

ÚSTAV JADERNÉ FYZIKY ČSAV

ZP ČVTS při ÚJF ČSAV

Čs. spektroskopická společnost při ČSAV -

Odborná skupina instrumentálních

radioanalytických metod

Sbornik referátů ze semináře

**MOŽNOSTI INSTRUMENTÁLNÍ AKTIVAČNÍ
ANALÝZY V ODDĚLENÍ JADERNÉ SPEKTROSKOPIE ÚJF ČSAV**

Řež, listopad 1974

MOŽNOSTI INSTRUMENTÁLNÍ

AKTIVAČNÍ ANALÝZY

v oddělení jaderné spektroskopie
(Ústav jaderné fyziky ČSAV, Řež)

Antonín Maška

Jaroslav Frána

Obsah

Seznam obrázků	3
Seznam tabulek	4
I. Experimentální podmínky	5
Experimentální vybavení OLS	5
Podmínky na podmínky experimentu	7
II. Příprava, označení a měření vzorků	15
Příprava standardů a monitorů	15
Příprava vzorků	17
Označení	21
Měření aktivovaných vzorků	25
III. Použití výpočetní techniky a automatizace	27
Návržnost prací a návržení programů v OLS	28
Popis jednotlivých programů	29
IV. Analyzované materiály a možnosti ne- struktivního stanovení prvků	35

Seznam obrázků

Obr. 1.	Restava počítače Hewlett-Packard 21160, používaná při zpracování výsledků aktiv. analýz	8
Obr. 2.a	Schematický průřez koaxiálním detektorem	9
b	rozdílnost křivek relativní účinnosti detek- toru při malé a velké vzdálenosti zdroje od detektoru	
Obr. 3.	Korekční faktory na geometrii pro energie 122 keV a 662 keV	10
Obr. 4.	Efekt vzdálenosti zdroje od osy	11
a	zdroj na víčku kryostatu, energie 122 keV a 662 keV	
b	zdroj ve vzdálenosti 1 cm, 662 keV	
c	rel. účinnost v rovině víčka	
Obr. 5.a,b	Časová závislost intensity monitorů během dvou serií měření (2a monitory)	24
c	rozložení toku neutronů podél ozařovacího pouzdra ve dvou dlouhodobých ozářeních v TK14	
Obr. 6.	Přehled používaných programů	30
Obr. 7.	Schéma programu DAS	31
Obr. 8.	Ukázka zobrazení části spektra programem DAS	32
Obr. 9.	Schéma programu INCF4	35
Obr. 10.	Ukázka výsledků programu INCF4	36
Obr. 11.	Ukázka části katalogu standardů	39
Obr. 12.	Schéma programu DLAS	40
Obr. 13.	Schéma programu DLAK	43
Obr. 14.	Ukázka tisku výsledků programu DLAK	44

Seznam tabulek

1. Naváděky prvků v používaných standardech	18
2. Vlastnosti obalových materiálů	19
3. Optimální doby pro stanovení prvků v nerozděleném vzorku	26
4. Přehled prvků stanovovaných v IAA	48
5. hranice stanovitelnosti v krátké aktivaci	49
6.-10. Příklady hranic stanovitelnosti a skutečné obsahy prvků v různých vzorcích (dlouhá aktivace)	50-54

I. Experimentální podmínky.

Aktivační analýzy lze vzhledem k vytčenému cíli provádět několika způsoby a tomu přizpůsobit maximální využití chemických nebo fyzikálních prostředků. Jde-li o maximální citlivost stanovení nějakého prvku, pak je zpravidla nutná co nejdokonalejší chemická separace, aby bylo možné použít sice velmi účinnou, avšak neselektivní detekci elektronů z radioaktivních rozpadů. Naopak, chceme-li určit co největší množství prvků současně, udělat to poměrně rychle a bez narušení vzorku, je nutné využít maxima z metod spektroskopie záření gama a výpočetní techniky. Tímto druhým směrem se ubírají práce v oddělení jaderné spektroskopie ÚJF vzhledem k jeho celkovému zaměření, personálnímu i materiálnímu vybavení.

K úspěšnému řešení úkolů musí být splněny některé podmínky materiálního zabezpečení. Jsou to hlavně ozařovací možnosti, vybavení kvalitními detektory jaderného záření, kvalitní elektronická aparatura detekčně-registračního řetězce a výpočetní technika.

I-1) Experimentální vybavení OJS

a) Ozařovací možnosti. V Řeži jsou dostupné reaktor (zařízení ÚJV ČSKAE) a cyklotron U-120 (zařízení ÚJF ČSAV). Možnosti ozařování na cyklotrony bylo zatím využito minimálně vzhledem k špatně definovaným podmínkám ozařování. Významnější výjimkou bylo stanovení kyslíku v křemíku /1/.

Pro ozařování v reaktoru je možné využít založení pouzder se zkoumanými materiály a standardy do ozařovacích kanálů aktivní zóny nebo tepelné kolony, nebo ozařovat krátkodobě

pomocí pneumatické pošty, vedené z oddělení do aktivní zóny.

Ozařování v aktivní zóně (neutron. tok $\times 10^{13} \text{ n s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$) je používáno pouze v menším množství případů, poněvadž je nutné použít náročnější obalové techniky vzhledem k nebezpečí radiačního a tepelného poškození. V tepelné koloně jsou toky o řád nižší. Pomocí pneumatické pošty je možné ozařovat vzorky v polyethylenových pouzdrech podle režimu reaktoru maximálně po dobu 15 až 30 minut. Doba transportu pneumatickou poštou zpět do laboratoře je přibliž. 0,5 min., spolu s manipulační dobou s ozářeným materiálem je tím omezen počátek měření vzorků zhruba na 1 minutu po skončení ozáření.

b) Detektory. OJS je vybaveno Ge(Li) detektory, vesměs vyrobenými v Řeži. Pokud jde o koaxiální detektory, jsou vyhovující svým rozlišením, méně vyhovující svým nedefinovaným tvarem a většinou i příliš silnou mrtvou povrchovou vrstvou, způsobující ztrátu účinnosti při nízkých energiích záření gama. Bezokénkový planární detektor o citlivém objemu $\sim 0,5 \text{ cm}^3$ nemá dostačující rozlišení pro mnohokomponentní rentgenfluorescenční analýzu (1,25 keV/122 keV).

Pro účely aktivačních analýz je standardně používán koaxiální detektor s výrobcem udávaným aktivním objemem 30 cm^3 (včetně mrtvé vrstvy). S tímto detektorem je při malém zatížení dosahováno rozlišení 1,4 keV/122 keV a 2,4 keV/1332 keV. Pro tento detektor jsou dobře změřeny závislosti celkové účinnosti na některých podmínkách měření (viz I-2).

c) Zesilovací řetězec. K zesílení signálu detektoru je používán předzesilovač Ortec 120-3F a lineární zesilovač Ortec 452. Použití dobrých vlastností těchto zařízení je limitováno zastaralostí následujícího článku.

d) Amplitudově-číslicový konvertor a paměť analyzátoru. K měření jsou doposud používány konvertor CA 13B a paměť PM 96B z původní 4096 kanálové sestavy Intertechnique z šedesátých let. Přes vysokou spolehlivost (prakticky bezporuchový nepřetržitý provoz) nevyhovuje již především konvertor

současným parametrům detektorů a zesilovačů a plně je využívá. Tím je značně omezena zatížitelnost celé aparatury a v důsledku citlivost měření.

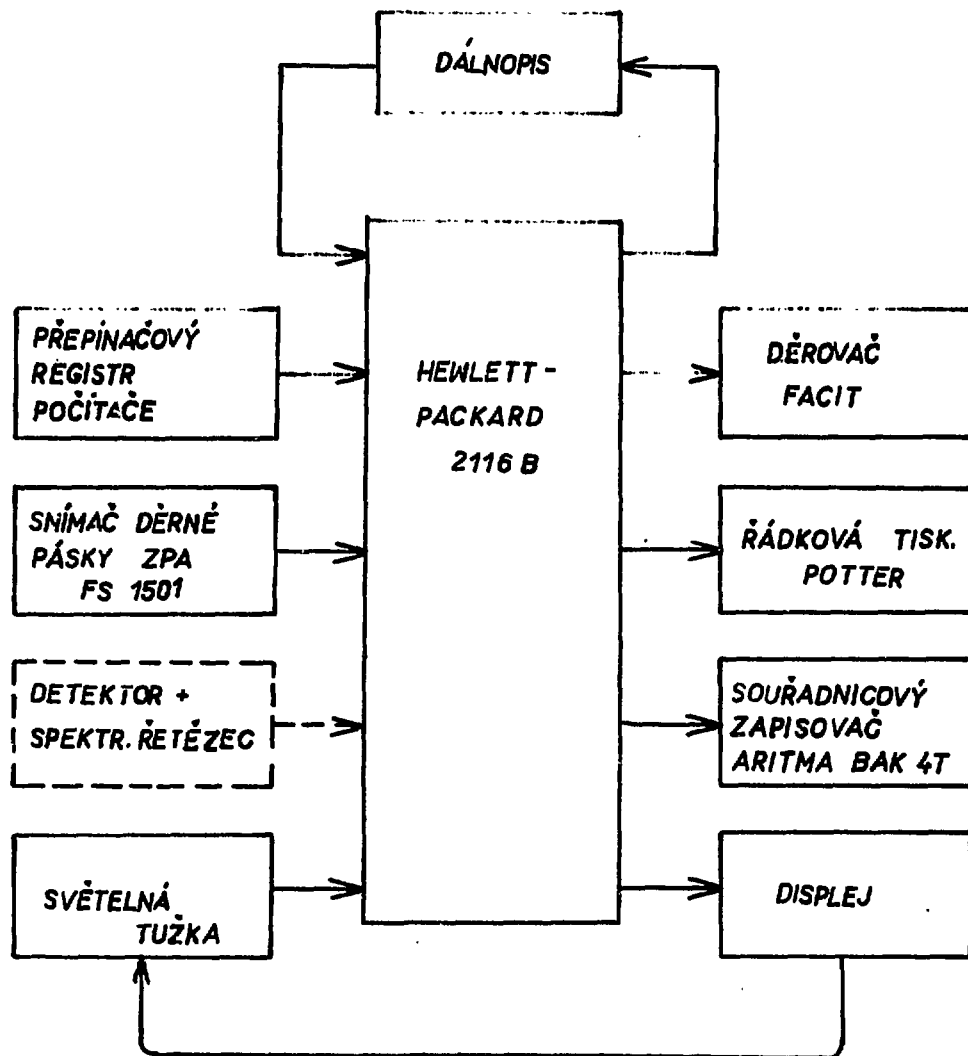
e) Zpracování výsledků. Oddělení je vybaveno malým řídicím počítačem Hewlett-Packard 2116B s pamětí 16k slov, na který bylo převedeno veškeré zpracování výsledků aktivačních analýz. Tento počítač je používán k řízení některých spektroskopických experimentů a také k vědecko-technickým výpočtům při studiu vzbuzených stavů jader. Vzhledem k rozsahu ostatních prací nepřichází v úvahu využití přímého napojení na detekční trakt s bezprostředním výstupem výsledků, i když toto napojení je vytvořeno. V sestavě periférií, využívaných při výpočtech pro aktivační analýzy, je obsažen alfanumerický displej se světelnou tužkou (výrobek oddělení elektronického vývoje ÚJF), dálnopis (10 zn./s), děrovač Facit (150 zn./s), snímač děrné pásky ZPA FS1501 (1500 zn./s), řádková tiskárna Potter (2 ř./s - po 132 znacích) a souřadnicový zapisovač Aritma BAK 4T (viz obr. 1).

I-2) Korekce na podmínky experimentu.

a) Vzdálenost mezi zdrojem a detektorem má vliv nejen na změnu prostorového úhlu zdroj-detektor a tím změnu celkové detekční účinnosti, nýbrž i na změnu poměru účinnosti detekce nízkých a vysokých energií v různých geometriích. To je způsobeno tím, že záření gama o nízkých energiích (~100 keV) je absorbováno převážně již v tenké povrchové vrstvě citlivého objemu detektoru, kdežto vyšší energie mnohem rovnoměrněji v celém objemu. Tak při malé vzdálenosti zdroj-detektor je efektivní prostorový úhel ^{větší} pro nízké energie a ty jsou detekovány s vyšší relativní účinností než při větších vzdálenostech, i když tento efekt je částečně kompenzován existencí necitlivé povrchové vrstvy (viz obr. 2).

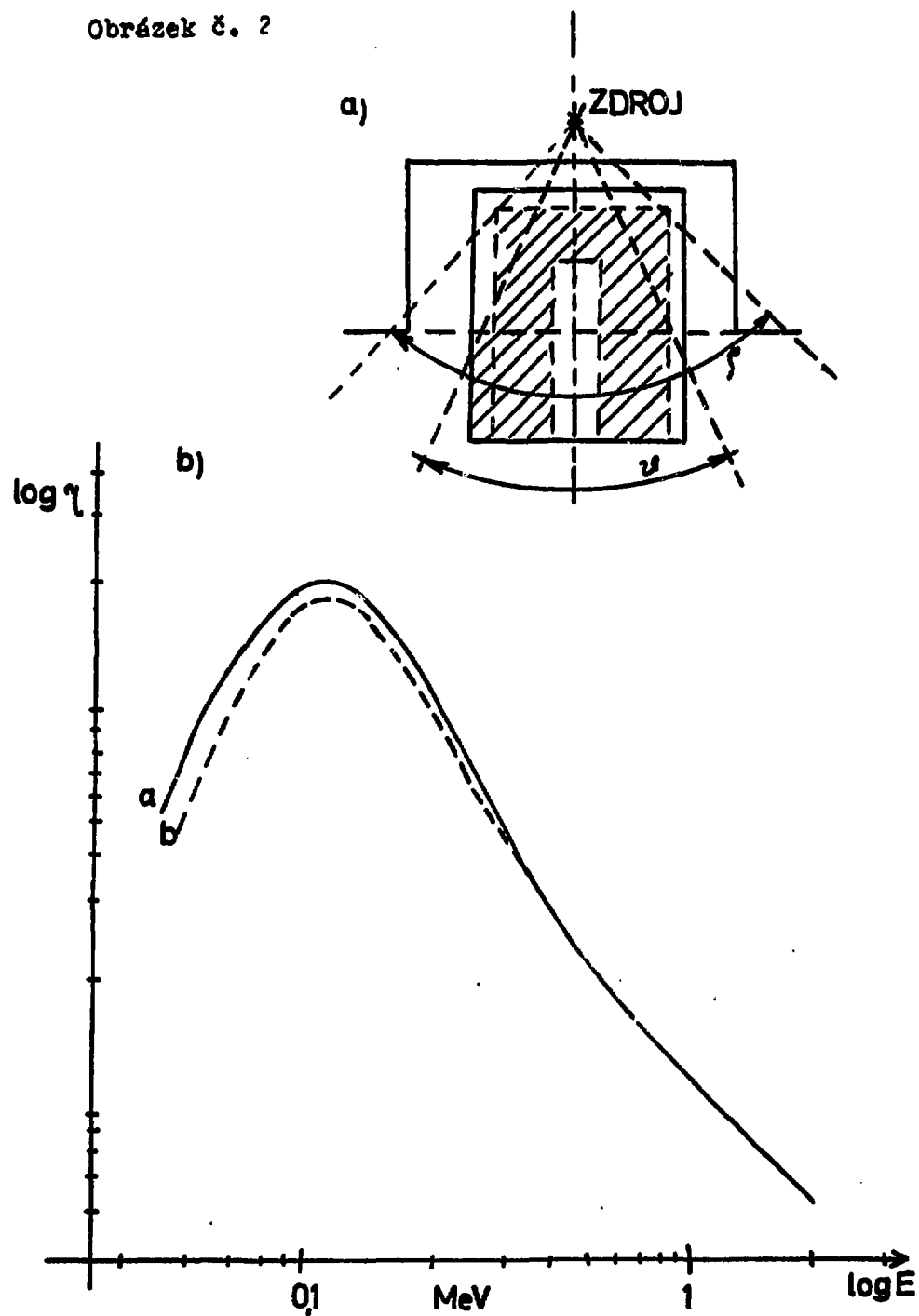
Závislost celkové účinnosti detekce na vzdálenosti v ose

Obrázek č. 1



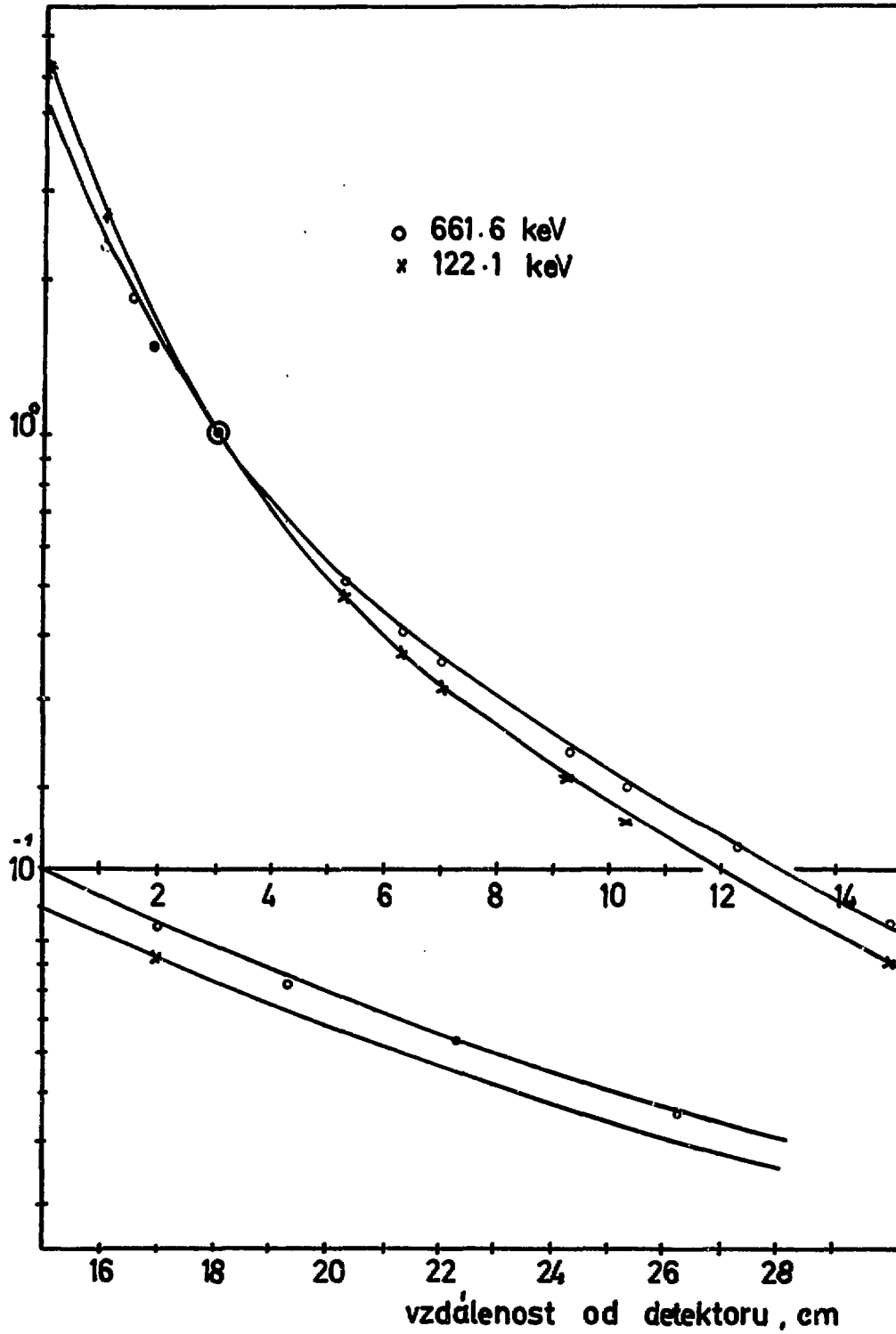
Čestava počítače Hewlett-Packard 2116B, používaná při zpracování výsledků aktiv. analýz.

Obrázek č. 2



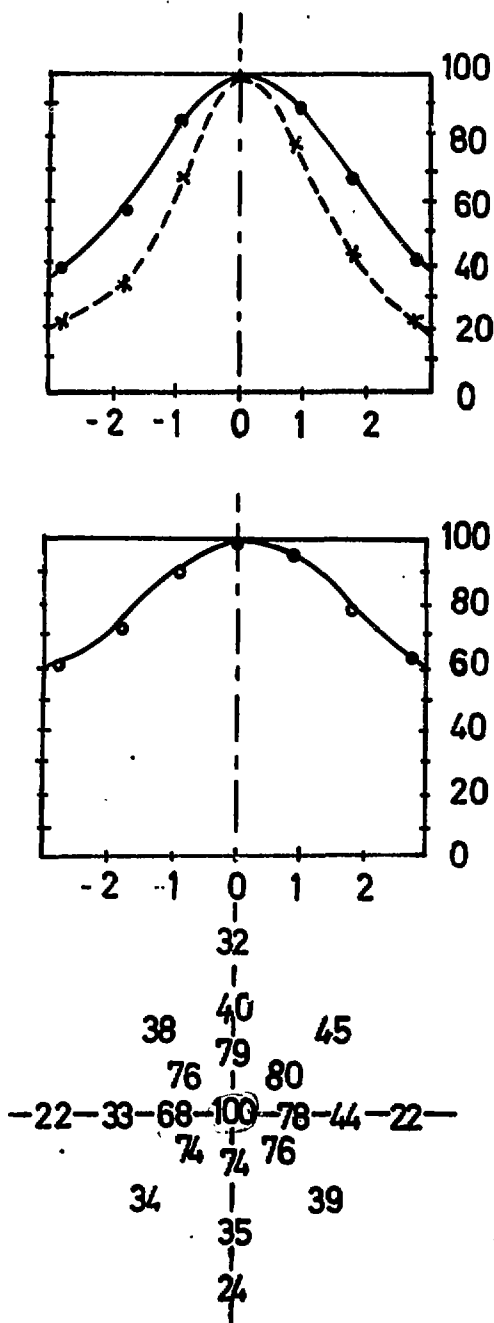
- a) schematický průřez koaxiálním detektorem
b) rozdílnost křivek relativní účinnosti detektoru při mal.
a velké vzdálenosti zdroje od detektoru

Obrázek č. 3



Korekční faktory na geometrii pro energie 122 keV a 562 keV

Obrázek č. 4



Efekt vzdálenosti zdroje od osy

- a) zdroj na víčku kryostatu, energie 122 keV a 662 keV
- b) zdroj ve vzdálenosti 1 cm, 662 keV
- c) účel. účinnost v rovině víčka

kryostatu byla u standardně užívaného detektoru 195/3 proměřována pro několik energií. Na obr. 3 jsou křivky získané pro energie 122 a 562 keV, nanormované tak, že detekční účinnost ve vzdálenosti 3 cm od víčka kryostatu je položena rovna 1. Pro běžné rutinní analýzy je korekční faktor brán jako střední hodnota mezi oběma křivkami a rozdíly pro různé energie jsou zanedbávány vzhledem k tomu, že většina měření standardů i vzorků je prováděna ze vzdáleností blízkých třem centimetrům. V krajních případech tím může být zanesena přibl. desetiprocentní chyba výsledné hodnoty obsahu.

b) Velikost a nehomogenita zdroje se mohou nepříznivě projevit hlavně při měřeních z malých vzdáleností, kdy části zdroje mimo osu detektoru jsou efektivně dále od "účinného středu" detektoru. Pokud osa účinného objemu detektoru nesouhlasí s osou kryostatu (na kterou je zpravidla orientováno uložení vzorku k měření), mohou být naměřeny odlišné výsledky i při pouhém natočení nehomogenního zdroje. Tyto efekty jsou dokumentovány na obr. 4. Je patrné, že při poloze přímo na povrchu kryostatu způsobí vychýlení zdroje o 1 cm přibližně 30procentní ztrátu zaznamenané intenzity čáry s energií 122 keV, zatím co pro vyšší energie není tento úbytek tak velký. Tento efekt je nutné brát v úvahu již při proměřování vzorků o průměru ~ 2 cm. Z obrázků je patrná i odchylka osy detektoru od osy kryostatu, která činí zhruba 2 - 3 mm.

c) Mrtvé doby konvertoru hlavně při měření obsahů prvků pomocí krátkodobých produktů (s poločasy rozpadů minuty až hodiny) jsou někdy značně vysoké. Bez neúnosné ztráty energetického rozlišení bylo možné aparaturu zatížit přibl. na 40% mrtvé doby. Mrtvá doba je měřena pomocí měřiče zabudovaného do konvertoru. Aby byly vzaty v úvahu i jiné ztráty, nartávající v elektronickém řetězci (na př. pileup efekt), byl měřič experimentálně okalibrován

zjišťováním úbytku naměřené intenzity čar neměnného zdroje při vzrůstu zátěže silnou aktivitou ^{60}Co .

Je-li mrtvá doba během měření přibližně konstantní, jsou naměřené intenzity vynásobeny korekčním faktorem k

$$k = \frac{1}{1 - \tau} \quad (1)$$

kde τ je průměrná mrtvá doba během měření. Při velké změně mrtvé doby je nutné brát ohled na její pokles. Obecně by bylo nutné vzít korekci tvaru

$$N = \int_{t_1}^{t_2} \frac{N(t)}{1 - \tau(t)} dt \quad (2)$$

Vzhledem k tomu, že přesný průběh mrtvé doby neznáme, je ve výpočtech použit přibližný vztah

$$N_{\text{exp}} = N_0 \sum_{i=t_1+\Delta}^{t_2-\Delta} \left[\tau(i) \int_{i-\Delta}^{i+\Delta} \exp(-\lambda t) dt \right] \quad (3)$$

kde i se mění o 2Δ a

$$\tau(i) = \sum_{j=1}^3 A_j \exp(-\lambda_j i) \quad (4)$$

je kombinace příspěvků mrtvé doby v čase i od nejvýrazněji zastoupených krátko- a déležijících aktivit ve spektru (na př. ^{28}Al - 2,3 min. a ^{54}Mn - 150 min.), s koeficienty A určenými z počátečních a koncových hodnot mrtvé doby. Ve vztazích (2 - 4) znamená N intenzitu, jaká by byla získána při registraci všech signálů detektoru, N_{exp} je skutečně zaznamenaná četnost, N_0 aktivita v čase $t=0$, λ rozpad. konst. odpovídající píku. Interval Δ je vzat tak malý, aby změna mrtvé doby v něm byla zanedbatelná.

d) Vliv pozadí. Pozadí měřicí místnosti jako příspěvek do spektra měřeného vzorku je většinou zanedbatelný, poněvadž přirozené radioaktivity prakticky neinterferují s používanými standardními energiemi. Snížení pozadí však může podstatně zvýšit citlivost hlavně při měření velmi malých nebo málo aktivních vzorků. Proto je používána krychlová komora se stěnami 5 cm Pb - 0,1 cm Sn - 1 cm Fe o vnitřním rozměru 20 cm ke stínění detektoru. Pík ^{40}K 1461 keV je zeslaben 24x, spojitě pozadí v oblasti energií 100-200 keV přibl. 40x (viz /2/).

II.

Příprava, ozařování a měření vzorků

Vedle přístrojového vybavení je nutné pro zabezpečení úspěšného průběhu nedestruktivní aktivační analýzy udělat řadu opatření při přípravě standardů, monitorů a vlastních vzorků.

Příprava standardů a monitorů.

Nejprve si musíme ujasnit, které prvky budeme sledovat a přesnost, kterou od analýzy očekáváme. Především z tohoto hlediska musí vycházet volba použité sloučeniny a forma aplikace ve standardu. Ta musí umožnit jednak oddělení definovaného množství sledovaného prvku, jeho fixaci ve formě použitelné k aktivaci a omezit přítomnost všech dalších prvků, s ohledem na vznik jiných radionuklidů při aktivaci na minimum. Z tohoto hlediska se většinou snažíme vyhnout příměsi prvků s vysokým účinným průřezem pro používaný druh aktivace se srovnatelně dlouhým nebo delším poločasem rozpadu. Jako příklad je zde možné pro standardy při krátkodobé aktivaci uvést chlor, sodík a podobné.

Dále je třeba zvolit vhodné množství sledovaného prvku v jednotlivém standardu. Zde je nutné uvážit jaká bude použita měřicí aparatura (možnost jejího zatížení), zdroj (hustota) částic použitých při aktivaci a předpokládaná doba vymírání. Výsledná aktivita vzorku by měla být přibližně taková, aby měřicí doba se pohybovala do 10 minut za použití takové geometrie měření, při které je výsledek co nejméně zatěžován dalšími vlivy jak bude dále uvedeno.

Po zvážení všech těchto otázek je možné přistoupit k vlastní přípravě standardů.

Pokud se jedná o množství látky větší jak 1 mg většinou se používá přímé navážení zvolené sloučeniny nebo kovu na dostatečně přesných analytických vahách. Při menších množstvích

se osvědčilo pipetování připraveného roztoku. V takovém případě je třeba při přípravě zásobního roztoku uvažovat o:

a) stabilitě připravovaného roztoku. Jeho nestálost nemusí být způsobena jen hydrolysou některých iontů v silně zředěném roztoku, ale může být též způsobena pomalou tvorbou nerozpustných sloučenin třeba karbonátového typu. Tomuto je možné z části předejít volbou vhodného prostředí (úpravou pH, přidavkem komplexotvorného nebo chelatačního činidla a.p.). Nejlépe je však nespoléhat se na takové zajištění a roztok přechovávat co nejkratší dobu.

b) sorbci na povrchu. Ta se projeví nejen při úschově roztoků, ale může změnit koncentraci roztoku během pipetování. Tu však radiochemik umí eliminovat. Dále je třeba zmenšit chyby, které mohou vzniknout nepřesným odměřením roztoku. Těmto chybám zabráníme jednak zúžením výtokového otvoru pipety a použitím přesného nasávacího a vypouštěcího systému.

Dalším zdrojem chyb mohou být ztráty vzniklé při vysoušení odměřeného množství roztoku. Ty ve většině případů potlačíme na minimum volbou vhodných sloučenin a sušením v bezprašném prostředí za nízké teploty.

Uzavření standardu do obalu vhodného pro ozařování je možné provést několika způsoby podle použitého způsobu aktivace. Podrobněji tyto otázky budou probrány při přípravě vzorků, ale zde jen uvedu nejčastěji používanou variantu, kterou je uzavření části filtračního papíru s odpařeným roztokem mezi polyethylenovou folii, jejichž okraje jsou spolu staveňy.

Pro vlastní ozařování je třeba připravené standardy vložit do dalšího nejlépe vodotěsného obalu, který se po aktivaci odstraní.

Velmi důležité je přesné označení a rozlišení různých standardů a monitorů, především pokud připravujeme od jednoho prvku více navážek. Potom můžeme jako značek použít různého tvaru odstrižku filtračního papíru (kolečko, trojúhelník, čtverec a.p.), a různé jejich velikosti, případně při-

dat některé organické barvivo nebo přidat k vnějšímu obalu, který se po aktivaci odstraní, Al folii se značkou a p.

Na závěr této části pro informaci je přiložena tabulka

1. ve které jsou udána používaná množství jednotlivých prvků ve standardech pro týdenní aktivaci vzorků v TK14 reaktoru VVRS.

Příprava vzorků

Jestliže při přípravě standardů jsme se snažili zajistit oddělení přesného množství látky, při přípravě vzorku přistupují další kritéria jako:

a) reprezentativnost vzorku. Pokud množství vzorku, který máme k dispozici je stejné jaké potřebujeme k analýze starost o homogenitu vzorku případně jeho správném definování přechází od analytika k pracovníkovi, který vzorek odbírá a klasifikuje. Pokud dostaneme k analýze více materiálu je třeba posoudit jeho homogenitu především s ohledem na velikost zrn, snahou o rozduřování vzorku a pod. Dodatečnou homogenizaci je možné provádět jednak rozetřením vzorku v achátové misce, ve speciálních případech předběžným chemickým zpracováním většího množství vzorku (výluhy). Nejlepší však je, hlavně tehdy kdy nemůžeme odpovědně vliv takových efektů posoudit, analyzovat několik vzorků než podnikat jiné mnohdy pracnější a těžko reprodukovatelné postupy.

b) kontaminace vzorku. Může mít několiký původ. Předně vznikne působením okolí na vzorek v době před odběrem. Eliminovat kontaminaci tohoto druhu bude nutné jen v některých případech. Dále může být vzorek znečištěn během jeho odběru, úpravy, manipulace a pod. Toto je třeba vyloučit nebo alespoň převést na úroveň, kde nemůže znehodnocovat očekávané výsledky. Je proto třeba pracovat v bezprašném prostředí, nedotýkat se vzorku rukou (kontaminace potem), používat v maximální míře nástroje a obaly z plastických

Tabulka 1.

Navážky jednotlivých prvků v používaných standardech.

	mg/vzorek		mg/vzorek		mg/vzorek
Ka	0,2	Ag	0,2	Ho	0,005
F	0,1	Cd	0,02	Tm	0,03
Ge	0,005	Sn	6	Yb	0,02
Cr	0,2	Sb	0,05	Lu	0,002
Fe	10	Te	0,1	Hf	0,02
Co	0,02	Cs	0,01	Ta	0,003
Ni	5	La	0,05	W	0,01
Zn	5	Ce	0,2	Ir	0,001
Ga	0,005	Nd	1	Au	0,001
As	0,02	Sm	0,003	Hg	0,2
Br	0,04	Eu	0,002	Th	0,01
Rb	0,001	Gd	0,1	U	0,05
Ko	0,2	Tb	0,01		

Tabulka č. 4

Hodnocení materiálů používaných pro obaly vzorků a standardů

Materiál	dostupná čistota	stálost		zpracovatelnost	další vlastnosti
		radiační	tepelná		
Polyethylen	málo obtížná	vyhovuje	nízká	dobré	
Polypropylen	obtížná	špatná	vyšší	dobrá	
Teflon	bez obtíží	vyhovuje	vysoká	pouze obrábění	nelze těsně spojit
Sklo	běžně	vyhovuje	vysoká	dobrá	vysoká aktiv. po ozáření
Křemen	málo obtížná	vyhovuje	vysoká	pouze spec. prostředky	větší aktiv. po ozáření
Grafit	málo obtížná	vyhovuje	vysoká	pouze obrábění	porovitý
Hliník	málo obtížná	vysoká	vysoká	dobrá	aktivní po ozáření

hmot a pokud je nutné kovové předměty používat, znát složení materiálu, z kterého jsou vyrobeny plochy, se kterými se vzorek stýká. To vše je nutné především proto, aby bylo možné nález některých prvků správně interpretovat. Z tohoto hlediska je velmi nepříjemné používání wolframových mlýnů při úpravě hornin nebo použití těžkých kapalin při separaci mineralogických frakcí.

c) zabalení vzorku. Konečně je nutné vzorek upravit pro vlastní aktivaci. Zde je nutné nalézt optimální variantu mezi fyzikálními vlastnostmi vzorku (skupenství, dispersitu a pod.) a vlastnostmi obalového materiálu. Nejjednodušší případ nastává, když vzorek kompaktní a pevný a tak bez ztráty některého prvku nebo hmoty je možné po aktivaci vzorek přebalit. Pokud to není možné je nutné použít vysoce čistý materiál alespoň vzhledem ke stanovovaným prvkům. Na obalový materiál je však kladeno více požadavků:

radiační stálost

dostatečná pevnost

snadná zpracovatelnost do potřebných tvarů

Ponejvíce se používají: polyethylen, polypropylen, teflon, sklo, křemen, grafit, hliník. Jejich hodnocení z některých důležitých kritérií je uvedeno v tabulce 2. K této tabulce je třeba poznamenat, že nezahrnuje všechny materiály a hodnocení je provedeno podle našich zkušeností při aktivaci v tepelné koloně a aktivní zóně reaktoru. Jako základní obalový materiál používáme polyethylen, který při aktivaci vzorku v tepelné koloně plně vyhovuje jak svojí čistotou tak i stálostí, kde však je již na hranici stálosti a záleží na množství vzorku a odvodu tepla, zda při 4-5 denní aktivaci nedojde k destrukci obalu. Dále je třeba dosáhnout minimálního rozptýlení vzorku v obalu, aby vlastní měření nebylo zatíženo velkými chybami.

Ozařování

Cílem aktivace je dosáhnout přeměny části přítomných nuklidů v radioizotopy, jejichž jaderně-spektrometrických vlastností dále využíváme. Podstatnou roli při optimalizaci parametrů ozařování hrají:

- základní složení vzorku
- škála sledovaných prvků
- zařízení použitelné k aktivaci
- radiační a tepelné zatížení obalového materiálu

Při volbě délky aktivace a vymírání vycházíme především z prvních dvou podmínek a volíme je takové, aby při měření gama-spektra aktivovaného vzorku bylo vyhodnocení zvolených gama-linek optimální. Nejprve si všimneme délky aktivace. Tu přizpůsobujeme poločas rozpadu sledovaných prvků a rozlišujeme aktivace krátké, kdy vzorek ozařujeme do hodiny (větš. min). Protože chceme měřit radioizotopy s krátkým poločasem rozpadu je třeba veškeré manipulace se vzorkem velmi dobře časově skloubit a urychlit. Aktivace dlouhé, kdy je většinou aktivace vzorku delší než 20 hodin. V tomto případě příprava vzorku k měření není již tak náročná na rychlost operací.

Kromě dříve zmíněných vlivů může volba aktivace (většinou však jenom váhy vzorku) podmínit:

- potřebná rychlost přípravy vzorku k měření
- celková aktivita vzorku
- ochrana před radiací pracovníků při manipulaci
- zatížení měřicího zařízení

Možnosti aktivace a používané zařízení je popsáno již dříve, zde se omezíme na popis pracovního postupu při krátké a dlouhé aktivaci, jak je provádíme.

Krátké aktivace. V maximálním počtu případů ozařujeme vzorek 3 minuty, jen ve speciálních případech používáme delších expozičních až do 30 minut. K aktivaci se používá instalovaná potrubní pošta. Vzorek o váze okolo 10 mg je dvakrát uzavřen v polyethylenové folii, tak aby byl co nejméně roz-

ptýlen . Pokud to materiál dovoluje je možné jej slisovat. Při vlastní aktivaci je vzorek umístěn v transportním pouzdru z polyethylenu mezi dvěma Ba monitory (0,2 mg Ba/monitor) a zbylý prostor pouzdra je vyplněn (papír , PE trubka), aby se ozařované vzorky volně nepohybovaly. Doba aktivace je řízena automaticky a vedle délky aktivace je důležitým údajem její konec. Za tento bod považujeme čas, kdy průletová čidla umístěná u reaktoru zaregistrují průlet pouzdra. Po návratu je ozářený materiál zbaven vrchních obalů, opláchnut destilovanou vodou a vložen do nových. Na papírovém sáčku, kde jsou uvedeny další údaje o vzorku jako označení a váha je zaznamenán časový údaj o konci ozáření. Tento sáček s ozářeným vzorkem a monitory spolu se stopkami s běžícím časem vymírání je předán k měřicí aparatuře. Tyto operace je možné provést do 2. - 3. minuty po konci ozáření. Důležitost používání monitoru (zjišťování hustoty neutronového toku) je dokumentována na obrázcích 5 a, b, kde je zaznamenáno skutečné kolísání této hodnoty.

K opakování aktivace je možné přistoupit asi po týdením vymírání, kdy všechny sledované radionuklidy jsou již rozpadlé. Opakování se provádí jednak jako kontrola, případně při neúspěšné registraci gama-spektra.

Celkový časový rozvrh je zhruba tento:

Začátek operace od T_0 min	trvání	operace
	3 min	aktivace vzorku
0.	0,5 min	zpětný transport
1.	2-3 min	úprava vzorku k měření
~ 4.	1 min	transport k měřicí aparatuře
8.	2 min	měření Ba monitorů
10.	0,1 min	záznam spektra
~ 12.	15 min	měření vzorku
~ 27.	1 min	záznam spektra

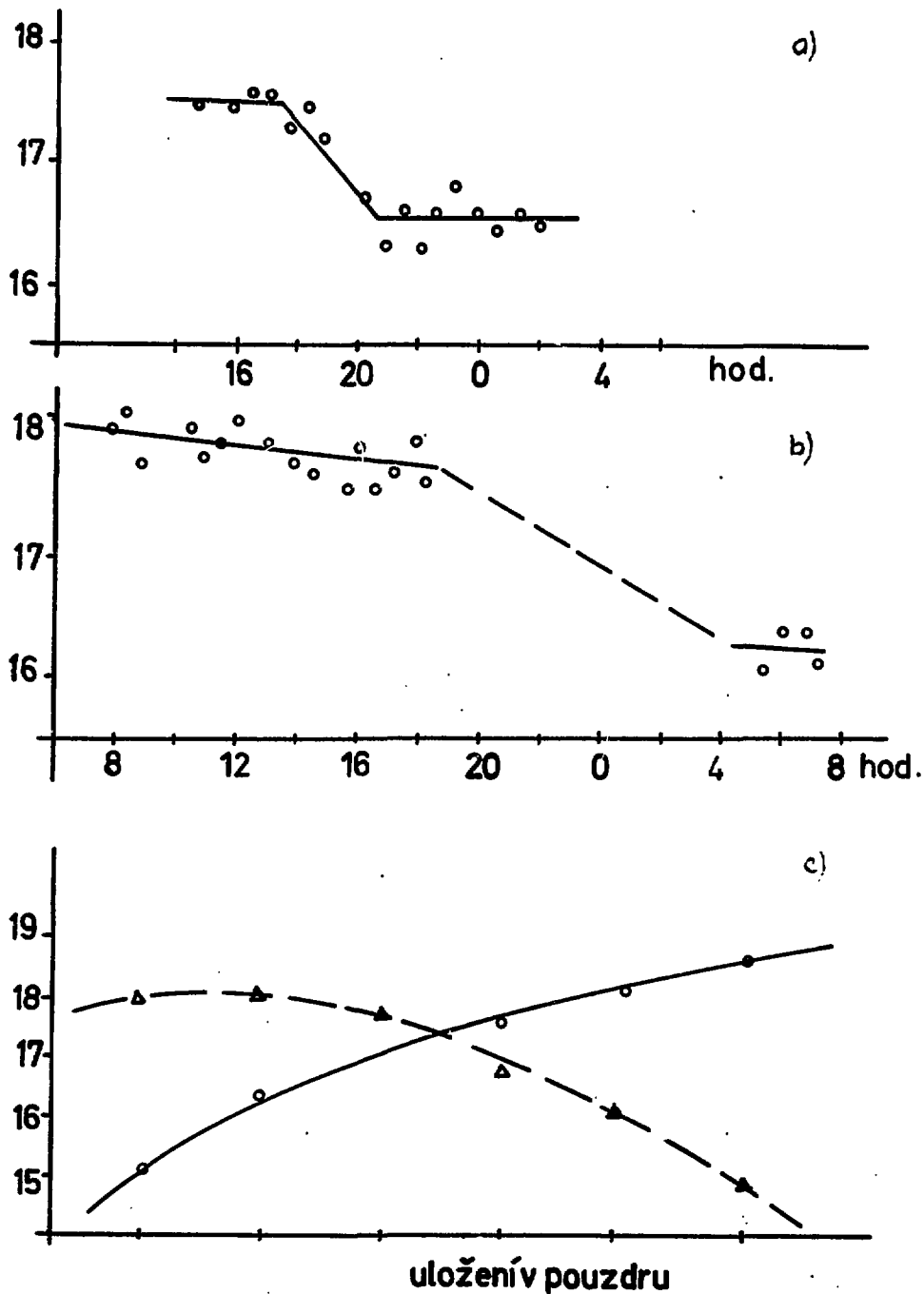
Tento časový rozvrh může být pozměněn především ve fázi měření spekter podle poměru vzniklých aktivit s kratším (\sim min) a delším (\sim 100 min) poločasem rozpadu. Dále ve vhodných případech může následovat po 2-3 hod. vymírání další měření.

Pokud je našim úkolem sledovat prvky, jejichž radioizotopy mají poločas rozpadu vyjádřený v hodinách a případně delší je možné aktivaci provést podobně, ale aktivovat více vzorků se standardy a monitory najednou.

Dlouhá aktivace

Pro dlouhou aktivaci používáme buď vzorek po provedení krátké aktivace nebo připravíme nový s větší navázkou vzorku až 0,1 g v závislosti na aktivaci matrix případně obsahu prvků s velkým účinným průřezem a dlouhým poločasem rozpadu. Na rozdíl od krátké aktivace se snažíme ozářovací pouzdro (standardní používané při aktivaci v reaktoru vyrobené z čistého hliníku) využít co nejvíce a celý objem vyplňujeme vzorky, standardy a monitory. Pokud aktivujeme vzorky v tepelné koloně je možné použít obaly z polyethylenu, které mezi sebou oddělíme hliníkovou folií. Skládání vzorků a standardů provádíme tak, že celá použitelná délka ozařovacího pouzdra je rozdělena na pět dílů, kdy většinou v krajích jsou umístěny standardy a v prostředním třetím dílu analysované vzorky. Většinou je aktivováno okolo deseti vzorků najednou. V každém balíčku je na okraji umístěn kobaltový monitor (200 mg Co/monitor) a dále jsou ukládány standardy nebo vzorky. Pořadí jejich umístění je třeba zaznamenat podobně jako je třeba zachovat pořadí ukládání jednotlivých balíčků vedle sebe tak, aby přidané monitory byly na stejném okraji. Tato okolnost je velmi důležitá pro vlastní vyhodnocování, protože jak je zřejmé z obrázku 5 c je možné v délce ozařovaného pouzdra pozorovat spád hustoty neutronů, který má vliv na správnost vypočítané hodnoty. Jednotlivé bylíčky zabalené do hliníkové folie jsou znovu

Obrázek č. 5



- a), b) časová závislost intensity monitorů během dvou serií měření (Ba monitory)
c) rozložení toku neutronů podél ozařovacího pouzdra ve dvou dlouhodobých ozářeních v TK14

obaleny tak, aby tvořily kompaktní výplň ozařovacího pouzdra.

Podobná situace je i při aktivaci v aktivní zóně, kdy ovšem je problematické použití polyethylenu a je spolehlivější použít další materiály, které byly uvedeny dříve.

Vzorky se aktivují většinou 1-5 dní, především v závislosti na analyzovaném materiálu. Konec ozařování se volí tak, aby nedělalo těžkosti začít s měřením aktivovaných vzorků po ca 30 hodinách vymírání.

Po skončené aktivaci je celý soubor dopraven do radiochemické laboratoře, kde je především rozdělen na jednotlivé balíčky a z nich oddělovány jednotlivé aktivované standardy a vzorky. Standardy jsou co nejdokonaleji zbaveny obalu z hliníkové folie a vloženy do polyethylenového pouzdra, které je zataveno. Takto upravený je umístěn v papírovém sáčku s označením prvku, jeho množstvím a datem konce ozařování. Aktivované vzorky podle své povahy jsou zbaveny co nejvíce aktivovaných obalů a také zataveny v polyethylenovém obalu, tak aby bylo jednak možno identifikovat polohu vzorku a bylo zajištěno jeho rozložení v co nejmenším prostoru.

Měření aktivovaných vzorků

O časovém rozvrhu měření vzorků po krátké aktivaci byla již zmínka při popisu krátké aktivace. Pro měření po dlouhé aktivaci je třeba zvolit jiný systém především proto, že stanovení všech prvků z měření těsně po ozáření není možné vzhledem k rozdílným poločasům rozpadu produktů jejich aktivace. Pro každý prvek ve vzorku je obecně jiná nejvýhodnější doba pro stanovení a tato může být silně ovlivněna celkovým složením vzorku. Proto je nutné volit kompromis, který by umožnil co nejcitlivější stanovení v malém počtu měření. Jako nejvýhodnější pro vzorky horninového typu se nám jeví režim, při kterém je spektrum proměřováno přibližně 24 hodin po skončení aktivace, po 3-4 dnech a přibližně po 2 týdnech.

Prvky s radioaktivními produkty o poločasech několika měsíců a delších je vhodné stanovit z ještě vzdálenějšího měření, avšak to není vždy možné vzhledem ke spěchu zákazníka na získávání výsledků. Přibližnou optimální dobu pro stanovení znázorňuje tabulka 3.

Tabulka č. 3.

Optimální doby pro stanovení prvků v nerozděleném vzorku

		doba po ozáření		
1 den		3-4 dny	2 týdny	
	As	Au	Ba	Ag
		Br	Cd	Ce
				Co
				Cr
				Cs
Cu				Eu(¹⁵² Eu)
Eu(^{152m} Eu)				Fe
				Gd
Ga	Ho			Hg
				In
K		La	Lu	Ir
		Mo		
Na		Pt	Nd	Ni
		Sb(¹²² Sb)		Sb(¹²⁴ Sb)
		Sm	Sn	Sc
				Se
				Sr
			Te	Ta
	W	U	Yb	Tb
				Th
Zn(^{69m} Zn)				Zn(⁶⁵ Zn)
				Zr

III. Použití výpočetní techniky a automatizace.

Při realizaci velkého množství analýz vzorků, u kterých je zájem získat údaje o všech stanovitelných prvcích, se stává nezbytností použít programované samočinné počítače nejen z hlediska rychlosti výpočtů, ale i kvůli dešifrovatelnosti naměřených spekter. Při analýze jednoho vzorku je zpravidla 3 až 4 měření v různých časech po ozáření, což znamená určení ploch i několika set píků, v mnoha případech splývajících do nerozlišených skupin. Manuální vyhodnocení spekter a zavedení všech korekcí na podmínky měření, rozpad a srovnání se standardy je proto možné zvládnout jen při nevelkém rozsahu prací.

Jako nepřiliš výhodné se jeví i práce na externím větším počítači. V takovém případě nastávají komplikace s objednávkou strojního času a jeho maximálním využitím, s převážením výstupů měření (děrných pásek) a pod. Zpracování výsledků je sice ve smyslu samotného výpočtu velmi rychlé, avšak v celém souhrnu prací málo operativní.

Nejefektivnější se jeví použití malého počítače jako samostatné součásti spektrometru. Detekční řetězec dodává informace do paměti počítače, který může i během měření pracovat s nashromážděnými daty a vydávat mezivýsledky, pomocí nichž může obsluha rozhodovat o vhodné délce měření, příp. může optimální režim volit automaticky sám počítač. Nejvhodnějším i nejrychlejším způsobem komunikace obsluhy s počítačem je displej se světelnou tužkou. Ovšem předpokladem tohoto způsobu práce je, že počítač je určen především pro měření a zpracování jeho výsledků. Podobný výpočetně-měřicí systém je u nás zaváděn v Ústavu nerostných surovin /3/. Počítač je přitom možné užít i jako řídicí jednotku při automatizaci prací.

III-1. Návaznost prací a navržení programů v OJS.

Při navrhování pracovního postupu od začátku měření ozářených vzorků až po výstup výsledků ve formě tabulky obsahů prvků bylo nutné vycházet nejen z celkového vybavení oddělení a charakteru nejčastěji zkoumaných vzorků, nýbrž i z okamžité dostupnosti jednotlivých přístrojů, z možností jejich vzájemného propojení a z optimalizace využití času počítače a pracovníků.

Základní překážkou větší automatizace při měření a zpracování výsledků je druhořadost prací aktivačních analýz v celém programu oddělení, kde je počítač používán k mnoha různým účelům, z nichž časově nejnáročnější je řízení některých fyzikálních měření. Poměrně malý obsah paměti (16k šestnáctibitových slov) nedovoluje současnou práci dvou nebo více náročnějších programů. Počítač není dostupný ani pro přenos dat z paměti analyzátoru po skončení měření vzorku a spektra je nutné uchovávat ve formě děrných pásek. Byla proto snaha vytvořit soubor programů, které by co nejvíce omezily manipulaci s tištěnými výsledky a přípravu a děrování vstupních dat z nich pro následné programy. Pro fázi analýzy spekter byl vypracován program využívající displej se zadáváním vstupních dat pomocí světelné tužky, případně spojující podprogram automatického vyhledávání píků a využití světelné tužky jako korigujícího prostředku (program DAS). Tímto programem mohou být získány plochy píků součtovou metodou nebo vstupní data pro náročnější program analýzy metodou nejmenších čtverců (INSP4). Program INSP4 pro vyhodnocení spektra byl navržen tak, aby dal co nejpřesnější energii nalezených čar a tím umožnil automatické vyhledávání v katalogu standardů v další fázi výpočtů v programu DLAK. Měření vzorku je tak zpracováno celkem ve třech etapách a tisk výsledků je omezen pouze na závěrečnou tabulku obsahů. Zadání standardů se děje formou katalogu, obsahujícího průměr

aktivačních konstant standardů vypočtených ve všech předcházejících ozářeních a aktivační konstanty pro standardy, ozářené současně se vzorky. Vstupní data pro vytvoření tohoto katalogu jsou předem připravena a vyděrována vzhledem k tomu, že přímé zavádění do počítače by znamenalo velkou ztrátu strojního času. Tato data jsou zpracována samostatným programem DLAS na nový katalog.

Přehled všech programů v pracovním postupu je na obr.6.

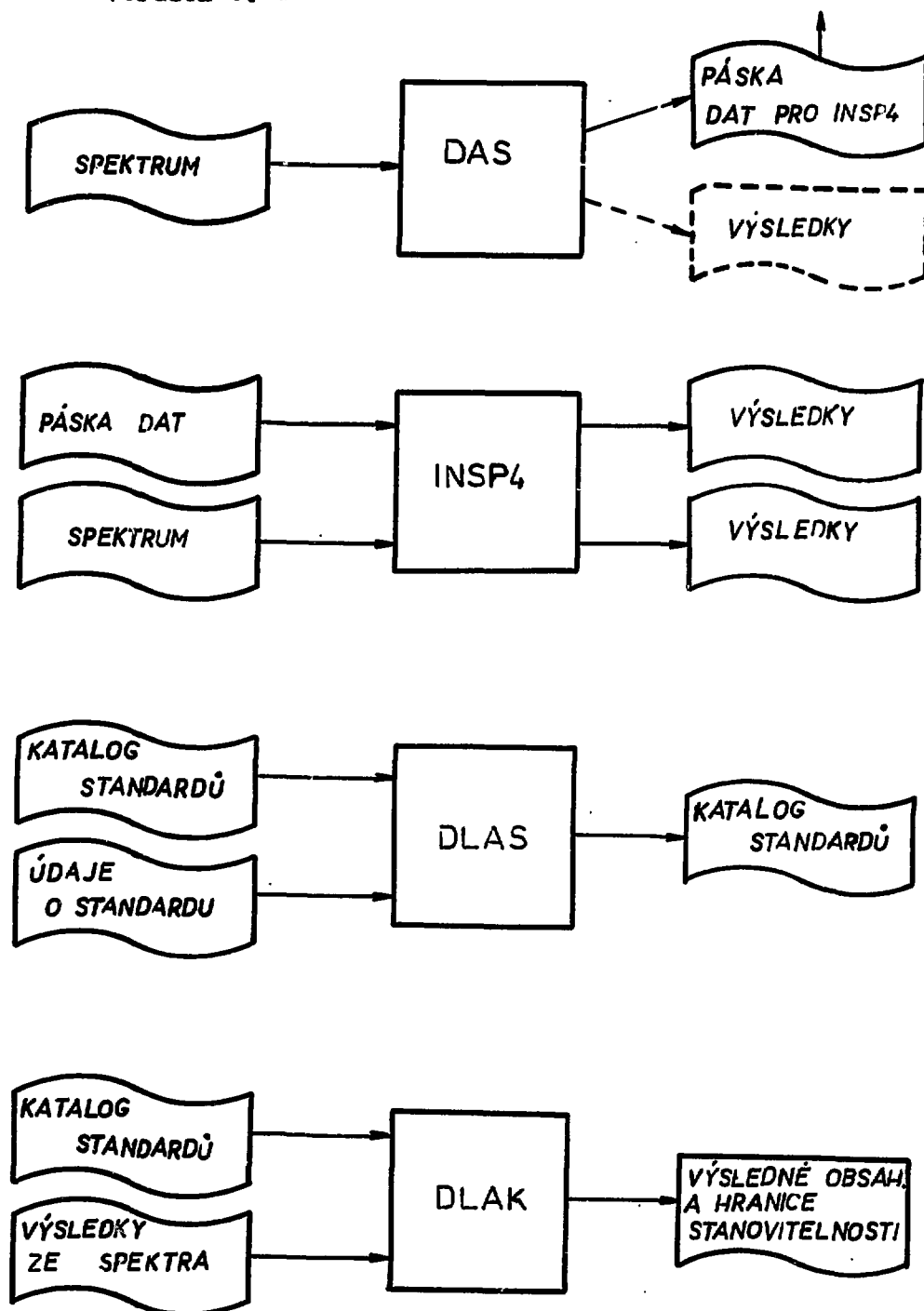
III-2. Popis jednotlivých programů

a) Program DAS zobrazuje spektrum na displeji. Jeho hrubé schéma je na obr. 7. Před vložením spektra jsou z dálno-pisu zadána základní data: rozsah kanálů spektra, dvěma body určená přibližná lineární závislost energie na čísle kanálu, údaje pro měřítko zobrazení, přibližná závislost pološířky píků na kanálech a tři údaje pro podprogram samočinného vyhledávání píků.

Pomocí přepínačů na panelu počítače je možné volit různé varianty použití programu nebo některých detailů v něm i během výpočtu. V nejběžnějším použití je zobrazováno 150 kanálů spektra, načtených snímačem děrné pásky, a to v lineárním nebo odmocninovém měřítku. Obraz úseku spektra je vždy nanormován do určené části obrazovky, zároveň jsou zobrazeny údaje o hranicích úseku a minimálním a maximálním obsahu kanálů (obr. 8). V pravé části obrazu jsou umístěny rozhodovací povely pro použití světelné tužky a vyvolání různých podprogramů. Těmi je možné zadávat nebo rušit označení kanálů (přisvícení a označení šipkou), cpravovat obsahy kanálů, zadávat pozadí pro integraci píků, vyvolat změnu zobrazovaného úseku nebo výstup výsledků.

Vybraný povel je při označení světelnou tužkou přisvícen a počítač čeká na další zadání, jako třeba předurčeného počtu kanálů. Pokud nedojde ke schválení, jímž je nový dotyk

Obrázek č. 6



Přehled používaných programů

Obrázek č. 7

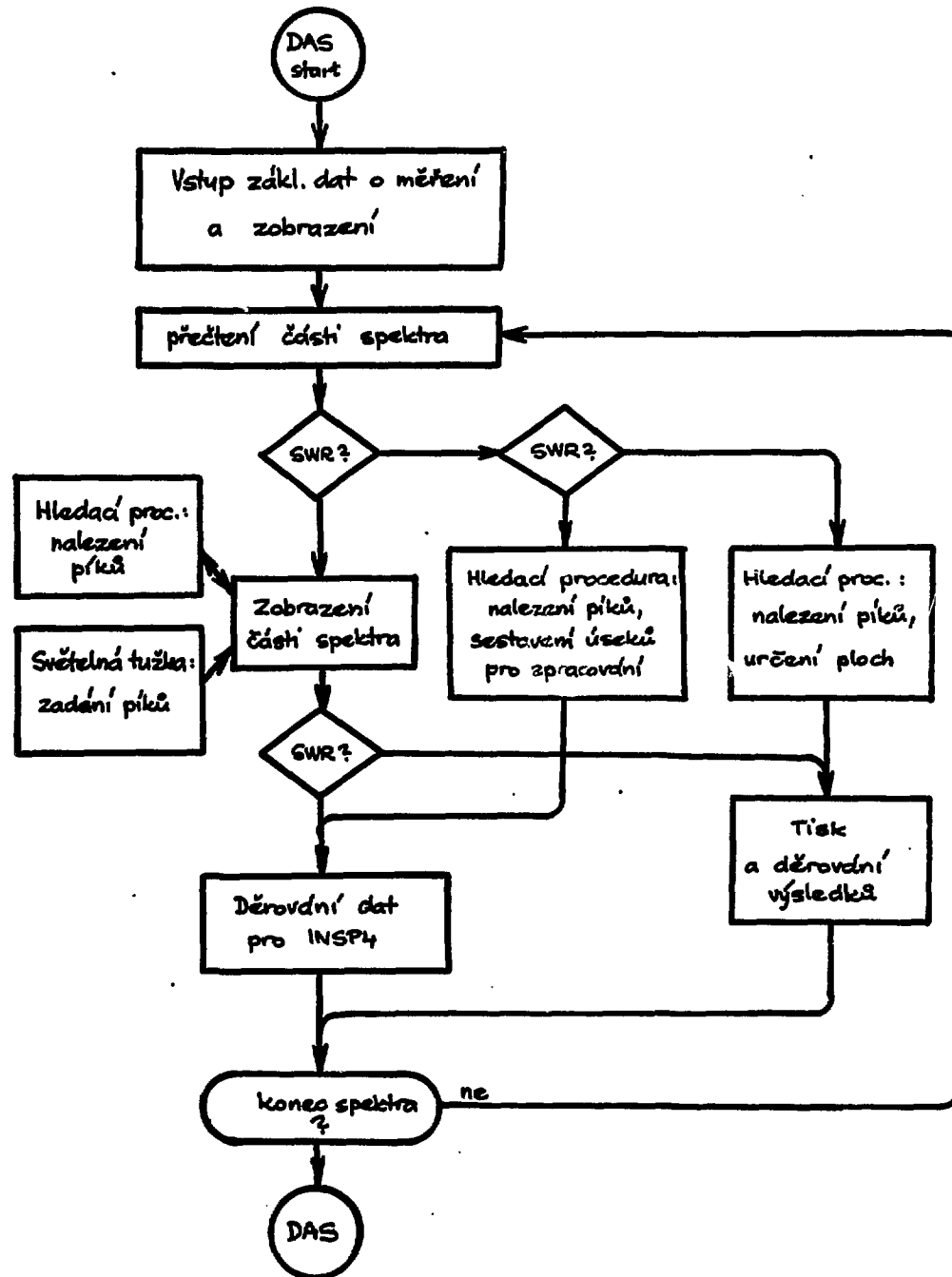
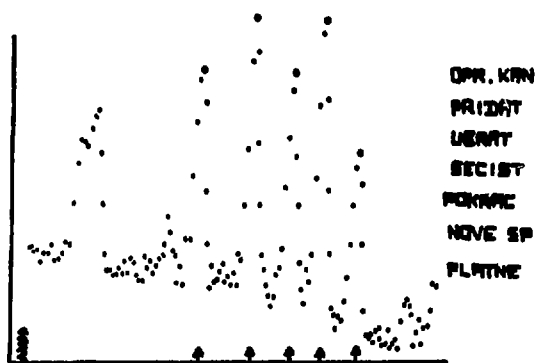


Schéma programu DAS. SWR? značí test přepínačového registru

Obrázek č. 8

1. KAN: 339 MIN: 637
POS. K: 408 MAX: 1933



Obrazka zobrazení části spektra programem DAF

na povel spojený s jeho pohasnutím, je každé nové zadání považováno za opravu předchozího zadání.

Při povelu k opravě obsahu OPR.KAN je označen zvolený kanál, jehož číslo a obsahy dvou sousedních kanálů vpravo i vlevo jsou pak vypsány na obrazovku. Obsluha dodá předpokládaný správný obsah z dálkopisu.

Po povelu PRIDAT jsou označovány vybrané kanály. Buď mohou být všechny považovány za polohy píků, nebo krajní z nich vzaty za hranice úseku zvoleného pro další zpracování. Pokud nejsou tímto způsobem zadány hranice, jsou vypočteny ve vzdálenosti dvojnásobku pološířky určené vstupními daty.

Povel SECIST požaduje zadání 2 intervalů kanálů mezi dvojicemi bodů vlevo a vpravo od píku, jimiž je proloženo přímkové pozadí, které je pak odečteno od součtu obsahů ve středním intervalu, obsahujícím vlastní pík. Je možné zvolit i variantu, při které jsou úseky pro stanovení pozadí určeny programem úměrně zadané pološířce a korigovány tak, aby nezasahovaly do svahu sousedních píků.

Při povelu NOVE SP je zjištěn poslední označený pík, úsek zobrazeného spektra vpravo od něho přesunut do počátku zobrazení a množství kanálů potřebné pro doplnění je přečteno z děrné pásy. Tato činnost může být samočinně vyvolávána i po integraci píku nebo po děrování dat. Postupně je tak přečtena celá páska spektra. Tento způsob byl zvolen bez ohledu na možnost uložení celého spektra v paměti, neboť je tím zajišťován správný sled vstupních dat pro navazující program.

Povely POKRAC a PLATNE mají pouze startovací nebo schvalovací význam v některých variantách v souvislosti s jinými povely.

Při prohlížení spekter je možné zapojit podprogram pro vyhledávání píků, který v obraze označí odpovídající kanály stejným způsobem jako po povelu PRIDAT. Oba způsoby určení poloh píků je možné kombinovat, nebo zrušit výsledek vyhle-

dání. Ve vstupních datech je možné ovlivnit citlivost hledací procedury, šířku hledací funkce, vytvářející korelované spektrum (2. derivace Gaussovy křivky) a zadat kritérium, do jaké vzdálenosti má být ještě nalezený pík zahrnut do společného úseku s předcházejícími píky. Při použití hledací procedury je možné obejít zobrazování a pak výstup výsledků probíhá zcela automaticky (určení poloh píků a jejich ploch nebo stanovení úseků a dat pro program INSP4). V této variantě je ovšem skryto nebezpečí, že nebudou zadány všechny složky multipletů či bude nesprávně určeno pozadí a proto bývá použita jen v případě jednodušších spekter, na př. standardů.

b) Program INSP4 s proložením zadaného tvaru spektra nelineární metodou nejmenších čtverců. Metoda byla již mnohokrát popsána a program vychází v podstatě z článku /4/. Schematicky je znázorněn na obr. 9. V zadaném úseku je experimentálními body i fitována funkce

$$Y_i = \sum_{j=1}^n G_i^j(p_1^j, p_2^j, p_3^j) + P_i(a_1, a_2) \quad (5)$$

složená z lineárního pozadí a n Gaussových křivek, kde p_1 jsou polohy, p_2 amplitudy píků a p_3 pološířka, společná pro všechny, a_1 a a_2 jsou parametry pozadí.

Přesná kalibrace a zároveň zrychlení a zpřesnění výpočtu hlavně pro statisticky málo výrazné píky nebo komplikované multiplety jsou zajišťovány tím, že zpracování spektra probíhá ve dvou etapách. V první jsou všechny parametry v (5) ponechány volné a do zpracování jsou zahrnuty jen píky, pro které je dobře známa energie a dá se u nich očekávat dobré stanovení pološířky. Výpočet dává výstup přibližně určených energií zpracovávaných píků, ke kterým jsou po skončení 1. fáze přiřazovány přesné energie a tak získána kalibrační křivka proložením polynomu 3. stupně metodou nejmenších čtverců. Jsou osnačovány i píky, jejichž pološířka má být použita pro ka-

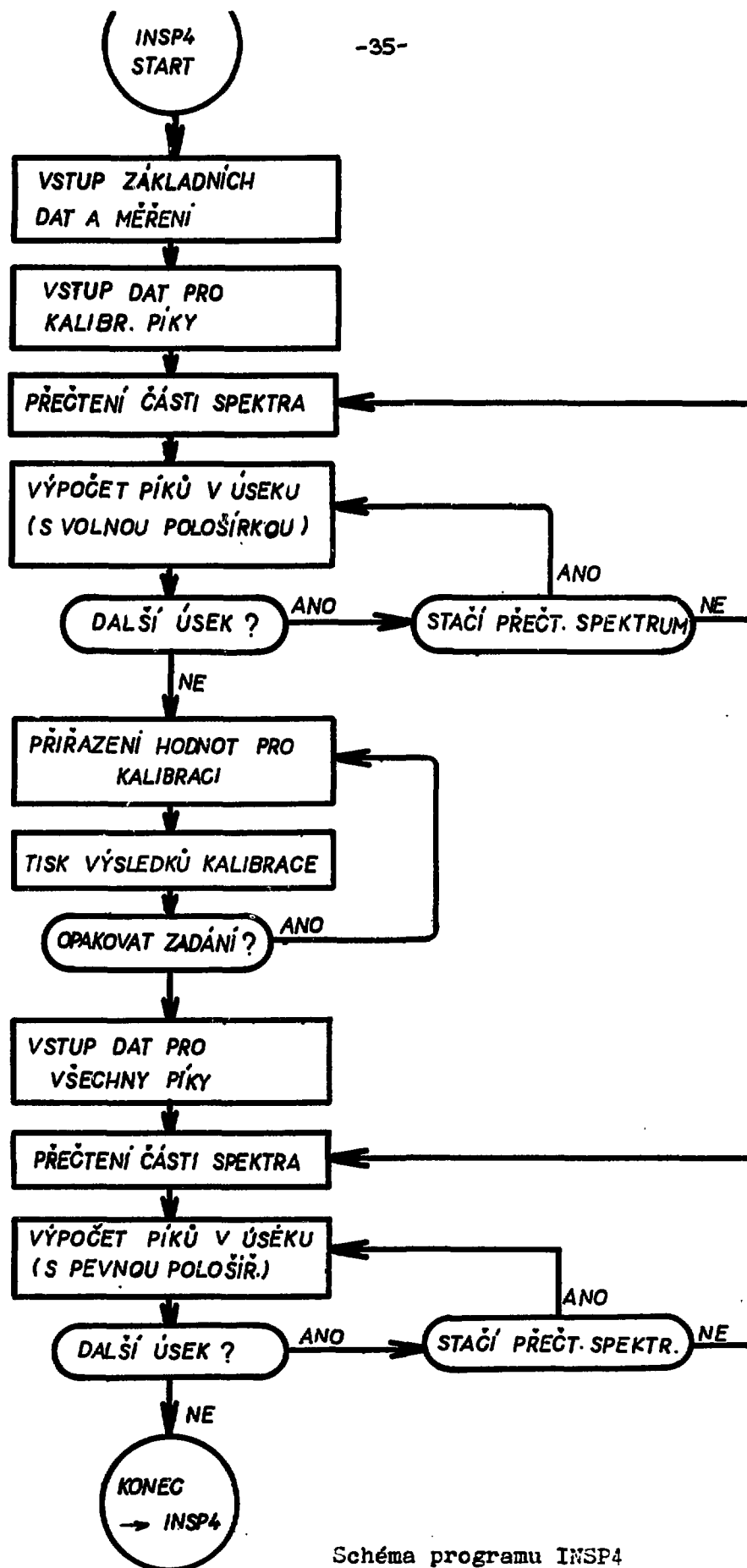


Schéma programu INSP4

Obrázek č. 10

-36-

CIS.MER.: 0

CASŤ SPEKTRA 182-TA

C.L.	USEK POLOHA	FVHM ENERGIE	CHIKV PLOCHA	VYSKA	POZ.	R.CH.	LIM
	213= 229	3.90	3.9				
1	221.46	83.96	25241.8	6279	3490	1.3	737
	254= 270	3.33	53.3				
2	261.80	79.25	186082.2	45110	4451	.3	827
	391= 417	3.89	10.6				
3	398.93	151.20	109031.4	26321	2862	.4	666
4	429.25	155.15	40267.6	9721	2119	.3	573
	461= 477	3.97	5.8				
5	469.49	177.99	43720.2	10342	1702	.6	524

KOEF.POLOS.: .436261E+21 -.316989E-02 .497367E-25
 KOEF.ENRG.: -.274770E+01 .407542E+00 -.729404E-04 .665354E-07

ZADANE A INTERP.POLOS. A ENERGIE:

1	221.46	34.65	84.65	-.03	3.90	3.90
2	261.80	100.10	100.14	.04	3.83	3.87
3	398.93	152.43	152.41	-.02	3.39	3.89
4	409.25	156.39	156.38	-.00	3.69	3.90
5	469.49	179.39	179.40	.01	3.97	3.97

C.L.	USEK POLOHA	FVHM ENERGIE	CHIKV PLOCHA	VYSKA	POZ.	R.CH.	LIM
	213= 229	3.90	3.4				
1	221.46	84.65	25251.7	6078	3489	1.3	738
	254= 270	3.37	53.6				
2	261.80	100.14	186022.3	45135	4455	.3	827
	282= 310	3.86	3.9				
3	289.92	110.90	2095.7	510	2631	13.9	633
4	297.33	113.73	28870.3	7032	2517	1.2	619
5	304.46	116.45	6516.8	1537	2408	4.6	606

Ukázka výsledků programu INSP4

kalibraci pološířky. Při následujícím podrobném zpracování všech píků ve spektru je pološířka zadána touto kalibrací (polynomem 2.st.) a počet volných parametrů v (5) je snížen. Tím se zvyšuje přesnost proložení i rychlost výpočtu. Podle dosavadních zkušeností odpovídají vypočtené energie velmi dobře literárně udávaným. U používaného zařízení nebývají odchylky energií silnějších píků větší než 0,1 keV.

Vzhledem k omezené kapacitě paměti musí být spektrum čteno z děrné pásky postupně a proto i data úseků pro zpracování musí být uspořádány vzestupně. To je zajišťováno v programu DAS pro přípravu dat.

Pro urychlení výpočtů a zajištění lepší konvergence jsou zavedena tato opatření:

i) V obou fázích jsou vstupními daty zadány přibližné hodnoty poloh píků a pološířky. Počáteční parametry amplitud a pozadí jsou získány fitací funkce (5) s fixovanými polohami a pološířkou (lineární problém). To dává lepší odhad počátečních parametrů hlavně při nevýrazných píkách než odečet z jednotlivých experimentálních bodů.

ii) V první iteraci je použito tlumení.

iii) Četnost ve vzdálenosti dvou pološířek od polohy píku je považována za zanedbatelnou, takže je ušetřeno mnoho času položením hodnot Gaussu a jeho derivací ve vzdálenějších bodech rovnými nule.

iv) Pokud není dosaženo vyhovující konvergence do 8 iterací, je výpočet zastaven.

Za těchto podmínek trvá výpočet v oblasti ~ 20 kanálů s jedním píkem zhruba 4 sec. Průměrná rychlost výpočtu v celém komplexním spektru je přibližně 8 sec/pík.

Příklad výstupu programu je na obr. 10. Význam jednotlivých položek je snad zřejmý. V posledním sloupci LIM je uváděna plocha píku, která by odpovídala amplitudě 3. $\sqrt{\text{pozdadí}}$ a která je později používána při výpočtu hranice stanovitelnosti prvku v daném měření.

c) Příprava dat standardů - program DLAS. Jak již bylo řečeno, jsou k výpočtu obsahů používány nejen výsledky měření standardů, ozářených současně se vzorky, nýbrž i zprůměrované výsledky předchozích ozáření ve formě aktivačních konstant. K tomu účelu je sestavován katalog standardních energií, jehož část je na obr. 11. Pro běžné účely jsou v něm shrnuty údaje pro 145 čar. Tento katalog je vkládán do programu DLAS (schema na obr. 12). Aktivační konstanty standardů z předcházející aktivace jsou nejdříve zahrnuty do údaje o průměrné aktivační konstantě. Z černé pásky jsou přečteny údaje o současném měření, kde může být použito až 15 směsných standardů nebo bloků jednoduchých standardů. Z těch jsou vypočteny nové aktivační konstanty. Aktivační konstanty jsou v relativních jednotkách a jsou úměrné množství prvku, potřebného pro zaregistrování jednotkového počtu impulsů píku dané energie za standardních ozařovacích a měřicích podmínek v čase konce ozáření. Jako číselný údaj tedy mají význam jen pro danou aparaturu a ve spojení s používanými korekčními faktory.

Před výstupem nového katalogu (platného pro současné ozáření) je zařazena optická kontrola vypočtených aktivačních konstant pomocí displeje. Na obrazovku jsou postupně uváděny výsledky měření standardů a to pro všechny energie jednoho izotopu a všechny použité standardy. Obsluha může pomocí světelné tužky přisvítit vadné výsledky, takže pak nejsou v dalším brány v úvahu (na př. výsledek měření poškozeného nebo jinak ochuzeného standardu). Při povelu k pokračování jsou všechny platné výsledky pro jednu standardní energii zprůměrovány a přejde se k zobrazení výsledků pro další izotop.

Po skončení kontroly je celý katalog vyděrován. Je-li nutné získat výsledky co nejrychleji po měření, je možné použít i katalog bez současných standardů, nebo s neúplným souborem standardů.

Pro jeden prvek je v katalogu použito až šest standardních energií.

Obrázek č. 12

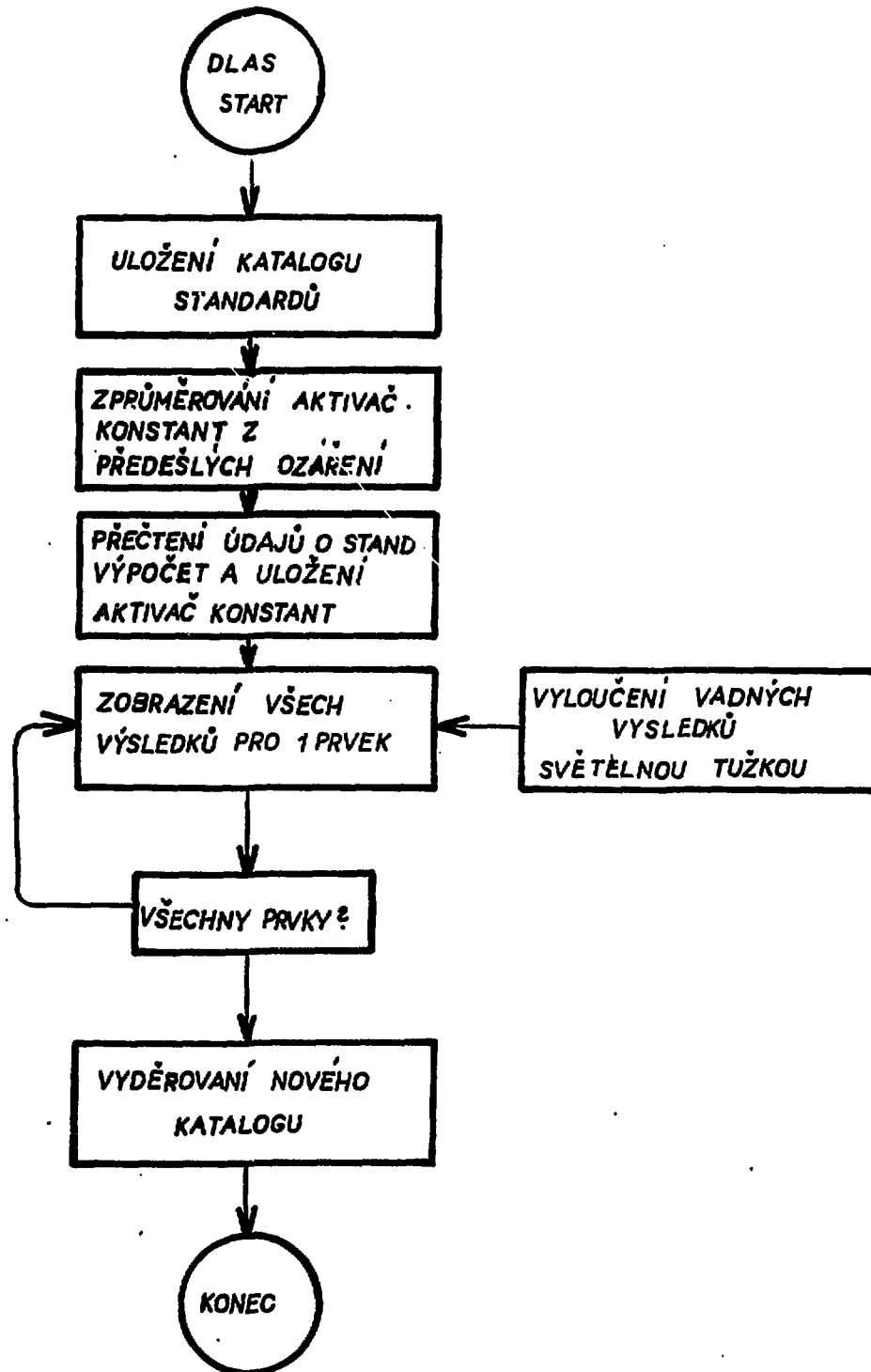


Schéma programu DLAS

Jednotlivé sloupce na obr. 11 mají tento význam:

- 1 - pořadové číslo
- 2 - značka prvku
- 3 - energie standardní čáry, keV
- 4 - poločas rozpadu, dny
- 5,6 - kódy značky prvku
- 7,8 - kódy možné interference
- 9 - poměr ploch pík stejného izotopu
- 10 - průměrná akt. konstanta (vynásobaná poměrem ploch)
- 11 - konkrétní konstanta akt.
- 12,13 - počet akt. konstant celkem a pro toto ozáření, zahrnutých v průměru

V záhlaví je uvedeno číslo aktivace, začátek a konec ozáření v ppřadí min. - hod. - datum a poměr nasycené aktivity kobaltového monitoru k aktivitě dosažené délkou ozáření.

d) Výpočet obsahů. Je používán program DLAK, který automaticky vyhledává, zda energie z katalogu standardů jsou obsaženy ve výsledcích zpracování spektra. Schema programu je na obr. 13.

Do počítače je vkládán předem připravený katalog standardů. Po něm jsou z dálnopisu zadány údaje o měření a o vzorku, nutné pro přepočít ploch pík na standardní podmínky. Poté je vložena černá páska výsledků, získaných programem INSP4. Výsledky jsou uspořádány podle vzrůstající energie. Následuje postupné zkoumání jednoho řádku katalogu po druhém, zda je ve spektru obsažen pik odpovídající energie. Kriteřiem nalezení je podmínka, že energie E_v ve výsledcích spadá do intervalu $E_{katal} \pm \Delta$, kde Δ se lineárně rozšiřuje od 0,2 keV pro energii 100 keV do 1 keV pro energii 1500 keV. Pokud je takový pik nalezen, vypočte se obsah jako

$$M = A \cdot k \cdot I$$

(6)

koef. A je aktivační konstanta pro danou stand. energii, k - souhrn korekčních faktorů a I - plocha píku. Výsledky z průměrných i konkrétních aktivačních konstant jsou postupně ukládány do výsledkového bloku. Zároveň je zkoumáno, zda v zadání katalogu je poznámka o možné interferenci jiného prvku. Je-li ve sloupci 9 poměrných intenzit píků údaj 1, je vypočtena hranice stanovitelnosti jako obsah, odpovídající ploše píku o amplitudě 3.√ pozadí i v tom případě, že pík nebyl nalezen ve spektru. Hranice stanovitelnosti je pak určena z průměru hodnot sloupce LIM (obr. 10) 4 energeticky nejbližších píků. Tato limita je ukládána do výsledků i tehdy, byl-li pro uvažovaný prvek nalezen reálný obsah, neboť je to užitečná informace o citlivosti metody na jednotlivé prvky. Všechny výsledky jsou najednou tištěny ve formě tabulky na obr. 14.

Výpis obsahuje hlavičku s údaji o vzorku, podmínkách ozařování a měření. Pro každý prvek jsou pak uvedeny výsledky stanovení obsahu ze všech píků a hranice stanovitelnosti, které je označena znakem a zápornou hodnotou. První sloupec obsahů v jednotkách ppm jsou výsledky určené z měření standardů, ve druhém výsledky z průměrných aktivačních konstant. Ve sloupci INTF je uváděno, který prvek může ještě dávat energii, ležící v pásmu energetického kritéria. Pro posouzení možnosti příspěvku jiného prvku je ve sloupcích ENERIE uváděna katalogová energie spolu s vypočtenou.

Tatím nebyl sestaven program, který by průměroval výsledky měření a tak urychlil a usnadnil závěrečnou edici. Problémem je nedostatek místa v paměti pro uložení dalších pomocných podmínek, jimiž by bylo možné stanovit kritéria pro vyloučení chybných výsledků (bezpečné vyloučení interferencí a pod.). V plánu je zařazení displejové kontroly výsledků v programu DLAK a vyškrtávání chybných pomocí světelné tužky ještě před závěrečným výstupem.

Obrázek č. 13

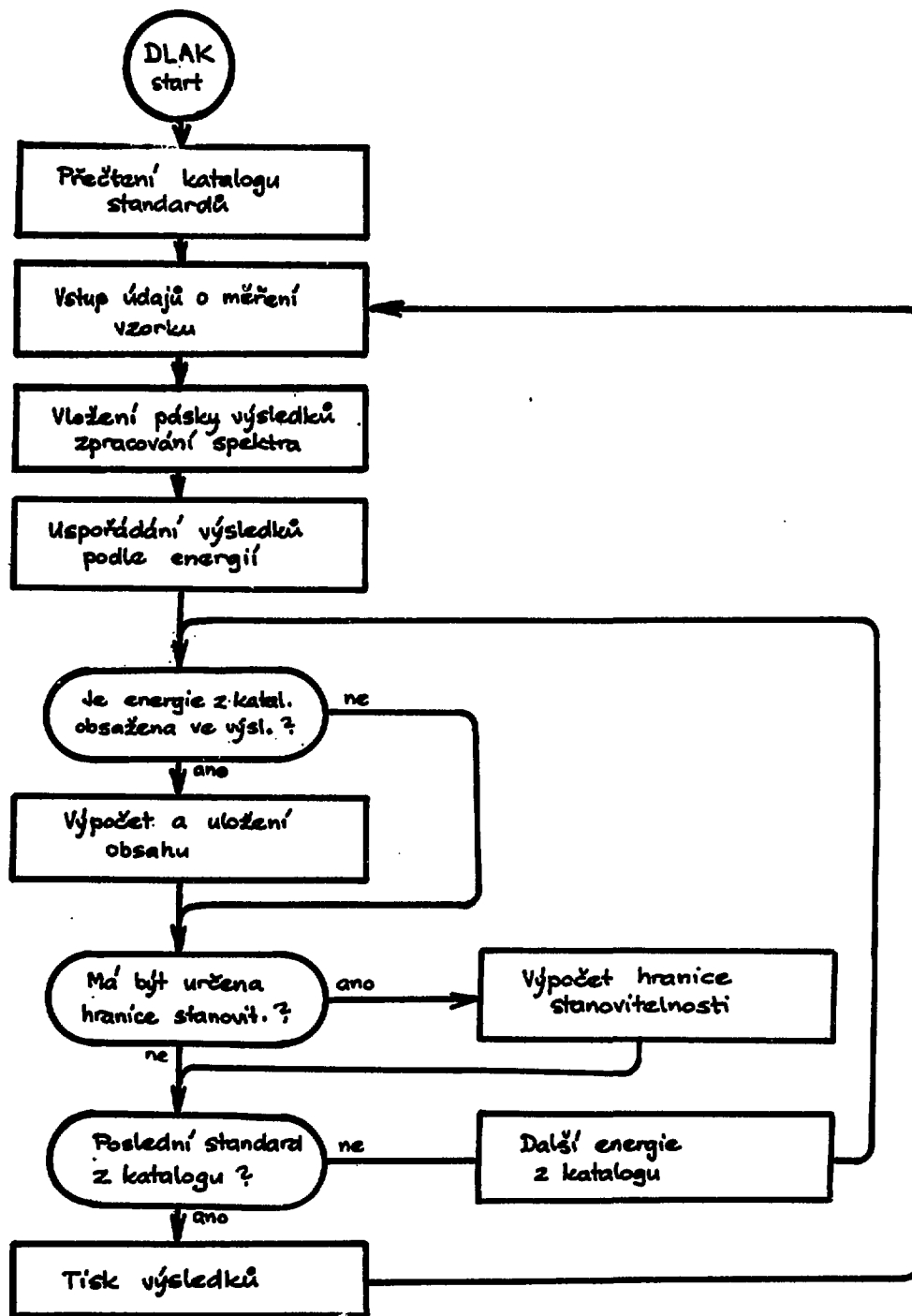


Schéma programu DLAK

Obrázek č. 14

WFORM: F 33

-44-

CIS.AKTIVACE: 33
 OD: 17. 6.74 7.45 DO: 13. 6.74 7.12
 CIS.MEREVI: 0132
 OD: 25. 6.74 13.13 DO: 25. 6.74 13.25
 WAMA WFORM: 00500.0 M3 EXP.: .052 DVE DECM.:2.000

PRVEK	STANLARLY	DESAHY ANT.KONST.	CHYBA K	INTF K	ENERGIE STANE. VYF.LC.	71/2 LNY
AS	< -3.5262	1	-4.2926	7	657.6	
AV	.2257	1	.2361	7	411.8	411.7 2.593
AV	< -.2257	1	-.2253	7	411.3	
BA	913.754	1	915.231	7	123.7	123.7 12.000
BA	945.531	1	993.373	3	216.2	216.2 12.000
BA	712.760	1	754.990	3	373.2	373.2 12.370
BA	355.543	1	376.762	9	496.3	496.4 12.370
BA	< -141.40	1	-144.71	9	496.3	
CD	< .0022	2	-29.555	4	336.6	
CE	31.2967	1	37.3509	9	145.4	145.4 33.270
CE	< -2.0076	1	-2.1572	9	145.4	
CO	25.7340	3	29.8535	23	1173.2	1173.2 1916.00
CO	25.6620	3	23.5595	23	1332.5	1332.5 1916.00
CO	< -.7357	3	-.8276	23	1332.	
CF	33.1764	2	35.5321	14	320.1	320.1 27.970
CF	< -4.4241	2	-4.7437	14	320.1	
CS	2.5461	2	2.7933	15	604.7	604.5 743.270
CS	3.0357	2	3.3411	15	795.3	795.7 743.270
CS	< -1.1540	2	-1.2494	15	795.3	
EU	1.6521	2	1.7417	11	121.2	121.7 4526.20
EU	1.5030	2	1.9323	15	244.5	244.7 4526.20
EU	1.5571	2	1.8653	14	1423.1	1423.2 4526.20
EU	< -.2433	2	-.2910	14	1423.	
FE	42323.4	1	53350.6	3	142.5	142.7 45.200
FE	31762.2	1	35262.7	3	192.2	192.3 45.200
FE	30715.1	1	34563.7	3	1079.3	1079.2 45.200
FE	29832.9	1	34139.6	3	1291.6	1291.6 45.200
FE	< -467.39	1	-533.95	3	1292.	

GD

Ukázka tisku výsledků programu DLAK

Ovládání displeje a světelné tužky nepatří do standardních vstupů a výstupů počítače. Proto byl jen program INSP4 psán v HP-Algolu, ostatní jsou psány v HP-Assembleru. Část podprogramu pro zobrazování v programu DAS byla napsána Ing. V. Feifrlíkem CSc.

IV. Analyzované materiály a možnosti nedestruktivního stanovení prvků.

Aktivační analýza je analytická metoda, kterou lze zjišťovat i nepatrné množství prvků nepostřehnutelná jinými způsoby. V praktickém použití je potřeba se rozhodnout, zda zvolíme metodu destruktivní nebo nedestruktivní. Každá z těchto variant má svoje přednosti ale i nedostatky. Destruktivní metoda nám umožní využít plně citlivosti stanovení dané její fyzikální podstatou, ovšem s omezením pro jeden nebo několik zvolených prvků. Poněkud jiná je situace u nedestruktivní metody, kterou zde rozebereme a tak poněkud vyjasníme oblast její optimální použitelnosti.

Velkou výhodou nedestruktivní metody je získání informací o obsahu pro velký počet prvků, okolo 58 elementů, v serii měření z jediné celkem malé navážky. Tím, že provedené stanovení nevyžaduje ani jednoduché chemické úpravy vzorku je omezeno nebezpečí jeho kontaminace a tak získání chybných informací při konečném vyhodnocení výsledků. Dále při celém postupu

se nám většina mechanických a fyzikálních vlastností nemění a je proto možno tento vzorek použít k dalšímu studiu.

Tyto můžeme říci výhody jsou však vázány s některými různě se uplatňujícími nedostatky. Především je to kolísání citlivosti stanovení prvků v závislosti na přítomnost nebo obsah dalších prvků, které mohou tvořit hlavní složku vzorku ale i na obsahu některých mikrokomponent. Podobně může vadit při interpretacích výsledků to, že jednotlivé prvky nejsou stanoveny se stejnou odchylkou. Další nevýhodou může být doba trvání celého stanovení.

V některých případech je možné zkrátit termín předání výsledků vhodnou organizací práce, ale neměnná zde zůstává doba aktivace a čas potřebný pro počátek registrace gama-spektra aktivovaného vzorku, které dosahují doby až několik týdnů. Zde se uplatní vlivy vycházející jednak ze zadaného úkolu a též z vlastního složení vzorků.

Proč tento kritický pohled. Je podmíněn zkušenostmi, které ukázaly, že pracovníci používající služeb této metody mohou být po úspěšném provedení série analyz rozčarovány jejich selháním a mnohdy toto přičítají ne na vrub volby nevhodné metody ale špatné práci laboratoře provádějící analýzu.

Z těchto důvodů, pro hrubé vytvoření úsudku o použitelnosti nedestruktivní aktivační analýzy uvedeme poznatky získané při analýzách materiálu v oddělení jaderné spektroskopie ÚJF - ČSAV. Zde byla analyzována celá řada vzorků nejrozličnějšího původu a za různým cílem. Především se jednalo o vzorky geologické jako gabbra, buližníky, jaspisy, kaolin, magnesit, křemenný písek, hlíny, lunární regolity a jeho jednotlivé složky, vyseparované minerály jako biotity, chlority, muskovity, živce. Dále byl analyzován popel z rostlin, různé průmyslové vzorky většinou silikáty ale i některé kovy. Pro hrubou orientaci případných uživatelů přikládáme dále tabulku 4, která dává představu, které prvky je obecně možné na

popisovaném zařízení stanovit a dále tabulka 5 , ve které jsou uvedeny hranice stanovitelnosti v krátké aktivaci a tabulky 6-10 pro stejné údaje při dlouhé aktivaci. Jako příklady byly zvoleny různé materiály, které co možná nejvíce pokrývají oblast vzorků analyzovaných v našem ústavu a o kterých předpokládáme, že mohou sloužit jako názorný příklad pro hodnocení možností při analýze jiných materiálů. Proto jsou zde uváděny nejen vypočítané hranice stanovitelnosti pro daný vzorek, ale i skutečně zjištěné hodnoty. Upozorňujeme, že tyto údaje platí pouze při použití námi popisovaného cyklu měření a jsou též z části závislé na použité navážce vzorku.

Příklady byly voleny tak, aby jednak obsáhly vzorky s celkem inertní matrix (tab. 6), kde velikost vzorku hraje podstatnou roli, dále vzorky biotitů (tab. 7,8), kde chceme demonstrovat změny v prazích při změně složení některých složek (v tomto případě především Sc a Cs) a dále tabulky 8-10, které mají ukázat možnosti aktivační analýzy pro nejrozličnější materiály.

V závěru je třeba ještě připomenout, že nejen hmotné vybavení pracoviště ale i vhodné složení pracovního kolektivu především v něm zastoupených elektronikách, kteří dokážou toto zařízení udržovat v provozu schopném stavu a případně ještě vylepšovat, je předpokladem úspěšné práce.

Tabulka č. 4

PŘEHLED PRVKŮ STANOVITELNÝCH IAA

Z KRÁTKÉ AKTIVACE
 Z DLOUHÉ AKTIVACE

H																	He																												
Li	Be															B	C	N	O	F	Ne																								
<u>Na</u>	<u>Mg</u>															<u>Al</u>	<u>Si</u>	<u>P</u>	<u>S</u>	<u>Cl</u>	<u>Ar</u>																								
<u>K</u>	<u>Ca</u>	<u>Sc</u>	<u>Ti</u>	<u>V</u>	<u>Cr</u>	<u>Mn</u>	<u>Fe</u>	<u>Co</u>	<u>Ni</u>	<u>Cu</u>	<u>Zn</u>	<u>Ga</u>	<u>Ge</u>	<u>As</u>	<u>Se</u>	<u>Br</u>	<u>Kr</u>																												
<u>Rb</u>	<u>Sr</u>	<u>Y</u>	<u>Zr</u>	<u>Nb</u>	<u>Mo</u>	<u>Te</u>	<u>Ru</u>	<u>Rh</u>	<u>Pd</u>	<u>Ag</u>	<u>Cd</u>	<u>In</u>	<u>Sn</u>	<u>Sb</u>	<u>Te</u>	<u>I</u>	<u>Xe</u>																												
<u>Cs</u>	<u>Ba</u>	<u>La</u>	<u>Hf</u>	<u>Ta</u>	<u>W</u>	<u>Re</u>	<u>Os</u>	<u>Ir</u>	<u>Pt</u>	<u>Au</u>	<u>Hg</u>	<u>Tl</u>	<u>Pb</u>	<u>Bi</u>	<u>Po</u>	<u>At</u>	<u>Rn</u>																												
<u>Fr</u>	<u>Ra</u>	<u>Ac</u>	<table border="1" style="border-collapse: collapse; text-align: center; width: 100%;"> <tr> <td><u>Ce</u></td><td><u>Pr</u></td><td><u>Nd</u></td><td><u>Pm</u></td><td><u>Sm</u></td><td><u>Eu</u></td><td><u>Gd</u></td><td><u>Tb</u></td><td><u>Dy</u></td><td><u>Ho</u></td><td><u>Er</u></td><td><u>Tm</u></td><td><u>Yb</u></td><td><u>Lu</u></td> </tr> <tr> <td><u>Th</u></td><td><u>Pa</u></td><td><u>U</u></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td> </tr> </table>															<u>Ce</u>	<u>Pr</u>	<u>Nd</u>	<u>Pm</u>	<u>Sm</u>	<u>Eu</u>	<u>Gd</u>	<u>Tb</u>	<u>Dy</u>	<u>Ho</u>	<u>Er</u>	<u>Tm</u>	<u>Yb</u>	<u>Lu</u>	<u>Th</u>	<u>Pa</u>	<u>U</u>											
<u>Ce</u>	<u>Pr</u>	<u>Nd</u>	<u>Pm</u>	<u>Sm</u>	<u>Eu</u>	<u>Gd</u>	<u>Tb</u>	<u>Dy</u>	<u>Ho</u>	<u>Er</u>	<u>Tm</u>	<u>Yb</u>	<u>Lu</u>																																
<u>Th</u>	<u>Pa</u>	<u>U</u>																																											

Tabulka č. 5

Hranice stanovitelnosti v krátké aktivaci

‰	prvky
10	Si
1 - 10	Ca, Ni
0.1 - 1	Mg, K, Ti, Rb, Mo, Pd
0.01 - 0.1	Cl, Cu, Sr, Sn, Te, Ba, Al
0.001-0.01	Na, V, Co, Ga, As, Br, Sb, I, Cs, La, W
0.0001-0.001	Mn, Sm, Re, Au, U
0.0001	In, Eu, Dy

Tabulka č. 6

	sklář.písek (500 mg)	nalezený obsah	achát (65 mg)	nalezený obsah
	hranice stano- vitelnosti (ppm)		hranice stano- vitelnosti (ppm)	
Ag	0,2		0,2	
As	0,04	0,2	0,1	0,6
Au	0,001	0,002		
Ba	5	30	6	14
Br	0,2	0,5	0,1	
Cd	0,3		0,2	
Ce	0,1	6	0,1	1
Co	0,03	0,5	0,06	0,2
Cr	0,2	1	0,3	0,7
Cs	0,05	0,1	0,04	
Cu	0,2			
Eu	0,01	0,06	0,02	
Fe	25	250	30	400
Ga	0,5	0,3	0,3	
Gd	1		1	
Hf	0,02	2	0,02	
Hg	0,1		0,2	
Ho	0,05	0,1	0,2	
Ir	0,0003		0,0005	
K	35	650	20	70
La	0,03	3,8	0,08	0,2
Lu	0,002	0,04	0,004	
Mo	0,5		1	
Na	1	350	0,3	40
Nd	2	3	1	
Ni	15		30	
Rb	1	2	2	
Sb	0,01	0,08	0,05	0,3
Sc	0,003	0,3	0,004	0,0
Se	0,2			
Sm	0,002	0,5	0,02	
Sn	8		7	
Sr	20			
Ta	0,02	0,07	0,03	
Tb	0,01	0,06	0,04	
Te	0,3		1	6
Th	0,02	1,1	0,02	0,04
Tm	0,05	0,07	0,05	
U	0,04	0,4	0,03	3,5
W	0,06	0,2	0,2	
Yb	0,02	0,3	0,05	0,02
Zn	2	70	15	4

Tabulka č. 7

	Biotit (10 mg)		Fiotit (10 mg)	
	hranice sta- novitelnosti (ppm)	nalezený obsah	hranice sta- novitelnosti (ppm)	nalezený obsah
Ag	4		2	
As	2	3	0,7	
Au	0,01	0,03	0,005	0,05
Ba	160	300	80	0,6%
Br	16	100	3	90
Cd	10		4	
Ce	2	150	1	3
Co	0,7	15	0,5	90
Cr	6	16	3	300
Cs	1	300	0,7	10
Cu	5		2	
Eu	0,2	1	0,1	0,2
Fe	450	16%	300	12%
Ga	6	70	4	20
Gd	15		6	
Hf	0,6	8	0,3	
Hg	4		2	
Ho	0,8		0,4	0,5
Ir	0,01		0,004	
K	720	6%	520	7%
La	0,4	50	0,2	3
Lu	0,04	0,5	0,02	0,03
Mo	7		2	
Na	9	0,2%	6	0,2%
Nd	50	80	30	
Ni	400		250	
Rb	30	0,2%	20	260
Sb	0,3	2	0,2	1
Sc	0,08	15	0,05	8
Se	4	700	2	
Sm	0,05	15	0,02	0,2
Sn	110		60	
Sr	600		300	
Ta	0,5	30	0,4	3
Tb	0,3	3	0,1	
Te	14		6	
Th	0,4	50	0,3	
Tm	0,8		0,4	
U	1	50	0,4	
W	3	30	2	
Yb	0,5	4	0,2	0,6
Zn	40	0,1%	25	500

Tabulka č. 8

	Tiotit (10 mg)		kaolin (400 mg)	
	hranice stanovitelnosti (ppm)	nalezený obsah	hranice stanovitelnosti (ppm)	nalezený obsah
Ag	5		1	
As	1	2	0,2	14
Au	0,01	0,03	0,004	0,004
Ba	150	1%	40	170
Br	5	70	2	
Cd	6		3	
Ce	5	70	2	140
Co	0,8	40	0,5	2
Cr	6	700	2	9
Cs	1,5	90	0,3	23
Cu	3		0,2	
Eu	0,1	0,3	0,1	1,5
Fe	500	12%	200	0,6%
Ga	3	40	0,6	50
Gd	15		3	
Hf	0,6	15	0,2	2,8
Hg	5		1	
Ho	0,6	2	0,2	
Ir	0,01		0,002	
K	320	7%	50	1%
La	0,2	14	0,2	65
Lu	0,03	0,5	0,01	0,2
Mo	4		3	
Na	5	0,1%	1	200
Nd	50	400	10	80
Ni	500	800	100	
Rb	30		5	140
Sb	0,2	2	0,1	0,7
Sc	0,01	40	0,03	6
Se	4		1	
Sm	0,03	10	0,02	12
Sn	120		100	
Sr	800		130	
Ta	0,5	10	0,1	3
Tb	0,3	1	0,1	1
Te	10		3	
Th	0,4	20	0,1	23
Tm	0,4	3	0,2	
U	0,6	10	0,3	6
W	1,8		0,4	9
Yb	1	3	0,1	1,5
Zn	50	400	50	

Tabulka 8. 9

	regolit		L - 20	
	L - 16 (10 mg)		(10 mg)	
Ag	5		2	2,6
As	1	1,4	1	2,2
Au	0,01		0,005	0,02
Ba	180	250	80	170
Br	7	55	4	
Cd	6		4	
Ce	3	45	2	18
Co	1	30	0,5	28
Cr	6	0,2%	3	0,11%
Cs	2		1	230
Cu	2		1	20
Eu	0,1	2	0,1	1
Fe	550	13,7%	340	5,1%
Ga	5		3	4
Gd	13		6	
Hf	0,8		0,3	1
Hg	5		2	
Ho	0,8	2,2	0,3	1,3
Ir	0,01		0,005	0,03
K	570	0,12%	310	500
La	0,2	15	0,2	8
Lu	0,02	1	0,02	0,4
Mo	4		3	
Na	7	0,32%	5	0,26%
Nd	55	40	25	
Ni	570		300	
Rb	40		20	
Sb	0,2		0,1	1
Sc	0,1	60	0,05	15
Se	5	23	2	
Sm	0,03	7	0,02	3,5
Sn	130		50	
Sr	850	350	330	
Ta	0,5		0,4	1,6
Tb	0,25	1,7	0,11	0,6
Te	12		5	
Th	0,5	1,1	0,2	0,9
Tm	0,8		0,5	
U	0,6	0,7	0,4	0,75
W	2,4		1,6	100
Yb	0,3	6	0,2	2,5
Zn	60		25	

Tabulka č. 10

	Magnezit (400 mg)		Rostlinný popel (25 mg)	
	hranice stanovitelnosti (ppm)	nalezený obsah	hranice stanovitelnosti (ppm)	nalezený obsah
Ag	0,2		2	
As	0,1	0,6	4	26
Au	0,001		0,02	5
Ba	10	18	90	400
Er	0,5	13	10	800
Cd	0,5		16	
Ce	0,2	2	1,6	41
Co	0,02	1	0,3	11
Cr	0,3	6	2,7	53
Cs	0,1	0,2	0,6	7
Cu	0,1		35	
Eu	0,01	0,12	0,1	7
Fe	50	1,6%	240	0,15%
Ga	0,3			
Gd	1		9	
Hf	0,04	0,1	0,3	3
Hg	0,2		1,6	16
Ho	0,1	0,5	1,7	
Ir	0,0005		0,004	0,1
K	30	95		
La	0,02	1,2	1,2	22
Lu	0,002	0,05	0,03	14
Mo	0,5		10	360
Na	0,5	200	120	2,7%
Nd	2		25	22
Ni	30		200	
Rb	2		16	130
Sb	0,03	0,1	0,3	8
Sc	0,01	1	0,04	5
Se	0,3		1,7	25
Sm	0,005	0,3	0,07	2,3
Sn	10		100	
Sr	30		270	0,15%
Ta	0,03		0,2	15
Tb	0,02	0,1	0,1	0,5
Te	0,5	7		
Th	0,03	0,3	0,2	4
Tm	0,05	0,1	0,3	1
U	0,1	0,5	1,7	3,4
W	0,3	0,9	8	
Yb	0,02	0,4	0,3	11
Zn	10	20	18	0,18%