Ph. D. ÉRTEKEZÉS TÉZISEI

Szentmiklósi László

IDŐFÜGGŐ FOLYAMATOK ALKALMAZÁSA A PROMPT-γ AKTIVÁCIÓS ANALÍZISBEN

Témavezető:
Dr. Révay Zsolt
MTA Izotópkutató Intézet

Egyetemi konzulens:
Dr. Nagyné Dr. László Krisztina
BME Vegyészmérnöki Kar

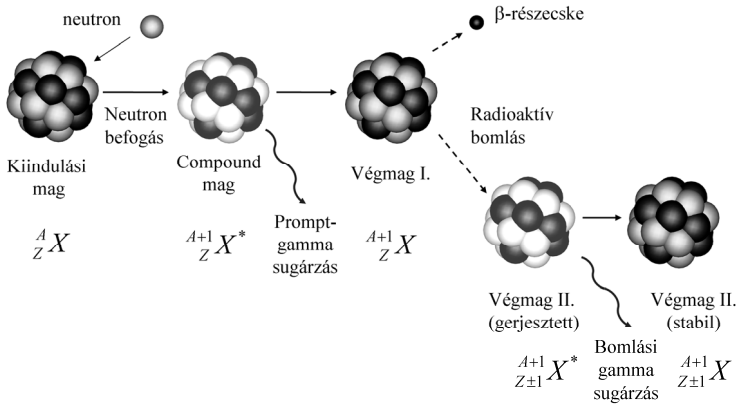
MTA Izotópkutató Intézet

Budapest, 2006.

BEVEZETÉS

A prompt-gamma aktivációs analízis (PGAA, PGNAA) egy nukleáris analitikai módszer, amely elemi és izotóp-összetétel roncsolásmentes meghatározására alkalmas. A mintát neutronokkal sugározzuk be, és az (n,γ)-reakcióban keletkező gamma-sugárzást detektáljuk. A folyamat minden a gyakorlatban előforduló nuklidon végbemegy, így a PGAA-val panoráma analízis végezhető. A „hagyományos" neutronaktivációs analízissel (NAA) ellentétben itt a besugárzás és a számlálás egy időben történik. A spektrumbéli csúcsok energiája és intenzitása az atommag szerkezetétől függ, a kémiai környezettől legtöbbször nem, így az elemzés eredménye független a mátrixhatásoktól. Mind a neutronok, mind a keletkező gamma-fotonok vastagabb rétegeken is áthatolnak, azaz sok más műszeres elemanalitikai módszerrel ellentétben, térfogati átlagösszetételt kapunk. A kiértékelés minden lépése statisztikailag leírható, ezért az eredmények bizonytalansága már egy mérésből is megbízhatóan becsülhető.

A prompt-gamma fotonok keletkezése pillanatszerű, intenzitásuk arányos a mindenkori fluxussal. A neutronbefogást követő másodlagos folyamatok (pl. radioaktív bomlás) és az ebből származó analitikai jelek azonban jellegzetes időfüggést mutatnak. Ezek szintén alkalmasak mennyiségi analízisre, sőt, esetenként kedvezőbb szelektivitást és alacsonyabb kimutatási határokat kínálnak.



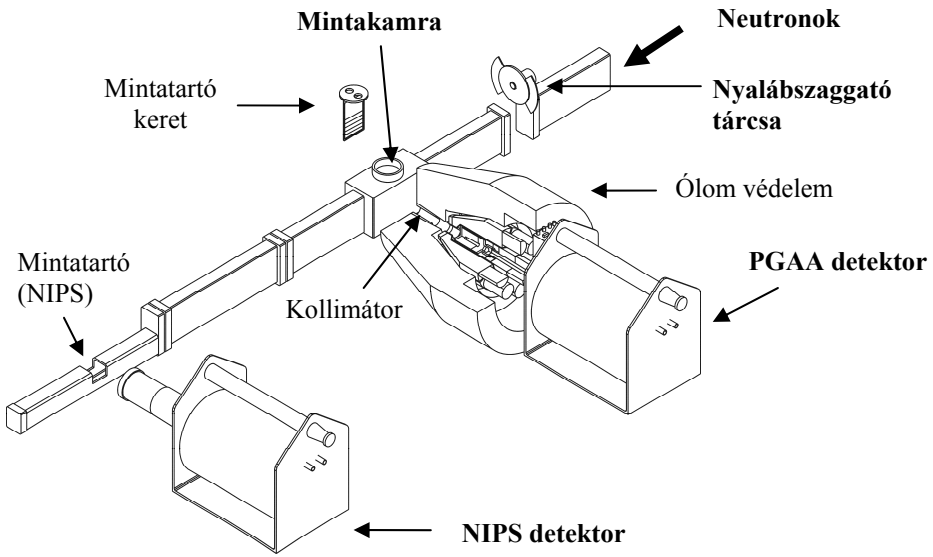
Az analitikai jel keletkezése a PGAA-ban

A neutronbefogás hatására töltött részecskét is bocsáthat ki az atommag: A bór esetében a neutronbefogást követően nagy sebességű α-részecske és gerjesztett ^{7}Li keletkezik [^{10}B(n,αγ)^{7}Li* reakció]. A fellépő Doppler-effektus miatt a ^{7}Li* csúcsa a spektrumban kiszélesedik. A csúcs alakját a közeg fékezőereje is befolyásolja, mert a ^{7}Li* fékeződése és a nívó életideje összemérhető. A folyamat nagy hatáskeresztmetszete a PGAA-t alkalmassá teszi a más analitikai eljárásokkal nehezen mérhető bór elemzésére.

Munkám során megvizsgáltam néhány folyamatot a PGAA-ban, ahol az idő fontos szerepet játszik, és kidolgoztam ezek spektroszkópiai alkalmazását. A jelenségek időskálája ps-tól több napig terjedt, így igen különböző technikákkal dolgoztam. Az időfüggés tanulmányozásához a laboratóriumunkban rutinszerűen használt metodikát ki kellett egészíteni vagy helyettesíteni kellett újakkal.

KÍSÉRLETI MÓDSZEREK

A hazai PGAA laboratórium 1995 óta működik a Budapesti Kutatóreaktor mellett. A hidegneutron-forrásból a nyaláb nagy reflektivitású neutronvezetőn jut el a mérőhelyre. Itt két detektorrendszer működik. Az egyik egy Compton-elnyomásos spektrométer, a központi nagytisztaságú germánium detektort szcintillátor és vastag ólomvédelem veszi körül. Ezt a műszert használjuk a rutin analízisben. A másik mérőhely változtatható elrendezésű, egy vagy több detektorral.



A budapesti PGAA és NIPS mérőhely rajza

A mintapozícióban a neutronfluxus kb. 3×10^7 $cm^{-2}s^{-1}$. Az elemzéshez kb. 0,5–2 gramm minta szükséges, amely lehet szilárd vagy folyadék. A mérési idő összetételtől az függően néhány órától 1–2 napig terjed. A jelfeldolgozást összetett analóg elektronika végzi. A spektrumokat a Hypermet-PC csúcsillesztő programmal értékeljük ki. A csúcsterületekből a koncentrációkat egy Excel-makró segítségével kapjuk.

A kimutatási határok elemről elemre nagyságrendeket változnak. A legérzékenyebben mérhetőket (pl. B, Cd, Hg, Sm, Gd) berendezésünkkel 0,01 ppm-szinten, míg a kis hatáskeresztmetszetűeket (pl. Be, C, O) csak főkomponensként határozhatjuk meg.

TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

1. Megvizsgáltam a digitális méréstechnika teljesítőképességét a PGAA körülményei között.

A műszergyártó cégek a közelmúltban vezették be a piacra a digitális spektrumanalizátorokat. Az eddigi analóg mérőláncokkal szemben ezekben az előerősítőt elhagyó feszültségjelet digitalizálják, és a jelformálást numerikusan hajtják végre. Ennek számos előnye van, amelyeket igyekeztem hasznosítani munkámban.

Irodalmi adatok híján először meg kellett ismernünk a berendezések viselkedését a PGAA jellemző beállításai mellett, amely a legtöbb más alkalmazásnál szigorúbb követelményeket támaszt a mérőrendszerrel szemben. A Canberra gyártmányú Inspector 2000, DSA-2000, DSP-2060 és a XIA cég Polaris modelljét vizsgáltam. Egy felbontásra

és egy átvitelre optimált mérési sorozat készült. Az eredményeket összehasonlítottam a rutin analízisnél használt analóg rendszeren mértekkel.

Tanulmányoztam az energiafelbontást különböző beállítások és beütésszámok mellett, illetve teszteltem a készülékek stabilitását és zajérzékenységét. Megállapítottam, hogy a digitális spektrométerek energiafelbontása a PGAA-tartományban nem érte el az analóg rendszerünkét, és az erősítés csökkenésével készülékenként különböző mértékben, lineárisan romlott (C1). A XIA Polaris és a DSP-2060 készülékeket találtam ezeken a kísérletekben a legjobbaknak.

A felbontásra optimált esetekben a csúcsok félértékszélessége a terhelés hatására csak kevéssé romlott a XIA Polaris esetén, Canberra műszereknél azonban elérte az 1 keV-et. A csúcsalak torzulása mindvégig lényegesen kisebb volt, mint az analóg rendszerünknél. Az új műszerekkel, nagyobb terhelhetőségüknek köszönhetően, nagyobb aktivitású minták is elemezhetők, így a mintaszám növelhető. A pontosabb holtidő-korrekciónak köszönhetően abszolút mérésekre is lehetőség nyílik.

A hosszú adatgyűjtésnél az erősítés kismértékben ingadozott, a külső hőmérsékletváltozásnak megfelelően napi periodicitást mutatva. A csúcspozíciók változása csak kb. 20 ppm, amely a vártnál sokkal kisebb volt, ami a mindennapos spektroszkópiában elhanyagolható. A műszerek a vártnál érzékenyebbeknek bizonyultak a külső zajokkal szemben.

A digitális jelfeldolgozás számos, igen komoly elvi előnyét a berendezések már jelenleg is tartalmazzák (megnövelt flexibilitás, idő és hőmérséklet stabilitás, szabályosabb csúcsalak, számítógép-vezérlés). Néhány, a PGAA alkalmazást nehezítő probléma még megoldásra vár, elsősorban a berendezések energiafelbontása, kompatibilitása és zajérzékenysége terén.

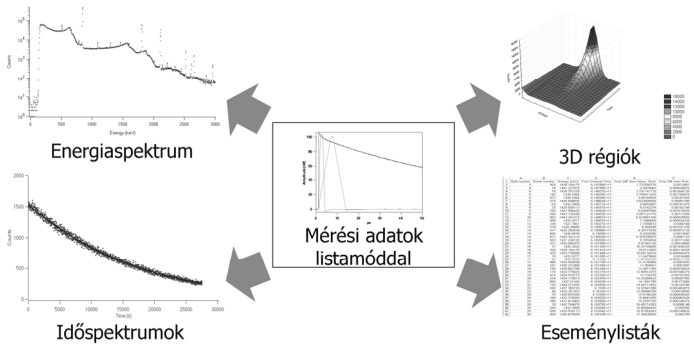
2. Kidolgoztam a listamódú adatgyűjtés és -feldolgozás módszereit. Megmutattam, hogy a listamód az adatok teljesebb körű feldolgozását teszi lehetővé.

A PGAA spektrumokban bizonyos csúcsinterferenciák feloldhatók, ha a szokásos energia-hisztogram mellett követjük a csúcsok idődinamikáját is. Erre az eddigi eszközök (pl. Multichannel Scaler, MCS) csak korlátozottan alkalmasak. Célunk az volt, hogy egy újszerű, az adatok teljesebb feldolgozását lehetővé tevő adatgyűjtési és -feldolgozási gyakorlatot dolgozzunk ki a digitális spektrométer ún. listamódja segítségével.

Rögzítjük minden esemény időpontját és energiáját, majd az adatokból off-line rekonstruáljuk a szükséges spektrumokat. Így minimálisra csökkentjük a mérés alatt végérvényesen elvesző információt és a legnagyobb flexibilitást biztosítjuk a kiértékeléskor. Ehhez elkészítettem a feldolgozást végző programot: ez a nyers adatokból előállítja az energiaspektrumot (max. 64k csatornában), a lecsengési görbét akár az összes csúcsra (ehhez eddig több spektrumot kellett felvenni), illetve régiónként az energia-idő-intenzitás mátrixokat a háromdimenziós illesztéshez. Eljárást dolgoztam ki a lecsengési görbék időfüggő háttérkorrekciójára (C4). Az energia és az időfüggés egyidejű figyelembe vételéhez többváltozós csúcs- és háttérfüggvényeket vezettem le (C6).

Az adatgyűjtés alatt a beütésszám nagyságrendeket változhat, ezért pontos holtidő-korrekció nélkül a görbék alakja és nagysága is torzulna. A Polaris listamódban nem becsli a holtidőt, ezért a korrekciót utólag, az adatfeldolgozás részeként kell elvégezni. Kísérleteink során több lehetőséget is megvizsgáltunk. A legkedvezőbbnek egy korrekciós függvény bizonyult,

amelyet a műszer működésének figyelembevételével állítottam fel, és kísérletileg ellenőriztem. (C3, C4)

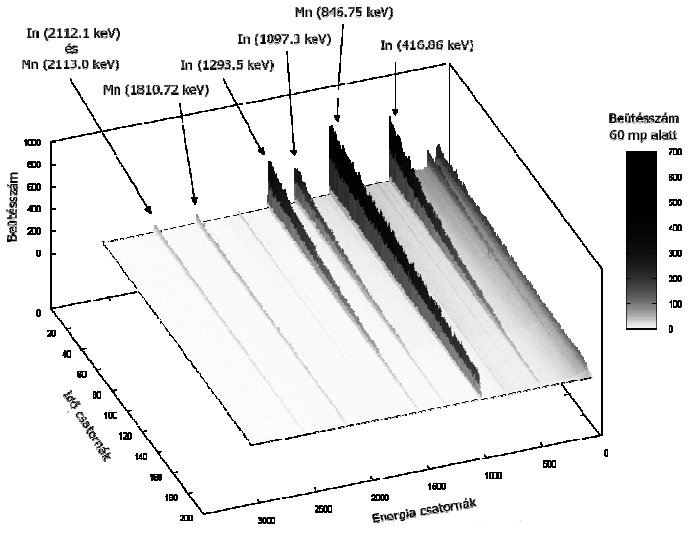


A listamódú adatfeldolgozás lehetőségei

Demonstrációs méréseket végeztem perces és órás felezési idejű nuklidokkal (^{28}Al, ^{52}V, ^{20}F, ^{128}I, ^{116m}In, ^{56}Mn, ^{64}Cu, ^{24}Na), amelyeken a listamód előnyösnek bizonyult. A lecsengési görbékből illesztéssel meghatároztam a felezési időket, amelyek jól egyeznek az irodalmi értékekkel (C4). Összehasonlítottam a lecsengési görbe módszer és a 3D illesztés pontosságát a hagyományos MCS technikával. Az új eljárásokkal 2–6-szor pontosabb felezési idő becslést kaptam, mint az MCS kiértékelést alkalmazva ugyanazokon az adatokon. A kétféle listamódú kiértékelés között a különbség legtöbbször nem éri el a 10 %-ot, ugyanakkor a 3D illesztés legtöbbször kissé pontosabb (C6). Az utóbbi különösen kis statisztikájú spektrumrészek illesztésénél volt sokkal előnyösebb.

Megmutattam, hogy az időfelbontás segítségével az energiaspektrumban átlapoló, de eltérő időfüggésű csúcsok kvantitatívan szétválaszthatók, így a szelektivitás javítható (C4, C6). Ezt egy In és Mn

tartalmú mintán mutattam meg. A két összetevő 2112,1 keV-es és 2113,0 keV-es csúcsa csak az időfelbontás bevonásával illeszthető sikeresen.



Egy listamódú adatfájl 3D ábrázolása.

3. Összefüggéseket vezettem le a nyalábszaggatós PGAA-hoz.

A PGAA mérés alatt keletkező radionuklidok bomlási csúcsait szintén felhasználjuk mennyiségi analízisre. Azonban a prompt-spektrumban található sok csúcs és az ezzel összefüggő magasabb alapvonal rontja a csúcsterület-meghatározás pontosságát és növeli a kimutatási határukat. Ezért előnyös a bomlási γ-fotonok elkülönítése időfüggésük alapján, amit a nyalábszaggató tesz lehetővé. Az aktivációs fázisban, amikor a nyaláb nyitva van, a szokásos prompt-gamma spektrumot mérhetjük, míg

a zárt fázisban csak a bomlási γ-sugárzást detektáljuk jelentősen alacsonyabb háttéren.

A ciklikus aktivációs analízis képleteiből egyszerűsített összefüggéseket vezettem le a spektrumokban mért csúcsterületek és az anyagmennyiség között a szaggatott nyalábos PGAA-ra. Kiszámítottam a nyalábaktivációs faktort a komplex aktiválás-elágazó bomlás esetére (IV. típusú nuklidok) (C8, C9).

4. Nyalábszaggatós PGAA-val megmértem 16 rövid felezési idejű radionuklid bomlási σ_γ és k_0-értékeit. Meghatároztam azon elemek körét, ahol a nyalábszaggatós technikával a kimutatási határok a PGAA-hoz képest csökkenthetők.

A közelmúltban egy továbbfejlesztett nyalábszaggató rendszert helyeztünk üzembe. Összeállítottam a mérőrendszert, amellyel két spektrumot gyűjtünk felváltva, a nyitott és zárt fázisokban külön-külön (C8).

Parciális gamma-keltési hatáskeresztmetszeteket (σ_γ) és az ebből származtatható ún. k_0 faktorokat határoztam meg 16 radionuklidra ezzel a technikával, sztöchiometrikus vegyületeket és belső standardizálást használva (C9). Így a mérendő csúcs σ_γ vagy k_0-értékét közvetlen összehasonlításból kaptam egy ismert hatáskeresztmetszetű, ismert mennyiségű komparátor elem jó statisztikájú csúcsával. Erre a hidrogén 2223-keV-es, a klór 1951-keV-es, a nitrogén 1884-keV-es, a szén 4945-keV-es és a kén 841-keV-es csúcsa volt a legalkalmasabb.

A mérésekhez 1–3 g tömegű por mintákat vagy 1–2 ml-nyi oldatokat készítettem. A neutronnyalábot egy kollimátorral leszűkítettem, hogy a holtidőt alacsonyan tartsam, és a forrás közel pontszerű legyen.

Amikor csak lehetett, a mintakamrát vákuum alá helyeztem, így a háttér tovább csökkent.

A kísérletekben a legintenzívebb vonalak σ_γ és k_0-adatait 1,5 – 2 % pontossággal meg tudtam határozni. A kisebb csúcsokra nagyobb hiba adódott, kb. 3 – 6 %. A mért adatok jól egyeznek az irodalmi értékekkel, a normalizált eltérések (χ) a ±2 sávba esnek (C9). A ^{24}Na, az ^{28}Al és a ^{128}I esetében eltérést találtunk a k_0-NAA adatbázisban ajánlott értékekhez képest, azonban más források alátámasztják eredményeinket. Hibaanalízist (*uncertainty budget*) is végeztem az ISO ajánlásai alapján.

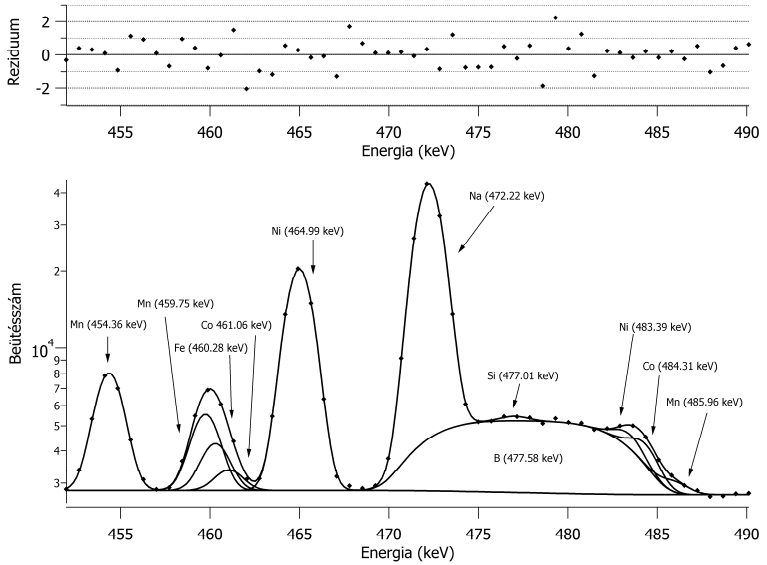
Azonosítottam azon elemeket, ahol a nyalábszaggatós technikával a kimutatási határ a rutin analízisben ténylegesen csökkenthető. Ezek: F, Na, Al, Sc, V, Mn, Se, Br, Rb, Ag, In, I, Hf, Er, Yb. További kb. 20 nuklid esetében a bomlási csúcsok viszonylag gyengék, csak kedvezőtlen mátrix jelenlétében válik előnyösebbé. Egy képlet segítségével jellemeztem a jel/háttér viszonyt a nyalábszaggatós- és a szokásos PGAA esetén.

5. Kidolgoztam és kísérletekkel ellenőriztem egy módszert a Doppler-kiszélesedett bórcsúcs és az azzal interferáló csúcsok illesztésére.

A bór kiszélesedett csúcsát és az ezzel interferenciában lévő vonalakat a többi spektrumrégiótól eltérően kell kiértékelni. Az irodalomban két eljárás található: az ún. referenciacsúcs módszer, ahol az interferáló elem egyik másik csúcsából a relatív intenzitások alapján korrigálunk, illetve a csúcsillesztés szemiempirikus függvényekkel. Ez utóbbiak egyikével sem sikerült megfelelően leírni a bórcsúcsot, ezért továbbfejlesztettem azokat. Pontosabb készülékfüggvényt, módosított háttéralakot használtam és

figyelembe vettem az energiafüggő hatásfokot. Elkészítettem egy programot, amellyel az illesztés hatékonyan elvégezhető.

Először modell mintákon és különböző csúcsalakú mérőrendszereken validáltam az eljárást. Az eredményeket a bór–nátrium-interferencia példáján összehasonlítottam a referenciacsúcs módszerrel, amellyel statisztikailag jó egyezést kaptam. Számos mintán tanulmányoztam a csúcsalak mátrixfüggését. A modellt sikerrel alkalmaztam geológiai és dozimetriai minták vizsgálatában (C5, C7).



A Dhrumsala meteorit PGAA spektrumának részlete

ALKALMAZÁSI LEHETŐSÉGEK

A munkám eredményeit fokozatosan be kívánjuk építeni laboratóriumunk analitikai gyakorlatába, javítva ezzel az eredmények pontosságát.

Egy ipari megbízásra végzett elemzésben csökkenteni tudtuk a a Th kimutatási határát bomlási csúcsok segítségével. A prompt-mérést követően spektrumokat vettem fel a késő-gamma sugárzásról, és csak a kettő kombinációjából sikerült minden összetevőt meghatározni.

A listamód előnyei reményeink szerint nem korlátozódnak a PGAA-ra. Bármilyen, időben változó γ-sugárzás mérésére az itt kidolgozott elvek használhatók (pl. short-time NAA). Hasonlóan jól alkalmazható lehet objektumok scannelésénél (γ-imaging, orvosi diagnosztika), ahol a pozíció és az idő között egyértelmű kapcsolat van. Néhány gyakorlati problémát azonban még át kell hidalni, hogy ez a módszer nagyobb beütésszám-tartományban és gyorsabb idődinamikájú folyamatok követésére is alkalmassá váljon.

A nyalábszaggatós technika, amellett hogy a rutin analízist segíti, fontos metodikai kapocs lehet a PGAA és a reaktor-NAA között. Ugyanazokat a mennyiségeket eltérő módon határozzuk meg, így az eredmények összehasonlítása segíthet az esetleges hibaforrások felderítésében és a nukleáris adatok harmonizációjában.

PUBLIKÁCIÓK JEGYZÉKE

A dolgozat alapját képező publikációk:

C1. **L. Szentmiklósi**, T. Belgya , Zs. Révay, G.L. Molnár: Digital signal processing in prompt-gamma activation analysis, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **264** (1) (2005) 229-234

C2. Zs. Révay, T. Belgya, **L. Szentmiklósi**, G.L. Molnár: Prompt gamma activation analysis using a chopped neutron beam, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **264** (2) (2005) 277-281

C3. G. L. Molnár**,** Zs. Révay, **L. Szentmiklósi**: New perspectives for very short-lived neutron activation analysis, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **262** (1) (2004) 157-163

C4. **L. Szentmiklósi**, T. Belgya, G.L. Molnár, Zs. Révay: Time resolved gamma-ray spectrometry. (*J. Radioanal. Nucl. Chem.* **270** (2), in press)

C5. **L. Szentmiklósi**, K. Gméling, Zs. Révay: Fitting the boron peak and resolving interferences in the 450-490 keV region of PGAA spectra. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **270** (2), in press)

C6. **L. Szentmiklósi**, Zs. Révay, G.L. Molnár: Three-dimensional data processing for the time resolved gamma-ray spectrometry, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **265** (2) (2005) 213-219.

C7. **L. Szentmiklósi**, Zs. Révay, R. Chobola, P. Mell, S. Szakács, I. Kása: Characterization of $CaSO_4$-based dosimeter materials with PGAA and thermoluminescent methods, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **267** (2) (2006) 415-420

C8. **L. Szentmiklósi**, Zs. Révay, T. Belgya: An improved beam chopper setup at the Budapest PGNAA facility (beküldve, *Nucl. Instr. Meth. B* – IRRMA-6 conference proceedings)

C9. **L. Szentmiklósi**, Zs. Révay, T. Belgya: Measurement of partial gamma-ray production cross-sections and k_0-factors for short-lived nuclides with chopped-beam PGAA, (in press, *Nucl. Instr. Meth. A* – 4th k_0-Users Workshop Proceedings)

Saját előadások:

E1. Digitális méréstechnika a prompt-γ aktivációs analízisben: Őszi Radiokémiai Napok (Gyula, 2002. október 16–18.)

E2. Prompt-γ aktivációs analízis hideg neutronokkal: MKE – Kémiai Előadói Napok (Szeged, 2002. október 28 – november 1.)

E3. First experiences with digital signal processing in Prompt-gamma activation analysis: IAEA Meeting on applications of PGAA (Budapest, 2002. december 5.)

E4. Digital signal processing in Prompt-gamma activation analysis, Methods and Applications of Radioanalytical Chemistry (MARC) 6, Kailua-Kona, USA, 2003. április 7-11.

E5. Digitális méréstechnika a prompt-γ aktivációs analízisben, MTA KK Tudományos Napok, 2003. május 28–29.

E6. Időfelbontásos gamma-spektrometria az aktivációs analízisben: Őszi Radiokémiai Napok (Balatonföldvár, 2003. október 8–11.)

E7. Időfelbontásos gamma-spektrometria, BME Vegyészmérnöki Kar, 1. Doktoráns konferencia, 2003. november 26.

E8. The time resolved gamma-ray spectrometry in the activation analysis, Modern Trends in Activation Analysis (MTAA) 11, Guildford, UK, 2004. június 20–25.

E9. A bór csúcsalak vizsgálata és csúcsinterferenciák feloldása a PGAA spektrumok 450–490 keV-es tartományában, Őszi Radiokémiai Napok (Eger, 2004. október 13–15.)

E10. A bór csúcsalak vizsgálata és csúcsinterferenciák feloldása a PGAA spektrumok 450–490 keV-es tartományában, BME Vegyészmérnöki Kar, 2. Doktoráns konferencia, 2004. november 24.

E11. Investigation of short-lived nuclides with chopped-beam PGAA, 4th International k_0-Users Workshop, Madeira, Portugália, 2005. szeptember 11–14.

E12. A besugárzás során keletkező radionuklidok vizsgálata nyalábszaggatós PGAA módszerrel, Őszi Radiokémiai Napok, 2005. október 12–14, Mátraháza

Poszterek:

P1. T. Belgya, Zs. Révay, **L. Szentmiklósi**, M. Lakatos: The application of a digital spectrometer in PGAA (International Topical Meeting on Industrial Radiation and Radioisotope Measurement Applications (IRRMA) 5, 2002. június 9–14., Bologna, Olaszország)

P2. **L. Szentmiklósi**, K. Gméling, Zs. Révay: Fitting the boron peak and resolving interferences in the 450-490 keV region of PGAA spectra. (Modern Trends in Activation Analysis (MTAA) 11, Guildford, UK, 2004. június 20–25.)

P3. K. Gméling, Zs. Kasztovszky, **L. Szentmiklósi**, Zs. Révay, Sz. Harangi: Geological use of prompt-gamma activation analysis: importance of the boron concentration in volcanic rocks from the Eastern- and Western-Pannonian volcanic fields. (Modern Trends in Activation Analysis (MTAA) 11, Guildford, UK, 2004. június 20–25.)