

DOKTORI ÉRTEKEZÉS TÉZISEI

**„MÁTRIXHATÁS CSÖKKENTÉSE PROMPT  
GAMMA AKTIVÁCIÓS ANALÍZISBEN”**  
*„DECREASING MATRIX EFFECT IN PGAA”*

Ember Péter Pál

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem

és

Magyar Tudományos Akadémia

Kémiai Kutató Központ

Izotópkutató Intézet

2005 Budapest.

## 1. Tudományos háttér

A prompt-gamma aktivációs analízis (PGAA) a sugárzásos neutronbefogáson alapuló elemanalitikai módszer, amely módot ad, pl. az inaktív nyomjelzésre is.

A neutronok könnyen behatolnak az atommag belsejébe, ahol különböző magreakciókat válthatnak ki. Az atommag (a neutron energiájától függő neutronbefogási hatáskeresztmetszetének megfelelő valószínűséggel) elnyelheti a neutront. Ekkor egy átmeneti atommag keletkezik erosen gerjesztett befogási állapotban. Az atommag a gerjesztési energiától igen rövid idő ( $<10^{-16}$  s) alatt, az esetek többségében gamma-fotonok kibocsátásával szabadul meg (**prompt-gamma fotonok**). Az atommag az alapállapotot általában néhány közbenso energiaszinten áthaladva éri el, miközben a nívók energiakülönbségének megfelelő energiájú gamma-fotonokat bocsát ki. Az esetek egy részében a keletkező atommag instabil, és az állapotra jellemző felezési idejű radioaktív bomlással (leggyakrabban  $\beta$ -bomlással) egy újabb atommag keletkezik. Eközben az atommag további gamma-fotonokat emittál. A bomlások a stabil állapot eléréséig követik egymást. A kibocsátott fotonok energiája jellemző a kibocsátó magra, számuk pedig arányos a mintában lévő atomok számával. Ez teszi lehetővé a mintában lévő elemek mennyiségének meghatározását.

Attól függően, hogy a neutronbefogás következtében keletkező gamma-fotonok közül melyeket detektáljuk, beszélhetünk prompt-gamma aktivációs analízisről (PGAA), vagy hagyományos neutronaktivációs analízisről (NAA).

Az **NAA** esetében a mintát meghatározott időtartamra a reaktor aktív zónájába juttatják, majd a besugárzás után egy alacsony sugárzási háttér

laboratóriumban megméri a minta aktivitását. A detektált gamma-fotonok energiájából és intenzitásából következtetni lehet a mintában lévő elemek (és izotópok) minőségére és mennyiségére. Mivel az NAA módszer a prompt-gamma fotonokat nem érzékeli, így nem alkalmazható, ha a reakciótermék stabil, vagy ha túl lassan, illetve túl gyorsan bomlik el. Egyes elemek esetében a módszer érzékenységét növelni lehet a besugárzás, a hűtés és a mérés idejének optimális megválasztásával. A módszer pontossága, széles körű alkalmazhatósága és könnyű használhatósága miatt ma már szinte a világ összes kutatóreaktoránál található NAA berendezés.

A **PGAA** módszer esetében a mintából jövő gamma-részecskéket a besugárzás közben folyamatosan detektálják, így ezzel a módszerrel a prompt gamma-fotonok is érzékelhetők. Ebből viszont az is adódik, hogy a spektrumban jóval több csúcs jelentkezik mint az NAA módszer esetében, így a kiértékelés is bonyolultabb.

A PGAA az atomok elhanyagolható részét alakítja át, azaz roncsolásmentes. Neutronbefogás során a héliumtól eltekintve minden elem észlelhető intenzitású prompt-gamma sugárzást bocsát ki, ezért a PGAA gyakorlatilag valamennyi kémiai elem kimutatására alkalmas. A neutronok a legtöbb esetben mélyen behatolnak a mintába, vagyis a kapott spektrum a besugárzott minta átlagos (térfogati) összetételét tükrözi, továbbá minimális minta előkészítést igényel, és azonnali eredményt szolgáltat. A kimutatási határ (éppúgy, mint a NAA-nál) elemről elemre tág határok közt változik, elsősorban a kimutatandó elem neutronbefogási hatáskeresztmetszetétől, és kisebb mértékben a minta összetételétől függ. Számos elem esetében ppm-nél kisebb mennyiség is már vizsgálható, de vannak olyan elemek, amelyek környezetében más elemek kimutatási határa jelentősen lecsökken. Ezt hívjuk **mátrixhatásnak**. A legfontosabb mátrixhatást kiváltó elemek a bór és

a hidrogén. A bór nagy neutronbefogási hatáskeresztmetszete miatt már kisebb mennyiségben is jelentősen növeli a spektrális háttérrel. Dopler kiszélesedett 478 keV-es csúcsa mellett gyakran megjelenik kétszeres összegcsúcsa  $2 \cdot 478$  keV-nél is. A hidrogén neutronbefogási hatáskeresztmetszete kisebb a bórnál, de a biológiai mintáknál és a vizes oldatoknál a magas koncentrációja miatt okoz hasonló problémákat.

1969-ben Saclay-ban épült az első PGAA mérőhely, majd 1973-ban Grenoble-ban épült a második. Jelentős PGAA kutatóközpontok vannak még a Német KFÁban, az Egyesült Államokbeli NISTben az, és a Japán JAERIben. A módszerben rejlo lehetőségeket a jövőben még több helyen fogják kutatni a világban, jelenleg is épül 2 új berendezés: egy Németországban, és egy Koreában.

A PGAA mérésekhez általában Compton elnyomások spektrométert használnak, amely jelentősen egyszerűsíti a mérések kiértékelését a folytonos Compton háttér és a kiszökési csúcsok csökkentésével.

A Compton elnyomások spektrométer közepében egy nagytisztaságú germánium detektor van, amelyet egy több szegmensből álló BGO szcintillátor gyűrű vesz körbe. A szcintillátor gyűrű körül vastag ólom burkolat van, ami árnyékolja az összeállítást a környezetből érkező gamma részecskéktől. A mintából érkező gamma fotonok is egy ólom kollimátoron keresztül érkeznek a germánium detektorba. Amennyiben Compton szóródás után elhagyják azt, a szcintillátor gyűrű nagy valószínűséggel érzékeli őket. Annak érdekében, hogy csak a fotocsúcsba kerülő eseményeket gyűjtsük, az elektronika ki kell szűrje azon eseményeket, ahol a germánium detektor és szcintillátor gyűrű bármelyik szegmense egyszerre ad jelet. Az összeállítás hátránya, hogy nagy kiterjedésű védelem miatt a detektor érzékeny térfogata relatíve távol van a mintától (~20 cm).

A Compton elnyomásos spektrométer kiváltására/lecserélésére az egyik lehetőség a koincidencia megoldás alkalmazása, amikor a mintát egyszerre két (vagy akár több) detektorral mérjük, és csak azokat az eseményeket fogadjuk el, amikor két detektor egymást követően egy beállított időhatáron belül ad jelet. Megfelelő időkorlátot választva feltehetjük, hogy e jelek nagyrészt egy gamma-kaszkádból származnak.

## **2. Kutatási célok**

A bór és a hidrogén bomlási sémájának sajátossága, hogy nincsenek benne kaszkádok, csak a gerjesztett állapotból közvetlenül az alapállapotra menő gamma-átmenetük van. A kaszkádok hiánya miatt ezen elemek a koincidencia-spektrumban csak véletlen koincidenenciával jelenhetnek meg, ennek alapján várható, hogy koincidenenciával csökkenthető mátrixhatásuk. Célul tűztük ki, annak megállapítását, hogy azokban az esetekben, amikor a hagyományos Compton elnyomásos módszer érzékenysége a mátrixhatás miatt lecsökken alkalmazható-e a  $\gamma$ - $\gamma$  koincidencia módszer a mátrixhatásának csökkentésére / kiküszöbölésére. Ehhez 2 nagy tisztaságú Germánium detektor (HPGe) felhasználását terveztük.

Az irodalomban HPGe detektoros  $\gamma$ - $\gamma$  koincidencia PGAA módszerben történő felhasználásának leírását nem találtuk, ezért célul tűztük ki egy ilyen összeállítás megvalósítását, és a használatához szükséges szoftverek megírását is.

Meg akartuk tudni, hogy a  $\gamma$ - $\gamma$  koincidencia megoldás milyen körülmények között használható analitikai célokra, és olyan alkalmazási lehetőségeket akartunk keresni, ahol az új összeállítás versenyképes lehet a meglévő módszerrel. Feltételeztük, hogy a koincidencia módszer kedvezőbb

geometriája miatt felveheti a versenyt a hagyományos Compton elnyomásossal annak ellenére is, hogy a koincidencia jelentősen csökkenti a hatásfokot.

### **3. Kísérleti eszközök és módszerek**

Az Izotópkutató intézet Nukleáris kutatások osztálya 1993 óta foglalkozik a PGAA eljárással. Két párhuzamosan működő PGAA mérőhelyünk a Budapesti Kutatóreaktor egyik neutronvezetőjének végén, a reaktortól 35 méterre helyezkedik el. A teljes visszaverődés elvén alapuló neutronvezető nagy neutron-intenzitást és alacsony sugárzási háttérrel biztosít. A 2000-ben üzembe helyezett hideg neutronforrással mintegy  $5 \cdot 10^7$  neutron fluxus érhető el az egyes mérőhelyeken.

Az egyik mérőhelyen a gamma-fotonok detektálására Compton elnyomásos spektrométert használunk. A mérőhely kialakítása lehetővé teszi néhány milligrammtól több kilogrammig terjedő tömegű minták vizsgálatát is. Gramm körüli tömegű mintákról általában már jó statisztikájú spektrumok vehetők fel. A spektrumok kiértékelését az intézetünkben kifejlesztett Hypermet-PC nevű szoftverrel végezzük. A mintában lévő elemek (és izotópok) arányait a spektrum-kiértékelés eredményeiből a  $\lambda$  módszerhez hasonló, az intézetünkben kidolgozott metodikával dolgozó Excel makró segítségével automatikusan kapjuk.

A második mérőhely (NIPS) kutatásaim eredményeinek és igényeinek figyelembe vételével lett kialakítva. Itt új mérési módszereket tesztelhetünk, fejleszthetünk, akár a mintához nagyon közeli detektorelrendezéssel is.

### **4. Tudományos eredmények**

#### **I. A világban elsőként sikerrel alkalmaztam két HPGe detektoros g-g koincidencia eljárást Prompt Gamma Aktivációs Analízisre:**

- a. Elozetes kísérletek alapján megtaláltam a  $\gamma$ - $\gamma$  koincidencia eljárásához az a legkedvezőbb geometriát: amikor a detektorok a lehető legközelebb vannak a mintához (így jelentős térszöveget fednek le). Ezzel együtt a minta méretét úgy választottam meg, hogy a detektorokban a beütésszám ne okozzon jelentős egymásra-ülést (~10 000 esemény/másodperc volt az ideális az általunk használt detektorok esetében). Ennek megfelelően alakítottuk ki az ún. NIPS mérőhelyet.
- b. Többféle elektronikai összeállítás kipróbálása után kiválasztottam és üzembehelyeztem egy olyant, amellyel reprodukálható méréseket lehet végezni, és a hasznos (igazi koincidencia) jelek mellett csupán kevés érdektelen esemény kerül rögzítésre.
- c. Továbbfejlesztettem az off-line rögzített mérési eredmények kiértékelhető spektrummá való konvertálásához, a kapuk definiálásához, valamint a kapuzott spektrumok előállításához szükséges szoftvereket.

## **II. Kidolgoztam a regionális koincidencia eljárást,**

Csúcs-csúcs koincidenciánál fotócsúccsal való koincidenciát követelünk meg, ami nagy energiáknál a csúcs / összes arány csökkenése miatt csupán az események egy részét veszi figyelembe. A regionális koincidencia esetében elfogadjuk a csúcs Compton háttérének egy részével való koincidenciát is. Így több értékelhető eseményt kapunk (javul a vizsgálandó csúcs statisztika), de no a csúcs alatti háttér is. Az optimális beállítást (hogy a Compton háttérből mekkora részt veszünk a csúcshoz) esetenként kísérleti úton határoztam meg. A módszer sok esetben jelentősen növeli a  $\gamma$ - $\gamma$  koincidencia eljárás határfokát a csúcs-csúcs koincidenciához képest.

### **III. Bizonyítottam, hogy a g-g koincidencia eljárás alkalmas a mátrixhatás csökkentésére és a PGAA spektrum jelentos egyszerűsítésére**

- a. Kísérletekkel kimutattam, hogy a (regionális) koincidencia kapuk megfelelő megválasztásával a szoftverben, elérhető a PGAA spektrum jelentos egyszerűsítése: eltüntethetők, illetve jelentosen csökkenthetők a háttér csúcsok és bizonyos, a mérési cél szempontjából lényegtelen vagy zavaró csúcsok. Mivel az adatfeldolgozás off-line megy; akár minden csúcsra külön definiálható optimális kapu, amely kizárólag annak a csúcsnak a kiértékelését optimalizálja. Egy mérési sorozat elemeinek összehasonlíthatóságát ez a megoldás nem rontja el.
- b. Tesztmintákkal kísérletileg demonstráltam, hogy a (regionális)  $\gamma\text{-}\gamma$  koincidencia eljárással lehetséges az egyvonalas források (pl.: a legjelentosebb mátrixhatást okozó elemek a bór és a hidrogén) csúcsainak teljes eliminálása akár azon esetekben is, amikor azok nagy koncentrációban vannak jelen a mintában. Ezzel lehetővé válik azon kisebb intenzitású csúcsok kiértékelése, melyek eddig a mátrix statisztikus ingadozásába olvadtak.
  - a bór 2\*478 keV-es összegcsúcsa és a hozzá tartozó Compton-háttér teljesen eltüntethető, a 478 keV-es csúcs és annak a Compton-háttére szintén nagyságrendekkel csökkenthető.
  - A hidrogén 2223 keV-es PGAA csúcsa és a hozzá tartozó Compton-háttér teljesen eltüntethető.
  - A koincidencia megoldás geometriája miatt fellépő visszaszórású csúcsok is eliminálhatók a spektrumból.



Ezzel bebizonyítottam, hogy a  $\gamma\text{-}\gamma$  koincidencia eljárás jelentősen csökkenti a mátrix hatást.

- c. Az osztályunk munkatársai üvegekemencék inaktív nyomjelzéses vizsgálatára már korábban kidolgoztak egy ipari vizsgálati módszert. Ennek egyik alkalmazásakor bór tartalmú üvegeket gadolínium nyomjelzővel vizsgálták. Ebben az esetben ténylegesen jelentkező probléma a mátrix hatás. A koincidencia módszer alkalmazásával sikerült olyan gadolínium csúcsokat is kiértékelnem, melyeket a Compton elnyomásos módszernél a spektrális interferenciák miatt figyelmen kívül kellett hagynunk. Így ipari alkalmazásnál is demonstráltam a módszer létjogosultságát.

**IV. Bizonyítottam, hogy a g-g koincidencia eljárás alkalmas analitikai célokra, és bizonyítottam, hogy bizonyos esetekben a hagyományos Compton elnyomással összemérhető érzékenységet érhet el.**

- a. Kalibrációs görbéket vettem fel ismert koncentrációjú mintasorozatok mérésével. Azt tapasztaltam, hogy a csúcsok beütésszáma, igen magas mátrix hatás esetében is lineáris a csúcshoz tartozó elem koncentrációjával. Az egyenes paramétereit a koincidencia kapuk beállításai határozzák meg. Ebből azt a következtetést vontam le, hogy a  $\gamma\text{-}\gamma$  koincidencia eljárás alkalmazható analitikai célokra. A kimutatási határ (csakúgy, mint a Compton elnyomásos módszernél) elemről elemre változik, és bizonyos mértékig függ a mátrixtól.
- b. Többféle minta esetében is összehasonlítottam az általam megvalósított  $\gamma\text{-}\gamma$  koincidencia eljárást az intézetünkben használt Compton elnyomásos módszerrel és az egyszerű egydetektoros méréssel. Azt találtam, hogy az alacsony energiatartományban

( $E < 1\text{MeV}$ ) adott minta adott csúcsára található olyan kapubeállítás, ahol a regionális koincidencia használata összemérhető vagy előnyösebb jel-zaj arányt ad. Nagyobb hatásfokú HPGe detektorok használatával ez az energiatartomány szélesíthető lenne.

## 5. Az eredmények hasznosítási lehetőségei

A  $\gamma\text{-}\gamma$  koincidencia eljárás vitathatatlan előnye, hogy nincs szükség hozzá speciális kialakítású detektorokra, mint a Compton elnyomósos módszerek, és bár az adatok előfeldolgozására is szükség volt, az általam vizsgált esetekben a spektrumok az automatikus kiértékelhetőség szintjére egyszerűsödtek. Ezért meggyőződésem, hogy a módszer hasznosítható rutinszerű mérések kiértékelésének automatizálására.

Nagyobb hatásfokú detektorok alkalmazásával akár reaktortól független neutronforrásos PGAA mérésekre is alkalmas lehet a módszer.

A koincidencia kapuk variálhatósága miatt nehéz lenne abszolút kalibrációs módszert kidolgozni a koncentrációk meghatározására. Ezért csak a standardokon alapuló relatív módszert tudom elképzelni.

## 6. Közlemények és előadások

**Az értekezés alapjául szolgáló közlemények:**

- [1] Ember, P.P., Belgya, T., Molnár, G.L., **2002**. Improvement of the capabilities of PGAA by coincidence techniques, Applied Radiation and Isotopes **56**, 535-541.
- [2] Ember, P.P., Révay, Zs., Belgya, T., Molnár, G.L., Varga, Zs., **2001**. Inaktív nyomjelzés prompt gamma aktivációs módszerrel, Magyar Kémiai Folyóirat **107**, 438-443.

- [3] Ember, P.P., Belgya, T., Molnár, G.L., **2002**. Coincidence Measurement setup for PGAA and nuclear structure studies, Applied Radiation and Isotopes, **57**, 573-577.
- [4] Ember, P.P., Belgya, T., Weil J.L., Molnár, G.L., **2004**. A practical test of a  $\gamma\text{-}\gamma$  coincidence measurement setup for PGAA, Nuclear Instruments and methods B. 213, 406-409
- [5] Belgya, T., Révay, Zs., Ember, P.P., Weil, J.L., Molnár, G.L., The cold neutron PGAA- NIPS facility at the Budapest Research Reactor, **2003**. 262-271. Capture Gamma-Ray Spectroscopy and Related Topics, World Scientific Pub Co Inc, Singapore.
- [6] Révay, Zs., Belgya, T., Ember, P.P., Molnár, G.L., **2001**. Recent developments in HYPERMET-PC, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, **248**, 401-405.
- [7] Ember, P.P., Belgya, T., Molnár, G.L., **2000**. Coincidence method for determination of peak to total ratios of HPGe gamma-ray detectors, Budapest Neutron Centre Progress Report 1998- 1999, 114.
- [8] Ember, P.P., Belgya, T., Molnár, G.L., **2000**. Improvement of detection limit and element selectivity by coincidence techniques in PGAA; in Budapest Neutron Centre Progress Report 1998- 1999, 115.

### **Az értekezés témakörében tartott előadások:**

- [9] Ember, P.P., Belgya, T., Molnár, G.L., Csúcs/összes viszony vizsgálata a csúcs energiájának függvényében, Oszi Radiokémiai napok, Kecskemét, **1999**
- [10] Ember, P.P., Belgya, T., Molnár, G.L., A PGAA elemi érzékenységének növelése koincidencia technikával, Központi Kémia Schay Géza emlékülés, **2000**
- [11] Ember, P.P., Belgya, T., Molnár, G.L., A PGAA elemi érzékenységének növelése koincidencia technikával; Oszi Radiokémiai napok, Hévíz, **2000**
- [12] Ember, P.P., Belgya, T., Weil, J.L., Molnár, G.L., A practical test of a  $\gamma$ - $\gamma$  coincidence measurement setup for PGAA, Poster on IRRMA-V conference in Bologna **2002**
- [13] Belgya, T., Révay, Zs., Ember, P.P., Weil, J.L., Molnár, G.L., The cold neutron PGAA NIPS facility at the Budapest Research Reactor; Eleventh International Symposium on Capture Gamma-Ray Spectroscopy and Related Topics, Pruhonice near Prague, Czech Republic September 2 - 6, **2002**