

**Gamma- és röntgenspektrometria fizikai  
folyamatainak Monte-Carlo-szimulációja  
és analitikai alkalmazásai**

PhD téziszfüzet

Radócz Gábor

Témavezető: Dr. Szalóki Imre

Nukleáris Technikai Intézet  
Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem

Budapest  
2019

## A kutatás előzményei

A numerikus szimulációs módszerek jelentős fejlődése napjainkra alapvetően meghatározza a kísérleti eszközökkel nem, vagy csak nagy nehézségek árán vizsgálható jelenségek tanulmányozását, valamint a bonyolult kísérleti berendezések tervezését, optimalizálását. A szimulációs technikák előretörése az alapvető mag- és atomfizikai folyamatokat jellemző paraméterek (pl.: hatáskeresztmetszet, fluoreszcencia hozam, atomi átmenetek valószínűsége, magfizikai állandók) pontosítására tett jelentős erőfeszítéseknek, a szimulációs technikák elméleti háttéré fejlődésének, valamint az informatikai eszközök fejlődésének, a számítási kapacitás drasztikus növekedésének köszönhető. A gamma- és röntgenspektrometriában a minták kvalitatív és kvantitatív jellemzésére alkalmas karakterisztikus gamma- vagy röntgensugárzás és a vizsgált minta, a mérés környezetében található anyagok (kollimátor, árnyékoló kamra, mintatartó), illetve a detektor anyaga között többféle fizikai folyamat játszódhat le (fotoelektromos jelenség, Compton-szórás, rugalmas szórás, párkeltés, annihiláció, Auger-jelenség, röntgenfluoreszcencia stb.), amelyeket valósághűen lehet modellezni elméleti, determinisztikus számításokkal, vagy Monte-Carlo részecsketranszport szimulációval. A részecsketranszport matematikai modellezésére széleskörűen elterjedt, és validált MC szoftvercsomagok állnak rendelkezésre, mint például a GEANT4, a PENELOPE és az MCNP6. A gamma-spektrometriai laboratóriumi gyakorlatban az MC-technika felhasználható többek között az empirikus hatásfok-kalibráció kiegészítésére, amelyre például a prompt gamma aktivációs analízis (PGAA) által vizsgált 10 keV–12 MeV energiatartományban alkalmazott HPGe detektorok hatásfok-kalibrációja esetén van szükség [Szentmiklósi2014]. A kiterjedt minták alacsony energiájú gamma-fotonokra vonatkozó önabszorpció korrekciójára és a detektorhoz közeli geometriában történő mérések során fellépő valódi koincidencia jelenség korrekciójára is szintén széleskörűen elterjedt az MC számítások alkalmazása [Riffaud2017]. Az energiadiszipatív röntgenfluoreszcencia (ED-XRF) analízis fizikai folyamatainak MC szimulációval történő leírása, valamint a vizsgált mintát jellemző fizikai paraméterek, így a minták alkotóelemei koncentrációinak meghatározására kidolgozott eljárások is egyre gyakrabban jelennek meg a szakirodalomban. Az elektronsugaras mikroanalízisre (EPMA = Electron Probe Micro Analysis) kifejlesztett reverse Monte-Carlo (RMC) modellt és numerikus eljárást mutat be a [Szalóki2000] publikáció, olyan iteratív algoritmussal rendelkező megoldási eljárással, amellyel el lehet végezni aeroszol részecskék emissziós röntgenspektrumainak kvantitatív elemzését. A Szalóki és munkatársai által kidolgozott RMC szimulációs eljárás algoritmusát felhasználva a [Schoonjans2003] publikáció szerzői mutattak be egy új alkalmazási lehetőséget a monokromatikus szinkrotronsugárzással végzett ED-XRF röntgenspektrumok iteratív, MC-típusú kiértékelésére. A gamma-spektrometriában a legnagyobb nehézséget a kvantitatív kiértékeléshez szükséges energiafüggő detektálási hatásfok meghatározása jelenti. Az empirikus kalibrációs technika alkalmazásához a valós mintával megegyező geometriai méretű, anyagi összetételű, sűrűségű és ismert aktivitású etalonra van szükség.

Ezért a nem rutinszerűen végzett, térben kiterjedt, gyakran ismeretlen anyagi összetételű minták (pl.: radioaktív hulladékok, nukleáris biztosítéki minták) in situ gamma-spektrometriai elemzésének gyakran a legegyszerűbb módja az MC kalibrációs technika alkalmazása, ahol az adott minta elemi összetételének meghatározását a roncsolásmentes ED-XRF technikával lehet elvégezni. Az ED-XRF analízis területén az empirikus kalibrációs eljárások alkalmazhatósága szintén korlátozott, ezért a röntgenfluoreszcens analízis során a minta anyagában lezajló primer- és szekunder gerjesztési folyamatokat, abszorpciót, a minta-detektor rendszerben lejátszódó szórás- és detektálási folyamatokat a jelenségekre vonatkozó matematikai egyenletekkel (FPM), vagy MC-szimulációval lehet leírni.

A gamma-spektrometria és az XRF elemzés területén végzett korábbi kutatásaink eredményeinek köszönhetően a BME NTI Nukleáris Analitikai csoportja felkérést kapott az Országos Atomenergia Hivataltól, amelyben radioaktív hulladékok és nukleáris biztosítéki minták gyors, roncsolásmentes analízisére alkalmas, kompakt és mobil kombinált röntgen-gamma berendezés és kiértékelési eljárás kifejlesztését kérték.

A BME NTI Oktatóreaktorában alkalmazott EK-10 üzemanyagkazetta típusból megtalálható néhány kismértékben besugárzott, tartalék fűtőelemként szolgáló kazetta az Oktatóreaktor üzemanyag tárolójában. Az Oktatóreaktor épületének és berendezéseinek 2014-ben végzett radiológiai felmérése során, a tartalék fűtőelemek izotópszelektív radioaktivitását is meg kellett határozni, különös tekintettel a hosszú felezési idejű hasadási termékekre (pl.:  $^{137}\text{Cs}$ ). A besugárzott fűtőelemek teljesítménytörténetéről, illetve izotóp-összetételéről azonban nem állt rendelkezésre részletes információ. A besugárzott fűtőelemek roncsolásmentes izotópszelektív vizsgálatának egyetlen szóba jöhető módja az adott mérési feladat elvégzésére az in situ gamma-spektrometria volt [Nguyen2013]. A fűtőelemkazetták regisztrált gamma-spektrumai kvantitatív kiértékeléséhez megfelelő határfok-kalibrációra volt szükség, amelynek meghatározásához etalon fűtőelemkazetták hiányában a Monte-Carlo határfok-kalibráció kínálta a legcélravezetőbb módszert.

Az energetikai atomerőművekben a fűtőelemek szivárgásmentes állapotának folyamatos ellenőrzése a biztonságos üzemeltetés egyik központi kérdése. Ez a feladat olyan mérési módszereket és elemzési eljárásokat, valamint a szivárgási folyamatokat valóságosan leíró számítási modelleket követel meg, amelyek lehetőség szerint alkalmasak a reaktorzóna fűtőelemei inhermetikus állapotának minél gyorsabb és megbízhatóbb jelzésére. Számos olyan modell ismert, ami le tudja írni a radioaktív izotópok fűtőelemekben és a hűtőközegben bekövetkező bonyolult keletkezési folyamatait és a fűtőelemekből a hűtőközegbe történő, időfüggő szivárgási és spiking eseményeket, valamint a primerköri víztisztító és gáztalanító rendszerek hatását a primer hűtőfolyadék izotópszelektív fajlagos aktivitására. A BME NTI Nukleáris Analitikai kutatócsoportja több éve végez kutatásokat az atomerőműi fűtőelemek szivárgási folyamatait leíró modellek továbbfejlesztésére a Paksi Atomerőmű blokkjainak inhermetikussági elemzése céljából. Ebben a kutatási témában végzett több K+F program keretében létrehoztunk egy olyan, a monitorizotópok hűtőközegbeli fajlagos aktivitásának a teljes kampányra

érvényes időfüggő leírására alkalmas ún. dinamikus szivárgási modellt (DSM), amelyet a paksi reaktorok fűtőelemeinek állapotértékelései során végzett munkánk során jelenleg is rendszeresen alkalmazunk.

## Célkitűzések

Az utóbbi években a BME NTI Nukleáris analitikai kutatócsoportja kifejlesztett és megépített egy 3D mozgatóra épített, kombinált röntgen-fluoreszcens-gamma spektrométert (3D-XRF-GS) egy nukleáris hatósági K+F+I projekt keretében, amely eszköz célja főként atomerőműi hulladékok és nukleáris biztosítéki eredetű minták kémiai elemi összetételének és a minták radioaktív izotópjai fajlagos aktivitásának egyidejű, gyors és roncsolásmentes meghatározása. A kombinált spektrométerrel elemezni kívánt minták jellegéből adódóan a kvantitatív kiértékeléshez szükséges empirikus kalibrációhoz külső etalonok mint referenciaanyagok nem alkalmazhatók. Ezért a kutatásaim egyik célja, olyan Monte-Carlo kalibrációs eljárások kifejlesztése volt, amelyek lehetővé teszik az ismeretlen minták elemi összetételének, illetve a minták radioaktív izotópjai fajlagos aktivitásának gyors, etalonok használata nélküli meghatározását a 3D-XRF-GS eszközzel. A Radioaktív Hulladékokat Kezelő Közhasznú Nonprofit Korlátolt Felelősségű Társaság (RHK Kft.) megbízásából a BME NTI személyzete az Oktatóreaktor épületszerkezetének és berendezéseinek radioaktív szennyezettsége mértékének felmérését végezte el a 2013-2014-es években. A radiológiai felmérés keretében in situ gamma-spektrometriai méréseket végeztem besugárzott EK-10 típusú fűtőelemkazettákon. A fűtőelemkazettákban található hasadási termékek aktivitásának meghatározásához, etalon fűtőelemkazetták hiányában, MC-szimulációra épülő határfok-kalibrációs eljárás kidolgozására volt szükség.

A BME NTI hosszú évek óta folyamatosan részt vesz az MVM Paksi Atomerőmű Zrt. reaktorblokkjai inhermetikussági állapotértékelésében, valamint az állapotértékelés módszereinek továbbfejlesztésében. A kutatás célja, hogy olyan időfüggő számítási modellt hozzunk létre, amely képes a szivárgás monitorozására szolgáló izotópok hűtőközegbeli fajlagos aktivitásának adekvát leírására a teljes kampány során. A fejlesztés alatt álló DSM bemeneti paraméterei közül a fűtőelem pálcákban, a felületi szennyezettségben és a hűtőközegben történő izotópkeletkezési és átalakulási folyamatokat jellemző reakciósebességek meghatározására egy MC kiégésszámítási modell kidolgozására volt szükség.

## Vizsgálati módszerek

A röntgenfluoreszcens és gamma-spektrometriai vizsgálatokat, illetve modell- és mérés technikai fejlesztéseket a BME NTI Radiokémiai laboratóriumában végeztem, melyhez kis elektromos teljesítményű (4W) röntgensövet és kompakt kialakítású SD detektort, CZT típusú mikro-gamma-spektrométert, illetve egy laboratóriumi és egy hordozható HPGe detektort alkalmaztam. A berendezésekkel végzett spektrometriai

mérések eredményeinek kvantitatív elemzését a GENIE2000, WINSPEC, DPPMCA, WINQXAS szoftverekkel, valamint saját fejlesztésű MatLab környezetben készített kódokkal végeztem. A gamma- és röntgenspektrumok, valamint a fűtőelemkazetták kiegészének számítására az MCNP6 széleskörűen alkalmazott és valdiált MC transzportkódot alkalmaztam.

## Új tudományos eredmények

1. Eljárást dolgoztam ki empirikus hatásfok-kalibrációval csak nehezen kiértékelhető gamma-spektrometriai mérések Monte-Carlo-szimulációra épülő kvantitatív analízisére. A módszer elve az, ha a szimulációs modell valóságghűen írja le a gamma-spektrometriai mérési elrendezést, akkor a szimulált és a mért gamma-spektrumok közötti eltérés a statisztikus bizonytalanságon belül várható. A gamma-spektrometriai mérési összeállítást leíró legfontosabb paraméterek meghatározásával és az MC-szimulációval meg lehet határozni a vizsgált minta izotópszelektív fajlagos aktivitását. A kidolgozott módszer alkalmas a radioaktív hulladékok gyors és költséghatékony kvantitatív jellemzésére. [1], [2], [3]
2. A gamma-spektrumok kvantitatív kiértékelésére szolgáló Monte-Carlo-eljárást megvalósító algoritmust fejlesztettem ki, amely képes meghatározni a minta izotóp szelektív aktivitását a valódi mért spektrum és egy kezdeti szimulációs modell alapján. A kidolgozott eljárás teszteléséhez megalkottam két HPGe és egy CZT típusú gamma-detektor szimulációs modelljét, amelyeket valós gamma-spektrometriai mérések kiértékelésére alkalmaztam. A megalkotott GS-MC-módszerrel számított eredményeket hitelesített detektorokon végzett mérésekkel ellenőriztem. [1], [2], [3], [4], [5], [6]
3. MC-típusú kiértékelési modellt adaptáltam az energiadiszperzív röntgenfluoreszcens (ED-XRF) analízis számára, amely a mért és a szimulált röntgenspektrumok kvantitatív összehasonlítása eredményéből meghatározza a minta elemi összetételét egy iteratív numerikus számítási folyamatban. Algoritmust hoztam létre MatLab programozási környezetben az MCNP6 transzportkód felhasználásával a numerikus számításokhoz és az iteratív eljárás teszteléséhez. Bizonyítottam, hogy lehetséges a vizsgált minták kémiai elemei koncentrációinak MC-eljárással történő konvergens iteratív számítása. A teljes számítási folyamat időtartamát jelentősen lerövidítettem az MCNP6 szóráscsökkentési eljárásaival, ami alkalmassá tette az MC számítási módszert a gyakorlatban is alkalmazható kvantitatív ED-XRF elemzés céljára. A számításokhoz létrehoztam az NTI-ben kifejlesztett konfokális rendszerű 3D-XRF-GS spektrométer szimulációs modelljét, amelyet etalon mintákon végzett ED-XRF mérések kiértékelésével validáltam. A 3D-XRF-GS gerjesztő röntgennyalábja fluxusának maximalizálása érdekében MC számításokat végeztem a röntgencső kollimátorának geometriai kialakítására. [7], [8], [9], [10]

4. Kifejlesztettem egy olyan roncsolásmentes, etalonforrást nélkülöző, in situ gamma-spektrometrián alapuló eljárást, amellyel meg lehet határozni kis kiégettséggel rendelkező fűtőelemkazetták hosszú felezési idejű hasadási termékei aktivitását. Az eljárás azon alapszik, hogy a fűtőelemkazetta  $^{235}\text{U}$  izotópja, valamint a  $^{235}\text{U}$  és  $^{238}\text{U}$  izotópok egyes leányelemei felhasználhatók belső etalonként a gamma-spektrometriai detektálási hatások számítására szolgáló Monte-Carlo-eljárás validálására. A kidolgozott kvantitatív gamma-spektrometriai eljárás alkalmas a kisteljesítményű kísérleti reaktorok és kritikus rendszerek besugárzott fűtőelemeinek minősítésére. [6]
5. Létrehoztam egy olyan Monte-Carlo kiégettszámítási modellt, amely nyomottvízes reaktorok fűtőelemei szivárgásának jelzésére szolgáló monitorizotópoknak nemcsak a fűtőelemekben, hanem a fűtőelemek felületi szennyezettségében és a hűtőközegben végbemenő, időfüggő keletkezési gyakoriságának meghatározására is alkalmas. A kidolgozott MC kiégettszámítási modellt az MVM Paksi Atomerőmű Zrt. blokkjai fűtőelemei állapotának vizsgálatára kifejlesztett dinamikus szivárgási modell bemenő paramétereinek meghatározására használjuk. A kidolgozott számítási módszer validálását a primerköri on-line Sugárvédelmi Ellenőrző Rendszer által a  $^{24}\text{Na}$  és  $^{42}\text{K}$  izotópokra mért és az MC modellel számított fajlagos aktivitások összehasonlításával végeztem el. [11], [12], [13]

## Irodalmi hivatkozások listája

- [West2016] M. West, A. T. Ellis, P. J. Potts, C. Strelis, C. Vanhoof, P. Wobrauschek, 2016 Atomic Spectrometry Update - a review of advances in X-ray fluorescence spectrometry and its applications, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2016, 31, 1706-1755.
- [Tsuji2011] K. Tsuji, K. Nakano, Development of a new confocal 3D-XRF instrument with an X-ray tube, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2011, 26, 305–309.
- [Mantouvalou2017] I. Mantouvalou, T. Lachmann, S. P. Singh, K. Vogel-Mikus, B. Kanngießer, Advanced Absorption Correction for 3D Elemental Images Applied to the Analysis of Pearl Millet Seeds Obtained with a Laboratory Confocal Micro X-ray Fluorescence Spectrometer, *Anal. Chem.* 2017, 89, 5453-5460.
- [Szentmiklósi2014] Szentmiklósi, L., Belgya, T., Maróti, B., Kis, Z. Characterization of HPGe gamma spectrometers by geant4 Monte-Carlo simulations, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, (2014) 300(2), 553-558.
- [Riffaud2017] Riffaud, J., et al., Improvement of  $^{93}\text{mNb}$  and  $^{103}\text{mRh}$  activity measurement methodology for reactor dosimetry, *EPJ Web of Conferences*, (2017) 153.
- [Szalóki2000] I. Szalóki, J. Osán, Chul-Un Ro, R. Van Grieken, Quantitative characterization of individual aerosol particles by thin-window electron probe microanalysis combined with iterative simulation, *Spectrochim. Acta B*, (2000) 55, 1017-1030.
- [Schoonjans2003] T. Schoonjans, V. A. Solé, L. Vincze, M. S. del Rio, K. Appel and C. Ferrero, A general Monte-Carlo simulation of energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometers, part 6: quantification through iterative simulations, *Spectrochim Acta B*, (2003) 82, 36-41.

[Nguyen2013] Nguyen C. T., Almási I., Hlavathy Z., Zsigrai J., Lakosi L., Nagy P., Parkó T. and Pócs I., Monitoring Burn-Up of Spent Fuel Assemblies by Gamma Spectrometry, *IEEE T. Nucl. Sci.*, (2013) 60(2), 1107-1110.

## A kutatási eredmények hasznosítása

A BME NTI Nukleáris Analitikai kutatócsoportja kifejlesztett egy kombinált 3D röntgenfluoreszcens gamma-spektrométert (3D-XRF-GS), amely ismeretlen összetételű és esetleg radioaktív minták egyidejű analizálására alkalmas. Az elemösszetétel és a fajlagos aktivitás meghatározására etalonmentes kalibrációt lehetővé tevő Monte-Carlo-szimulációs eljárásokat fejlesztettem ki (GS-MC, XRF-MC). A kombinált spektrométert rendszeresen alkalmazzuk az Oktatóreaktorban felmerülő analitikai és oktatási feladatok ellátására, illetve külső kutatóintézetekkel való együttműködésben, projektfeladatokban: Paks-II: Cement és beton adalék minták elemzése, OAH, MTA EK SL: nukleáris anyagok szennyezőinek meghatározása. A BME NTI Nukleáris Analitikai kutatócsoportja kifejlesztett az MVM Paksi Atomerőmű Zrt. blokkjai fűtőelemei állapotának vizsgálatára egy olyan dinamikus szivárgási modellt (DSM), amely egy teljes kampány időtartamára leírja a szivárgási monitorizotópok primerköri fajlagos aktivitását. Az NTI által végzett fűtőelem állapotértékelések során a DSM modell futtatásához szükséges bemeneti paraméterek egy részét, az aktuális zónaösszetételre vonatkozó reakciógyakoriságokat, az általam kidolgozott Monte-Carlo kiegészítőszámítási modellel határozzuk meg.

## A tézispontokhoz kapcsolódó tudományos közlemények

- [1] I. Szalóki, G. Radócz, A. Gerényi, Simultaneous application of SDD and CZT detectors in combined X-ray fluorescence and gamma spectrometer, *IWORID, International Workshop on Radiation Imaging Detectors*, Barcelona, Spain, AXA Convention Centre, July 3-7, 2016.
- [2] G. Radócz, A. Gerényi and I. Szalóki, Characterization of CdZnTe gamma detector for Monte Carlo based efficiency calibration of in-situ gamma spectrometry on radioactive waste materials, *Symposium on International Safeguards: Building Future Safeguards Capabilities*, IAEA Headquarters, Vienna, Austria, November 5-8, 2018.
- [3] G. Radócz, A. Gerényi, S. Czifrus, I. Szalóki, Characterization of CdZnTe gamma detector for Monte Carlo based efficiency calibration of gamma spectrometry on radioactive waste materials, *Nuclear Instruments and Methods A*, (előkészületben).
- [4] A. Gerényi, G. Radócz, I. Szalóki, Simultaneous application of X-Ray fluorescence and gamma spectrometer for analysis of radioactive waste material, *26th Symposium of AER on VVER Reactor Physics and Reactor Safety*, p. 8-12, ISBN: 978-963-7351-27-3, Helsinki, Finland, October 10-14, 2016.
- [5] G. Radócz, A. Gerényi and I. Szalóki, Monte Carlo based efficiency calibration of portable Cube527 CdZnTe micro spectrometer for gamma spectrometry of radioactive waste material, *19th International Workshop on Radiation Imaging Detectors*, IWORID2017, AGH University of Science and Technology, Faculty of Physics and Applied Computer Science Building D-10 Reymonta St. 1930-059, Krakow, Poland, July 2-6, 2017.

- [6] G. Radócz, A. Gerényi, S. Czifrus, I. Szalóki, Determination of  $^{137}\text{Cs}$  content in fuel assemblies of a zero power reactor by Monte Carlo based efficiency calibration. *Ann. Nucl. Energy.*, 130, 512-517, 2019.
- [7] I. Szalóki, G. Radócz, A. Gerényi, Confocal macro 3DXRF spectrometer on commercial 3D printer, *X-Ray Spectrom.*, 46, 497-506, 2017.
- [8] I. Szalóki, T. Pintér, jnr. I. Szalóki, G. Radócz and A. Gerényi, Novel XRF-Raman spectrometer and FPM model for surface analysis of solid objects and liquid substances, *J. Anal. At. Spectrom.*, (elfogadva 2019)
- [9] I. Szalóki, A. Gerényi, G. Radócz, A. Lovas, B. De Samber, L. Vincze, FPM model calculation for micro X-ray fluorescence confocal imaging using synchrotron radiation, *J. Anal. At. Spectrom.*, 32, 334-344, 2017.
- [10] G. Radócz, A. Gerényi, I. Szalóki, Quantification of X-ray fluorescence analysis based on reverse Monte Carlo technique with MCNP6, *X-Ray Spectrom.*, (arxiv)
- [11] G. Radócz, A. Gerényi, I. Szalóki, Monte Carlo calculation of  $^{24}\text{Na}$ ,  $^{42}\text{K}$  and  $^{16}\text{N}$  isotopes in the coolant of WWER-440 nuclear reactors, 26th Symposium of AER on VVER Reactor Physics and Reactor Safety, *26th Symposium of AER on VVER Reactor Physics and Reactor Safety*, Helsinki 10.-14. October 2016, p. 617, ISBN: 978-963-7351-26-6
- [12] Radócz Gábor, Gerényi Anita, Dr. Pintér Tamás, Rozmanitz Péter Jakab, Varjúné Baracska Ilona, Dr. Szalóki Imre, *Modellszámítások fejlesztése a fűtőelemek inhermetikussági állapotának detektálására és értékelésére*, XVII. MNT Nukleáris Technikai Szimpózium, Szekszárd, 2018.11.29-30.
- [13] I. Szalóki, G. Radócz, A. Gerényi, Dynamic leakage model of detection and quantification of inhermetic fuel for VVER reactors, *Ann. Nucl. Energy.*, (előkészületben)

## További tudományos közlemények

- [14] Máté Szieberth and Gábor Radócz, Investigation of the Energy Correlations of Spallation Neutrons by Monte Carlo Simulations, *Sci. Technol. Nucl. Ins.*, Vol. 2012, Article ID 373979, 2012.
- [15] I. Szalóki, G. Radócz, A. Gerényi, Fundamental parameter model for quantification of total reflection X-ray fluorescence analysis, *Spectrochim. Acta B*, 156, 33-41, 2019.

Szakmai előadások nemzetközi konferenciákon a 2013-2019 időszakban: 18, amelyek részletes jegyzékét a disszertáció tartalmazza.