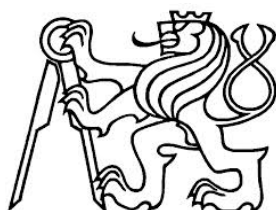


ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE
FAKULTA JADERNÁ A FYZIKÁLNĚ INŽENÝRSKÁ

Katedra jaderných reaktorů
Obor: Jaderné inženýrství



Studium historických artefaktů využitím neutronové
aktivační analýzy na školním reaktoru VR-1

Study of Historical Artefacts Using the Neutron Activation
Analysis at Training Reactor VR-1

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Vypracoval: Jakub Brázdil
Vedoucí práce: Ing. Milan Štefánik, Ph.D.
Rok: 2021



ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Student: **Jakub Brázdil**

Studijní program: Aplikace přírodních věd

Obor: Jaderné inženýrství

Název práce česky: **Studium historických artefaktů využitím neutronové aktivační analýzy na školním reaktoru VR-1**

Název práce anglicky: Study of Historical Artefacts Using the Neutron Activation Analysis at Training Reactor VR-1

Pokyny pro vypracování:

1. Seznamte se s radioanalytickou metodou neutronové aktivační analýzy, technikou jaderné gama-spektrometrie, problematikou jaderných dat a s prací s polovodičovým HPGe spektrometrem a s jeho obslužným softwarem.
2. Proved'te rešerši aktuálního stavu aplikací neutronové aktivační analýzy a podrobněji se zaměřte především na možnosti jejího využití na výzkumných jaderných reaktorech pro studium složení historických předmětů a archeologických artefaktů.
3. Proved'te kalibraci absolutní detekční účinnosti polovodičového HPGe detektoru používaného na pracovišti školního reaktoru VR-1 pro vhodné geometrické pozice s ohledem na využití v experimentech neutronové aktivační analýzy.
4. Na základě provedené rešerše vyberte vhodné historické předměty ke studiu s využitím neutronové aktivační analýzy a gama-spektrometrie. Navrhněte a zrealizujte jednoduché ozařovací experimenty historických vzorků na školním reaktoru VR-1. Na základě získaných dat diskutujte možnosti studia složení historických vzorků na pracovišti školního reaktoru VR-1.

Doporučená literatura:

- [1] Majer V.: Základy jaderné chemie, Nakladatelství technické literatury, Praha, 1961
- [2] Knoll G. F.: Radiation Detection and Measurement, John Wiley & Sons, Inc., USA, 1999, ISBN 0-471-07338-5
- [3] Alfassi Z. B.: Activation Analysis, CRC Press, Inc., Florida, 1990, ISBN 08493-4583-9
- [4] Greenberg R. R., Bode P., De Nadai Fernandes E. A.: Neutron Activation Analysis: A Primary Method of Measurement, Spectrochimica Acta Part B, 2011
- [5] Štefánik M. et al.: Activation analysis of Tibetan coins and thermal neutron flux measurement at the VR-1 training reactor, Radiation Physics and Chemistry 155, 2019
- [6] Gordus A. A.: Quantitative Non-Destructive Neutron Activation Analysis of Silver in Coins, Archaeometry, Vol 10, Iss. 1, 1967, p. 78–86
- [7] Khiari F. Z. et al.: Nondestructive Elemental Analysis of Coins Using Accelerator-Based Thermal Neutrons, The Arabian Journal for Science and Engineering 32, Num. 1A, 2003

Jméno a pracoviště vedoucího práce: **Ing. Milan Štefánik, Ph.D.**
KJR FJFI ČVUT v Praze

Jméno a pracoviště konzultanta: **Ing. Martin Cesnek**
KJR FJFI ČVUT v Praze

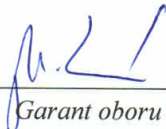
Datum zadání bakalářské práce: 21.10. 2019

Datum odevzdání bakalářské práce: 7.7. 2020

Doba platnosti zadání je dva roky od data zadání.

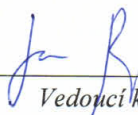
V Praze dne 21.10. 2019

doc. Ing. Martin Kropík, CSc.



Garant oboru

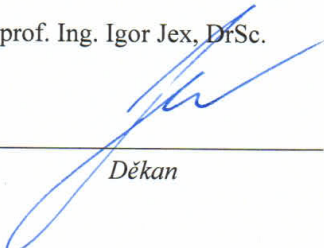
Ing. Jan Rataj, Ph.D.



Vedoucí katedry



prof. Ing. Igor Jex, DrSc.



Děkan

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem svou bakalářskou práci vypracoval samostatně a použil jsem pouze podklady uvedené v příloženém seznamu.

V Praze dne

.....

Jakub Brázdil

Poděkování

Děkuji vedoucímu práce Ing. Milanu Štefánikovi, Ph.D. za trpělivost a vstřícnost při konzultacích a vypracování bakalářské práce.

Jakub Brázdil

Název práce:

Studium historických artefaktů využitím neutronové aktivační analýzy na školním reaktoru VR-1

Autor: Jakub Brázdil

Studijní program: Aplikace přírodních věd

Obor: Jaderné inženýrství

Druh práce: Bakalářská práce

Vedoucí práce: Ing. Milan Štefánek, Ph.D.
Katedra jaderných reaktorů, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, České vysoké učení technické v Praze

Konzultant: Ing. Martin Cesnek, Ph.D.
Katedra jaderných reaktorů, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, České vysoké učení technické v Praze

Abstrakt: Bakalářská práce se zabývá studiem historických artefaktů, konkrétně mincemi, keramikou a hliněnými úlomky. Zkoumány byly úlomky z misky a sloupu a několik mincí z území České republiky z 20. století spolu s mincí z Byzantské říše. K dosažení vytyčeného cíle bylo využito kvalitativní a kvantitativní nedestruktivní neutronové aktivační analýzy. Ozařování bylo prováděno ve školním reaktoru VR-1 a následné měření v laboratoři neutronové aktivační analýzy na HPGe detektoru. Byla také provedena kalibrace HPGe detektoru Canberra pro geometrie 30 mm a 250 mm. Analýza mincí byla v rámci nejistot a opotřebení mincí v soulahu s dostupnými informacemi o jejich složení. Nejčastěji rozpoznávanými kovy byla měď, nikl a zinek, u dvou z mincí byla potvrzena ražba ze stříbra. Častou příměsí byl mangan. Analýza hliněných úlomku neodhalila přítomnost žádných neobvyklých prvků. Rozpoznány byly například sodík, chlor, dysprosium a mangan. Na základě předchozích studií a provedeního experimentu bylo potvrzeno, že pracoviště školního reaktoru VR-1 je vhodné pro studium složení historických artefaktů.

Klíčová slova: Neutronová aktivační analýza, gama-spektrometrie, historické artefakty, mince, keramika, hliněné úlomky, školní reaktor VR-1

Title:

**Study of Historical Artifacts Using the Neutron Activation Analysis
at Training Reactor VR-1**

Author: Jakub Brázdil

Branch of study: Application of Natural Sciences

Specialisation: Nuclear Engineering

Type of thesis: Bachelor Thesis

Supervisor: Ing. Milan Štefánik, Ph.D.
Department of Nuclear Reactors, Faculty of Nuclear Sciences and
Physical Engineering, Czech Technical University in Prague

Consultant: Ing. Martin Cesnek, Ph.D.
Department of Nuclear Reactors, Faculty of Nuclear Sciences and
Physical Engineering, Czech Technical University in Prague

Abstract: The Bachelor's thesis deals with the topic of studying historical artefacts, specifically coins, ceramics and clay fragments. Fragments of a bowl and a clay pillar as well as coins from the territory of Czech republic from the 20th century together with a coin from the Byzantine empire were analyzed. For the purpose of achievement the set goal, qualitative and quantitative nondestructive neutron activation analysis was used. Irradiation was carried out in the VR-1 training reactor and subsequent measurement was performed in the neutron activation analysis laboratory using an HPGe detector. Calibration of the HPGe Canberra detector for geometries of 30 mm and 250 mm was carried out as well. An analysis of coins was, considering measurement errors and wear of the coins, in good agreement with available information regarding their composition. The most recognized metals were copper, nickel and zinc. Manganese was a common impurity. Minting from silver was confirmed in two of the coins. An analysis of the clay fragments did not reveal the presence of any unexpected elements. Sodium, chlorine, dysprosium and manganese were found. On the basis of previous studies and the experiments that were carried out, the workplace of the VR-1 training reactor is confirmed as suitable for study of historical artefacts.

Key words: Neutron activation analysis, gamma-spectrometry, historical artifacts, coins, ceramics, clay fragments, VR-1 school reactor

Obsah

Úvod	16
1 Gama-spektrometrie	18
1.1 Radioaktivita	18
1.2 Záření	18
1.2.1 Ionizující záření	18
1.3 Interakce fotonů s materiálem	19
1.3.1 Fotoefekt	21
1.3.2 Comptonův rozptyl	22
1.3.3 Tvorba elektron-pozitronových párů	23
1.3.4 Další efekty ve spektru γ -záření	23
2 Neutronová aktivační analýza	24
2.1 Interakce neutronů s materiálem	25
2.2 Obecné techniky	25
2.2.1 Aktivita	26
2.3 Standardizační metody	28
2.3.1 Absolutní metoda	28
2.3.2 Relativní metoda	29
2.3.3 Metoda jednoho komparátoru	29
2.3.4 k_0 -standardizace	29
2.4 Aplikace aktivační analýzy	30
3 Využití aktivační analýzy v různých odvětvích	31
3.1 Analýza biologických materiálů	31
3.1.1 Instrumentální aktivační analýza biologických vzorků	32
3.1.2 Určení neorganických součástí brazilských léčivých rostlin	33
3.1.3 Měření obsahu hliníků v kostech pacientů s Alzheimerovou chorobou	33
3.2 Aktivační analýza v archeologii	33
3.2.1 Určování původu obsidiánových artefaktů	34
3.2.2 Analýza keramických nádob z Argentinské oblasti	34
3.2.3 Nedestruktivní prvková analýzy mincí ze Saúdské Arábie	35
3.2.4 Neutronová aktivační analýza stříbra v mincích	35
4 Polovodičové detektory	36
4.1 HPGe detektory	36
4.2 Energetická kalibrace spektrometru	37
4.3 Stanovení detekční účinnosti spektrometru	38
5 NAA na Katedře jaderných reaktorů	39
5.1 Školní reaktor VR-1	39
5.2 Proběhnuvší experimenty	40

6	Experimentální studium historických vzorků	43
6.1	Kalibrace HPGe detektoru	44
6.2	Experiment 12. února 2020	46
6.3	Experiment 18. února 2020	46
6.4	Experiment 23. dubna 2020	48
6.5	Diskuze k experimentu	52
	Závěr	54
	Literatura	56

Seznam obrázků

1.1	Pronikavost jednotlivých druhů záření	19
1.2	Relativní výskyt jednotlivých interakcí.	20
1.3	Spektrum gama záření.	21
1.4	Fotoefekt	21
1.5	Comptonův rozptyl	22
1.6	Tvorba elektron-pozitronových párů.	23
2.1	Závislost aktivity na čase v průběhu experimentu	28
2.2	Keramika z Vídně zkoumaná pomocí NAA	30
2.3	Vlasy použité při NAA ve forenzice	30
3.1	Obsidiánové čepele	34
3.2	Keramické artefakty z Argentinské oblasti	34
4.1	Uspořádání HPGe detektorů	36
4.2	HPGe detektor uvnitř stínící komory	37
4.3	HPGe detektor	37
5.1	Reaktorová hala s reaktorem VR-1	39
5.2	Schéma uspořádání reaktorových nádob	40
5.3	Doplňky stravy použité při NAA na VR-1	41
5.4	Tibetské mince upevněné na polyethylenovém držáku	41
5.5	Tradiční tibetská medicína na polyethylenovém držáku	41
5.6	Úlomky meteoritů spolu s aktivačními fóliemi	42
5.7	Zkoumané mamutí ostatky	42
6.1	Účinnostní křivka pro geometrii 250 mm	45
6.2	Účinnostní křivka pro geometrii 30 mm	45
6.3	První sada vzorků připevněná k polyethylenovému držáku	46
6.4	Vzorky ozařované v prvním experimentu	48
6.5	Hliněné úlomky spolu s mateřskými objekty	49
6.6	Označené mince připravené pro ozařování	50
6.7	Druhá sada vzorků připevněná k polyethylenovému držáku	52

Seznam tabulek

3.1	Počet vstupních a měřených prvků v různých referenčních materiálech . . .	32
6.1	Seznam kalibračních zářičů	44
6.2	Koeficienty získané programem efekt32	44
6.3	Prvky nalezené v úlomku hliněného sloupu	47
6.4	Prvky nalezené v úlomku hliněné misky	47
6.5	Prvky nalezené v poválečné minci	47
6.7	Prvky nalezené v minci z období komunismu (M1)	49
6.6	Prvky nalezené v protektorátní minci	50
6.8	Prvky nalezené v pamětní minci (M4)	51
6.9	Prvky nalezené v minci z Byzantské říše (M2)	51
6.10	Prvky nalezené v předválečné minci (M3)	52
6.11	Kvantitativní analýza mincí	53

Seznam zkratek a veličin

Zkratka	Význam česky, anglicky
FEP	Pík úplného pohlcení, Full Energy Peak
SEP	První výletový pík, Single Escape Peak
DEP	Druhý výletový pík, Double Escape Peak
NAA	Neutronová aktivační analýza, Neutron Activation Analysis
RNAA	Radiochemická neutronová aktivační analýza, Radiochemical Neutron Activation Analysis
INAA	Instrumentální neutronová aktivační analýza, Instrumental Neutron Activation Analysis
PGNAA	Promptní neutronová aktivační analýza, Promp Gamma Neutron Activation Analysis
FWHM	Šířka píku v polovině výšky, Full Width at Half Maximum
TRIGA MARK III	Výzkumný reaktor vyráběný firmou General Atomics, třetí iterace; Training, Research, Isotopes, General Atomics, third design
KFUPM	Univerzita ropy a minerálů krále Fahda, King Fahd University of Petroleum and Minerals
HP-GMX	Typ HPGe detektoru, Type of an HPGe detector
HPGe	Germanium o vysoké čistotě, High Purity Germanium
ČR	Česká republika, Czech Republic

Veličina	Název, jednotka
A	Aktivita, (Bq)
A_0	Počáteční aktivita kalibračního zářiče, (Bq)
A_{err}	Nejistota aktivity etalonu, (-)
a_i	Koeficienty polynomu, (-)
A_{sat}	Saturovaná aktivita, (Bq)
A_{standard}	Aktivita referenční fólie, (Bq)
A_{vzorek}	Aktivita vzorku, (Bq)
c	Rychlost světla, (ms^{-1})
E_{e^-}	Energie elektronu, (eV)
E_{v}	Vazebná energie, (eV)
E_{γ}	Energie fotonu, (eV)
f	Podíl toku tepelných a epitermálních neutronů, (-)
h	Planckova konstanta, (Js)
I_{γ}^{err}	Nejistota intenzity gama linky, (-)
I_{γ}	Intenzita gama linky, (%)
m	Hmotnost, (g)
m_0	Klidová hmotnost, (g)
M	Atomová hmotnost, (-)
m_{standard}	Hmotnost referenční fólie, (g)
m_{vzorek}	Hmotnost vzorku, (g)
N	Počet radioaktivních jader, (-)
N_0	Počet neutrálních jader, (-)
N_A	Avogadrova konstanta, (mol^{-1})
N_R	Počet rozpadů, (-)
P	Produkční rychlost radionuklidů, (s^{-1})
P_1	Aktivita etalonu v den kalibrace, (Bq)
P_2	Aktivita měřená detektorem, (Bq)
Q_0	Podíl rezonančního integrálu s účinným průřezem, (-)
R_R	Reakční rychlost, (s^{-1})
S	Plocha gama linky, (imp)
S_{err}	Nejistota plochy gama linky, (-)
$t_{\text{v}}^{\text{etal}}$	Doba vymírání etalonu uplynulá od data měření referenční aktivity, (s)
$T_{1/2}^{\text{err}}$	Nejistota poločasu rozpadu, (-)
Z	Protonové číslo, (-)
t_a	Doba aktivace, (s)
t_{live}	Doba měření po odečtení mrtvé doby, (s)
t_m	Doba měření, (s)

Veličina **Název, jednotka**

t_{real}	Skutečná doba měření, (s)
t_v	Doba vymírání, (s)
ν	Frekvence fotonu (s^{-1})
ϵ	Detekční účinnost, (-)
λ	Rozpadová konstanta, (s^{-1})
Φ	Hustota toku neutronů, ($\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$)
τ	Pravděpodobnost výskytu fotoefektu, (-)
σ	Mikroskopický účinný průřez, (b)
Θ	Úhel rozptylu fotonu, ($^\circ$)

Úvod

Bakalářská práce se zabývá studiem historických artefaktů, konkrétně mincí, převážně z historie České republiky, a kusů hliněných předmětů z jednoho z nejstarších sumerských městských států a to z Lagaše v jižní Mezopotámii. Pro analýzu bylo využito neutronové aktivační analýzy (NAA), která umožňuje nedestruktivní zkoumání cenných historických vzorků. NAA umožňuje spolu s gama-spektrometrií studium jak z kvalitativního pohledu, tak i z kvantitativního. Jak jméno využití metody napovídá, dovoluje nedestruktivní zkoumání objektů, což umožňuje použití v oblasti forenziky, geologie, medicíny, potravinářství nebo pro tuto práci nejdůležitější odvětví, a to archeologii. Přednost NAA spočívá také ve schopnosti rozeznání velkého množství prvků v jednom měření, a to i za stopových koncentrací. Metoda umožňuje za určitých podmínek provést taktéž kvantitativní analýzu, tedy zjištění hmotnostního zastoupení daného prvku ve zkoumaném objektu.

Zkoumání vybraných vzorků bylo učiněno na školním reaktoru VR-1 a v přilehlé laboratoři neutronové aktivační analýzy na Katedře jaderných reaktorů FJFI ČVUT v Praze. Studováno bylo pět mincí z historie České republiky, konkrétně šlo o minci z Protektorátu Čechy a Morava z roku 1943, pamětní minci k 600. výročí založení Karlovy univerzity z roku 1948, minci z ČSSR z roku 1969, poválečnou minci z roku 1947 a předválečnou minci z roku 1934. Mince byly vybrány ze soukromé sbírky pro svou tématickou blízkost pro zdejší kraj, pro své malé stáří a tedy i dohledatelnost údajů svého složení. Jako další byla vybrána mince, která byla zasazena do období Byzantské říše, konkrétně do doby vlády císaře Justiniána I. a tedy přibližně do 6. století. Zvolena byla jakožto nejstarší kus ve sbírce. Zkoumána byla měna z důvodu již provedených experimentů NAA na mincích a to jak na pracovišti VR-1, tak i v zahraničí a pro předpokládanou možnost ověření výsledků experimentu. Ze studia mincí je možné získat informaci o období jejich vzniku.

Ze stejné kolekce historických předmětů byly také vybrány úlomky z hliněných předmětů. Konkrétně se jedná o fragment misky a o fragment sloupu. Úlomky byly nalezeny v oblasti, kde se dříve nacházel sumerský městský stát Lagaš. S velkou pravděpodobností je tedy možné jejich stáří odhadnout na čtyři až pět tisíc let. Zkoumáním právě keramiky a hliněných výrobků je možné získat informace například o obchodních cestách v dané oblasti.

Pro stanovení kvalitativního a kvantitativního složení vybraných objektů bylo potřeba se seznámit s metodou neutronové aktivační analýzy, technikou gama-spektrometrie, a se školním reaktorem VR-1. Bylo nutné vyhledat informace o samotné metodě, různých způsobech interpretace výsledků a principech procesů, ke kterým v rámci aktivace dochází. Pro získání přehledu byly vyhledány již proběhlé experimenty jak na pracovišti reaktoru VR-1, tak i v zahraničí. Pro následnou správnou interpretaci výsledků, bylo nutné se obeznámit s polovodičovým HPGe detektorem a jeho kalibrací. Byla tedy za pomoci kalibračních zářičů provedena kalibrace absolutní detekční účinnosti detektoru Canberra, který se nachází v laboratoři neutronové aktivační analýzy KJR, pro zvolené geometrie.

Předkládaná bakalářská práce je rozdělena do šesti kapitol. První kapitola se zabývá teoretickým základem nutným pro porozumění fungování neutronové aktivační analýzy. Konkrétně se zabývá gama-spektrometrií, podstatou radioaktivity a značná část je věnována interakcím γ -záření s materiálem. Mezi tyto interakce patří fotoefekt, Comptonův rozptyl a tvorba elektron-pozitronových párů. Další kapitola pojednává o samotné metodě neutronové aktivační analýzy. Je probrána problematika jejího dělení a metod využívaných pro analýzu dat získaných gama-spektrometrií. Uvedena byla problematika interakce neutronů s materiálem a časový průběh aktivity v rámci experimentu. V další kapitole bylo pojednáno o praktickém využití NAA. Byly popsány možnosti jejího využití a rozebrány některé konkrétní obory, kde je praktikována. V kapitole je také seznámení s některými již uskutečněnými experimenty ze zahraničí. Čtvrtá kapitola se zabývá polovodičovými detektory, jejich dělením a zapojením. Popsány jsou výhody některých materiálů, problematika kalibrace a stanovení detekční účinnosti. Pátá kapitola pojednává o pracovišti reaktoru VR-1. Zahrnuje popis samotného reaktoru a pomocných zařízení. Kapitola následně rozebírá dřívější experimenty provedené na zmiňovaném pracovišti. Již byly analyzovány zinkové doplňky stravy, tibetské mince a medicína, fragmenty meteoritů a mamutích ostatků.

Jádrem práce je samotná experimentální část, kdy byla provedena nedestruktivní kvalitativní a kvantitativní neutronová aktivační analýza historických artefaktů. Vzorky byly vkládány do reaktoru a následně byly měřeny jejich gama linky na HPGe detektoru. Následuje shrnutí a diskuze nad výsledky experimentu a vhodnosti pracoviště pro NAA.

1 Gama-spektrometrie

Gama-spektrometrie je metoda umožňující identifikaci a kvantifikaci radionuklidů ve zkoumaném materiálu. Poskytuje informace o energii a intenzitě emitovaného γ -záření. Analýzou spektra γ -záření získaného γ -spektrometrií je možné následně určit druh a množství radionuklidu obsaženého ve zkoumaném materiálu. Jedná se o nedestruktivní techniku, která nevyžaduje specifickou přípravu vzorku pomocí chemikálií, či mechanickou úpravu.

1.1 Radioaktivita

Radioaktivitou se nazývá jev, kdy atomové jádro samovolně mění složení nebo energetický stav za emise vysokoenergetického záření. Části mohou být již stabilní, jsou-li však nestabilní, dále se rozpadají za vzniku nových atomů a emise dalšího záření. Jádro vykazující tuto vlastnost se poté nazve radionuklidem.

Radioaktivitu lze rozdělit na dva druhy, a to *přírozenou* a *umělou* [1]. První z nich je případ samovolného rozpadu radionuklidu nacházejícího se v přírodě. Umělá radioaktivita je vyvolána jadernou reakcí, v jejímž důsledku vzniká jádro, které je nestabilní a tedy se následně rozpadá. Poznatky o umělé radioaktivitě vycházejí ze zkoumání přírodní radioaktivity. Radioaktivita byla poprvé uměle vyvolána v roce 1934, kdy manželé Curieovi ozařovali hliník α -zářením za vzniku radioaktivního fosforu. [2]

1.2 Záření

Záření lze rozdělit do skupin podle různých kritérií. Jedním z kritérií může být druh nositele samotného záření, a tedy jej lze dělit na *částicové* a *elektromagnetické* (fotony). Částicové záření lze v tomto případě dále dělit podle náboje částice na záření nabitých částic (e^- , e^+ , p^+ , α) nebo na záření neutronové.

Druhým způsobem dělení je na *neionizující* a na *ionizující* podle schopnosti záření způsobovat ionizaci svého okolního prostředí. Ionizující záření je poté dále děleno na *přímo* a *nepřímo* ionizující.

Obecně lze říci, že existují čtyři základní druhy záření, a to α , β a γ -záření a neutrony. [3]

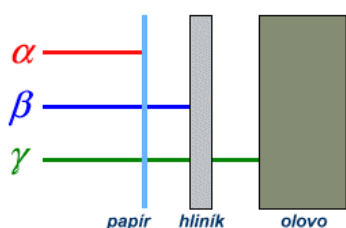
1.2.1 Ionizující záření

Má-li záření energii vyšší, než je energie potřebná k uvolnění elektronu z elektronového obalu atomu, je schopné při průchodu prostředím z jeho atomů elektrony uvolňovat. Záření s dostatečnou energií je nazýváno *ionizujícím zářením*. Uvolněním elektronu z atomu prostředí dochází ke ztrátě jeho elektrické neutrality. Je-li tento jev způsoben původním zářením, jedná se o *přímou ionizaci*. Mezi přímo ionizující záření patří těžké nabitě částice, např. alfa částice, deuterony ale i protony, dále ionty a lehké nabitě částice jako je elektron a pozitron (β^- a β^+ záření) [1]. Pokud kvanta záření nejsou elektricky nabitá, nemohou způsobovat přímou ionizaci. Takovéto záření nejprve předá svou kinetickou energii nabitým částicím v látce, které následně ionizaci prostředí způsobují. Lze tedy říci, že nepřímo

ionizující záření způsobuje druhotné, přímo ionizující záření [1]. Mezi takového, nepřímo ionizující záření, se řadí rentgenové a γ -záření a neutrony [1].

K α -rozpadu dochází, je-li hmotnostní úbytek při rozpadu vyšší než hmotnost jádra helia ${}^4_2\text{He}$, které je při tomto rozpadu emitováno [1]. Jádro je nejčastěji uvolněno s kinetickou energií v oblasti 5 MeV [4]. Přestože se jedná o pronikavé částice s vysokou ionizační schopností, má v typických atmosferických podmínkách krátký dolet pohybující se v jednotkách centimetrů [1]. Alfa záření je možné snadno odstínit, typicky neprotravne listem kancelářského papíru, ani lidskou pokožkou [3]. Z důvodu vysoké ionizační schopnosti α -záření je nebezpečné, pronikne-li alfa zářič do lidského těla. Nejčastěji se jedná o vdechnutí nebo požití. [4]

Při beta rozpadu jádra emitují elektron (β^-) nebo pozitron (β^+), nebo dojde k záchytu elektronu a vyzáření γ -záření [1]. Beta rozpad je izobarický, tedy se zachovává atomové číslo atomu. Skutečnost, že úbytek vazebné energie je větší než hmotnost elektronu, je podmínkou výskytu β -rozpadu. Na rozdíl od α -částic, které vznikají s obdobnou energií mezi jednotlivými částicemi, se může energie vzniklého elektronu resp. pozitronu pohybovat v rozmezí od 10 keV po 10 MeV [1]. Beta rozpad je typicky doprovázen dalšími typy záření. Jelikož výsledný atom je častokrát ve vzbuzeném stavu nebo nestabilní, dochází k doprovodnému vyzáření částice nebo také γ -záření [4,1]. Záření je typicky možné odstínit tenkým plátkem hliníku [3].



Obr. 1.1. Pronikavost jednotlivých druhů záření [3]

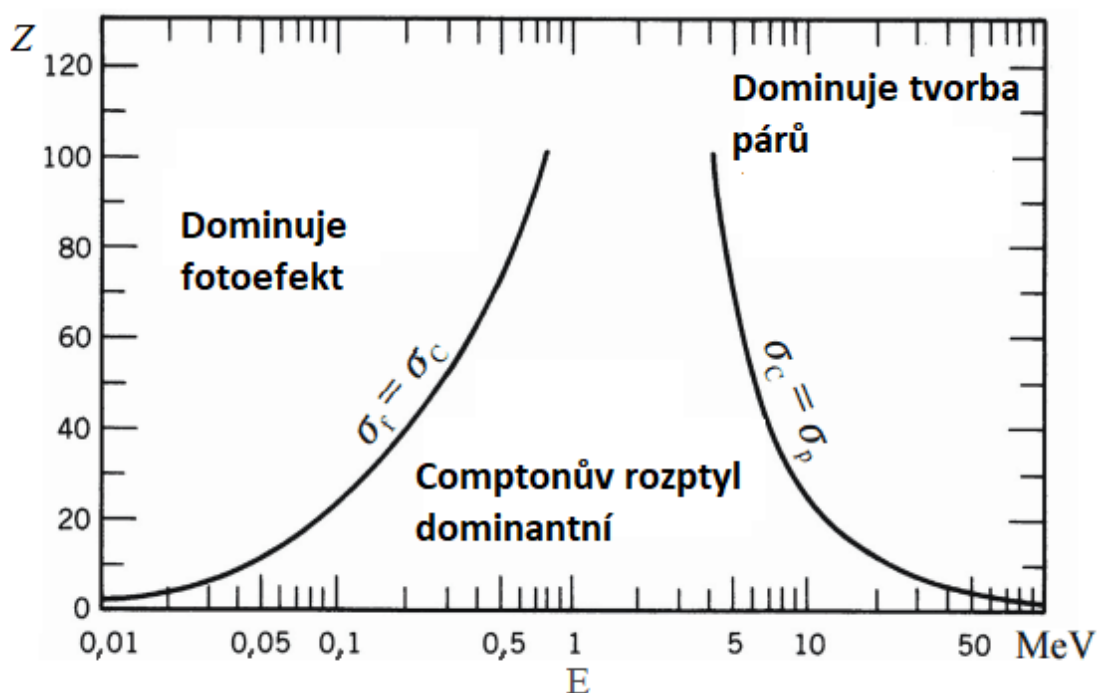
Neutrony nenesou elektrický náboj, proto se řadí mezi nepřímo ionizující záření. Jelikož nejsou ovlivněny elektromagnetickým polem, mají vysokou pronikavost a je možné je odstínit materiálem s dostatečně velkým počtem jader, např. silnou vrstvou betonu nebo vody. Materiály tvořené jádry s hmotností blízké hmotnosti neutronu jsou schopné zpomalovat a umožnit tak jiným materiálům je snáze pohltit, proto je praktické odstínění tvořené několika vrstvami různých materiálů. Například vrstva polyethylenu pro zpomalení neutronů následovaná borovou ocelí k jejich pohlcení a pokrytá olovem pro odstínění vzniklého γ -záření [3].

Z hlediska neutronové aktivační analýzy je nejvýznamnějším zářením γ -záření. Gama záření vzniká v jádrech atomů při α i β rozpadu jako záření doprovázející deexcitaci jádra. Jelikož jádra atomů mohou být pouze na specifických hladinách, dochází při návratu jádra do základního stavu k uvolnění energie mezi těmito specifickými hladinami, a tedy je i energie uvolněného γ -záření specificky určena. Spektrum γ -záření je tedy čárové. Záření může být odstíněno tlustou stěnou z betonu, či olova [3].

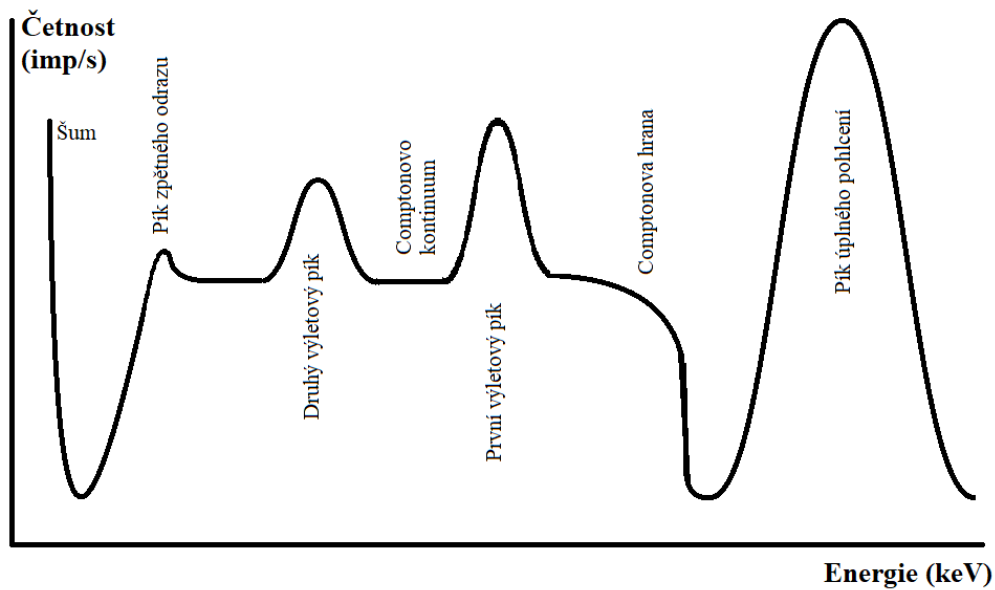
1.3 Interakce fotonů s materiálem

Protože fotony nenesou náboj, nejsou schopné přímo ionizovat prostředí. Jelikož se však jedná o elektromagnetické záření o vysoké frekvenci, může nabitým částicím v bezprostřední blízkosti svého elektromagnetického pole udělit energii a tím je urychlit. Urychlením může vést k excitaci jak elektronu v elektronovém obalu, tak i protonu v jádře.

V gama-spektrometrii se využívá tři základních interakcí γ -záření s látkou, které způsobují ionizaci materiálu, díky které je možné detekovat uvolněné elektrony a tím určit energii a intenzitu γ -záření. Existuje pět různých interakcí záření s látkou vedoucí k její ionizaci, a to fotoefekt, Comptonův rozptyl, tvorba elektron-pozitronových párů, jaderný fotoefekt a rezonanční jaderná absorpce. Práce se bude zabývat pouze prvními třemi z nich, které hrají hlavní roli při detekci a měření γ -záření. Všechny vyjmenované procesy vedou k částečnému nebo úplnému předání energie fotonu elektronu. Následkem je úplný zánik fotonu, nebo jeho rozptýlení pod určitým úhlem. Pravděpodobnost interakce fotonu s materiálem závisí na jeho energii a protonovém čísle materiálu, se kterým interaguje (viz. Obr. 1.2 [5]).



Obr. 1.2. Relativní výskyt jednotlivých interakcí. [5]



Obr. 1.3. Spektrum gama záření.

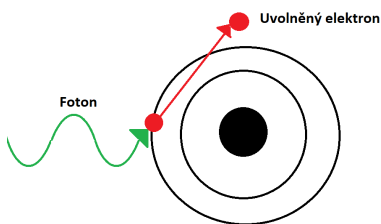
1.3.1 Fotoefekt

Fotoefekt je interakce probíhající s atomem, nedochází k ní se samostatným elektronem. Foton při této interakci předá veškerou svou energii elektronu a zaniká. Elektron, který obdržel energii fotonu, je následně uvolněn z elektronového obalu atomu. Energie uvolněného elektronu je dána vztahem

$$E_{e^-} = h\nu - E_v, \quad (1.1)$$

kde E_{e^-} je energie uvolněného elektronu, E_v je vazebná energie potřebná k uvolnění z atomu a $h\nu$ je energie fotonu.

Fotoefekt způsobí vakanci elektronu v jedné z energetických hladin elektronového obalu, která je zaplněna elektronem z hladiny vyšší nebo záchytem volného elektronu z prostředí. Dochází k emisi jednoho nebo více fotonů charakteristického Rentgenového záření.



Obr. 1.4. Fotoefekt

Přestože většina tohoto záření bývá znovu pohlcena v blízkosti jeho vzniku, může také dojít k uvolnění tzv. Augerova elektronu. Augerovu elektronu je předána energie získaná záchytem elektronu a je vyzářen místo fotonu. Energie Augerových elektronů se pohybuje okolo několika keV. Je snadno absorbován a tedy i obtížně detekován [4]. Jedná se o interakci převládající pro γ -záření o relativně nízké energii, tzn. dominuje

v oblasti pod 1 MeV. Pravděpodobnost výskytu je vyšší pro absorbující materiály o vysokém protonovém čísle Z . Není možné přesně vyjádřit pravděpodobnost výskytu fotoefektu pro všechny energie záření E_γ a protonová čísla Z materiálu, je však možné jí odhadnout jako

$$\tau = \text{konst} \cdot \frac{Z^n}{E_\gamma^{3,5}}, \quad (1.2)$$

kde exponent n nabývá hodnot mezi 4 a 5 [5]. Ze vztahu (1.2) vyplývá, že čím vyšší protonové číslo a čím nižší energie γ -záření, tím vyšší je pravděpodobnost výskytu fotoefektu [5]. Popsaného faktu je možné využít k výběru absorpčních materiálu pro výrobu detektorů, např. olovo nebo ochuzený uran.

Fotoefekt je zodpovědný za tvorbu tzv. FEP píků (*full energy peak*) (viz. Obr. 1.3), tedy píků úplného pohlcení. Jelikož je pomocí právě těchto píků prováděna kvantitativní i kvalitativní analýza vzorků při neutronové aktivační analýze, je fotoefektu využíváno v gama-spektrometrii nejvíce. [5]

1.3.2 Comptonův rozptyl

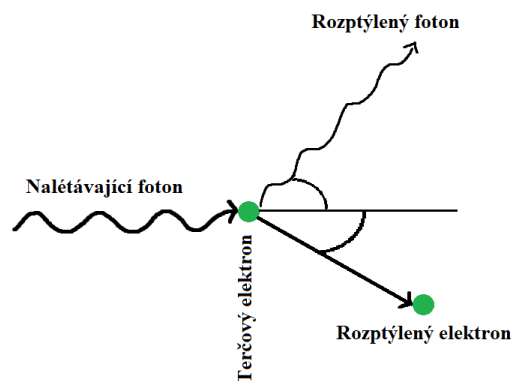
Pružný rozptyl fotonu γ -záření na volném nebo slabě vázaném elektronu je nazýván Comptonův rozptyl nebo také Comptonův jev. Jedná se o převažující interakci γ -záření s látkou pro záření s energií typickou pro fotony uvolněné z radioizotopů. Při tomto ději je přichodící foton γ -záření rozptýlen pod úhlem Θ a zároveň předá část své energie elektronu. Energie rozptýleného fotonu se řídí vztahem

$$E' = \frac{h\nu}{1 + \frac{h\nu}{m_0c^2} \cdot (1 - \cos\Theta)}, \quad (1.3)$$

kde $h\nu'$ je energie rozptýleného fotonu, $h\nu$ energie nalétávajícího fotonu, Θ úhel rozptylu fotonu a m_0c^2 je klidová energie elektronu, která je rovna hodnotě 511 keV [5]. Ze vztahu (1.3) vyplývá, že pro malé úhly rozptylu je předaná energie nízká, naopak pro úhly blíží se π je předána většina energie fotonu.

Pravděpodobnost Comptonova rozptylu elektronu na atomu absorbátoru závisí na počtu elektronů dostupných pro rozptyl. S rostoucím protonovým číslem Z terčového materiálu stoupá i pravděpodobnost.

Důsledkem Comptonova jevu se ve spektru γ -záření objevuje Comptonova hrana a Comptonovo kontinuum [1].



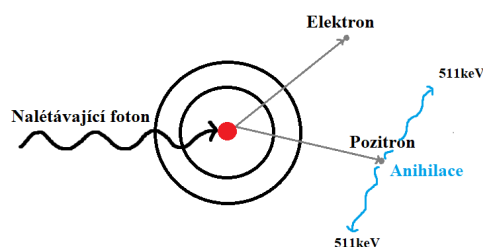
Obr. 1.5. Comptonův rozptyl

1.3.3 Tvorba elektron-pozitronových párů

Proces tvorby elektron-pozitronových párů je možný, jestliže energie fotonu γ -záření přesáhne dvojnásobku klidové energie elektronu, tzn. hodnotu 1022 keV. Pravděpodobnost interakce je však velmi malá pro nízké energie fotonů a s rostoucí energií se zvyšuje. Z praktického hlediska nízkou zůstává dokud energie γ -záření nedosáhne hodnoty několika MeV. Proces tvorby elektron-pozitronových párů je proto predominantní pro vysoké energie. Při interakci, která probíhá v coulombickém poli jádra, dochází k zániku fotonu γ -záření, který je nahrazen pozitron-elektronovým párem. Energie fotonů, která přesahuje 1,02 MeV potřebných k tvorbě pozitronu a elektronu, je jim udělena jakožto energie kinetická. Pozitron je v materiálu zpomalen a následně anihiluje s jiným přítomným elektronem za emise dvou fotonů, směřujících opačným směrem, každý o energii 511 keV. Emitované fotony mají významný efekt na odezvu detektoru.

Opět není možné jednoznačně určit pravděpodobnost výskytu tvorby elektron-pozitronových párů. Roste však s kvadrátem protonového čísla Z materiálu, tedy s hodnotou Z^2 [5]. Význam interakce roste se zvyšující se energií.

Tvorbě elektron-pozitronových párů ve spektru γ -záření odpovídá první a druhý výletový pík SEP (*single escape peak*) a DEP (*double escape peak*) [5]. Vznik jednoho nebo druhého závisí na tom, jestli unikne jeden nebo oba z post-anihilačních fotonů z materiálu. Unikne-li pouze jeden z fotonů, vzniká *single escape peak*, uniknou-li oba, vzniká *double escape peak*. SEP a DEP píky se objevují na energiích o 511 keV a 1022 keV nižších než FEP. [1,5]



Obr. 1.6. Tvorba elektron-pozitronových párů.

1.3.4 Další efekty ve spektru γ -záření

Jedním z efektů pozorovatelných ve spektru je *anihilační pík*, který je vytvořen v důsledku vzniku elektron-pozitronových párů mimo krystal v okolí detektoru. Dalším pozorovatelným píkem je *pík zpětného odrazu*, vznikající za předpokladu, že foton nezinteraguje s Ge krystalem, je rozptýlen od materiálu okolo detektoru zpět do krystalu, kde teprve po této cestě dochází k interakci s germaniem. Důležitým efektem objevujícím se v γ -spektrometrii je vliv přirozeného pozadí. V případě, že je prováděno dlouhodobé měření nebo měření vzorků s energiemi podobným energiím pozadí, je nutné pozadí změřit. Další efekt ve spektru, tzv. *sumační efekt*, je pozorovatelný při měření s vysokou mrtvou dobou v blízkosti detektoru. Energie dvou píků se sčítají za vzniku píku nového.

2 Neutronová aktivační analýza

Aktivační analýza je metoda analýzy, která skrze měření záření emitovaného aktivovaným materiálem umožňuje kvantitativní i kvalitativní chemickou analýzu zkoumaného vzorku. Jedná se o jednu z nejpřesnějších metod chemické analýzy. Neutronová aktivační analýza (NAA) je založená na jaderných reakcích mezi neutronem a terčovým jádrem, kdy je stabilní jádro přeměněno na jádro jiné, hlavně však radioaktivní jádro. Přeměny je docíleno bombardováním měřeného materiálu neutrony. Při následném rozpadu nestabilních jader je emitováno a poté měřeno mimo jiné i γ -záření, které má nejlepší charakteristiky pro selektivní a současnou detekci radionuklidů a tím i prvků.

Aktivace materiálu způsobí vznik směsi několika radioaktivních prvků, což může způsobit komplikace při vyhodnocení. Schopnost měřících přístrojů rozlišit záření emitované různými radioizotopy nebo jejich fyzická separace ovlivňuje přesnost měření a tím i citlivost analýzy. Jsou rozlišovány dva základní přístupy analýzy.

První z nich je *destruktivní*, neboli *radiochemická neutronová aktivační analýza* (RNAA). Při RNAA je zkoumaný materiál chemicky rozložen a separován na několik částí, přičemž každá z těchto částí obsahuje menší množství prvků než původní celek. Pokud je dosaženo kompletní separace prvků, je možné provést přesné měření pouze jednoduchými přístroji. Jelikož je metoda radiochemické NAA náročná z hlediska přípravy vzorků pro měření, je mnohdy opomíjena.

Druhým přístupem je *nedestruktivní*, neboli *instrumentální neutronová aktivační analýza* (INAA), kdy je vzorek zachován v celku. Využívá se rozdílů v rozpadových řadách a měření rozdílných rozpadových intervalů spektrometrem s vysokým energetickým rozlišením. Nedestruktivní NAA je, jak napovídá název, ohleduplná ke zkoumanému vzorku. Vzorek je nejprve ozářen neutrony z reaktoru, poté je provedena gama-spektrometrie záření emitovaného vzorkem a následně jsou data vyhodnocena a je provedena kvalitativní a kvantitativní analýza dat. [6,7]

Pravděpodobně největší výhodou neutronové aktivační analýzy je možnost použití nedestruktivní metody (INAA), kdy je vzorek zachován. Nedestruktivní charakter umožňuje zkoumání historických artefaktů, které je nežádoucí poškodit jinými způsoby bádání. Mezi další výhody patří možnost určení velkého množství prvků jedním měřením, citlivost měření, kdy je možné detekovat i stopové množství prvků ve zkoumaném materiálu a v neposlední řadě také nízké náklady na samotné měření.

Nevýhodou je však cena vlastního vybavení, tedy detektorů, měřících zařízení a zdrojů neutronů. Nevýhodou může také být nemožnost měření některých radioizotopů z důvodu extrémně krátkých poločasů rozpadu. Kvantitativní analýza přináší potřebu předchozí znalosti obsažených prvků pro správnou volbu referenčních fólií.

Neutronovou aktivační analýzu je možné provést také měřením okamžitého γ -záření uvolněného samotnou interakcí nebo bezprostředně po jaderné reakci deexcitací jádra atomu. Nazývá se tzv. *promptní neutronovou aktivační analýzou* (PGNAA). Jedná se o typ NAA, který je schopný poskytnout informace o obsahu prvků jako je H, B, C, N, P, S, Cd, Pb. Jelikož vypsané prvky neemitují zpožděné γ -záření, není možné zjistit jejich přítomnost instrumentální neutronovou aktivační analýzou. Jedná se o komplementární metodu [8].

Na Katedře jaderných reaktorů je používán přístup instrumentální NAA. Před umístěním do reaktoru jsou vzorek i referenční fólie zváženy a připevněny na vhodný nosič. Následně jsou ozářeny v reaktoru, vyjmuty a přesunuty do laboratoře s detektorem γ -záření. Poté je provedena gama-spektrometrie vzorku a fólií. Data získaná spektrometrií vzorku umožňují *kvalitativní analýzu*, kdy je zjišťován typ radionuklidu. Spektrometrie referenčních fólií umožňuje *kvantitativní analýzu*, při které je určeno množství obsaženého prvku.

2.1 Interakce neutronů s materiálem

Neutrony nenesou elektrický náboj, mohou tedy reagovat přímo s jádrem atomu, jelikož nejsou ovlivňovány nabitými částicemi v elektronovém obalu atomu. Obecně se rozlišují dva druhy reakcí neutronu s jádrem.

Prvním z nich je *rozptylová interakce*, kdy je neutron rozptýlen na terčovém jádře. Rozptyl může být *pružný* (n,n) nebo *nepružný* (n,n').

Při pružném rozptylu (n,n) nedojde ke ztrátě kinetické energie excitací. Neutron se pohybuje s původní hybností a jádro nadále setrvává v klidu. Hybnost a kinetická energie se při pružném rozptylu zachovávají. Jedná se o jednu z nejhůře měřitelných a zároveň jednu z nejdůležitějších interakcí, jelikož hraje klíčovou roli při zpomalování neutronů.

Při nepružném rozptylu (n,n') je část kinetické energie spotřebována k excitaci jádra, které se vrací do základního stavu vyzářením jednoho nebo více γ -kvant. Pokud neutron postrádá potřebnou energii k excitaci jádra, k nepružnému rozptylu nedochází.

Druhým typem interakce je *reakce absorpční*, při které je neutron zachycen v jádře. Absorpční reakce může proběhnout formou *radiačního záchyty* (n, γ), *štěpení* (n,f), *produkce nabitých částic* (n,p), (n, α) nebo *produkce neutronů* (n,2n), (n,3n).

Při radiačním záchytu (n, γ) je neutron absorbován v jádře atomu za formace těžšího jádra. Jelikož je nové jádro většinou v excitovaném stavu, přechází do základního stavu vyzářením γ -záření.

Ke štěpení (n,f) dochází v důsledku porušení energetické rovnováhy jádra absorpcí neutronu. Nejčastěji dochází k rozpadu na dvě menší části. Štěpení je základní reakce využívanou v jaderných reaktorech k uvolnění energie. [9,10]

2.2 Obecné techniky

Veškeré přístupy a typy neutronové aktivační analýzy sdílejí obecné kroky potřebné k uskutečnění experimentu. Mezi ně patří příprava vzorku, ozáření vzorku neutrony, vyjmutí vzorku z neutronového pole, spektrometrie γ -záření a analýza.

Při přípravě vzorku je důležité omezit manipulace se vzorkem před provedením ozařování a je žádoucí tyto manipulace provést v čistém prostředí. Je zapotřebí zamezit přístupu nečistot ke vzorku pokud je to možné a zaznamenat chemikálie a prvky, se kterými byl vzorek přiveden do kontaktu v průběhu jeho přípravy. Žádoucí uzavřít vzorek do pouzdra k zamezení jeho kontaminace a k usnadnění manipulací s ním a jeho vytažení z reaktoru. Vhodným materiálem pouzdra je např. polyethylen, jelikož po ozáření emituje pouze malé

množství radiace díky jeho čistotě. Protože má polyetylen tendenci se rozpadat v prostředí se silným neutronovým tokem, není v takovém prostředí jeho použití vhodné.

Vzorek je po ozáření vyjmut z reaktoru po poklesu jeho aktivity na únosnou míru. V závislosti na povaze vzorku může být zapotřebí udržení jeho integrity a zamezení jeho drobení a případné kontaminace pracovního prostředí. Vzorek je následně přemístěn do prostor vhodných pro detekci γ -záření, kde je poté provedena gama-spektrometrie. [11]

2.2.1 Aktivita

Jelikož je vzorek při NAA ozařován, dochází v důsledku jeho umístění do neutronového pole v jaderném reaktoru k produkci radioizotopů a tím narůstá jeho aktivita. Po vyjmutí z neutronového pole je přenesen do laboratoře k provedení detekce γ -záření. Doba mezi vyjmutím vzorku a zahájením měření je nazývána *doba vymírání*.

Za předpokladu nepřítomnosti radioaktivních jader ve vzorku na počátku ozařování je možné po jeho vložení do ozařovacího kanálu reaktoru popsat změnu počtu radioaktivních jader jako

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N + P, \quad (2.1)$$

kde N počet radioaktivních jader, λ rozpadová konstanta a P je produkční rychlost radionuklidů. Součin $-\lambda N$ tedy představuje rozpad naprodukovaných radionuklidových jader. Rovnici (2.1) je možné řešit metodou integračního faktoru a pomocí jednoduchých úprav získat tvar

$$N(t) = \frac{P}{\lambda} \cdot (1 + c \cdot e^{-\lambda t}). \quad (2.2)$$

V čase $t = 0$ je předpokládána nepřítomnost radionuklidů ve vzorku a tedy $N(t = 0) = 0$. V těchto počátečních podmínkách je možné vypočítat hodnotu konstanty c jako $c = -1$. Po dosazení do vztahu (2.2) se získá vztah pro počet radionuklidových jader v čase t jako

$$N(t) = \frac{P}{\lambda} \cdot (1 - e^{-\lambda t}). \quad (2.3)$$

Za použití vztahu pro aktivitu

$$A = \lambda N \quad (2.4)$$

je možné získat ze vztahu (2.3) vztah pro aktivitu vzorku v čase t jakožto

$$A(t) = P \cdot (1 - e^{-\lambda t}). \quad (2.5)$$

Pro aktivitu vzorku na konci ozařování platí

$$A(t_a) = P \cdot (1 - e^{-\lambda t_a}), \quad (2.6)$$

kde t_a je doba aktivace vzorku. Za použití vzorců pro aktivitu v závislosti na počáteční aktivitě

$$A(t) = A_0 \cdot e^{-\lambda t} \quad (2.7)$$

je možné napsat vzorec pro aktivitu vzorku určitou dobu po vyjmutí z reaktoru a tedy i zastavení tvorby radionuklidů

$$A(t_v) = A(t_a) \cdot e^{-\lambda t_v}, \quad (2.8)$$

kde t_v je doba vymírání. Následně je vzorek umístěn do HPGe detektoru a je měřena jeho aktivita. Naměřený počet rozpadů N_R je roven integrálu

$$N_R = \int_0^{t_m} A(t) dt = \int_0^{t_m} A(t_v) \cdot e^{-\lambda t} dt, \quad (2.9)$$

kde t_m je doba měření. Integrací a dosazením vztahů (2.7) a (2.6) je získán přepis

$$N_R = \frac{1}{\lambda} \cdot (1 - e^{-\lambda t_m}) \cdot e^{-\lambda t_v} \cdot P \cdot (1 - e^{-\lambda t_a}). \quad (2.10)$$

Hodnota N_R není známá, je potřeba jí stanovit z hodnot získaných spektrometrií γ -záření emitovaného vzorkem. Využitím měřených veličin lze přepsat vztah (2.10) na

$$N_R = \frac{\frac{S(E_\gamma)}{t_{\text{live}}} \cdot t_{\text{real}}}{\epsilon(E_\gamma) \cdot I_\gamma(E_\gamma)}, \quad (2.11)$$

kde $S(E_\gamma)$ je změřená plocha gama linky, $\epsilon(E_\gamma)$ je detekční účinnost, $I_\gamma(E_\gamma)$ je intenzita gama linky, t_{live} je doba měření s korekcí na mrtvou dobu detektoru a t_{real} je reálná doba měření. Ze vztahu (2.10) je možné vyjádřit vzorec pro produkční rychlost

$$P = \frac{N_R \cdot \lambda}{(1 - e^{-\lambda t_m}) \cdot e^{-\lambda t_v} \cdot (1 - e^{-\lambda t_a})} \quad (2.12)$$

Jelikož platí, že produkční rychlost je dána vztahem

$$P = R_R \cdot N_0, \quad (2.13)$$

kde R_R je reakční rychlost a N_0 je počet neutrálních jader ve vzorku, vynásobením vztahu (2.12) podílem $\frac{N_0}{N_0}$ je možné získat vztah pro reakční rychlost R_R jako

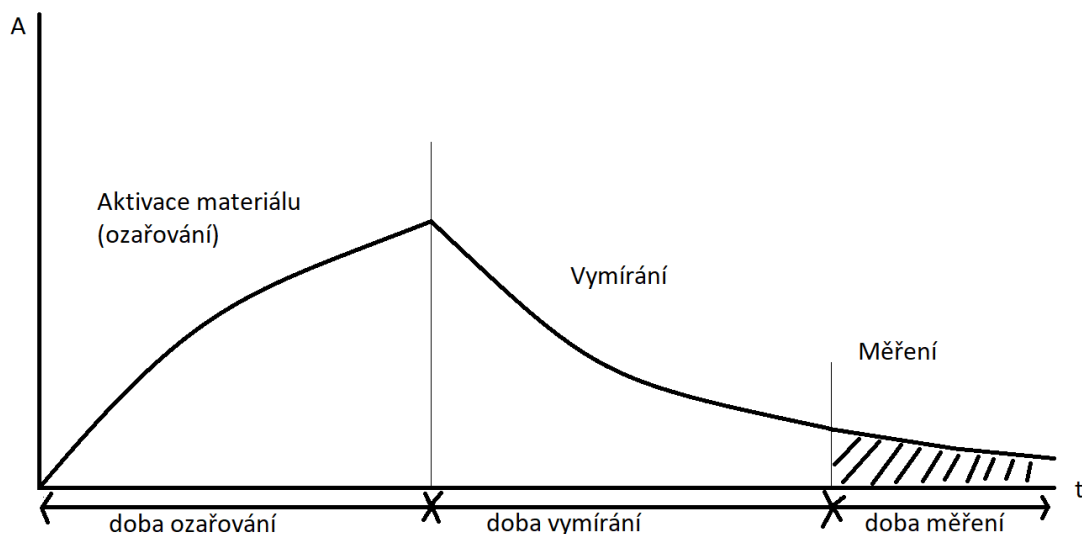
$$R_R = \frac{\frac{N_R}{N_0} \cdot \lambda}{(1 - e^{-\lambda t_m}) \cdot e^{-\lambda t_v} \cdot (1 - e^{-\lambda t_a})}. \quad (2.14)$$

Dosazením (2.11) do (2.12) se získá vztah

$$P = \frac{\frac{\frac{S(E_\gamma)}{t_{\text{live}}} \cdot t_{\text{real}}}{\epsilon(E_\gamma) \cdot I_\gamma(E_\gamma)} \cdot \lambda}{(1 - e^{-\lambda t_m}) \cdot e^{-\lambda t_v} \cdot (1 - e^{-\lambda t_a})} = \frac{\frac{t_{\text{real}}}{t_{\text{live}}} \cdot S(E_\gamma) \cdot \lambda}{\epsilon(E_\gamma) \cdot I_\gamma(E_\gamma) \cdot (1 - e^{-\lambda t_m}) \cdot e^{-\lambda t_v} \cdot (1 - e^{-\lambda t_a})}. \quad (2.15)$$

Saturovanou aktivitu lze vyjádřit jako

$$A_{\text{sat}} = \lim_{t \rightarrow \infty} A(t) = \lim_{t \rightarrow \infty} P \cdot (1 - e^{-\lambda t}) = P \quad (2.16)$$



Obr. 2.1. Závislost aktivity na čase v průběhu experimentu

Aktivita vzorku je určována reakční rychlostí z důvodu využití relativní metody pro zjišťování složení. Relativní metoda umožňuje určit hmotnost prvku porovnáním aktivity vzorku s aktivitou a hmotností referenční fólie. K tomuto je využívána závislost (2.18).

2.3 Standardizační metody

V neutronové aktivační analýze je možné získat složení vzorku pomocí několika experimentálních metod. Rozdíl mezi nimi je ve vstupních datech, které je nutné znát. Metody se liší průběhem experimentu.

2.3.1 Absolutní metoda

Jsou-li známy přesné hodnoty aktivačního účinného průřezu σ_{akt} , rozpadové konstanty λ a hustoty toku neutronů Φ , je možné provést absolutní stanovení. Jelikož hodnoty hustoty toku neutronů a účinného průřezu je v praxi náročné určit přesně, je absolutní metoda využívána sporadicky a výhradně při ozařování tepelnými neutrony [12]. Aktivita je pomocí absolutní metody dána vztahem

$$A = \frac{m\Phi\sigma N_A}{M} \cdot (1 - e^{-\lambda \cdot t_a}) \cdot e^{-\lambda \cdot t_v}, \quad (2.17)$$

kde Φ je hustota toku neutronů, σ je aktivační mikroskopický účinný průřez, N_A je Avogadrova konstanta a M atomová hmotnost terčového materiálu, t_a doba aktivace a t_v je doba vymírání [7].

2.3.2 Relativní metoda

Relativní metoda, jinak také srovnávací, využívá standardu se známou hmotností požadovaného prvku. Použitý standard je ozařován společně se vzorkem a následně je detekováno γ -záření emitováno vzorkem a následně i standardem. Poté je možné určit hmotnost prvku ve vzorku pomocí vztahu

$$m_{\text{vzorek}} = \frac{m_{\text{standard}} \cdot A_{\text{vzorek}}}{A_{\text{standard}}}. \quad (2.18)$$

Výhodou relativní metody je její jednoduchost a přesnost, její hlavní nevýhodou je však nevhodnost pro určování velkého množství prvků. Důvodem je prostorová nerovnoměrnost neutronového toku, která představuje překážku pro rovnoměrné ozáření vzorku a referenčních etalonů. V tomto poli je obtížné zaručit stejný tok neutronů skrz ozařovaný materiál a etalony pro velký počet standardů. Další nevýhodou je časová náročnost a nutnost znalosti obsažených prvků [7].

Relativní metoda byla využita při kvantitativní analýze zkoumaného materiálu v experimentální části této práce.

2.3.3 Metoda jednoho komparátoru

Metoda jednoho komparátoru, nebo také polosrovnávací metoda, využívá pouze jeden standard, který je použit jako komparátor pro všechny ostatní prvky. Z dat jsou určeny k -faktory, které určují vztah mezi aktivitou vzorku a standardu, a pomocí nichž lze získat hmotnosti jednotlivých prvků ve vzorku.

2.3.4 k_0 -standardizace

Metoda k_0 -standardizace kombinuje přesnost relativní metody a metody jednoho komparátoru s flexibilitou a obecností absolutní metody. Pro každou gama linku je určena konstanta k_a objevující se ve vzorečku pro koncentraci prvku. Na rozdíl od polosrovnávací metody je tato konstanta nezávislá na experimentálních podmínkách. Faktory k_0 mohou být vypočteny jako podíl konstanty k_a a analogu pro gama komparátor. Faktory k_0 jsou tabelovány. Nevýhodou metody k_0 -standardizace je potřeba přesné detekční účinnosti a charakteristik neutronového pole. Je však možné získat koncentrace pro velké množství prvků a to do cca 60 prvků. [13] Hmotnost prvku je možné spočítat jako

$$m_{\text{vzorek}} = m_{\text{standard}} \frac{1 + \frac{Q_0, \text{standard}}{f} \epsilon_{\text{standard}}}{1 + \frac{Q_0, \text{vzorek}}{f} \epsilon_{\text{vzorek}}} \frac{\left(\frac{\Phi}{(1-e^{\lambda t_a}) \cdot t_m (1-e^{\lambda t_v}) \cdot m} \right)_{\text{vzorku}}}{\left(\frac{\Phi}{(1-e^{\lambda t_a}) \cdot t_m (1-e^{\lambda t_v}) \cdot m} \right)_{\text{standardu}}} \cdot \frac{1}{k_0}, \quad (2.19)$$

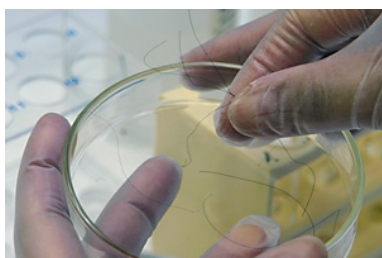
kde Q_0 je podíl resonančního integrálu s účinným průřezem pro aktivaci tepelnými neutrony, f je podíl toku tepelných a epitermálních neutronů a t_m je doba měření [7].

2.4 Aplikace aktivační analýzy

Možnost využít citlivou nedestruktivní NAA metodu schopnou kvantitativní i kvalitativní analýzy přináší v potaz použití neutronové aktivační analýzy v mnoha oblastech. Šetrnost ke zkoumanému objektu, a v porovnání s ostatními metodami přesnost výsledků, řadí neutronovou aktivační analýzu mezi mnohaoborové metody.

Nedestruktivní charakter NAA znamená vhodnost pro použití v archeologii. Zkoumá se složení historických mincí [16], analyzují se také části zbrojí a zbraní. Možná je analýza keramiky, šperků, obrazů a kreseb, ale také ostatků a pohřebních artefaktů [8].

Může být také využita v oblasti forenziky k analýze vlasů, nábojů, krve, či jiných důkazů [14]. Možné je i její využití ke kontrole složení potravin, léků, nebo potravinářských doplňků [17]. NAA je natolik přesná, že umožňuje určení stopových množství prvků a je schopná rozpoznat i nepatrná množství škodlivých a toxických látek v různých organických materiálech [18].



Obr. 2.3. Vlasy použité při NAA ve forenzice [20]



Obr. 2.2. Keramika z Vídně zkoumaná pomocí NAA [15]

Dalším využitím může být použití v geologii, a to například při zkoumání minerálů a nerostů, ale i třeba meteoritů [19]. Neutronová aktivační analýza nachází uplatnění také v medicíně, kde se využívá k určování koncentrací stopových prvků v lidském těle, a to například v krvi, tkáních a orgánech. Znalost těchto koncentrací umožňuje určení zdravotního stavu pacienta. Nejčastějším subjektem zkoumání bývají játra, která v lidském těle fungují jako jakýsi filtr a dochází v nich k největšímu usazování těžkých prvků v těle [14].

3 Využití aktivační analýzy v různých odvětvích

Návrh využití aktivační metody k analýze prvků v materiálech byl poprvé představený v roce 1936 Georgem de Hevesy a Hildou Levi, kteří využili neutrony k aktivaci dysprosia a europia [21]. K úspěšné aplikaci však nedošlo do šedesátých let, kdy byly vyvinuty germaniové detektory s vysokým rozlišením umožňující analýzu komplexního spektra γ -záření. Poprvé byla úspěšně využita v roce 1969 a v roce 1971 poprvé aplikována v geologii. [21] V dnešní době se neutronová aktivační analýza považuje za „dospělou“ metodu, tedy za metodu jejíž principy byly prostudovány a pochopeny. Vzhledem k nepřítomnosti zásadních aspektů, jež by naznačovali posun ve vývoji metody, nepředpokládá se již žádný vývoj, vývin ani technologický průlom, které by posunuly neutronovou aktivační analýzu o krok dále a nebo zásadně změnilly její roli. Aplikace neutronové aktivační analýzy je podřízena národním potřebám a tedy se její využití v různých odvětvích liší nejen stát od státu, ale i region od regionu. Lze tedy předpokládat, že její využívání nebo nevyužívání a popřípadě doplnění metodami jinými se liší. Je však možné sledovat trend zmenšeného využívání této metody. [8]

3.1 Analýza biologických materiálů

V živých organismech je přítomen téměř každý z prvků nacházejících se na Zemi. Mnoho z nich je však obsaženo v tkáních jen v tak malém množství, že jejich koncentrace není možné měřit jinými dostupnými analytickými metodami. Za nutné pro život, neboli biogenní [22], se v současnosti považuje 26 z přirozeně se vyskytujících prvků, kde každý z nich je vždy přítomen v tkáních podílejících se na metabolických reakcích v organismu. Patnáct z nich je přítomno ve stopovém množství měřeném v mikrogramech na gram, nebo v mikrogramech na litr. Jsou to F, Si, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Sn a I, zbylých 11 je přítomno ve větším množství [22]. Prvky nepotřebné pro život přítomné ve stopových množstvích lze považovat za nečistoty, které se v organismu buď akumulují, nebo nahrazují jim podobné biogenní prvky. Není vhodné dělit prvky na biogenní, nebiogenní a toxické, jelikož takového dělení může být zavádějící nebo dokonce mylné. Důvodem je fakt, že každý prvek je pro organismus toxický, pokud je přítomen v dostatečném množství. Hranice mezi nezávadností a toxicitou není jasně daná a liší se pro každý druh a každého jedince. Někdy jsou toxické účinky na živé organismy prokázány před zjištěním jejich důležitosti pro život, proto je možné, že i některé prvky dnes považované za toxické budou v budoucnosti přidány na seznam prvků biogenních.

V současné době je neutronová aktivační analýza jednou z důležitých metod pro *in vitro*¹ měření a určování stopových prvků ve velkém množství biologických materiálů. Neutronová aktivační analýza je využívána k určování prvků v lidských a zvířecích orgánech a tkáních, v tělních tekutinách nebo v rostlinné hmotě. [5]

¹In vitro je odborný termín překládaný jako „ve skle“ a používá se pro studie a experimenty na buňkách, mikroorganismech a biologických molekulách mimo jejich přirozené prostředí.

3.1.1 Instrumentální aktivační analýza biologických vzorků

V jedné ze studií provedené ve Spojených státech amerických v Kalifornii byla testována schopnost instrumentální neutronové aktivační analýzy (INAA) rozlišit a správně detekovat prvky za přesně daných podmínek v 18 různých referenčních materiálech [18]. Použita byla hustota toku termálních neutronů řádu $10^{13}\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ a epitermálních neutronů řádu $10^{12}\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$. Vzorky byly uspořádány do čtrnácti sad s různou dobou ozařování (t_a), měření (t_m) a rozpadu (t_v). Prvních devět sad byly doby rovny, tedy $t_a = t_m = t_v$, a pohybovali se po násobcích tří od $t = 0,01$ minuty po $t = 100$ minut [18]. Sady deset až čtrnáct měly dobu ozařování $t_a = 300$ minut, dobu měření $t_m = 100$ minut a dobu rozpadu, mezi ozářením a měřením, krokovanou mezi 300 minutami a 30 000 minutami [18]. Jednotlivé vzorky, známé prvky v nich obsažené a prvky správně určené jsou zaneseny do tab. 3.1.

Tabulka 3.1: Počet vstupních prvků a počet přesně měřených prvků v různých referenčních materiálech [18]

Referenční materiál	Počet známých prvků	Počet přesně měřených prvků
Rostliné materiály		
Citrusové listy	52	30
Kukuřičné zrno	12	9
Stonek kukuřice	13	10
Bavlna	28	16
Listy z ovocného sadu	73	31
Jehličí borovice	56	28
Rýžová mouka	37	18
Žitná mouka	21	13
Špenát	62	25
Listy rajčete	61	32
Pšeničná mouka	41	18
Živočišné materiály		
Sušená zvířecí krev	18	9
Hovězí játra	60	19
Sušené mléko	38	16
Sušené odtučněné mléko	32	11
Tkáň ústřice	53	35
Různé		
Pivovarské kvasnice	40	17
Mixovaná strava	16	11

Studie vyvozuje, že použitím radiochemické separace by bylo možné přesné měření více prvků ve vzorcích. Je však podle studie zjevné, že INAA je schopná určit velké procento prvků ve vzorcích, v průměru 52 %. Dále konstatuje významně menší časovou náročnost instrumentální NAA oproti radiochemické. Studie usuzuje, že některé prvky nebyly měři-

telné ve většině, či v žádném ze vzorků. Mají-li radioaktivní produkt interakce (n, γ), byl by měřitelný metodou radiochemické neutronové aktivační analýzy. Mohla by odhalit také prvky, o kterých se před začátkem experimentu nevědělo, že se ve vzorcích nacházejí. [18]

3.1.2 Určení neorganických součástí brazilských léčivých rostlin

Existuje také studie zabývající se zkoumáním brazilských léčivých rostlin. V sušených extraktech rostlin *Cordia Verbenacea DC*, *Filidago Microglossa DC* a *Petiveria Allicea* byly pozorovány následující prvky a to Al, Br, Ca, Cl, Co, Cs, Fe, K, La, Mg, Mn, Na, Rb, Sb a Zn. Studie vybrala za cíl svého bádání tyto rostliny, neboť je v Brazílii široce rozšířená praktika užívání léčivých rostlin. Studie konstatuje, že ačkoliv se v těchto rostlinách nacházejí prvky zodpovědné v určitých kombinacích za zlepšení srdečního rytmu, zácpy nebo žaludečních vředů, z farmaceutického a toxikologického hlediska je koncentrace těchto prvků natolik nízká, že je projevení kladných účinků nepravděpodobné. [23]

3.1.3 Měření obsahu hliníků v kostech pacientů s Alzheimerovou chorobou

Hliník je nejhojněji zastoupený kov v zemské kůře [24], je široce rozšířen v životním prostředí a je běžně absorbován lidským tělem vdechnutím nebo požitím. Nejedná se o biogenní prvek a může být ve větší koncentraci toxický. V lidském těle je v největší míře uskladněn v kostech. Existuje předpoklad, že hliník je jedním z příčin Alzheimerovy choroby. [25]

Studie provedená v Kanadě měřila zastoupení hliníku v kostech u 15 pacientů postižených chorobou a u 15 zdravých jedinců, všech 30 starších 60 let. Výsledky jsou udávány v poměru hliníku ku vápníku, aby se vyřadila různá stavba těla jedinců a různé délky a stavby kostí. Obsah hliníku v kostech zdravých jedinců byl určen v průměru na $2,7 \pm 8,2 \mu\text{g}_{\text{Al}}/\text{g}_{\text{Ca}}$ a u pacientů s Alzheimerovou chorobou na $12,5 \pm 13,1 \mu\text{g}_{\text{Al}}/\text{g}_{\text{Ca}}$. U všech jedinců byla pozorována závislost většího zastoupení hliníku s přibývajícím věkem. [25]

3.2 Aktivační analýza v archeologii

V posledních desetiletích vznikl nový vědní obor s názvem *archeometrie*, který kombinuje historii, archeologii, fyziku, chemii a matematiku. Z každého tohoto oboru využívá techniky a metody a jejich kombinace k vyšetřování archeologických materiálů a artefaktů a řešení historických a archeologických problémů.

Neutronová aktivační analýza nastupuje v roli chemické analýzy vzorků a je také využívána k určování stáří artefaktů. Chemické složení nálezů poukazuje nejen na materiály, ze kterých je objekt vytvořen, ale může poukázat na místo, které je zdrojem těchto materiálů. Může také odhalit spojitosti s již probádanými objekty a pomoci tak propojit historické události a místa. Dalším způsobem, kterým chemická analýza přispívá, je utváření porozumění o historických technologiích a výrobních postupech. V neposlední řadě napomáhá k utváření postupů k restaurování a zachovávání historických děl, předmětů a budov, aniž by došlo ke ztrátě historického významu a ceny. [8]

3.2.1 Určování původu obsidiánových artefaktů

Obsidián je druh sopečného skla vznikající následkem sopečné činnosti. Jedná se také o ideální materiál pro rekonstrukci starověkých obchodních cest. Pokud je místo původu dobře zdokumentované, umožňuje chemické složení obsidiánu určení daného místa původu s vysokou přesností. Popsaný fakt je pravdivý pro oblast mezoameriky, především pak pro oblast dříve osídlenou Mayskou civilizací. V této oblasti byl také hlášen obchod právě s obsidiánem.

Sbírka sedmdesáti obsidiánových vzorků ze tří oblastí, a to Chac Mool, San Miguelito a El Meco, bylo podrobena neutronové aktivní analýze. Ozařování bylo provedeno v jaderném reaktoru TRIGA MARK III o teplem neutronovém toku $10^{13} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ [26] po dobu dvou hodin. Vzorky byly ponechány radioaktivnímu rozpadu po dobu mezi dvanácti a čtrnácti dny a následně bylo měřeno gama-spektrum po dobu dvou hodin. Výsledkem bylo zjištění, že okolo 95 % vzorků pochází ze sopky Ixtepeque, zbytek ze sopky El Chayal, obě se nacházejí v Guatemalské vysočině (*Guatemalan Highlands*) [26].



Obr. 3.1. Obsidiánové čepele [26]

3.2.2 Analýza keramických nádob z Argentinské oblasti



Obr. 3.2. Keramické artefakty z Argentinské oblasti [27]

Výroba keramiky z 1. až 6. st.n.l. v oblasti severozápadu dnešní Argentiny je charakterizováno výrobou v malém měřítku pro uspokojení potřeb domácností. Jedním z aspektů studované keramiky je fakt, že byly vypáleny v atmosféře zabraňující oxidaci. Většina keramických nádob nesla jednobarevný šedivý motiv. Bylo vybráno sto devětatřicet střeptů keramiky z dvanácti archeologických nalezišť, vzorky byly zkoumány nízko-přibližujícím stereo mikroskopem a neutronovou aktivní analýzou. Vzorky byly rozděleny do skupin, každá přibližně o 100 mg, uzavřeny do ampulí z vysoce čistého křemene a poté do hliníkových kapslí. Spolu s referenčním materiálem byly ozařovány po dobu tří hodin tepelným neutronovým tokem $6 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ na reaktoru RA-3 [27]. Měření bylo provedeno po sedmidenním a po třicetidenním rozpadu. Měření bylo uskutečněno

HPGe detektorem Ortec. Výsledek poukazuje na přítomnost alespoň tří výrobců ve studované oblasti s použitím místních jílu a různých technik vypalování [27].

3.2.3 Nedestruktivní prvková analýzy mincí ze Saúdské Arábie

Iontový urychlovač KFUPM 350 keV byl použit k prvkové analýze mincí ze Saúdské Arábie [28]. Rychlé neutrony jsou produkovány reakcí $D(d,n)^3\text{He}$ s průměrnou energií 2,5 MeV urychlením 700 μA deuteriového iontového paprsku o energii 250 keV a jeho transportem do vodou chlazeného pevného terče z deuteria [28]. Rychlé neutrony jsou zpomalovány ve válcovém moderátoru vyrobeném z vysokohustotního polyethylenu. Tok pomalých neutronů dosahoval nejvyšších hodnot 5 cm od deuteriového terče, podskupinou měřeného toku byl i tok tepelných neutronů, který dosáhl hodnot okolo $2,5 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ [28]. Měření gama-záření bylo prováděno HP-GMX germaniovým detektorem. Detektor byl umístěn do tlustého oloveného stínění pro potlačení příspěvku přirozeného pozadí. Rozlišení detektoru bylo okolo 2 keV na gama-lince ^{60}Co o energii 1,33 MeV [28].

Pro experiment bylo vybráno pět mincí z historie Saúdské Arábie. Konkrétně se jednalo o mince o hodnotě 10 Halala z let 1958, 1971, 1976, 1979 a 1987 [28]. Ozařovány byly tokem pomalých neutronů z urychlovače po dobu dvou hodin a ponechány rozpadat po dobu deseti minut. Měření bylo prováděno po dobu dvou hodin s rubem mince dotýkající se detektoru. Odhaleny byly měď, nikl a mangan. Pro každý prvek byly připraveny dvě fólie z čistého materiálu o různých hmotnostech a následně ozářeny po dobu od deseti minut po dobu dvou hodin. Měď byla v mincích zastoupena od 69 % po 75 %, nikl od 20 % do 22 % a mangan od 0,4 % po méně než 0,001 % [28]. Hodnoty se pohybují v mezi shodné s údaji ze *Standard Catalogue of World Coins*, je tedy možné usoudit, že zařízení s urychlovačem je vhodné pro nedestruktivní NAA mincí [28].

3.2.4 Neutronová aktivační analýza stříbra v mincích

Další ze studií se zabývala možností využití neutronové aktivační analýzy pro studium historických mincí, ale s tou podmínkou, že mince je možné v rozumné době vrátit majiteli. Kvůli popsané podmínce nepřichází v úvahu použití reaktoru, z důvodu velkého neutronového toku. Proto bylo využito Pu-Be neutronového zářiče. Využití Pu-Be zářiče vyřešilo problém se zajištěním slabého neutronového toku, problémem však nadále zůstává samostinění a ztráty energie vysokoenergetických neutronů při průchodu stříbrem. Oba tyto efekty způsobují závislost výsledků na tloušťce mince. Byla proto vymyšlena metoda ozařování, která umožňuje určení obsahu stříbra třemi různými způsoby, kde jeden z nich nezávisí na tloušťce mince.

Veškeré ozařování bylo prováděno položením mince a stříbrného disku, či stříbrného amerického desetacentu zhruba 1,5 palce od Pu-Be zářiče o aktivitě 5 Ci. Prostor mezi mincí a zářičem byl vyplněn parafínem. V této pozici byly mince ozařovány neutronovým tokem hodnoty přibližně $4 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ po dobu jedné minuty [29]. Tímto způsobem by jediným detekovatelným prvkem mělo být stříbro. V mincích bylo rozpoznáno pouze stříbro ^{108}Ag a ^{110}Ag . Nedošlo k vytvoření dlouhodobého $^{110\text{m}}\text{Ag}$ s poločasem rozpadu cca. 270 dní [29]. Měření gama-spektra bylo prováděno dvacet pět minut po skončení ozařování po dobu jedné minuty. Pět z mincí bylo následně podrobena destruktivní chemické analýze. Odchylna NAA od chemické analýzy byla v řádu 2 % [29].

4 Polovodičové detektory

Polovodičové detektory byly nasazeny do praktického využívání v padesátých letech, kdy začalo jejich testování [30]. Netrvalo dlouho a začali být předně používanými detektory pro spektrometrická měření. Jejich předností je vysoké energetické rozlišení, ve kterém výrazně předčili *scintilační detektory*, které jsou nejčastěji používanými detektory γ -záření. Fakt je dán přítomností neefektivních kroků v posloupnosti událostí, které se stanou při konverzi záření na světlo a následně na elektrický signál. Energie potřebná k vytvoření jednoho nosiče signálu (elektronu vzniklého fotoefektem) je u scintilačních detektorů mezi 100 eV a 1 keV [30]. Zato polovodičové detektory potřebují energii mezi 3 a 5 eV, vznikne u nich více náboje nesoucího informaci o ionizaci. Na rozdíl od scintilačních detektorů jsou polovodičové detektory velké, špatně přenositelné, drahé a je nutné je chladit. Tam, kde scintilační detektory využívají luminiscenci ke sčítání fotonů ve fotonásobiči, využívají polovodičové detektory principu podobné ionizačním komorám, kdy je plyn nahrazen polovodičem. Ve zjednodušené podobě je možné přirovnat polovodičový detektor k diodě (p-n přechodu) v závěrném směru.

Elektrony vzniklé interakcí γ -záření s citlivým objemem detektoru vyvolají elektrický proud a vytvoří elektrický puls, který je přenesen do *předzesilovače*. V něm dojde k zesílení pulsu, nikoliv však k jeho vytvarování, k tomu dochází v *zesilovači*, kde je signál vytvarován a znovu zesílen. V *diskriminátoru* je odstraněn signál s amplitudou nižší než nastavený práh. Signál je vyveden do analyzátoru, který může být jednobáňový, či mnohobáňový, kde je signál převeden do digitální podoby a utříděn podle výšky pulzu.

4.1 HPGe detektory

Za HPGe detektor (High purity germanium) je označován polovodičový detektor obsahující velmi čistý germaniový krystal. Germanium se vyznačuje kratší střední volnou drahou fotonů než křemík [31,32]. Díky svému vyššímu atomovému číslu je vhodnější pro měření tvrdých rentgenových paprsků a gama-záření.

Na rozdíl od křemíkových detektorů, nemohou germaniové detektory pracovat za pokojové teploty. Při této teplotě by generovali příliš velký svodný elektrický proud [31,32].

Je tedy nutné HPGe detektory provozovat za snížené teploty, v praxi se provozují za teploty tekutého dusíku, kterým jsou chlazeny. Germaniový krystal je uzavřen ve vakuovaném kontejneru k snížení přenosu tepla mezi krystalem a vzduchem. Předzesilovač by měl být umístěn co nejblíže celkové kapacitanci a je tedy součástí kontejneru. Vstupní stádia předzesilovače jsou také chlazeny a celý kontejner by měl být vyroben z materiálu s co nejnižším atomovým číslem k zamezení rozptylu fotonů [31,32].



Obr. 4.1. Uspořádání HPGe detektorů [32]

Je tedy využíváno hliníku, magnézia, berylia, Teflonu nebo Mylaru (BoPET). Pro obecné používání s radioaktivními nebo neutrony aktivovanými vzorky se využívá nejčastěji vertikální typ. Pro spektrometrii paprsků je vhodnější horizontální nebo bokový typ.



Obr. 4.2. HPGe detektor uvnitř stínicí komory

Pro potřeby Katedry jaderných reaktorů je využíván HPGe detektor Canberra. Pro řízení detektoru a měření spekter se využívá software Genie 2000 [33]. Systém pro gama-spektrometrii se skládá z HPGe detektoru, předzesilovače, zesilovače, diskriminátoru, multikanálového analyzátoru a napájení. HPGe detektor je umístěn v stínicí komoře tvořené olověnými cihličkami pro snížení přispěvku přirozeného pozadí a úniku záření měřeného objektu.



Obr. 4.3. HPGe detektor

4.2 Energetická kalibrace spektrometru

K provedení kvalitativní analýzy, to jest přiřazení jednotlivých energetických linek ve spektru γ -záření ke konkrétním radionuklidům, je nutné provést energetickou kalibraci. Kalibrace je uskutečněna detekcí spektra referenčních bodových zářičů se známými hodnotami energie. Výběr zářičů je uskutečněn tak, aby byl naměřen co největší rozsah energií a kalibrace byla co nejpřesnější. Graf závislosti energie na kanálu je následně proložen přímkou.

Energetické rozlišení detektoru FWHM pro daný fotopík je dáno jako šířka píku v polovině jeho výšky.

4.3 Stanovení detekční účinnosti spektrometru

K provedení kvantitativní analýzy, tedy určení množství radionuklidu ve vzorku, je nezbytné provést kalibraci detekční účinnosti detektoru pro využití geometrie. Jedná se o poměr počtu kvant zachycených detektorem k počtu kvant γ -záření emitovaných zářičem. Ke kalibraci je využito několik etalonů radionuklidů se známou aktivitou a složením. Výsledkem jsou účinnostní křivky popisující závislost účinnosti detektoru na energii E_γ dopadajícího γ -záření pro konkrétní geometrii detektor-vzorek.

U použitých etalonů je známé složení, gama linky a aktivita k referenčnímu datu A_0 . Aktivita etalonu v den kalibrace je snadno spočítatelná ze vztahu

$$P_1 = A_0 \cdot e^{-\lambda t_v^{\text{etal}}}, \quad (4.1)$$

kde λ je rozpadová konstanta a t_v^{etal} je doba vymírání etalonu uplynulá od data měření referenční aktivity uvedeného v certifikátu zářiče.

Aktivita měřená detektorem je dána jako

$$P_2(E_\gamma) = \frac{S(E_\gamma) \cdot \lambda \cdot \frac{t_{\text{real}}}{t_{\text{live}}}}{I_\gamma(E_\gamma) \cdot (1 - e^{-\lambda t_v^{\text{etal}}})}, \quad (4.2)$$

kde t_{live} je doba měření po korekci na mrtvou dobu, t_{real} je skutečná doba měření E_γ je energie fotopíku, $I_\gamma(E_\gamma)$ je intenzita gama linky a $S(E_\gamma)$ je plocha fotopíku o energii E_γ . Poměrem P_2 ku P_1 je poté dána detekční účinnost pro konkrétní energii E_γ jako

$$\epsilon_{\text{FEP}}^\gamma(E_\gamma) = \frac{P_2}{P_1}. \quad (4.3)$$

Takto se získají hodnoty účinnosti HPGe detektoru pro energie odpovídající linkám kalibračních zářičů a odpovídající vzdálenost mezi zářičem a detektorem. Stanovené hodnoty jsou následně proloženy polynomem ve tvaru

$$\epsilon_{\text{FEP}}^\gamma(E_\gamma) = \exp\left(\sum_{i=0}^k a_i (\ln E_\gamma)^i\right), \quad (4.4)$$

kde a_i jsou parametry fitu členu polynomů a k je stupeň polynomu. Parametry a_i jsou na KJR získány pomocí programu efekt32.exe. Vstupní parametry tohoto programu jsou zapsané do textového souboru a patří mezi ně energie píku, účinnost pro danou energii a nejistota měření. Polynom předepisuje tvar tzv. *účinnostní křivky*.

Dále je potřeba určit nejistotu měření, která je dána vztahem [34]

$$\epsilon_{\text{err}}(E_\gamma) = \sqrt{A_{\text{err}}^2 + (0,03 \left(\frac{t_{\text{real}}}{t_{\text{live}}} - 1\right))^2 + (t_v^{\text{etal}})^2 \cdot \lambda^2 \cdot (T_{1/2}^{\text{err}})^2 + S_{\text{err}}^2 + (I_\gamma^{\text{err}})^2}, \quad (4.5)$$

kde A_{err} je nejistota aktivity kalibračního zářiče, $T_{1/2}^{\text{err}}$ je nejistota poločasu rozpadu radionuklidu obsaženého v kalibračním zářiči, S_{err} je nejistota plochy fotopíku a I_γ^{err} je nejistota v měření intenzity dané gama linky. Koeficient 0,003 je dán mrtvou dobou detektoru.

5 NAA na Katedře jaderných reaktorů

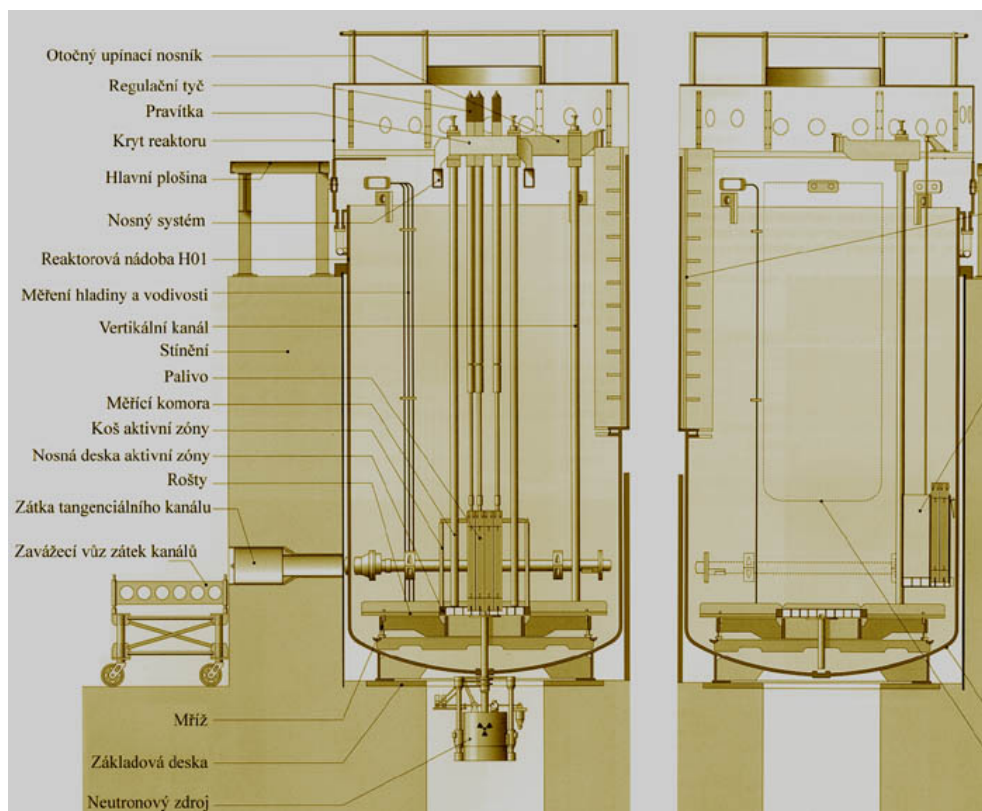
5.1 Školní reaktor VR-1

Školní jaderný reaktor VR-1 je lehkovodní reaktor bazénového typu s obohacným uranem a nízkým výkonem (80 W). Demineralizovaná voda je využita nejen jako moderátor, ale i jako chladivo, reflektor a biologické stínění. Palivem je uran s obohacím 19,7 % ^{235}U [35]. V tělese reaktoru, které má tvar osmistěny, se nacházejí dvě nádoby. Nádoby jsou prakticky shodné, odlišují se však funkcí a tím i vnitřním vybavením. První z nádob slouží jako reaktorová, obsahuje aktivní zónu. Druhá nádoba je využívána při manipulacích. Bazénové uspořádání umožňuje snadný přístup k aktivní zóně a jednoduché vkládání a vyjímání experimentálních materiálů a zařízení. Čerpadlo je nainstalováno pro zlepšení průtoku vody mezi trubkami paliva, není však nutné k odvodu tepla uvolněného štěpením, jelikož se jedná o reaktor s malým výkonem. Provoz reaktoru je za atmosférického tlaku a pokojové teploty [35].

V závislosti na současné konfiguraci aktivní zóny se v reaktoru může nacházet mezi 5 a 7 regulačních tyčí a 15 až 20 palivových článků [35]. Jelikož při odstaveném reaktoru nedosahuje neutronový tok dostatečných hodnot pro spuštění, je ve stínícím kontejneru pod reaktorovou nádobou umístěn AmBe zdroj pro potřeby spouštění reaktoru. Do reaktoru jsou také zavedeny suché vertikální a horizontální kanály pro potřeby ozařování experimentálních vzorků např. v rámci neutronové aktivační analýzy [35].



Obr. 5.1. Reaktorová hala s reaktorem VR-1 [36]



Obr. 5.2. Schéma uspořádání reaktorových nádob [36]

5.2 Proběhnuvší experimenty

Reaktor VR-1 je provozován Katedrou jaderných reaktorů Fakulty jaderné a fyzikálně inženýrské Českého vysokého učení technického v Praze a slouží především k výuce studentů. Využití také však nachází pro potřeby různých experimentů. Pracoviště reaktoru VR-1 je uzpůsobeno pro potřeby provedení neutronové aktivační analýzy. V nádobě reaktoru se nachází vertikální a horizontální suché kanály pro ozařování vzorků, v blízkosti se nachází laboratoř neutronové aktivační analýzy s detektorem a pro potřeby rychlé analýzy, bez delší časové prodlevy, jsou místnost reaktoru a laboratoř propojeny potrubní poštou. Na tomto pracovišti také již několik experimentů v rámci neutronové aktivační analýzy proběhlo.

Jako první uvedená byla v roce 2017 provedena analýza zinkových doplňků stravy, o dva roky později byly provedeny analýzy tibetských mincí a tradiční tibetské medicíny. V roce 2020 byly provedeny experimenty s úlomky meteoritů a poté s úlomky mamutích ostatků.



Obr. 5.3. Doplnky stravy použité při NAA na VR-1 [17]

Zinkové doplňky byly ozařovány na výkonu $1E8$, cca 80 W po dobu čtyřiceti pěti až devadesáti minut na plném výkonu reaktoru [17]. Tok tepelných neutronů dosahoval $10^9 \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ [17]. Ozařovány byly produkty pěti různých výrobců, a to Walmark Company, Nature's Bounty Company, Vitaharmony Company, Naturvita Company a MedPharma, každá byla zastoupena několika sériemi výroby stejného produktu. Rozpoznány byly zinek, sodík a chlor [17]. Výsledky se od ohlášeného množství zinku v produktu výrobcem lišili od -7% do $+11 \%$. Tolerance vyhlášené Evropskou komisí je -20% až $+40 \%$. [17]

Tibetské mince byly zastoupeny osmy kusy, tři mince s podezřením na obsah stříbra, a to Kongpo tamka a dvě mince Ganden tamka, zbylé mince byly považovány za měděné. Patřili mezi ně dvakrát Shogang, 2,5 Kar, 7.5 Kar a padělaná mince [16]. Ozařování bylo provedeno na plném výkonu reaktoru po dobu třiceti minut [16]. Neutronový tok byl měřen Westcottovým formalismem pomocí dvou spektroskopických zlatých fólií a byl změřen jako $1,8 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ [16]. V mincích byla rozpoznána přítomnost stříbra, zlata, mědi, arsenu, india, zinku, manganu, železa, antimonu a sodíku. Získané hodnoty kvantitativní neutronové aktivační analýzy korespondují s očekávanými složeními tibetských mincí [16] a potvrzují vhodnost využití pracoviště reaktoru VR-1 pro potřeby NAA.



Obr. 5.4. Tibetské mince upevněné na polyetylenovém držáku [16]

Tibetská tradiční medicína byla zastoupena třemi vzorky. Jednalo se o Rinchen chakril chenmo (modrá pilulka), Rinchen mangjor chenmo (červená pilulka) a Rinchen chakril chenmo (zelená pilulka) [37]. Vzorky byly nejprve ozařovány po dobu patnácti minut za sníženého výkonu cca. 8 W pro vyloučení přítomnosti prvků tvořící dlouhodobé radionuklidy. Následně byly ozařovány za plného výkonu cca 80 W po dobu šedesáti až devadesáti minut. Neutronový tok dosahoval hodnot okolo $2 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ [37]. V pilulkách byla rozpoznána přítomnost sodíku, hořčíku, chloru, draslíku, arsenu, manganu, železa, stroncia, brómu, antimonu, rtuti a zlata. Přítomnost antimonu a arsenu je hodná pozastavení se, protože v určitých formách jsou tyto prvky pro lidské tělo škodlivé. Je však nutné zmínit, že NAA je schopná rozpoznat prvky obsažené v pilulkách, nikoli však chemické sloučeniny v jejichž formách se nachází.



Obr. 5.5. Tradiční tibetská medicína na polyetylenovém držáku [37]

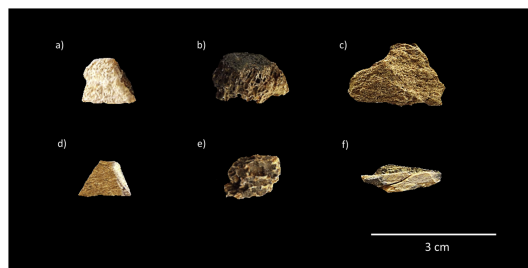


Obr. 5.6. Úlomky meteoritů spolu s aktivačními fóliemi [19]

Zkoumány byly také úlomky meteoritu *Muonionalusta*, meteoritu *Sikhote-Alin* a *moldavitů*, což jsou tektity vzniklé dopadem asteroidu do jižního Německa před zhruba čtrnácti a půl miliony lety. *Muonionalusta* je železný meteorit, který dopadl před cca osmi sty tisíci lety do Švédka a *Sikhote-alin* je klasifikován také jako železný meteorit. Ozařovány po dobu čtyřiceti pěti až devadesáti minut na plném výkonu reaktoru [19]. Fragmenty meteoritu Sikhote-Alin byly z důvodu očekávané přítomnosti kobaltu ozařovány pouze po dobu patnácti minut a to na sníženém výkonu cca 8 W [19].

Kvůli tomuto omezení byl v meteoritu Sikhote-Alin rozpoznán pouze nikl. V úlomcích byly určena přítomnost železa, niklu, sodíku, hořčíku, hliníku, chlóru, draslíku, titanu, vanadu, manganu, kobaltu, mědi, stroncia, barya a zlata [19].

Mamutí ostatky pochází ze středního až pozdního paleolitu, neboli starší doby kamenné, z archeologického naleziště v Pavlově. Bylo použito instrumentální neutronové aktivační analýzy pro zkoumání šesti vzorků tvrdé tkáně, a to úlomků kostí, klů a stoliček [38]. Vzorky náleží Archeologickému ústavu Akademie věd ČR. Ozařovány byly tokem tepelných neutronů $2 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ při plném výkonu reaktoru, a to zhruba 80 W, po dobu třiceti až osmdesáti minut v závislosti na studovaném prvku [38]. Experiment byl úspěšně proveden a ve vzorcích bylo změřeno množství obsaženého železa, sodíku, draslíku, arsenu, uranu a stroncia. Dále byly rozpoznány baryum, brom a jód [38]. Výsledky ukázaly, že v rámci procesu fosilizace ostatky absorbují různé okolní minerály [38].



Obr. 5.7. Zkoumané mamutí ostatky [38]

6 Experimentální studium historických vzorků

Šetrný charakter nedestruktivní NAA umožňuje neutronové aktivační analýze přispět k porozumění historie, aniž by docházelo k poškození nedocenitelných historických artefaktů. Znalost složení samotného materiálu artefaktu může přinést nové poznatky například o jeho původu, způsobu zpracování a výrobě. Stopové prvky mohou pomoci ve spojování skupin artefaktů do větších celků v závislosti na jejich materiálové příbuznosti. Příbuznost artefaktů v různých částech světa může poté vypovídat třeba o obchodu, jedná-li se o šperky a jiné cennosti, nebo o válce, jedná-li se o zbraně a zbroje. A tím je možné získat informace například o politické situaci v dané oblasti. Takovéto důkazy by samy o sobě nejspíše nebyly průkazné, ale mohou podpořit informace získané z knih, zápisů a ostatních materiálů.

Studium mincí umožňuje náhled do různých historických období. Jejich složení a obsah nečistot umožňuje získat informace o tehdejší politické situaci a používaných technologiích. Například v období blahobytu není neobvyklé nacházet mince z drahých a čistých kovů, jelikož na jejich zpracování a ražbu jsou dostupné ekonomické prostředky. Naopak v období ekonomického úpadku budou mince raženy z levnějších kovů a za horších podmínek a tedy obsahovat více nečistot.

Zkoumáním keramiky a hliněných produktů je možné získat informace o jejich původu a stavu půdy v dané oblasti a historickém období. Zjištěním obsahu prvků v použitém materiálu a v barvách je možné dohledat jejich původ a období zhotovení. Dále, jelikož se jedná o zpracované zeminy, jedná se vlastně o zakonzervované environmentální vzorky. Je tedy teoreticky možné sledovat vývoj obsahu prvků v půdě v rámci delšího historického období a sledovat dopad lidské činnosti na životní prostředí. A to například zavedením některých prvků do okolí zemědělskou, či průmyslovou činností.

Pro experimentální analýzu historických vzorků v rámci této bakalářské práce bylo vybráno osm exemplářů z historie. Jedná se o šest mincí a dva hliněné artefakty. Konkrétně jde o úlomky hliněné misky a sloupu z městského státu Lagaš v jižní Mezopotámii. Dále jde o byzantskou minci z období vlády císaře Justiniána I. a tedy přibližně ze 6. století našeho letopočtu. Mince byla vybrána jakožto nejstarší a nejzajímavější kus ze sbírky. Zbylé vzorky jsou mince českých zemí z období 20. století. Tyto mince byly vybrány pro předpokládanou snadnou dohledatelnost jejich složení, což umožňuje ověření správnosti a přesnosti použité metody. Také se jedná o nedávné historické období, které se vyznačovalo častou změnou politické a ekonomické situace, která se následně odrazila v složení ražených mincí.

Před ozařovacím experimentem na školním reaktoru VR-1 byly vybrané vzorky nejprve zváženy. Vzhledem k v danou dobu nedostupné informace o jejich údajném složení, byl proveden odhad s účelem přípravy srovnávacích etalonů. Celkem byly provedeny tři ozařování.

6.1 Kalibrace HPGe detektoru

Pro získání správných výsledků při provádění neutronové aktivační analýzy s použitím HPGe detektoru je nutné nejprve ověřit energetickou a účinnostní kalibraci detektoru. Bez znalosti kalibrace by nebylo možné přesně interpretovat naměřená data. Znalost energetické kalibrace umožňuje provedení kvalitativní analýzy, účinnostní kalibrace poté kvantitativní analýzy. V rámci experimentální části práce byla provedena kalibrace detekční účinnosti HPGe detektoru Canberra. Měření proběhlo pro geometrie 30 mm a 250 mm. V laboratoři neutronové aktivační analýzy bylo k měření využito osm kalibračních zářičů.

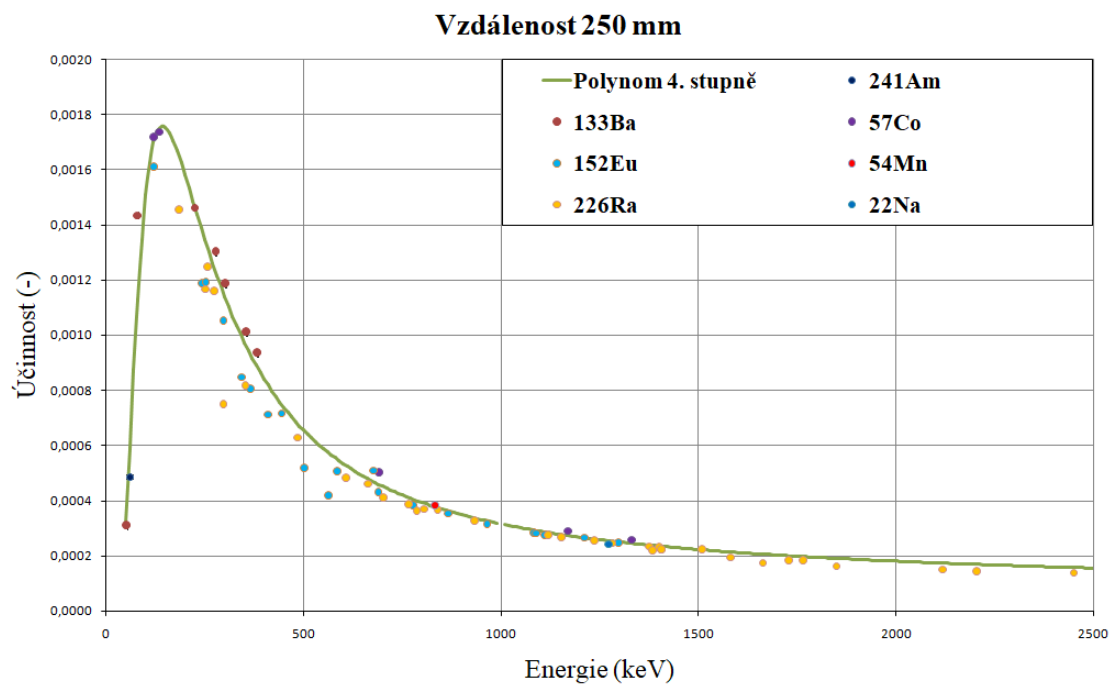
Tabulka 6.1: Seznam kalibračních zářičů

Kalibrační zářič	Počáteční aktivita A_0 (kBq)	Referenční datum
^{133}Ba	63,09	1.2.2005
^{226}Ra	15,07	1.2.2005
^{152}Eu	620,2	15.1.2013
^{22}Na	71,88	30.1.2008
^{241}Am	486,7	20.12.2007
^{137}Cs	16,61	20.12.2007
^{57}Co	49,54	3.4.2020
^{54}Mn	495,20	3.4.2020

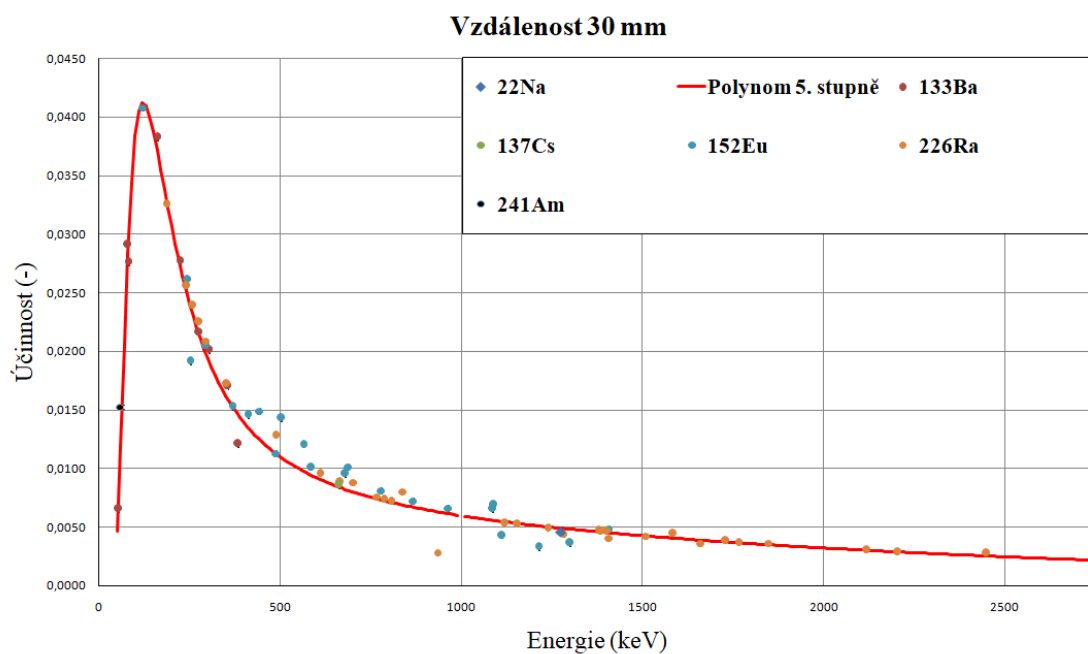
Zářiče byly dodány Českým metrologickým institutem (ČMI). Zářiče vyzařovali γ -záření o energiích cca. od 50 keV do 2,5 MeV. Zářiče byly postupně jeden po druhém pokládány v dané geometrii na detektor, kterým byla provedena spektrometrie γ -záření. Hodnoty účinnosti HPGe detektoru získané ze vzorce (4.3) a pomocí aktivity etalonu vypočtené z (4.1) a aktivity naměřené detektorem z (4.2) byly proloženy vhodným polynomem (4.4). Koeficienty polynomu byly získány pomocí programu efekt32 z Ústavu jaderné fyziky Akademie věd ČR. Program stanovil koeficienty ze zadaných hodnot energetických píků, hodnoty vypočítané absolutní detekční účinnosti a z nejistoty měření. Použité kalibrační zářiče jsou zaznamenány v tabulce 6.1, získané koeficienty polynomu poté v tabulce 6.2. Získané kalibrační křivky jsou vyneseny do grafů na Obr. 6.1 a 6.2.

Tabulka 6.2: Koeficienty získané programem efekt32

Koeficienty	Geometrie 30 mm	Nejistota	Geometrie 250 mm	Nejistota
a_0	-5,125	0,74 %	-8,072	0,24 %
a_1	-0,804	1,70 %	-0,822	0,61 %
a_2	0,009	1,58 %	-0,001	1,03 %
a_3	-0,189	2,70 %	-0,217	0,89 %
a_4	-0,038	1,58 %	-0,106	0,21 %
a_5	0,020	0,27 %	-	-



Obr. 6.1. Účinnostní křivka pro geometrii 250 mm



Obr. 6.2. Účinnostní křivka pro geometrii 30 mm

6.2 Experiment 12. února 2020

Pro první ozařování byly připraveny oba hliněné vzorky a dvě mince spolu s měděným a zinkovým etalonem. Konkrétně se jednalo o poválečnou minci z roku 1947 a o protektorátní minci z roku 1943. Úlomky misky a hliněného sloupu byly vloženy do plastového sáčku pro zamezení drobení vzorků. Všechny předměty byly zváženy, označeny a připevněny na polyethylenový držák. Vzorky byly založeny do vertikálního 32 mm kanálu na pozici G3 v reaktoru VR-1 a 10 minut ozařovány na výkonu reaktoru 1E7 pro ověření nepřítomnosti kobaltu a následně analyzovány na HPGe detektoru. Provedené měření přítomnost kobaltu neodhalilo, což umožnilo v experimentu pokračovat. Následně byly ozařovány při výkonu 1E8 po dobu 23 minut. Vzhledem k přítomnosti mědi v mincích byli po odstavení reaktoru vzorky ponechány 10 minut v reaktoru, pro potřebu snížení aktivity. Po vyjmutí byl změřen dávkový příkon o velikosti 200 $\mu\text{Sv}/\text{hod}$ na jejich povrchu. Následně byly přeneseny do laboratoře neutronové aktivační analýzy a po jednom vkládány do stínící komory na HPGe detektoru. Poválečná mince a měděný etalon byly nejprve měřeny v geometrii 250 mm z důvodu vysoké aktivity mědi. Jejich pozdější měření a měření ostatních vzorků proběhlo v geometrii 30 mm. Hliněné vzorky, srovnávací etalony a poválečná mince byly změřeny dvakrát. Protektorátní mince byla změřena třikrát, kde první dvě měření proběhla jako u předchozích vzorků a to po dobu cca 20 minut. Třetí měření bylo provedeno po dobu 25 hodin. Byla provedena kvalitativní neutronová aktivační analýza vzorků. U obou mincí byla potvrzena přítomnost mědi. U protektorátní mince byl nadále odhalen zinek. Na základě této znalosti byla provedena i kvantitativní NAA. Prvky zjištěné ve vzorcích byly vyneseny do tabulek 6.3–6.6, energie gama linek byly převzaty z [39].



Obr. 6.3. První sada vzorků připevněná k polyethylenovému držáku

Ve vzorcích hliněných úlomků byl detekován mangan a sodík, jejich přítomnost byla očekávána, neboť se jedná o prvky zastoupené v zemské kůře. Stopy dysprosia jsou podle [40] taktéž vysvětleny přítomností v půdě. V mincích byly zjištěny nečistoty jako selen, indium, mangan a nikl. Jedná se o nečistoty, které jsou podle [41] v kovech, ze kterých jsou mince zhotoveny, běžné. Výsledek kvantitativní analýzy byl zanesen do tabulky 6.11.

6.3 Experiment 18. února 2020

Vzhledem k přítomnosti india v protektorátní minci byl zrealizován experiment pro kvantitativní analýzu. Mince byla spolu s etalonem india zasunuta do vertikálního 32 mm kanálu na pozici G3 v reaktoru VR-1 a 20 minut ozařována na výkonu 1E7. Dávkový příkon

Tabulka 6.3: Prvky nalezené v úlomku hliněného sloupu

Úlomek hliněného sloupu z Lagaše			
Pozorovaný radionuklid	Energie gama linky (keV)	Poločas rozpadu	Jaderná reakce
³⁸ Cl	1642,7; 2167,4	37,24 m	³⁷ Cl(n,γ) ³⁸ Cl
^{37m} Sr	388,5	2,80 h	⁸⁶ Sr(n,γ) ^{87m} Sr
²⁰³ Hg	279,2	46,62 d	²⁰² Hg(n,γ) ²⁰³ Hg
¹³⁹ Ba	166,0	83,06 m	¹³⁸ Ba(n,γ) ¹³⁹ Ba
⁴² K	1524,7	12,36 h	⁴¹ K(n,γ) ⁴² K
⁵⁶ Mn	846,8; 1810,8; 2113,1; 2522,9; 2657,5	2,58 h	⁵⁵ Mn(n,γ) ⁵⁶ Mn
²⁴ Na	1368,6; 2754,03	14,96 h	²³ Na(n,γ) ²⁴ Na
¹⁶⁵ Dy	361,7; 94,7	2,33 h	¹⁶⁴ Dy(n,γ) ¹⁶⁵ Dy
²⁷ Mg	843,7; 1014,4	9,45 m	²⁶ Mg(n,γ) ²⁷ Mg
²⁸ Al	1779,0	2,41 m	²⁷ Al(n,γ) ²⁸ Al
⁵² V	1434,1	3,74 m	⁵¹ V(n,γ) ⁵² V

Tabulka 6.4: Prvky nalezené v úlomku hliněné misky

Úlomek hliněné misky z Lagaše			
Pozorovaný radionuklid	Energie gama linky (keV)	Poločas rozpadu	Jaderná reakce
¹⁶⁵ Dy	361,7; 94,7	2,33 h	¹⁶⁴ Dy(n,γ) ¹⁶⁵ Dy
¹³⁹ Ba	166,0	83,06 m	¹³⁸ Ba(n,γ) ¹³⁹ Ba
²⁰³ Hg	279,2	46,61 d	²⁰² Hg(n,γ) ²⁰³ Hg
^{87m} Sr	388,5	2,80 h	⁸⁶ Sr(n,γ) ^{87m} Sr
²⁷ Mg	843,7; 1014,4	9,46 m	²⁶ Mg(n,γ) ²⁷ Mg
⁵⁶ Mn	846,8; 1810,8; 2113,1; 2522,9; 2657,5	2,58 h	⁵⁵ Mn(n,γ) ⁵⁶ Mn
²⁴ Na	1368,6; 2754,03	14,96 h	²³ Na(n,γ) ²⁴ Na
⁴² K	1524,7	12,36 h	⁴¹ K(n,γ) ⁴² K
³⁸ Cl	1642,7; 2167,4	37,24 m	³⁷ Cl(n,γ) ³⁸ Cl

Tabulka 6.5: Prvky nalezené v poválečné minci

Poválečná mince, 1947			
Pozorovaný radionuklid	Energie gama linky (keV)	Poločas rozpadu	Jaderná reakce
⁵⁶ Mn	846,8; 1810,8; 2113,1; 2522,9; 2657,5	2,58 h	⁵⁵ Mn(n,γ) ⁵⁶ Mn
⁶⁵ Ni	366,3; 1115,5; 1481,8	2,52 h	⁶⁴ Ni(n,γ) ⁶⁵ Ni
⁶⁴ Cu	1345,8	12,70 h	⁶³ Cu(n,γ) ⁶⁴ Cu



Obr. 6.4. Vzorky ozařované v prvním experimentu

na povrchu byl změřen jako $68 \mu\text{Sv/hod}$. Mince spolu s etalonem byla opět přenesena do laboratoře neutronové aktivační analýzy. Etalon byl dvakrát změřen v geometrii 250 mm a mince třikrát v geometrii 30 mm. Následně byla provedena kvantitativní analýza mince. Výsledek byl zanesen do tabulky 6.11.

6.4 Experiment 23. dubna 2020

Zbýlé čtyři mince byly zkoumány 23. dubna 2020. Mince byly spolu s referenčními etalony zinku, niklu, mědi, železa a zlata zváženy a následně při výkonu reaktoru $1\text{E}5$ vloženy do 56 mm vertikálního kanálu na pozici E5. Vzorky byly po dobu 10 minut ozařovány na výkonu $1\text{E}7$ a následně byla provedena gama-spektrometrie z důvodu možné přítomnosti dlouhodobých radionuklidů, například kobaltu. Měření přítomnost těchto prvků vyloučilo. Vzorky byly poté ozařovány při výkonu $1\text{E}8$ po dobu 20 minut. Výkon byl snížen na $1\text{E}6$



Obr. 6.5. Hliněné úlomky spolu s mateřskými objekty

a po 32 minutách byl kontrolován dávkový příkon na povrchu vzorku, který byl změřen o hodnotě $350 \mu\text{Sv/hod}$. Po přenesení byl etalon zlata dvakrát změřen v geometrii 250 mm. Měděný, zinkový a niklový etalon byly dvakrát změřeny v geometrii 30 mm. Etalon železa byl změřen jedenkrát v geometrii 30 mm. Mince z období komunismu byla dvakrát změřena v geometrii 250 mm a jednou v geometrii 30 mm. Byzantská mince byla změřena dvakrát, pro obě geometrie jedenkrát. Předválečná mince a mince k oslavě 600. výročí Karlovy univerzity byla každá měřena dvakrát v geometrii 250 mm. Výsledky kvalitativní analýzy byly vyneseny do tabulek 6.7–6.10. Údaje kvalitativní analýzy byly zaneseny do 6.9.

Tabulka 6.7: Prvky nalezené v minci z období komunismu (M1)

Mince ČSSR, 1969			
Pozorovaný radionuklid	Energie gama linky (keV)	Poločas rozpadu	Jaderná reakce
^{56}Mn	846,8; 1810,8; 2113,1; 2522,9; 2657,5	2,58 h	$^{55}\text{Mn}(n,\gamma)^{56}\text{Mn}$
^{64}Cu	1345,8	12,70 h	$^{63}\text{Cu}(n,\gamma)^{64}\text{Cu}$

Tabulka 6.6: Prvky nalezené v protektorátní minci

Protektorátní mince, 1943			
Pozorovaný radionuklid	Energie gama linky (keV)	Poločas rozpadu	Jaderná reakce
^{76}As	559,1; 563,2; 657; 1216,1	1,08 d	$^{75}\text{As}(n,\gamma)^{76}\text{As}$
^{65}Zn	1115,5	244,26 d	$^{64}\text{Zn}(n,\gamma)^{65}\text{Zn}$
$^{69\text{m}}\text{Zn}$	438,6	13,76 h	$^{68}\text{Zn}(n,\gamma)^{69\text{m}}\text{Zn}$
^{83}Se	224,8; 356,7; 510,2	23,30 m	$^{82}\text{Se}(n,\gamma)^{83}\text{Se}$
$^{116\text{m}}\text{In}$	1293,6; 1097,3; 416,9; 2112,3; 818,7; 1507,7	54,29 m	$^{115}\text{In}(n,\gamma)^{116\text{m}}\text{In}$
^{64}Cu	1345,8	12,70 h	$^{63}\text{Cu}(n,\gamma)^{64}\text{Cu}$
^{38}Cl	1642,7; 2167,4	37,24 m	$^{37}\text{Cl}(n,\gamma)^{38}\text{Cl}$
^{24}Na	1368,6; 2754,03	14,96 h	$^{23}\text{Na}(n,\gamma)^{24}\text{Na}$
^{56}Mn	846,8; 1810,8; 2113,1; 2522,9; 2657,5	2,58 h	$^{55}\text{Mn}(n,\gamma)^{56}\text{Mn}$
^{65}Ni	366,3; 1115,5; 1481,8	2,52 h	$^{64}\text{Ni}(n,\gamma)^{65}\text{Ni}$



Obr. 6.6. Označené mince připravené pro ozařování

Tabulka 6.8: Prvky nalezené v pamětní minci (M4)

Pamětní mince k 600. výročí založení Karlovi univerzity			
Pozorovaný radionuklid	Energie gama linky (keV)	Poločas rozpadu	Jaderná reakce
^{64}Cu	1345,8	12,70 h	$^{63}\text{Cu}(n,\gamma)^{64}\text{Cu}$
^{65}Zn	1115,5	244,26 d	$^{64}\text{Zn}(n,\gamma)^{65}\text{Zn}$
$^{69\text{m}}\text{Zn}$	438,6	13,76 h	$^{68}\text{Zn}(n,\gamma)^{69\text{m}}\text{Zn}$
^{122}Sb	564,1; 692,8	3,72 d	$^{121}\text{Sb}(n,\gamma)^{122}\text{Sb}$
^{198}Au	411,8	2,70 d	$^{197}\text{Au}(n,\gamma)^{198}\text{Au}$
^{65}Ni	366,3; 1115,5; 1481,8	2,52 h	$^{64}\text{Ni}(n,\gamma)^{65}\text{Ni}$
$^{110\text{m}}\text{Ag}$	657,8; 884,7; 937,5 1384,3; 763,9; 706,7; 1505,0; 677,6	249,79 d	$^{109}\text{Ag}(n,\gamma)^{110\text{m}}\text{Ag}$

Tabulka 6.9: Prvky nalezené v minci z Byzantské říše (M2)

Byzantská mince, 6.století			
Pozorovaný radionuklid	Energie gama linky (keV)	Poločas rozpadu	Jaderná reakce
^{58}Co	810,8	70,86 d	$^{58}\text{Ni}(n,p)^{58}\text{Co}$
^{56}Mn	846,8; 1810,8; 2113,1; 2522,9; 2657,5	2,58 h	$^{55}\text{Mn}(n,\gamma)^{56}\text{Mn}$
^{64}Cu	1345,8	12,70 h	$^{63}\text{Cu}(n,\gamma)^{64}\text{Cu}$
^{122}Sb	564,1; 692,8	3,72 d	$^{121}\text{Sb}(n,\gamma)^{122}\text{Sb}$
^{124}Sb	602,7; 645,9; 709,3; 713,8; 722,8; 968,2; 1045,1; 1368,2; 1691; 2090,9	60,20 d	$^{123}\text{Sb}(n,\gamma)^{124}\text{Sb}$
^{76}As	559,1; 563,2; 657; 1216,1	1,08 d	$^{75}\text{As}(n,\gamma)^{76}\text{As}$
^{198}Au	411,8	2,70 d	$^{197}\text{Au}(n,\gamma)^{198}\text{Au}$

Tabulka 6.10: Prvky nalezené v předválečné minci (M3)

Předválečná mince, 1934			
Pozorovaný radionuklid	Energie gama linky (keV)	Poločas rozpadu	Jaderná reakce
^{64}Cu	1345,8	12,70 h	$^{63}\text{Cu}(n,\gamma)^{64}\text{Cu}$
^{198}Au	411,8	2,70 d	$^{197}\text{Au}(n,\gamma)^{198}\text{Au}$
$^{110\text{m}}\text{Ag}$	657,8; 884,7; 937,5 1384,3; 763,9; 706,7; 1505,0; 677,6	249,79 d	$^{109}\text{Ag}(n,\gamma)^{110\text{m}}\text{Ag}$



Obr. 6.7. Druhá sada vzorků připevněná k polyethylenovému držáku

Předválečná mince byla vyrobena z 700/1000 [42] stříbra a pamětní mince ze stříbra 500/1000 [42], tedy je zde možné očekávat velké zastoupení jiných kovů.

6.5 Diskuze k experimentu

V rámci experimentu bylo provedeno ozáření osmi vzorků, u jednoho ze vzorků bylo ozařování opakováno spolu s novou referenční fólií. Ozařování bylo provedeno v reaktoru VR-1 a následná analýza v laboratoři neutronové aktivační analýzy. Jednalo se o dva úlomky z hliněných artefaktů a šest mincí. Oba hliněné vzorky obsahovaly mangan, sodík,

Tabulka 6.11: Kvantitativní analýza mincí

Mince	prvek	<i>m</i> (mg)	Zastoupení	Nejistota
Protektorátní mince, 1943 4397 mg	Zinek	4275,87	97,25 %	5,09 %
	Měď	28,44	0,65 %	27,75 %
	Indium	0,07	16E-4 %	33,71 %
Pamětní mince k 600. výročí založení Karlovi univerzity 14027 mg	Zlato	0,30	21E-4%	22,90 %
	Měď	3668,42	26,16 %	2,70 %
	Zinek	653,38	4,66 %	19,99 %
	Nikl	476,08	3,39 %	29,68 %
Mince ČSSR, 1969 1055 mg	Měď	3731,76	92,02 %	4,69 %
Poválečná mince, 1947 5999 mg	Měď	4968,01	82,82 %	3,66 %
Předválečná mince, 1934 12008 mg	Zlato	0,08	7E-4 %	5,74 %
	Měď	4485,99	37,35 %	3,04 %
Byzantská mince, 6.století 18447 mg	Měď	15619,45	84,68 %	3,22 %

dysprosium a další prvky, které se v půdě běžně nacházejí. Mezi další prvky obsažených v zeminách patří vanad a hliník. V obou vzorcích byl rozpoznán chlor, který se ve vzorku nachází s největší pravděpodobností z důvodu kontaminace vzorků lidským potem. Baryum a rtuť pak patří mezi toxické kovy, které se v hlínách objevují z důvodu znečištění.

U mincí byly potvrzeny zinek, nikl a měď, které patří mezi běžně používané kovy pro výrobu mincí. Dále bylo u dvou mincí odhaleno stříbro, ze kterého jsou vyraženy [42] a dále zlato, které je běžnou nečistotou stříbra [41]. Kvantitativní analýza byla provedena u mincí, spolu se kterými byly ozařovány relevantní referenční fólie. Pro protektorátní minci vyšlo zastoupení zinku na 97 %, což odpovídá faktu, že je mince ze zinku vyražena [42]. Dále mince obsahovala měď a indium ve stopovém množství odpovídající běžným nečistotám zinku. Pamětní mince je ražena ze stříbra s ryzostí 500/1000, tedy zastoupení mědi okolo 26 %, zinku kolem 5 % a niklu kolem 3 % je očekávatelné, jelikož se jedná o běžné kovy. Fakt, že mince z období komunismu obsahovala 92 % mědi, odpovídá skutečnosti, že mince byla ražena ze slitiny mědi, hliníku a manganu (91%+8%+1%) [42]. O stejný případ se jedná u poválečné mince, která byla ražena ze slitiny mědi a niklu v poměru 80 ku 20 [42]. Předválečná mince byla ražena ze stříbra o ryzosti 700/1000 [42], přítomnost mědi okolo 37 % je tedy zvýšená oproti očekávání, které je vzhledem k ryzosti okolo 30 %. Je však vysvětlitelná opotřebením mince, kdy ztráta stříbra bude vyšší než ztráta mědi a dojde tak k posunu hmotnostního zlomku ve prospěch mědi. Byzantská mince je tvořena cca 85% mědi a nebylo objeveno ani stopové množství zlata a stříbra. Jedná se tedy s největší pravděpodobností o bronzovou minci. Vzhledem k vyraženému M je tedy možné minci označit za tzv. „*folles*“ s hodnotou 40 „*nummi*“ [43].

Závěr

Bakalářská práce se zabývala neutronovou aktivační analýzou. Záměrem bylo seznámení se s principy a technikami NAA, pro jehož řádného dosažení bylo také potřeba praktické zkušenosti. Hlavním cílem předkládané práce bylo zamyšlení se nad využitelností pracoviště školního reaktoru VR-1 ke studiu historických vzorků.

V teoretické části bakalářské práce byly rozebrány metody neutronové aktivační analýzy, její typy, druhy a aplikace. Na úvod se práce zabývá problematikou jaderné gama-spektrometrie, probírá radioaktivitu, ionizující záření a interakce neutronů s materiálem. Konkrétně jsou rozebrány fotoefekt, Comptonův rozptyl a tvorba elektron-pozitronových párů. Pomocí postupů využívajících těchto interakcí bylo určováno prvkové složení vybraných vzorků. Byly uvedeny vztahy potřebné pro výpočet hmotnosti daného prvku ve vzorcích, pro jehož potřeby byly zavedeny a popsány vztahy pro reakční rychlost a pro výpočet aktivity. Dále bylo pojednáváno o využití neutronové aktivační analýzy v různých oborech se zaměřením se na oblast archeologie. Následně bylo rozebráno pracoviště školního reaktoru VR-1 a přilehlé laboratoře neutronové aktivační analýzy na Katedře jaderných reaktorů Fakulty jaderné a fyzikálně inženýrské při ČVUT v Praze. Zmíněny byly již proběhlé experimenty na posuzovaném pracovišti a zhodnoceny jejich výsledky. Na základě rešeršní části byly vybrány vhodné objekty pro experimentální část práce, a to pro analýzu kvalitativní a kvantitativní za použití reaktoru jako zdroje neutronů pro aktivaci. Vzorky byly vybrány s ohledem na dostupnost informací o jejich složení a s ohledem na dřívější experimenty ve světě a na samotném pracovišti reaktoru. Zřetel byl brán na jejich velikost vzhledem k dostupným suchým kanálům v reaktoru VR-1.

V praktické části je zpracována kalibrace absolutní detekční účinnosti polovodičového HPGe detektoru. Pro potřeby experimentu byly vybrány dvě geometrie, a to 30 mm a 250 mm. V těchto geometriích bylo měřeno 8 různých kalibračních zářičů. Z hodnot získaných měření byla určena absolutní detekční účinnost pro konkrétní energie. Z takto získaných bodů byla proložením vhodným polynomem získána tzv. účinnostní křivka popisující absolutní detekční účinnost v celém energetickém spektru.

Primárním zaměřením praktické části byly experimenty. Úlomky misky, hliněného sloupu a historické mince byly analyzovány z hlediska kvalitativního a kvantitativního za účelem zjištění jejich složení a ověření získaných výsledků s dostupnými informacemi. Ve většině vzorků byl rozpoznán mangan, který je běžnou příměsí kovů a nachází se v zemské kůře. V hliněných vzorcích byl nalezen sodík, který se do půdy dostává jako součást solí. V obou byl nalezen také chlor draslík, dysprosium a stroncium, dále bylo možné pozorovat hliník, rtuť, hořčík a baryum.

Složení mincí bylo různorodé, což je dáno různými kovy využitých pro jejich ražbu. Poválečná mince byla ražena z mědi a niklu, jejich přítomnost tedy byla očekávána. Také byly pozorovány stopy manganu, který je běžnou příměsí u kovů. Měď byla zastoupena v koncentraci 83 %, což odpovídá výrobě mince ze směsi mědi a niklu v poměru 80 ku 20. Protektorátní mince obsahovala mimo majoritní zinek také měď a nikl. Jako nečistoty byly

přítomny arsen, selen, chlor a sodík. Přítomnost chlóru a sodíku je možné vysvětlit kontaminací vzorků lidským potem. V minci bylo také detekováno indium, na základě čehož byla mince opětovně ozařována za sníženého výkonu $1E7$ spolu s dostupným referenčním etalonem india. Obsah mědi činil 0,65 %, odpovídající příměsí, taktéž indium bylo zastoupeno jakožto nečistota pouze 0,002 %. Mince byla ražena ze zinku, který tedy podle očekávání tvoří 97,25 % vzorku. Mince z období komunismu byla ražena ze směsi mědi, hliníku a manganu ($91 + 8 + 1$), jejich zastoupení tedy bylo očekáváno, hliník však nebyl pozorován z důvodu krátkého poločasu rozpadu. Zastoupení mědi byla spočteno jako 92 %. Nepřítomnost hliníku a jiných prvků v analýze je možné vysvětlit vysokou aktivitou mědi a „potlačení“ ostatních linek z důvodu jejího velkého zastoupení. V katalogu mincí je uvedena výroba pamětní mince k 600. výročí Karlovi univerzity z 500 karátového stříbra (Ag 500/1000), tzn. že stříbro by mělo být zastoupeno 50 %. Tuto skutečnost nebylo z důvodu nepoužití stříbrné referenční fólie možné ověřit. Skutečnost přítomnosti mědi v množství okolo 26 %, zinku v množství cca. 4,5 % a niklu zastoupeného 3,4 % však předchozí fakt podporuje. V minci byl dále odhalen antimon, ale také zlato, které je běžnou příměsí u stříbra a bylo zastoupeno 0,002 %. Taktéž předválečná mince byla ražena ze stříbra, v tomto případě však ze 700 karátového stříbra (Ag 700/1000). Přítomnost zlata je opět potvrzena a to v zastoupení 0,0007 %. Dále byla rozpoznána měď, která byla vypočtena v zastoupení 37 %. Vyšší zastoupení mědi oproti očekávání by bylo možné vysvětlit opotřebením mince, kdy je větší pravděpodobnost ztráty stříbra oproti mědi. Jako poslední byla analyzována mince z období Byzantské říše. V jejím případě byl rozpoznán i ^{58}Co , který vzniká (n,p) reakcí z niklu. Dále byl identifikován mangan, antimon a arsen. Měď byla opět přítomna a to v zastoupení 85 %.

Na základě dřívějších úspěšně proběhlých experimentů a dat získaných v experimentální části bakalářské práce bylo ověřeno, že pracoviště školního reaktoru VR-1 je vhodným místem pro studium složení historických vzorků. Data získávaná kvalitativní a kvantitativní neutronovou aktivační analýzou je možné využít pro studium mincí, hliněných objektů a dalších vzorků historické i nehistorické povahy.

Literatura

- [1] ULLMANN V.: *1.2. Radioaktivita*
[Citace 1.07.2020] Dostupné z:
<<http://astronuklfyzika.cz/JadRadFyzika2.htm>>
- [2] Atomic Heritage Foundation: *Irene Joliot-Curie*
[Citace 4.07.2021] Dostupné z:
<<https://www.atomicheritage.org/profile/irene-joliot-curie>>
- [3] SKUPINA ČEZ.: *Ionizující záření*
[Citace 3.07.2020] Dostupné z:
<<https://www.cez.cz/edee/content/microsites/nuklearni/k22.htm>>
- [4] WAGNER V.: *Úvod do subatomové fyziky - Radioaktivní přeměna jader*
Praha: KJR, 2011.
- [5] KNOLL G. F.: *Radiation Detection and Measurement*
John Wiley & Sons, Inc., USA, 1999. ISBN 978-0-471-07338-3
- [6] ALFASSI, Z. B.: *Activation Analysis Volume I*
CRC Press, Inc., Florida. 1990. ISBN 0-8493-4583-9
- [7] GREENBERG R. R., BODE P., DE NADAI FERNANDES E. A.: *Neutron activation analysis: A primary method of measurement.*
Spectrochimica Acta Part B 66., 2011 (str. 193-241)
- [8] IAEA-TECDOC-1215.: *Use of research reactors for neutron activation analysis.*
Viedeň, 2001
- [9] FRÝBORT J., HERALTOVÁ L., ŠTEFÁNIK M.: *Úvod do reaktorové fyziky. Teorie a cvičení.*
Praha: KJR, 2013
- [10] Massachusetts Institute of Technology: *Neutron Interactions and Applications - Neutron Fundamentals Microscopic Interactions*
[Citace 14.04.2020] Dostupné z:
<<https://ocw.mit.edu/courses/nuclear-engineering/22-106-neutron-interactions-and-applications-spring-2010/index.htm>>
- [11] MACLELLAN R.: *Neutron Activation Analysis: Techniques and Applications.*
AIP Conference Proceedings 1338, 2011 (str. 31-36)
- [12] MAJER V.: *Základy jaderné chemie*
Státní nakladatelství technické literatury. Praha 1961

- [13] POMMÉ S., HARDEMAN F., ROBOUCH P., ETXEBARRIA N., ARANA G.: *Neutron Activation Analysis with K0-Standardisation*
SCK·CEN, Belgie, 1997
- [14] ALFASSI, Z. B.: *Activation Analysis Volume II*
CRC Press, Inc., Florida. 1990. ISBN 0-8493-4584-7
- [15] JOHANNES H. STERBA: *A workflow for neutron activation analysis of archaeological ceramics at the Atominstitut in Vienna, Austria*
Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry volume 316, 2018 (str. 753–759)
- [16] ŠTEFÁNIK M. et al.: *Activation analysis of Tibetan coins and thermal neutron flux measurement at the VR-1 training reactor.*
Radiation Physics and Chemistry, vol. 155, 2018 (str. 304-309).
- [17] ŠTEFÁNIK M. et al.: *Study of dietary supplements compositions by neutron activation analysis at the VR-1 training reactor.*
Radiation Physics and Chemistry, vol. 140, 2017 (str. 471-474).
- [18] GUINN V. P., GAVRILAS M.: *Instrumental Neutron Activation Analysis of Biological Samples*
Department of Chemistry, University of California, Irvine, CA 82717, Spojené státy americké, 1989
- [19] ŠTEFÁNIK M. et al.: *Neutron activation analysis of meteorites at the VR-1 training reactor.*
Radiation Physics and Chemistry, vol. 171, 2020 (108675).
- [20] IAEA-International Atomic Energy Agency: *Nuclear Techniques Help to Solve Crimes*
[Citace 5.07.2021] Dostupné z:
<<https://www.iaea.org/newscenter/news/nuclear-techniques-help-solve-crimes>>
- [21] POTTS P. J.: *A Handbook of Silicate Rock Analysis*
Springer Science+Business Media New York, 1987. ISBN 978-0-216-93209-8
- [22] Ústav Lékařské Chemie a Biochemie: *Biogenní prvky*
[Citace 3.07.2021] Praha.
- [23] SAIKI M., VASCONCELLOS M. B. A., SERTIÉ J. A. A.: *Determination of Inorganic Components in Brazilian Medicinal Plants by Neutron Activation Analysis*
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, Radiochemistry Division, San Paulo, Brazílie, 1989 (str. 26-27)
- [24] Lumen - Geology: *Abundance of Elements in Earth's Crust*
[Citace 6.07.0000] Dostupné z:
<<https://courses.lumenlearning.com/geology/chapter/reading-abundance-of-elements-in-earths-crust/>>

- [25] MOHSENI H. K., COWAN D., CHETTLE D. R., MILIĆ A. P., PRIEST N., MATYSIAK W., ATANACKOVIC J., BYUN S. H., PRESTWICH W. V.: *A Pilot Study Measuring Aluminum in Bone in Alzheimer's Disease and Control Subjects Using in Vivo Neutron Activation Analysis*
[Citace 27.04.2020] Journal of Alzheimer's Disease, vol. 53, no. 3, 2016 (str. 933-942)
- [26] S.V.ELIZALDE-RODARTE et al.: *Three Mayan archaeological sites of the eastern coast of the Yucatan Peninsula: Source identification of obsidian artifacts by NAA*
Journal of Archaeological Science: Reports , 2016 (str. 22-27)
- [27] NORMA RATTO et al.: *Pottery production of Saujil vessels from the early period (Catamarca and La Rioja provinces), Northwestern Argentine region: An evaluation through neutron activation analysis*
Journal of Archaeological Science: Reports, 2021 (102950)
- [28] KHIARI F. Z. et al.: *Nondestructive Elemental Analysis of Coins Using Accelerator-Based Thermal Neutrons*
The Arabian Journal for Science and Engineering 32, Num 1A, 2003.
- [29] GORDUS A.A.: *Quantitative Non-Destructive Neutron Activation Analysis of Silver in Coins*
Archaeometry, Vol 10,Iss.1 (str. 78-86)
- [30] STÁTNÍ ÚŘAD RADIAČNÍ OCHRANY.: *Příloha V, Nastavení detekčních systémů.*
Katedra jaderných reaktorů, FJFI ČVUT, 2015
- [31] SOO HYUN BYUN: *Radioisotopes and Radiation Methodology*
[Citace 12.06.2021] Med Phys 4R06/6R03.
- [32] *Radioisotopes and Radiation Methodology*
[Citace 12.06.2021] Med Phys 4RA3, 4RB3/6R03.
- [33] MIRION TECHNOLOGIES.: *Genie 2000 Basic Spectroscopy Software*
[Citace 12.08.2020] Dostupné z:
<<https://www.mirion.com/products/genie-2000-basic-spectroscopy-software>>
- [34] ADAM J., et al.: *Program Package and Supplements to Activation Analysis for Calculation of Nuclear Reaction Cross-Sections*
JINR P10-2000-28, Dubna, Rusko, 2000
- [35] MATĚJKA K.: *Experimentální úlohy na školním reaktoru VR-1*
Vydavatelství ČVUT. Praha 2005 ISBN 80-01-03097-0
- [36] Katedra Jaderných Reaktorů FJFI při ČVUT:
[Citace 4.07.2021] Dostupné z: <<https://katedra-reaktoru.cz/cz/>>

- [37] ŠTEFÁNIK M. et al.: *Neutron activation analysis of Tibetan traditional medicinal pills at the VR-1 training reactor.*
Radiation Physics and Chemistry, vol. 160, 2019. (str. 96-99)
- [38] ŠTEFÁNIK M. et al.: *Investigation of mammoth remains using the neutron activation analysis at the Training Reactor VR-1*
[Citace 12.05.2021] Radiation Physics and Chemistry, 2020. (109292)
- [39] CHU S.Y.F., EKSTRÖM L.P., FIRESTONE R.B.: *Nuclear Data Search*
[Citace 12.06.2021] Dostupné z:
<<http://nucleardata.nuclear.lu.se/toi/index.asp>>
- [40] E.A. EISSA, N.B. ROFADL, A.S. ABDEL-HALEEM, W.H. EL-ABBADY, A.M. HASSAN: *Elemental Analysis of Soil and Plant Samples at Elmanzala Lake by Neutron Activation Analysis Technique*
[Citace 12.06.2021] Dostupné z:
<https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/28/029/28029290.pdf>
- [41] Dean Ripple, Anatoly Pokhodun, Peter Steur, Gregory Strouse and Osamu Tamura: *Recommended List of Common Impurities for Metallic Fixed-point Materials of the ITS-90*
- [42] Jiří Vandas: *KATALOG MINCÍ*
[Citace 12.06.2021] Dostupné z:
<<http://www.mince.cz/cs/katalog-minci/modul/zobrazeni/soubor/206>>
- [43] Classical Numismatic Group, LLC: *Greek and Roman Coins*
[Citace 29.06.2021] Dostupné z:
<<http://www.cngcoins.com/Greek+and+Roman+Coins.aspx>>