

## **АВТОМАТИЗАЦИЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ В ОБРАЗЦАХ МЕТОДОМ НЕЙТРОННОГО АКТИВАЦИОННОГО АНАЛИЗА НА РЕАКТОРЕ ИБР-2 В ЛНФ ОИЯИ**

*А. Ю. Дмитриев, С. С. Павлов*

Объединенный институт ядерных исследований, Дубна

Описывается программное обеспечение (ПО) для автоматизированного количественного определения концентраций элементов в образцах. ПО используется при проведении нейтронного активационного анализа (НАА) на реакторе ИБР-2 в Лаборатории нейтронной физики им. И. М. Франка Объединенного института ядерных исследований.

The software for the automated quantitative determination of element concentrations in the samples is described. The software is used in neutron activation analysis (NAA) at the reactor IBR-2 in the FLNP, JINR.

PACS: 29.30.Kv; 07.05.-t

### **ВВЕДЕНИЕ**

Нейтронный активационный анализ [1] является одним из самых передовых аналитических методов, а с 2007 г. признан как референтный (primary) аналитический метод [2]. Он обладает высокой чувствительностью, селективностью, имеет недеструктивный характер, дает возможность одновременного определения многих элементов в одном образце, а также не требует сложных химических методов разделения. Метод широко используется для проведения исследований в геологии, биологии, медицине, экологии и материаловедении. В Лаборатории нейтронной физики им. И. М. Франка ОИЯИ работы по НАА проводятся на импульсном быстром реакторе ИБР-2 с использованием радиоаналитического комплекса «Регата».

Программа «Концентрация» предназначена для количественного определения содержания элементов в образцах относительным методом НАА, используемым в ЛНФ ОИЯИ. В рамках относительного метода облучаются анализируемый образец и стандарт, причем значения концентраций элементов в стандарте известны и сертифицированы. Далее измеряются спектры наведенной активности и вычисляются значения активностей изотопов в образце и в стандарте с использованием программы автоматизации измерений «NAA measurements» и программы анализа спектров «Genie-2000». Конечный результат

НАА — концентрация элементов в образце — рассчитывается программой «Концентрация» путем пропорционального сравнения активностей одинаковых изотопов в образце и в стандарте и известных концентраций элементов в стандарте. Программа позволяет учитывать разницу в потоках нейтронов при облучении образца и стандарта в разное время и/или в разных местах канала облучения. Кроме того, программа позволяет провести анализ полученных результатов для выявления возможных случайных ошибок.

Программа «Концентрация» создана в среде программирования Visual Studio.

### ПРОГРАММА «КОНЦЕНТРАЦИЯ»

Для расчета значений концентраций элементов в образцах программа использует значения активностей изотопов, записанные в результирующих файлах анализа спектров образцов, стандартов и мониторов, созданных программой «Genie-2000».

Для работы программы расчета концентраций необходим файл table\_nuclides.txt. Файл содержит список определяемых нуклидов и тип файлов измерений, которые используются для определения нуклидов. Так как нуклиды могут быть определены по данным разных измерений, для однозначности определения в файле table\_nuclides.txt перечислены типы измерений, обеспечивающие наиболее качественное определение (меньшая погрешность, большая чувствительность). Файл можно редактировать, добавляя новые нуклиды, удаляя ненужные и изменяя тип измерений. Кроме того, необходимы файлы с паспортными значениями концентраций элементов в стандартных образцах.

Программа «Концентрация» (рис. 1) содержит несколько пунктов меню.

Пункт меню «Пересчет активностей стандартов» содержит команды, позволяющие пересчитать значения активностей изотопов в стандартных образцах, облучавшихся в разное время и/или в разных местах канала облучения, к единой величине флюенса нейтронов, принятой за базовую.

Пункт меню «Групповой стандарт» используется для создания группового стандартного образца из нескольких стандартных образцов и его последующей проверки. Полученный групповой стандарт будет затем использоваться для расчета концентраций элементов в образцах.

С помощью пункта меню «Концентрация» производится расчет концентраций элементов в исследуемых образцах с учетом флуктуаций потока нейтронов для образцов, облучающихся в разное время и/или в разных местах канала облучения, а также создается общая таблица результатов для образцов исследуемой партии.

Пункт меню «Очистить форму» удобно использовать для полной очистки окна программы, когда, например, закончен весь цикл работы с одной партией образцов.

Схема работы программы показана на рис. 2.

Программа позволяет учитывать возможную флуктуацию потока нейтронов при облучении стандартов в разное время и/или в разных местах канала облучения. Для этого одновременно со стандартным образцом облучается монитор потока нейтронов. Один из мониторов потока нейтронов выбирается как базовый. Файлы активностей изотопов стандартов (расширение RPT), соответствующие остальным мониторам, пересчитываются к базовому потоку нейтронов по формуле

$$A_{\text{ст.кorr}} = A_{\text{ст}} \frac{A_{\text{баз.мон.ст}}}{A_{\text{мон.ст}}}, \quad (1)$$

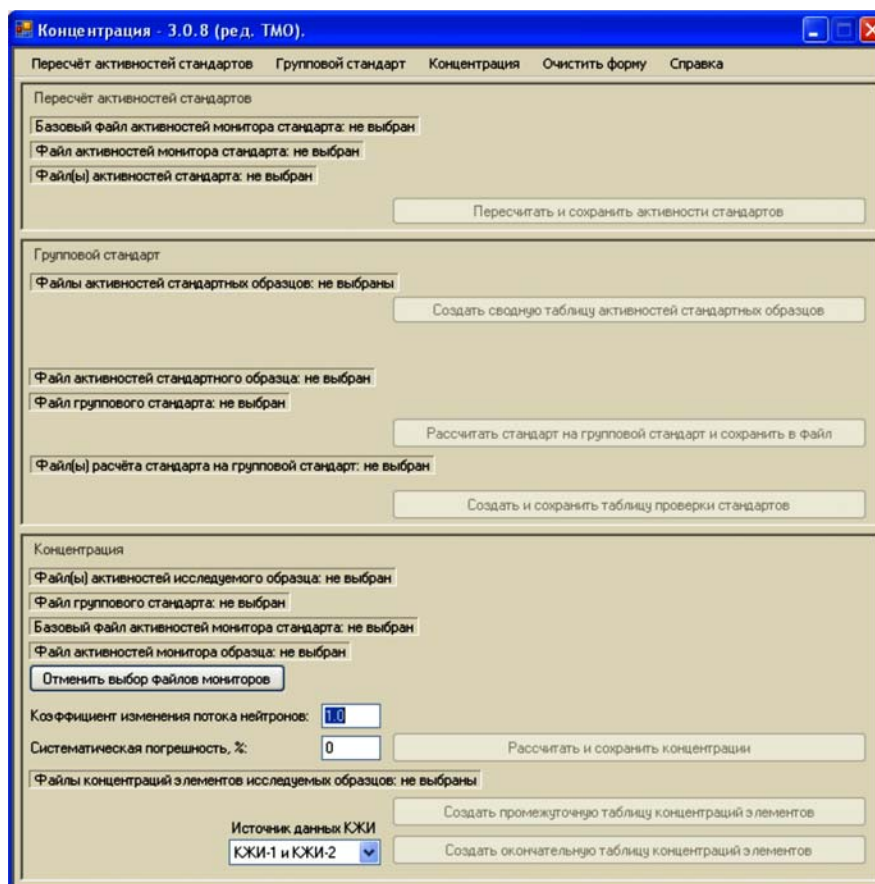


Рис. 1. Главное окно программы «Концентрация»

где  $A_{\text{ст.корр}}$  — пересчитываемая (корректируемая) активность изотопа стандарта;  $A_{\text{ст}}$  — рассчитанная активность изотопа стандарта;  $A_{\text{баз.мон.ст}}$  — активность базового монитора стандарта;  $A_{\text{мон.ст}}$  — активность монитора стандарта.

Далее необходимо создать групповой стандартный образец. Для этого предназначено окно «Редактор ГРС». В этом окне на основе данных из базового и пересчитанных файлов активностей изотопов стандартов создается таблица. Погрешность (%) определения активности изотопа стандарта рассчитывается по формуле

$$\sigma_{A_{\text{ст.расч}}} = 100 \cdot \frac{\Delta A_{\text{ст}}}{A_{\text{ст}}}, \quad (2)$$

где  $\sigma_{A_{\text{ст.расч}}}$  — погрешность активности изотопа стандарта, %;  $\Delta A_{\text{ст}}$  — погрешность активности изотопа стандарта.

Кроме того, в таблицу добавляются два столбца, куда программа записывает паспортные значение концентрации соответствующего элемента и погрешность. В последний столбец записывается среднеквадратичная погрешность (%), которая рассчитывается по

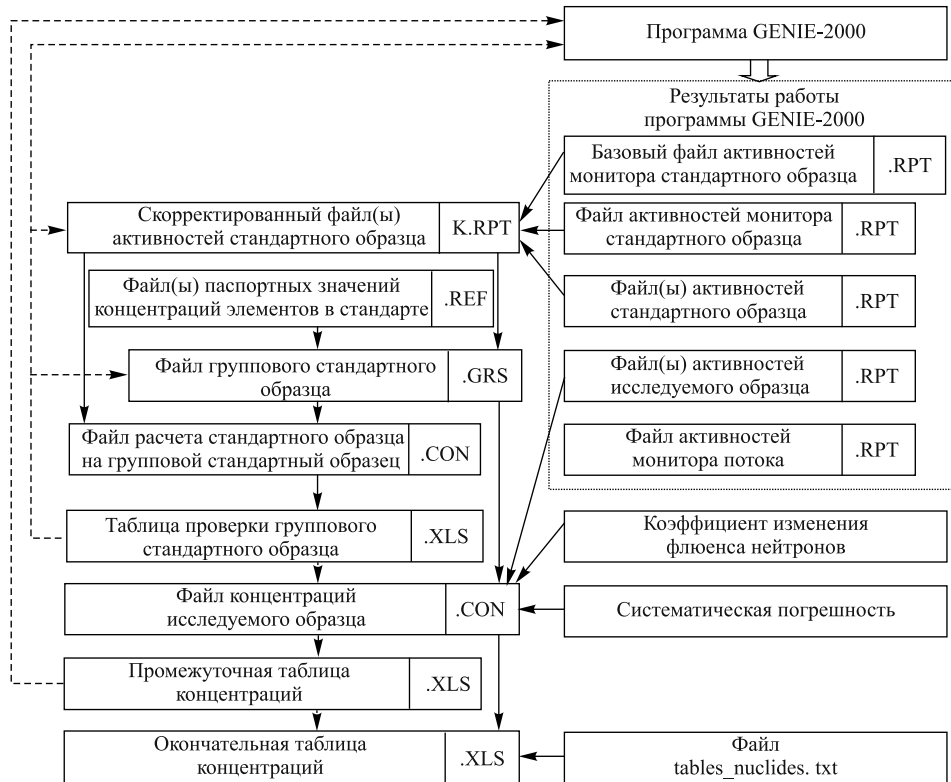


Рис. 2. Схема работы программы «Концентрация»

формуле

$$\sigma_{\text{ср.кв.др}} = \sqrt{\left(100 \cdot \frac{\Delta A_{\text{ст}}}{A_{\text{ст}}}\right)^2 + (\sigma_{C_{\text{ст.пасп}}})^2}, \quad (3)$$

где  $\sigma_{\text{ср.кв.др}}$  — среднеквадратичная погрешность;  $\sigma_{C_{\text{ст.пасп}}}$  — паспортная погрешность концентрации элемента стандарта.

Сводная таблица содержит строки с повторяющимися изотопами. Из таких строк необходимо оставить те, где паспортное значение концентрации является сертифицированным, а из них нужно выбрать ту, где суммарная погрешность определения активности изотопа и паспортного значения концентрации соответствующего элемента являются наименьшими. Остальные строки для данного изотопа стираются. Результатом работы является файл группового стандарта (расширение GRS).

После сохранения группового стандарта необходимо провести проверку правильности его создания. Для этого по формулам (4) и (5) производится расчет концентраций элементов и погрешностей их определения в каждом из облученных стандартов с использованием составленного группового стандарта:

$$C_{\text{ст. на ГРС}} = C_{\text{ст.пасп}} \frac{A_{\text{ст.корр}}}{A_{\text{ГРС}}}, \quad (4)$$

где  $C_{\text{ст. на ГРС}}$  — рассчитываемая концентрация элемента стандарта с использованием группового стандарта;  $C_{\text{ст.пасп}}$  — сертифицированная (паспортная) концентрация элемента стандарта;  $A_{\text{ГРС}}$  — активность изотопа группового стандарта.

$$\sigma_{C_{\text{ГРС расч}}} = 100 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta A_{\text{ст}}}{A_{\text{ст}}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta A_{\text{ГРС}}}{A_{\text{ГРС}}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{C_{\text{ст.пасп}}}}{100}\right)^2}, \quad (5)$$

где  $\sigma_{C_{\text{ГРС расч}}}$  — погрешность определения концентрации элемента стандарта с использованием группового стандарта;  $\Delta A_{\text{ГРС}}$  — погрешность активности изотопа группового стандарта.

Результат сохраняется в файле с расширением DIF.

После окончания этих расчетов полученные результаты для удобства их оценки можно собрать в одну таблицу проверки стандартов. Созданный групповой стандарт считается правильным, если рассчитанные значения концентраций элементов с погрешностью  $\pm 2\sigma_{C_{\text{ГРС расч}}}$  совпадают с паспортными значениями. В противном случае экспериментатору рекомендуется повторить обработку спектров и расчет концентраций с целью устранения причины увеличенной погрешности.

После составления группового стандарта и проверки его правильности необходимо приступить к расчету концентраций (мкг/г), минимально детектируемых концентраций (МДК) и погрешностей (%) по формулам (6), (7) и (8) соответственно:

$$C_{\text{обр}} = C_{\text{ст.пасп}} \frac{A_{\text{обр}} A_{\text{мон.ст}}}{A_{\text{ГРС}} A_{\text{мон.обр}}}, \quad (6)$$

где  $C_{\text{обр}}$  — концентрация элемента образца;  $A_{\text{обр}}$  — активность изотопа исследуемого образца;  $A_{\text{мон.обр}}$  — активность монитора исследуемого образца,

$$C_{\text{обр. МДК}} = C_{\text{ст.пасп}} \frac{A_{\text{обр. МДА}} A_{\text{мон.ст}}}{A_{\text{ГРС}} A_{\text{мон.обр}}}, \quad (7)$$

где  $C_{\text{обр. МДК}}$  — рассчитываемая МДК элемента образца;  $A_{\text{обр. МДА}}$  — минимально детектируемая активность изотопа исследуемого образца (мкКи/г).

$$\sigma_{C_{\text{обр}}} = 100 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta A_{\text{обр}}}{A_{\text{обр}}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{A_{\text{ст.расч}}}}{100}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{C_{\text{ст.пасп}}}}{100}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{\text{СП}}}{100}\right)^2}, \quad (8)$$

где  $\sigma_{C_{\text{обр}}}$  — погрешность определения концентрации элемента образца, %;  $\Delta A_{\text{обр}}$  — погрешность определения активности изотопа образца, абсолютная величина;  $\sigma_{\text{СП}}$  — систематическая погрешность, %.

После расчета концентраций элементов для всех образцов данной партии можно составить промежуточную и окончательную таблицы результатов.

В промежуточной таблице приводятся имена образцов, имена файлов результатов и концентрации элементов в мкг/г с их погрешностями. На каждый нуклид отводится четыре комплекта столбцов (короткоживущие изотопы КЖИ-1, КЖИ-2, долгоживущие изотопы ДЖИ-1, ДЖИ-2). Концентрации некоторых элементов могут рассчитываться из разных спектров (КЖИ-1, КЖИ-2, ДЖИ-1, ДЖИ-2). Сравнивая эти значения, можно проверить, есть ли в полученных результатах грубые ошибки. Кроме того, в образцах одного типа обычно наблюдается корреляционная зависимость некоторых элементов друг

от друга. Проверая эти зависимости, можно также обнаружить грубые ошибки. Для этого автоматически строятся четыре графика линейной регрессии с коэффициентами корреляции. Первый график интерактивен: пользователь имеет возможность построить его на основе двух любых столбцов таблицы.

При отсутствии ошибок в промежуточной таблице создается окончательная таблица на основе файла `table_nuclides.txt`. В нижней части окна автоматически строятся два графика линейной регрессии с коэффициентами корреляции. Первый график интерактивен: пользователь имеет возможность построить его на основе двух любых столбцов таблицы.

Для построения графиков линейной регрессии используется следующая формула [3]:

$$y = a + b x,$$

где

$$b = \frac{\sum_{k=1}^n (x_k - \bar{x})(y_k - \bar{y})}{\sum_{k=1}^n (x_k - \bar{x})^2}, \quad a = \bar{y} - b\bar{x}, \quad \bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n x_k, \quad \bar{y} = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n y_k. \quad (9)$$

Коэффициент корреляции  $R_{yx}$  рассчитывается по формуле

$$R_{yx} = \frac{\sum_{k=1}^n (x_k - \bar{x})(y_k - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{k=1}^n (x_k - \bar{x})^2 \sum_{k=1}^n (y_k - \bar{y})^2}}. \quad (10)$$

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработано программное обеспечение для автоматизированного количественного определения элементов в образце при проведении НАА в ЛНФ ОИЯИ. Обработываются большие объемы данных, повысилась производительность, качество анализа, снизилось количество субъективных ошибок, вносимых сотрудниками при проведении и обработке результатов НАА.

Разработанное программное обеспечение является безальтернативным повседневным рабочим инструментом сотрудников сектора нейтронного активационного анализа и прикладных исследований ЛНФ ОИЯИ.

Основными отличиями данной программы от программных средств, применяемых в лабораториях, использующих сравнительный метод НАА, являются:

- более высокий уровень автоматизации анализа;
- встроенная возможность поиска ошибок на различных этапах обработки;
- оригинальный метод расчета с применением так называемого группового стандарта, который позволяет выбрать для каждого элемента наилучший из облученных стандартов для уменьшения погрешности определения концентрации, получить результат сразу для всех определяемых элементов, что дает возможность уменьшить количество проводимых расчетов и операций по составлению общего результата анализа.

Разработанная программа может использоваться в любых лабораториях, применяющих сравнительный метод НАА и программу анализа спектров «Genie-2000». В случае использования другой программы анализа спектров разработанная программа должна быть дополнена соответствующим интерфейсом, позволяющим считывать результаты этого анализа.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Frontasyeva M. V., Pavlov S. S., Shvetsov V. N.* NAA for Applied Investigations at FLNP JINR: Present and Future // *J. Radioanalyt. and Nucl. Chem.* 2010. V. 286, No. 2. P. 519–524.
2. *Bode P. et al.* Neutron Activation Analysis: A Primary (Ratio) Method to Determine SI-Traceable Values of Element Content in Complex Samples // *CHIMIA.* 2009. V. 63, No. 10. P. 678–680.
3. *Елисеева И. И., Юзбашев М. М.* Общая теория статистики: Учеб. / Под ред. И. И. Елисеевой. 5-е изд., перераб. и доп. М.: Финансы и статистика, 2004. С. 335–339.

Получено 31 мая 2012 г.