen beschreven. Leonhardt [32, 33, 34], Osmond en Smales [20], Lorenzen en König [45] gebruikten lithiumfluoride, al dan niet met een mechanische versteviging. Door Wilkniss [30], Bailey en Ross [27] en door Born en Wilkniss [25] werd lithiummetaal toegepast. Bij Sinn en Aumann [26] diende lithiumbutyl als tritonenbron.

Bij de keuze van een geschikte lithiumverbinding werden de volgende eisen in beschouwing genomen.

Goede thermische stabiliteit

In verband met de warmteproduktie dient de lithiumcomponent ook bij hogere temperaturen stabiel te zijn met behoud van de mechanische eigenschappen. Verder mag de lithiumcomponent bij gebruik in het heterogene mengsysteem geen reactie aangaan met de zuurstof van het monster.

Afwezigheid van zuurstof

Uiteraard komen slechts zuurstofvrije lithiumverbindingen voor toepassing in aanmerking. Dergelijke verbindingen, zoals de halogeniden, het carbide, het nitride, het amide, en het hydride van lithium alsmede de lithiumaryl- en lithiumalkylverbindingen zijn echter nooit goed zuurstofvrij te vervaardigen. In de meeste gevallen blijkt de incorporatie van zuurstof via een reactie met vocht te geschieden. In alle gevallen dienen dus bij de bereiding, opslag en het gebruik voorzorgsmaatregelen ter voorkoming van zuurstofopneming getroffen te worden.

Hoog lithiumgehalte

Een hoog lithiumgehalte is noodzakelijk om een grote tritonenflux bij het heterogene mengsysteem te verzekeren.

Gemakkelijke hanteerbaarheid

Ter bevordering van de toepassing van de tritonenactivering voor de bepaling van zuurstof, dient de preparatie van de samengestelde monsters niet al te bewerkelijk te zijn. Dit houdt o.a. in, dat de lithiumhoudende component via een eenvoudige voorbehandeling in de juiste vorm gebracht zal moeten kunnen worden.

Niet-optreden van storende activiteiten

In sommige gevallen is bij gebruik van het heterogene mengsysteem de uit het monster afkomstige storende activiteit gering in vergelijking tot de daarin geïnduceerde fluor-18 activiteit. De zuurstof in het samengestelde monster laat zich dan non-destructief bepalen als in de lithiumhoudende component ook niet te veel storende activiteiten geïnduceerd worden.

Op grond van de bovenstaande eisen viel de keuze op lithiumfluoride. Deze verbinding heeft een goede thermische stabiliteit en de reactiviteit met water is — vergeleken met de meeste andere lithiumverbindingen — gering. Lithiumfluoride heeft een gunstig gehalte aan lithium, namelijk circa 27 gew.%. Bij bestraling ontstaan als nevenactiviteiten slechts lithium-8 ($T_{\frac{1}{2}} = 0,85$ s) en fluor-20 ($T_{\frac{1}{2}} = 12$ s). De storing, die het gevolg is van de (n, 2n)-reactie op fluor-19, is reeds behandeld in paragraaf 3.6. Zoals daar aangegeven werd, kan men deze storende reactie onderdrukken door in een thermische neutronenflux te bestralen.

Hoewel lithiumfluoride minder vochtaantrekkend is dan de meeste andere lithiumverbindingen, is het commercieel niet zuurstofvrij verkrijgbaar. Het zuurstofgehalte van de meeste handelspreparaten varieert van 0,1 tot 1%. Dat de zuurstof voornamelijk aanwezig is als water, blijkt uit een aantal experimenten. Zo gelukte het Osmond en Smales [20] door middel van "gentle heating" het zuurstofgehalte te verlagen tot 0,15% equivalenten monsterzuurstof. Leonhardt [33] bereidde door verhitting op 600°C lithiumfluoride met 0,08% zuurstof, terwijl bij proeven onzerzijds door verhitting op 400°C het zuurstofgehalte van 1,2 tot 0,1% verlaagd kon worden. Het resterende zuurstofgehalte van het verhitte lithiumfluoride moet op rekening geschreven worden van de in het lithiumfluoride aanwezige hydroxylgroepen. Deze zijn namelijk stabiel tot 900°C.

Vervolgens werd de mogelijkheid onderzocht, dit resterende zuurstofgehalte te verwijderen met behulp van een elektrolyse in een milieu van fluorwaterstofzuur. Het principe van de zuivering berust op het feit dat door de lage oxydatie-

potentiaal van het fluor-ion eerst alle zuurstof als gasvormige produkten wordt afgescheiden en daarna pas het fluorwaterstofzuur zelf ontleedt. Nadat de vorming van elementaire fluor enige tijd heeft plaats gevonden, wordt de elektrolyse beëindigd. Daarna volgt afdampen van het fluorwaterstofzuur en verhitting op 400°C van het uitgekristalliseerde lithiumfluoride. Op deze wijze gelukte het, zuurstofgehalten onder 0,1 % te bereiken. Het aldus gezuiverde lithiumfluoride bleek echter uitermate reactief ten opzichte van vocht. Hierdoor steeg het gehalte aan zuurstof weer snel, vaak boven de waarde uit die het lithium voor de zuivering had.

De bewerkelijkheid van het elektrolyseproces en alle bijkomende maatregelen en voorzieningen maken deze zuiveringsmethode eigenlijk ongeschikt als een routinezuivering van het lithiumfluoride. Daarom werd volstaan met een verhittingsbehandeling van het lithiumfluoride. Bij een aantal preparaten kon wegens het lage zuurstofgehalte zelfs de verhittingsstap achterwege blijven.

Naast lithiumfluoride vonden bij dit onderzoek van de tritonenactivering nog een tweetal andere lithiumverbindingen toepassing, namelijk lithiumnitraat (sectie 3.2.6) en lithiumamide (sectie 3.4.2). In beide gevallen werd de lithiumverbinding zonder een voorbehandeling gebruikt.

4.1.3. Voorbehandeling van de lithiumhoudende component

Voor gebruik bij de poedermengmethode werd het lithiumfluoride, na eventueel verhit te zijn op 400°C , in een mortiertje fijn gewreven en daarna gezeefd. De fractie met afmetingen kleiner dan $300\ \mu\text{m}$ werd gebruikt voor de experimenten.

Voor toepassing in het sandwichsysteem kan het lithiumfluoride niet als zodanig gebruikt worden, doch dient eerst in een mechanisch beter hanteerbare vorm gebracht te worden. Daartoe werd de mogelijkheid onderzocht van het tot schijfjes persen of bakken van lithiumfluoride. Aan het lithiumzout werd daarbij steeds een weinig glij- of bindmiddel toegevoegd. Het bezwaar dat echter kleeft aan dergelijke schijfjes is dat uit het oogpunt van stevigheid een zekere minimale dikte vereist is. Deze minimale dikte, die aanzienlijk groter is dan de dracht van de tritonen, geeft dan problemen in verband met de verstoring van de neutronenflux en de warmteontwikkeling.

Een andere mogelijkheid, die daarna onderzocht werd, was het dispergeren van het lithiumfluoride in een geschikte matrix. Na een aantal experimenten met diverse matrices bleek de — inmiddels net gepubliceerde — techniek van Leonhardt [33], namelijk het dispergeren van lithiumfluoride in polystyreen, het best te voldoen. Deze techniek werd daarom door ons overgenomen.

De werkwijze is als volgt: het verhitte lithiumfluoride wordt gezeefd, waarbij de fractie onder $40\ \mu\text{m}$ wordt gebruikt. Deze fractie roert men daarna met een gelijke gewichtshoeveelheid polystyreen in toluen aan tot een dunne brij.

Nadat deze brij door kortstondig vacuüm trekken ontlucht is, wordt hij binnen een ring op een goed schoongemaakte en waterpas gestelde glazen plaat uitgegoten. Na een etmaal drogen laat de folie — in gewicht variërende tussen 10 en 50 mg/cm² — gemakkelijk los. De folie bezit dan nog een zekere soepelheid, zodat buigen of oprollen mogelijk is. Bij verder drogen aan de lucht verdampen de laatste resten oplosmiddel. Ter verbetering van de mechanische sterkte verdient het aanbeveling de folies een ondersteuning te geven, b.v. door ze op schijfjes perspex of polystyreen te lijmen. Het oppervlak van de folies wordt gevormd door een dun laagje polystyreen. Bij de in sectie 3.2.7 beschreven experimenten werd dit laagje afgeslepen ten einde een oppervlaktesamenstelling te bewerkstelligen, die zo min mogelijk afweek van de massasamenstelling.

Zoals ook door Leonhardt [33] vermeld wordt, blijkt de fabricage in diverse opzichten een zaak van goed geluk. Vaak ontstaan namelijk in de folies belle-tjes, slierten en andere oneffenheden. Hierdoor is nooit met zekerheid vast te stellen of het gehalte aan en de verdeling van het lithiumfluoride in het polystyreen van plaats tot plaats hetzelfde is. Zoals reeds in sectie 3.1.4 opgemerkt is, wordt mede op grond hiervan steeds dezelfde lithiumhoudende folie gebruikt voor de activering van monster en standaard. De verarming aan lithium-6 is daarbij te verwaarlozen; bestraling gedurende 60 min in een flux van 10¹² n/cm² s resulteert in een verarming van slechts 4 × 10⁻⁴ %. De folies hebben wel om een andere reden een beperkte levensduur; door bestraling worden ze namelijk bros en beginnen dan af te brokkelen.

Behalve van lithiumfluoride met de natuurlijke isotopische samenstelling werd door ons ook nog gebruik gemaakt van aan lithium-6 verrijkt lithiumfluoride (96,1 atoomprocent). Hierdoor kon voor eenzelfde tritonenproductie met een ruim tienmaal lagere neutronenflux volstaan worden. Bovendien werd de verhouding tussen de in het monster geïnduceerde fluor-18 activiteit en de storende activiteit ruim een factor 10 gunstiger.

4.1.4. *Contaminatie met zuurstof en fluor-18*

Een van de vaak genoemde voordelen van activeringsanalyse ten opzichte van andere bepalingstechnieken voor spoorelementen is het ontbreken van een blancowaarde tengevolge van contaminatie uit reagentia. Bij de bepaling van zuurstof met behulp van de tritonenactivering is dit voordeel niet van toepassing. De lithiumhoudende component, die in zekere zin als een soort reagens te beschouwen is, zal steeds zuurstof bevatten. Dit geeft dan aanleiding tot fluor-18 in het monster; tengevolge van het terugslag-effect geldt dit ook voor het heterogene mengsysteem, waarbij de lithiumhoudende component als zodanig in principe na bestraling verwijderd kan worden.

De hierdoor ontstane blancowaarde blijkt in zeer veel gevallen de begrenzing voor de gevoeligheid van de zuurstofanalyse te zijn. Het is dus belangrijk de

hoeveelheid fluor-18, afkomstig van de lithiumhoudende component, te reduceren. Zoals in sectie 4.1.2 besproken is, dient men met het oog op een gemakkelijke uitvoeringswijze van de zuurstofanalyse toch een zeker zuurstofgehalte in de lithiumhoudende component te accepteren.

Bij het sandwichsysteem kan de hoeveelheid storende fluor-18 nog gereduceerd worden door tussen de lithium- en de zuurstofhoudende componenten vangfolies te plaatsen, die het fluor-18 tegenhouden. Materialen, zoals goud en polystyreen, blijken door hun lage zuurstofgehalten goede perspectieven te bezitten.

De in sectie 4.1.3 beschreven lithiumfluoride-polystyreen folies vertonen in dit opzicht nog een interessante eigenschap. De oppervlakte van deze folies bestaat namelijk slechts uit polystyreen en dit laagje werkt nu eveneens als een vangfolie. Vermoedelijk daardoor gelukte het Leonhardt [34] om bij de toepassing van het sandwichsysteem de blancowaarde te reduceren tot $0,1 \mu\text{g}$ zuurstof/cm²; het gebruikte lithiumfluoride was slechts aan een eenvoudige verhitting onderworpen geweest.

Tenslotte bestaat nog de mogelijkheid de storende fluor-18 activiteit te elimineren door het afetsen van de bovenste lagen van het monster. Deze procedure is speciaal aan te bevelen indien men slechts interesse heeft in het zuurstofgehalte van het inwendige deel van het monster.

Wanneer men de hoeveelheid fluor-18, afkomstig van de lithiumhoudende component langs één van bovengenoemde wegen niet tot een verwaarloosbaar niveau kan reduceren, is in elk geval een correctie daarvoor noodzakelijk. Dit kan op een tweetal wijzen geschieden.

Ten eerste kan hiertoe een blancobepaling uitgevoerd worden. Hierbij wordt men echter geconfronteerd met het probleem dat de meeste "zuurstofvrije" monsters in feite nog een hoeveelheid zuurstof bevatten. Als gevolg daarvan kan de methode slechts gebruikt worden als het zuurstofgehalte van de blanco bekend is en liefst zo laag mogelijk, vergeleken met dat van het monster.

Volgens een alternatieve methode voert men een reeks van bestralingen van identieke samengestelde monsters uit, waarbij aan de lithiumhoudende component met een bekend zuurstofgehalte extra — eveneens bekende — hoeveelheden zuurstof worden toegevoegd. De waargenomen activiteiten in het monster als functie van het zuurstofgehalte van de lithiumhoudende component worden dan geëxtrapoleerd naar de toestand van een zuurstofvrije lithiumhoudende component.

Ten aanzien van laatstgenoemde methode werd voor het sandwichsysteem een aantal oriënterende experimenten verricht. Daartoe werden mengsels met wisselende gehalten aan lithiumfluoride en lithiumcarbonaat samengesteld en tot pilletjes geperst. Deze pilletjes werden daarna afgeslepen om de invloed van een afwijkende samenstelling aan het oppervlak te elimineren. De resultaten vertoonden een grote spreiding, die mogelijkwijs verband houdt met een

ongecontroleerde vochtopname aan het oppervlak. De methode is wellicht te verbeteren, doch blijft tijdrovend; om deze reden werd zoveel mogelijk de eerst genoemde methode toegepast.

Tot nu toe werd slechts een blancowaarde veroorzaakt door de lithiumhoudende component in beschouwing genomen. Natuurlijk kan men ook nog zuurstof en fluor-18 verwachten, afkomstig van de andere bestanddelen van de bestralingscapsule. In het algemeen blijkt slechts de (lucht)zuurstof, die zich tussen het monster en de lithiumhoudende component bevindt, een extra blancowaarde te kunnen opleveren. Deze kan worden voorkomen door het monster te bestralen in vacuo of in een stikstofatmosfeer. Overigens toonden bestralingen van sandwichsystemen zowel in zuurstof- als in stikstofatmosfeer aan, dat de invloed van de luchtzuurstof beperkt is, en in veel gevallen zelfs kleiner dan die tengevolge van de zuurstof in de lithiumhoudende component. Dit geldt a. fortiori voor mengsystemen, waarbij de lithiumhoudende component na bestraling niet verwijderd wordt.

4.1.5. Voorbehandeling van de monsters

De in dit proefschrift beschreven methode voor de bepaling van zuurstof impliceert, dat de te analyseren monsters op een speciale wijze met de lithiumhoudende component gecombineerd moeten worden. Hieruit resulteert een aantal eisen ten aanzien van de afmetingen en de vorm van de te analyseren monsters.

Beschouwen we eerst het geval dat het monster in de korrelvorm aanwezig is. Als contactstelsel zal dan bij voorkeur het poedermengstelsel in aanmerking komen. Enige richtlijnen betreffende een correcte bereiding van de poedermengsels werden reeds gegeven in de secties 3.4.2 en 3.4.3. Soms zal het noodzakelijk zijn, de grootte van de korrels te reduceren; dit brengt dan het gevaar van introductie (eventueel verlies) van zuurstof met zich mee. Een dergelijke verkleining van de afmetingen is niet toegestaan, als men slechts in oppervlaktezuurstof geïnteresseerd is. Aan de andere kant is verpulvering van het monster gunstig — zo niet noodzakelijk — als het gaat om het gehalte aan massazuurstof. In het laatste geval kan men ook, als het poedervormige monster zich tenminste daartoe leent, de korrels tot pilletjes persen. Na afslijpen zijn deze pilletjes te gebruiken voor een bepaling van het massazuurstofgehalte volgens het sandwichstelsel.

Wanneer het monster in de vorm van een plaatje of folie aanwezig is, komt het sandwichstelsel in aanmerking. Ten aanzien van de mogelijkheden van het aanbrengen van veranderingen in de vorm of afmetingen der plaatjes gelden dezelfde overwegingen die zijn vermeld bij het poedermengstelsel.

Voor monsters, die in vloeibare toestand aanwezig zijn of daarin gemakkelijk te brengen zijn zonder wijziging van het zuurstofgehalte, kan het homogene

mengsysteem geschikt zijn. De hierbij te gebruiken lithiumhoudende component dient, behalve aan de reeds in sectie 4.1.2 genoemde eisen, ook nog te voldoen aan de eis van oplosbaarheid in het te onderzoeken monster. De praktijk toont, dat deze laatste eis een zeer sterke limitering van de toepasbaarheid van het homogene mengsysteem is.

Uit het bovenstaande blijkt duidelijk, dat aan de te analyseren monsters bepaalde eisen gesteld moeten worden, die niet altijd zonder meer te vervullen zijn, zonder dat belangrijke wijzigingen in het monster worden aangebracht. Soms is het aanbrengen van een wijziging in het monster noodzakelijk uit een ander oogpunt. In de inleidende beschouwing (paragraaf 1.1) is er reeds op gewezen dat bij de activeringsanalyse de zuurstof, ongeacht de chemische vorm, geactiveerd wordt. Is men bij de bepaling in een speciaal type zuurstof niet geïnteresseerd, dan dient nog een extra behandeling plaats te vinden, zoals het afetsen van een oxydehuid of de verwijdering van geadsorbeerde zuurstof door verhitting.

4.1.6. *Keuze van de standaard*

Bij vergelijkende analysetechnieken is het gebruikelijk, de aard en de hoeveelheid van de standaard zo te kiezen dat het resulterende signaal van dezelfde orde van grootte is als dat uit het monster. In sectie 3.3.2 is erop gewezen, dat men een lineaire relatie tussen het signaal (nl. fluor-18 telsnelheid) en het produkt van zuurstofgehalte en differentiële dracht kan verwachten. Zoals daar al werd opgemerkt, is deze lineariteit van praktisch belang bij de analyse van monsters met lage zuurstofgehalten. Bij gebrek aan betrouwbare standaarden in dit concentratiegebied kan men dan ook volstaan met standaarden, waarin de zuurstof voor enkele procenten aanwezig is.

Standaarden met een homogene verdeling aan zuurstof zijn behalve voor de bepaling van massazuurstof ook te gebruiken voor de meting van oppervlaktezuurstof. In sectie 3.3.4 is aangegeven, hoe men de verhouding van de effectiviteit voor activering van beide typen zuurstof kan uitrekenen. Uiteraard kan men bij de bepaling van oppervlaktezuurstof ook gebruik maken van standaarden met een bekende zuurstofbedekking. Dergelijke standaarden, bereid door een gecontroleerde oxydatie van nikkel of aluminium, werden gebruikt door Leonhardt [33] en Wilkniss [30].

4.2. **Activering van de monsters**

4.2.1. *Verpakking*

Bij de uitvoering van de zuurstofactivering volgens het poedermengsysteem en het homogene mengsysteem werd steeds polyetheen als verpakkingsmateriaal

gebruikt. Toepassing vonden zowel slangetjes, die aan beide zijden werden dichtgelast, als schroefflesjes en cilindervormige doosjes met schroef- of drukdeksels. In enkele gevallen werd de verpakking geëvacueerd en met stikstof gespoeld.

Voor toepassing van het sandwichstelsel werd een cilindervormige nylon capsule met schroefsluiting gebruikt, die precies in een buizenpostkoker (binnendiameter 24 mm, lengte 76 mm) paste. De nylon capsule kon eveneens geëvacueerd en met stikstof gespoeld worden. De opbouw van de diverse onderdelen binnen de capsule is in figuur 3.2.6 gegeven.

Indien elke contaminatie met zuurstof vermeden dient te worden, genieten kwarts capsules de voorkeur. Deze kunnen namelijk zeer goed geëvacueerd en gasdicht afgesloten worden. Bij onze experimenten bleek daartoe echter geen noodzaak.

4.2.2. Neutronenfluxen en bestralingstijden

Bestraling van de monsters geschiedde zowel in de Hoge Flux Reactor (HFR) en de Lage Flux Reactor (LFR) van het Reactor Centrum Nederland te Petten als in de Hoger Onderwijs Reactor (HOR) van het Interuniversitair Reactor Instituut te Delft. De neutronenflux in de pneumatische buizenpost van de HFR (20 MW) bedroeg $1,3 \times 10^{13}$ n/cm²s. Voor de LFR was de neutronenflux in buizenpost "Broer konijn" $3,7 \times 10^{10}$ n/cm²s bij een vermogen van 10 kW. Bij de bestralingen in de HOR werden diverse buizenposten gebruikt bij vermogens van 100, 200 en 500 kW. De neutronenfluxen lagen daarbij tussen circa 1×10^{11} en circa 1×10^{12} n/cm²s. De neutronenspectra in de HFR en de HOR waren watergemodereerd; de LFR bezat een gethermaliseerd spectrum.

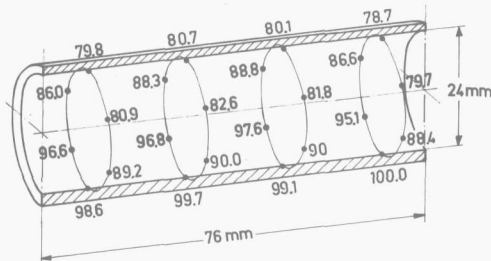


Fig. 4.2.1. Verloop van de neutronenflux over een buizenpostkoker (buizenpost 2 van de Hoger Onderwijs Reactor te Delft).

Bij de keuze van de bestralingstijden en de neutronenfluxen in de ter beschikking staande buizenposten was steeds sprake van een compromis tussen een zo groot mogelijke geïntegreerde neutronenflux en een minimale beschadiging van het monster tengevolge van warmte en/of straling.

Een reproduceerbare plaatsing van de monsters in de buizenpostkoker elimineerde de invloed van de gradiënt van de neutronenflux over de koker. Deze gradiënt wordt geïllustreerd in figuur 4.2.1, waar voor diverse plaatsen aan de binnenzijde van de buizenpostkoker de neutronenflux gegeven wordt (plaats met de hoogste neutronenflux = 100). Eventueel optredende variaties van de neutronenflux met de tijd werden opgevangen met behulp van een flux-monitor.

4.3. Opwerking van de monsters

4.3.1. Inleiding

De in de monsters geïnduceerde fluor-18 activiteiten zullen zich door storende nevenactiviteiten in het algemeen niet direct voor meting lenen. Een chemische afscheiding van het fluor-18 is dan noodzakelijk. In verband met de halveringstijd van het fluor-18 dient de duur van deze afscheiding beperkt te zijn; verder is soms een hoge decontaminatiefactor (tot aan 10^{10}) vereist.

Fluor vormt met tal van elementen hechte complexen, waardoor een kwantitatieve afscheiding sterk bemoeilijkt kan worden. Dit bezwaar vervalt als men gebruik maakt van de techniek van de toevoeging van dragermateriaal en men na de chemische afscheiding de opbrengst aan fluor bepaalt.

In het algemene schema voor de chemische opwerking van de monsters laten zich de volgende fasen onderscheiden:

- Destructie of ontsluiting in aanwezigheid van drager;
- Verwijdering van storende nevenactiviteiten en zuivering van het fluor;
- Bereiding van het telpreparaat en bepaling van de chemische opbrengst.

Hieronder worden deze fasen nader toegelicht. Een gedetailleerde beschrijving van de uitvoering is te vinden in de bijlage.

4.3.2. Destructie of ontsluiting in aanwezigheid van drager

Na toevoeging van fluordrager dient deze intensief met het fluor-18 gemengd te worden. In beginsel moeten de drager en het fluor-18 in dezelfde chemische vorm gebracht worden. Dit gebeurt hier bij de destructie of de ontsluiting van het bestraalde monster. Zolang nog geen sprake is van eenzelfde chemische vorm, dient elk selectief verlies aan fluor-18 of fluordrager door b.v. absorptie of vervluchtiging vermeden te worden.

Ontsluiting van anorganische materialen kan geschieden door bewerkingen zoals oplossen in zuur of loog, het maken van een alkalische smelt of door elektrolytisch etsen. In deze gevallen kunnen natriumfluoride of fluorwaterstofzuur als drager fungeren.

In organische monsters kan het fluor-18 gedeeltelijk organisch gebonden zijn (zie sectie 3.5.5). Een volledige destructie van het monster is dus noodzakelijk. De kolfverbrandingsmethode volgens Schöniger [102] blijkt voor monsters met een gewicht beneden 2 g een snelle en betrouwbare techniek te zijn. Materialen zoals grafiet, teflon en polyesters laten zich zonder moeilijkheden volledig verbranden; bij deze destructiemethode kan teflon als fluordrager fungeren. Soms kan bij de verbranding een complicatie optreden, namelijk als de organische monsters gemengd zijn met lithiumfluoride (of andere anorganische verbindingen). Het lithiumfluoride klontert dan samen tot een glasachtige en nadien moeilijk op te lossen substantie. Dit bezwaar kan men opheffen door aan het te verbranden monster een hoeveelheid zand (b.v. 0,5 g) toe te voegen. Het lithiumfluoride zet zich tijdens de verbranding af op het zand en is daarvan met warm verdund salpeterzuur te verwijderen.

4.3.3. Verwijdering van storende nevenactiviteiten en zuivering van het fluor-18

De destillatie van fluor in de vorm van kiezelfluorwaterstofzuur (H_2SiF_6) heeft ten aanzien van de meeste storende radioisotopen een goede decontaminatiefactor. Het kiezelfluorwaterstofzuur ontstaat in zuur milieu door reactie van fluoriden met kiezelzuur.

De destillatie van het kiezelfluorwaterstofzuur geschiedt met stoom en dient plaats te vinden bij een temperatuur van circa 145°C . De juiste instelling van deze temperatuur is belangrijk. Zakt de temperatuur te veel, dan zal de destillatie te traag verlopen; stijgt de temperatuur daarentegen boven 145°C uit, dan bestaat het gevaar dat merkbare hoeveelheden zwavelzuur worden meegeleurd.

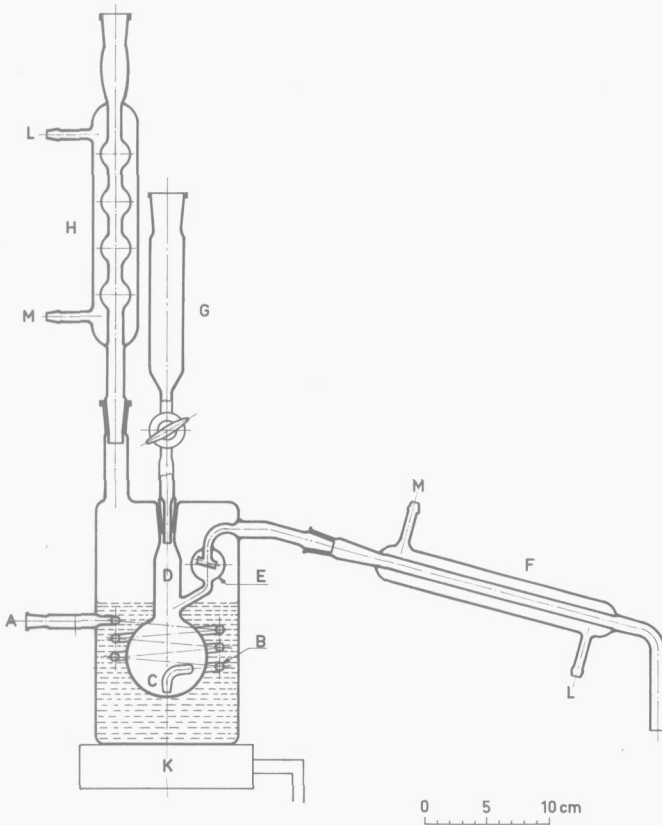
Bij de verrichte chemische afscheidingen van het fluor werd de destillatiekolf op temperatuur gehouden door plaatsing in een bad van tetrachloorethaan, dat onder terugvloei-cooling kookte bij 146°C . Door dit bad liep tevens spiraalsgewijs de stoomleiding, zodat de stoom eerst tot 146°C werd opgewarmd alvorens in de kolf geleid te worden. Het bad met tetrachloorethaan alsmede de stoomketel werden elektrisch verwarmd. Hierdoor verliep de destillatie uitermate rustig, terwijl toezicht en bijregeling niet noodzakelijk bleken. Bij een stoomproductie van 4 g/min kon de destillatie na 20 min beëindigd worden (zie tabel 4.3.1). De gehele destillatieapparatuur was vervaardigd uit Pyrexglas. Het volume van de destillatiekolf bedroeg 150 cc; een schets van de apparatuur voor de stoomdestillatie wordt gegeven in figuur 4.3.1.

Sommige storende radioisotopen zijn vluchtig en worden eveneens overgedistilleerd; zij dienen apart verwijderd te worden. De elementen chloor, broom en jodium laten zich afscheiden door precipitatie met zilvernitraat. Bij de destillatie blijkt goud gedeeltelijk over te komen. Dit element laat zich verwijderen door extractie met ethylacetaat in zoutzuur milieu. Indien men bij de

Tabel 4.3.1

Opbrengst van de destillatie als functie van de destillatieduur

duur van de destillatie in min	cumulatief percentage overgedestilleerd fluor
5	27,8
10	97,5
16	99,1
20	99,6
24	99,8
28	99,9



Figuur 4.3.1. Schets van de stoomdestillatie-apparatuur.

A, stoomtoevoer; B, opwarmleiding voor de stoom; C, stoominlaat in de destillatiekolf; D, destillatiekolf, E, spatbol; F, koeler; G, toedruppelvat voor het zwavelzuur; H, terugvloeiakoeler voor het tetrachloorethaan; K, elektrische kookplaat; L en M, toe- en afvoer van koelwater.

destillatie nog een extra decontaminatiestap wenst, kan het fluor, voorafgaande aan de stoomdestillatie, als calciumfluoride geprecipiteerd worden.

De praktijk toonde aan dat vaak — met name voor organische monsters — de vereiste decontaminatiefactor reeds bereikt kon worden via een reinigingsprecipitatie met ijzerhydroxyde. Indien het monster metalen bevat, dient men bij deze reinigingsstap een te groot verlies aan fluor tengevolge van onoplosbare metaalfluoriden te vermijden.

4.3.4. *Bereiding van het telpreparaat en bepaling van de chemische opbrengst*

De laatste stap bij de afscheiding van het fluor verloopt via een precipitatie als loodchlorofluoride in acetaatmilieu. Deze verbinding laat zich goed affiltreren en bezit een gunstige weefactor. Onder de gegeven omstandigheden bleek het mogelijk, het loodchlorofluoride chemisch zuiver te precipiteren. Dit werd geconstateerd aan de hand van een aantal monsters, die steekproefsgewijs over een tijdvak van ongeveer anderhalf jaar verzameld waren. In deze monsters werd na oplossen in verdund salpeterzuur het stoichiometrisch chloorgehalte gecontroleerd, namelijk door een potentiometrische titratie van het chloride met zilvernitraat*. De gehalten aan loodchlorofluoride, berekend op het chloorgehalte, zijn gegeven in figuur 4.3.2.

De chemische opbrengst aan loodchlorofluoride bedroeg, afhankelijk van het aantal stappen bij de chemische opwerking, 25 tot 80 %.

Bij de precipitatie van het fluor mogen metalen, die sterke complexen met fluor vormen, zoals aluminium, niet aanwezig zijn. Verder dient men een overmaat aan ammonium-, kalium- en natriumzouten te vermijden, daar deze de opbrengst eveneens doen dalen.

4.4. **Meting van de radioactiviteit van het fluor-18**

Voor de meting van de radioactiviteit van het fluor-18 werd gebruik gemaakt van de 0,511 MeV annihilatiestraling. In enkele gevallen geschiedde de meting op de sompiek (1,022 MeV).

De metingen zonder voorafgaande chemische scheidingen werden uitgevoerd met behulp van een 2" × 2" NaJ(Tl) scintillatiedetector en een 1,5 cc Ge(Li) halfgeleiderdetector.

Bij de andere metingen dienden NaJ(Tl) scintillatiedetectoren met een cilindervormig gat (z.g. putkristal) als opnemers. De afmetingen waren 3" × 3" met 1" put respectievelijk 2½" × 2½" met ¾" put. De loodchlorofluoride neer-

* Deze titraties werden uitgevoerd door dr A. Tolk, Afdeling Chemie van het Reactor Centrum Nederland te Petten.

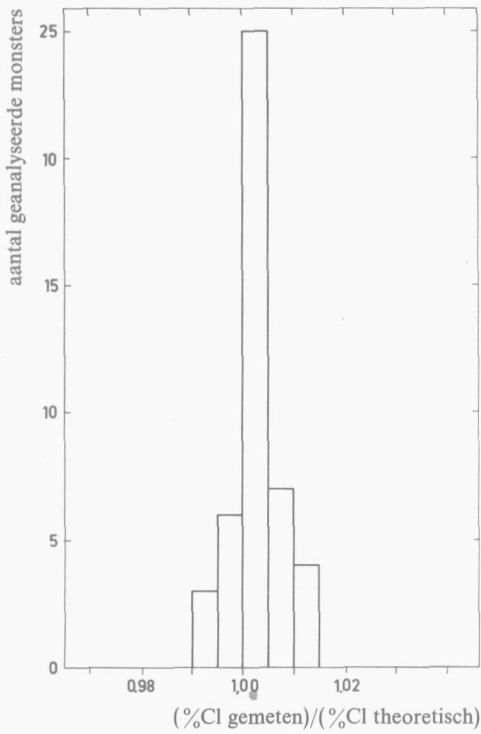


Fig. 4.3.2. Controle van de zuiverheid van het loodchlorofluoride op basis van het chloridegehalte.

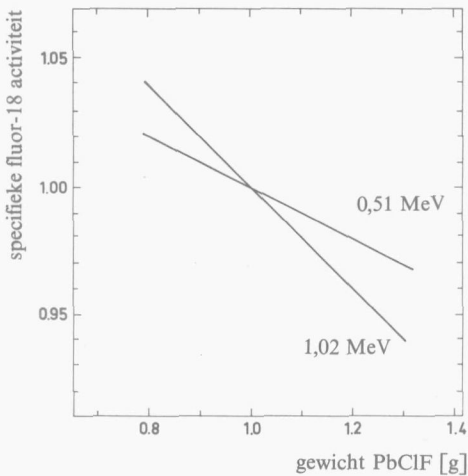


Fig. 4.4.1. Specifieke fluor-18 activiteit als functie van het gewicht aan loodchlorofluoride.

slagen werden ten behoeve van een reproduceerbare telgeometrie in een speciaal telbuisje (buitendiameter 9,5 mm) gemeten. Het neerslag werd daarin met een plunjer tot een standaardhoogte van 15 mm samengedrukt. Gezien de grote verzwakkingscoëfficiënt van lood voor γ -straling diende met gamma-absorptie in het neerslag rekening gehouden te worden. Correctie hiervoor vond plaats met behulp van een experimenteel opgestelde grafiek (4.4.1).

Van alle monsters werd twee- tot driemaal een spectrum opgenomen, zodat via de halveringstijd een controle op de radiochemische zuiverheid mogelijk was. De teltijden varieerden van 5 tot 60 min. Door middel van steekproefsgewijze controletellingen van monsters na een etmaal werd nagegaan of langer levende (storende) activiteiten aanwezig waren.

5 | TOEPASSINGEN VAN DE TRITONENACTIVERING

Aan de hand van praktische problemen ontleend aan onderzoek en productie wordt in dit hoofdstuk het nut van de zuurstofanalyse door middel van de tritonenactivering gedemonstreerd. Het ging hierbij om monsters, waarbij andere technieken van zuurstofbepaling niet kunnen worden toegepast, óf waar deze onvoldoende gevoelig zijn, óf waar de tritonenactivering additionele informatie oplevert.

De beschrijving van de uitgevoerde analyses zal steeds worden voorafgegaan door een schets van de problemen, waarbij de zuurstofbepaling een rol vervult. Tevens is bij elke uitgevoerde analyse de gevoeligheid, die onder de gegeven omstandigheden bereikbaar was, berekend.

5.1. Bepaling van zuurstof in gereduceerd grafietyde

5.1.1. Inleiding

Voor de bepaling van zuurstof in organische materialen is de methode volgens Schütze en Unterzaucher (zie paragraaf 1.1) thans de meest gangbare. Deze methodiek werd door Van Doorn [103] toegepast op monsters grafietyde ($C_7O_4H_2$), die met behulp van KJ of $TiCl_3$ gereduceerd waren. In beide gevallen werd voor het resulterende gereduceerde grafietyde (C_7OH) een zuurstofgehalte van 15,8% verwacht. Pogingen om dit zuurstofgehalte langs directe weg te meten mislukten; gevonden werd slechts een gehalte van gemiddeld 6%. Via een verschilbepaling kon echter een zuurstofgehalte tussen 14 en 16% worden aangetoond. Het falen van de directe zuurstofanalyse is vermoedelijk gelegen in het feit dat de zuurstof hier ingebouwd is in een stelsel van gecondenseerde aromaten, die niet voldoende tot ontleding te brengen zouden zijn. Activeringsanalyse leek voor dit probleem een oplossing te kunnen geven.

Uit de overgebleven monsters werd door Van Doorn in 1965 een drietal preparaten, genummerd ($TiCl_3$), (KJ-1) en (KJ-2), ter beschikking gesteld. Bij een oriënterend onderzoek bleek dat het door middel van $TiCl_3$ gereduceerde

monster een zuurstofgehalte van circa 33 % had. Gedacht werd toen aan de mogelijkheid dat inmiddels vocht was toegetreden; alle monsters werden daarom gedroogd onder de warmtelamp. Hierbij explodeerde het monster (TiCl_3) spontaan. Dientengevolge kon het onderzoek slechts met de twee resterende monsters, (KJ-1) en (KJ-2), worden voortgezet.

5.1.2. Gevolgde werkwijze

De voorbereiding van de monsters beperkte zich tot het drogen en het ontdoen van duidelijke — niet zwarte — verontreinigingen, zoals glassplinters.

De analyse werd uitgevoerd volgens het poedermengstelsel identiek aan de in sectie 3.4.3 beschreven werkwijze, die gevolgd werd voor het 28-tal organische standaarden. Deze organische standaarden leverden de ijklijn voor de zuurstofanalyse, waarbij geldt:

$$\frac{\text{Act}_{\text{F}^*}}{\text{mg LiF}} = 0,0813 \frac{\Delta R}{\Delta R_{\text{Al}}} \% \text{O} + 0,018. \quad (3.4.2)$$

Uit de vermoede brutosamenstelling C_7OH liet zich voor het gereduceerde grafietoxyde een relatieve differentiële dracht $\Delta R/\Delta R_{\text{Al}} = 0,728$ berekenen.

Bij de chemische opwerking van de monsters was wegens het hoge jodiumgehalte een reinigingsstap met zilvernitraat noodzakelijk. De ontvangen hoeveelheid van monster (KJ-1) liet slechts een bepaling in enkelvoud toe.

5.1.3. Resultaten en discussie

De resultaten van de analyse zijn gegeven in tabel 5.1.1. Zij komen overeen met de door Van Doorn verwachte zuurstofgehalten. Inmiddels bleek de methode

Tabel 5.1.1

Resultaten van de analyses op zuurstof in gereduceerd grafietoxyde

monster	tritonactivering		methode volgens Schütze en Unterzaucher
	$\frac{\text{Act}_{\text{F}^*}}{\text{mg LiF}}$	%O	%O
KJ-1	0,938	15,6	16,1
			16,1
			16,1 gem.
KJ-2	1,016	16,9	17,6
	1,034	17,2	17,8
	1,090	18,1	17,7 gem.
		17,4 gem.	

van Schütze en Unterzaucher aanzienlijk verbeterd te zijn. Door P. Gouverneur, M. Sc., van het Koninklijke/Shell Laboratorium te Amsterdam werd met deze verbeterde methode in de restanten van de monsters een microzuurstofbepaling uitgevoerd. Ook deze waarden zijn in tabel 5.1.1 opgenomen. De resultaten van de tritonenactivering en de methode volgens Schütze en Unterzaucher stemmen binnen de foutengrenzen met elkaar overeen. Hieruit kan de conclusie worden getrokken dat het gehalte aan oppervlaktezuurstof niet significant verschilt van het gehalte aan massazuurstof.

De gevoeligheid van de zuurstofanalyse volgt uit de vergelijking voor de ijklijn. De term voor de blancowaarde (0,018) leidt bij $\Delta R/\Delta R_{Al} = 1$ tot een zuurstofgehalte van ruim 0,2%; deze waarde kan als gevoeligheidsgrens van deze zuurstofbepaling beschouwd worden.

5.2. Bepaling van zuurstof in enkele magnesium-lithium-aluminium-alliages

5.2.1. Inleiding

De bereiding van een aantal aluminium-lithium-aluminium alliages door het Metaal Instituut TNO omvatte enkele stappen, waarbij sprake kon zijn van opname van zuurstof. Deze stappen waren achtereenvolgens:

- Samensmelten van de drie constituerende metalen onder argon atmosfeer bij 800°C;
- uitgieten van de alliage in een gietvorm aan de lucht;
- schoonschuren van het gietstuk aan de lucht;
- (repetierend) walsen van het gietstuk met daaropvolgend verhitten aan de lucht bij 200°C; in de meeste gevallen werden platen vervaardigd met een dikte van 0,8 mm.

Tijdens het onderzoek van deze alliages kwamen de volgende punten naar voren:

(a) Sommige legeringen vertoonden na mechanische beproevingen scheuren. Men veronderstelde dat dit veroorzaakt werd door precipitatie van oxyden. Daarom besloot men tot filtratie (zeefopening 0,6 mm²) van de legeringen voorafgaande aan het proces van uitgieten. Dit leidde inderdaad tot een verbetering van de mechanische eigenschappen; het leek nu interessant, de relatie met de zuurstofopname kwantitatief uit te drukken.

(b) Na het walsproces werden de alliages aan de lucht verhit. Het was nu belangrijk te weten, of de opname van zuurstof slechts resulteerde in een aangroei van de oxydehuid, of dat de zuurstof ook nog naar binnen diffundeerde.

(c) Tenslotte was men geïnteresseerd in het zuurstofgehalte van een alliage, die geruime tijd aan atmosferische invloeden blootgesteld was geweest. Met name ging de belangstelling uit naar de dikte van de oxydehuid, alsmede naar de steilheid van de zuurstofgradiënt en naar het massazuurstofgehalte.

Activeringsanalyse met behulp van tritonen bood hier goede perspectieven. Tengevolge van de aanwezigheid van lithium in de alliaages was namelijk de tritonenactivering niet beperkt tot oppervlaktezuurstof, doch kon men — b.v. via een afetsing — ook informatie verkrijgen over de zuurstof binnenin het monster; conventionele technieken hebben het nadeel, indien een zuurstofgradiënt via etsingen bepaald moet worden, dat storende hoeveelheden zuurstof worden geïntroduceerd.

De samenstelling van de ter analyse ontvangen monsters is gegeven in tabel 5.2.1.

Tabel 5.2.1

Samenstelling van de ter analyse ontvangen monsters

Nummer	% Mg	% Li	% Al
8 (ongefiltreerd)	84,8	14,0	1,2
11 (gefiltreerd)	85,0	14,0	1,0
16 (gefiltreerd)	83,0	16,0	1,0
19 (gefiltreerd)	84,8	14,0	1,2

5.2.2. Gevolgde werkwijze

De bepaling van het zuurstofgehalte wordt gecompliceerd door een aantal factoren, die aanleiding kunnen geven tot onnauwkeurigheden bij de zuurstofbepaling.

(i) De hoge zuurstofconcentraties in de oppervlaktelagen hebben tot gevolg dat de dracht van de tritonen ter plaatse afwijkt van de gemiddelde dracht. Na een ruwe bepaling van het zuurstofgehalte kon hiervoor via een convergerende berekening gecorrigeerd worden. Uitgescheiden fasen zullen wanneer ze grote gebieden van inhomogeniteiten vormen eveneens de dracht beïnvloeden. Bij gebrek aan gegevens was voor dit laatste geen correctie mogelijk; bij de zuurstofbepaling werd daarom uitgegaan van een continu verlopend zuurstofgehalte in de monsters.

(ii) De verdeling van het lithium over het monster kan tengevolge van de diverse warmtebehandelingen veranderen door diffusie naar en verdamping aan het oppervlak [104]. Voor een vijftal monsters werd de mate waarin deze

effecten optreden via een laaggewijze afetsing onderzocht; in de resulterende waterige fracties werd de hoeveelheid lithium activeringsanalytisch bepaald volgens de methode van Born en Aumann [88]. De verdeling van het lithium wordt in figuur 5.2.1 geïllustreerd. Het merkwaardig uitspringende lithiumgehalte van een laag op een diepte van circa 1 mg/cm² werd in alle vijf gevallen gevonden. Soms, wanneer de afgeëtste laag dun was, lag het plaatselijke lithiumgehalte zelfs boven het theoretische lithiumgehalte. Op basis van de uit het vijftal monsters resulterende gegevens, die elkaar niet veel ontliepen, werden

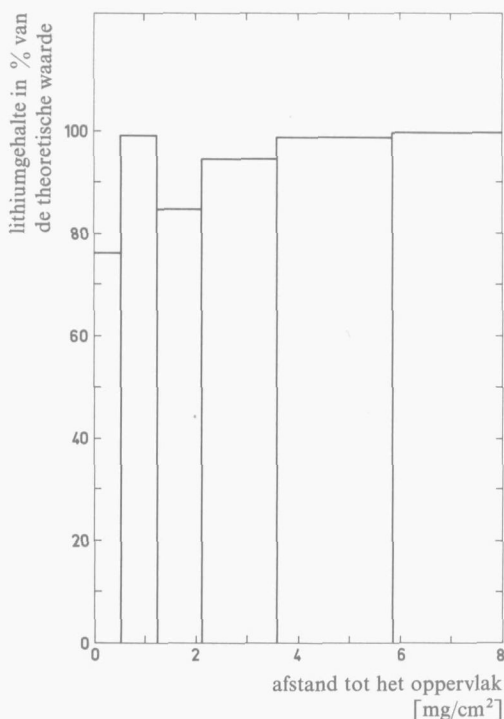


Fig. 5.2.1. Lithiumgehalte in % van de theoretische waarde als functie van de afstand tot het oppervlak van monster 19-4.

bij de zuurstofbepaling correcties aangebracht voor de veranderde lithium-distributie.

Bij de bepaling van het lithiumgehalte bleek overigens dat voor de fabricage van de alliages verarmd lithium was gebruikt. Het lithium-6 gehalte in het isotopenmengsel bedroeg nog maar 65% van de natuurlijke waarde (zie ook sectie 3.1.3).

(iii) De zuurstof aan het oppervlak van de monsters wordt slechts geactiveerd door tritonen, die van binnenuit komen; de zuurstof in lagen op een afstand

groter dan de dracht van een triton verwijderd van het oppervlak wordt daarentegen van alle kanten met tritonen bestraald. De correctie hiervoor ging als volgt: de alliage werd opgebouwd gedacht uit een groot aantal dunne laagjes evenwijdig aan het oppervlak. Op basis hiervan liet de alliage zich toen als een heterogeen mengsysteem beschouwen. In elk laagje werd de kans berekend op activering van de zuurstof als functie van het aantal laagjes aan weerszijden van het beschouwde laagje. Bij deze berekening werd gebruik gemaakt van curve e uit figuur 3.3.2.

(iv) Een gedeelte van de aan het oppervlak gevormde fluor-18 kernen zullen door hun terugslag-energie ontsnappen. Correctie hiervoor geschiedde met behulp van figuur 3.5.2.

(v) Het aanwezige lithium-6 veroorzaakt een verstoring van de neutronenflux. Uit de grafieken van Stang [105] liet zich een schatting afleiden van de daling van de neutronenflux over een dwarsdoorsnede door het monster. Deze schatting werd gecontroleerd met behulp van een imitatiemonster, dat uit een stapel koperfolies (als fluxmonitor) en dunne schijfjes alliage was opgebouwd.

Ondanks de bovengenoemde correcties heeft de zuurstofanalyse hier een beperkte nauwkeurigheid. Deze varieert volgens een ruwe berekening van ongeveer 10% binnen het monster tot circa 25% aan het oppervlak.

Ook zal de werkelijke zuurstofgradiënt steiler zijn dan de gemeten gradiënt. Immers, fluor-18 kernen die in een zuurstofrijke laag worden gevormd, kunnen door hun terugslag-energie in een zuurstofarmere laag worden geschoten. De afvlakking van de zuurstofgradiënt wordt verder nog bevorderd door onregelmatigheden in het afetsproces.

Als standaard fungeerde bij de zuurstofanalyses een licht salpeterzure waterige oplossing van de alliages. Voor de herleiding van de activiteiten in de waterige standaard en de alliages dienen voor beide de differentiële drachten in het homogene mengsysteem bekend te zijn. Voor dit systeem zijn niet zoveel gegevens voorhanden als voor het heterogene mengsysteem (zie sectie 3.2.8). Differentiële drachten in het homogene mengsysteem laten zich echter berekenen uit die in het heterogene mengsysteem. Dit kan namelijk geschieden met behulp van tabel 3.2.4, indien men beschikt over de waarde b in de dracht-energiebetrekkingen voor water en de alliages. Uit tabel 3.2.1 blijkt de exponent b voor water 1,71 te bedragen, terwijl die voor de alliages op circa 1,51 gesteld kan worden. Hieruit volgt dan:

$$\frac{(\Delta R_{\text{water}}/\Delta R_{\text{alliage}})_{\text{he}}}{(\Delta R_{\text{water}}/\Delta R_{\text{alliage}})_{\text{ho}}} = 1,027.$$

Voor de berekening van de differentiële drachten voor het heterogene mengsysteem dienden de differentiële remvermogens uit tabel 3.2.11 (nl. $S_{\text{H}}=4,08$, $S_{\text{O}}=19,3$ en $S_{\text{Al}}=27,0$). Het differentieel remvermogen van lithium ($S_{\text{Li}}=9,20$)

werd ontleend aan tabel 3.2.12, terwijl de waarde voor magnesium ($S_{Mg} = 25,8$) werd berekend met vergelijking 3.2.24 (beide differentiële remvermogens eveneens in een eenheid van $\frac{1}{27,0} S_{Al}$).

De praktische uitvoering van de zuurstofanalyse was als volgt:

De standaard werd verkregen door enkele mg van de alliage af te wegen en op te lossen in salpeterzuur. De oplossing werd daarna drooggedampt, opgenomen in water en aangevuld tot 50 g. Daarvan werd steeds een afgewogen hoeveelheid, variërende tussen 1 en 2 g, gebruikt. De vloeistofstandaard werd bestraald in twee dichtgesmolten polyetheen buisjes, 40 mm lang en 6 mm in binnendiameter. De monsters — met oppervlakten tussen 1 en 5 cm² — werden tussen deze buisjes op halve hoogte geklemd. Deze opstelling elimineerde grotendeels de invloed van de neutronenfluxgradiënt over de bestralingscapsule. De bestralingen vonden plaats in de Hoger Onderwijs Reactor (Delft) gedurende 20 tot 30 min bij een neutronenflux van 1×10^{12} n/cm² s.

Na bestraling werden de monsters laagsgewijs afgeëts met 5% salpeterzuur. Aan het salpeterzuur werd een klein gedeelte van de totale hoeveelheid te gebruiken natriumfluoridedrager toegevoegd. Een hoge concentratie aan fluoride bleek namelijk putvorming te veroorzaken. Na iedere afetsbehandeling werd het monster gespoeld in water en aceton en tenslotte onder de warmtelamp gedroogd. De etsingen werden geregeld onder de microscoop gecontroleerd. De gewichtshoeveelheden afgeëts materiaal volgden uit verschilwegingen. Etsvloeistof en waswater werden gecombineerd, waaraan het resterende gedeelte van de natriumfluoridedrager werd toegevoegd.

Standaard en etsfracties volgden verder een identieke bewerking. Bij gebruik van een reinigingsprecipitatie met ijzerhydroxyde bleek een gedeelte van het fluor door precipitatie als magnesiumfluoride verloren te gaan. Daarom werd deze reinigingsprecipitatie slechts toegepast bij etsfracties met een laag gehalte aan magnesium. In de resterende gevallen werd voor de zuivering van het fluor gebruik gemaakt van de stoomdestillatie. Tenslotte volgde een precipitatie van het fluor als loodchlorofluoride (25–80% opbrengst). De neerslagen werden tweemaal 20 tot 60 min in een 3" × 3" NaJ (Tl) scintillatieputkristal geteld.

5.2.3. Resultaten en discussie

(a) Voor de controle op de veronderstelde afname van het zuurstofgehalte door filtratie werden de monsters 8 en 11 gekozen. Door afetsing na bestraling van de buitenste lagen van de monsters (ongeveer een derde gewichtsgedeelte) konden de zuurstofgehalten in de resterende gedeelten vergeleken worden. De resultaten zijn gegeven in tabel 5.2.2.

De tabel toont duidelijk dat door het filtreren van de vloeibare alliage inderdaad een sterke afname van het zuurstofgehalte bewerkstelligd werd. Dienten-

Tabel 5.2.2

Gehalten aan massazuurstof in een gefiltreerd en in een ongefiltreerd monster

monster	gewicht in mg	percentage afgeëst	zuurstofgehalte
8 (ongefiltreerd)	41,3	34	0,11 %
	84,9	30	0,11 %
			0,11 % gem.
11 (gefiltreerd)	39,1	36	0,013 %
	233,1	41	0,012 %
			0,012 % gem.

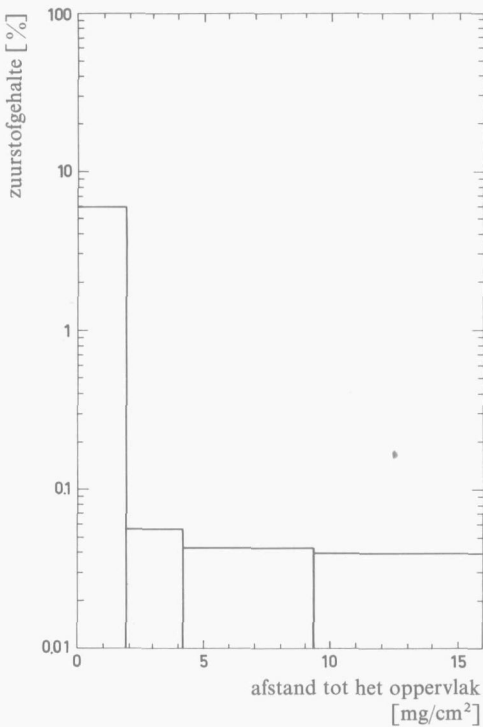


Fig. 5.2.2. Zuurstofgehalte van monster 19-4 als functie van de afstand tot het oppervlak.

gevolge ligt het voor de hand dat het grootste gedeelte van de zuurstof in het ongefiltreerde monster aanwezig is in de vorm van oxydische insluitsels.

(b) De zuurstofopname tijdens het verhitten van de alliage werd nagegaan aan de hand van een drietal monsters van partij 19. Het eerste monster (19-1) was niet verhit, het tweede (19-3) was gedurende 1 uur en het derde (19-4) gedurende 3 uur verhit op 200°C. Na bestraling werden de monsters laagsgewijs afgeëst.

De drie resulterende zuurstofgradiënten waren van dezelfde vorm. Figuur 5.2.2 toont de gradiënt voor het langst verhitte monster. De gehalten aan zuurstof in een oppervlaktelaag ter dikte van 2 mg/cm^2 en de zuurstofconcentratie in het inwendige van het monster zijn gegeven in tabel 5.2.3.

De verschillen in zuurstofgehalten van het inwendige van de monsters suggereren niet dat er sprake is van een merkbare opname van zuurstof. De verschillen zijn echter wel iets groter dan men op grond van de onnauwkeurigheid

Tabel 5.2.3

Gehalten aan zuurstof in de oppervlaktelaag en in het inwendige van het monster

monster	zuurstofgehalte	
	oppervlaktelaag (0-2 mg/cm^2)	inwendige van het monster (afstand tot het oppervlak > 10 mg/cm^2)
19-1 (niet-verhit)	2,2%	0,038%
19-3 (1 uur verhit)	3,7%	0,048%
19-4 (3 uur verhit)	5,6%	0,042%

van de analyse zou mogen verwachten. Waarschijnlijk speelt hier een zekere inhomogeniteit van het uitgangsmateriaal van partij 19 een rol. Door de beperkte hoeveelheid monster, die ter beschikking stond, kon de analyse slechts in enkelvoud worden verricht. Uit de zuurstofgradiënt voor het langst verhitte monster (zie figuur 5.2.2) en uit de tabel blijkt dat de opname van zuurstof beperkt blijft tot een laag van minder dan 2 mg/cm^2 .

(c) De zuurstofopname tijdens blootstellen gedurende 1 jaar aan atmosferische invloeden bij kamertemperatuur werd gemeten aan monster 16. Dit monster was bedekt met een grauw-zwarte oxydatielaag. Van monster 16 was geen referentiemateriaal, dat in een zuurstofvrije atmosfeer was bewaard, aanwezig.

De resultaten van de analyse zijn gegeven in grafiek 5.2.3. Daar het afetsproces niet geheel gelijkmatig verliep, is de feitelijke zuurstofgradiënt nog groter dan die in de figuur aangegeven. Het zuurstofgehalte aan het oppervlak is, binnen de foutengrenzen, in overeenstemming met het zuurstofgehalte bij volledige oxydatie van de componenten van de alliage.

Tenslotte werd de gevoeligheid van de zuurstofanalyse onder de gegeven omstandigheden berekend. Deze bleek voor een monster van 1 g te liggen bij 0,1

ppm zuurstof. Bij dergelijke lage concentraties kunnen sporen fluor in het monster gemakkelijk gaan storen. Op grond van enkele bestralingen van lithium-vrije fluorverbindingen werd gevonden dat de laagste waarde voor het zuurstofgehalte, die door ons werd gemeten (nl. 0,012%), dezelfde activiteit geeft als 6%

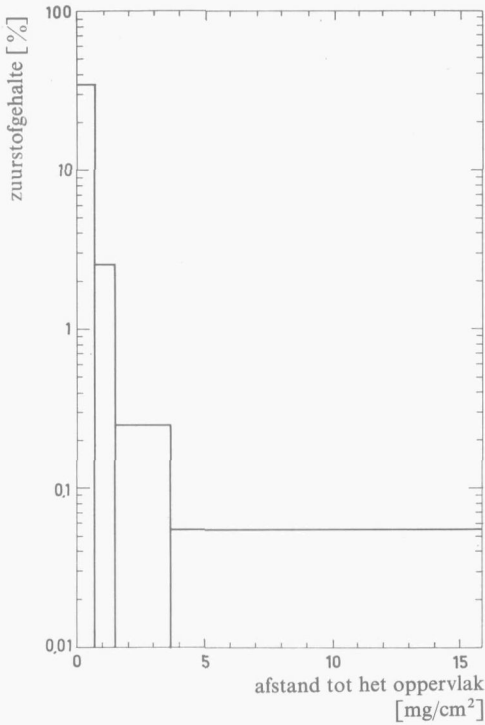


Fig. 5.2.3. Zuurstofgehalten van monster 16 als functie van de afstand tot het oppervlak.

fluor in het monster. Volgens de specificatie van het Metaal Instituut TNO bedroeg het fluorgehalte in de alliages maximaal 0,05%; derhalve behoefde met een storing door fluor bij de zuurstofbepalingen geen rekening gehouden te worden.

5.3. Bepaling van zuurstof in enkele monsters aluminiumfluoride

5.3.1. Inleiding

Van de vestiging van de Verenigde Kunstmestfabrieken (VKF) te Pernis werd het verzoek ontvangen, enkele zuurstofanalyses uit te voeren in een aantal monsters aluminiumfluoride.

Het door de VKF geproduceerde aluminiumfluoride vindt zijn voornaamste toepassing als aanvulling op de kryolietbehoefte bij de elektrolytische winning

van aluminium uit bauxiet. Daarbij dient het aluminiumfluoride te voldoen aan enkele specificaties, zoals een maximale waarde voor het gehalte aan zuurstof. Door de VKF werd voor een aantal monsters het zuurstofgehalte bepaald d.m.v. reductie met kool. De uitkomsten ter grootte van enkele tienden procenten achtte men echter veel te laag gezien de gehalten aan de andere bestanddelen in de monsters. Waarschijnlijk werd de zuurstofanalyse hier bemoeilijkt door de sterke binding van zuurstof aan aluminium.

Ook voor deze matrix is activeringsanalyse een geschikte techniek. Het belang van de tritonactivering springt voor dit geval extra naar voren, doordat activering via de reactie $^{16}\text{O}(n, p)^{16}\text{N}$ hier niet toepasbaar is. Met snelle neutronen wordt namelijk uit fluor, dat ongeveer tweederde gewichtsdeel van het monster uitmaakt, via een (n, α) -reactie ook stikstof-16 gevormd.

5.3.2. Gevolgde werkwijze*

Doordat het aluminiumfluoride in korrelvorm voorhanden was, viel de keuze op het poedermengstelsel. Als lithiumhoudende component werd verrijkt lithiumfluoride (96,1 atoomprocent lithium-6) gebruikt. Dit resulteerde in een zodanig gunstige verhouding van de fluor-18 activiteit t.o.v. de storende nevenactiviteiten, dat de monsters zonder chemische afscheiding van het fluor-18 gemeten konden worden. Voor de storende activiteiten werd gecorrigeerd middels een bestraling van de monsters zonder bijmenging met lithiumfluoride. De verstoring van de neutronenflux werd op dezelfde wijze in rekening gebracht als beschreven is in sectie 3.4.2.

Bij de keuze van de standaarden werden de volgende criteria in acht genomen :

- Grote chemische zuiverheid om storingen te beperken.
- Geen hoofdbestanddelen, die bij bestraling aanleiding geven tot langlevende γ -activiteiten in het gebied van 0,51 MeV.
- Betrouwbaar zuurstofgehalte.
- Atoomgewichten van de constituerende atomen zoveel mogelijk in de buurt van aluminium en fluor om variaties in γ -absorptie te vermijden.
- Kleine werkzame doorsnede voor neutronenvangst.

Op grond van deze criteria werden de standaarden, genoemd in tabel 5.3.1, gekozen.

Voor de berekening van differentiële drachten in het heterogeen mengstelsel dienden de differentiële remvermogens uit tabel 3.2.11, te weten $S_{\text{H}}=4,08$, $S_{\text{C}}=16,5$, $S_{\text{O}}=19,3$ en $S_{\text{Al}}=27,0$. Het differentiële remvermogen van beryllium ($S_{\text{Be}}=11,8$) werd ontleend aan tabel 3.2.12. De waarden voor stikstof ($S_{\text{N}}=18,1$), fluor ($S_{\text{F}}=21,4$), magnesium ($S_{\text{Mg}}=25,8$) en silicium ($S_{\text{Si}}=28,3$) werden berekend

* Voor de medewerking aan dit gedeelte van het onderzoek ben ik dank verschuldigd aan M. G. Serrus.

met behulp van vergelijking 3.2.24. Voor de berekening van het differentieel remvermogen van calcium ($S_{Ca} = 36,0$) werd eveneens vergelijking 3.2.24 gebruikt; de aldus verkregen waarde werd echter met 4% vermeerderd teneinde zo goed mogelijk te corrigeren voor het feit dat in het gebied van de eerste overgangsstreeks van de metalen de (differentiële) dracht kleiner is dan men op grond van interpolatie zou verwachten (zie sectie 3.2.8). Het element niobium ($Z = 41$) tenslotte ligt buiten het geldigheidsgebied van vergelijking 3.2.24. Het differentieel remvermogen ($S_{Nb} = 50,9$) werd hier via de regel van Bragg-Kleeman afgeleid uit de differentiële dracht in zirconium ($Z = 40$). Ook hier zijn alle differentiële remvermogens uitgedrukt in een eenheid van $\frac{1}{27,0} S_{Al}$.

De praktische uitvoering van de analyses verliep als volgt: De monsters aluminiumfluoride werden eerst zo goed mogelijk ontdaan van opvallende verontreinigingen en in een mortiertje verpulverd. Deze laatste behandeling verbeterde namelijk de mengbaarheid van het monster met het lithiumfluoride. Bovendien kwam door verpulvering een gedeelte van de massazuurstof aan de oppervlakte en werd aldus bereikbaar voor de tritonen.

Volgens de opgave van de VKF bezaten de monsters de eigenschap om tot 0,5% van hun gewicht aan vocht op te nemen. Deze vochtopname zal voornamelijk aan het oppervlak plaats vinden, waardoor een grote fout in de bepaling mogelijk wordt. Daarom werden de monsters direct na ontvangst en verpulvering gedroogd, eerst gedurende een etmaal bij 120°C en tenslotte gedurende 24 uur in vacuo boven magnesiumperchloraat. Volgens de gegevens van de VKF wordt onder deze omstandigheden eventueel opgenomen vocht verwijderd, zonder dat hydrolyse optreedt of andere (vluchtige) componenten ontwijken.

Zoals uit tabel 5.3.1 blijkt fungeerden naast anorganische ook organische materialen als standaarden. De anorganische standaarden werden gegloeid gedurende 6 uur bij 700°C , behalve het gehydrateerde aluminiumoxyde en calciumcarbonaat, die slechts tot 120°C werden verhit. Zowel de anorganische als de organische standaarden werden tenslotte verpulverd en boven magnesiumperchloraat bewaard.

De bereiding van de samengestelde monsters vond plaats onder standaardcondities door een afgewogen hoeveelheid lithium-6-fluoride (ongeveer 22 mg) en de zuurstofhoudende component (ongeveer $0,75 \text{ cm}^3$) intensief met elkaar te mengen. Met een afgewogen hoeveelheid hiervan werd een bestralingsbuisje (binnendiameter 8 mm, inwendige lengte 15 mm) geheel gevuld.

Bestraling van de monsters, blanco's en standaarden geschiedde in de Hoger Onderwijs Reactor (Delft) gedurende 20 min bij een neutronenflux van $4,6 \times 10^{11} \text{ n/cm}^2\text{s}$. Om storingen tengevolge van de thermische neutronen te onderscheiden van die, gevormd door snelle neutronen, werden de blanco's zowel met als zonder cadmiumomhulling bestraald.

Na afkoeling gedurende 1 uur werd van elk monster tweemaal een γ -spectrum opgenomen gedurende 10 min met behulp van een Ge(Li)-halfgeleiderdetector. Deze detector had een inhoud van 1,5 cc en een oplossend vermogen van minder dan 5 keV bij 0,5 MeV.

5.3.3. Resultaten en discussie

De meetresultaten van de standaarden zijn weergegeven in tabel 5.3.1. De vergelijking voor de geïnduceerde activiteit per mg bijgemengd lithiumfluoride (uitgedrukt in een willekeurige eenheid) luidde:

$$\frac{\text{Act}_{F^{18}}}{\text{mg } ^6\text{LiF}} = 0,1308 \frac{\Delta R}{\Delta R_{Al}} \%O + 0,0036. \quad (5.3.1)$$

In de laatste kolom van de tabel wordt de procentuele afwijking gegeven tussen de individuele gemeten waarden en de volgens de vergelijking berekende

Tabel 5.3.1

Geïnduceerde fluor-18 activiteit per mg toegevoegd lithiumfluoride voor een aantal anorganische en organische standaarden

standaard	%O	$\frac{\Delta R}{\Delta R_{Al}}$	$\frac{\text{Act}_{F^{18}}}{\text{mg } ^6\text{LiF}}$	afwijking in %
BeO	63,97	0,803	6,63	- 1,4
Al ₂ O ₃ · 2,82H ₂ O	60,96	0,807	5,96	- 7,4
SiO ₂ (kwarts)	53,25	0,900	6,35	1,3
SiO ₂ (kwarts)	53,25	0,900	6,15	- 1,9
SiO ₂ (silicagel)	53,25	0,900	5,33	- 15,0
SiO ₂ (silicagel)	53,25	0,900	5,59	- 10,8
CaCO ₃	47,96	0,906	5,84	2,6
CaCO ₃	47,96	0,906	5,80	2,0
α -Al ₂ O ₃	47,08	0,912	5,54	- 1,4
Nb ₂ O ₅	30,10	1,341	5,33	0,9
MgO	39,68	0,895	4,55	- 2,1
grafiet*	0,25	0,728	0,029	5,7
benzidine*	0,21	0,651	0,022	2,6
fenanthreen*	0,11	0,656	0,012	- 8,4

* Het zuurstofgehalte in deze materialen werd bepaald door H. J. Pieters en W. J. Buis, Laboratorium voor Organische Scheikunde, Universiteit van Amsterdam

waarden. In het gebied van enkele tientallen procenten zuurstof zijn de meeste afwijkingen kleiner dan men op grond van de onzekerheid in het produkt ($\Delta R/\Delta R_{Al}$) %O en de fouten bij de bepaling zou verwachten. Twee standaarden met een hoog zuurstofgehalte vertoonden een sterke afwijking, namelijk het gehydrateerd aluminiumoxyde en een chromatografische kwaliteit silicagel.

De eerst genoemde standaard werd onder opgave van het watergehalte door de VKF geleverd en op hun verzoek bij de analyse betrokken. Uit de gevonden fluor-18 activiteit blijkt dat het effectieve zuurstofgehalte geringer is dan de theoretische waarde. Een dergelijke afwijking is niet zo verbazingwekkend, doordat de kristallografische zuiverheid van het materiaal niet gegeven is. Eventueel is er sprake van een mengsel van Gibbsiet en Boehmiet met daaraan geadsorbeerd water. Dit laatste kan zich in hoeveelheid gemakkelijk aanpassen aan de wisselende luchtvochtigheden.

De chromatografische kwaliteit silicagel heeft eveneens een te laag zuurstofgehalte. Hier zou eerder een te hoge uitkomst verwacht worden, omdat het silicagel nog enig water kan opnemen. De oorzaak van de te lage uitkomst moet gezocht worden in een onvoldoende menging met het lithiumfluoride. Reeds bij de bereiding van het samengestelde monster viel op, dat de korrels de neiging hadden zich te segregeren; dit was waarschijnlijk het gevolg van een zekere bolvormigheid, die zich bij het verpulveren had weten te handhaven.

In totaal werden vijf monsters aluminiumfluoride ter analyse ontvangen. Op basis van de aanvankelijk door de VKF verstrekte gegevens over de ruwe samenstelling (96% aluminiumfluoride en 4% aluminiumoxyde) werd een voorlopige relatieve differentiële dracht $\Delta R/\Delta R_{Al} = 0,920$ in de monsters berekend.

De gevonden gehalten aan zuurstof zijn gegeven in tabel 5.3.2. Hieruit blijkt

Tabel 5.3.2

Zuurstofgehalten van de monsters aluminiumfluoride

monsters	$\frac{Act_{F^{18}}}{mg \text{ } ^6LiF}$	percentage zuurstof
Ia	0,281	2,30
	0,305	2,51
	0,314	2,58
		} 2,47 gem.
Ib	0,230	1,88
II	0,314	2,58
	0,355	2,92
	0,336	2,77
		} 2,76 gem.
III-551	0,234	1,92
	0,209	1,71
	0,237	1,94
	0,213	1,74
		} 1,83 gem.
IV	0,400	3,30
	0,380	3,14
	0,380	3,13
	0,394	3,24
		} 3,20 gem.

dat de zuurstofgehalten, variërende van bijna 2% tot ruim 3%, inderdaad veel hoger zijn dan via de reductie met kool werd gevonden.

Het zuurstofgehalte van monster IV werd nog langs een indirecte weg gecontroleerd, namelijk door bepaling van de som van de gehalten aan de andere bestanddelen. Uit analyses van de VKF was bekend dat het monster naast aluminium, fluor en zuurstof ook nog silicium, ammonium en fosfor bevatte. Voor deze drie laatste bestanddelen werden de waarden van de VKF aangehouden; aluminium en fluor werden door ons activeringsanalytisch bepaald.

Het percentage aluminium werd gemeten door activering met thermische neutronen. De halveringstijd van het hierbij gevormde aluminium-28 is zo kort (2,3 min) dat een chemische afscheiding moeilijk uitvoerbaar is. De gamma-energie van het aluminium-28 is echter voldoende hoog (1,78 MeV), waardoor de resulterende piek in het γ -spectrum gemakkelijk van andere in het monster geïnduceerde activiteiten te onderscheiden is. Bovendien is hier het aluminiumpercentage groot. Silicium kan storen door de reactie $^{28}\text{Si}(n, p)^{28}\text{Al}$. De werkzame doorsnede voor deze reactie is echter gering, terwijl de meeste neutronen in het neutronenspectrum niet voldoende energetisch zijn om deze reactie te laten verlopen. Door de VKF werd voor monster IV een silicium-gehalte van 0,2% opgegeven. Op basis hiervan kon berekend worden dat deze hoeveelheid aanleiding zou kunnen geven tot een activiteit corresponderend met een aluminiumgehalte van maximaal 0,0002%.

De uitvoering van de aluminiumanalyse was als volgt: een paar honderd mg monster en standaard (aluminiummetaal met een zuiverheid van 99,99%) werden nauwkeurig afgewogen. De preparaten werden langs lijnen van gelijke flux in de buizenpostkoker (zie fig. 4.2.1) geplaatst en vervolgens bestraald in de Hoger Onderwijs Reactor (Delft) gedurende 30 s bij een flux van $4,6 \times 10^{11}$ n/cm²s. Na afsterven van zeer kortlevende activiteiten werd van het monster en de standaard enkele malen gedurende 1 min een γ -spectrum opgenomen met een 3" \times 3" NaJ(Tl)-scintillatiekristal. Ter compensatie van de sterke afval in activiteit tijdens de metingen werd bij de paarsgewijze meting van monster en standaard de afstand tot de detector steeds kleiner genomen. De hoeveelheid van de standaard was zodanig bij die van het monster aangepast dat bij deze paarsgewijze meting de apparatuur dezelfde dode tijd aangaf.

De gevonden waarden voor monster IV zijn in tabel 5.3.3 weergegeven. Tevens zijn de door de VKF bepaalde waarden opgenomen.

Het gehalte aan fluor werd door ons activeringsanalytisch via de reactie $^{19}\text{F}(n, 2n)^{18}\text{F}$ bepaald, gebruik makend van de kleine fractie snelle neutronen in de kernreactor [106]. De thermische neutronen, o.a. verantwoordelijk voor de produktie van fluor-18 uit lithium en zuurstof, werden met een cadmiumomhulling weggenomen. Tevens heeft deze omhulling tot gevolg dat het aantal storingen, geïnduceerd door (n, γ)-reacties, sterk beperkt wordt. De fluor-18 activiteit kon zonder chemische afscheiding gemeten worden. Een verdere

reductie van de storende activiteiten werd bereikt door toepassing van een coïncidentieopstelling, waarbij gebruik werd gemaakt van het feit dat de beide annihilatiequanta van 0,511 MeV in een aan elkaar tegengestelde richting worden uitgezonden.

De uitvoering van de fluorbepaling was als volgt: een paar honderd mg aluminiumfluoride en calciumfluoride (volgens de specificaties minder dan 0,2% onzuiverheden) werden nauwkeurig afgewogen. Bij het afwegen werd vocht-opname door het calciumfluoride zoveel mogelijk tegengegaan. De preparaten werden omgeven met een cadmiumomhulling en geplaatst in de buizenpost-

Tabel 5.3.3

Aluminiumgehalten van monster IV

methode	percentage aluminium
IRI-waarden:	
– activeringsanalytisch	30,69 ± 0,10 (3 exp.)
VKF-waarden [106]:	
– gravimetrisch met oxine uit het destillatieresidu	31,7
– gravimetrisch als aluminiumoxyde uit het pyrolyseresidu	30,8

Tabel 5.3.4

Fluorgehalten van monster IV

methode	percentage fluor
IRI-waarden:	
– activeringsanalytisch	63,94 ± 0,55 (1 exp.)
– via destillatie en titratie	64,08 ± 0,40 (5 exp.)
VKF-waarden [106]:	
– via destillatie en titratie	61,7 ± 0,2 (2 exp.)
– via pyrolyse	62,8 ± 0,1 (3 exp.)

koker volgens lijnen van gelijke flux. De bestraling vond plaats in de Hoger Onderwijs Reactor (Delft) gedurende 20 min bij een flux van $4,6 \times 10^{11}$ n/cm²s. Na het afsterven van de aluminium-28 activiteit werd van monster en standaard gedurende 6 uur een vervalcurve opgenomen, terwijl beide preparaten na 24 uur nogmaals werden gemeten. Uit de analyse van de vervalcurve bleek dat natrium-24, gevormd via de reactie $^{27}\text{Al}(n, \alpha)^{24}\text{Na}$ de voornaamste interfererende activiteit in het monster was; hiervoor werd gecorrigeerd. De resultaten van de activeringsanalytische fluorbepaling zijn gegeven in tabel 5.3.4.

Het fluorgehalte werd verder nog op een conventionele wijze gemeten ter vergelijking met de activeringsanalytische bepaling. Het monster werd daartoe ontsloten door smelten met loog. Het fluor werd overgedestilleerd met stoom als kiezelfluorwaterstofzuur vanuit een zwavelzuur-fosforzuur milieu. Het fosforzuur diende hier ter complexering van het aluminium. Na toevoeging van een bekende hoeveelheid calciumchloride aan het destillaat en precipitatie van het calciumfluoride volgde terugtitratie van de overmaat calciumfluoride met complexon. Het werkvoorschrift is gegeven in de bijlage. De ijking van het complexon geschiedde met natriumfluoride, dat volgens de fabrikant een fluorgehalte van 45,13% bezat. De resultaten van de fluoranalyse zijn vervat in tabel 5.3.4.

Een overzicht van de samenstelling van monster IV is gegeven in tabel 5.3.6. De foutengrenzen zijn zodanig berekend, dat de werkelijke waarde met een kans van 95% binnen het aangeduide interval ligt.

Tabel 5.3.5

Elektrische ladingsbalans voor monster IV

element of groep	positieve lading in eenheden van 96.500 C in 100 g monster	negatieve lading in eenheden van 96.500 C in 100 g monster
aluminium	3,413 ± 0,011	
fluor		3,373 ± 0,021
zuurstof		0,409 ± 0,019
silicium	0,027 ± 0,003	
ammonium	0,087 ± 0,004	
fosfor	0,005 ± 0,002	
totaal	3,53 ± 0,02	3,78 ± 0,03

Alvorens met behulp van een materiaalbalans het zuurstofgehalte te controleren, is het nodig de elektrische neutraliteit van het monster na te gaan. In tabel 5.3.5 is een overzicht van de ladingsverdeling gegeven. Hieruit blijkt dat er per 100 g monster sprake is van een tekort van $(0,25 \pm 0,03) \times 96.500$ C positieve lading. Het lijkt aannemelijk dat deze positieve lading wordt gedragen door waterstof; dit is gebaseerd op de volgende argumenten:

- De grondstof voor de bereiding van het aluminiumfluoride is Gibbsiet ($Al_2O_3 \cdot nH_2O$, waarbij $n=3$ of een weinig kleiner). Bij het fabricageproces wordt deze grondstof maar gedeeltelijk gedehydrateerd.

– De meeste fluoriden vertonen de eigenschap om onder invloed van vochtige lucht oppervlakkig te hydrolyseren.

Op basis van deze veronderstellingen werd de samenstelling, zoals gegeven in tabel 5.3.6 voor monster IV, berekend. Hierin is voor het zuurstofgehalte een waarde van 3,27% opgegeven, in plaats van de waarde 3,20% uit tabel 5.3.2. Dit houdt verband met het feit dat de samenstelling van monster IV nu beter bekend was, zodat de relatieve differentiële dracht ($\Delta R/\Delta R_{Al}$) exacter vastgesteld kon worden. Deze bedroeg nu 0,900 d.w.z. 2% lager dan de eerder vermelde waarde van 0,920. Het op directe wijze bepaalde zuurstofgehalte aan oppervlaktezuurstof blijkt dus binnen de foutengrenzen in goede overeenstemming te zijn met de massa- en de ladingsbalans.

Bij de andere vier monsters, waarvoor de juiste samenstelling niet gegeven is, valt een verandering van 2% in de dracht nog binnen de foutengrenzen van de bepaling.

Tabel 5.3.6

Samenstelling van monster IV

element of groep	gewichtspercentage
aluminium	30,69 ± 0,10
fluor	64,08 ± 0,40
zuurstof	3,27 ± 0,15
silicium	0,19 ± 0,02
ammonium	1,56 ± 0,06
fosfor	0,03 ± 0,01
waterstof	0,25 ± 0,03
totaal	100,1 ± 0,5

Na beëindiging van de analyses deelde de VKF ons nog het resultaat van hun inmiddels verrichte bepaling van het z.g. watergehalte mee. Dit bleek voor monster IV 1,8% te bedragen; dit correspondeert met 1,6% zuurstof en komt overeen met de helft van het door ons gevonden zuurstofgehalte. Men dient zich echter te realiseren dat het water niet als zodanig aanwezig behoeft te zijn, maar onder de omstandigheden van de analyse uit de aanwezige hydroxylgroepen gevormd kan worden. In dat geval zal inderdaad slechts de helft van de zuurstof als water ontwijken. De hoeveelheid waterstof, die daarmee overeenkomt, bedraagt 0,2%, hetgeen in redelijke overeenstemming is met het gehalte dat door ons werd berekend op basis van de balans van elektrische ladingen.

De gevoeligheid van de zuurstofanalyse volgt uit de vergelijking van de ijklijn. De term voor de blancowaarde (0,0036) leidt bij $\Delta R/\Delta R_{Al} = 1$ tot een zuurstofgehalte van 0,03 %; deze waarde kan als gevoeligheidsgrens van de zuurstofanalyse beschouwd worden.

Indien het monster ook nog fluor bevat dan zal men met een productie van fluor-18 via een (n, 2n)-reactie uit fluor-19 rekening moeten houden. Onder de gegeven condities blijkt het aluminiumfluoride een fluor-18 activiteit te geven, die met een zuurstofgehalte van 0,15 % correspondeert. Voor aluminiumfluoride wordt dus de gevoeligheidsgrens $0,15\% + 0,03\% = 0,18\%$. Deze grens is weer te verlagen door in een zuiver thermische neutronenflux te bestralen.

5.4. Bepaling van oppervlaktezuurstof van polyetheen

5.4.1. Inleiding

Van de zijde van het laboratorium van Thomassen en Drijver-Verblifa N.V. te Deventer werd de aandacht gevestigd op de voorbehandeling van de cilindrische wand van polyetheen flessen ter verbetering van de bedrukbaarheid.

Polyetheen producten zijn na het fabricageproces in het algemeen niet onmiddellijk geschikt voor het aanbrengen van opschriften. Om de bedrukbaarheid te verhogen past men een oppervlaktebehandeling toe, b.v. via een corona-ontlading of met behulp van een gasvlam. Deze laatste methode vindt toepassing bij Thomassen en Drijver-Verblifa N.V. voor de behandeling van polyetheen flessen. Hierbij stelt men een zodanig korte contacttijd in, dat juist nog een acceptabele drukinkthechting wordt verkregen. Deze hechting controleert men aan de hand van een z.g. "watertest", waarbij een met de gasvlam behandelde fles even in het water wordt ondergedompeld. Indien daarna gedurende enige tijd water als een gesloten film op de cilindrische wand achterblijft, is de behandeling voldoende. Dit is nu een aanwijzing dat hierbij sprake is van een oppervlakkige oxydatie.

Het leek nu interessant, met de tritonenactivering een indruk te verkrijgen van de hoeveelheid zuurstof, die bij een dergelijke oxydatie wordt opgenomen.

5.4.2. Gevolgde werkwijze

De voor deze zuurstofbepaling gebruikte opstelling is analoog aan die geschetst in figuur 3.2.6. Tussen de tritonenbron en het schijfje monster is een dunne aluminiumfolie ($1,35 \text{ mg/cm}^2$) geplaatst. Het doel van deze folie is tweeledig: ten eerste wordt een reductie van het aantal scheef invallende tritonen bewerkstelligd; hierdoor vermindert de kans op ontsnapping van het aantal fluor-18 kernen aan het oppervlak (zie figuur 3.5.1). Ten tweede blijkt de aluminiumfolie

beschadiging van het oppervlak te voorkomen. Waarschijnlijk egaliseert het de temperatuursvariaties over het oppervlak van de lithiumhoudende laag.

Om een goede gevoeligheid te verkrijgen, zou na bestraling eigenlijk de top-laag van de monsters verwijderd moeten worden, b.v. door afetsen. Een dergelijke behandeling is voor polyetheen niet goed uitvoerbaar. Met waterige media, zoals oplossingen van fluorwaterstofzuur, bleek geen reproduceerbare aantasting van bestraald polyetheen — gemeten aan de vrijgemaakte hoeveelheid fluor-18 — mogelijk. In organische media, waarin steeds een zekere hoeveelheid fluoride als drager moet zijn opgelost, zwelt het polyetheen eerder dan dat het oplost. Bovendien zijn aan dergelijke "uitloogprocessen" nog een aantal problemen verbonden: ten eerste zal een gedeelte van het gevormde fluor-18 in een organische binding terecht komen (zie sectie 3.5.5) en zich daardoor onttrekken aan het uitloogproces. In de tweede plaats bestaat de mogelijkheid dat ook fluor-18, ontstaan uit de massazuurstof in het polyetheen, vrijgemaakt wordt. Men is dus verplicht een blancoproef te verrichten met polyetheen dat niet met een gasvlam werd behandeld. Het niet-behandelde polyetheen heeft echter andere oppervlakte-eigenschappen dan het behandelde polyetheen, getuige de in sectie 5.4.1 genoemde watertest; deze andere eigenschappen kunnen aanleiding geven tot een afwijkend gedrag bij uitlogen. Ten derde heeft men geen zekerheid dat alle fluor-18, ontstaan uit de zuurstof, die door de gasvlambehandeling geïntroduceerd wordt, bij het uitloogproces inderdaad vrijgemaakt wordt.

Gezien de bovenstaande problemen werd nu getracht deze, zonder een verdere voorbereiding van het monster, te bepalen tegen de activiteitsachtergrond van het massazuurstofgehalte. Men moet hierbij overigens ook nog rekening houden met een blanco waarde, ten gevolge van fluor-18, dat uit de oxydelaag van het aluminium wordt weggeschoten.

In feite wordt de zuurstofbedekking van de oppervlaktelaag dus gevonden door het aftrekken van twee in grootte vergelijkbare getallen. Als gevolg daarvan worden hoge eisen gesteld aan de nauwkeurigheid van de afzonderlijke activeringen. Het meest nauwkeurig bleek de methode waarbij steeds een serie van drie monsters werd bestraald, namelijk een monster onbehandeld polyetheen, een monster behandeld polyetheen en een monster Mylar. De volgorde van de genoemde monsters werd steeds gevarieerd. Het Mylar (33,3% zuurstof) fungeerde als zuurstofstandaard. Uit de gemeten fluor-18 activiteiten van het Mylar bleek de reproduceerbaarheid van de afzonderlijke activeringen ongeveer 1,5% te bedragen. Voor de monsters polyetheen komt hier wegens de lage fluor-18 activiteiten nog een additionele statistische telfout van 3 tot 4% bij.

De omrekening van de effectiviteit voor de activering van massazuurstof van het Mylar naar de zuurstofbedekking van het polyetheen geschiedde als volgt: beschouwen we hier een hoeveelheid zuurstof in een laagje Mylar ter dikte van de — door afremming in het aluminium gereduceerde — dracht van

tritonen in Mylar, dan kan analoog aan de opstelling van vergelijking 3.3.9 worden afgeleid:

$$\frac{\text{effectiviteit voor activering van oppervlaktezuurstof}}{\text{effectiviteit voor activering van massazuurstof}} =$$

$$= (R_{\text{Myl}} - d_{\text{Myl}}) L(d_{\text{Myl}}) \left[\int_{d_{\text{Myl}}}^{R_{\text{Myl}}} L(x_{\text{Myl}}) dx_{\text{Myl}} \right]^{-1} \quad (5.4.1)$$

waarin d_{Myl} een aan de aluminiumlaag d_{Al} equivalente laag Mylar voorstelt. Bij een relatieve differentiële dracht van 0,700 van de tritonen in Mylar (zie sectie 3.2.7) geldt:

$$R_{\text{Myl}} \sim 0,700 R_{\text{Al}} \quad (5.4.2)$$

$$d_{\text{Myl}} = 0,700 d_{\text{Al}} \quad (5.4.3)$$

$$x_{\text{Myl}} = 0,700 x_{\text{Al}} \quad (5.4.4)$$

$$L(d_{\text{Myl}}) = \frac{1}{0,700} L(d_{\text{Al}}) \quad (5.4.5)$$

$$L(x_{\text{Myl}}) = \frac{1}{0,700} L(x_{\text{Al}}) \quad (5.4.6)$$

Door substitutie van de vergelijkingen 5.4.2 t/m 5.4.6 in vergelijking 5.4.1 kan voor de rechterterm van deze laatste vergelijking geschreven worden:

$$(R_{\text{Al}} - d_{\text{Al}}) L(d_{\text{Al}}) \left[\int_{d_{\text{Al}}}^{R_{\text{Al}}} L(x_{\text{Al}}) dx_{\text{Al}} \right]^{-1} \quad (5.4.7)$$

Voor $d_{\text{Al}} = 1,35 \text{ mg/cm}^2$ volgt uit de experimentele curve (e) in figuur 3.3.2 dat

$$L(d_{\text{Al}}) = 280 \text{ g}^{-1} \text{ cm}^2$$

en

$$\int_{d_{\text{Al}}}^{R_{\text{Al}}} L(x_{\text{Al}}) dx_{\text{Al}} = 0,36$$

terwijl

$$R_{\text{Al}} = 0,010 \text{ g/cm}^2.$$

Substitutie van deze waarden in de term 5.4.7 geeft dan een waarde voor de effectiviteitsverhouding van 6,8. Dat wil dus zeggen dat de hoeveelheid zuurstof

in een Mylarlaag ter dikte van de resterende dracht, te weten $0,33 \times 0,700 \times (10,1 - 1,35) \text{ mg/cm}^2 = 2,02 \text{ mg/cm}^2$ in activiteit correspondeert met een hoeveelheid oppervlaktezuurstof van $2,02 \text{ mg/cm}^2 : 6,8 = 0,30 \text{ mg/cm}^2$.

De praktische uitvoering van de analyse verliep als volgt:

Voor het onderzoek werden vier met de gasvlam behandelde en vier niet-behandelde flessen gebruikt, die alle tot eenzelfde productieserie behoorden. Schijfjes monster werden geponst uit de cilindrische wand van de flessen. De diameter van de schijfjes bedroeg 19,5 mm, terwijl de dikte ongeveer 0,3 mm was. Bij het hanteren van de polyetheen monsters werd er zorg voor gedragen, dat de te onderzoeken oppervlakten geen contact maakten met vingers.

De bestralingen geschieden in een met stikstof gevulde nyloncapsule. De neutronenflux bedroeg $2,5 \times 10^{11} \text{ n/cm}^2 \text{ s}$ en de bestralingstijd was 40 min. Telkens werd een koperschijfje als fluxmonitor meebestraald.

Na bestraling volgde een chemische afscheiding van de fluor-18 activiteit. Het monster werd eerst volgens de methode van Schöniger gedestruëerd. Daarna volgde een reinigingsprecipitatie met ijzerhydroxyde en tenslotte werd het fluor als loodchlorofluoride neergeslagen. De opbrengst bedroeg 50–80%. De neerslagen werden gedurende tweemaal 40 min geteld in een $3'' \times 3''$ NaJ(Tl)scintillatieputkristal.

5.4.3. Resultaten en discussie

In totaal werden zestien combinaties bestraald, bestaande uit onbehandeld en behandeld polyetheen en Mylar. Steeds werd het activiteitsverschil tussen een onbehandeld en behandeld polyetheen monster betrokken op de activiteit van een Mylar standaard.

De resultaten zijn gegeven in tabel 5.4.1. Als grens voor de onzekerheid in de berekende gemiddelde verschilwaarde werd de dubbele middelbare fout (95% zekerheid) genomen. De meest waarschijnlijke hoeveelheid zuurstof, die door de gasvlambehandeling op het polyetheen werd geïntroduceerd is: $(3,0 \pm 4,6) \times 10^{-4} \times 0,30 \times 10^{-3} = (0,09 \pm 0,14) \mu\text{g zuurstof/cm}^2$ geometrisch oppervlak. Bij een dergelijke kleine zuurstofbedekking moet nog het feit verdisconteerd worden, dat het werkelijke oppervlak groter is dan het geometrische oppervlak. Indien een ruwheidsfactor van 1,3 aangenomen mag worden, dan omvat de geïntroduceerde zuurstofbedekking $(0,07 \pm 0,11) \mu\text{g zuurstof/cm}^2$ werkelijk oppervlak.

De hoeveelheid opgenomen zuurstof ligt buiten de gevoeligheidsgrens van de gevolgde methodiek. De relatief grote onzekerheidsgrenzen in de gemiddelde waarde is het resultaat van de gevolgde methodiek, namelijk het meten tegen een activiteitsachtergrond van de massazuurstof; naar alle waarschijnlijkheid fluctueert het massazuurstofgehalte enigszins. In elk geval is de hoeveelheid

Tabel 5.4.1

Gemeten verhoudingen van de activiteit afkomstig van de geïntroduceerde zuurstofbedekking op het polyetheen en afkomstig van het massazuurstofgehalte van het Mylar.

nummer experiment	$\frac{\text{Act}_{F^*}(\text{behandeld polyetheen}) - \text{Act}_{F^*}(\text{onbehandeld polyetheen})}{\text{Act}_{F^*}(\text{Mylar})}$
1	$+ 5,1 \times 10^{-4}$
2	$- 5,1 \times 10^{-4}$
3	$+ 12,8 \times 10^{-4}$
4	$+ 15,3 \times 10^{-4}$
5	$+ 3,9 \times 10^{-4}$
6	$- 7,4 \times 10^{-4}$
7	$- 11,1 \times 10^{-4}$
8	$+ 5,1 \times 10^{-4}$
9	$+ 12,4 \times 10^{-4}$
10	$- 3,3 \times 10^{-4}$
11	$- 4,7 \times 10^{-4}$
12	$+ 7,3 \times 10^{-4}$
13	$+ 8,5 \times 10^{-4}$
14	$+ 11,9 \times 10^{-4}$
15	$- 13,9 \times 10^{-4}$
16	$+ 10,6 \times 10^{-4}$
gemiddelde	$+ 3,0 \times 10^{-4}$
standaard-deviatie	$+ 9,3 \times 10^{-4}$
middelbare fout	$2,3 \times 10^{-4}$

opgenomen zuurstof gering, namelijk maximaal $0,2 \mu\text{g}$ zuurstof/ cm^2 werkelijk oppervlak. Voor een exacter antwoord dient het aantal experimenten vergroot te worden.

LITERATUUR

- 1 H. ter Meulen, *Rec. Trav. Chim. Pays Bas*, **41** (1922) 509.
- 2 H. ter Meulen, *Rec. Trav. Chim. Pays Bas*, **43** (1924) 899.
- 3 H. ter Meulen, H. J. Ravenswaaij, J. R. G. de Veer, *Chem. Weekbl.*, **27** (1930) 18.
- 4 H. ter Meulen, J. Heslinga, *Nieuwe methoden voor elementairanalyse*, Meinema, Delft (1930).
- 5 M. Schütze, *Z. Anal. Chem.*, **118** (1939) 241.
- 6 R. Belcher, D. H. Davies, T. S. West, *Talanta*, **12** (1965) 43.
- 7 W. G. Guldner, *Talanta*, **8** (1961) 191.
- 8 M. le Pape, CEA-Bibl-23 (1962).
- 9 L. C. Bate, *Nucleonics*, **21** (1963) no. 7, 72.
- 10 J. J. M. de Goeij, H. A. Das, RCN-0-1158 (1963).
- 11 F. J. Miller, *Isot. Rad. Techn.*, **4** (1967) 237.
- 12 Proceedings of the Symposium on Radiochemical Methods of Analysis (Salzburg, October 19-23, 1964), IAEA, Wien (1965).
- 13 Proceedings of the 1965 International Conference on Modern Trends in Activation Analysis (Texas A and M University, April 19-22, 1965), A and M University, College Station (Texas) (1965).
- 14 Proceedings of a Meeting on Practical Aspects of Activation Analysis with Charged Particles (Grenoble, June 23, 1965), Euratom, Brussel, (1965).
- 15 Proceedings of the Symposium on Nuclear Activation Techniques in the Life Sciences (Amsterdam, May 8-12, 1967), IAEA, Wien (1967).
- 16 Proceedings of the 2nd Conference on Practical Aspects of Activation Analysis with Charged Particles (Liège, September 21-22, 1967), Euratom, Brussel (1968).
- 17 Proceedings of the 1968 International Conference on Modern Trends in Activation Analysis (Gaithersburg, October 7-11, 1968), NBS, Washington (1969).
- 18 A. A. Smales, *Ann. Repts. Chem. Soc.*, **46** (1949) 290.
- 19 R. G. Osmond, A. A. Smales, AERE-C/R-1233 (1953).
- 20 R. G. Osmond, A. A. Smales, *Anal. Chim. Acta*, **10** (1954) 117.
- 21 L. C. Bate, G. W. Leddicotte, Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy (March 1958), paper 40.
- 22 G. W. Leddicotte, W. T. Mullins, L. C. Bate, J. F. Emery, R. E. Druschel, W. A. Brooksbank, Proceedings of the 2nd United Nations Conference on Peaceful Uses of Atomic Energy, (Génève, 1958), United Nations, Génève, **28** (1958) 478.
- 23 J. W. Winchester, ORNL CF-59-7-127 (1959).
- 24 J. W. Winchester, R. E. Meyer, G. W. Leddicotte, ORNL CF-59-7-128 (1959).
- 25 H. J. Born, P. Wilkniss, *Int. J. Appl. Rad. Isotop.*, **10** (1961) 133.
- 26 H. J. Sinn, D. C. Aumann, *Makromolekulare Chemie*, **57** (1962) 105.
- 27 R. F. Bailey, D. A. Ross, *Anal. Chem.*, **35** (1963) 791.
- 28 R. F. Bailey, *Anal. Chem.*, **36** (1964) 1879.
- 29 H. J. Born, N. Riehl, *Angew. Chem.*, **72** (1960) 559.
- 30 P. Wilkniss, Proefschrift TH München (1961).
- 31 P. E. Wilkniss, H. J. Born, *Int. J. Appl. Rad. Isotop.*, **18** (1967) 57.
- 32 W. Leonhardt, *Kernenergie*, **5** (1962) 166.
- 33 W. Leonhardt, Proefschrift TU Dresden (1962).
- 34 W. Leonhardt, *Anal. Chim. Acta*, **32** (1965) 355.

- 35 D. J. Hughes, R. B. Schwartz, BNL-325, 2nd ed. (1958).
- 36 R. J. Haverton, UCRL-5226 (1959).
- 37 C. Beets, G. Gierts, EANDC-E-18-"U" (1961).
- 38 J. R. Stein, M. D. Goldberg, B. A. Magurno, R. Wiener-Chasman, BNL-325 2nd ed. Suppl. 2 (1964).
- 39 J. K. Bøggild, L. Minnhagen, *Phys. Rev.*, **75** (1949) 782.
- 40 P. N. Cooper, V. S. Crocker, J. Walker, *Proc. Phys. Soc. (London)*, **66** (1963) 660.
- 41 R. L. Wolke, W. N. Bishop, *Phys. Rev.*, **129** (1963) 2591.
- 42 G. Friedlander, J. W. Kennedy, J. M. Miller, *Nuclear and Radiochemistry*, John Wiley and Sons, New York (1964) 61.
- 43 N. Jarmie, *Phys. Rev.*, **98** (1955) 41.
- 44 R. Sherr, J. J. Floyd, *Phys. Rev.*, **102** (1956) 242.
- 45 K. Lorenzen, D. König, *Z. Naturforsch.*, **16a** (1961) 933.
- 46 J. N. Barrandon, Ph. Albert, *Rev. Phys. Appl.*, **3** (1968) 111.
- 47 J. D. Mahony, S. S. Markowitz, UCRL-10624 (1963).
- 48 F. Ajzenberg-Selove, T. Lauritsen, *Nucl. Phys.*, **11** (1959) 1.
- 49 C. F. Williamson, J. P. Boujot, J. Picard, CEA-R-3042 (1966).
- 50 W. N. Bishop, TID-14145 (1961).
- 51 K. H. Beckurts, K. Wirtz, *Neutron Physics*, Springer Verlag, Berlin (1964) 234.
- 52 K. Rankama, *Progress in Isotope Geology*, John Wiley and Sons, New York, (1963) 171.
- 53 H. J. Svec, IS-500 (1962).
- 54 J. J. M. de Goeij, J. P. W. Houtman, J. B. W. Kanij, *Radiochim. Acta*, **5** (1966) 117.
- 55 E. Ricci, R. L. Hahn, *Anal. Chem.*, **37** (1965) 742.
- 56 A. C. Demildt, UCRL-10647 (1963).
- 57 S. S. Markowitz, J. D. Mahony, *Anal. Chem.*, **34** (1962) 329.
- 58 P. Meijers, Proefschrift Amsterdam (1968) 25.
- 59 H. A. Bethe, *Ann. Physik*, **5** (1930) 325.
- 60 W. Whaling in S. Flügge (Ed.), *Handbuch der Physik*, Springer Verlag, Berlin **34** (1958) 193.
- 61 W. Michl, *Sitzber. Akad. Wiss. (Wien)*, Abt. IIA **123** (1914) 1965.
- 62 K. Philipp, *Z. Physik*, **17** (1923) 23.
- 63 R. K. Appleyard, *Proc. Cambr. Phil. Soc.*, **47** (1951) 443.
- 64 H. G. de Carvalho, *Phys. Rev.*, **78** (1950) 330.
- 65 H. G. de Carvalho, H. Yogoda, *Phys. Rev.*, **88** (1952) 273.
- 66 J. J. Wilkins, AERE G/R-664 (1951).
- 67 R. H. Ellis, H. H. Rossi, G. Failla, *Phys. Rev.*, **97** (1955) 1043.
- 68 R. B. J. Palmer, H. A. B. Simons, *Proc. Phys. Soc. (London)*, **74** (1959) 585.
- 69 T. J. Thompson, UCRL-1910 (1952).
- 70 H. K. Reynolds, D. N. F. Dunbar, W. A. Wenzel, W. Whaling, *Phys. Rev.*, **92** (1953) 742.
- 71 W. Riezler, A. Rudloff, *Ann. Physik*, 6 Folge **15** (1955) 224.
- 72 W. Riezler, H. Schepers, *Ann. Physik*, 7 Folge **8** (1961) 270.
- 73 R. B. J. Palmer, *Proc. Phys. Soc. (London)*, **87** (1966) 681.
- 74 L. H. Gray, *Proc. Cambr. Phil. Soc.*, **40** (1944) 72.
- 75 G. Aniansson, *Kunzl. Tekniska Hogskolans Handlingar*, 177, 178 (1961).
- 76 G. Dearnaley, *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, **11** (1964) 249.
- 77 B. Domeij, F. Brown, J. A. Davies, M. McCargo, *Can. J. Phys.*, **42** (1964) 1624.
- 78 R. D. Evans, *The Atomic Nucleus*, McGraw-Hill, New York (1955) 650.
- 79 D. Kahn, *Phys. Rev.*, **90** (1953) 503.
- 80 K. Ramavataram, D. I. Porat, *Nucl. Instr. Methods*, **4** (1959) 239.
- 81 R. D. Evans, *The Atomic Nucleus*, McGraw-Hill, New York (1955) 652.
- 82 V. C. Burkig, K. R. MacKenzie, *Phys. Rev.*, **106** (1957) 848.
- 83 W. Whaling, in Proceedings of the International Conference on Penetration of Charged Particles in Matter (Gatlinburg, September, 1958).
- 84 G. W. Gobeli, *Phys. Rev.*, **103** (1956) 275.
- 85 K. Rankama, *Progress in Isotope Geology*, John Wiley and Sons, New York (1963) 267.
- 86 R. Moreh, G. Davies, *Nucl. Phys.*, **36** (1962) 315.
- 87 G. Martin, C. E. Blythe, H. Tongue, *Trans. Ceram. Soc.*, **23** (1924) 61.

- 88 D. C. Aumann, H. J. Born, *Radiochimica Acta*, **3** (1964) 62.
- 89 R. D. Evans, *The Atomic Nucleus*, McGraw-Hill, New York (1955) 410.
- 90 I. Bergström, B. Domeij, *Nucl. Instr. Methods*, **43** (1966) 146.
- 91 N. Feather, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **141** (1933) 194.
- 92 D. I. Porat, K. Ramavataram, *Proc. Phys. Soc. (London)*, **77** (1961) 97.
- 93 D. I. Porat, K. Ramavataram, *Proc. Phys. Soc. (London)*, **78** (1961) 1135.
- 94 A. M. Poskanzer, *Phys. Rev.*, **129** (1963) 385.
- 95 M. Anbar, P. Neta, *J. Am. Chem. Soc.*, **84** (1962) 2673.
- 96 L. Kaplan, G. R. Ringo, K. E. Wilzbach, *Phys. Rev.*, **87** (1952) 785.
- 97 H. Nabholz, P. Stoll, H. Wäffler, *Helv. Phys. Acta*, **25** (1952) 701.
- 98 J. W. Butler, *Phys. Rev.*, **99** (1955) 643.
- 99 J. P. Blaser, F. Boehm, P. Marmier, P. Scherrer, *Helv. Phys. Acta*, **24** (1951) 465.
- 100 G. A. Ferguson, J. Halpern, R. Nathans, P. F. Yergin, *Phys. Rev.*, **95** (1954) 776.
- 101 F. Ajzenberg, T. Lauritsen, *Rev. Mod. Phys.*, **27** (1955) 77.
- 102 W. Schöniger, *Mikrochim. Acta*, (1956) 869.
- 103 A. B. C. van Doorn, Proefschrift Delft (1957) 43.
- 104 T. G. Byrer, e.a., NASA-CR-79 (1964).
- 105 L. G. Stang, e.a., Proceedings of the Unesco International Conference on Radioisotopes in Scientific Research (Paris, September 1957), Pergamon, London (1958) 50.
- 106 J. J. M. de Goeij, M. G. Serrus, RI-rapport 133-66-11 (1966).

BIJLAGE

(a) Voorschrift voor de chemische afscheiding van fluor-18

Verbrandingsmethode volgens Schöniger

Indien het te destrueren materiaal in folievorm aanwezig is, wordt het tezamen met een stukje teflonfolie in een filtreerpapierkje (4×4 cm) opgerold. Poeder- of vormige organische stoffen worden met teflonpoeder in een polyetheen zakje (4×5 cm) gemengd; dit zakje wordt tot een zo klein mogelijk volume opgevouwen. Daarna rolt men dit ingepakte monster in een stukje platinagaas (5×6 cm) en voorziet het van een papierstrip als lont. Het gaas wordt bevestigd aan een platinadraad, die op zijn beurt in een geslepen stop ingesmolten is.

Aan een rondbodempkolf wordt 100 cc water en 10 cc 2N natronloog toegevoegd, waarna men de kolf met zuivere zuurstof spoelt. Vervolgens wordt de lont aangestoken, waarna de stop onmiddellijk in de kolf wordt geplaatst. Het door de verbranding tot gloeien gebrachte platinagaas bevordert de oxydatie van de laatste resten organisch materiaal. Het verdient aanbeveling, de kolf tijdens de verbranding te draaien, zodat de vlam steeds een ander stukje van de bevochtigde glaswand raakt. Deze handelwijze gaat zo veel mogelijk adsorptie van fluor aan de glaswand tegen en voorkomt tevens plaatselijke oververhitting van de kolfwand. Door de verbranding neemt de druk in de kolf aanvankelijk toe, doch tegen het einde van het verbrandingsproces ontstaat er een onderdruk. Na beëindiging van de verbranding wordt de kolf gedurende 1 min krachtig geschud en de inhoud in een bekeerglas uitgeschonken. De kolf wordt daarna uitgespoeld met een oplossing van 2 cc geconcentreerd salpeterzuur in 50 cc water. Deze oplossing wordt ook aan het bekeerglas toegevoegd. Indien nodig, kan men de inhoud van het bekeerglas verder met salpeterzuur aanzuren. Door verwarmen van de oplossing tot 90°C wordt het koolzuur verwijderd.

Bij de verbranding van monsters, die gemengd zijn met lithiumfluoride, treden complicaties op. Het lithiumfluoride klontert namelijk samen tot een moeilijk oplosbare substantie en belemmert de volledige oxydatie van het monster. Toevoeging van zand aan het te verbranden monster blijkt bovenge-

noemde bezwaren op te heffen. Het lithiumfluoride zet zich nu af op het zand en is daarvan d.m.v. warm verdund salpeterzuur te verwijderen.

Tijdens het verbrandingsproces gaat een gedeelte van het fluor verloren door adsorptie aan de glaswand, hetgeen echter bij een innige menging van monster en teflondrager geen bezwaar is. Om geadsorbeerd fluor te verwijderen, wordt de kolf steeds voor de verbranding met warm zwavelzuur (1 : 1) uitgespoeld.

Men kiest de hoeveelheid te gebruiken teflonpoeder of teflonlint met het oog op de gewenste chemische opbrengst. De grootte van de kolf wordt bepaald door de totale hoeveelheid te verbranden materiaal. Voor monsters van 300 mg is een 1 literkolf nodig, voor 750 mg een 2 literkolf en voor 1200 mg een 3 literkolf.

Reinigingsprecipitatie met zilvernitraat

De salpeterzure fluorhoudende oplossing wordt tegen koken aan verhit. Daarna voegt men twee druppels 10% natriumchlorideoplossing toe, gevolgd door tien druppels van een 10% zilvernitraatoplossing. Indien de oplossing reeds halogenen bevat zal uiteraard meer zilvernitraat gebruikt moeten worden. De oplossing wordt gedurende 2 min gekookt en daarna afgefiltreerd. Indien het filtraat niet geheel helder is, dient men de filtratie te herhalen. Het filtraat wordt vervolgens opnieuw verhit en daaraan wordt 4 cc 10% natriumchlorideoplossing toegevoegd, waarna opnieuw gekookt en gefiltreerd wordt.

Reinigingsprecipitatie met ijzerchloride

De fluorhoudende oplossing wordt aangezuurd, waarna 1 tot 2 cc van een 5% ijzer-(III)-oplossing wordt toegevoegd. De oplossing wordt op een temperatuur van 95°C gebracht, alkalisch gemaakt met natronloog (pH van ongeveer 10) waarbij het ijzerhydroxyde uitvlokt. Tenslotte volgt filtratie van de oplossing over een papierfilter.

Precipitatie van fluor als calciumfluoride

De fluorhoudende oplossing wordt basisch gemaakt met geconcentreerde ammoniak. Daarna wordt 10 ml overmaat toegevoegd en 200 mg natriumcarbonaat. De oplossing wordt verhit tot 80°C. Daarna volgt precipitatie van fluor met 10 cc 10% calciumchlorideoplossing. Door koken gedurende 1 tot 2 min vlokt het neerslag uit en wordt daarna afgecentrifugeerd. Het neerslag wordt tenslotte met 30 cc water in de destillatieapparatuur gespoeld. De toevoeging van het natriumcarbonaat aan de oplossing dient ter verbetering van de centrifugeerbaarheid van het calciumfluoride-neerslag.

Zuivering van het fluor door stoomdestillatie

De te destilleren fluorhoudende oplossing wordt op 30 cc gebracht en in de destillatiekolf gegoten. Aan de destillatiekolf is van te voren reeds 2 g zand toegevoegd. Daarna laat men voorzichtig 30 cc geconcentreerd zwavelzuur toelopen. Nadat de inhoud van de destillatiekolf op temperatuur gebracht is, wordt gedurende 20 min stoom doorgeleid. De stoomsnelheid bedraagt daarbij 4 g/min. Het fluor komt onder deze omstandigheden kwantitatief over. Eventueel aanwezig radioactief chloor in de te destilleren fluorhoudende oplossing kan men achterhouden door toevoeging van 1 g zilvernitraat en 50 mg natriumchloride.

Precipitatie van fluor als loodchlorofluoride

De fluorhoudende oplossing wordt verdund tot 500 cc, geneutraliseerd op broomfenolblauw, waarna met 2 cc geconcentreerd zoutzuur wordt aangezuurd. Eventuele vaste verontreinigingen kunnen door filtratie worden verwijderd. Nadat de oplossing op 60°C gebracht is, voegt men 2 g loodnitraat toe en roert krachtig. Daarna wordt alkalisch gemaakt met 5 g natriumacetaat. De oplossing wordt vervolgens gedurende 2 min onder krachtig roeren op 70°C gehouden. Na 20 min afkoelen in stromend water wordt de oplossing gedecanteerd. Daarna volgt uitwassen van het neerslag: eerst met 0,1 N zoutzuur en dan tweemaal met water en tenslotte tweemaal met aceton. Het precipitaat wordt onder een warmtelamp gedroogd en overgebracht in een miniatuur reageerbuisje. Na samendrukken van het neerslag met een plunjer tot standaardhoogte volgt meting van de activiteit. Na de meting wordt het neerslag gewogen.

(b) Voorschrift voor de titratie van fluor

In een nikkelen kroes wordt 2 g natriumhydroxyde gesmolten. Na afkoeling voegt men daaraan het aluminiumfluoride (400 tot 500 mg aan fluor) toe en dekt dit af met 3 g natriumhydroxyde. Hierop volgt voorzichtige verhitting totdat het mengsel geheel gesmolten is, waarna het nog 10 min op temperatuur gehouden wordt. De afgekoelde koek wordt met water uitgeloozd en de lege kroes met verdund zoutzuur uitgespoeld. De fracties worden verzameld in een 250 cc maatkolf, waarvan 25 cc voor analyse in de voorverwarmde destillatiekolf wordt gepipetteerd. Daarna druppelt men voorzichtig een mengsel van 5 cc fosforzuur en 25 cc perchloorzuur toe en sluit de stoomtoevoer aan. De stoomsnelheid dient 4,0 tot 4,5 g/min te bedragen. Het destillaat wordt opge-

vangen in 2 cc 2N natriumhydroxyde. Na 30 min kan men de destillatie als beëindigd beschouwen. Het destillaat wordt door toedruppeling van azijnzuur op lakmoes geneutraliseerd, waarna 20 cc methanol wordt toegevoegd en het geheel tot 60°C wordt verwarmd. Vervolgens pipetteert men 20 cc van een nauwkeurig gestelde calciumchlorideoplossing (0,1 mgmol/cc) en verhit tot kooktemperatuur. Na afkoeling wordt 5 cc 2N natriumhydroxyde toegevoegd en met complexon III op calcon tot helder blauw getitreerd.

LIJST VAN GEBRUIKTE SYMBOLEN EN AFKORTINGEN

A	atoomgewicht
Act	telsnelheid
a	constante in dracht-energiebetrekkingen
B_c	contactvlak
b	constante in dracht-energiebetrekkingen
C, C', C''	plaatselijk gebruikte constanten
c	constante in dracht-energiebetrekkingen
D	desintegratiesnelheid
d	dikte, diameter
$d_{\frac{1}{2}}$	halveringsdikte
d_h	harmonisch gemiddelde diameter
E	energie
\bar{E}	gemiddelde energie
E_0	begin-energie
E_1	energie van de tritonen op grensvlak 1
E_2	energie van de tritonen op grensvlak 2
E_b	energie van de tritonen bij het penetreren van de zuurstofhoudende component
E_c	ondergrens voor de energie in de formule van Bethe
E_b, E_k	boven- en ondergrens van de energie voor differentiële drachten en differentiële remvermogens
E_{ov}	overgangsenergie van de tritonen
e	lading van het elektron
F	fluxverstoringfactor
G	zelfaafscherminingsfactor
H	fluxdepressiefactor
I	gemiddelde ionisatiepotentiaal
IWD	integrale werkzame doorsnede
J	inhoud energievakje
K	constante
$L(x)$	activeringskans als fractie van de totale kans per eenheid van indringdiepte
m	massa

N	aantal atomen per volume-eenheid
N_{Av}	getal van Avogadro
\dot{N}_t	vormingssnelheid van de tritonen
\dot{N}_t^*	vormingssnelheid van de in de zuurstofhoudende component penetrerende tritonen
n	aantal
$\frac{\%O}{\%O}$	gewichtspercentage zuurstof
$\frac{\%O}{\%O_d}$	gemiddeld gewichtspercentage zuurstof
$\%O_d$	gewichtspercentage zuurstof voor laag d
$P_h(\varphi)$	kans op een grenshoek per eenheid van hoek
P_{F^*}	gesommeerde kans op fluor-18 vorming
p_{F^*}	kans op fluor-18 vorming
Q	Q -waarde
R, R'	dracht
\bar{R}	gemiddelde dracht
RAV	resterend activerend vermogen
r	plaatsvector
S	(differentieel) remvermogen
$T_{\frac{1}{2}}$	halveringstijd
T_b	bestralingstijd
T_w	wachttijd
U_i	geometriefunctie
V_s	volume van het (samengestelde) monster
v	snelheid
W_{F^*}	correctiefactor voor fluor-18
x, x'	weglengte
y	aantal molen
Z	atoomnummer
Z_1	atoomnummer van een invallend deeltje
Z_2	atoomnummer van de kernen van het absorberende materiaal
$\alpha(E_b)dE_b$	fractioneel voorkomen van tritonen met energie tussen E_b en $E_b + dE_b$
ΔR	differentiële dracht
$\Delta\varphi$	hoekinterval
ε	remdoorsnede
θ_{Li}	isotopisch voorkomen van lithium-6
θ_O	isotopisch voorkomen van zuurstof-16
λ	vervalconstante
ρ	dichtheid van het (samengestelde) monster
σ	werkzame doorsnede voor activering van zuurstof-16, c.q. voor een andere reactie

$\bar{\sigma}$	gemiddelde werkzame doorsnede voor activering van zuurstof-16, c.q. voor een andere reactie
σ_{Li}	werkzame doorsnede voor splijting van lithium-6
$\bar{\sigma}_{\text{Li}}$	gemiddelde werkzame doorsnede voor splijting van lithium-6
Φ_n	neutronenflux
$\Phi_n(E, r)$	plaats- en energie-afhankelijke neutronenflux
Φ_t	tritonflux
φ	hoek

Indices

A, A'	absorberend materiaal
br	fluor-18 bron
d	deuteron
e	elektron
F*	fluor-18
he	heterogeen
ho	homogeen
i	lopend getal, willekeurig materiaal
L	lithiumhoudende laag
Mn*	mangaan-56
Myl	Mylar
m	monster
n	neutron
p	proton
r	cirkelvormig zijvlak
r'	ringvormig zijvlak
s	standaard
t	triton
V, V'	trefplaat
x	weglengte
α	alfadeeltje
β^-	elektron
β^+	positron
γ	gamma

H, O, Al, ... waterstof, zuurstof, aluminium, enz.

SUMMARY

This thesis describes a study of the determination of oxygen by indirect neutron activation. The technique used is that in which the sample is mixed with lithium-6, which produces tritons by neutron capture. Subsequently the tritons interact with oxygen-16 giving radioactive fluorine-18.

Chapter 1 begins with a short review of the current methods (radiochemical as well as non-radiochemical) for the determination of oxygen. A historical survey of the activation analysis of oxygen by means of reactor-generated tritons is then given, followed by an outline of the work described in this thesis.

Chapter 2 contains some basic information about the triton activation of oxygen, *viz.* (i) the production efficiency of energetic (2.74 MeV) tritons by the thermal neutron reaction ${}^6\text{Li}(n, \alpha)t$ and (ii) the efficiency of these tritons for the ${}^{16}\text{O}(t, n){}^{18}\text{F}$ reaction. The latter is a function of the distance covered by the tritons. Therefore the types of contact between the sample and the lithium-containing substance are important. In this respect a homogeneous and a heterogeneous system should be distinguished. A general activation formula is derived and simplified for practical use. A model for activity calculations by means of a computer is provided.

Chapter 3 deals with physical factors which may influence the accuracy and the sensitivity of the triton activation of oxygen. These factors play an important role when comparing oxygen contents of samples with a different composition.

The form in which the lithium is added to the sample is discussed first with special reference to the reproducible production of tritons in sample and standard.

Next the concept of the integral cross-section (IWD) is described, in which the range of tritons plays an important part. In charged particle activation analysis, the integral cross-section is generally chosen equal to $\bar{\sigma}R$, in which $\bar{\sigma}$ denotes an average cross-section and R the total range of the charged particle involved. The average cross-section is generally considered to be independent of the type of absorber. In the case of activation of oxygen with 2.74 MeV tritons the mean error (standard deviation) in $\bar{\sigma}$ is found to be about 5% when using

range-energy relations for a given set of materials. However, better results can be obtained by using $\sigma^*(\Delta R/\Delta E)$, instead of $\bar{\sigma}R$. In this σ^* denotes a reduced cross-section and ΔR represents a differential range over an energy interval ΔE between energy limits E_h and E_k . For certain combinations of energy values E_h and E_k the mean error in σ^* for the same range-energy relations can be as low as 0.1%. This means that the integral cross-section for a given absorber, irrespective of its range-energy relation, can be directly calculated from a suited differential range. This is the same if, instead of a differential range, one uses the stopping cross-section (ϵ) at a certain energy $E_h = E_k$. For both homogeneous and heterogeneous systems the combinations of energy values E_h and E_k , used to obtain a minimum mean error, are derived. A survey is presented of experimental as well as theoretical data for differential ranges and differential stopping powers. The use of triton activation of oxygen for the determination of differential ranges and differential stopping powers is discussed; possible errors due to the practical set-up of the experiments are taken into account. The measurement of differential stopping powers of hydrogen, carbon, nitrogen and oxygen applicable to the homogeneous system is described. Differential ranges, valid for the heterogeneous system, have been determined for metals such as aluminium, titanium, zirconium, copper, silver, palladium, gold; also for plastics such as polyethylene, polystyrene and Mylar. The resulting differential stopping powers and differential ranges are compared with relevant experimental data from the literature. The agreement obtained indicates the reliability of the method developed for the calculations of the integral cross-section. In the event of lack of experimental data for differential ranges or differential stopping powers, two interpolation methods for estimation of values with reasonable accuracy are recommended.

Further the activation power of the tritons as a function of the penetration depth calculated for the heterogeneous layer system was compared with an experimental curve: the discrepancy is discussed. For samples where the oxygen distribution is not uniform a modification of the activation formula is proposed. The possibility of using triton activation for the determination of oxygen in surface layers is considered.

In a special form of the heterogeneous system both lithium- and oxygen-containing substances are present in powder form (powder system). Then, the extent of the interface between both kinds of particles becomes important. Its value depends upon the grain size distribution which is specific for a given sample and might therefore influence the accuracy of the oxygen determination. The influence of the particle size can be reduced if (i) a low volume fraction of the lithium-containing substance is used, (ii) the grain size distribution of this substance remains unaltered during mixing and (iii) the number of oxygen-containing grains of relatively large size is limited. The reproducibility of the powder system under these conditions has been shown to be good.

As the recoil of fluorine-18 nuclei may lead to the loss or enrichment of activity in specific layers of the oxygen-containing substance, this effect has been investigated by measuring the absorption curve for fluorine-18 nuclei emitted by a non-monoenergetic source (lithiumcarbonate). In addition a practical mean range of fluorine-18 nuclei is determined for this source. The results are discussed and compared with literature data. Information is given about the chemical effects between recoiling fluorine-18 and organic material.

The possibility of interference from nuclear reactions is discussed. In practice, only interference due to the fast neutron reaction $^{19}\text{F}(n, 2n)^{18}\text{F}$ can be expected. The sensitivity of an oxygen determination in the presence of fluorine was calculated.

Chapter 4 gives some practical aspects of the triton activation of oxygen.

Special attention was paid to the preparation technique of the sample to be analysed, the choice of standards and the preparation of an appropriate lithium-containing substance. For the latter material a low oxygen content is important, as this is the critical factor for the sensitivity of the oxygen determination.

In most cases the samples are chemically processed after irradiation in order to avoid the influence of other radioactivity on the measurement of the fluorine-18 annihilation radiation. A description of procedures for irradiation, chemical processing and measurement is given.

Chapter 5 illustrates the usefulness of the triton activation on the basis of a number of practical problems. Samples have been investigated where (i) other techniques for the oxygen determination fail or (ii) are not sensitive enough and (iii) where the triton activation gives additional information. A determination of bulk oxygen has been carried out for reduced graphite oxide and aluminium fluoride samples. Several lithium-magnesium-aluminium alloys have been analysed for surface and bulk oxygen contents. For a polyethylene sample the surface oxygen concentration has been measured. For each determination a calculation of the sensitivity limits under the given circumstances is presented.

Due to the limited penetration depth of the tritons, the triton activation method is more suited to the determination of surface concentrations rather than bulk concentrations. Especially in the case of oxygen, surface concentrations can strongly deviate from bulk concentrations. However, experiments show that this difference will disappear for bulk concentrations of oxygen in the percentage range. In that case triton activation can be used for the determination of bulk oxygen. For inorganic material which is sometimes difficult to analyse by means of other techniques, triton activation seems to be a valuable method.

DANKBETUIGING

Dank ben ik verschuldigd aan de directie van het Reactor Centrum Nederland te Petten voor de genoten gastvrijheid gedurende de jaren 1963 en 1964. De discussies met en de medewerking van de stafmedewerkers van de afdeling Radiochemie zijn zeer waardevol voor mij geweest.

Het Koninklijke/Shell Laboratorium te Amsterdam ben ik zeer erkentelijk voor de financiële ondersteuning, die ik ontvangen heb gedurende de jaren 1963 en 1964.

5

Van de metabolieten, uitgescheiden in menselijke urine en toegeschreven aan het gebruik van dopingmiddelen, is niet aangetoond dat ze exclusief afkomstig zijn van het gebruik van dopingmiddelen of andere farmaca. Door het ontbreken van experimenten aan een controlegroep zijn daarom de conclusies van Van Rossum en Vree aan bedenkingen onderhevig.

J. M. van Rossum, T. B. Vree, *Ned. Tijdschr. Geneesk.*, 113 (1969) 1944

6

Bij de verwerking van afvalstoffen door verbranding wordt vrijwel geen rekening gehouden met de aanwezigheid van kwik en kwikverbindingen. Uit een oogpunt van volksgezondheid dient, mede in verband met een te verwachten toename in de verbranding van afvalstoffen, onderzocht te worden of de verspreiding van kwik via de rookgassen moet worden gereduceerd.

7

Het is van groot belang dat na het van kracht worden van de thans in het Staatsblad gepubliceerde Wet Verontreiniging Oppervlaktewateren slechts onder zeer stringente condities vergunningen worden verleend voor lozing van persistente en in biologische systemen accumulerende schadelijke stoffen.

Staatsblad van het Koninkrijk der Nederlanden, 536 (1969) 1321

8

De voordelen van het gebruik van radioactieve isotopen bij technologisch speurwerk en bedrijfscontroles zijn bij de jonge ingenieur onvoldoende bekend. In dit verband is het onbegrijpelijk dat het college Kernchemie (d15) wel als keuzevak bij de Delftse kandidaatsstudie in de richting ingenieur-chemicus doch niet bij die in de richting chemisch ingenieur is toegelaten.

Gids 1969/1970 van de Technische Hogeschool Delft, pag. 238

9

Het maatschappelijk engagement van de kerkgenootschappen mag zich niet zo ver uitstrekken dat zij aan hun leden in concrete politieke situaties bepaalde

STELLINGEN

1

De door Winchester e.a. berekende gevoeligheidsgrens van $0,01 \mu\text{g}$ zuurstof/cm² voor de zuurstofanalyse met behulp van tritonen is gebaseerd op niet-realiseerbare bestralingscondities en is om die reden fictief.

J. W. Winchester e.a. ORNL-CF-59-7-128 (1959)

2

Bij activering van een bepaald element in verschillende materialen met behulp van geladen deeltjes van een specifieke soort neemt men gewoonlijk de totale dracht van deze deeltjes in de materialen als maat voor de integrale werkzame doorsnede. Bij veel activeringsreacties is, uit het oogpunt van nauwkeurigheid, het gebruik van een bepaald gedeelte van deze dracht te prefereren.

Dit proefschrift

3

Gezien het toenemend gebruik van isotoopgevoelige technieken in de chemische analyse verdient het aanbeveling om bij pro-analyse-reagentia ook de isotoopsamenstelling nader te specificeren.

J. J. M. de Goeij, J. P. W. Houtman, J. B. W. Kanij, *Radiochim. Acta*, **5** (1966) 117

4

De studie van Herr en Heine van de "annealingsreacties" van met neutronen bestraald $\text{Na}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ is weinig zinvol aangezien door parallel lopende dehydratatie sprake is van een slecht gedefinieerd systeem.

W. Herr, K. Heine, *Z. Naturforsch.*, **15a** (1960) 323

W. Herr, K. Heine, G. B. Schmidt, *Z. Naturforsch.*, **17a** (1962) 590

keuzen voorschrijven; zij dienen integendeel de politieke keuzevrijheid van hun leden te eerbiedigen.

10

De figuur van professor Prlwytzkofsky in de strip van Heer Bommel en Tom Poes wekt bij de lezers — en met name bij de oplettende lezers — ten onrechte de indruk dat de chemicus een solitair opererend en maatschappelijk ongeëngageerd persoon zou zijn. Deze en soortgelijke voorstellingen oefenen een negatieve invloed uit op de keuze van de chemie als studierichting.

*Nieuwe Rotterdamse Courant,
de Tijd,
het Vaderland*

4 maart 1970

J. J. M. DE GOEIJ