

VSESTRANSKA OCENA MERILNE NEGOTOVOSTI NEVTRONSKE  
AKTIVACIJSKE ANALIZE, TEMELJEČE NA FAKTORJIH  $k_0$

Doktorska disertacija  
Mednarodna podiplomska šola Jožefa Stefana  
Ljubljana, Slovenija, februar 2008

Mentor: *doc. dr. Borut Smodiš*

Komisija za oceno doktorske disertacije:

*doc. dr. Ljudmila Benedik*, predsednica, Institut Jožef Stefan, Ljubljana

*prof. dr. Peter Stegnar*, član, Institut Jožef Stefan, Ljubljana

*prof. dr. Matjaž Ravnik*, član, Institut Jožef Stefan, Ljubljana

Tinkara Bučar

**Vsestranska ocena merilne negotovosti nevtronske  
aktivacijske analize, temelječe na faktorjih  $k_0$**

**Doktorska disertacija**

**Evaluation of overall measurement uncertainty using  
the  $k_0$ -based neutron activation analysis**

**Doctoral dissertation**

*Mentor:* doc. dr. Borut Smodiš

februar 2008

**MEDNARODNA PODIPLOMSKA ŠOLA JOŽEFA STEFANA**  
JOŽEF STEFAN INTERNATIONAL POSTGRADUATE SCHOOL  
Ljubljana, Slovenija





# Kazalo

Povzetek	VII
Abstract	VIII
Seznam kratic	IX
<b>1 Uvod</b>	<b>1</b>
<b>2 Merilna negotovost</b>	<b>3</b>
2.1 Izražanje merilne negotovosti . . . . .	3
2.1.1 Ocena vrste A . . . . .	4
2.1.2 Ocena vrste B . . . . .	4
2.2 Kombinirana standardna negotovost . . . . .	5
2.3 Razširjena negotovost in faktor pokritja . . . . .	6
<b>3 Nevtronska aktivacijska analiza</b>	<b>9</b>
3.1 Izpeljava aktivacijske enačbe . . . . .	10
3.1.1 Nevtronski fluks . . . . .	10
3.1.2 Aktivacija . . . . .	12
3.1.3 Meritev žarkov $\gamma$ . . . . .	13
3.2 $k_0$ -standardizacija . . . . .	15
3.3 Izkoristek detekcije žarkov $\gamma$ . . . . .	18
3.4 Parametri obsevanja . . . . .	19
<b>4 Eksperimentalno delo</b>	<b>21</b>
4.1 Izbira primernih vzorcev . . . . .	21
4.2 Priprava testnih materialov . . . . .	22
4.3 Izbira standardov . . . . .	23
4.4 Negotovost priprave testnih materialov . . . . .	25
4.5 Priprava monitorja nevtronskega fluksa . . . . .	28
4.6 Meritev . . . . .	28
4.6.1 Zagotavljanje kakovosti . . . . .	29
4.7 Obdelava rezultatov . . . . .	30
4.7.1 Program ERON . . . . .	31
<b>5 Rezultati in razprava</b>	<b>37</b>
5.1 Viri negotovosti . . . . .	37
5.1.1 Priprava vzorca . . . . .	38
5.1.2 Položaj vzorcev in monitorjev med obsevanjem . . . . .	38
5.1.3 Položaj vzorcev in monitorjev med meritvijo . . . . .	40
5.1.4 Štetje sunkov $N_p$ . . . . .	41
5.1.5 Masa monitorja fluksa . . . . .	42
5.1.6 Merjenje časov . . . . .	43
5.1.7 Neizogibna negotovost . . . . .	48

5.1.8	Parametra fluksa $f$ in $\alpha$ . . . . .	56
5.1.9	Nehomogen nevtronski fluks . . . . .	57
5.1.10	Popravki za nevtronsko lastno ščitenje $G_{th}$ in $G_e$ . . . . .	58
5.1.11	Izkoristek detekcije $\varepsilon_p$ . . . . .	59
5.1.12	Popravek za pojave pravih koincidenz $coi$ . . . . .	62
5.2	Primerjava različnih izračunov negotovosti $k_0$ -metode NAA . . . . .	63
5.2.1	Tabelarični izračun po Kragtenu . . . . .	64
5.2.2	Izračun s programom GUM . . . . .	65
5.2.3	Izračun s programom ERON . . . . .	66
5.2.4	Rezultati primerjave . . . . .	67
5.3	Izračuni negotovosti za različne reaktorje . . . . .	69
5.3.1	Reaktor TRIGA Mark II na IJS . . . . .	69
5.3.2	Reaktorji po svetu . . . . .	73
5.4	Preverjanje eksperimentalnih rezultatov . . . . .	76
5.5	Statistična analiza meritev referenčnega materiala . . . . .	83
5.5.1	Eksperimentalni del . . . . .	83
5.5.2	Ovrednotenje meritev . . . . .	84
5.5.3	Korelacije . . . . .	87
<b>6</b>	<b>Zaključki</b> . . . . .	<b>91</b>
<b>7</b>	<b>Zahvale</b> . . . . .	<b>97</b>
<b>8</b>	<b>Literatura in viri</b> . . . . .	<b>99</b>
	<b>Kazalo slik</b> . . . . .	<b>105</b>
	<b>Kazalo tabel</b> . . . . .	<b>107</b>
	<b>Priloge</b>	
<b>A</b>	<b>Normalna porazdelitev</b> . . . . .	<b>109</b>
<b>B</b>	<b>Certifikati</b> . . . . .	<b>111</b>
B.1	Certifikat tehtnice . . . . .	112
B.2	Certifikat zlate folije IRMM-530RA . . . . .	114
B.3	Certifikati standardnih raztopin . . . . .	116
B.4	Certifikat standardnega referenčnega materiala NIST 2782 . . . . .	121
<b>C</b>	<b>Članki</b> . . . . .	<b>123</b>
C.1	van der Veen et al., <i>Accred. Qual. Assur.</i> , <b>6</b> (2001) 264 . . . . .	124
C.2	Jaćimović et al., <i>J. Radioanal. Nucl. Chem.</i> , <b>257</b> (2003) 659 . . . . .	129
C.3	Smodiš in Bučar, <i>J. Radioanal. Nucl. Chem.</i> , <b>269</b> (2006) 311 . . . . .	134
C.4	Bučar in Smodiš, <i>Nucl. Instr. and Meth. A</i> , <b>564</b> (2006) 683 . . . . .	140
<b>D</b>	<b>Extended Abstract of Doctoral Dissertation</b> . . . . .	<b>145</b>

# Povzetek

Nevtronska aktivacijska analiza (NAA) je analizna metoda, ki omogoča določanje masnih deležev elementov v različnih vzorcih. Temelji na inducirani jedrski reakciji jedra opazovanega elementa z nevtroni in na merjenju pri tem izsevanih žarkov  $\gamma$ .  $k_0$ -metoda NAA je posebna različica NAA, pri kateri jedrske konstante opazovanega elementa in primerjalnega standarda (komparatorja) združimo v eksperimentalno določen skupni jedrski parameter  $k_0$ , ki omogoča zanesljivejšo določitev masnih deležev kot z uporabo podatkov iz knjižnic.

Poleg masnega deleža elementa v vzorcu moramo poznati tudi njegovo skupno negotovost, ki je merilo za kakovost rezultata in hkrati pomemben ključ za zagotavljanje sledljivosti merilnega rezultata. V tem doktorskem delu sem skladno z metrološkimi principi izpeljala formule za širjenje negotovosti  $k_0$ -metode NAA za parametre, ki neposredno vplivajo na rezultat meritve. Za lažje računanje faktorjev širjenja negotovosti sem razvila računalniški program ERON. Pregledala sem obnašanje faktorjev širjenja negotovosti za različne merilne pogoje in raziskala vpliv negotovosti vseh posameznih količin. Izpostavila sem kritične parametre, za katere se merilna negotovost neoslabljena ali celo okrepljena širi v skupno negotovost končnega rezultata.

Za eksperimentalno potrditev izračunov sem pripravila vzorce z natančno določenim masnim deležem dodanega elementa in znano negotovostjo. Dodajala sem trinajst različnih elementov z zelo različnimi jedrskimi konstantami, izbranih z namenom, da proučimo različne vplive teh parametrov na skupno negotovost. Tako pripravljene vzorce sem obsevala, izmerila in izračunala masne deleže po postopku, kot ga uporabljamo za meritve realnih vzorcev. S programom ERON sem izračunala skupno negotovost določenega masnega deleža za vsako meritve in za vsako posamezno reakcijo posebej, saj so negotovosti odvisne tako od obsevalnih kot od merilnih pogojev, vrste reakcije in energije žarkov  $\gamma$ , pri kateri merimo. Primerjala sem rezultate priprave z rezultati meritve in ugotovila ujemanje, ki ustreza statistični verjetnosti.

Na konkretnem primeru sem primerjala izračun skupne negotovosti s programom ERON in izračun s komercialnim programom GUM (GUM-PC 1999) in s postopkom za tabelarni izračun negotovosti (Kragten 1994). Vsi trije pristopi dajo v okviru svoje zanesljivosti primerljive rezultate, kar potrjuje pravilnost analitično izračunanih faktorjev širjenja negotovosti in programske kode programa ERON. Primerjavo sem naredila v okviru možnosti, ki jih ponujata druga programa. Modelov, dodanih za računanje nekaterih faktorjev širjenja negotovosti, v drugih dveh programih nisem mogla upoštevati.

Za vse elemente iz baze podatkov IUPAC (Kolotov in De Corte 2004) sem izračunala neizogibno negotovost rezultatov, dobljenih s  $k_0$ -metodo NAA, in negotovost zaradi parametrov fluksa pri različnih realnih pogojih obsevanja, kot sem jih za različne reaktorje zasledila v literaturi. Primerjala sem vpliv negotovosti posameznih jedrskih parametrov na skupno negotovost rezultata za različne vrste reaktorjev. Neizogibna negotovost in negotovost fluksa sta za vsak posamezen nuklid v slabše termaliziranih reaktorjih večji kot v dobro termaliziranih reaktorjih, kjer sta za določene nuklide v celoti zanemarljivi.

Že izmerjene in objavljene rezultate meritve certificiranega referenčnega materiala NIST 2782, dobljene s  $k_0$ -metodo NAA v našem laboratoriju, sem statistično obdelala in zasledila močne korelacije med meritvami posameznih elementov ob različnih časih. Postavila sem hipotezo o vzrokih za nastanek korelacij. S takšno obdelavo lahko ob primernih pogojih naknadno ugotovimo nihanja določenih parametrov med posameznimi meritvami in po potrebi za ta odstopanja rezultate popravimo ter tako izboljšamo merilni postopek.

Ključne besede:  $k_0$ -NAA, negotovost, faktor širjenja negotovosti, neizogibna negotovost, korelacije

# Abstract

Neutron activation analysis (NAA) is an analytical method used for determination of the elemental mass fractions in different samples. It is based on the measurement of characteristic radiation, usually  $\gamma$ -rays, emitted from radionuclides formed through the process of neutron irradiation of the target element. The  $k_0$ -NAA method is an NAA variant, in which the nuclear constants of an analyte are grouped with those of a comparator into a combined nuclear parameter  $k_0$  that is used in calculations of the measurement result.

The mass fraction of an element in the sample should always be reported with its corresponding uncertainty. The uncertainty is the measure of the quality of the result and the key for establishing the traceability of the measurement result.

In this dissertation, uncertainty propagation factors of the  $k_0$ -NAA method were calculated, according to metrological principles for all the parameters directly involved in the measurement results. To facilitate the calculations, a computer program called ERON was developed. The behaviour of the uncertainty propagation factors under different measurements conditions was analysed and the uncertainty contributions of various quantities were evaluated. Critical parameters with associated high uncertainty propagation factors that strongly contributed to the compound uncertainty of the final result were identified.

To confirm the theoretical framework experimentally, samples with well defined mass fractions of an added analyte and known uncertainty were prepared. In order to study the effect of the nuclear parameters on the final uncertainty, thirteen elements with different nuclear constants were chosen. The prepared synthetic samples were irradiated, analysed and the mass fractions of the added elements were calculated using the same procedure as is used in real sample measurements. Using the developed computer program ERON, the combined uncertainty of the result for each measurement and for each reaction was calculated. The uncertainties depended on the irradiation and measuring conditions, as well as on the reaction type and the observed  $\gamma$ -ray energy. A comparison of measurement results with known values from the sample preparation phase confirmed statistical control of the method.

A comparison was made between the combined uncertainty calculations of several different methods: the ERON program, a commercial program called GUM (GUM-PC 1999) and the spreadsheet calculator (Kragten 1994). All three programs returned similar results in accordance with their expected accuracy. The comparison confirmed the validity of the approach used in the ERON program. However, additionally developed models which were incorporated into the ERON program could not be tested with the remaining two programs.

The intrinsic uncertainty of all the elements from the IUPAC database (Kolotov and De Corte 2004) and the literature-based flux uncertainty of various irradiation conditions in different nuclear reactors were calculated. Further, the uncertainty contributions of different nuclear parameters to the combined uncertainty for different types of reactors were compared. For all nuclides, the intrinsic and flux uncertainty is larger in less thermalized reactors compared to well thermalized ones, where there are several nuclides for which both uncertainties are negligible.

A statistical analysis of measured and reported results for the certified reference material NIST 2782 revealed strong correlations between measurements of different elements at different times. A hypothesis to explain such correlations was developed. Using the described approach it is possible to detect oscillations of certain parameters during the measurements and correct the results accordingly.

Keywords:  $k_0$ -NAA, uncertainty, intrinsic uncertainty, uncertainty propagation factor, correlations

# Seznam kratic in simbolov

---

METODE	
DGNAA	nevtronska aktivacijska analiza z merjenjem zakasnelih žarkov $\gamma$
ENAA	aktivacijska analiza z epitermičnimi nevtroni
FNAA	aktivacijska analiza s hitrimi nevtroni
INAA	instrumentalna nevtronska aktivacijska analiza
NAA	nevtronska aktivacijska analiza
PGNAA	nevtronska aktivacijska analiza z merjenjem takojšnjih žarkov $\gamma$
PIXE	protonsko vzbujena emisija rentgenskih žarkov
RNAA	radiokemična nevtronska aktivacijska analiza

---

---

INDEKSI	
a	analit
at	atenuacijski
c	kombiniran
Cd	kadmijev
e	epitermičen
ef	efektiven
geo	vezan na določeno geometrijo
hlap	hlapenje
i	obsevanje
$i, j$	tekoči indeks
m	monitor
max	največji
ref	referenčen
s	standard
sp	specifičen
th	termičen
vz	vzorec

---

MEROSLOVNI IZRAZI	
$\pm, \mp$	predznak člena, zgornji znak velja za vzorec, spodnji za monitor
$c, c_i$	občutljivostni koeficient, ki opisuje spreminjanje vrednosti izhodne spremenljivke $y$ s spremembami vhodne spremenljivke $x_i$
$\text{cov}(x_i, x_j)$	kovarianca spremenljivk $x_i$ in $x_j$
$k$	faktor pokritja
$p$	delež pokritja, verjetnost
$r, r(x_i, x_j) = r_{ij}$	korelacijski koeficient med spremenljivkama $x_i$ in $x_j$
$s, s(x_i) = s_i$	relativni standardni odmik veličine $x_i$
$s_{\text{ab}}, s_{\text{ab}}(x_i) = s_{\text{ab},i}$	absolutni standardni odmik veličine $x_i$
$u, u(x_i) = u_i$	relativna standardna negotovost veličine $x_i$
$u_{\text{ab}}, u_{\text{ab}}(x_i) = u_{\text{ab},i}$	absolutna standardna negotovost veličine $x_i$
$u_y(x_i) = Z_y(x_i)u(x_i)$	prispevek relativne negotovosti veličine $x_i$ k relativni negotovosti veličine $y$
$u_{\text{ab},y}(x_i) = c_i u_{\text{ab}}(x_i)$	prispevek absolutne negotovosti veličine $x_i$ k absolutni negotovosti veličine $y$
$u_c$	relativna kombinirana negotovost
$u_{\text{ab},c}$	absolutna kombinirana negotovost
$U$	relativna razširjena negotovost $U = ku$
$U_{\text{ab}}$	absolutna razširjena negotovost $U_{\text{ab}} = ku_{\text{ab}}$
$Z_y(x)$	faktor širjenja relativne negotovosti z veličine $x$ na veličino $y$
$\zeta$	statistično merilo za kakovost rezultata v primerjavi z referenčno vrednostjo

VZOREC		
$m$	masa	[g]
$M$	molska masa	[g/mol]
$N$	število obsevanih jeder v tarči	
$N_0$	število jeder opazovanega elementa v tarči pred obsevanjem	
$\Delta N$	sprememba števila jeder v tarči	
$N_A$	Avogadrovo število	$[6,0221 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}]$
$w$	masni delež	[mg/kg], [ $\mu\text{g/g}$ ] ...
$1 - w_{\text{H}_2\text{O}}$	delež suhe snovi v vzorcu	
$\gamma$	absolutna intenziteta žarkov $\gamma$ (verjetnost za izsevanje žarkov $\gamma$ pri radioaktivnem razpadu, izražena kot delež od 1)	
$\theta$	delež nuklida v izotopski sestavi elementa	

---



---

**OBSEVANJE**


---

$\alpha$	oblikovni faktor, ki opisuje odstopanje epitermičnega spektra nevtronov od idealne ( $1/E$ ) porazdelitve; $1/E^{1+\alpha}$ , kjer mora biti energija v enotah eV	
$G_e$	faktor popravka za lastno ščitenje epitermičnih nevtronov	
$G_{th}$	faktor popravka za lastno ščitenje termičnih nevtronov	
$E$	energija nevtronov	[eV]
$E_\gamma$	energija žarkov $\gamma$	[eV]
$E_{Cd}$	energija kadmijevega roba	[0,55 eV]
$\bar{E}_r$	efektivna resonančna energija	[eV]
$f$	razmerje med termičnim in epitermičnim fluksom nevtronov	
$F_c$	primerjalni faktor za monitor	
$\phi$	fluks nevtronov	[ $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ]
$I_0$	resonančni integral za $1/E$ epitermični spekter	[b]
$I_0(\alpha)$	resonančni integral za $1/E^{1+\alpha}$ epitermični spekter	[b]
$k_0, k_{0,x}(y)$	faktor $k_0$ elementa y glede na element x	
$\lambda$	razpadna konstanta	[ $\text{s}^{-1}$ ]
$n$	volumska gostota nevtronov	[ $\text{m}^{-3}$ ]
$Q_0$	razmerje med resonančnim integralom in presekom za nevtrone z referenčno hitrostjo $v_0$	
$Q_0(\alpha)$	razmerje med resonančnim integralom z odvisnostjo $1/E^{1+\alpha}$ in presekom za nevtrone z referenčno hitrostjo $v_0$	
$R$	hitrost jedrske reakcije tipa (n, $\gamma$ )	[ $\text{s}^{-1}$ ]
$v$	hitrost nevtronov	[ $\text{ms}^{-1}$ ]
$v_0$	referenčna hitrost nevtronov	[2200 $\text{ms}^{-1}$ ]
$v_{Cd}$	hitrost nevtronov s kadmijevo energijo	[ $\text{ms}^{-1}$ ]
$S$	faktor nasičenja	
$\sigma$	preseki za reakcijo (n, $\gamma$ ) z nevtroni	[b]
$\sigma_0$	preseki za nevtrone z referenčno hitrostjo $v_0$	[b]
$t_{1/2}$	razpolovni čas radionuklida	[s]
$t_i$	čas obsevanja	[s]

---

MERITEV		
$A_{sp}$	specifična pogostost sunkov	$[s^{-1}g^{-1}]$
$C$	faktor razpada radionuklida med meritvijo	
$cl$	popravek za koincidenčne izgube	
$cs$	popravek za seštevanje koincidence	
$coi$	faktor popravka za prave koincidence	
$D$	faktor razpada radionuklida med hlajenjem	
$\delta$	delež mrtvega časa	$[\%]$
$E_0$	termična energija pri sobni temperaturi	$[0,025\text{ eV}]$
$E_\gamma$	energija žarkov $\gamma$	$[\text{keV}]$
$\varepsilon_p$	izkoristek detekcije v vrhu celotne energije	
$\varepsilon_{ref}$	izkoristek detekcije na referenčni razdalji	
$\varepsilon_{geo}$	izkoristek detekcije na poljubni razdalji	
$F_{at}$	korekcijski faktor za atenuacijo žarkov $\gamma$	
$F_{ef}$	korekcijski faktor za sodelovanje žarkov $\gamma$ z detektorjem	
$k_B$	Boltzmannova konstanta	$[1,3806503 \cdot 10^{-23}\text{ JK}^{-1}]$
$N_p$	število izmerjenih sunkov v vrhu celotne energije, popravljeno za izgube pulzov	
$\Omega$	prostorski kot	$[\text{srad}]$
$\bar{\Omega}$	efektivni prostorski kot	$[\text{srad}]$
$P/T$	razmerje med številom sunkov v fotovrhu in celotnim številom sunkov v spektru	
$T_0$	sobna temperatura	$[293,15\text{ K}]$
$t_d$	čas razpada (hlajenja) radionuklida od konca obsevanja do začetka meritve	$[\text{s}]$
$t_m$	čas meritve, merilni čas	$[\text{s}]$
$t_L$	živi čas detektorja	$[\text{s}]$

# 1 Uvod

Razvoj in pravilna uporaba analiznih metod za določanje elementov in njihovih kemijskih zvrsti, radionuklidov ter organskih onesnaževalcev v okolju in bioloških sistemih sta ključnega pomena za ugotavljanje kakovosti okolja in pojasnitev interakcij med naravnimi procesi in človekovo dejavnostjo, ki spreminjajo naše okolje in vplivajo na zdravje ljudi. Merilni rezultati so temelj kompleksnih študij okolja, kot so modeliranje naravnih procesov in ocene vplivov na okolje, pri radioekoloških študijah, biogeokemijskih ciklikih elementov v sledovih in njihovi presnovi v bioloških sistemih, pri bionadzoru ter pri oceni prehrabnih vrednosti posameznih živil. Izvajanje rednih nadzornih meritev je pri načrtovanju strategije varstva okolja zelo pomembno, saj bistveno prispeva k boljšemu poznavanju stanja v okolju, časovnih usmeritev, učinkovitosti izvajanja zakonskih predpisov in oceni vplivov na okolje ter zdravje ljudi. V okviru opisanih dejavnosti imamo na Odseku za znanosti o okolju Instituta Jožef Stefan postavljen zanesljiv sistem  $k_0$ -metode nevtronske aktivacijske analize, ki jo za rutinske analize uporabljamo že približno dvajset let.

Nevtronska aktivacijska analiza (NAA) je tehnika, pri kateri z nevtroni aktiviramo jedra, ki pri svojem razpadu sevajo karakteristične žarke  $\gamma$ . Jakost odziva pri določeni energiji je neposredno merilo za količino izotopa in s tem posredno elementa, prisotnega v vzorcu. NAA uporabljamo predvsem za določanje elementov v sledovih. Za natančen izračun masnega deleža posameznega elementa moramo pri absolutni NAA poznati jedrske konstante nuklidov, kot so molska masa, delež nuklida v izotopski sestavi elementa, presek za zajetje nevtronov, razpolovni čas ter intenziteta črte  $\gamma$ , ki so tabelirani v literaturi. Zaradi velike nezanesljivosti jedrskih konstant so jedrske konstante posameznega elementa proti jedrskim konstantam komparatorja združili v eksperimentalno merljiv faktor  $k_0$ . Tako so leta 1974 razvili  $k_0$ -metodo NAA s tabeliranimi faktorji  $k_0$  za okoli 130 jeder. Prednosti  $k_0$ -metode NAA so poleg zanesljivejših jedrskih parametrov še dejstvo, da se vzorec med analizo ne razgradi, možnost hkratnega določanja večjega števila elementov, neobčutljivost na elemente z nizkim vrstnim številom, ki lahko sestavljajo matriko vzorca, linearnost, saj potrebujemo kalibracijo samo na enem nivoju koncentracije; ker je to jedrska metoda, je tudi neodvisna od kemijskega in fizikalnega stanja vzorca. Pomembna prednost je možnost za poenostavljeno analizo velikega števila podobnih vzorcev, pri čemer prihranimo čas in prostor.

Da bi pokazali in dokazali usposobljenost za izvajanje zahtevnih in odgovornih meritev, moramo vsak merilni rezultat opremiti tudi z zanesljivo določeno negotovostjo, kajti le na podlagi dobro določenega rezultata lahko delamo relevantne sklepe ter sprejemamo pomembne odločitve in po potrebi izvajamo ukrepe za izboljšanje stanja.

Izčrpen vir in vodnik po negotovosti in širjenju negotovosti rezultatov, dobljenih s  $k_0$ -metodo NAA, je referenca De Corte (1987), kjer je obdelanih veliko tem, ki se ukvarjajo z negotovostjo in širjenjem pogreška. Vključeni so velikostni redi negotovosti za  $\varepsilon_p$ , omenjeni so nekateri faktorji širjenja negotovosti in negotovosti za  $\bar{E}_r$ ,  $Q_0$  in  $k_0$  kot tudi tipične eksperimentalne negotovosti za  $f$  in  $\alpha$  ob uporabi različnih monitorjev. Tipično relativno standardno negotovost, ki vključuje pripravo standarda, tipično negotovost za jedrske podatke,  $f$ ,  $\alpha$ ,  $\varepsilon_p$  in popravke za prave koincidence obravnava referenca Kučera et al. (2000). Računalniško podprt izračun z razpredelnicami najpomembnejših virov negotovosti  $k_0$ -metode NAA je predstavljen v referenci Robouch et al. (2000). V vseh teh delih so se avtorji osredotočili na splošno oceno

največjih prispevkov k negotovosti  $k_0$ -metode NAA, nihče do sedaj pa še ni sistematsko razčlenil vseh prispevkov v odvisnosti od konkretnih parametrov merjenega radionuklida in posamezne meritve.

Namen tega doktorskega dela je prepoznati in zanesljivo določiti vire negotovosti  $k_0$ -metode NAA, jih sistematsko in celovito združiti v skupno negotovost ter s tem prispevati h kakovosti in zanesljivosti meritev, opravljenih s to metodo, ter tako podpreti pravilnost sklepov in sprejetih odločitev, narejenih na podlagi izmerjenih rezultatov. Skušala bom postaviti temelje za enoten nadaljnji razvoj tega področja kot tudi za nadgradnjo ocene negotovosti  $k_0$ -metode NAA za posamezne obsevalne pogoje in specifične pogoje meritve.

Doktorska disertacija je razdeljena na štiri dele. V prvem sem predstavila osnovne meroslovne pojme. Njihovo razumevanje je pomembno za pravilen izračun negotovosti ter interpretacijo rezultatov. V drugem delu sem opisala fizikalne osnove  $k_0$ -metode NAA, izpeljala aktivacijsko enačbo, predstavila osnovne principe  $k_0$ -standardizacije ter prikazala osnovne eksperimentalne naprave. V tretjem delu sem opisala pripravo in potek eksperimentalnega dela, s katerim sem preverila svoj matematični model in izračune, ter opisala program, ki sem ga v ta namen razvila. V četrtem delu sem se posvetila ugotovljenim rezultatom in razpravi o njih. Analitično sem določila, kako se negotovosti s posameznih parametrov meritve širijo na skupni rezultat in s tem prispevajo k skupni negotovosti merilnega rezultata. Predstavila sem rezultate svojega eksperimenta in jih umestila v okvir razvitega modela. Naredila sem popoln pregled neizogibne negotovosti in negotovosti fluksa po elementih za obsevalne pogoje na reaktorju TRIGA Mark II v Ljubljani in jih primerjala z rezultati za obsevalne parametre drugih reaktorjev.

Del raziskav doktorskega dela sem že objavila v štirih člankih v uglednih mednarodnih revijah. V enem izmed člankov sem prvi avtor. Trije rokopisi so v obravnavi za sprejem v uglednih mednarodnih revijah, dva od teh sta bila že sprejeta v objavo; o rezultatih mojega dela smo poročali na petih mednarodnih in dveh domačih konferencah.

# 2 Merilna negotovost

Koncept negotovosti kot merljive lastnosti je v zgodovini meritev razmeroma nov, čeprav so pogreški in analiza pogreškov že dolgo del prakse v merilni znanosti oziroma meroslovju. Zdaj je že splošno priznано, da, kadar ocenimo vse možne prispevke k pogrešku in uporabimo primerne popravke, še vedno ostane negotovost o točnosti podanega rezultata, torej dvom o tem, kako dobro rezultat meritve predstavlja vrednost merjene veličine.

Kadar poročamo o merilnem rezultatu (VIM 1993) neke fizikalne količine, moramo dodati kvantitativni opis kakovosti rezultata, da lahko uporabnik določi njegovo zanesljivost. Z merilno negotovostjo (VIM 1993) opisujemo zaupanje, povezano z rezultatom meritve, in stopnjo, do katere pričakujemo, da se naši rezultati ujemaajo z drugimi (IAEA 2004). Brez takega opisa merilnih rezultatov ne moremo primerjati ne med seboj niti z referenčno vrednostjo, ki jo podaja specifikacija ali standard. Zato je nujno, da imamo pripraven, lahko razumljiv in splošno uveljavljen postopek za določanje kakovosti rezultata meritve, torej za izračun in izražanje njegove negotovosti (GUM 1995).

Podobno kot je mednarodni sistem enot (SI) prinesel skladnost v znanstvene in tehnološke meritve, bi splošen dogovor o določanju in izražanju merilne negotovosti omogočal enostavno razumevanje in primerno interpretacijo velike količine merskih rezultatov v znanosti, tehniki, trgovini, industriji in zakonodaji. Če je metoda za oceno in izražanje negotovosti enotna, lahko enostavno primerjamo meritve, izvedene ob različnih časih, pod različnimi pogoji in na različnih koncih sveta.

Osnovna pravila za izračun in izražanje negotovosti v širokem področju meritev je vpeljal „GUM“ (*Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement*) (GUM 1995).

## 2.1 Izražanje merilne negotovosti

V večini primerov merjenca  $Y$  ne merimo neposredno, temveč ga določimo iz  $N$  drugih veličin z modelom merilnega postopka. To funkcijsko odvisnost imenujemo tudi merilna enačba:

$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_N). \quad (2.1)$$

Med veličinami  $X_i$  so tako popravki kot tudi veličine, ki upoštevajo druge vire razlik, kot so različni analitiki, instrumenti, vzorci, laboratoriji in časi, ob katerih so poizkusi opravljeni (na primer različni dnevi). Funkcija  $f$  v enačbi (2.1) ne opisuje samo fizikalnega zakona, temveč merilni proces, predvsem pa vsebuje vse veličine, ki lahko znatno prispevajo k negotovosti merilnega rezultata.

V enačbi (2.1) vhodne količine  $X_1, X_2, \dots, X_N$  nadomestimo z njihovimi ocenami  $x_1, x_2, \dots, x_N$ . Izračunana vrednost oziroma rezultat je ocena merjenca  $Y$ :

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_N). \quad (2.2)$$

Negotovost meritve je lahko standardni odmik (ali njegov večkratnik) ali polovična širina intervala, ki ima določeno stopnjo zaupanja. V splošnem vsebuje merilna negotovost več sestavnih delov. Negotovost merilnega rezultata  $y$  dobimo iz negotovosti  $u_{ab}(x_i)$  (ali za krajši zapis  $u_{ab,i}$ ) ocen vhodnih veličin  $x_i$ , ki sestavljajo enačbo (2.2). Standardna negotovost je negotovost merilnega rezultata, izražena kot standardni odmik. Vsak sestavni del negotovosti, ne glede na to, kako je bil ocenjen, lahko predstavimo z

ocenjenim standardnim odmikom, ki ga imenujemo standardna negotovost in zapišemo kot  $s_{ab,i}$ , in je enak kvadratnemu korenu ocenjene variance.

Sestavne dele negotovosti „GUM“ (GUM 1995) razvrsti na dve vrsti glede na metodo, s katero smo ocenili njihovo numerično vrednost, in sicer na ocene vrste A in B.

### 2.1.1 Ocena vrste A

Nekatere negotovosti lahko ovrednotimo s statistično porazdelitvijo rezultatov za niz meritev in označimo z eksperimentalnim standardnim odmikom. Sestavni del negotovosti, ki ga dobimo z oceno vrste A, je predstavljen s statistično oceno standardnega odmika  $s_{ab,i}$ , ki je enak kvadratnemu korenu statistične variance  $s_{ab,i}^2$ . Za tak sestavni del je standardna negotovost  $u_{ab,i} = s_{ab,i}$ .

Vrsta A ocene standardne negotovosti lahko temelji na kakršnikoli veljavni statistični metodi za obdelavo podatkov. Primeri so izračun standardnega odmika povprečja vrste neodvisnih meritev, uporaba metode najmanjših kvadratov za prilagajanje krivulje podatkom zaradi določitve parametrov krivulje in njihovih standardnih odmikov ali izvajanje analize variance (ANOVA) za določitev in ovrednotenje naključnih učinkov v določenih vrstah meritev.

### 2.1.2 Ocena vrste B

Vse ostale komponente negotovosti, ocenjene z metodo, drugačno od statistične analize niza meritev, sodijo med ocene vrste B. Te komponente, ki jih je prav tako mogoče označiti s standardnim odmikom, so ocenjene iz privzetih porazdelitev verjetnosti na podlagi izkušenj ali drugih podatkov.

Podobno z veličino  $u_{ab,i}$  predstavimo merilno negotovost, ki jo določimo z metodo vrste B in jo imamo lahko za približek ustreznega standardnega odmika; enaka je kvadratnemu korenu  $u_{ab,i}^2$ , ki ga imamo lahko za približek ustrezne variance in ga dobimo iz predpostavljenih verjetnostnih porazdelitev, ki temeljijo na obstoječem védenju in znanju. Ker veličino  $u_{ab,i}^2$  obravnavamo kot varianco in  $u_{ab,i}$  kot standardni odmik, je za tak sestavni del standardna negotovost preprosto  $u_{ab,i}$ .

Ocena standardne negotovosti vrste B ponavadi temelji na znanstveni presoji, pri kateri upoštevamo vse pomembne podatke, ki so na voljo, vključno z rezultati predhodnih meritev, izkušnjami in splošnim védenjem o obnašanju in lastnostih snovi in instrumentov, s specifikacijo proizvajalcev, podatki iz umeritvenih in drugih poročil ter negotovostmi, pripisanimi referenčnim podatkom iz priročnikov.

Sledi nekaj primerov ocen vrste B v različnih okoliščinah, odvisnih od podatkov, ki so na voljo, in predpostavk analitika. Splošno rečeno je negotovost dobljena bodisi iz zunanjih virov ali s privzetimi porazdelitvami.

#### Negotovost, pridobljena iz zunanjih virov

Kadar je negotovost, navedena v priročniku, specifikaciji proizvajalca, certifikatu o umerjanju ali drugih virih, navedena kot večkratnik standardnega odmika, jo pretvorimo v standardno negotovost tako, da navedeno negotovost delimo s faktorjem pokritja, ki mora biti v viru izrecno naveden.

Kadar je negotovost, navedena v priročniku, specifikaciji proizvajalca, certifikatu o umerjanju ali drugih virih, navedena kot interval zaupanja s stopnjo zaupanja na primer 95 % ali 99 %, jo pretvorimo

v standardno negotovost tako, da jo obravnavamo, kot bi bila za njen izračun uporabljena normalna verjetnostna porazdelitev (če ni nakazano drugače), in jo delimo z ustreznim faktorjem za tako porazdelitev. Faktorja za omenjena nivoja zaupanja sta 1,960 in 2,576, kot je izračunano v prilogi A.

### Negotovost, pridobljena iz privzete porazdelitve

Če je verjetnostna porazdelitev, določena z merilnim rezultatom  $x_i$  in njegovo kombinirano standardno negotovostjo  $u_{ab,i}$ , približno normalna (Gaussova) in če je  $u_{ab,i}$  zanesljiva ocena standardnega odmika za  $x_i$ , potem za interval od  $x_i - u_{ab,i}$  do  $x_i + u_{ab,i}$  pričakujemo, da zaobjame približno 68 % porazdelitve vrednosti, ki jih lahko razumno pripišemo vrednostim veličine  $X_i$ , katere ocena je  $x_i$ . Iz tega sledi, da s približno stopnjo zaupanja 68 % verjamemo, da leži  $X_i$  znotraj intervala  $x_i \pm u_{ab,i}$ , vključno z mejami intervala, kar zapišemo kot  $X_i = x_i \pm u_{ab,i}$ . Več o normalni porazdelitvi je zapisano v prilogi A. Najpogosteje pri računih privzamemo kar normalno porazdelitev izmerkov, pri čemer se sklicujemo na *centralni limitni izrek*. Ta pravi, da se pri večkratni konvoluciji verjetnostnih porazdelitev dobljena porazdelitev v nekaterih primerih približuje normalni, na primer kadar so merski pogreški posledica velikega števila majhnih, stohastično neodvisnih učinkov (Kuščer in Kodre 1994).

Kadar o opazovani količini vemo le to, da leži znotraj nekega intervala s širino  $2a$ , jo lahko opišemo s pravokotno porazdelitvijo. Najboljša ocena vrednosti količine je na sredini intervala in njena standardna negotovost je  $u_{ab,i} = \frac{a}{\sqrt{3}}$ . Kadar vemo, da leži vrednost opazovane veličine z večjo verjetnostjo v sredini intervala s širino  $2a$  kot na robu, jo lahko opišemo s trikotno porazdelitvijo. Najboljša ocena vrednosti porazdelitve je na sredini intervala in njena standardna negotovost je  $u_{ab,i} = \frac{a}{\sqrt{6}}$ .

Merilni rezultat je najboljša ocena vrednosti merjene veličine, na njen raztros vplivajo vse komponente negotovosti, skupaj s tistimi, ki izvirajo iz sistematičnih vplivov, kot so na primer komponente, povezane s popravki in referenčnimi etaloni. Ni vedno enostavne povezave med razvrstitvijo negotovosti v skupini A in B in med klasifikacijo, ki se je uporabljala prej, v naključno in sistematično negotovost.

## 2.2 Kombinirana standardna negotovost

Kombinirana standardna negotovost je standardna negotovost merilnega rezultata, kadar je rezultat ugotovljen iz vrednosti drugih merjenih veličin, dobljena kot kvadratni koren vsote členov, kjer so členi variance ali kovariance teh drugih merjenih veličin, uteženi glede na to, kako se merilni rezultat spreminja ob spremembi teh veličin (NIST 2004). Kombinirana standardna negotovost merilnega rezultata  $y$ , označena z  $u_{ab,c}(y)$ , ki naj bi predstavljala ocenjen standardni odmik rezultata, je enaka kvadratnemu korenu ocenjene variance  $u_{ab,c}^2(y)$ , ki jo dobimo iz

$$u_{ab,c}^2(y) = \sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 u_{ab}^2(x_i) + 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{\partial f}{\partial x_i} \frac{\partial f}{\partial x_j} cov_{ab}(x_i, x_j). \quad (2.3)$$

Osnova za enačbo (2.3) je prvi red razvoja merilne enačbe  $Y = f(X_1, X_2, \dots, X_N)$  v Taylorjevo vrsto in ga konvencionalno imenujemo zakon o širjenju negotovosti. Parcialne odvode  $\partial f / \partial x_i$  imenujemo občutljivostni koeficienti  $c_i$  in opisujejo, kako se  $y$  spreminja s spremembami vrednosti vhodnih spremenljivk  $x_1, x_2, \dots, x_N$ .  $u_{ab}(x_i)$  je standardna negotovost, povezana z ocenami vhodnih veličin  $x_i$ , oceno kovariance  $x_i$  in  $x_j$  pa zapišemo kot  $cov_{ab}(x_i, x_j) = \overline{(x_i - \bar{x}_i)(x_j - \bar{x}_j)}$ .

Relativna standardna negotovost  $u(x_i)$  vhodne spremenljivke  $x_i$  je definirana kot  $u(x_i) = \frac{u_{ab}(x_i)}{|x_i|}$ , kjer je  $|x_i|$  absolutna vrednost  $x_i$  in je  $x_i$  različen od nič. Enako je  $u_c(y)$  relativna kombinirana standardna negotovost  $y$  in je definirana kot  $u_c(y) = \frac{u_{ab,c}(y)}{|y|}$ , kjer je  $|y|$  absolutna vrednost  $y$  in  $y$  različen od nič. Relativno kombinirano standardno negotovost lahko zapišemo kot

$$\begin{aligned}
 u_c^2(y) &= \sum_{i=1}^N \frac{x_i^2}{y^2} \left( \frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 \frac{u_{ab,i}^2}{x_i^2} + 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{x_i x_j}{y^2} \frac{\partial f}{\partial x_i} \frac{\partial f}{\partial x_j} \frac{\text{cov}_{ab}(x_i, x_j)}{x_i x_j} = \\
 &= \sum_{i=1}^N \frac{x_i^2}{y^2} c_i^2 u_i^2 + 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{x_i x_j}{y^2} c_i c_j \frac{u_{ab,i} u_{ab,j} r_{i,j}}{x_i x_j} = \\
 &= \sum_{i=1}^N Z_y^2(x_i) u_i^2 + 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N Z_y(x_i) Z_y(x_j) u_i u_j r_{i,j}, \tag{2.4}
 \end{aligned}$$

kjer smo definirali faktor širjenja negotovosti  $Z_y(x_i) = \frac{x_i}{y} c_i = \frac{x_i}{y} \frac{\partial f}{\partial x_i}$  in Pearsonov korelacijski koeficient  $r$ ,  $|r| \leq 1$ . Pri tem vidimo, da je kovarianca  $\text{cov}_{ab}(x_i, x_j)$  enaka

$$\text{cov}_{ab}(x_i, x_j) = r_{i,j} u_{ab,i} u_{ab,j}. \tag{2.5}$$

Faktor širjenja negotovosti  $Z_y(x_i)$  je utežni faktor, s katerim se negotovost posameznega parametra razširi v skupno kombinirano negotovost. Večji kot je utežni faktor, večji delež negotovosti se bo prenesel v končni rezultat. Kadar je faktor širjenja negotovosti po absolutni vrednosti enak ena, se negotovost nespremenjena razširi v kombinirano negotovost. Najugodnejše je, kadar gre faktor širjenja negotovosti proti nič, saj se v tem primeru negotovost parametra močno oslABLJENA razširi v kombinirano negotovost rezultata. Za  $|Z_y(x_i)| > 1$  pa se negotovost ojačana razširi v kombinirano negotovost.

Enačbo (2.3) lahko v praksi pogosto poenostavimo. Kadar so ocene vrednosti  $x$  za vhodne veličine  $X$  neodvisne in s tem tudi nekorelirane ( $\text{cov}_{ab}(x_i, x_j) = 0$  za vse pare  $(x_i, x_j)$ ), dvojna vsota v enačbi (2.3) odpade.

## 2.3 Razširjena negotovost in faktor pokritja

Čeprav uporabljamo kombinirano standardno negotovost za izražanje negotovosti mnogih merilnih rezultatov, je za nekatere komercialne, industrijske in zakonodajne primere (kadar se rezultati nanašajo na zdravje in varnost ljudi), zahtevano merilo negotovosti, ki zagotavlja interval okoli merilnega rezultata  $y$ , znotraj katerega smo lahko z veliko gotovostjo prepričani, da leži vrednost merjenca  $Y$ . Merilo negotovosti, ki izpolnjuje te zahteve, izrazimo z razširjeno negotovostjo  $U_{ab}$ ; dobimo jo tako, da pomnožimo kombinirano negotovost  $u_{ab,c}$  s faktorjem pokritja, ki ga označimo s  $k$ . Tako je  $U_{ab} = k u_{ab,c}(y)$ , in z zahtevano gotovostjo lahko trdimo, da je  $Y$  znotraj intervala  $y \pm U_{ab}$ ,  $Y = y \pm U_{ab}$ . Razširjena negotovost je torej veličina, ki določa interval okoli merilnega rezultata, za katerega pričakujemo, da zajema velik delež porazdelitve vrednosti, ki jih lahko razumno pripišemo merjencu (NIST 2004). Delež lahko razumemo kot verjetnost ali stopnjo zaupanja tega intervala. Faktor pokritja je numerični faktor, s katerim pomnožimo kombinirano standardno negotovost, da dobimo razširjeno negotovost (NIST 2004).

Da povežemo interval zaupanja z intervalom, ki ga definira razširjena negotovost, moramo narediti eksplicitne ali implicitne predpostavke glede verjetnostne porazdelitve, ki jo določata merilni rezultat

in njegova kombinirana standardna negotovost. Nivo zaupanja, ki ga pripišemo temu intervalu, lahko poznamo samo tako dobro, kot so dobro upravičene naše predpostavke glede porazdelitve.

V interval, ki ga določa standardna negotovost, statistično pade 68 % vseh meritev. Pri navajanju rezultata lahko podamo večji interval zaupanja, recimo interval, v katerega pade 95 % meritev oziroma v katerem je naš rezultat s 95-odstotno gotovostjo. V splošnem je vrednost faktorja pokritja  $k$  izbrana tako, da zagotavlja zelen nivo zaupanja, ki ga lahko pripišemo intervalu, definiranemu kot  $U_{ab} = k u_{ab,c}$ . Tipično je  $k$  v območju med 2 in 3. Pri normalni porazdelitvi in s standardno kombinirano negotovostjo  $u_{ab,c}$ , definira  $U_{ab} = 2u_{ab,c}$  ( $k = 2$ ) interval s stopnjo zaupanja 95 % in  $U_{ab} = 3u_{ab,c}$  ( $k = 3$ ) interval s stopnjo zaupanja, večjo od 99 %. Ostale vrednosti faktorjev pokritja in ustreznih stopenj zaupanja so v prilogi A.

S faktorjem pokritja pomnožimo končno kombinirano negotovost rezultata, da razširimo interval zaupanja vrednosti, ki jo podamo v uporabo končnemu uporabniku. V pričujočem delu negotovosti vedno podajam s faktorjem pokritja  $k = 1$ , razen kadar je izrecno povedano drugače.

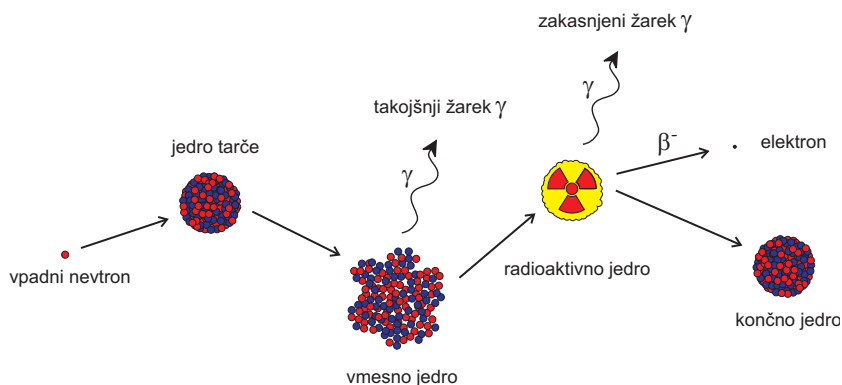


# 3 Nevtronska aktivacijska analiza

Aktivacijska analiza obsega sklop jedrskih analiznih metod, ki omogočajo elementno analizo danega vzorca. Z delci obstreljujemo jedra v vzorcu prisotnih elementov in opazujemo inducirano radioaktivnost. V pričujočem delu se bom osredotočila na aktivacijo z nevtroni. Nevtronska aktivacijska analiza (NAA) je občutljiva analizna tehnika, uporabna tako za kvalitativno kot kvantitativno večelementno analizo v širokem koncentracijskem obsegu v vzorcih s skorajda vseh področjih znanosti in tehnike.

Za mnogo elementov zagotavlja NAA občutljivost, ki je boljša od občutljivosti drugih metod na področju velikosti mg/kg oziroma  $\mu\text{g/g}$  in boljše. Zaradi svoje natančnosti in zanesljivosti je NAA splošno priznana kot referenčna metoda, kadar razvijamo nove postopke ali kadar dobimo različne rezultate z različnimi metodami. Relativno NAA je BIPM (*Bureau International des Poids et Mesures*) predlagal kot eno izmed primarnih analiznih metod. Primarna metoda je metoda z največjimi metrološkimi kakovostmi, njeno delovanje je mogoče v celoti opisati in razumeti in je zanjo mogoče celotno izjavo o negotovosti zapisati v enotah SI (BIPM 1998). S primarno metodo razmerja merimo razmerje med neznanko in standardom iste veličine; njen potek mora biti v celoti opisan z merilno enačbo.

Za izvajanje analiz vzorcev z NAA so potrebni vir nevtronov, oprema, primerna za detekcijo žarkov  $\gamma$ , ter podrobno znanje o reakcijah, ki se odvijajo pri reakciji nevtronov z jedri tarče. Zaporedje dogodkov pri najpogostejši jedrski reakciji, ki jo uporabljamo za NAA, to je zajetje nevtrona ( $n, \gamma$ ), je prikazano na sliki 3.1. Ko nevtron neelastično trči ob jedro tarče, nastane vmesno jedro v vzbujenem stanju. Energijo



**Slika 3.1:** Diagram prikazuje proces zajetja nevtrona v jedru tarče, ki mu sledi izsevanje žarka  $\gamma$ .

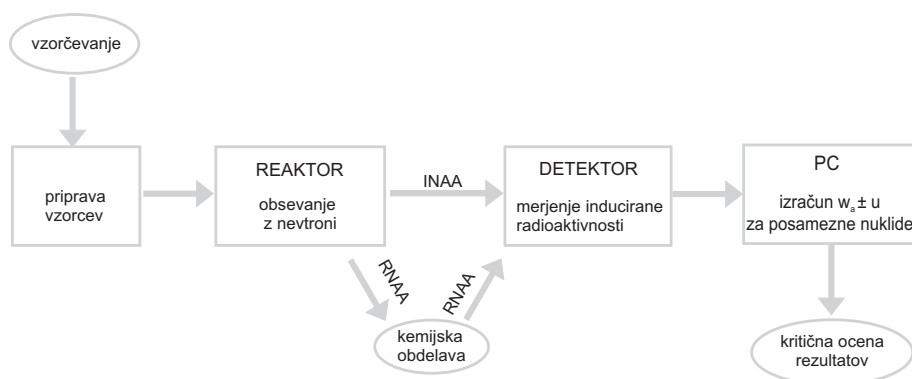
vzbujanja pridobi na račun vezalne energije nevtrona v jedro. Sestavljeno jedro skoraj sočasno razpade v bolj stabilno konfiguracijo z izsevanjem enega ali več karakterističnih žarkov  $\gamma$ . Pogosto je novonastalo jedro radioaktivno in ponovno razpade ali preide v nižje vzbujeno ali osnovno stanje z izsevanjem enega ali več zapoznelih žarkov  $\gamma$ , ki so značilni za to reakcijo. Vendar se ta razpad dogaja počasneje, odvisno od razpolovnega časa radioaktivnega jedra, ki je značilen za posamezno jedro. Razpolovni časi so lahko od delčka sekunde do mnogo let.

Kadar govorimo zgolj o NAA, je splošno privzeto, da gre za NAA z meritvijo zakasnelih žarkov  $\gamma$ . Okoli 70% vseh kemijskih elementov ima lastnosti, primerne za meritev z NAA. Merjenje zakasnelih

žarkov  $\gamma$  je časovno prilagodljiva tehnika, saj lahko občutljivost za dolgožive radionuklide, katerih vrhovi se prekrivajo s kratkoživimi nuklidi, izboljšamo s čakanjem, da kratkoživi radionuklidi razpadejo. Ta selektivnost je ena od prednosti te vrste NAA pred drugimi analiznimi metodami.

Z uporabo avtomatiziranega ravnanja z vzorci, merjenja žarkov  $\gamma$  s trdnimi detektorji ter z računalniško obdelavo podatkov je v splošnem mogoče hkrati meriti več kot trideset elementov v različnih vzorcih brez kemijske obdelave. Tak popolnoma instrumentalen postopek pogosto imenujemo instrumentalna nevtronska aktivacijska analiza (INAA) in je ena izmed najpomembnejših prednosti NAA pred drugimi analitskimi tehnikami, saj moramo pri večini le-teh vzorec predhodno razkrojiti.

Postopek nevtronske aktivacijske analize je sestavljen iz nekaj osnovnih korakov, kot jih prikazuje shema 3.2.

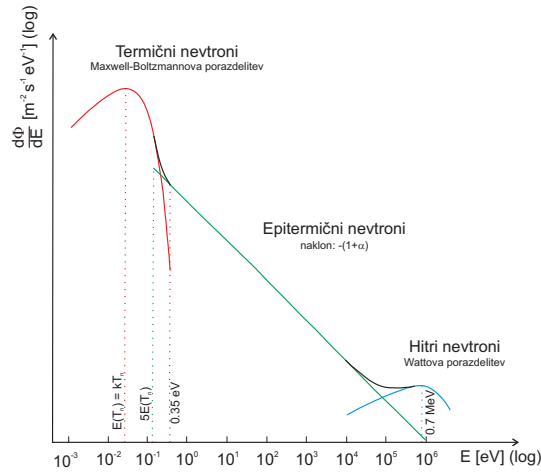


Slika 3.2: Shematično prikazani postopki v procesu analize z NAA.

## 3.1 Izpeljava aktivacijske enačbe

### 3.1.1 Nevtronski fluks

Aktivacija pripravljene vzorca z nevtroni je prvi korak postopka nevtronske aktivacijske analize. Čeprav poznamo več vrst nevtronskih virov za izvajanje NAA (reaktorji, pospeševalniki in radioizotopski sevalci nevtronov), ponujajo jedrski reaktorji s svojimi visokimi nevtronskimi fluksi iz razcepa urana največjo možno občutljivost za večino elementov. Nevtronski fluks je energijsko odvisen. Različne vrste reaktorjev in različni položaji znotraj reaktorja se lahko bistveno razlikujejo po energijski porazdelitvi nevtronov in po nevtronskih fluksih, odvisno od materialov, ki jih uporabljajo za moderiranje primarnih fisijskih nevtronov. Kljub temu je energijska porazdelitev nevtronov ponavadi precej široka in je sestavljena iz treh osnovnih delov (termični, epitermični in hitri), kot je prikazano na sliki (3.3). Prispevek termičnih nevtronov je sestavljen iz nizkoenergijskih nevtronov (energije pod 0,5 eV) v termičnem ravnovesju z atomi moderatorja v reaktorju. Pri sobni temperaturi energijski spekter termičnih nevtronov najbolje opišemo z Maxwell-Boltzmannovo porazdelitvijo s povprečno energijo 0,025 eV in najverjetnejšo hitrostjo  $v_0 = 2200$  m/s. V večini reaktorskih obsevalnih položajev je 90–95 % nevtronov, ki obstreljujejo vzorec,



**Slika 3.3:** Značilna energijska porazdelitev reaktorskih nevtronov, ki prikazuje različne komponente, s katerimi opišemo energijska področja nevtronov.

termičnih. V splošnem ima 250-kilovatni reaktor, kot je TRIGA Mark II na IJS, v vrhu termičnih nevtronov nevtronski fluks približno  $10^{12}$  nevtronov na kvadratni centimeter na sekundo.

Prispevek epitermičnih nevtronov je sestavljen iz nevtronov energije od približno 0,35 eV do približno 0,5 MeV, ki so bili le delno moderirani. Kadmijeva folija debeline 1 mm absorbira veliko večino termičnih nevtronov, prepusti pa epitermične in hitre nevtrone z energijo nad 0,55 eV. Tako termični kot epitermični nevtroni inducirajo reakcijo  $(n,\gamma)$  na jedrih tarče. Različica NAA metode, kjer reakcijo  $(n,\gamma)$  inducirajo zgolj epitermični nevtroni, tako da vzorec obsevamo pod kadmijevim ali borovim ščitom, se imenuje epitermična nevtronska aktivacijska analiza (ENAA). Energijska porazdelitev nevtronskega fluksa za epitermične nevtrone je ponavadi obratno sorazmerna z energijo ( $\propto \frac{1}{E}$ ). V praksi jedrskih reaktorjev gostota epitermičnega nevtronskega fluksa ne sledi popolnoma obratni sorazmernosti z energijo. Izmerimo lahko majhna odstopanja, ki jih opišemo z uvedbo oblikovnega faktorja  $\alpha$ :

$$\frac{d\phi}{dE} \propto \frac{1}{E^{1+\alpha}}. \quad (3.1)$$

Zaradi konsistentnosti z literaturo sem obdržala zapis enačb v obliki  $E$  s faktorjem  $\alpha$  v eksponentu, kar zahteva vnos energije v enotah eV.

Prispevek hitrih nevtronov k spektru nevtronov (energije nad 0,5 MeV) je sestavljen iz primarnih fisijskih nevtronov, ki imajo še večino energije, ki so jo pridobili ob cepitvi. Hitri nevtroni malo prispevajo k reakciji  $(n,\gamma)$ , pogosteje inducirajo jedrske reakcije, kjer izbijejo enega ali več delcev jedra, prevladujoče so  $(n,p)$ ,  $(n,n')$  in  $(n,2n)$ . Različica metode NAA, pri kateri z jedri tarče reagirajo zgolj hitri nevtroni, se imenuje aktivacijska analiza s hitrimi nevtroni (FNAA).

Reakciji  $(n,\gamma)$  in  $(n,f)$  imata največji presek za termične nevtrone, reakcije, ki jih povzročijo hitri nevtroni, pa imajo preseke za tri velikostne rede nižje.

Presek za termične nevtrone je pogosto obratno sorazmeren s hitrostjo nevtrona, kar imenujemo odvisnost  $1/v$ . V epitermičnem področju je presek za nevtrone z diskretnimi energijami lahko zelo visok, čemur pravimo resonančni vrh. Hitrost nevtronov lahko nerelativistično računamo kot:  $E = \frac{1}{2}m_n v^2$ .

### 3.1.2 Aktivacija

Verjetnost za reakcijo  $(n, \gamma)$  nevtrona z enim jedrom tarče je  $\frac{\sigma}{S}$ , kjer je  $S$  površina, skozi katero opazujemo fluks nevtronov  $\phi$ , in  $\sigma$  presek za to reakcijo. Hitrost te reakcije je verjetnost za eno reakcijo, pomnožena s številom nevtronov, ki v danem času prečkajo opazovano površino:  $R = \sigma\phi$ . Presek za reakcijo je odvisen od hitrosti,  $\sigma(v)$ . Tudi nevtronski fluks ima določeno hitrostno porazdelitev  $\frac{d\phi}{dv}$ , zato hitrost reakcije dobimo iz integrala po celotnem spektru:

$$R = \int_0^{\infty} \frac{d\phi}{dv}(v)\sigma(v)dv = \int_0^{\infty} \frac{dn}{dv}(v)v\sigma(v)dv. \quad (3.2)$$

V desnem integralu smo upoštevali, da je  $d\phi = vdn$ . Odvisnost preseka za aktivacijo in gostote nevtronskega fluksa od hitrosti nevtronov v enačbi (3.2) upoštevamo tako, da spekter nevtronov razdelimo na termični in epitermični del. Razdelimo ga pri energiji nevtronov  $E_{Cd} = 0,55 \text{ eV}$ , ki jo imenujemo energija kadmijevega roba. Ta pristop je splošno znan kot Høgdahlova konvencija. Tako lahko integral v enačbi (3.2) prepisemo kot

$$R = \int_0^{v_{Cd}} \frac{dn}{dv}(v)v\sigma(v)dv + \int_{v_{Cd}}^{\infty} \frac{dn}{dv}(v)v\sigma(v)dv. \quad (3.3)$$

Prvi del lahko ob predpostavki, da je presek obratno sorazmeren s hitrostjo, z nastavkom  $\sigma(v) = \frac{\sigma_0 v_0}{v}$  takoj pointegriramo

$$\int_0^{v_{Cd}} \frac{dn}{dv}(v)v\sigma(v)dv = v_0\sigma_0 \int_0^{v_{Cd}} \frac{dn}{dv}(v)dv = v_0\sigma_0 n_{th}, \quad (3.4)$$

kjer je gostota termičnih nevtronov  $n_{th} = \int_0^{v_{Cd}} \frac{dn}{dv}(v)dv$ .

Drugi del izraza lahko spremenimo v integral po energiji in vpeljemo resonančni integral  $I_0$ , ki predstavlja presek:

$$\int_{v_{Cd}}^{\infty} \frac{dn}{dv}(v)v\sigma(v)dv = \phi_e \int_{E_{Cd}}^{E_{max}} \frac{\sigma(E)dE}{E^{1+\alpha}} = \phi_e I_0(\alpha), \quad (3.5)$$

kjer je

$$I_0(\alpha) = \int_{E_{Cd}}^{E_{max}} \frac{\sigma(E)dE}{E^{1+\alpha}}. \quad (3.6)$$

Hitrost reakcije (3.3) lahko izrazimo kot

$$R = \phi_{th}\sigma_0 + \phi_e I_0(\alpha) \quad (3.7)$$

in uvedemo popravke za nevtronsko lastno ščitenje, s katerimi opišemo nevtronski fluks v konkretnem vzorcu:

$$R = G_{th}\phi_{th}\sigma_0 + G_e\phi_e I_0(\alpha). \quad (3.8)$$

Kot je razvidno iz enačbe (3.8), smo vpeljali faktor  $G_{th}$  ( $\leq 1$ ), ki opisuje lastno ščitenje zaradi absorpcije termičnih nevtronov v vzorcu, ter  $G_e$  ( $\leq 1$ ), ki opisuje lastno ščitenje za epitermične nevtrone (De Corte 1987).

Tvorba radioaktivnih jeder je opisana z naslednjo enačbo:

$$\frac{dN}{dt} = R(N_0 - N) - \lambda N \xrightarrow{N \ll N_0} RN_0 - \lambda N, \quad (3.9)$$

kjer je  $N$  število jeder v tarči ob času  $t$  in  $N_0$  začetno število jeder, torej  $N_0 = N(t = 0)$ . Približek velja, če se aktivira le zelo majhen del vseh atomov (zanemarljivi učinki izgorevanja), to je, kadar je  $R \ll \lambda$ , kjer je  $\lambda$  razpadna konstanta opazovanega radionuklida, ali kadar obsevamo zelo kratek čas, torej  $Rt_i \ll 1$ . Število aktiviranih jeder ob koncu obsevanja, ki je trajalo čas  $t_i$ , je

$$N(t_i) = \frac{N_0 R}{\lambda} (1 - e^{-\lambda t_i}) = \frac{N_0 R}{\lambda} S. \quad (3.10)$$

Vpeljali smo faktor nasičenja  $S$ , ki opisuje naraščanje števila aktiviranih jeder do ravnovesja, ob predpostavki, da je nevtronski fluks v času obsevanja konstanten. Jedrske spremembe opazujemo z meritvijo števila jedrskih razpadov, te pa merimo posredno z opazovanjem žarkov  $\gamma$ .

### 3.1.3 Meritev žarkov $\gamma$

Kombinacija energije izsevanih žarkov  $\gamma$  in razpolovnega časa radionuklida omogoča nedvoumno identifikacijo jeder, ki razpadajo. Za merjenje žarkov  $\gamma$  ponavadi uporabljamo polprevodniški detektor s pripadajočo elektroniko ter računalniško podprt večkanalni analizator, MCA. Večina laboratorijev NAA uporablja izjemno čiste ali intrinzične germanijeve detektorje, HPGe, ki delujejo pri temperaturi tekočega dušika ( $T = 77$  K). Čeprav so detektorji HPGe lahko različnih oblik in velikosti, je najpogostejši koaksialni detektor, ki je pri NAA uporaben za merjenje žarkov  $\gamma$  z energijami med približno 60 keV in 3 MeV.

Število aktiviranih jeder ob začetku meritve, to je ob času  $t_d$  po koncu obsevanja, je

$$N(t_i, t_d) = \frac{RN_0}{\lambda} (1 - e^{-\lambda t_i}) e^{-\lambda t_d} = \frac{RN_0}{\lambda} SD, \quad (3.11)$$

med meritvijo, ki traja čas  $t_m$ , pa nekaj jeder razpade, kar je pri izračunu treba upoštevati:

$$\Delta N = \int_0^{t_m} \lambda N(t_i, t_d) e^{-\lambda t} dt = \frac{RN_0}{\lambda} (1 - e^{-\lambda t_i}) e^{-\lambda t_d} (1 - e^{-\lambda t_m}) = RN_0 SDC t_m. \quad (3.12)$$

Faktorji  $S$ ,  $D$  in  $C$  opisujejo nasičenje med obsevanjem, razpad v času po obsevanju in pred meritvijo ter merilo za razpad med meritvijo:

$$\begin{aligned} S &= 1 - e^{-\lambda t_i}, \\ D &= e^{-\lambda t_d}, \\ C &= \frac{1 - e^{-\lambda t_m}}{\lambda t_m}. \end{aligned} \quad (3.13)$$

Število jeder tarče  $N_0$  izrazimo z maso  $m_a$  analita v vzorcu kot  $N_0 = \frac{N_A \theta m_a}{M}$ . S  $\theta$  sem označila delež opazovanega nuklida v izotopski sestavi elementa. Pri merjenju žarkov  $\gamma$  naštejemo v vrhu število sunkov  $N_p$ , ki je odvisno od izkoristka detekcije in absolutne intenzitete žarkov  $\gamma$ :

$$N_p = \Delta N \gamma \varepsilon_p = R \frac{N_A \theta m_a}{M} SDC \gamma \varepsilon_p t_m. \quad (3.14)$$

Toliko sunkov bi našteli, če bi detektor izmeril vse sunke v času trajanja meritve. V resnici potrebuje detektor za procesiranje posameznega sunka trenutek časa, v katerem ne zazna ostalih sunkov. Delež časa, ko detektor ne šteje, glede na celotni čas štetja, imenujemo delež mrtvega časa in ga označimo z  $\delta$ . V času meritve  $t_m$  naštejemo nekoliko manj sunkov kot  $N_p$ . Število sunkov, izmerjenih v času meritve, izračunamo tako, da od celotnega časa meritve odštejemo čas, ko detektor ni zaznaval sunkov. Dejanski čas meritve  $t_L$  izračunamo kot

$$t_L = t_m(1 - \delta) \quad (3.15)$$

in ga vstavimo v enačbo (3.14) namesto celotnega časa meritve  $t_m$ :

$$N_p = R \frac{N_A \theta m_a}{M} SDC \gamma \varepsilon_p t_m(1 - \delta), \quad (3.16)$$

pri čemer ne smemo pozabiti, da vzorec še vedno razpada celoten čas meritve in zato faktor za razpad vzorca med meritvijo ostaja nespremenjen. Hitrost reakcije  $R$  za  $(n, \gamma)$  reakcijo lahko izrazimo s številom sunkov v danem vrhu kot

$$R = \frac{N_p}{SDC m_a t_m (1 - \delta)} \frac{M}{N_A \theta \varepsilon_p \gamma}. \quad (3.17)$$

Zaradi preglednejšega zapisa definiramo specifično pogostost sunkov  $A_{sp}$ , ki sicer ni sorazmerna samo dejanskemu številu sunkov v detektorju žarkov  $\gamma$ , ampak številu detektiranih jeder:

$$A_{sp} = \frac{N_p}{SDC m_a t_m (1 - \delta)}, \quad (3.18)$$

ki ima dimenzijo specifične aktivnosti, to je aktivnost na enoto mase. Z združitvijo enačb (3.8), (3.17) in (3.18) lahko za specifično pogostost sunkov izpeljemo:

$$A_{sp} = \frac{N_A \theta \gamma}{M} [G_{th} \phi_{th} \sigma_0 + G_e \phi_e I_0(\alpha)] \varepsilon_p. \quad (3.19)$$

Tako smo povezali izmerjeno aktivnost s parametri obsevanja. Masni delež analita, ki ga želimo določiti, preračunan na suho snov vzorca, lahko iz enačb (3.18) in (3.19) določimo kot

$$w_a = \left( \frac{N_p / coi}{SDC t_m (1 - \delta)} \right)_a \frac{M_a}{N_A \theta_a \gamma_a m_{vz} (1 - w_{H_2O})} \frac{1}{[G_{th,a} \phi_{th} \sigma_{0,a} + G_{e,a} \phi_e I_{0,a}(\alpha)] \varepsilon_{p,a}}. \quad (3.20)$$

Pri tem je  $m_{vz}$  dejanska masa vzorca in  $(1 - w_{H_2O})$  delež suhe snovi v vzorcu. Produkt  $SDC$  lahko spreminjamo za različne primere razvejitenega razmerja jeder tarče oziroma novonastalega jedra. Za svoje potrebe se bom osredotočila na najenostavnejši primer, kjer jedro tarče razpada izključno v novonastalo jedro z značilnim razpolovnim časom (De Corte 1987).

Prava koincidenca je pojav, kjer k vrhu pri določeni energiji poleg opazovanega procesa prispeva tudi drug proces, zaradi katerega se število sunkov poveča (koincidenčno seštevanje), oziroma kjer opazovani

proces prispeva v dva različna vrha, zaradi česar je vrh, ki ga opazujemo, manjši, kot bi moral biti (koincidenčne izgube). Izmerjeno vrednost  $N_p$  smo popravili za pojave pravih koincidenč:

$$N'_p = \frac{N_p}{\text{coi}}. \quad (3.21)$$

Predpostavljamo, da so koincidence z elektroni in z zavornim sevanjem zanemarljive. V vsakodnevni praksi večelementne NAA so analitično pomembni predvsem žarki  $\gamma$  z energijo, višjo od  $\sim 100$  keV. Glavni razlog za to je prisotnost akumuliranega visokega Comptonovega ozadja visokoenergijskih fotonov ter znatno zmanjšanje izkoristka detekcije za fotone energije pod  $\sim 100$  keV zaradi prisotnosti absorberjev (De Corte 1987). V klasični relativni NAA vsebujeta vzorec in istočasno obsevani standard isti analit in sta merjena na enaki razdalji od detektorja. Zatorej se vse prave koincidence v enačbi za masni delež analita, to je v razmerju  $\frac{N_{p,a}}{N_{p,s}}$ , med seboj pokrajšajo. To ne velja pri absolutni in pri  $k_0$ -standardizaciji, kjer moramo vrednosti  $N_{p,a}$  in  $N_{p,m}$  popraviti za učinke pravih koincidenč. Natančnejši opis koincidenč in njihovih prispevkov k popravku  $N_p$  je razdelal De Corte (1987). Prispevki so odvisni od intenzitet žarkov  $\gamma$ , razvejitvenega razmerja, koeficienta popolne notranje konverzije, izkoristka detekcije v vrhu polne energije in različnih verjetnosti (verjetnost, da enemu razpadu sledi drug razpad, verjetnost, da določen žarek  $\gamma$  odloži določen del energije v detektorju ...). Splošno lahko popravek za koincidenčno seštevanje in izgube zapišemo kot

$$\text{coi} = (1 - cl)(1 + cs), \quad (3.22)$$

kjer sta  $cl$  in  $cs$  zapletena izraza za koincidenčne izgube in koincidenčno seštevanje. Uvedeni faktor  $\text{coi}$  za popravke pravih koincidenč moramo izračunati in upoštevati za vsako analitsko zanimivo energijo  $E_\gamma$  merjenega radionuklida. Izračun popravka za pojave pravih koincidenč je zapleten postopek, ki poleg natančnega poznavanja koincidenčnih shem in pripadajočih jedrskih podatkov zahteva tudi poznavanje specifičnih lastnosti posameznega detektorja. Komercialni program za izračun masnih deležev v vzorcih KAYZERO/SOLCOI<sup>®</sup> (KAYZERO 2003) na podlagi podatkov o detektorju in geometriji štetja, ki jih vnesemo kot vhodne podatke, samodejno upošteva popravke izmerjenih površin fotovrhov zaradi pravih koincidenč.

## 3.2 $k_0$ -standardizacija

Masni delež opazovanega elementa v vzorcu lahko določimo iz enačbe (3.20). V praksi je zato potrebno neodvisno nadzorovanje stabilnosti nevtronskega fluksa med obsevanjem. Z uvedbo razmerja termičnega nevtronskega fluksa proti epitermičnemu

$$f = \frac{\phi_{\text{th}}}{\phi_e} \quad (3.23)$$

in razmerja resonančnega integrala proti preseku za nevtrone z referenčno hitrostjo  $v_0$

$$Q_0(\alpha) = \frac{I_0(\alpha)}{\sigma_0} \quad (3.24)$$

lahko enačbo (3.20) zapišemo še za monitor nevtronskega fluksa z masnim deležem 1 in enačbi delimo:

$$w_a = \frac{\left( \frac{N_p}{m_{vz}(1-w_{H_2O})SDCt_m(1-\delta)\text{coi}} \right)_a}{A_{\text{sp},m}} \frac{M_a \theta_m \gamma_m \sigma_{0,m} G_{\text{th},m} f + G_{e,m} Q_{0,m}(\alpha) \varepsilon_{p,m}}{M_m \theta_a \gamma_a \sigma_{0,a} G_{\text{th},a} f + G_{e,a} Q_{0,a}(\alpha) \varepsilon_{p,a}}. \quad (3.25)$$

Predpostavili smo, da je epitermični nevtronski fluks  $\phi_e$  na mestu vzorca popolnoma enak kot na mestu monitorja ter da so vrednosti  $\alpha$ ,  $f$  in  $\phi_{th}$  nespremenljive. Zaradi občasnega slabega poznavanja funkcije  $\sigma(E)$ , po kateri moramo integrirati, da dobimo  $I_0(\alpha)$  v enačbi (3.6), so po zamisli Ryvesa (Ryves in Paul 1968) vpeljali koncept efektivne resonančne energije  $\bar{E}_r$ , kar je energija hipotetične enojne resonance, katere resonančna hitrost aktivacije je enaka kot za vse resnične resonance istega izotopa skupaj. Efektivne resonančne energije so tabelirane skupaj z drugimi jedrskimi podatki (Kolotov in De Corte 2003), pretvorbo iz  $Q_0$  v  $Q_0(\alpha)$  pa lahko zapišemo kot (De Corte 1987):

$$Q_0(\alpha) = \left( Q_0 - 2\sqrt{\frac{E_0}{E_{Cd}}} \right) \bar{E}_r^{-\alpha} + 2\sqrt{\frac{E_0}{E_{Cd}}} \frac{E_{Cd}^{-\alpha}}{2\alpha + 1}, \quad (3.26)$$

kjer je  $E_0$  termična energija pri sobni temperaturi in  $E_{Cd}$  energija kadmijevega roba.

Absolutna standardizacijska metoda NAA, čeprav eksperimentalno zelo preprosta, zahteva poznavanje parametrov  $M$ ,  $\theta$ ,  $\gamma$ ,  $\sigma_0$ ,  $I_0(\alpha)$ ,  $\lambda$ ,  $\phi_{th}$  in  $\phi_e$ , tako za merjeni element kot za monitor. Jedrski parametri ( $M$ ,  $\theta$ ,  $\gamma$ ,  $\sigma_0$ ,  $I_0(\alpha)$ ,  $\lambda$ ) so sicer na voljo v literaturi, vendar ne za vsa jedra z zadovoljivo negotovostjo. Vrednosti  $\phi_{th}$ ,  $\phi_e$  in  $\alpha$  je treba določiti eksperimentalno za posamezno obsevalno napravo. Parametri  $\phi_{th}$ ,  $\phi_e$ ,  $\sigma_0$ ,  $I_0(\alpha)$ ,  $\gamma$ ,  $\lambda$  in  $\theta$  (v padajočem vrstnem redu po pomembnosti) so lahko vir znatnega sistematičnega pogreška in merilne negotovosti.

Zaradi slabe zanesljivosti tabeliranih jedrskih parametrov je Simonits leta 1975 zasnoval koncept  $k_0$ -standardizacije NAA (Simonits et al. 1975). Za primere, v katerih so izpolnjeni pogoji za veljavnost Høgdahlove konvencije, je vpeljal sestavljeno jedrsko konstanto  $k_0$  za razmerje jedrskih konstant analita in komparatorja (c):

$$k_{0,c(a)} = \frac{M_c \theta_a \sigma_{0,a} \gamma_a}{M_a \theta_c \sigma_{0,c} \gamma_c}, \quad (3.27)$$

ki jo lahko tabeliramo in objavimo v literaturi kot splošno uporaben parameter (De Corte in Simonits 1994a, De Corte in Van Lierde 2001, Moens et al. 1978). Zaradi primernih lastnosti za aktivacijo z nevtroni in dobrega ujemanja eksperimentalnih podatkov in podatkov iz literature so kot splošen komparator izbrali zlato z reakcijo  $^{197}\text{Au}(n,\gamma)^{198}\text{Au}$ . Vzorec tako obsevamo skupaj z monitorjem fluksa, za katerega poznamo eksperimentalno določene faktorje  $k_{0,c(m)}$ , in ga uporabljamo za nadzorovanje konkretnega nevtronskega fluksa pri obsevanju na mestu vzorca. S pretvorbo

$$\frac{k_{0,\text{Au}(a)}}{k_{0,\text{Au}(m)}} = k_{0,m(a)} \quad (3.28)$$

na pogoje obsevanja pri analizi lahko zapišemo masni delež analita kot

$$w_a = \frac{\left( \frac{N_p}{SDC m_{vz}(1-w_{\text{H}_2\text{O}})t_m(1-\delta)\text{coi}} \right)_a}{A_{\text{sp},m}} \frac{k_{0,\text{Au}(m)}}{k_{0,\text{Au}(a)}} \frac{G_{\text{th},m}f + G_{e,m}Q_{0,m}(\alpha)}{G_{\text{th},a}f + G_{e,a}Q_{0,a}(\alpha)} \frac{\varepsilon_{p,m}}{\varepsilon_{p,a}} \quad (3.29)$$

ali poenostavljeno

$$w_a = \frac{\left( \frac{N_p}{SDC m_{vz}(1-w_{\text{H}_2\text{O}})t_m(1-\delta)\text{coi}} \right)_a}{A_{\text{sp},m}} \frac{1}{k_{0,m(a)}} \frac{G_{\text{th},m}f + G_{e,m}Q_{0,m}(\alpha)}{G_{\text{th},a}f + G_{e,a}Q_{0,a}(\alpha)} \frac{\varepsilon_{p,m}}{\varepsilon_{p,a}}, \quad (3.30)$$

od koder lahko eksperimentalno določimo  $k_{0,\text{Au}(a)}$  in  $k_{0,\text{Au}(m)}$ . Zgornja izpeljava drži, kadar ostaja število jeder tarče  $N_0$  in vsi relevantni parametri nevtronskega fluksa ( $\phi_{th}$ ,  $f$ ,  $\alpha$ ) nespremenjeni ali kadar se med obsevanjem ne spreminjajo znatno.

$k_0$ -standardizacijsko metodo lahko interpretiramo kot absolutno standardizacijo z zamenjavo absolutnih jedrskih podatkov za eksperimentalno določene faktorje  $k_0$ , s čimer se znebimo sistematičnih pogreškov zaradi nezanesljivih jedrskih podatkov, ob predpostavki, da so eksperimentalno določeni faktorji  $k_0$  natančni.

Zaradi boljše preglednosti združimo vse količine, povezane z monitorjem, v konstanto  $F_c$ :

$$F_c = \left( \frac{N_p}{m_m SDC t_m (1 - \delta) coi} \right)_m \frac{1}{k_{0,Au}(m)} \frac{1}{(G_{th,m} f + G_e Q_{0,m}) \varepsilon_{p,m}}. \quad (3.31)$$

Faktor  $k_0$  smo razdelili na  $k_0$  analita glede na zlato ter na  $k_0$  monitorja glede na zlato za splošen primer, v katerem je monitor lahko katerikoli element. V posebnem in hkrati najpogostejšem primeru, ko je monitor fluksa kar zlato, je  $k_{0,Au}(m) = 1$  in zato iz enačbe (3.31) odpade.

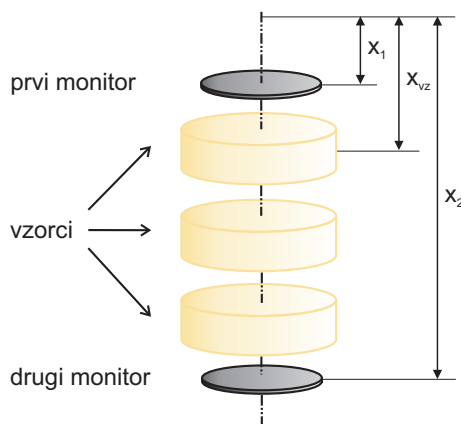
Za kompenzacijo morebitnega gradienta nevtronskega fluksa v našem reaktorju z vzorcem vedno obsevamo vsaj dva zlata monitorja – enega pod vzorcem in enega nad njim. Po obsevanju izmerimo aktivnost obeh monitorjev ter za vsak monitor posebej izračunamo faktor  $F_c$ . Glede na geometrijsko postavitev monitorjev in vzorcev določimo  $F_c$  na mestu vzorca. Če označimo z  $\beta$

$$\beta = \frac{x_{vz} - x_1}{x_2 - x_1} \quad (3.32)$$

razmerje med oddaljenostjo vzorca do prvega monitorja in oddaljenostjo med obema monitorjema, kot je označeno na sliki 3.4, lahko zapišemo faktor  $F_c$  na mestu vzorca kot

$$F_c(vz) = (1 - \beta)F_{c,1} + \beta F_{c,2}. \quad (3.33)$$

Ker je aktivacija monitorja premo sorazmerna s fluksom na mestu monitorja in ne na mestu vzorca,



**Slika 3.4:** Shematski prikaz postavitve vzorca in monitorjev med obsevanjem.

moramo v enačbo (3.30) namesto faktorja  $F_c$  za en monitor vstaviti  $F_c$  na mestu vzorca, ki je za vzorec, ki ga obsevamo točno na sredini med dvema monitorjema, kar enak povprečju obeh faktorjev  $F_c$ . Tako lahko zapišemo končno enačbo za določevanje masnega deleža analita s  $k_0$ -metodo:

$$w_a = \left( \frac{N_p}{SDC m_{vz} (1 - w_{H_2O}) t_m (1 - \delta) coi} \right)_a \frac{1}{k_{0,Au}(a)} \frac{1}{G_{th,a} f + G_{e,a} Q_{0,a}(\alpha)} \frac{1}{\varepsilon_{p,a}} \frac{1}{F_c(vz)}, \quad (3.34)$$

v kateri imamo parametre vzorca ter obeh istočasno obsevanih monitorjev. Parameter  $F_c(vz)$  prepisemo iz enačbe (3.33) za primer obsevanja z dvema monitorjema oziroma iz enačbe (3.31) za preprostejši primer obsevanja z enim samim monitorjem.

### 3.3 Izkoristek detekcije žarkov $\gamma$

Izkoristek detekcije v polnem vrhu energije  $\varepsilon_p$  potrebujemo v osnovnih enačbah za eksperimentalno določitev faktorjev  $k_0$ , za določitev masnega deleža analita s  $k_0$ -metodo NAA, za določitev  $f$  in  $\alpha$  in za popravke za prave koincidence (De Corte 1987), zato ga moramo natančno poznati. Za poljubno geometrijo vzorca in pogoje štetja lahko  $\varepsilon_p$  določimo semiempirično:

- eksperimentalno določimo krivuljo  $\varepsilon_p$  proti  $E_\gamma$  za absolutno umerjene točkaste izvore na referenčni oddaljenosti od detektorja, kjer so prave koincidence zanemarljive ( $\varepsilon_{p,ref}$ ),
- izračunamo efektivni prostorski kot  $\bar{\Omega}$  za referenčno geometrijo za točkaste izvore ( $\bar{\Omega}_{ref}$ ),
- izračunamo efektivni prostorski kot  $\bar{\Omega}$  za poljubno geometrijo štetja in izvora ( $\bar{\Omega}_{geo}$ ).

Efektivni prostorski kot  $\bar{\Omega}$  lahko izračunamo z numerično integracijo uteženega elementa prostorskega kota  $d\bar{\Omega}$  po volumnu vira in detektorja. V splošnem lahko to zapišemo kot

$$\bar{\Omega} = \int d\bar{\Omega} \int F_{ef} F_{at} d\Omega, \quad (3.35)$$

kjer je prvi utežni faktor  $F_{ef}$  verjetnost, da foton z energijo  $E_\gamma$ , izsevan znotraj  $d\Omega$ , ki zadene ob detektor, nekoherentno sodeluje z materialom detektorja.  $F_{at}$  upošteva atenuacijo žarkov  $\gamma$  v absorbirajočih materialih med virom in telesom detektorja (ohišje vira, podpora, ohišje detektorja, Ge mrtva plast). Parametre  $d\Omega$ ,  $F_{ef}$  in  $F_{at}$  lahko izrazimo kot funkcijo dimenzij detektorja in vira ter za cilindrične vire simetrične okoli osi vzporedne z osjo detektorja celo kot funkcijo ne več kot štirih neodvisnih spremenljivk. Osnovni princip, enačbe in metode izračuna je teoretično razvil Moens (Moens et al. 1981). Postopek je dostopen kot računalniška koda v programu KAYZERO/SOLCOI<sup>®</sup> (KAYZERO-WIN 2005). Program zahteva vhodne podatke za dimenzije detektorja in vira, razdalje med virom in detektorjem, debeline vseh vmesnih absorberjev in ustrezne absorpcijske koeficiente za vse uporabljene materiale.

Izkoristek detekcije v vrhu celotne energije lahko izračunamo kot

$$\varepsilon_{p,geo} = \varepsilon_{p,ref} \frac{\bar{\Omega}_{geo}}{\bar{\Omega}_{ref}}, \quad (3.36)$$

kjer  $\varepsilon_{p,ref}$  določimo eksperimentalno, razmerje prostorskih kotov pa numerično, v našem primeru s programom KAYZERO/SOLCOI<sup>®</sup>.

Eksperimentalno dobljene podatke za  $\varepsilon_{p,ref}$  povežemo z matematično krivuljo, ki se najlepše prilagaja izmerjenim podatkom. Iz nje lahko odčitamo referenčni izkoristek za poljubno energijo. Zaradi specifične oblike odvisnosti  $\varepsilon_p$  od  $E_\gamma$  moramo prilegajočo se krivuljo računati v logaritemski skali ( $\log \varepsilon_p$  od  $\log E_\gamma$ ) na dveh (včasih tudi na treh) energijskih področjih posebej: na nizkoenergijskem področju (do energije okoli 300–400 keV) opišemo energijsko odvisnost s polinomom tretje stopnje in na visokoenergijskem področju (nad 300–400 keV) s premico.

Poleg  $\varepsilon_p$  moramo za izračun popravkov za pojav pravih koincidenz poznati tudi celoten izkoristek detekcije  $\varepsilon_t$ , ki predstavlja razmerje med številom izmerjenih sunkov in številom fotonov, ki jih je izseval

izvor. Celoten izkoristek detekcije izračunamo iz izkoristka detekcije v vrhu celotne energije:

$$\varepsilon_t = \frac{\varepsilon_p}{P/T}, \quad (3.37)$$

kjer je  $P/T$  razmerje med številom sunkov v vrhu proti celotnemu številu sunkov v spektru. Razmerje  $P/T$  je eksperimentalno merljiva veličina, ki je za dani detektor odvisna predvsem od energije fotonov, razdalje od vira do detektorja, geometrije in sestave vira ter prisotnosti absorpcijskih in sipalnih materialov.

Izkazalo se je (Simonits et al. 1980), da je razmerje  $P/T$  na sliki  $\log P/T$  od  $\log E_\gamma$  premica vse od  $\approx 170$  keV navzgor in da sta pozicija in naklon tako dobljene premice odvisna predvsem od razdalje vira od detektorja ter nekaj manj od geometrije in sestave vira. Za majhne vire, ki nimajo velike gostote, zadošča, da za eksperimentalno določitev razmerja  $P/T$  izmerimo dva do tri točkaste vire brez koincidence s primerno razpršenimi energijami žarkov  $\gamma$ . Za določitev krivulje pri nižjih energijah moramo izmeriti še tri dodatne vire, preko katerih napnemo polinom druge stopnje.

### 3.4 Parametri obsevanja

Pred pričetkom izvajanja analiz s  $k_0$ -metodo moramo določiti pogoje, v katerih bomo obsevali vzorce. Določiti moramo parametra obsevanja  $f$  in  $\alpha$ , kar naredimo eksperimentalno za vsako obsevalno mesto posebej.

Za eksperimentalno določanje parametra  $\alpha$  obstaja več različnih metod, vsem pa je skupno obsevanje dveh ali več monitorjev v obliki tankih folij ali žic z majhno vsebnostjo aktivacijskega monitorja pod kadmijem in/ali brez kadmijevega pokrova. Bistvena lastnost kadmija je v tem primeru sposobnost zaustavitve skorajda vseh termičnih nevtronov; vzorci pod kadmijevim pokrovom so tako učinkovito obsevani le z epitermičnimi nevtroni. Aktivnost obsevanih monitorjev po obsevanju izmerimo. Analitična ali iterativna rešitev medsebojne funkcijske odvisnosti parametra  $\alpha$ , jedrskih parametrov, parametrov detekcije in obsevanja je parameter  $\alpha$ , ki ga določamo.

Tudi za določitev razmerja termičnega proti epitermičnemu fluksu nevtronov uporabljamo aktivacijske monitorje v obliki folij ali žičk, ki jih obsevamo pod kadmijem in/ali brez kadmija in iz ustreznih izrazov analitično izračunamo parameter  $f$ . Različne metode za določanje parametrov  $f$  in  $\alpha$ , ki so primerne za različne vrste in značilnosti obsevalnih naprav kot tudi različne vrste aktivacijskih monitorjev, ki so uporabni v različnih primerih, so podrobneje opisane v vseh delih, ki se ukvarjajo s  $k_0$ -metodo NAA (De Corte 1987, Jaćimović 2003, Smodiš 1991).

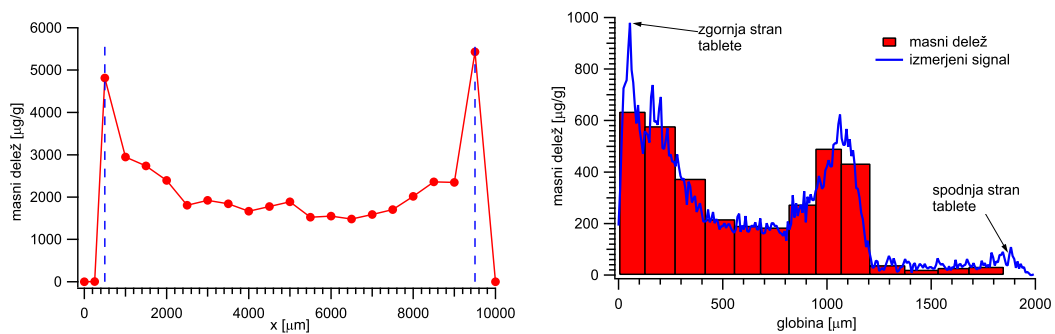


# 4 Eksperimentalno delo

## 4.1 Izbira primernih vzorcev

Da bi lahko preverila rezultate  $k_0$ -metode NAA in njihovo negotovost ter čim bolj natančno in z najmanjšo dosegljivo negotovostjo določila posamezne komponente negotovosti in jih primerjala z modelnimi izračuni, sem želela pripraviti testne vzorce, podobne realnim vzorcem, ki jih rutinsko analiziramo v našem laboratoriju. Testni vzorci naj vsebujejo samo po en element, da se izognemo morebitnim interferencam. Poleg natančno določene vsebnosti analita morajo biti testni vzorci homogeni, matrike čim bolj prozorne tako za nevtrone kot za žarke  $\gamma$ .

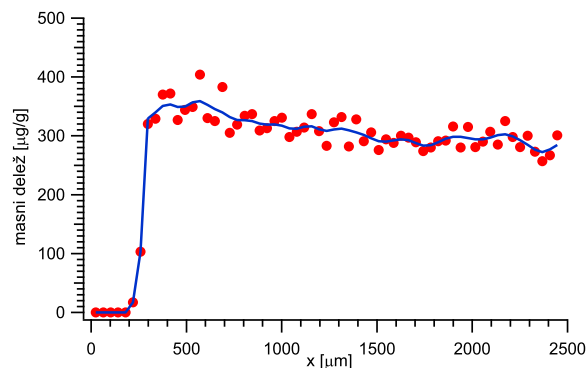
Vzorci rutinskih analiz so ponavadi valjaste oblike, premera okoli 1 cm do največ 2 cm in različnih višin. Kadar je le mogoče, stisnemo vzorce v tablete, debele 2 mm. Prva izbira testnih vzorcev so bile zato celulozne tablete z dodanimi znanimi količinami posameznih elementov. Iz celuloze v prahu *Cellulose microcrystalline* podjetja Merck sem pripravila 2 mm debele tablete s premerom 10 mm in jim dodala znano količino standardne raztopine z znano koncentracijo posameznega elementa. Vendar so meritve tako pripravljenih tablet pokazale, da je rezultat meritve odvisen od orientacije tablete na detektorju. Kadar sem tableto obrnila z zgornjo stranjo proti detektorju (to je tista stran, na katero sem nanese standardno raztopino), je bil rezultat meritve povišan tudi za 5% v primerjavi z meritvijo, pri kateri sem proti detektorju obrnila spodnjo stran tablete. Zato smo porazdelitev elementa v celulozni tableti analizirali z metodo  $\mu$ -PIXE na Mikroanalitskem centru Odseka za fiziko nizkih in srednjih energij (Bučar et al. 2008a). S protonskim žarkom velikosti  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  smo vzbujali atome v vzorcu in opazovali odziv detektorja rentgenskih žarkov, ki nastanejo po prehodu atoma iz vzbujenega stanja. Žarek smo premikali v korakih po  $8 \mu\text{m}$  v linearni smeri preko premera tablete, naredili povprečje osmih zaporednih meritev, ki smo ga normirali na vpadni tok. Tako smo dobili porazdelitev dodanega elementa po premeru tablete (slika 4.1). Analiza pokaže, da porazdelitev elementa v tableti ni homogena. Masni



**Slika 4.1:** Porazdelitev dodanega analita po premeru tablete (levo) in po globini (desno).

delež dodanega elementa se tik pred obema robovoma močno poveča. Do tu je raztopina difundirala, do samega roba pa ni prodrla. Nehomogenost pokaže tudi meritev globinske porazdelitve elementa na sliki 4.1. Meritev je narejena po debelini prerezane tablete. Porazdelitev standardne raztopine po globini

je izjemno nehomogena. Prvo povečanje masnega deleža je na sami površini tablete, na strani, s katere sem dodajala standard, drugo pa na globini, do katere je raztopina segla. Pod to globino elementa v tableti praktično ne zaznamo več. Zaradi tolikšne nehomogenosti porazdelitve masnega deleža elementa v tableti sem izbrala drugačno matriko za svoje vzorce. Po nasvetu strokovnjakov s področja priprave vzorcev za NAA (Kučera 2006) sem za matriko izbrala filtrirni papir, za katerega je analiza  $\mu$ -PIXE pokazala zadovoljivo homogenost, kot vidimo na sliki 4.2. Na podlagi opravljenih analiz sem se odločila za uporabo filtrirnega papirja kot matrike za pripravo vzorcev.

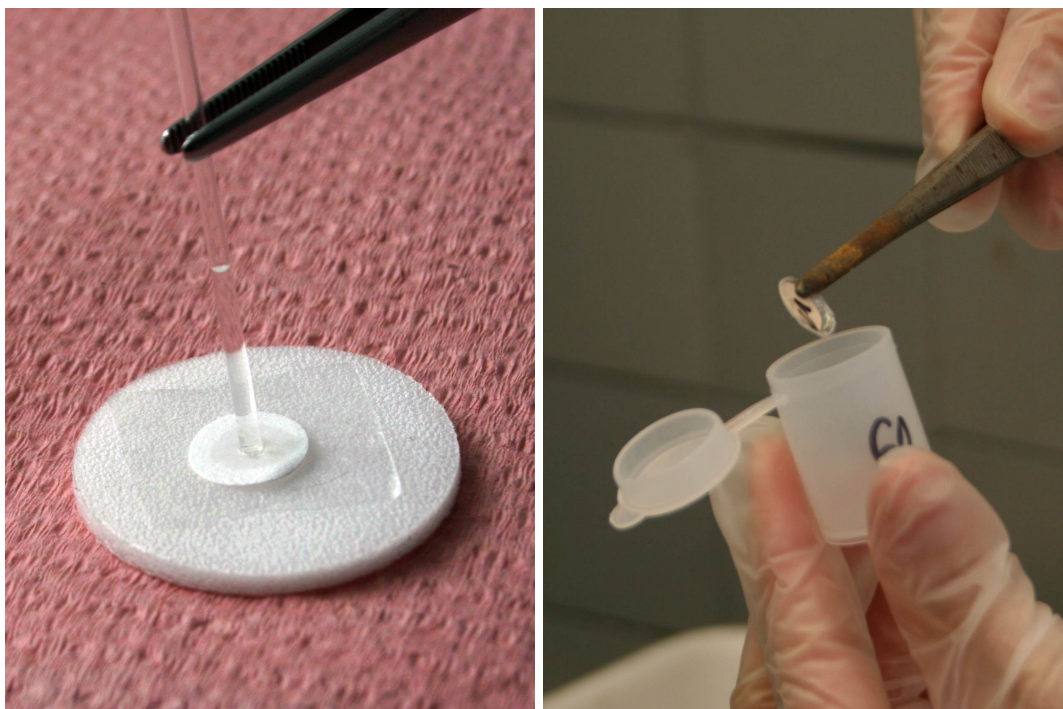


Slika 4.2: Porazdelitev analita po polneru tankega filtrirnega papirja.

## 4.2 Priprava testnih materialov

Standardne vzorce sem pripravila na celuloznem filtru (Whatman, kataloška številka 10016508). Filtrirni papir je že v obliki tankih diskov s premerom 1 cm in debelino 0,1 mm. Stehala sem posodico skupaj s koščkom plastične folije. Nanjo sem položila filtrirni papir in stehala posodico skupaj s vzorcem. Stekljeni Pasteurjevi kapilari sem z nožkom za steklo odrezala tanjši del (cevčico). Ker je sama cevčica predolga, sem jo prerezala na dva do tri dele. Pripravila sem pokrovček z dvema zareza, na katerega sem med tehtanjem polagala kapilaro. Tehtala sem na neavtomatski, elektro-mehanski analitski tehtnici Mettler-Toledo AE 163 z najmanjšim razdelkom  $d = 0,01$  mg. Odčitala sem maso prazne kapilare. Kapilaro sem navpično pomočila v standardno raztopino določenega elementa, da je površinska napetost povlekla tekočino v kapilaro. Če bi postavila kapilaro pod kotom, bi potegnila ustrezno več raztopine. Pri tem sem kapilaro držala s pinceto. Polno kapilaro sem ponovno stehala in jo pritisnila v sredino filtrirnega papirja, kot kaže slika 4.3. Filtrirni papir je vsrkal vsebino kapilare. Pri tem se je v celoti prepojil, čeprav časovno ne popolnoma radialno simetrično. Verjetno bi se prepojil popolnoma simetrično, če bi s kapilaro zadela center filtrirnega papirja. Prazno kapilaro sem ponovno stehala. Iz razlike med polno in izpraznjeno kapilaro sem izračunala količino dodanega standarda. Standard sem pripravljala v ozki posodici z zamaškom, saj se drugače njegova koncentracija s hlapenjem znatno spreminja.

Ko se je filtrirni papir posušil, sem ga zavarila v plastično folijo. Tako sem dobila okrogle vzorce s premerom približno 12 mm.



**Slika 4.3:** Nanos standardne raztopine s kapilaro na filtrirni papir (levo) in pripravljen filtrirni papir (desno).

### 4.3 Izbira standardov

Za standarde sem izbrala standardne raztopine CertiPUR<sup>®</sup> podjetja Merck, ki jih uporabljamo pri analizah s sklopljeno plazmo (ICP), v koncentracijah po 1.000 mg/L in 10.000 mg/L. Ti standardi imajo določeno negotovost, ki je zadovoljivo nizka, ter so sledljivi do NIST certificiranih referenčnih materialov. Izmed standardov sem izbrala tiste, ki imajo določene vse konstante ( $k_0$ ,  $Q_0$ ,  $\bar{E}_r$ ), potrebne za  $k_0$ -metodo NAA, ter vse njihove negotovosti. Izbrane elemente s pripadajočimi jedrskimi konstantami in relevantnimi podatki prikazuje tabela 4.1.

Izmed teh sem izločila vse radionuklide z neprimernim razpolovnim časom. Obravnavala sem le tiste, ki imajo razpolovni čas večji od približno desetih ur. Radionuklide s krajšim razpolovnim časom je težje meriti; pri meritvi radionuklidov s kratkim razpolovnim časom se negotovost znatno poveča. Radionuklid z najkrajšim razpolovnim časom je  $^{69m}\text{Zn}$  s 13,76 h. Od preostalih radionuklidov sem izbrala tiste, ki se dobro aktivirajo in čim lepše pokrijejo celoten interval energij  $E_\gamma$  ter vrednosti konstant  $Q_0$  in  $\bar{E}_r$ . Izbrala sem trinajst elementov, od tega devet s koncentracijo 1.000 mg/L (Au, Cr, Ga, Gd, Mo, Nd, Sb, Se, W) in štiri s koncentracijo 10.000 mg/L (Co, Fe, Zn, Zr). Najslabše izmed vseh teh elementov se aktivirata  $^{58}\text{Fe}$  in  $^{94}\text{Zr}$ , vendar sta pomembna za  $k_0$ -metodo NAA, predvsem cirkonij, ki ga uporabljamo kot monitor in ima izredno visoko efektivno resonančno energijo, kar 6260 eV. Izpostavila bi še  $^{98}\text{Mo}$ , ki ima izjemno visok faktor  $Q_0$ , kar 53,1. Višji faktor  $Q_0$  ima recimo še  $^{238}\text{U}$  ( $Q_0 = 103$ ), vendar uranov standard za analize s sklopljeno plazmo podjetja Merck ne obstaja.

**Tabela 4.1:** Tabela vseh pomembnih podatkov za radionuklide izbrane za eksperiment. Z \* označen  $^{99m}\text{Tc}$  nastaja iz  $^{99}\text{Mo}$ , zato ima enake jedrske parametre, njegov efektivni razpolovni čas pa je zaradi tega enak kot razpolovni čas  $^{99}\text{Mo}$ , to je 65,94 ure. Tip označuje vrsto razpadne sheme radionuklida, kot jih je definirala De Corte (De Corte 1987).

$w_s$ [mg/kg]	$u(w_s)$ [%]	radio- nuklid	$\Theta$ [%]	$E_\gamma$ [keV]	$\gamma$ [%]	$t_{1/2}$ [ ]	$u(t_{1/2})$ [%]	$k_0$	$u(k_0)$ [%]	$Q_0$	$u(Q_0)$ [%]	$\bar{E}_r$ [eV]	$u(\bar{E}_r)$ [%]	tip		
Au	968	0,15	$^{198}\text{Au}$	100	411,8	95,602	2,695	d	0,01	1	15,7	1,8	5,65	7,1	I	
Co	9640	0,31	$^{60}\text{Co}$	100	1173,2	100	1925,3	d	0,02	1,32	0,4	1,993	2,7	136	5,1	IVB
					1332,5	100			1,32	0,5						
Cr	986	0,20	$^{51}\text{Cr}$	4,35	320,1	10,081	27,7	d	0,01	2,62E-03	0,5	0,53	2,4	7530	11	I
Fe	9160	0,27	$^{59}\text{Fe}$	0,28	1099,3	56,509	44,5	d	0,01	7,77E-05	0,5	0,975	1	637	24	I
					1291,6	43,127			5,93E-05	0,4						
Ga	987	0,25	$^{72}\text{Ga}$	39,9	834	95,63	14,1	h	0,14	5,23E-02	0,6	6,69	1,2	154	12	IVB
					894,2	9,984			5,46E-03	0,9						
					1050,7	7,003			3,83E-03	0,8						
					2201,7	27,062			1,48E-02	1						
					2491	7,661			4,19E-03	1,7						
Gd	992	0,20	$^{159}\text{Gd}$	24,8	363,5	8,299	18,56	h	0,43	8,49E-04	1,6	29,9	3,1	48,2	8	I
Mo	999	0,20	$^{99}\text{Mo}$	24,13	181,1	5,951	65,94	h	0,02	4,15E-05	0,6	53,1	6,3	241	20	I
					739,5	12,131			8,46E-05	0,7						
			$^{99m}\text{Tc}^*$		140,5	27,899	6,01	h	0,15	5,27E-04	0,5	2	1,2	874	5,9	I
Nd	989	0,25	$^{147}\text{Nd}$	17,19	91,1	0,35	10,98	d	0,09	1,02E-03	2,5					
					531	0,733			4,56E-04	1,1						
			$^{149}\text{Pm}$	5,72	286	15,967	53,08	h	0,09	6,10E-05	1,1	5,08	2,5	236	5,9	IIA
Sb	963	0,21	$^{122}\text{Sb}$	57,3	564,2	69,304	2,724	d	0,01	4,38E-02	1,5	33	3,5	13,1	3,8	IVB
			$^{124}\text{Sb}$	42,7	602,7	97,787	60,2	d	0,05	2,96E-02	0,6	28,8	3,7	28,2	6,4	VI
Se	988	0,15	$^{75}\text{Se}$	0,9	121,1	55,638	119,8	d	0	1,94E-03	0,6	10,8	6,5	29,4	4,1	I
					136	58,519			6,76E-03	1,1						
					264,7	24,691			7,11E-03	0,7						
					279,5	11,77			3,00E-03	1,2						
					400,7	89,065			1,43E-03	0,8						
W	1002	0,25	$^{187}\text{W}$	28,64	134,2	8,315	23,72	h	0,25	1,13E-02	0,7	13,7	1,8	20,5	1	I
					479,6	21,854			2,97E-02	1						
					685,7	27,299			3,71E-02	0,5						
Zn	9740	0,51	$^{65}\text{Zn}$	48,6	1115,5	94,762	244,3	d	0,04	5,72E-03	0,4	1,908	4,9	2560	10	I
			$^{69m}\text{Zn}$	18,8	438,6	50,619	13,76	h	0,15	3,98E-05	0,6	3,19	1,4	590	10	I
Zr	9490	0,37	$^{95}\text{Zr}$	17,28	724,2	44,175	64,02	d	0,09	8,90E-05	1,3	5,31	3,3	6260	4	I
					756,7	54,455			1,10E-04	1,3						

Trem zaporednim vzorcem sem dodala isto standardno raztopino in vzorce z dodanim istim standardom obsevala hkrati. Po pripravi in meritvi vzorcev z vsemi različnimi standardnimi raztopinami sem pripravo vseh standardov še enkrat ponovila. Tako sem dobila dve seriji ponovitev, v vsaki od njih sem uporabila vse standardne raztopine, vsako na treh zaporednih vzorcih.

## 4.4 Negotovost priprave testnih materialov

Pripravila sem testne materiale z natančno znanim standardnim dodatkom, to je z absolutno vrednostjo analita v vzorcu. Negotovost standardnega dodatka ne vpliva na negotovost masnega deleža, določenega s  $k_0$ -metodo NAA. Tako sem po dveh neodvisnih poteh prišla do rezultata iste veličine in ju med seboj primerjala. S  $k_0$ -metodo določimo absolutno vrednost analita v opazovanem vzorcu, kar je manj uporaben podatek, saj je količina analita odvisna od količine vzorca. Zato že s programskim paketom preračunamo rezultat na maso celotnega vzorca in kot rezultat dobimo masni delež analita v vzorcu, kar je ponavadi cilj konkretne analize. Pri pripravi standardnega dodatka poznamo absolutno vrednost analita v vzorcu. Rezultata lahko primerjamo, ne da bi poznali maso vzorca. Ker pa je masa vzorca nujni vhodni podatek programa, sem uporabila za maso vzorca 1 g in z isto vrednostjo delila tudi vrednost standardnega dodatka. Ta vnaprej določena masa po definiciji nima nobene negotovosti. V konkretnem primeru priprava vzorca vpliva samo na količino analita v vzorcu in ne na končno negotovost rezultata meritve, dobljenega s  $k_0$ -metodo NAA.

Pri realni meritvi neznanega vzorca je masa vzorca tista, pri kateri pride v rezultat meritve celotna negotovost priprave vzorca, ki je lahko primerljiva z drugimi prispevki k negotovosti ali v številnih primerih celo prevladujoča negotovost rezultata. Zato je pravilna ocena negotovosti priprave vzorca zelo pomembna za končni rezultat. Masa vzorca nastopa eksplicitno v enačbi za masni delež analita (3.30).

Testne materiale sem pripravila iz Merckovih standardnih raztopin ICP Standard, CertiPUR<sup>®</sup> Reference Material, kjer sta določena masni delež analita v raztopini  $w_s$  ter njegova negotovost  $u_{ab,cert}(w_s)$ . Konkretne vrednosti za masne deleže in negotovosti za posamezen standard so zapisane v certifikatih v prilogi B. Negotovosti so zapisane kot razširjene negotovosti (podpoglavje 2.3). Standardno negotovost  $u_{ab,cert}$  dobimo tako, da  $U_{ab,cert}$  delimo s faktorjem pokritja, ki je eksplicitno naveden v certifikatu. Stehtala sem kapilaro s standardno raztopino ( $m_1$ ), izlila standardno raztopino na filtrirni papir ter stehtala prazno kapilaro ( $m_2$ ). Razlika mas je enaka masi standardne raztopine, ki je ostala na filtrirnem papirju. Maso elementa v tako pripravljenem vzorcu izračunamo kot

$$m_a = (m_1 - m_2)w_s = m_s w_s. \quad (4.1)$$

K izračunu negotovosti prispevajo negotovost zaradi tehtanja  $u_{ab}(m_s)$ , negotovost masnega deleža analita  $u_{ab,cert}(w_s)$  podana v certifikatu, ter hlapenje standarda med tehtanjem  $u_{ab,hlap}(m_s)$ , zaradi katerega se spremeni masni delež analita v raztopini. Kvadrat relativne negotovosti za maso analita v vzorcu lahko zapišemo kot

$$u^2(m_a) = u^2(m_s) + u^2(w_s) = \frac{1}{m_s^2} 2s_{ab,rep}^2 + \frac{1}{w_s^2} u_{ab,cert}^2(w_s) + u_{hlap}^2(w_s), \quad (4.2)$$

kjer je

$$u_{ab}^2(m_s) = u_{ab}^2(m_1) + u_{ab}^2(m_2) = 2s_{ab,rep}^2, \quad (4.3)$$

saj se razen ponovljivosti  $s_{ab,rep}$  vsi ostali prispevki k negotovosti dveh zaporednih tehtanj skoraj enakih mas odštejejo, ter

$$u(m_s) = \frac{u_{ab}(m_s)}{m_s} = \frac{\sqrt{2}s_{ab,rep}}{m_s}. \quad (4.4)$$

Ker sta masi  $m_1$  in  $m_2$  zelo podobni, lahko določimo ponovljivost za to območje, ki je enaka za obe masi. Ponovljivost  $s_{ab,rep}$  sem določila kot standardno deviacijo ponavljajočih se tehtanj uteži z maso, podobno masam, ki jih tehtamo pri pripravi testnih materialov, to je 0,1 g. Rezultati ponovljivosti so v tabeli 4.2.

**Tabela 4.2:** V tabeli so zbrane povprečne vrednosti in standardni odmiki od nekaj deset do sto meritev uteži, ki sem jih naredila v času priprave svojih vzorcev (približno pol leta), da sem se z njimi prepričala v stabilnost uporabljene tehtnice. V prvem stolpcu so nominalne vrednosti uteži, ki sem jih tehtala, v drugem je povprečna vrednost in v tretjem izračunan standardni odmik vseh meritev.

$m$ [g]	$\bar{m}$ [g]	$s_{ab,rep}$ [g]
0,002	0,00202	0,00002
0,003	0,00303	0,00002
0,005	0,00501	0,00001
0,01	0,01007	0,00001
0,02	0,02002	0,00001
0,03	0,03004	0,00002
0,05	0,04998	0,00001
0,1	0,10000	0,00001
0,5	0,50003	0,00001
1	0,99990	0,00002

Pri negotovosti določanja mase standarda moramo upoštevati hlapenje standarda iz kapilare in iz posodice, iz katere zajemamo standard. Poglejmo si model hlapenja standardne raztopine iz kapilare. Predpostavimo, da hlapi samo topilo. V kapilaro zajamemo standardno raztopino, v kateri je  $m_{a1}$  analita in  $m_{t1}$  topila. Masni delež analita v raztopini je podan s certifikatom:  $w_s = \frac{m_{a1}}{m_{t1} + m_{a1}}$ . Polno kapilaro položimo na tehtnico in stehamo  $m_1 = m_{a1} + m_{t2} + m_K$ , kjer je  $m_K$  masa kapilare, masa topila pa se je zmanjšala za topilo, ki je izhlapelo iz kapilare od trenutka, ko smo vanjo zajeli standardno raztopino, do trenutka, ko smo odčitali njeno težo ( $t_{KT}$ ):  $m_{T2} = m_{T1} + k_K t_{KT}$ . Masa topila se je seveda zmanjšala, kar se pokaže kot negativni koeficient hlapenja iz kapilare  $k_K$ . Po tehtanju izlijemo vsebino kapilare na filtrirni papir, čas od konca tehtanja do pritiska kapilare ob filter je  $t_{TF}$ . Tik pred izlitjem je topila v kapilari še  $m_{t3} = m_{t2} + k_K t_{TF}$ , razlika je v vmesnem času izhlapela. Ob izlitju se spremeni tako masa topila ( $m_{t4}$ ) kot masa analita ( $m_{a2}$ ) v kapilari, masni delež analita v raztopini tik pred izlitjem in tik po njem pa je enak:  $\frac{m_{a1}}{m_{t3} + m_{a1}} = \frac{m_{a2}}{m_{t4} + m_{a2}}$ . Po času  $t_{FT}$  stehamo prazno kapilaro in s tehtnice odčitamo:  $m_2 = m_{a2} + m_{t5} + m_K$ , kjer je  $m_{t5} = m_{t4} + k_K t_{FT}$ .

Negotovost, ki smo jo vnesli v naš rezultat, ker nismo upoštevali hlapenja standarda med pripravo, je:

$$\frac{m_a - m_a^{hlap}}{m_a} = \frac{m_2 - m_K - k_K t_{KT} - (m_1 - m_K - k_K t_{KT}) \frac{m_2 - m_K - k_K t_{FT}}{m_1 - m_K - k_K t_{TF}}}{m_1 - m_2}, \quad (4.5)$$

kjer je  $m_a^{\text{hlap}} = m_{a1} - m_{a2}$ , maso analita brez upoštevanja hlapenja pa smo že zapisali kot (4.1). Na prvi pogled morda ni očitno, a popravek zaradi hlapenja je lahko tako pozitiven kot negativen. Poglejmo si samo prvi del postopka od zajetja standardne raztopine v kapilarno do tehtanja kapilare. Če preteče vmes veliko časa, bo iz kapilare izhlapelo veliko topila, masni delež analita v kapilari se bo povečal in dodali bomo več analita, kot bi ga, če ne bi bilo hlapenja. Prispevki zaradi hlapenja po prvem tehtanju so seveda negativni, tako da imamo tudi primere, ko lahko topilo močno hlapi, pa bi vendarle dobili pravilen rezultat tudi iz izračunom, ko hlapenje zanemarimo.

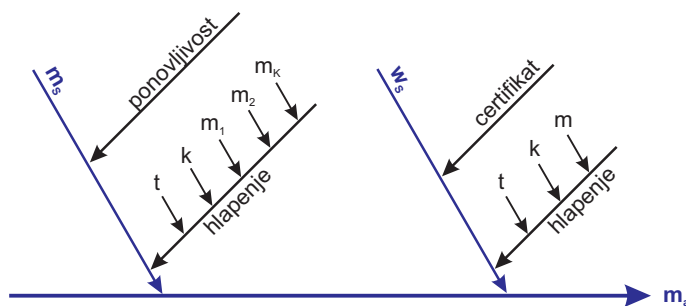
Hlapenje iz posodice je enostavnejše. Vsakič ko odpremo posodico, da iz nje potegnemo standard v kapilarno, iz nje izhlapi del topila. Ker sem vsak standard pripravila v treh paralelkah, sem morala posodico odpreti trikrat po vsaj pet sekund vsakič, in enkrat pred začetkom priprave standardov, da sem potegnila standardno raztopino v kapilarno za preverjanje hlapenja iz kapilare. Konzervativno predpostavim, da je bila posodica odprta vsega skupaj  $t_P = 45$  s. Predpostavim še, da je bil masni delež zaradi hlapenja iz posodice že od začetka spremenjen za toliko, za kolikor se je spremenil v vsem času priprave vzorcev, kar je močno pretirano. Račun je zaradi tega mnogo lažji, privoščim pa si ga lahko zato, ker je končni prispevek hlapenja iz posodice k negotovosti priprave standardov kljub njegovi precenitvi od vseh prispevkov najmanjši.

V podjetju Merck so pripravili raztopino z masnim deležem analita  $w_1 = w_s = \frac{m_a}{m_t}$ . Po pripravi testnih vzorcev je v posodici raztopina z masnim deležem analita  $w_2 = \frac{m_a}{m_t + k_P t_P}$ , kjer je  $k_P$  koeficient hlapenja topila iz posodice. Prispevek k negotovosti zaradi hlapenja standardne raztopine iz posodice lahko ocenim kot

$$u_{\text{hlap}}(w_s) = \frac{w_2 - w_s}{w_s} = \frac{-1}{1 + \frac{(1-w_s)m_P}{k_P t_P}}, \quad (4.6)$$

kjer je  $m_P$  masa standardne raztopine v posodici.

Koeficienta hlapenja iz kapilare in posodice sem določila s preprosto meritvijo. Na tehtnico sem postavila polno kapilarno in v določenih časovnih intervalih odčitala maso. Narisala sem premico odčitane mase v odvisnosti od časa. Naklonski koeficient premice je kar enak koeficientu hlapenja iz kapilare. Po opravljeni pripravi vzorcev sem enako ponovila še z odprto posodico s standardno raztopino in določila koeficient hlapenja iz posodice.



**Slika 4.4:** Shematski diagram posameznih prispevkov k skupni negotovosti določanja mase analita v vzorcu.

Posamezni prispevki k negotovosti so shematično prikazani v diagramu 4.4 in so za pripravljene vzorce standardnih raztopin primerljivega velikostnega reda, kar vidimo v tabeli 4.3. Ponavadi prevladuje nego-

tovost standardne raztopine, določena v certifikatu, zares zanemarljivo pa je samo hlapenje standardne raztopine iz posodice, predvsem zato, ker sem za pripravo vsakič vzela razmeroma veliko količino standardne raztopine (približno 5 mL). Če bi je vzela manj, če bi bila posodica širša ali če je med pripravo ne bi zapirala, bi hlapenje iz posodice lahko k negotovosti prineslo znaten delež.

**Tabela 4.3:** Prispevki posameznih negotovosti k skupni negotovosti priprave vzorcev s standardnimi raztopinami na matriki iz filtrirnega papirja.

parameter	prispevek
$u_{\text{rep}}$	0,10 %–0,14 %
$u_{\text{cert}}(w_s)$	0,15 %–0,51 %
$u_{\text{hlap}}(m_a)$	0,01 %–0,10 %
$u_{\text{hlap}}(w_s)$	0,005 %–0,015 %
SKUPAJ	0,20 %–0,53 %

## 4.5 Priprava monitorja nevtronskega fluksa

Pri vsaki meritvi moramo skupaj z vzorcem obsevati tudi monitor nevtronskega fluksa. Poleg standardnih raztopin sem za vsako meritev pripravila še vsaj dva monitorja. Za monitor sem uporabila disk s premerom 1 cm (enakega premera kot vzorec) in debelino 0,1 mm iz standardne zlitine aluminija in zlata (Al-0,1 % Au), izrezan iz folije certificiranega referenčnega materiala IRMM-530RA. Monitor sem pripravila po enakem postopku kot vzorec. Najprej sem stehala prazno posodico s koščkom PVC folije, nato na folijo položila monitor in stehala posodico skupaj z monitorjem. Da bi se izognila morebitni kontaminaciji, sem čez monitor položila drug košček folije in foliji zavarila skupaj.

## 4.6 Meritev

V folijo zavarjene vzorce sem zložila drugega vrh drugega tesno skupaj med dva monitorja, kot kaže slika 3.4, ter jih položila v plastično posodico (proizvajalca Kartell) z notranjim premerom 12 mm. Pazila sem, da so bili postavljeni čimbolj koncentrično in čimbolj enakomerno drug vrh drugega. Ponavadi sem med dva monitorja zložila šest do devet vzorcev. Monitorji in vzorci skupaj v višino niso presegli 1 cm. Vrstni red vzorcev v posodici določa položaj vzorca glede na monitorja pri obsevanju, kar je pomembno za končni izračun rezultatov. Vzorci in monitorji so približno enako debeli, zato vrstni red vzorca oziroma monitorja ustreza kar vertikalni koordinati le-tega. Da se med obsevanjem ne bi premikali, sem posodico do vrha napolnila z mehkim papirjem. Tako pripravljene vzorce sem vstavila v aluminijasto posodico, tako imenovani zajček, namenjeno obsevanju vzorcev. Obsevalni pogoji v reaktorju TRIGA Mark II v Ljubljani so bili ves čas obsevanja ocenjeni kot  $f = 28,6(1 \pm 2,8 \%)$  in  $\alpha = -0,0011(1 \pm 40 \%)$  (Jaćimović 2007). Vzorce sem obsevala eno uro (W, Au in enkrat Co) ali 18 ur (vsi ostali elementi, vključno s Co). W in Au se pri 18-urnem obsevanju premočno aktivirata.

Pripravljene vzorce sem obsevala in merila od januarja do junija 2007. Po obsevanju sem počakala od nekaj ur do 14 dni, da so razpadli inducirani kratkoživi nuklidi. Vzorce sem iz vroče celice prenesla v laboratorij, kjer sem jih odprla in odstranila monitorje. Vsak vzorec sem skupaj s plastično folijo položila

na sredino za to pripravljenega nosilca iz pleksi stekla. Na nosilcu so vrezani koncentrični krogi ter pravokotni koordinatni sistem z merilom za natančno postavitev vzorcev. Vzorce sem na nosilec pritrdila z lepilnim trakom, da so se tesno prilegli nosilcu.

Vsak vzorec sem izmerila na treh kalibriranih koaksialnih HPGe detektorjih. Na Ortecovem detektorju (OR4) s 40-odstotnim relativnim izkoristkom, na Ortecovem detektorju (OR2) z 20,5-odstotnim relativnim izkoristkom in na Canberrinem detektorju (CA5) s 45-odstotnim relativnim izkoristkom. Vsak detektor je povezan z večkanalnim analizatorjem, ki ga upravljamo z osebnim računalnikom, OR2 z G&G ORTEC Spectrum Master high-rate MCA, OR4 s CANBERRA S100 MCA in CA5 z ORTEC DSPEC<sup>PLUS</sup><sup>TM</sup>.

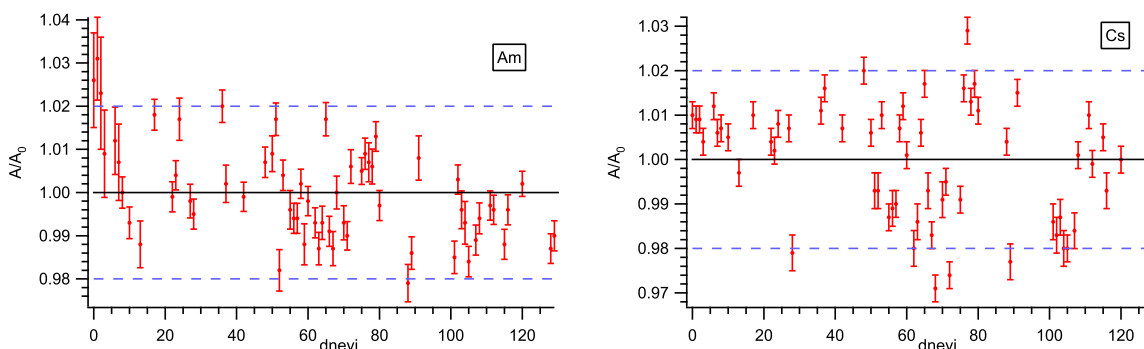
Na vseh treh detektorjih sem merila na treh različnih, vnaprej izbranih oddaljenostih od detektorja (0 cm, 8 cm in 16 cm). Čas meritve sem nastavila tako, da se je po končani meritvi v najpomembnejšem vrhu spektra nabralo vsaj 30.000 sunkov, kar zagotavlja približno 0,5 % negotovosti zaradi statistike štetja. Zelo aktivne vzorce sem izmerila na vseh treh oddaljenostih od detektorja. Take vzorce sem izmerila devetkrat ali celo še večkrat, saj sem nekatere meritve iz različnih razlogov ponovila. Vzrokov za ponavljanje meritev je bilo več – prevelik delež mrtvega časa med prvo meritvijo, dva izotopa z veliko razliko med razpadnima časoma, zaradi česar sem dolgoživi izotop izmerila še enkrat po razpadu kratkoživega, ali kakršnekoli težave med prvo meritvijo (težave z elektroniko, čudne oblike spektrov . . .). Manj aktivne vzorce sem merila le na manjših oddaljenostih od detektorja. Število meritev se je tako od vzorca do vzorca razlikovalo. Zbrala sem bazo 578 meritev 80 posameznih vzorcev s 13 različnimi dodanimi elementi, s skupaj več kot 4.000 rezultati, saj ima večina merjenih nuklidov več kot eno črto v spektru žarkov  $\gamma$  in iz vsake črte lahko dobimo končni rezultat vsebnosti analita v vzorcu. Skupno negotovost sem izračunala za nekaj več kot tisoč različnih rezultatov, pri čemer sem upoštevala samo tiste meritve z dovolj veliko površino v vrhu polne energije (minimalno vsaj nekaj tisoč sunkov). Poleg tega v bazi podatkov IUPAC (Kolotov in De Corte 2002) nekateri podatki manjkajo ali so pomanjkljivi, zato pri nekaterih energijah žarkov  $\gamma$  nisem mogla izračunati končne negotovosti.

Na enak način sem 18 ur obsevane monitorje izmerila 14 dni po končanem obsevanju na oddaljenostih 8 cm in 16 cm ter tri tedne po obsevanju najbližje detektorju. Monitorje, ki sem jih obsevala skupaj z W in Au, sem izmerila na večjih oddaljenostih že po dveh dneh in po dobrem tednu do desetih dneh najbližje detektorju. Monitorje sem za razliko od vzorcev merila brez plastične folije. Ker so kovinski in zaradi tega togi, se popolnoma prilegajo ravni površini in se ne krivijo, zato jih med meritvijo nisem prilepila.

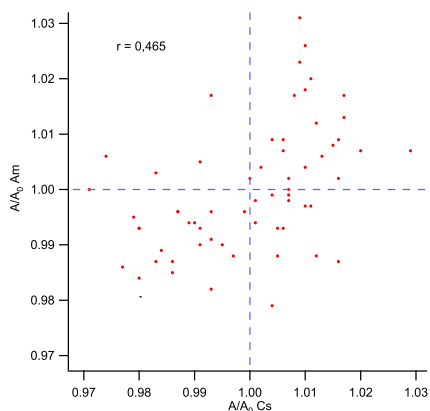
#### 4.6.1 Zagotavljanje kakovosti

Za spremljanje kakovosti spektrometrije žarkov  $\gamma$  sem dnevno merila točkasta vzorca  $^{241}\text{Am}$  in  $^{137}\text{Cs}$  na najmanjši in največji oddaljenosti od detektorja v osi detektorja. Značilen pregled dnevnih nihanj v obdobju štirih mesecev izmerjenih vrednosti je na sliki 4.5. Raztros posameznih meritev je sorazmerno majhen, saj sta meji na sliki postavljeni na  $\pm 2\%$ . Standardni odmik za  $^{241}\text{Am}$  je 1,14 % in za  $^{137}\text{Cs}$  1,32 %. Z meritvami sem preverila stabilnost detektorja in ponovljivost svojih meritev. Natančen pregled je pokazal, da si meritve obeh elementov časovno nekoliko sledijo, kar bi lahko pomenilo, da so meritve obeh elementov korelirane in da na nihanje rezultatov vpliva nek zunanji dejavnik. Tak dejavnik bi lahko bila recimo napetost na detektorju. Za popolnoma nepovezane meritve bi morale točke na sliki 4.6 ležati enakomerno raztresene. Opazimo lahko vzorec oziroma trend, kar pomeni, da so meritve nekoliko

povezane. Korelacijski koeficient med meritvami  $^{241}\text{Am}$  in  $^{137}\text{Cs}$  je bil  $r(\text{Am},\text{Cs}) = 0,47$ ; iz tega lahko sklepamo, da meritve niso bile popolnoma neodvisne. To je razumljivo, saj sem vzorca merila na istem detektorju. Ne glede na to, kolikšne so bile korelacije, zadošča dejstvo, da je bil standardni odklik za meritve obeh elementov majhen, kar zagotavlja zanesljive in ponovljive meritve.



**Slika 4.5:** Zaporedne meritve točkastih referenčnih virov  $^{241}\text{Am}$  (levo) in  $^{137}\text{Cs}$  (desno) v štirih mesecih.



**Slika 4.6:** Izmerjena specifična aktivnost za  $^{137}\text{Cs}$  v odvisnosti od na isti dan izmerjene specifične aktivnosti za  $^{241}\text{Am}$ .

## 4.7 Obdelava rezultatov

Po končani meritvi sem spekter shranila v računalniško datoteko, ki sem jo odprla s programom HYPER-LAB (HyperLab 2005, Hypermet-PC 1997, Simonits et al. 2003) verzije 2005.2b za obdelavo spektrov žarkov  $\gamma$ , ki deluje na osebem računalniku z operacijskim sistemom Windows 2000 ali XP. Zahteve za

popolno delovanje programa so 2 GHz Pentium IV, 512 MB RAMa, 1 GB prostora na trdem disku in zaslon z resolucijo 1024 x 768 točk. Za delovanje potrebujemo še licenčni paralelni ključ Sentinel hardware key, torej mora imeti računalnik tudi paralelni priključek.

Program avtomatsko obdela vsak spekter, mu odšteje vnaprej izmerjeno ozadje in ga energijsko kalibrira glede na izbrano referenčno meritev. Vsakemu vrhu v spektru prilagodi krivuljo, ki se najlepše prilagaja obliki spektra, ter pod vrhom potegne linearno, stopničasto ali ukrivljeno ozadje, ki najbolje ustreza obliki ozadja, kakršno bi bilo na tem mestu, če opazovanega vrha ne bi bilo v spektru. Iz površine med krivuljo in predpostavljenim ozadjem izračuna število sunkov v vsakem vrhu ter njegovo statistično negotovost. Iz programa Hyperlab lahko izvozimo dve datoteki: \*.ptf in \*.spe, ki sta seznam vrhov in spekter. Ti dve datoteki prebere program KAYZERO/SOLCOI<sup>®</sup> (KAYZERO 2003), s katerim sem izračunala učinkovite prostorske kote, popravke za prave koincidence ter končne rezultate za masne deleže posameznih nuklidov v vzorcu. Uporabljala sem starejšo različico programa za DOS, ki ne deluje v novejših operacijskih okoljih Windows, zato sem ga uporabljala v programu za virtualizacijo VmWare. Tudi program KAYZERO potrebuje za svoje delovanje licenčni ključ za paralelni vhod.

Za posamezno meritev vsakega vzorca (opravila sem od pet do petnajst meritev istega vzorca) sem imela tako od enega do deset ali dvanaest rezultatov, odvisno od števila različnih izsevanih črt v spektru žarkov  $\gamma$  posameznega aktiviranega radionuklida. Rezultate sem zbrala v tabeli v programu Excel in jo preko skupnega ključa povezala s tabelo priprave, obsevanja in meritev vzorcev. Obe tabeli sta obsežni, predvsem tabela rezultatov, saj sem s programom KAYZERO/SOLCOI<sup>®</sup> izračunala masne deleže iz posameznih črt v spektru žarkov  $\gamma$ , tako da imam za eno samo meritev enega vzorca tudi do dvajset različnih rezultatov in več (recimo za Ga in Nd), kadar radionuklidi sevajo žarke  $\gamma$  z več različnimi energijami. Ročna obdelava tako obsežnih tabel bi bila skorajda nemogoča, zagotovo pa bi bila časovno zelo potratna. Zato sem jih obdelovala z Excelovimi orodji za obdelavo baz podatkov, kot so vrtilne tabele in poizvedbe, ob izdatni podpori skript, napisanih v programskem jeziku Perl (Perl 2007), s katerimi sem avtomatizirala postopek obdelave.

Za primerjavo meritev dobljenih s  $k_0$ -metodo NAA s standardnim dodatkom, to je količino elementa, ki sem jo dodala na filtrirni papir, moram poznati še negotovost svojih meritev. Za lažji in hitrejši izračun faktorjev širjenja negotovosti in skupne negotovosti za konkretne primere sem razvila program ERON v programskem jeziku C++ za okolje Windows.

#### 4.7.1 Program ERON

Program ERON so na odseku napisali že pred leti v programskem jeziku Borland Turbo Pascal, vendar za moj namen ni zadoščal, saj je vseboval le nekaj parametrov, ki so imeli po tedanjih ocenah največje faktorje negotovosti oziroma so največ prispevali k skupni negotovosti. Program je deloval v okolju DOS. Zaradi napredka tehnologije in razvoja računalniške opreme, predvsem pa zaradi slabe združljivosti starejših orodij z novjšimi in zaradi pomanjkanja parametrov v starem programu se je za edino uporabno izkazala možnost, da program napišem še enkrat popolnoma na novo.

Zasnovala sem ga tako, da iz analitično izračunanih parcialnih odvodov in faktorjev širjenja negotovosti s konkretnimi vrednostmi, ki jih ročno vnesemo, ERON izračuna številske vrednosti za faktorje širjenja negotovosti in za kombinirano negotovost s faktorjem pokritja  $k = 1$  (Bučar in Smodiš 2008). V programu upoštevane parametre lahko razdelimo v tri skupine:

- globalni parametri, ki nastopajo samo enkrat, so parametri obsevanja  $f$ ,  $\alpha$ , čas obsevanja  $t_i$ , sestava monitorja  $w_{Au}$  ter delež suhe snovi v vzorcu, izražen kot delež vode  $w_{H_2O}$ ;
- nuklidni parametri, ki so enaki za monitorja, a različni za vsak posamezen radionuklid v vzorcu, so jedrski parametri  $k_0$ ,  $Q_0$  in  $\bar{E}_r$ , faktorji termičnega in epitermičnega samoščitenja  $G_{th}$  in  $G_e$ , izkoristki  $\varepsilon_p$  za osnovne energijske črte v spektru žarkov  $\gamma$ , razpadne konstante  $\lambda$  ter faktorji popravkov za prave koincidence coi;
- individualni parametri za vsak monitor in za vsak vzorec so mase  $m$ , pozicije  $x$ , površine vrhov  $N_p$ , časi meritve  $t_m$  in časi razpada od konca obsevanja do začetka meritve  $t_d$  ter delež mrtvega časa  $\delta$ .

Posebno pozornost sem namenila pravilni vključitvi obeh monitorjev v končni rezultat. Pri tem moramo razdeliti faktor  $F_c$  v enačbi (3.31) na dva dela, na del, ki je enak za oba monitorja (nuklidni parametri), in del, ki je med monitorjema različen (individualni parametri), da ne upoštevamo posameznih prispevkov za monitorja dvakrat. Parametri so tako ločeni in skoraj popolnoma nekorelirani. Edini parameter, ki ostane prisoten v obeh delih, je razpadna konstanta za monitorja  $\lambda_m$ . Prisotna je v faktorjih  $S_m$ ,  $D_m$  in  $C_m$ . Ker spremenljivke obravnavamo ločeno in so tako parcialni odvodi kot faktorji širjenja negotovosti izračunani iz enačbe kot celote, je faktor širjenja negotovosti  $Z_{w_a}(\lambda_m)$  analitično korekten in zanj nisem naredila nobenega približka.

Program je napisan v programskem jeziku C++ z Borlandovim orodjem C++ Builder za okolje Windows. Sestavljen je iz treh neodvisnih modulov. Prvi modul prebere podatke iz vhodne maske in jih zloži v strukturo. Drugi modul je računski in prebere podatke iz strukture ter vanjo vpiše tudi rezultate izračuna. Tretji modul izračunane rezultate prikaže uporabniku. Prvi in tretji modul sta odvisna od okolja, v katerem poganjamo program, in ju lahko prilagodimo različnim vnosnim načinom, na primer zajemu podatkov iz spletnih vnosnih mask, zajemu podatkov iz datotek, podatkovnih baz, in različnim načinom prikazovanja (zaslon, splet, datoteke, baze).

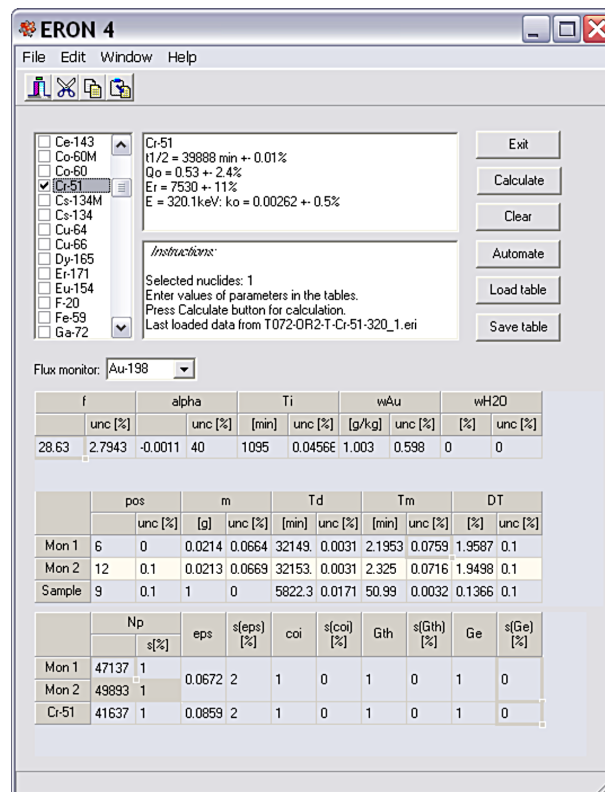
Vhodno strukturo sestavljajo objektno predstavljeni sezname radionuklidov, monitor in skupni parametri. Objekt *radionuklid* vsebuje kazalce na parametre. Objekt *parameter* ima svojo vrednost, negotovost in faktor širjenja negotovosti. Do časa meritve tretjega izbranega radionuklida v programu dostopamo z izrazom `InputData->NuclideList->Get(2)->Param->Get('Tm')->Value`, kjer je `InputData` kazalec na vhodno strukturo. Radionuklide v seznamih štejemo tako, da ima prvi indeks 0, zato do tretjega radionuklida dostopamo z indeksom 2.

Jedrske parametre in njihove negotovosti sem vzela neposredno iz baze podatkov IUPAC (Kolotov in De Corte 2002 & 2003 & 2004) v obliki sestavljene tabele za program Microsoft Access.

## Vnosna maska

Osnovna vnosna maska programa ERON je namenjena izračunu negotovosti za masni delež analita v vzorcu snovi, določen s  $k_0$ -metodo NAA. Na levi strani vnosne maske na sliki 4.7 je seznam radionuklidov, v katerem izberemo vse radionuklide, za katere določamo negotovost. Izračun lahko naredimo za vse radionuklide, določane v istem vzorcu hkrati, vendar le za en vzorec naenkrat. Za vsak radionuklid, ki ga označimo (tudi če ga ne izberemo), se v oknu na sredini zgoraj izpišejo vrednosti za jedrske parametre  $k_0$ ,  $Q_0$ ,  $\bar{E}_r$  in  $\lambda$  skupaj z negotovostmi. Vse parametre program sam prebere iz baze podatkov IUPAC. Če želimo spremeniti izbor radionuklidov, lahko s pritiskom na gumb  izbrisemo izbor radionuklidov v seznamu. Iz polja z že vnešenimi vsemi radionuklidi izberemo tistega, ki ga uporabljamo kot monitor.

Bazo podatkov naložimo iz datoteke `nuclide.dat`, ki mora spremljati program. Datoteka je prevedena



Slika 4.7: Vnosna maska programa ERON.

neposredno iz baze podatkov IUPAC v obliki sestavljene tabele MS Access, je v čisti tekstovni obliki in jo je mogoče tudi ročno popravljati.

V vnosni maski so tri vhodne tabele, ki ustrezajo trem vrstam osnovnih podatkov. Tabela globalnih parametrov vsebuje parametre, ki so skupni vsem radionuklidom v vseh vzorcih in vsem monitorjem, ki so obsevani hkrati v istem obsevalnem kanalu. V drugi tabeli so individualni parametri, ki so enaki za vse radionuklide v vzorcu ter različni za vsak posamezen monitor. V zadnji tabeli so nuklidni parametri, ki so značilni za vsak posamezen radionuklid.

Pozicija vzorca in monitorjev v obsevalnem zajčku mora biti vpisana od poljubno izbranega izhodišča v poljubnih enotah, ki pa morajo biti enake za vzorec in monitorja. Naenkrat lahko v program vnesemo in preračunamo samo en vzorec, vendar veliko radionuklidov v tem vzorcu. Negotovosti morajo biti vnešene v odstotkih in časovni parametri (čas obsevanja, čas od konca obsevanja do začetka meritve ter čas meritve) v minutah.

Ko so vnosne tabele izpolnjene, jih lahko shranimo s pritiskom na gumb Save table, saj je izpolnjevanje vhodnih tabel časovno izjemno zamudno. Tabele se prepisejo v tekstovno datoteko s končnico \*.eri za vhod ERONa („ERON input“). Shranjeno tabelo lahko znova prikličemo z gumbom Load table. Gumb Calculate požene računanje in odpre novo okno z veliko tabelo, napolnjeno z izračunanimi rezul-

tati, kot jo vidimo na sliki 4.8. Za vsak parameter je prikazana njegova vrednost, njegova negotovost ter faktor širjenja negotovosti. Kot končni rezultat izračuna so negotovosti zbrane v tri skupine po pravilih

**Results:**

	Total uncert.	Intrinsic uncert.	Flux uncert.
	k=1 [%]	[%]	[%]
Cr-51	2.3218820386923	0.50193659481016	0.9402234026493

**Contributions:**

	pos		m		Td		Tm		DT						
	Z	unc [%]	[g]	Z	unc [%]	[min]	Z	unc [%]	[min]	Z	unc [%]				
Sample	9	-0.005870	0.1	1	-1	0	5877.4833	0.102135	0.0170140	53.837166	-0.999532	0.0030957	0.2328763	0.0023341	0.1
Mon 1	6	0.0019569	0.1	0.02149	0.4990215	0.0664660	32121.1	-2.862950	0.0031132	166.16	0.4916532	0.0601829	3.0392392	-0.0156418	0.1
Mon 2	12	0.0039139	0.1	0.02132	0.5009784	0.0669960	32125.3	-2.874554	0.0031128	262.03	0.4893467	0.0381635	3.0416364	-0.0157159	0.1

	Np		eps		Lambda		Q0		k0		Er		coi		Gth										
	Z	s[%]	Z	unc [%]	Z	unc [%]	Z	unc [%]	Z	unc [%]	Z	unc [%]	Z	unc [%]	Z	unc [%]									
Cr-51	56751	1	0.4246	0.106	-1	1.5	1.7377	-0.8879	0.01	0.53	-0.018	2.4	0.0026	-1	0.5	7530	-3.8615	11	1	-1	0	1	-0.9817	0	
Mon 1	77677	-0.499	0.3617	0.0856	1	1	0.0001	-4.8511	0.01	15.7	0.3545	1.8	1	1	0	5.65	0.00037	7.1	1	1	0	1	0.6454	0	
Mon 2	12087	-0.500	0.2903																						

Slika 4.8: Okno z rezultati programa ERON.

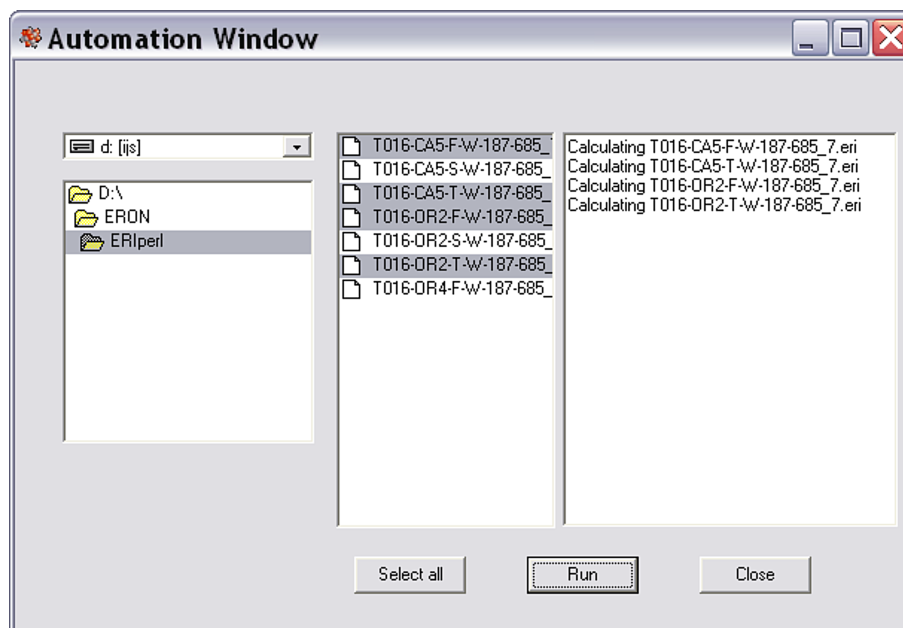
za združevanje negotovosti: jedrski parametri ( $k_0$ ,  $Q_0$  in  $\bar{E}_T$ ) so zbrani v neizogibno negotovost, obsevalni parametri ( $f$  in  $\alpha$ ) v negotovost fluksa, vsi parametri skupaj, vključno z jedrskimi parametri in parametri fluksa, pa v kombinirano negotovost končnega rezultata.

Rezultate izračuna lahko shranimo v izhodno datoteko \*.ero („ERON output“) z uporabo gumba **Save to file** ali spravimo na odložišče ter jih prilepimo v tabelo delovnega zvezka v programu Excel ali kakšnem drugem primernem programu.

### Skupinska obdelava

V programu ERON je omogočena sočasna skupinska obdelava več vhodnih datotek \*.eri (slika 4.9). S pritiskom na gumb **Automate** se odpre pogovorno okno, v katerem lahko izberemo disk in mapo, v kateri so shranjene vhodne datoteke. Izberemo datoteke, ki jih želimo preračunati, in pritisnemo gumb **Run** za začetek avtomatske obdelave vseh vhodnih datotek \*.eri druge za drugo. Če želimo preračunati vse datoteke \*.eri v izbrani mapi, jih lahko označimo s pritiskom na gumb **Select all**. V desnem oknu program sproti izpisuje, katero vhodno datoteko preračunava. Vsako vhodno datoteko preračuna in rezultate zapiše v izhodno datoteko v isto mapo in z istim imenom, datoteki se razlikujeta le po končnici. Podroben opis oblike \*.eri in \*.ero je razložen v elektronski dokumentaciji, ki je na voljo s programom.

Z možnostjo skupinske obdelave vhodnih datotek programa ERON sem preračunala vse vhodne podatke za svoje meritve in iz njih izračunala posamezne prispevke k skupni negotovosti ter skupno negoto-



Slika 4.9: Okno za skupinsko obdelavo programa ERON.

vost pri vsaki posamezni energiji vsake meritve posebej. Z več kratkimi tekstovnimi programi, napisanimi v programskem jeziku Perl (Perl 2007), sem združila vse izhodne datoteke \*.ero v eno veliko datoteko ERON-izhod.xls z vključenimi več obsežnimi tabelami.

S povezavo datoteke ERON-izhod.xls, Excelove tabele z vsemi podatki o posameznih meritvah ter s tabelo standardnih dodatkov s pripadajočimi negotovostmi sem dobila nabor rezultatov za obdelavo in interpretacijo.



# 5 Rezultati in razprava

## 5.1 Viri negotovosti

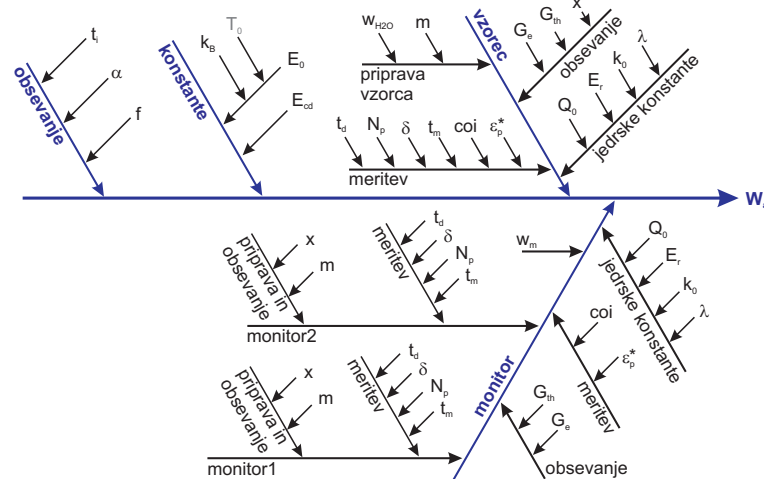
V tem poglavju bom raziskala vire negotovosti  $k_0$ -metode NAA in jih ovrednotila z metodologijo, ki sem jo vpeljala v 2. poglavju. Izhajala bom iz enačbe (3.34) za določitev masnega deleža s  $k_0$ -metodo NAA, ki jo bom zaradi preglednosti še enkrat zapisala:

$$w_a = \left( \frac{N_p}{SDC m_{vz} (1 - w_{H_2O}) t_m (1 - \delta) coi} \right)_a \frac{1}{k_{0,Au}(a)} \frac{1}{G_{th,a} f + G_{e,a} Q_{0,a}(\alpha)} \frac{1}{\varepsilon_{p,a}} \frac{1}{F_c(vz)}. \quad (5.1)$$

Količine, ki vplivajo na rezultat meritve, lahko razdelimo na naslednje skupine:

- priprava vzorca in monitorja (sestava monitorja, masa monitorja, masa vzorca, geometrijska lega enega glede na drugega, s katero upoštevamo razliko v nevtronskem fluksu med mestoma monitorja in vzorca);
- obsevanje vzorca in monitorja (vrednost fluksa, časovna stabilnost fluksa, prostorska porazdelitev fluksa, čas obsevanja, termično in epitermično nevtronsko samoščitenje);
- štetje (časi merjenja, pozicija na detektorju, umeritev detektorja (izkoristek), geometrija tako za vzorec kot za monitorja ter popravki za prave koincidence);
- jedrske konstante.

Za lažjo predstavo narišimo diagram posameznih prispevkov k skupni negotovosti  $k_0$ -metode NAA, kot je na sliki 5.1. Posebno pozornost velja nameniti razporeditvi posameznih prispevkov na sliki. Parametri, ki so lastni vsakemu monitorju posebej, so zapisani pod oznakama monitor 1 in monitor 2. Ti parametri k negotovosti zaradi monitorja prispevajo dvakrat (parameter vsakega monitorja po enkrat). Tisti parametri pa, ki so monitorjema skupni in po definiciji enaki, prispevajo k negotovosti samo enkrat. To so vsi



**Slika 5.1:** Diagram prispevkov k negotovosti meritve dobljene s  $k_0$ -metodo NAA. Z zvezdico označena izkoristka detekcije ne prispevata ločeno k meritvi, temveč sta močno korelirana. Med konstantami je sobna temperatura  $T_0$  označena s sivo, ker je to definicija, ki je brez negotovosti.

jedrski parametri, elementna sestava monitorja, oba faktorja lastnega ščitenja in tudi izkoristek detekcije ter popravki zaradi pravih koincenc. Če merimo monitorja na različnih oddaljenostih od detektorja, slednja dva prispevka v resnici nista enaka. Morali bi ju upoštevati pri vsakem monitorju posebej, vendar ne kot neodvisna parametra, saj sta zelo močno korelirana, tako močno, da pri oceni negotovosti naredimo manjšo napako, če ju obravnavamo kot en sam parameter (v tem primeru izberemo tistega izmed obeh parametrov, ki ima večjo negotovost), kot če bi ju obravnavali ločeno.

### 5.1.1 Priprava vzorca

Ob predpostavki, da je vzorec homogen, vstopa negotovost priprave vzorca v osnovno enačbo  $k_0$ -metode NAA skozi maso vzorca  $m$ . Faktor širjenja negotovosti z mase vzorca na končni rezultat je

$$Z_{w_a}(m_{vz}) = -1, \quad (5.2)$$

kar pomeni, da se vsa negotovost z mase vzorca vedno neposredno prenese v negotovost masnega deleža opazovanega elementa v vzorcu. Zato moramo biti pri pripravi vzorca pazljivi, da v rezultat ne vnesemo prevelike negotovosti, poleg tega pa negotovosti priprave vzorca ne smemo podcenjevati ali preslabo oceniti, saj lahko že nepazljivo tehtanje vzorca pri neugodnih pogojih znatno poveča končno negotovost.

Ponavadi določamo masni delež analita glede na vsebnost suhe snovi v vzorcu (lahko tudi drugače, če je tako dogovorjeno), kar pomeni, da moramo v vzorcu določiti vsebnost vode. Ker je to običajen postopek, sem v končno enačbo  $k_0$ -metode NAA dodala popravek za vsebnost suhe snovi v vzorcu. Faktor širjenja negotovosti za ta popravek je:

$$Z_{w_a}(w_{H_2O}) = \frac{w_{H_2O}}{1 - w_{H_2O}}, \quad (5.3)$$

kjer je  $(1 - w_{H_2O})$  delež suhe snovi v vzorcu. Delež suhe snovi v vzorcu je odvisen od vrste vzorca, veliko vode vsebujejo predvsem biološki vzorci. Za vzorce z majhnim deležem vode je tudi faktor širjenja negotovosti majhen, saj je tedaj  $Z_{w_a}(w_{H_2O}) \approx w_{H_2O}$ . Ko pa se delež suhe snovi v vzorcu manjša, faktor širjenja negotovosti narašča. Za vzorce s 50 % suhe snovi je faktor širjenja negotovosti enak 1, za vzorce s 25 % suhe snovi pa že 3 in za vzorce, kjer je samo 10 % suhe snovi, 9.

V tem delu se s splošno negotovostjo vzorčevanja in priprave vzorca nisem ukvarjala zaradi obilice načinov vzorčevanja. Njihova negotovost je neodvisna od merilne metode in jo je treba določiti za vsak način vzorčevanja in pripravo vzorca posebej. Zavedati pa se moramo, da vzorčevanje in priprava vzorcev lahko v določenih primerih prispevata bistven del k skupni negotovosti merilnega rezultata.

### 5.1.2 Položaj vzorcev in monitorjev med obsevanjem

Pri obsevanju vzorca v nevtronskem fluksu, ki ni popolnoma homogen, smo za nadzorovanje fluksa uporabili dva monitorja. Za pravilno kompenzacijo gradienta nevtronskega fluksa je pomembna oddaljenost vzorca od monitorjev. Razmerje med oddaljenostjo vzorca do prvega monitorja in oddaljenostjo med obema monitorjema sem na sliki 3.4 označila z  $\beta$  in ga izračunala v enačbi (3.32). Parameter  $\beta$  nastopa eksplicitno v izrazu (3.34) za končni izračun masnega deleža analita v vzorcu ter zato vpliva na skupno negotovost končnega rezultata. Pri upoštevanju parametrov za monitorje k skupni negotovosti moramo biti previdni, da posameznih količin ne upoštevamo dvakrat. Nikakor ne smemo izračunati negotovosti za posamezen faktor  $F_c$  in jih nato sestaviti v prispevek k celotni negotovosti, saj bi tako dvakrat

upoštevali količine, ki ne samo, da so korelirane, temveč so celo enake. V ta namen razstavimo faktor  $F_c$  na prispevke, ki so za oba monitorja enaki in jih zato lahko izpostavimo ( $F_0$ ), ter na količine, ki so lastne posameznemu monitorju ( $\eta$ ):

$$F_c = \eta F_0, \quad (5.4)$$

$$\eta = \left( \frac{N_p}{DC t_m m_{\text{disk}} (1 - \delta)} \right)_m, \quad (5.5)$$

$$F_0 = \left( \frac{1}{k_{0,\text{Au}}(m)} \frac{1}{w_{\text{Au}}} \frac{1}{\text{coi}} \frac{1}{S} \frac{1}{G_{\text{th}} f + G_e Q_0(\alpha)} \frac{1}{\varepsilon_p} \right)_m. \quad (5.6)$$

V enačbah sem maso monitorja ločila na maso diska ( $m_{\text{disk}}$ ) in masni delež zlata ( $w_{\text{Au}}$ ) v zlitini Al-Au, ki jo uporabljamo za izdelavo monitorjev, saj ima vsak monitor svojo maso diska in s tem tudi svojo negotovost, ki obe prispevata h končni negotovosti. Masni delež zlata v zlitini Al-Au je za oba diska enak in negotovost masnega deleža prav tako, ob predpostavki, da je porazdelitev Au v zlitini homogena in da sta monitorja narejena iz iste zlitine. V končni negotovosti jo upoštevamo samo enkrat.

Prispevek  $F_0$  je enak za oba monitorja, če sta monitorja enaka (enake oblike in velikosti, iz istega materiala) in če ju merimo na enaki oddaljenosti od detektorja. V nasprotnem primeru se  $\varepsilon_p$  in coi za monitorja med seboj razlikujeta ter ju ne moremo zapisati v skupni člen. Edini faktor, ki nastopa v obeh delih faktorja  $F_c$ , je razpadna konstanta  $\lambda_m$ . Faktor  $F_0$  lahko izpostavimo in seštejemo le obe  $\eta$  v skupni  $\bar{\eta}$  na mestu vzorca:

$$\bar{\eta} = (1 - \beta)\eta_1 + \beta\eta_2. \quad (5.7)$$

Masni delež analita v vzorcu lahko z znanim faktorjem  $F_0$  (enačba (5.6)) iz enačbe (3.34) prepišemo v

$$w_a = \left( \frac{N_p}{DC m_{\text{vz}} (1 - w_{\text{H}_2\text{O}}) t_m (1 - \delta)} \right)_a \frac{S_m \text{coi}_m k_{0,\text{Au}}(m) G_{\text{th},m} f + G_{e,m} Q_{0,m}(\alpha) \varepsilon_{p,m}}{S_a \text{coi}_a k_{0,\text{Au}}(a) G_{\text{th},a} f + G_{e,a} Q_{0,a}(\alpha) \varepsilon_{p,a}} \frac{1}{\bar{\eta}}. \quad (5.8)$$

Del, ki je odvisen od  $\beta$ , je enak

$$w_a \propto \frac{1}{\bar{\eta}} = \frac{1}{(1 - \beta)\eta_1 + \beta\eta_2}, \quad (5.9)$$

od koder lahko z znanim faktorjem  $\beta$  iz enačbe (3.32) in definicije (2.4) izračunamo faktor širjenja negotovosti v končni rezultat  $k_0$ -metode:

$$\begin{aligned} Z_{w_a}(x_{\text{vz}}) &= -\frac{1}{\bar{\eta}} \frac{\eta_2 - \eta_1}{x_2 - x_1} x_{\text{vz}}, \\ Z_{w_a}(x_1) &= -\frac{1}{\bar{\eta}} \frac{\eta_2 - \eta_1}{x_2 - x_1} x_1 \frac{x_{\text{vz}} - x_2}{x_2 - x_1}, \\ Z_{w_a}(x_2) &= \frac{1}{\bar{\eta}} \frac{\eta_2 - \eta_1}{x_2 - x_1} x_2 \frac{x_{\text{vz}} - x_1}{x_2 - x_1}. \end{aligned} \quad (5.10)$$

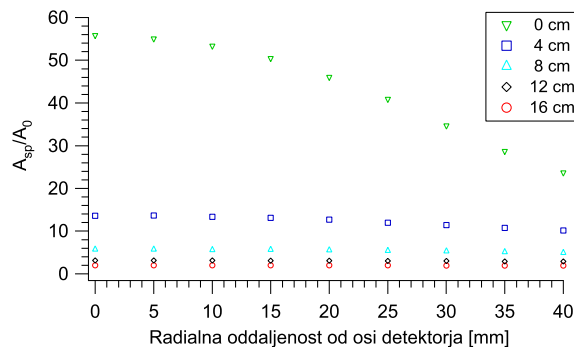
Razdalje merimo od poljubno izbranega izhodišča, vendar nas absoluten položaj vzorca in monitorjev ne zanima. Za izračun negotovosti je pomemben le medsebojni položaj merjencev. To najlažje upoštevamo tako, da postavimo negotovost in položaj prvega monitorja na 0 in gledamo le negotovost lege vzorca in drugega monitorja glede na prvi monitor.

Za primer merjenja testnih vzorcev so vsi faktorji širjenja negotovosti za posamezne položaje majhni, kar pomeni, da se negotovost pri prenosu v končni rezultat zmanjša. Maksimalen faktor širjenja negotovosti položaja je v našem primeru 0,1 za vzorec in 0,05 za monitor, kar pomeni, da se v končni rezultat prenese največ 10 % oziroma 5 % negotovosti, s katero je določen medsebojni položaj vzorca in monitorjev.

### 5.1.3 Položaj vzorcev in monitorjev med meritvijo

Poglejmo še prispevek negotovosti pozicije na detektorju med meritvijo. Ker sem vse faktorje, povezane z detektorjem, ocenjevala in računala numerično s programskim paketom KAYZERO/SOLCOI® (KAYZERO 2003), nisem mogla matematično eksaktno izračunati negotovosti rezultata zaradi premika vzorca na detektorju. Od premika vzorca je odvisno število izmerjenih sunkov v vrhu polne energije, odvisna sta tudi izkoristek detekcije in popravek za koincidenčne pojave. Pri vertikalnih premikih sem bila omejena s konkretnimi nosilci, ki se tesno prilegajo drug drugemu in ne dopuščajo odmikov v vertikalno smer. Za sisteme, kjer so odstopanja v vertikalni smeri lahko znatna, je treba vpliv odmikov eksperimentalno testirati in jih upoštevati pri negotovosti izkoristka.

V postopku zagotavljanja kakovosti med meritvijo sem izmerila radialno odvisnost aktivnosti za točkasti vir  $^{137}\text{Cs}$  na različnih oddaljenostih od detektorja (slika 5.2). Odvisnost izmerjene aktivnosti od radialne oddaljenosti od osi detektorja je bila zelo močna, kadar sem merila blizu detektorja. Merila sem na oddaljenostih 16 cm, 12 cm, 8 cm, 4 cm in 0 cm od detektorja. Pri oddaljenosti 12 cm od detektorja izmerjena aktivnost točkastega vira tudi pri radialni razdalji  $r = 40$  mm od osi detektorja ni padla za več kot 10 %, vse do radialne razdalje  $r = 20$  mm od osi detektorja pa se ni zmanjšala za več kot 2 %. Pri meritvi na oddaljenosti 12 cm ne naredimo zaznavnega pogreška, če vzorec po nesreči nekoliko premaknemo iz centra. Pri meritvah na 12 cm in 16 cm lahko torej zanemarimo negotovost zaradi radialnega premika vzorca po detektorju, če seveda ti premiki niso namerni in prekomerni. Naključna negotovost je pri taki oddaljenosti od detektorja nemerljiva. Pri oddaljenosti 0 cm od detektorja je pri radialni



**Slika 5.2:** Radialna odvisnost normirane specifične aktivnosti za točkasti vir  $^{137}\text{Cs}$ , ki sem ga merila na petih različnih oddaljenostih od detektorja.

razdalji  $r = 15$  mm od osi detektorja aktivnost padla za 10 % in pri  $r = 30$  mm od osi detektorja za 40 %. Kadar merimo blizu detektorja, je torej pomembno, da je vzorec dobro poravnan z osjo detektorja. Vendar ne smemo pozabiti, da je naključen premik za 5 mm iz centra praktično nemogoč. Realno bi bilo pričakovati največ kakšen milimeter, vsaj na dobro označenih nosilcih, sprememba rezultata zaradi tolikšnega premika pa je nemerljiva.

### 5.1.4 Štetje sunkov $N_p$

Število sunkov v vrhu polne energije je osnovno merilo za količino opazovanega elementa v vzorcu in pogosto tudi največji vir negotovosti v postopku meritve. Najprej si pogledjmo, kako se negotovost števila izmerjenih sunkov prenaša na negotovost končnega rezultata:

$$Z_{w_a}(N_p) = -\frac{1}{kb_i}, \quad (5.11)$$

kjer sem za krajši in preglednejši zapis v enačbi (5.12) definirala pomožno spremenljivko  $kb_i$ , ki je za vzorec in vsak monitor drugačna:

$$kb_i = \begin{cases} 1 & i = \text{vzorec}, \\ 1 + \frac{\beta\eta_2}{(1-\beta)\eta_1} & i = \text{monitor 1}, \\ 1 + \frac{(1-\beta)\eta_1}{\beta\eta_2} & i = \text{monitor 2}. \end{cases} \quad (5.12)$$

Negotovost površine vrha analita v vzorcu se prenese neposredno v rezultat, saj je  $kb_i = 1$ , za monitorja pa je vsota obeh uteži enaka 1. Zaradi štetja sunkov v vrhu pridejo tako v kombinirano negotovost rezultata trije členi.

Oceniti je treba še negotovost prešteti sunkov. Program za obdelavo spektrov Hyperlab (HyperLab 2005), ki sem ga uporabljala pri svojem delu, vrne poleg števila sunkov v vrhu tudi njegovo negotovost. Za enostaven, lepo obdelan vrh, je to kar statistična negotovost štetja, ki je v relativni obliki  $u_{\text{stat}} = \frac{1}{\sqrt{N}}$ , kjer je  $N$  število sunkov v vrhu. Vendar pa to ne drži vedno. Pri preizkušanju programa sem ugotovila, da pri zapletenejših spektrih z veliko različnimi nuklidi ali pri vrhovih, ki nimajo modelske oblike, še bolj pa pri multipletnih vrhovih, število sunkov v vrhu zelo niha od enega primera obdelave do drugega, pri čemer sta na pogled obe različni možni obdelavi enako pravilni in uporabni. Izkušnje so potem tiste, ki nam pomagajo določiti pravilno površino vrha, vedno pa tudi izkušnje niso dovolj. Tako lahko pri določitvi površine fotovrha vnesemo v rezultat znatno negotovost, kar ne pomeni nujno, da pri tem naredimo tudi znaten pogrešek. Vsekakor je pri obdelavi spektrov potrebne veliko pazljivosti, neprecenljive pa so predvsem izkušnje. Skupno negotovost štetja določimo kot  $u_{N_p} = \sqrt{u_{\text{stat}}^2 + u_{\text{obd}}^2}$ , kjer je  $u_{\text{obd}}$  negotovost, ki jo vnesemo z obdelavo.

Negotovost obdelave je težko oceniti, predvsem za vsak vrh v vsakem spektru posebej. Razmeroma preprosto, uporabno in predvsem zelo učinkovito metodo obdelovanja so uvedli na Odseku za fiziko srednjih in nizkih energij, IJS (Glavič-Cindro et al. 2000). Uporabili so dva različna programa za obdelavo spektrov, s katerima spekter avtomatsko obdelajo ter za vsak vrh posebej izračunajo uteženo povprečje in kombinirano negotovost. Tako analitiku ni treba ročno odpirati, obdelovati in preverjati spektrov, dovolj je, da preveri samo tiste vrhove, ki imajo izrazito visoko negotovost, če je le-ta nesprejemljiva za konkreten namen. Za vrhove, za katere oba programa izračunata enako površino vrhov, lahko z veliko gotovostjo trdimo, da je vrednost zanesljiva. V tem primeru je tudi negotovost ustrezno manjša, primerljiva s statistično negotovostjo posameznega vrha, kar potrjuje naše prepričanje. Kadar se obdelavi med seboj bistveno razlikujeta, je negotovost velika, kar je znak, da so z obdelavo težave.

Za naš primer so bile vrednosti statistične negotovosti površine vrhov, kot o njih poroča program HYPERLAB (HyperLab 2005, Hypermet-PC 1997, Simonits et al. 2003), sorazmerno nizke, reda velikosti pol odstotka in manj, vendar je res, da so bili spektri preprosti in vrhovi lahko določljivi. Faktor širjenja negotovosti za površino fotovrha analita je vedno enak 1, za monitorja pa se spreminja od  $-0,9$  do  $0,1$ ,

odvisno od vhodnih parametrov meritve. Prispevek negotovosti meritve sunkov lahko predstavlja velik delež skupne negotovosti, predvsem v primerih, ko so ostali prispevki zanemarljivi. V naših primerih nisem dodala nobene negotovosti obdelave spektra, prispevek določitve površine fotovrha pa prinese največ do 65% skupne negotovosti merilnih rezultatov  $k_0$ -metode NAA. Pri meritvah realnih vzorcev je ta delež lahko večji.

### 5.1.5 Masa monitorja fluksa

Negotovost priprave monitorja fluksa vpliva neposredno na rezultat  $k_0$ -metode NAA, saj je sam rezultat odvisen od količine elementa, ki ga uporabimo kot monitor. Najpogosteje za monitor fluksa uporabljamo zlato v zlitini Al-0,1%Au. Negotovost mase monitorja se širi na negotovost končnega rezultata  $k_0$ -metode NAA. Kot smo opazili že v razdelku 5.1.2, moramo obravnavati masi diskov ločeno od masnega deleža zlata v monitorju. Najenostavnejši je ravno faktor širjenja negotovosti masnega deleža:

$$Z_{w_a}(w_{\text{Au}}) = 1, \quad (5.13)$$

nekoliko bolj zapleten je izraz za širjenje negotovosti mase posameznega monitorja na končni rezultat:

$$Z_{w_a}(m_{\text{disk},i}) = \frac{1}{k b_i}, \quad (5.14)$$

pri čemer ne smemo pozabiti, da sta masi diska dve ( $i$  teče preko prvega in drugega monitorja), in moramo v končni negotovosti upoštevati prispevka obeh.

Negotovost masnega deleža zlata v aluminiju ( $w_{\text{Au}}$ ) je podana s certifikatom referenčnega materiala IRMM-530RA v prilogi B. Ker je negotovost tehtanja zaradi majhne mase diska velika, sem tehtala najprej prazno posodico ter nato posodico skupaj z diskom in dobila maso monitorja kot razliko obeh vrednosti:

$$m_{\text{disk}} = m_2 - m_1. \quad (5.15)$$

Maso zlata v disku izračunamo kot:

$$m_{\text{Au}} = m_{\text{disk}} w_{\text{Au}}. \quad (5.16)$$

Ker določam maso zlatega diska z odštevanjem dveh zaporednih meritev  $m_1$  in  $m_2$ , za kateri so vse značilnosti tehtnice enake, se sistematski pogoški (kot je na primer odstopanje, ekscentričnost tehtnice in podobno) med seboj odštejejo. To drži za primer, ko sta odstopanje in merilna negotovost zanemarljiva v primerjavi z razliko med obema masama (ki je v našem primeru okoli 10 mg) in kadar lahko trdimo, da je na opazovanem območju ( $m_1 \approx m_2 \approx 500$  mg) na skali 10 mg odziv tehtnice linearen. V merilni negotovosti, določeni v Laboratoriju za meroslovje Lotrič (certifikat v prilogi B), je zajetih precej sistematskih parametrov, zato sem sama določila ponovljivost meritev za tehtnico na območjih, ki sem jih uporabljala. To je edini prispevek k negotovosti mase diska. Negotovost monitorja določimo kot

$$u^2(m_{\text{Au}}) = u^2(m_{\text{disk}}) + u^2(w_{\text{Au}}) = \frac{2s_{\text{ab,rep}}^2}{m_{\text{disk}}^2} + \frac{u_{\text{ab}}^2(w_{\text{Au}})}{w_{\text{Au}}^2}, \quad (5.17)$$

kjer je  $u(w_{\text{Au}})$  negotovost sestave certificiranega referenčnega materiala iz certifikata. Certificirana vrednost masnega deleža zlata v foliji IRMM-530RA je 1,003 mg/kg  $\pm$  0,012 mg/kg (certifikat v prilogi B),

kjer je negotovost podana s faktorjem pokritja 2. Relativna negotovost masnega deleža je tako

$$u(w_{\text{Au}}) = \frac{u_{\text{ab}}(w_{\text{Au}})}{w_{\text{Au}}} = \frac{\frac{1}{2}0,012}{1,003} = 0,598 \%. \quad (5.18)$$

Skupna negotovost priprave zlatih monitorjev je za vse monitorje približno 0,6%. Od tega je 0,6% negotovost standarda, negotovost dveh zaporednih tehtanj pa je za razliko mas  $\approx 20$  mg, kakršna je pri nas, zanemarljiva. Z manjšanjem razlike mas (manjši monitorji) postane tudi negotovost tehtanja znatna in jo moramo upoštevati. Negotovost je še toliko večja, če maso določamo z enim samim tehtanjem in ne iz razlike dveh zaporednih tehtanj. Negotovosti pri pripravi monitorja so  $u(m_{\text{disk}}) = 0,06\%$  in  $u(w_{\text{Au}}) = 0,60\%$ , skupaj 0,60%, saj se seštevajo po kvadratih. Faktorji širjenja negotovosti za masi monitorja so v primeru meritve testnih vzorcev med 0,1 in 0,9, kar pomeni prispevek k skupni negotovosti največ do nekje 5%, pri čemer prinese negotovost certifikata tudi do 30% skupne negotovosti.

Pogosto so mase monitorjev tudi več kot dvakrat manjše od naših. Poleg tega v nekaterih laboratorijih monitorje tehtajo direktno in ne s pomočjo razlike dveh zaporednih tehtanj, kot sem storila sama. V tem primeru se negotovost mase monitorja znatno poveča, česar se moramo pri meritvi zavedati.

### 5.1.6 Merjenje časov

#### Čas obsevanja $t_i$

Pri  $k_0$ -metodi NAA je čas obsevanja vzorca vedno enak času obsevanja monitorja fluksa, saj ju moramo obsevati tesno skupaj, če želimo, da monitor fluksa opravi svojo nalogo. Tako vedno velja  $t_{i,vz} = t_{i,m} = t_i$ . Zapišimo del enačbe za masni delež opazovanega radionuklida, ki je odvisen od časa obsevanja:

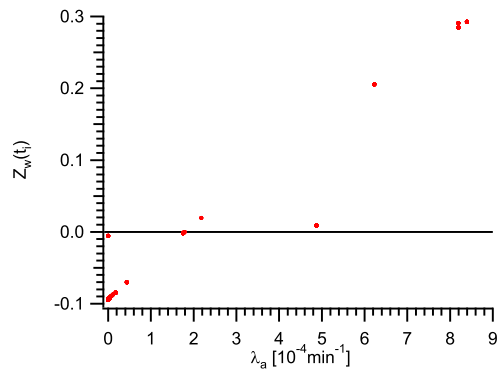
$$w_a \propto \frac{S_m}{S} = \frac{1 - e^{-\lambda_m t_i}}{1 - e^{-\lambda_a t_i}}. \quad (5.19)$$

Po pravilu (2.4) izračunamo faktor širjenja negotovosti časa obsevanja k negotovosti masnega deleža analita:

$$\begin{aligned} Z_{w_a}(t_i) &= \frac{\lambda_m t_i (1 - S_m)}{S_m} - \frac{\lambda_a t_i (1 - S_a)}{S_a} = \\ &= t_i \left( \frac{\lambda_m}{e^{\lambda_m t_i} - 1} - \frac{\lambda_a}{e^{\lambda_a t_i} - 1} \right). \end{aligned} \quad (5.20)$$

Slika 5.3 prikazuje odvisnost izračunanega faktorja  $Z_{w_a}(t_i)$  od časa obsevanja za vse konkretne vrednosti testnih vzorcev. Opazimo izrazito odvisnost od  $\lambda_a$ . Na prvi pogled vidimo, da dve točki izrazito odstopata s približne premice, kar bi lahko bilo opozorilo, da sem v procesu računanja faktorjev negotovosti naredila napako. Izkaže se, da je vzrok sam čas obsevanja, ki poleg eksponentne odvisnosti v faktorjih  $S$  prinese tudi linearen del, kar lahko vidimo iz druge vrstice enačbe (5.20). Linearni del narekuje obnašanje faktorja negotovosti in njegovo linearno odvisnost od  $\lambda$ . Vse vzorce sem obsevala približno 18 ur, razen W, Au in nekaterih vzorcev Co, ki sem jih obsevala 1 uro. Zaradi bistveno krajšega časa obsevanja se bistveno zmanjša tudi faktor širjenja negotovosti. Skozi tri točke, ki imajo  $Z_{w_a}(t_i) \approx 0$ , lahko potegnemo drugo, skorajda vodoravno premico. Premici se sekata v točki  $\lambda_a = \lambda_m = \lambda_{\text{Au}} = 1,786 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ , za katero neposredno iz enačbe (5.20) vedno velja, da je  $Z_{w_a}(t_i) = 0$ . Od časa obsevanja je torej odvisen

naklon premice na sliki 5.3; dlje kot bomo obsevali, strmejša bo premica in večji bodo faktorji širjenja negotovosti  $Z_{w_a}(t_i)$  za konkretne  $\lambda$ . Kot lahko vidimo s slike 5.3, so za primer merjenja testnih vzorcev faktorji širjenja negotovosti za čas obsevanja od  $-0,1$  do  $0,3$ , pri čemer velik faktor negotovosti pomeni dolgo obsevanje sorazmerno kratkoživega nuklida. Za naš primer je to 18-urno obsevanje elementov Zn in Ga, katerih razpolovna časa za nastala radionuklida  $^{69m}\text{Zn}$  in  $^{72}\text{Ga}$  sta 13,76 ure oziroma 14,1 ure. Samo negotovost časa obsevanja sem ocenila na pol minute, kar je pri 18-urnem obsevanju zanemarljivo, pri enournem obsevanju pa to pomeni malo manj kot en odstotek negotovosti. Vendar pa je – kot smo pokazali – za krajše čase obsevanja tudi faktor širjenja negotovosti manjši. Za naše eksperimentalne podatke čas obsevanja v nobenem primeru ne prinese znatnega deleža k negotovosti in je v najslabšem primeru vir manj kot promila celotne negotovosti.



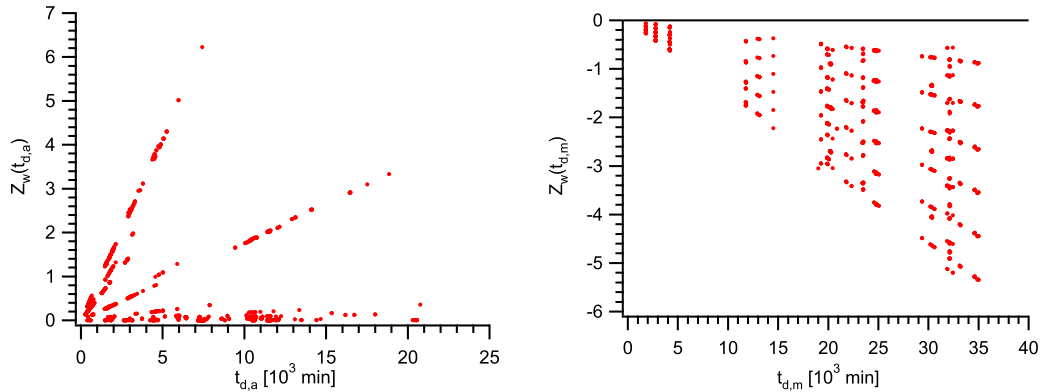
Slika 5.3: Odvisnost  $Z_w(t_i)$  od  $\lambda_a$  pri meritvah testnih materialov.

### Čas od konca obsevanja do začetka meritve $t_d$

Poleg časa obsevanja moramo upoštevati še tako imenovani čas hlajenja, to je čas od konca obsevanja do začetka meritve, ter čas meritve vzorca oziroma monitorja. Oba časa sta različna za monitorja in vzorec. Člen, ki vsebuje odvisnosti od časa med koncem obsevanja in začetkom meritve, je faktor  $D$  v enačbi (3.12), vendar nastopa za analit v imenovalcu, za monitorja pa je skrit v  $\eta_1$  oziroma v  $\eta_2$ , kot je razvidno iz enačbe (5.8). Z odvajanjem dobimo:

$$Z_{w_a}(t_{d,i}) = \pm \frac{\lambda_i t_{d,i}}{kb_i}, \quad (5.21)$$

kjer je  $i$  lahko vzorec, prvi ali drugi monitor. Pomožno spremenljivko  $kb_i$  sem definirala v enačbi (5.12). Znak  $\pm$  ločuje med vzorcem, za katerega velja zgornji znak, in monitorjema, za katera velja spodnji znak. H končnemu rezultatu moramo torej dopisati tri člene zaradi časa med obsevanjem in meritvijo, v katerih nastopajo trije različni časi med obsevanjem in meritvijo, saj vsakega izmed merjencev merimo ob drugem času, če jih želimo meriti na istem detektorju. Absolutna vrednost faktorja širjenja negotovosti se linearno veča s  $t_d$ , naklon premice pa določa  $\lambda_i/kb_i$ , kot vidimo na sliki 5.4. V resnici je tudi pomožna spremenljivka  $kb_i$  odvisna od časa  $t_d$ , vendar zaradi razmerja eksponentov prevlada linearna odvisnost. V našem primeru pokrijejo faktorji širjenja negotovosti  $t_d$  razpon po absolutni vrednosti od skorajda 0 pa



**Slika 5.4:** Vpliv časa hlajenja na faktor širjenja negotovosti za vzorec (levo) in monitor (desno) pri meritvah testnih materialov.

ve do 6 in več za vzorec oziroma dobrih 5 za monitorja. Daljši kot je čas od konca obsevanja do začetka meritve, večji je faktor širjenja negotovosti, predvsem za radionuklide s kratkim razpolovnim časom, ki imajo naklon premice na sliki 5.4 največji. Čas od konca obsevanja do začetka meritve je v našem primeru sorazmerno negotovo določen, saj se njegov začetek in njegov konec odčitujeta z dveh različnih ur. Začetek meritve je določen z uro računalnika, ki krmili meritev. Pri meritvah se sicer trudimo ta dva časa uskladiti, a ker nisem bila vedno prisotna ob koncu obsevanja, sva ta dva časa pogosto določala dva različna človeka z dvema različnima urama. Realno ocenjena negotovost tako določenih časov je 1 minuta in je v mnogih primerih popolnoma zanemarljiva. Predvsem je to pomembno pri dolgih časih hlajenja vzorca, kjer je faktor širjenja negotovosti še posebej velik, je pa realtivna negotovost tega časa ustrezno manjša. Produkt ocenjene negotovosti in faktorja širjenja negotovosti je zato zanemarljiv.

### Čas meritve $t_m$

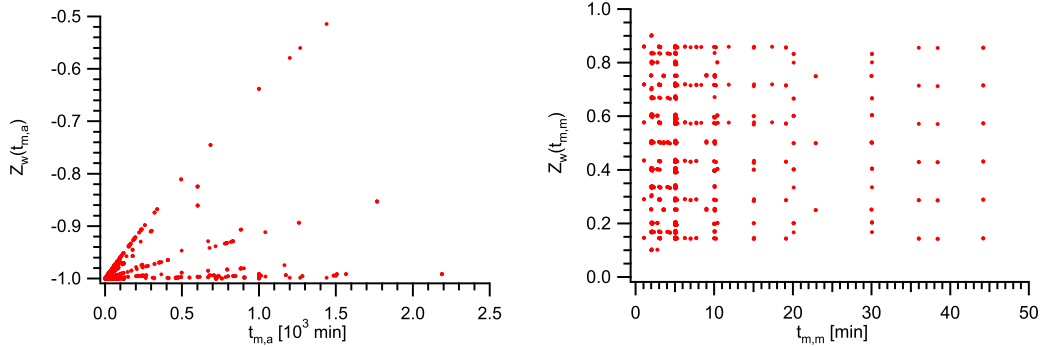
Podobno izračunamo faktorje širjenja negotovosti za vse tri čase meritve:

$$\begin{aligned} Z_{w_a}(t_{m,i}) &= \mp \frac{e^{-\lambda_i t_{m,i}}}{C_i} \frac{1}{kb_i} = \\ &= \mp \frac{\lambda_i t_{m,i}}{e^{\lambda_i t_{m,i}} - 1} \frac{1}{kb_i}. \end{aligned} \quad (5.22)$$

Odvisni so od časov meritev  $t_{m,i}$  in razpadnih konstant  $\lambda_i$ . Odvisnosti v naših meritvah vidimo na sliki 5.5. Opazimo eksponentno odvisnost od časa meritve. Za vzorec je pomožna spremenljivka  $kb_i = 1$ , zato nam ostane funkcija oblike  $\frac{x}{1-e^x}$ , kjer je  $x = \lambda_a t_{m,a}$ , ki gre v limiti, ko gre  $\lambda_a t_{m,a}$  proti 0, proti  $-1$ . Z naraščanjem časa meritve linearno narašča z naklonskim koeficientom  $\lambda_a$  in se asimptotsko približuje ničli. Za dolge čase meritve je faktor širjenja negotovosti za čas meritve enak nič, za zelo kratke čase pa se po absolutni vrednosti približa enki. Faktor širjenja negotovosti za monitorja pri naših meritvah je med 0,1 in 0,9.

Čas meritve je določen elektronsko z računalniškim vodenjem meritve, zato je natančen. Njegovo negotovost sem ocenila na 0,1 s, kar skupaj s faktorjem širjenja negotovosti v najslabšem primeru meritev

testnih materialov ne prinese niti enega odstotka skupne negotovosti. Trdimo lahko, da je negotovost časa meritve za večino primerov  $k_0$ -metode NAA zanemarljiva.



**Slika 5.5:** Vpliv vrednosti časa meritve na faktor širjenja negotovosti časa meritve za vzorce (levo) in monitorje (desno).

#### Delež mrtvega časa detekcije med meritvijo $\delta$

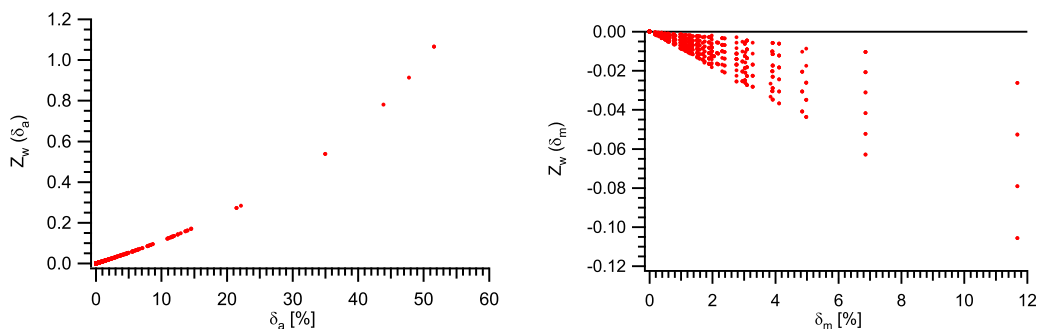
Poglejmo še faktor širjenja negotovosti za delež mrtvega časa detekcije med meritvijo:

$$Z_{w_a}(\delta_i) = \pm \frac{\delta_i}{1 - \delta_i} \frac{1}{k b_i}. \quad (5.23)$$

To velja za primer, ko je delež mrtvega časa na časovno enoto med meritvijo konstanten in se zaradi razpadanja radionuklida in posledično zniževanja števila sunkov v časovni enoti ne spreminja. V nasprotnem primeru moramo namesto preprostega popravka za mrtvi čas  $w_a \propto \frac{1}{1-\delta}$  upoštevati člen  $w_a \propto \frac{e^{\lambda \delta t_m} - 1}{1 - e^{-\lambda(1-\delta)t_m} \delta t_m}$  (Lindstrom et al. 2007) in temu primerno spremenjen faktor širjenja negotovosti, pri čemer se spremenijo tudi faktorji širjenja negotovosti za razpadni konstanti in čase meritve. Enačbi za razpad med mrtvim časom sta eksaktni samo za razpadajoči radionuklid oziroma samo za konstantni mrtvi čas. V praksi imamo pogosto primere, ki ležijo nekje med tema ekstremnima primeroma.

Vrednosti naših meritev so na sliki 5.6. Vidimo, da absolutna vrednost faktorja širjenja negotovosti z naraščajočim deležem mrtvega časa hitro narašča. Za vzorec se vrednosti pri meritvah testnih materialov povzpnejo preko 1 za deleže mrtvega časa okoli 50 %, kar je za realne meritve pretirano. Tako velike deleže mrtvega časa sem namerila pri meritvah, ko je detektor zaradi težav z elektroniko za določen čas prenehal s štetjem, kar se je učinkovito izrazilo kot pretirano velik delež mrtvega časa detekcije. Vedeti pa moramo, da pri tako velikih deležih mrtvega časa in s tem povezanih velikih hitrostih štetja k negotovosti prispevajo težave zaradi kopičenja sunkov v spektru. Kopičenje sunkov v spektru modeliramo kot podaljšan delež mrtvega časa (Lindstrom et al. 2007). Zaradi popravka za kopičenje sunkov moramo popraviti tako faktor širjenja negotovosti za delež mrtvega časa kot dodati nov faktor širjenja negotovosti za kopičenje sunkov.

Pri rutinskih analizah se skušamo držati nekajodstotnih omejitev za delež mrtvega časa (Jaćimović 2007), predvsem zato, da se izognemo drugim težavam, kot je na primer kopičenje pulzov in popačenje



**Slika 5.6:** Vpliv deleža mrtvega časa detekcije med meritvijo na faktor širjenja negotovosti deleža mrtvega časa za vzorce (levo) in monitorje (desno).

oblike vrhov v spektru. Faktorji širjenja negotovosti za monitorja po absolutni vrednosti niso preseгли 0,1. Negotovost deleža mrtvega časa sem ocenila na 0,1 %, kar nam celo pri vzorcu ne prinese več kot nekajodstotnega deleža v skupni negotovosti.

Z razvojem digitalnega zajema in analize oblike sunkov neposredno ob predojačevalnikih se značilna časovna skala za dosegljive hitrosti štetja premakne od integracijskih časovnih konstant analognih spektroskopskih ojačevalnikov k osnovnim omejitvam detektorja, torej k značilnemu času zbiranja naboja v kristalu (Vencelj 2007). Pojavljajo se prvi testni sistemi, kjer spektroskopsko obdelavo sunkov iz germanijevih detektorjev takoj za pretvorbo AD opravi optimalen algebraični filter, implementiran v DSP (*Digital Signal Processor*). Tovrstni pristop v sunkih kompleksne oblike, kot nastanejo pri dogodkih kopičenja sunkov, prepozna individualne sunke in s statistično optimalnimi cenilkami izlušči velikosti vseh posameznih sunkov.

### Razpolovni čas $t_{1/2}$

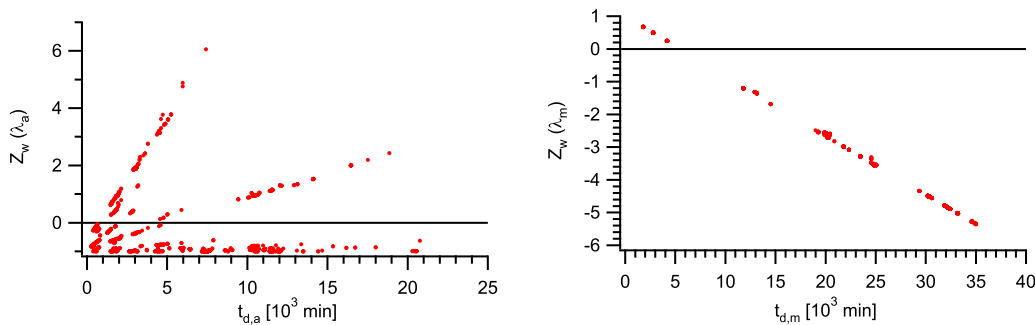
Še en čas nastopa v končni enačbi za masni delež analita v vzorcu, čeprav ne čisto eksplicitno. To je razpolovni čas in z njim povezana razpadna konstanta  $\lambda = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$ . V bazi podatkov IUPAC (Kolotov in De Corte 2002) je podatek o hitrosti razpada posameznega radionuklida in njeni negotovosti zapisan kot razpolovni čas s pripadajočo negotovostjo. Vendar je zaradi enostavne povezave relativna negotovost razpadne konstante kar enaka relativni negotovosti razpolovnega časa. Zaradi preglednosti in jasnosti bom faktorja širjenja negotovosti z razpadne konstante v končni rezultat zapisala posebej za oba monitorja in posebej za vzorec. Enaka monitorja imata isto razpadno konstanto in samo en pripadajoči faktor širjenja negotovosti:

$$Z_{w_a}(\lambda_m) = \frac{\lambda_m t_i}{e^{\lambda_m t_i} - 1} - \frac{1 + \lambda_m t_{d,1} - \frac{\lambda_m t_{m,1}}{e^{\lambda_m t_{m,1}} - 1}}{kb_1} - \frac{1 + \lambda_m t_{d,2} - \frac{\lambda_m t_{m,2}}{e^{\lambda_m t_{m,2}} - 1}}{kb_2}, \quad (5.24)$$

podoben je tudi faktor širjenja negotovosti za razpadno konstanto analita v vzorcu:

$$Z_{w_a}(\lambda_a) = 1 + \lambda_a t_{d,a} - \frac{\lambda_a t_i}{e^{\lambda_a t_i} - 1} - \frac{\lambda_a t_m}{e^{\lambda_a t_m} - 1}. \quad (5.25)$$

V enačbi prevlada linearna odvisnost od časa  $t_d$ , kar potrjuje tudi slika 5.7. Premice imajo različne naklone, odvisne od velikosti  $\lambda$ . Večja kot je razpadna konstanta (krajši kot je razpolovni čas), bolj strm je naklon premice. Pri daljšem času meritve je faktor širjenja negotovosti večji, kar je razumljivo: dlje kot merimo vzorec s kratkim razpolovnim časom, bolj nezanesljiva bo meritev. V limiti, ko bo razpolovni čas v primerjavi s časom razpada vzorca od konca obsevanja do začetka meritve zanemarljiv, bo faktor širjenja negotovosti narasel v neskončnost. V tem primeru ne bomo imeli več kaj meriti, saj bo vzorec v tem času razpadel. Najbolj strmo premico na levi strani slike 5.7 ima  $^{69m}\text{Zn}$  z razpolovnim časom približno 14 ur, ki smo ga zaradi kratkega razpolovnega časa morali meriti hitro po obsevanju (to se vidi iz kratke premice) in katerega faktor širjenja negotovosti za parameter  $\lambda$  naraste nekje do 6.



**Slika 5.7:** Odvisnost faktorja širjenja negotovosti  $\lambda$  od časa  $t_d$  za vzorce (levo) in monitorje (desno). Najbolj strma premica je premica  $^{69m}\text{Zn}$  z razpolovnim časom približno štirinajst ur.

Res je, da lahko pričakujemo kompenzacijo negotovosti razpadne konstante med posameznimi časi, kot je zapisano v referenci (De Corte 1987). Vendar je oblika  $-\frac{x}{e^x-1}$ , kakršni sta funkciji za  $t_i$  in  $t_m$ , navzgor in navzdol omejena. Kadar gre  $x = \lambda t \rightarrow 0$ , gre  $-\frac{x}{e^x-1} \rightarrow -1$ . Maksimalni skupni prispevek obeh členov k  $Z_{w_a}$  je  $-2$ , skupaj z 1 iz začetka enačbe torej  $-1$ , kar je minimum, do katerega lahko zadnja dva prispevka zmanjšata faktor širjenja negotovosti in proti kateremu celoten faktor širjenja negotovosti  $Z_{w_a}(\lambda)$  teži, ko gre  $\lambda t_d \rightarrow 0$ . Trdimo lahko, da je bistveni parameter, ki vpliva na faktor širjenja negotovosti razpadne konstante, čas hlajenja od konca obsevanja do začetka meritve.

Že s slike 5.7 lahko razberemo, da faktorji širjenja negotovosti  $\lambda_a$  narastejo preko 6 in po absolutni vrednosti preko 5 za monitorja. Končni prispevek k skupni negotovosti je lahko znaten, razpadna konstanta analita v našem primeru prispeva tudi 15 % celotne skupne negotovosti merilnega rezultata. V članku (Lindstrom et al. 2007) so na primeru  $^{77}\text{Ge}$  in  $^{76}\text{As}$  pokazali, da točnost, ki jo imajo razpolovni časi v literaturi, včasih ne zadostuje. Razpadna konstanta monitorja ne prinese k negotovosti naših rezultatov niti promila, saj je negotovost razpadne konstante  $^{198}\text{Au}$  0,01 %.

### 5.1.7 Neizogibna negotovost

Pri  $k_0$ -metodi NAA smo se izognili negotovosti osnovnih jedrskih konstant, ne moremo pa se izogniti negotovostim sestavljenega jedrskega parametra  $k_0$ , razmerja  $Q_0$  ter efektivne resonančne energije  $\bar{E}_T$ , ki so tabelirani parametri, določeni za vsak radionuklid posebej. Negotovosti teh parametrov so neločljivo vgrajene v vseh analitičnih meritvah  $k_0$ -metode NAA in navzdol omejujejo negotovost te metode. Če bi

želeli negotovost metode zmanjšati pod to mejo, bi morali ponovno izmeriti jedrske parametre z manjšo negotovostjo, kot so bili določeni do sedaj.

### Sestavljena jedrska konstanta $k_0$

Faktor širjenja negotovosti za sestavljeno jedrsko konstanto  $k_0$  za vsak posamezen nuklid je:

$$Z_{w_a}(k_{0,i}) = \mp 1. \quad (5.26)$$

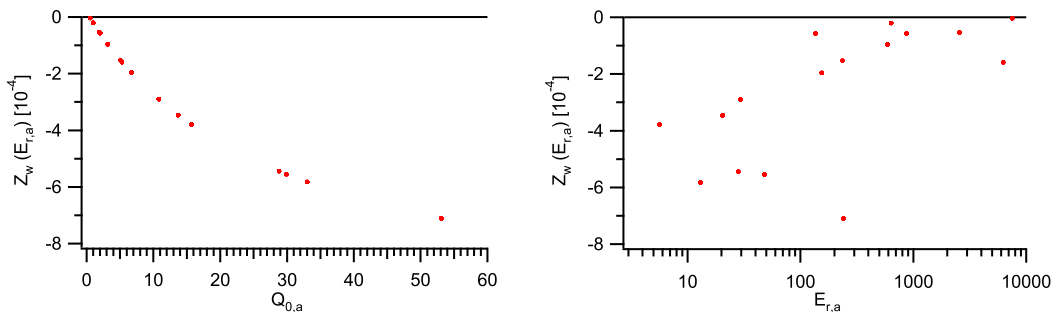
Vsa negotovost slabo določenih konstant  $k_0$  se prenese neposredno v negotovost rezultata. Zgornji predznak velja za analit, spodnji za monitor. Kadar kot monitorski izotop uporabljamo zlato, je negotovost faktorja  $k_0$  po definiciji enaka 0 in je o faktorju širjenja negotovosti za monitor nesmiselno govoriti. Za radionuklide, ki sem jih merila v testnih materialih, so negotovosti  $k_0$  od 0 % po definiciji za Au in 0,4 % za določene energije  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{65}\text{Zn}$ ,  $^{69\text{m}}\text{Zn}$  in  $^{59}\text{Fe}$  do 2,5 % za najnižjo energijo  $^{147}\text{Nd}$ . Za slednjega prinese pri konkretnih merilnih pogojih testnih vzorcev negotovost jedrske konstante  $k_0$  tudi do 60 % celotne skupne negotovosti. Z drugimi besedami to pomeni, da negotovosti faktorjev  $k_0$  pri oceni kombinirane negotovosti nikakor ne smemo vnaprej zanemariti.

### Efektivna resonančna energija $\bar{E}_r$

Faktor širjenja negotovosti za efektivno resonančno energijo  $\bar{E}_r$  posameznega nuklida je:

$$Z_{w_a}(\bar{E}_{r,i}) = \pm \alpha G_{e,i} \frac{Q_{0,i}(\alpha) - 2\sqrt{\frac{E_0}{E_{Cd}} \frac{E_{Cd}^{-\alpha}}{2\alpha+1}}}{G_{th,i}f + G_{e,i}Q_{0,i}(\alpha)}. \quad (5.27)$$

Obnašanje faktorja širjenja negotovosti za parameter  $\bar{E}_{r,i}$  je prikazano na sliki 5.8. Z naraščajočim



**Slika 5.8:** Odvisnost faktorja širjenja negotovosti  $Z_{w_a}(\bar{E}_r)$  od parametra  $Q_0$  (levo) in  $\bar{E}_r$  (desno).

faktorjem  $Q_0$  narašča tudi absolutna vrednost faktorja širjenja negotovosti, obratno pa z naraščajočim faktorjem  $\bar{E}_{r,i}$  absolutna vrednost faktorja širjenja negotovosti pada. Vendar je tudi absolutno največji faktor širjenja negotovosti za naše vrednosti  $f$  zanemarljivo majhen. Faktorji širjenja negotovosti  $\bar{E}_{r,i}$  bi bili večji za reaktorje z manjšo vrednostjo parametra  $f$ .

V našem primeru so največji faktorji širjenja negotovosti za  $\bar{E}_{r,i}$  manjši od ene tisočine, vendar je sam parameter določen sorazmerno nenatančno. Najbolje je določen  $\bar{E}_{r,i}$  za  $^{187}\text{W}$ , katerega negotovost je 1 %,

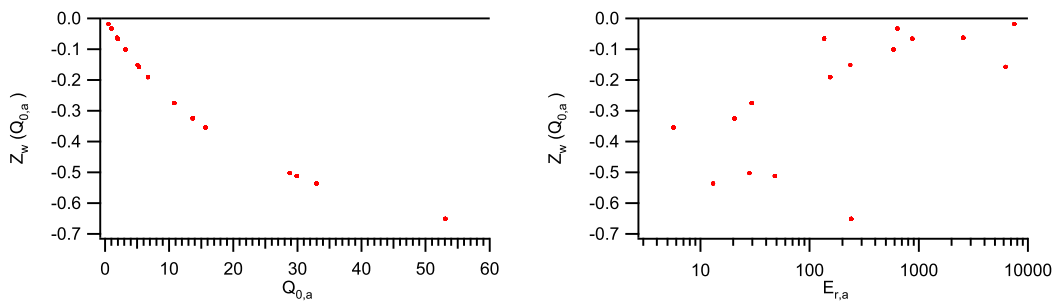
najslabše za  $^{59}\text{Fe}$ , katerega negotovost je kar 24 %. Delež skupne negotovosti, ki ga prinese negotovost  $\bar{E}_{r,i}$ , je zaradi tako majhnih faktorjev širjenja negotovosti kljub visokim negotovostim samega parametra popolnoma zanemarljiv.

### Razmerje $Q_0$

Faktor širjenja negotovosti za parameter  $Q_0$  za vsak posamezen nuklid je:

$$Z_{w_a}(Q_{0,i}) = \mp \frac{G_{e,i}Q_{0,i}\bar{E}_{r,i}^{-\alpha}}{G_{\text{th},i}f + G_{e,i}Q_{0,i}(\alpha)}. \quad (5.28)$$

Njegova odvisnost od parametra  $Q_0$  in  $\bar{E}_r$  je za naše eksperimentalne podatke prikazana na sliki 5.9. Faktor širjenja negotovosti  $Z_{w_a}(Q_0)$  izrazito narašča z naraščajočim  $Q_0$ . Ker je tudi njegova negotovost



Slika 5.9: Odvisnost faktorja širjenja negotovosti  $Z_{w_a}(Q_0)$  od parametra  $Q_0$  (levo) in  $\bar{E}_r$  (desno).

velika, ponavadi nekaj odstotkov, lahko prinese faktor  $Q_0$  znaten delež k skupni negotovosti  $k_0$ -metode NAA. Med izotopi, ki sem jih uporabila za pripravo testnih materialov, imata največjo negotovost faktorja  $Q_0$  za  $^{75}\text{Se}$  6,5 % in  $^{99}\text{Mo}$  6,3 %, za katera prinese  $Q_0$  tudi velik delež k skupni negotovosti, kar do 55 % za  $^{75}\text{Se}$  in celo do 80 % za  $^{99}\text{Mo}$ . Sledi jima  $^{124}\text{Sb}$  z do 50-odstotnim prispevkom k skupni negotovosti. Negotovost njegovega  $Q_0$  je ocenjena na 3,7 %.

Vidimo lahko, da je neizogibna negotovost  $k_0$ -metode NAA odvisna od vrednosti parametrov  $f$  in  $\alpha$ , torej od postavitve  $k_0$  metode, saj eksplicitno nastopata v faktorjih širjenja negotovosti. Poleg tega vplivata tudi na vrednost  $Z_{w_a}(Q_0(\alpha))$ , ki ga uporabimo v izračunih. Neizogibna negotovost je odvisna od konkretnih vrednosti parametrov  $f$  in  $\alpha$ , vendar je neodvisna od njunih negotovosti.

### Energija kadmijevega roba $E_{\text{Cd}}$ in termična energija $E_0$

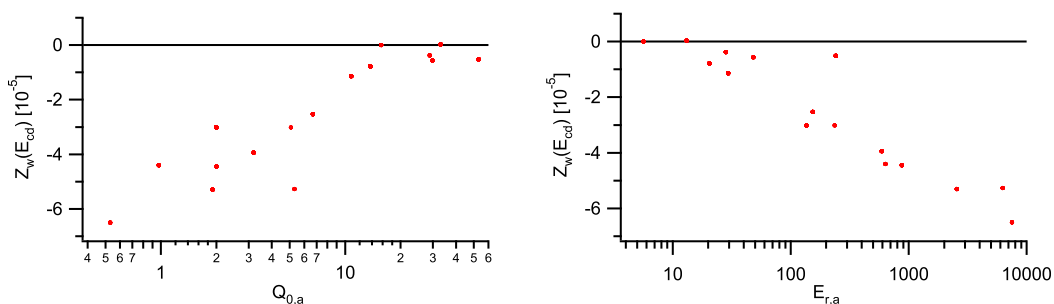
Poleg naštetih parametrov nastopata v enačbah  $k_0$ -metode NAA še energija kadmijevega roba  $E_{\text{Cd}}$  in termična energija  $E_0$ . Faktorja širjenja njune negotovosti sta

$$Z_{w_a}(E_{\text{Cd}}) = \sqrt{\frac{E_0}{E_{\text{Cd}}}} \left[ G_{e,m} \frac{\bar{E}_{r,m}^{-\alpha} - E_{\text{Cd}}^{-\alpha}}{G_{\text{th},m}f + G_{e,m}Q_{0,m}(\alpha)} - G_{e,a} \frac{\bar{E}_{r,a}^{-\alpha} - E_{\text{Cd}}^{-\alpha}}{G_{\text{th},a}f + G_{e,a}Q_{0,a}(\alpha)} \right] \quad (5.29)$$

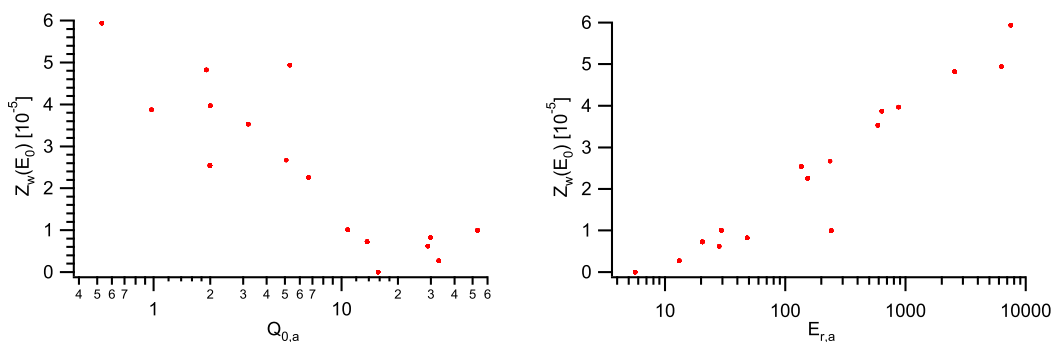
ter

$$Z_{w_a}(E_0) = \sqrt{\frac{E_0}{E_{Cd}}} \left[ G_{e,m} \frac{\frac{E_{Cd}^{-\alpha}}{(2\alpha+1)} - \bar{E}_{r,m}^{-\alpha}}{G_{th,m}f + G_{e,m}Q_{0,m}(\alpha)} - G_{e,a} \frac{\frac{E_{Cd}^{-\alpha}}{(2\alpha+1)} - \bar{E}_{r,a}^{-\alpha}}{G_{th,a}f + G_{e,a}Q_{0,a}(\alpha)} \right] \quad (5.30)$$

in sta odvisna od vsakega posameznega nuklida. Njuna odvisnost od parametrov  $Q_0(\alpha)$  in  $\bar{E}_r$  je na slikah 5.10 in 5.11. Njun prispevek k skupni negotovosti je zanemarljiv že zaradi majhnih faktorjev širjenja negotovosti. Negotovost termične energije je omejena na negotovost določitve Boltzmannove konstante, ki je  $1,74 \cdot 10^{-4} \%$  (NIST 1994).



Slika 5.10: Odvisnost faktorja širjenja negotovosti  $Z_{w_a}(E_{Cd})$  od  $Q_0$  (levo) in od  $\bar{E}_r$  (desno).



Slika 5.11: Odvisnost faktorja širjenja negotovosti  $Z_{w_a}(E_0)$  od  $Q_0$  (levo) in od  $\bar{E}_r$  (desno).

### Razpolovni čas $t_{1/2}$

Poleg vseh naštetih parametrov spadata med neizogibne parametre  $k_0$ -metode NAA zagotovo tudi razpolovna časa za opazovani analit v vzorcu in monitor, ki smo ju obravnavali v razdelku 5.1.6. Razpolovni časi in njihove negotovosti so tabelirani skupaj z drugimi jedrskimi parametri. Za vsak radionuklid posebej so vnaprej določeni in njihovi negotovosti se ne moremo izogniti. Vendar jih ne moremo preprosto obravnavati kot neizogibno negotovost, kajti na faktor širjenja negotovosti razpolovnega časa vplivajo

poleg samih razpolovnih časov predvsem čas obsevanja, čas hlajenja, čas meritve ter drugi parametri meritve v enačbi (5.25).

### Baza podatkov

V elektronski bazi podatkov IUPAC je zbranih 130 različnih reakcij ( $n,\gamma$ ) za 69 elementov, od tega je za dobro polovico reakcij (69 reakcij za 44 elementov) nabor podatkov  $k_0$ ,  $Q_0$  in  $\bar{E}_r$  popoln, kar pomeni, da so v bazi vse vrednosti z vsemi pripadajočimi negotovostmi. Podrobnejši pregled baze razkrije, da jedrski podatki za 61 reakcij, ki vključujejo 42 elementov, ne vsebujejo vrednosti ali negotovosti enega ali več faktorjev. Največkrat manjka negotovost faktorja  $Q_0$ , pogosto tudi negotovost faktorja  $\bar{E}_r$ , za nekaj reakcij manjka negotovost faktorja  $k_0$  in za nekaj reakcij celo vrednost  $\bar{E}_r$ . Pregled je v tabeli 5.1, kjer so posebej označene reakcije, katerih končno jedro je bodisi vzbujeno ali pa je jedro elementa, ki ni enak obsevanemu elementu.

**Tabela 5.1:** Podatki za vse elemente iz elektronske baze podatkov IUPAC. V drugem stolpcu so reakcije, za katere so v bazi vsi podatki, v ostalih stolpcih pa so reakcije s pomanjkljivimi podatki: v tretjem stolpcu tiste, za katere manjka negotovost  $k_0$ , v četrtem manjka negotovost  $Q_0$ , v petem vrednost  $\bar{E}_r$  in v šestem negotovost  $\bar{E}_r$ .

element	popolni	manjkajoči			
		$u(k_0)$	$u(Q_0)$	$\bar{E}_r$	$u(\bar{E}_r)$
F			$^{19}\text{F}$		$^{19}\text{F}$
Na	$^{23}\text{Na}$				
Mg			$^{26}\text{Mg}$		
Al			$^{27}\text{Al}$		
Si			$^{30}\text{Si}$		
S			$^{36}\text{S}$	$^{36}\text{S}$	$^{36}\text{S}$
Cl	$^{37}\text{Cl}$				
Ar		$^{40}\text{Ar}$	$^{40}\text{Ar}$		$^{40}\text{Ar}$
K			$^{41}\text{K}$		
Sc			$^{45}\text{Sc}$		$^{45}\text{Sc}$
Ca			$^{46}\text{Ca}$	$^{46}\text{Ca}$	$^{46}\text{Ca}$
			$^{46}\text{Ca}/^{47}\text{Sc}$	$^{46}\text{Ca}/^{47}\text{Sc}$	$^{46}\text{Ca}/^{47}\text{Sc}$
			$^{48}\text{Ca}$		$^{48}\text{Ca}$
Cr	$^{50}\text{Cr}$				
Ti			$^{50}\text{Ti}$		$^{50}\text{Ti}$
V			$^{51}\text{V}$		
Mn	$^{55}\text{Mn}$				
Fe	$^{58}\text{Fe}$				
Co	$^{59}\text{Co}$				
			$^{59}\text{Co}/^{60m}\text{Co}$		$^{59}\text{Co}/^{60m}\text{Co}$
Cu			$^{63}\text{Cu}$		
	$^{65}\text{Cu}$				

Tabela 5.1: (nadaljevanje)

element	popolni	manjkajoči		
		$u(k_0)$	$u(Q_0)$	$u(\bar{E}_r)$
Zn	$^{64}\text{Zn}$ $^{68}\text{Zn}/^{69m}\text{Zn}$		$^{70}\text{Zn}$ $^{64}\text{Ni}$	$^{70}\text{Zn}$
Ni				
Ga	$^{71}\text{Ga}$			
Ge	$^{74}\text{Ge}/^{75m}\text{Ge}$ $^{76}\text{Ge}$	$^{74}\text{Ge}$		
Se	$^{74}\text{Se}$		$^{76}\text{Se}/^{77m}\text{Se}$	$^{76}\text{Se}/^{77m}\text{Se}$
As			$^{75}\text{As}$	
Br			$^{79}\text{Br}$	
Sr	$^{81}\text{Br}$		$^{84}\text{Sr}$	$^{84}\text{Sr}$
		$^{84}\text{Sr}/^{85m}\text{Sr}$		
Rb	$^{86}\text{Sr}/^{87m}\text{Sr}$ $^{85}\text{Rb}$ $^{87}\text{Rb}$			
Y	$^{89}\text{Y}/^{90m}\text{Y}$			
Nb	$^{93}\text{Nb}/^{94m}\text{Nb}$			
Zr	$^{94}\text{Zr}$ $^{94}\text{Zr}/^{95}\text{Nb}$	$^{96}\text{Zr}$		
Ru	$^{96}\text{Zr}/^{97}\text{Nb}$ $^{96}\text{Ru}$		$^{102}\text{Ru}$	
Mo	$^{104}\text{Ru}$ $^{104}\text{Ru}/^{105m}$ $^{98}\text{Mo}$ $^{98}\text{Mo}/^{99m}$ $^{100}\text{Mo}$ $^{100}\text{Mo}/^{101}$			
Rh	$^{103}\text{Rh}$			
Ag	$^{107}\text{Ag}$		$^{109}\text{Ag}$	$^{109}\text{Ag}$
Pd	$^{109}\text{Ag}/^{110m}\text{Ag}$ $^{108}\text{Pd}$ $^{108}\text{Pd}/^{109m}\text{Pd}$ $^{110}\text{Pd}/^{111m}\text{Pd}$			

Tabela 5.1: (nadaljevanje)

element	popolni	manjkajoči		
		$u(k_0)$	$u(Q_0)$	$u(\bar{E}_r)$
Cd			$^{114}\text{Cd}$	
Sn		$^{124}\text{Sn}$	$^{114}\text{Cd}/^{115m}\text{In}$	
	$^{112}\text{Sn}$			
	$^{112}\text{Sn}/^{113m}\text{In}$			
	$^{112}\text{Sn}/^{123m}\text{Sn}$			
	$^{116}\text{Sn}/^{117m}\text{Sn}$			
	$^{124}\text{Sn}/^{125m}\text{Sn}$			
In	$^{113}\text{In}/^{114m}\text{In}$			
	$^{115}\text{In}/^{116m}\text{In}$			
Sb	$^{121}\text{Sb}$			
	$^{123}\text{Sb}$			
		$^{123}\text{Sb}/^{124m}\text{Sb}$	$^{123}\text{Sb}/^{124m}\text{Sb}$	$^{123}\text{Sb}/^{124m}\text{Sb}$
I	$^{127}\text{I}$			
Te	$^{130}\text{Te}/^{131}\text{I}$			
Ba			$^{130}\text{Ba}$	
		$^{132}\text{Ba}/^{133m}\text{Ba}$	$^{132}\text{Ba}/^{133m}\text{Ba}$	$^{132}\text{Ba}/^{133m}\text{Ba}$
			$^{138}\text{Ba}$	
Cs			$^{133}\text{Cs}$	
	$^{133}\text{Cs}/^{134m}\text{Cs}$			
La			$^{139}\text{La}$	
Ce			$^{140}\text{Ce}$	
			$^{142}\text{Ce}$	
Pr			$^{141}\text{Pr}$	
Nd	$^{146}\text{Nd}$			
		$^{148}\text{Nd}$		
	$^{148}\text{Nd}/^{149}\text{Pm}$			
		$^{150}\text{Nd}$		
		$^{150}\text{Nd}/^{151}\text{Pm}$		
Eu			$^{151}\text{Eu}$	$^{151}\text{Eu}$
		$^{151}\text{Eu}/^{152m}\text{Eu}$	$^{151}\text{Eu}/^{152m}\text{Eu}$	$^{151}\text{Eu}/^{152m}\text{Eu}$
				$^{152}\text{Gd}$
		$^{153}\text{Eu}$	$^{153}\text{Eu}$	
Sm	$^{152}\text{Sm}$			
	$^{154}\text{Sm}$			
Gd	$^{158}\text{Gd}$			
		$^{160}\text{Gd}$		
Tb	$^{159}\text{Tb}$			
Dy			$^{164}\text{Dy}$	

Tabela 5.1: (nadaljevanje)

element	popolni	manjkajoči		
		$u(k_0)$	$u(Q_0)$	$u(\bar{E}_r)$
		$^{164}\text{Dy}/^{165m}\text{Dy}$	$^{164}\text{Dy}/^{165m}\text{Dy}$	
Ho	$^{165}\text{Ho}$			
Y		$^{168}\text{Y}$	$^{168}\text{Y}$	$^{168}\text{Y}$
Tm	$^{169}\text{Tm}$			
Er	$^{170}\text{Er}$			
Hf			$^{174}\text{Hf}$ $^{178}\text{Hf}/^{179m}\text{Hf}$	$^{178}\text{Hf}/^{179m}\text{Hf}$
	$^{179}\text{Hf}/^{180m}\text{Hf}$ $^{180}\text{Hf}$			
Yb			$^{174}\text{Yb}$	
		$^{176}\text{Yb}$		
Lu	$^{175}\text{Lu}/^{176m}\text{Lu}$			
		$^{176}\text{Lu}$	$^{176}\text{Lu}$	$^{176}\text{Lu}$
Ta			$^{181}\text{Ta}$	
Os			$^{184}\text{Os}$ $^{190}\text{Os}$ $^{192}\text{Os}$	$^{184}\text{Os}$ $^{184}\text{Os}$
Re	$^{185}\text{Re}$ $^{187}\text{Re}$ $^{187}\text{Re}/^{188m}\text{Re}$			
W	$^{186}\text{W}$			
Ir	$^{193}\text{Ir}$			
Hg			$^{196}\text{Hg}/^{197m}\text{Hg}$ $^{202}\text{Hg}$ $^{204}\text{Hg}$	$^{204}\text{Hg}$ $^{204}\text{Hg}$
Au	$^{197}\text{Au}$			
Pt	$^{198}\text{Pt}/^{199}\text{Au}$			
Th	$^{232}\text{Th}/^{233}\text{Pa}$			
U	$^{238}\text{U}$ $^{238}\text{U}/^{239}\text{Np}$			

Za določitev naslednjih 23 elementov z reakcijo  $(n,\gamma)$  manjka v bazi podatkov IUPAC vsaj kakšen podatek: Al, Ar, As, Ba, Ca, Cd, Ce, Dy, Eu, F, Hg, K, La, Mg, Ni, Os, Pr, S, Sc, Si, Ta, Ti, V in Yb. Če dodamo dejstvo, da seznam vsebuje kar nekaj pomembnih elementov, ki jih rutinsko določamo s  $k_0$ -metodo NAA, vidimo, da je bazo podatkov nujno treba posodobiti bodisi s podatki iz drugih baz, recimo IAEA NuDat (IAEA 2003), ali z novimi meritvami.

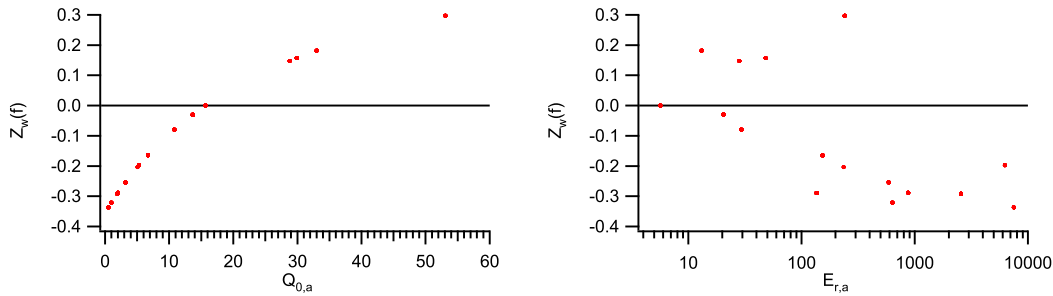
### 5.1.8 Parametra fluksa $f$ in $\alpha$

#### Razmerje $f$

Izračunajmo faktor širjenja negotovosti za parameter  $f$ :

$$Z_{w_a}(f) = f \left[ \frac{G_{th,m}}{G_{th,m}f + G_{e,m}Q_{0,m}(\alpha)} - \frac{G_{th,a}}{G_{th,a}f + G_{e,a}Q_{0,a}(\alpha)} \right]. \quad (5.31)$$

Ker so popravki za samoščitenje  $G$  v veliki večini primerov enaki oziroma zelo blizu 1, vidimo, da je prispevek negotovosti  $f$  za radionuklid, ki ga uporabljamo tudi kot monitor, enak 0 in zanemarljiv ali skoraj enak nič, če opazujemo radionuklide, katerih vrednost  $Q_0$  je blizu vrednosti  $Q_0$  monitorja. Največji bo ta prispevek za radionuklide z vrednostjo faktorja  $Q_0$  zelo različno od vrednosti za monitor, kar potrjuje tudi slika 5.12, na kateri vidimo odvisnost  $Z_{w_a}(f)$  za dane pogoje obsevanja. V najpogostejšem primeru



**Slika 5.12:** Odvisnost faktorja širjenja negotovosti  $Z_{w_a}(f)$  od parametra  $Q_0$  (levo) in od parametra  $\bar{E}_r$  (desno).

je monitor zlato, ki ima faktor  $Q_0$  15,7. Najbolj lahko torej odstopajo elementi, ki imajo bodisi zelo nizke ali zelo visoke vrednosti faktorja  $Q_0$ ,  $^{50}\text{Cr}$  s  $Q_0 = 0,53$  in  $^{98}\text{Mo}$  s  $Q_0 = 53,1$  in  $^{238}\text{U}$  s  $Q_0 = 103,4$ . Opazna je tudi odvisnost faktorja širjenja negotovosti za parameter  $f$  od  $\bar{E}_r$  (slika 5.12), vendar je povezava šibkejša in manj izrazita. Vrednosti faktorja širjenja negotovosti za meritve testnih materialov pri danih pogojih obsevanja so po absolutni vrednosti nekje do 0,3 tako za  $^{50}\text{Cr}$  kot za  $^{98}\text{Mo}$ . K skupni negotovosti merilnega rezultata prinese faktor  $f$  pri meritvah testnih materialov tudi do 35 %, kar pomeni, da ga moramo šteti med pomembne vire negotovosti.

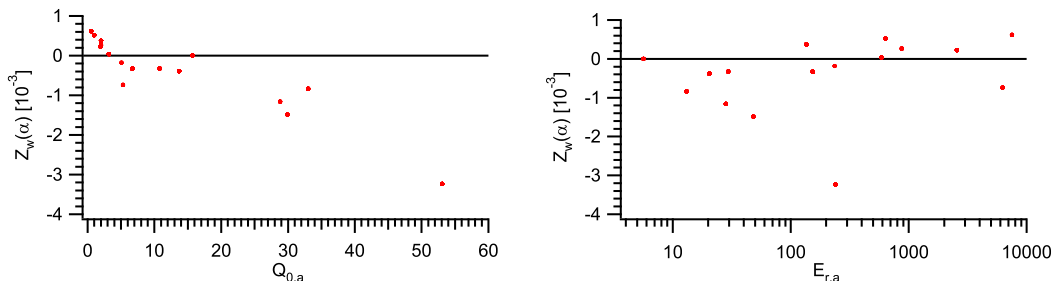
#### Oblikovni faktor $\alpha$

Za prispevek parametra  $\alpha$  k skupni negotovosti izračunajmo njegov faktor širjenja negotovosti:

$$Z_{w_a}(\alpha) = \alpha \left[ \frac{G_{e,m}((Q_{0,m}(\alpha) - C_\alpha) \ln \bar{E}_{r,m} - C_\alpha(\frac{1}{\alpha+\frac{1}{2}} + \ln E_{Cd}))}{G_{th,m}f + G_{e,m}Q_{0,m}(\alpha)} - \frac{G_{e,a}((Q_{0,a}(\alpha) - C_\alpha) \ln \bar{E}_{r,a} - C_\alpha(\frac{1}{\alpha+\frac{1}{2}} + \ln E_{Cd}))}{G_{th,a}f + G_{e,a}Q_{0,a}(\alpha)} \right]. \quad (5.32)$$

Prispevek monitorja in prispevek analita se med seboj odštejeta, kar pripelje do močnega zmanjšanja pri prenosu negotovosti faktorja  $\alpha$  v končni rezultat. To je spodbudno, saj je parameter  $\alpha$  ponavadi določen z

veliko negotovostjo (tipična vrednost pri našem reaktorju je 40 %), vendar pa je zaradi majhnega faktorja širjenja negotovosti njegov vpliv na rezultat majhen, skoraj nič. Odvisnost  $Z_{w_a}(\alpha)$  od parametrov  $Q_{0,a}(\alpha)$  in  $\bar{E}_{r,a}$  je prikazana na sliki 5.13. Faktor širjenja negotovosti za parameter  $\alpha$  pri meritvi testnih materialov



**Slika 5.13:** Odvisnost faktorja širjenja negotovosti  $Z_{w_a}(\alpha)$  od parametra  $Q_0$  (levo) in od parametra  $\bar{E}_r$  (desno).

je v resnici majhen, njegova odvisnost od parametrov  $Q_0$  in  $\bar{E}_r$  pa neizrazita. V grobem bi lahko rekli, da za velike faktorje  $Q_0$  po absolutni vrednosti raste. Največji faktorji širjenja negotovosti za  $\alpha$  so pri meritvi testnih materialov nekaj deset tisočink, delež, ki ga parameter  $\alpha$  prinese k skupni negotovosti, pa praktično nič.

### 5.1.9 Nehomogen nevtronski fluks

Fluks nevtronov v reaktorju je na različnih mestih različen, tako tudi po obsevanem vzorcu ni popolnoma enak. Ker je vzorec majhen, fluks pa se v njegovi okolici ne spreminja zelo, lahko funkcijo, ki opisuje velikost fluksa v različnih točkah, razvijemo okoli sredine vzorca  $\vec{r}_0$ . Razvoj v prvem redu dá:

$$\phi(\vec{r}) = \phi(\vec{r}_0) + \nabla\phi(\vec{r}_0) \cdot (\vec{r} - \vec{r}_0). \quad (5.33)$$

Aktivacija vzorca v točki  $\vec{r}$  je med drugim odvisna od fluksa nevtronov v tej točki. Skupno aktivacijo opišemo z integralom

$$N = \oint_V \phi(\vec{r}) \rho(\vec{r}) E(\vec{r}) dV. \quad (5.34)$$

Z  $N$  označimo število aktiviranih jeder v vzorcu, s  $\phi$  nevtronski fluks, z  $\rho$  številčno gostoto tarčnih atomov,  $E$  pa opisuje aktivacijo v točki in je med drugim odvisen od jedrskih parametrov, časa obsevanja in samoščitenja. Integriramo po vsem vzorcu z volumnom  $V$ . V homogenem vzorcu  $\rho$  in  $E$  nista odvisna od pozicije, tako da v gornjem integralu ostane le nevtronski fluks in lahko zapišemo:

$$N = \phi(\vec{r}_0) \rho E V + \rho E \nabla\phi(\vec{r}_0) \cdot \oint_V (\vec{r} - \vec{r}_0) dV. \quad (5.35)$$

V vzorcu, ki je simetričen okoli točke  $\vec{r}_0$ , velja, da je vrednost desnega integrala 0; ostane le člen, ki je enak, kot bi bil, če bi bil nevtronski fluks homogen – enak v vseh točkah, z vrednostjo kot v točki  $\vec{r}_0$ .

Podobno poenostavitev je moč narediti, če je porazdelitev opazovanih nuklidov v vzorcu točkasto simetrična, tako da je  $\rho(\vec{r}) = \rho(-\vec{r})$ . Razen za tanke vzorce je to v praksi težko izvedljivo. Enak račun velja tudi za monitor. Ob predpostavki, da fluks dovolj dobro opišemo z linearnim krajevnim približkom, aktivacija homogenih ali centralno simetričnih vzorcev ter monitorjev meri nevtronski fluks v centralni točki. Fluks, ki smo ga izmerili na mestu monitorja, preračunamo na mesto vzorca, za kar potrebujemo vsaj dva monitorja.

V splošnem lahko rečemo, da morajo biti vzorci homogeni ali vsaj osno simetrični. Skupna aktivacija vzorca je v obeh primerih enaka. Za nehomogene, a simetrične vzorce je potrebna dodatna previdnost pri meritvi vzorca, saj je ena izmed predpostavk izračuna končnih rezultatov iz meritve homogen vzorec. Pod pogojem, da je vzorec majhnih dimenzij in da ga merimo daleč od detektorja, lahko tudi za osno simetrično aktivacijo vzorca približno rečemo, da je homogen. Za obravnavane testne vzorce sem v podpoglavju 4.1 preverila in dokazala zadovoljivo homogenost.

Kadar se med obsevanjem nevtronski fluks spreminja (in ob predpostavki, da  $f$  in  $\alpha$  ostajata konstantna), moramo  $S$  v osnovni enačbi  $k_0$ -metode NAA (3.29) nadomestiti z

$$S' = \int_0^{t_i} F(t) \lambda e^{\lambda(t-t_i)} dt, \quad (5.36)$$

kjer je  $F(t)$  časovno odvisen nevtronski fluks, normiran na ena ob poljubno izbranem času  $t_{\text{ref}}$  (De Corte 1987).

### 5.1.10 Popravki za nevtronsko lastno ščitenje $G_{\text{th}}$ in $G_e$

V enačbo (3.8) smo vpeljali popravke za nevtronsko lastno ščitenje, ki so v večini rutinskih analiz enaki 1 in oziroma blizu 1. Faktorje popravkov za nevtronsko lastno ščitenje ponavadi numerično izračunamo. Izračuni za faktor termičnega nevtronskega ščitenja so sorazmerno enostavni. Izračun faktorja za epitermično nevtronsko ščitenje je bolj zapleten zaradi visokih resonančnih presekov, ki so lastnost posameznih nuklidov ter možnih prekrivanj resonanc različnih nuklidov (Jaćimović 2003), čeprav v literaturi poročajo (Chilian et al. 2006b) o načinu za relativno preprosto in natančno določanje popravkov epitermičnega nevtronskega ščitenja. Hkrati poročajo tudi o nezanemarljivem faktorju nevtronskega lastnega ščitenja (okoli 1 %) za zlitino Al-Au, za katero je do sedaj veljalo, da so popravki lastnega ščitenja identično enaki 1, in ki se jo največkrat uporablja kot monitor fluksa pri  $k_0$ -metodi NAA. Neupoštevanje teh popravkov bi pomenilo dodatno negotovost  $k_0$ -metode NAA.

Za predstavo, kako negotovost določitve konkretnih vrednosti vpliva na negotovost končnega rezultata, izračunajmo faktorja širjenja negotovosti:

$$Z_{w_a}(G_{\text{th},i}) = -\frac{G_{\text{th},i}f}{G_{\text{th},i}f + G_{e,i}Q_{0,a}(\alpha)} \cong -\frac{f}{f + Q_{0,a}(\alpha)} \quad (5.37)$$

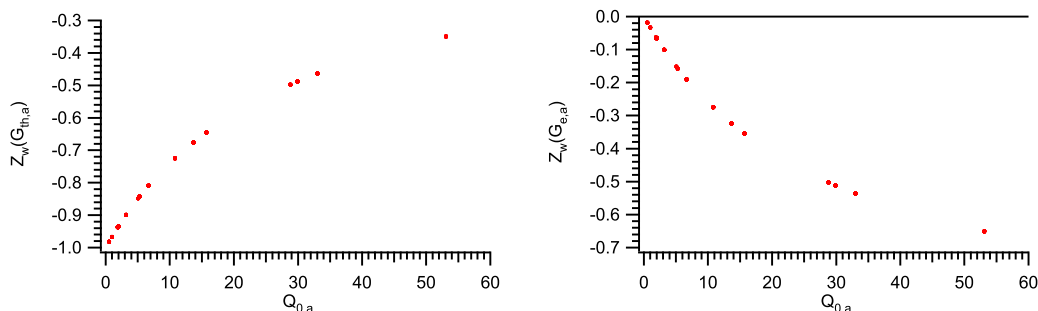
in

$$Z_{w_a}(G_{e,i}) = -\frac{G_{e,i}Q_{0,a}(\alpha)}{G_{\text{th},i}f + G_{e,i}Q_{0,a}(\alpha)} \cong -\frac{Q_{0,a}(\alpha)}{f + Q_{0,a}(\alpha)}, \quad (5.38)$$

saj je  $G_{e,i} \cong G_{\text{th},i} \cong 1$ . Tako imamo tri skrajne primere, za katere so faktorji širjenja negotovosti naslednji:

- $Q_0(\alpha) \ll f$ :  $Z_{w_a}(G_{th,i}) \cong -1$  in  $Z_{w_a}(G_{e,i}) \cong -\frac{1}{f} \rightarrow 0$ ,
- $Q_0(\alpha) \approx f$ :  $Z_{w_a}(G_{th,i}) \cong -\frac{1}{2}$  in  $Z_{w_a}(G_{e,i}) \cong -\frac{1}{2}$ ,
- $Q_0(\alpha) \gg f$ :  $Z_{w_a}(G_{th,i}) \cong -\frac{1}{Q_0(\alpha)} \rightarrow 0$  in  $Z_{w_a}(G_{e,i}) \cong -1$ ,

kar lahko vidimo tudi na sliki 5.14, ki prikazuje odvisnosti faktorja širjenja negotovosti za termično in epitermično nevtronsko samoščitenje za obravnavane testne vzorce. Faktor za termično samoščitenje je po absolutni vrednosti največji za elemente z majhnim faktorjem  $Q_0$  in pada z naraščajočim  $Q_0$ , absolutna vrednost faktorja za epitermično samoščitenje pa, nasprotno, z naraščajočim faktorjem  $Q_0$  narašča.



**Slika 5.14:** Odvisnosti faktorja širjenja negotovosti za termično (levo) in epitermično (desno) nevtronsko samoščitenje od parametra  $Q_0$ .

Za zmanjšanje skupne negotovosti moramo za elemente z majhnim  $Q_0$  natančno poznati faktor za termično samoščitenje, za elemente z velikim  $Q_0$  pa faktor za epitermično samoščitenje.

V našem primeru je največji faktor širjenja negotovosti za termično samoščitenje po absolutni vrednosti skoraj 1, za epitermično samoščitenje 0,7 za analit ter 0,6 oziroma 0,4 za monitor. Kljub temu samoščitenje ni vneslo negotovosti v rezultate, saj sem se mu z izbiro tankih in razredčenih vzorcev v celoti ognila. Vprašljiv je le popravek za nevtronsko lastno ščitenje za monitor (Chilian et al. 2006b), vendar zaenkrat še ni dovolj podatkov za dokončen odgovor na to vprašanje. Res pa je, da sem pri meritvah testnih materialov kot monitor uporabljala tanjšo folijo, kot so jo pri rutinskih analizah uporabljali doslej (0,1 mm debeline namesto 0,2 mm), kar pomeni dodatno zmanjšanje samoščitenja v monitorskem materialu.

### 5.1.11 Izkoristek detekcije $\varepsilon_p$

V enačbi (3.25) nastopata dva izkoristka detekcije, izkoristek detekcije za monitor in za analit, ob predpostavki, da sta monitorja merjena na isti oddaljenosti na istem detektorju in je njun izkoristek identičen. V nasprotnem primeru bi morali upoštevati izkoristek za vsak monitor. Faktor širjenja negotovosti je

$$Z_{w_a}(\varepsilon_p) = \mp 1, \quad (5.39)$$

kar pomeni, da se za primer, ko sta oba izkoristka med seboj neodvisna, negotovost izkoristka nezmanjšana razširi na rezultat meritve. Če za meritev monitorjev in vzorca uporabljamo različna detektorja, sta izkoristka popolnoma neodvisna in nekorelirana, zato je negotovost največja in absolutna vrednost faktorja širjenja negotovosti za posamezen izkoristek kar 1.

Izkoristek detekcije za monitorja in vzorec, ki ju merimo na istem detektorju, je koreliran. Kot je pokazal De Corte (De Corte 1987), je najbolje, da merimo monitor in vzorec na isti razdalji od detektorja, saj se tako negotovosti izkoristkov nekoliko izravnajo. Izkoristek je poleg detektorja in geometrije merjenja odvisen tudi od geometrije vzorca oziroma monitorja, energije izsevanih žarkov  $\gamma$  in njihove samoabsorpcije.

Predpostavimo torej, da merimo monitor in vzorec enake oblike in dimenzij na isti razdalji na istem detektorju kot pri naši meritvi testnih materialov. Izkoristek take meritve smo zapisali v (3.36), od koder dobimo za razmerje izkoristkov, kot ga potrebujemo pri izračunih masnega deleža analita v vzorcu pri  $k_0$ -metodi NAA:

$$\frac{(\varepsilon_{p,\text{geo}})_m}{(\varepsilon_{p,\text{geo}})_a} = \frac{(\varepsilon_{p,\text{ref}})_m}{(\varepsilon_{p,\text{ref}})_a} \frac{\bar{\Omega}_{\text{geo},m}}{\bar{\Omega}_{\text{geo},a}} \frac{\bar{\Omega}_{\text{ref},a}}{\bar{\Omega}_{\text{ref},m}}. \quad (5.40)$$

Vsak posamezni prostorski kot je odvisen od geometrije, absorpcije žarkov  $\gamma$  in odziva detektorja pri posamezni energiji. Prostorska kota med monitorjem in analitom enake oblike brez samoabsorpcije se razlikujeta samo zaradi različne energije monitorja in analita. Če sta energiji enaki, je vrednost razmerja referenčnih efektivnih prostorskih kotov enaka 1; za monitor in analit enake oblike in brez samoabsorpcije, merjena na isti oddaljenosti, je za enaki energiji tudi razmerje geometrijskih prostorskih kotov enako 1.

Referenčni izkoristek je krivulja, dobljena iz meritve referenčnih (skoraj točkastih) vzorcev z znano aktivnostjo in negotovostjo na določeni razdalji od detektorja. To razdaljo imenujemo referenčna razdalja in je ponavadi izbrana kot največja razdalja, ki jo uporabljamo pri rutinskih analizah. Vrednost referenčnega izkoristka za monitor je različna od vrednosti za analit, če se energiji obeh razlikujeta. Oba referenčna izkoristka odčitamo z iste krivulje, zato sta njuni vrednosti pozitivno korelirani: če krivulja lokalno ni točna, obe vrednosti hkrati bodisi podcenimo ali precenimo. Ker izkoristka delimo, je eden od odvodov v enačbi (2.3) oziroma faktorjev širjenja negotovosti  $Z$  v (2.4) negativen, kar ob pozitivnem koeficientu korelacije povzroči zmanjšanje skupne negotovosti. Če sta energiji enaki, sta vrednosti referenčnega izkoristka enaki in je negotovost razmerja obeh referenčnih izkoristkov identično enaka nič. Vrednosti, odčitani z različnih delov krivulj, sta manj korelirani in negotovost njunega razmerja je večja. Krivuljo referenčnega izkoristka običajno opišemo z več odsekoma zveznimi funkcijami, zato še bolj verjamemo, da se korelacije z energijsko razdaljo zmanjšajo. Za primer močno koreliranih izkoristkov je negotovost razmerja  $\frac{(\varepsilon_{p,\text{geo}})_m}{(\varepsilon_{p,\text{geo}})_a}$  odvisna od razlike med energijama monitorja in analita.

Ker moramo za izračun negotovosti poznati vse parametre umerjanja detektorja, kar analitiku ni vedno dosegljivo, in ker je velik del postopka numeričen, kar onemogoča analitičen zapis določanja izkoristka, sem postavila model, ki zadovoljivo opiše negotovost razmerja izkoristkov za primer monitorja in vzorca skorajda enakih oblik, merjenih na isti oddaljenosti od istega detektorja:

$$u \left( \frac{\varepsilon_{p,m}}{\varepsilon_{p,a}} \right) = \sqrt{u^2(\varepsilon_{p,m}) + u^2(\varepsilon_{p,a})} \left( 1 - e^{-\frac{|E_{\gamma,m} - E_{\gamma,a}|}{E_{\gamma,m}}} \right). \quad (5.41)$$

Za ta model velja, da sta monitor in vzorec z enako energijo popolnoma korelirana, kar velja samo za monitor in vzorec z enako geometrijo in samoabsorpcijo žarkov  $\gamma$ ; bolj ko smo energijsko oddaljeni od monitorja, manjša je njuna korelacija. Odvisnost tako dobljenega faktorja  $Z_{w_a}(\varepsilon_{p,a})$  od energije analita je predstavljena na sliki 5.15.

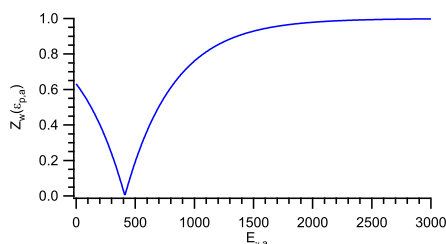
Za primer, ko gledamo razmerje dveh popolnoma nekoreliranih parametrov, lahko zapišemo njuno

skupno negotovost kot

$$u^2\left(\frac{\varepsilon_{p,m}}{\varepsilon_{p,a}}\right) = Z_{w_a}^2(\varepsilon_{p,m})u^2(\varepsilon_{p,m}) + Z_{w_a}^2(\varepsilon_{p,a})u^2(\varepsilon_{p,a}). \quad (5.42)$$

Zaradi lažje obravnave, enakovredne drugim nekoreliranim parametrom, izenačimo enačbi (5.41) in (5.42) in zapišimo v faktor širjenja negotovosti tudi korelacije:

$$Z_{w_a}(\varepsilon_{p,m}) = Z_{w_a}(\varepsilon_{p,a}) = 1 - e^{-\frac{|E_{\gamma,m} - E_{\gamma,a}|}{E_{\gamma,m}}}. \quad (5.43)$$



**Slika 5.15:** Model faktorja širjenja negotovosti  $Z_{w_a}(\varepsilon_{p,a})$  za upoštevanje koreliranosti  $\varepsilon_p$  med monitorjem in vzorcem v odvisnosti od energije žarkov  $\gamma$  analita v vzorcu. Faktor širjenja negotovosti je enak 0, če ima vzorec enako energijo kot monitor. To velja za popolnoma enako obliko monitorja in vzorca, ki sta merjena na isti oddaljenosti od detektorja.

Za realen primer, ko sta vzorec in monitor različne sestave, oblike in dimenzij ter ju merimo na različnih razdaljah od detektorja, je ta model prestrog in oba izkoristka premočno korelira. Ker se izkoristki računajo numerično in posamezni parametri izračuna analitiku ponavadi niso na voljo, se mora zateči k eksperimentalni oceni negotovosti in korelacije izkoristkov, kot je to narejeno v Jaćimović (2003). Ob pomanjkanju informacij je bolje, da izkoristke obravnavamo popolnoma nekorelirano in s tem negotovost nekoliko precenimo, saj ostanemo tako na varni strani.

Faktorja širjenja negotovosti izkoristka detekcije za monitor in vzorec zavzameta v našem primeru vrednosti od 0 za Au do skorajda 1 za posamezne energije  $^{72}\text{Ga}$  (2201,7 keV in 2491 keV). Na podlagi svojih izkušenj in izkušenj sodelavcev v laboratoriju (Jaćimović 2007) sem ocenila negotovost izkoristka detekcije na 2,5% za meritev tik nad detektorjem ter na 1,5% za vse ostale oddaljenosti od detektorja. Negotovost izkoristka detekcije je pogojena z negotovostjo točkastih virov, uporabljenih za določitev referenčne krivulje izkoristka  $\varepsilon_{p,\text{ref}}$ . Točnost pravilno določene krivulje  $\varepsilon_{p,\text{ref}}$  lahko ocenimo na 1–2% (De Corte 1987) na osrednjem energijskem intervalu med 100 keV in 2500 keV. Nekaj dodatne negotovosti prinese še numerična integracija po efektivnem prostorskem kotu. Negotovosti numeričnega procesa ne moremo analitično določiti, zato jo lahko samo ocenimo.

Skupni prispevek negotovosti izkoristka detekcije ( $\varepsilon_{p,m}/\varepsilon_{p,a}$ ) k skupni negotovosti je tako tudi do 80%, kar celo korelirano razmerje izkoristkov detekcije uvršča med največje vire negotovosti  $k_0$ -metode NAA.

## Samoabsorpcija

Samoabsorpcija je absorpcija žarkov  $\gamma$  v samem radioaktivnem viru. Odvisna je od energije žarkov  $\gamma$ , geometrije in sestave vzorca. Določimo jo numerično s programom KAYZERO/SOLCOI (KAYZERO 2003), zaradi česar njene negotovosti ne moremo določiti analitično, temveč le eksperimentalno. Pri okoljskih vzorcih, ki jih rutinsko analiziramo v našem laboratoriju, je samoabsorpcija največkrat zanemarljiva, pomembna postane pri vzorcih, ki vsebujejo elemente z velikim vrstnim številom, in pri meritvi nizkih energij žarkov  $\gamma$ . Kadar nam narava meritve omogoča, se je samoabsorpciji najbolje izogniti. Zanemarljiva je v tankih vzorcih oziroma v vzorcih, ki so prozorni za žarke  $\gamma$ . Testni vzorci so bili izjemno tanki, zato lahko samoabsorpcijo upravičeno zanemarimo.

### 5.1.12 Popravek za pojave pravih koincenc coi

V enačbi za izračun verjetnosti za koincidenčno seštevanje  $cs$  in za koincidenčne izgube  $cl$  so pomembni parametri izkoristek detekcije ( $\varepsilon_{p,geo} = \varepsilon_{p,ref} \frac{\bar{\Omega}_{geo}}{\bar{\Omega}_{ref}}$ ) in totalen izkoristek detekcije ( $\varepsilon_t = \frac{\varepsilon_p}{P/T}$ ) ter veliko parametrov razpadnih shem. Ker je  $N_p = \frac{N'_p}{coi}$  in je  $coi = (1 - cl)(1 + cs)$ , se negotovost teh parametrov pri prenosu v analitični rezultat zmanjša. Faktorja širjenja negotovosti s  $cl$  in  $cs$  na  $N_p$  sta:

$$Z_{N_p}(cl) = \frac{cl}{1 - cl} \quad (5.44)$$

in

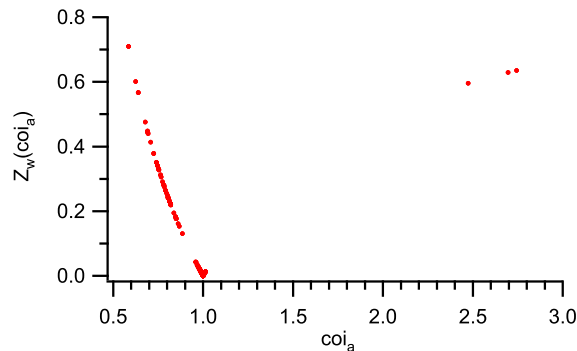
$$Z_{N_p}(cs) = \frac{cs}{1 + cs}. \quad (5.45)$$

Tako kot pri izkoristku detekcije sta tudi pri oceni popravkov za prave koincidence postopek in numerični izračun popravkov skrita očem analitika. Negotovost in faktor njenega širjenja moramo oceniti oziroma zanju postaviti model. Ravno tako kot za izkoristek sta tudi za pojave koincenc faktorja za vzorec in poljubni monitor v splošnem korelirana. Vendar ne smemo pozabiti, da so prave koincidence odvisne predvsem od jedrskih lastnosti opazovanega nuklida. Za radionuklide brez pravih koincenc, kakršen je  $^{198}\text{Au}$ , ki ga uporabljamo kot monitor, je  $coi = 1$ . V tem primeru v rezultat ne vnesemo nobene dodatne negotovosti. Tako tudi o korelaciji med popravkom za prave koincidence monitorja in vzorca ne moremo govoriti.

Za točen izračun faktorjev širjenja negotovosti bi morali natančno proučiti koincidenčne sheme za vsak radionuklid posebej. V prvem približku vzemimo, da k vsakemu nuklidu prispevajo bodisi samo koincidenčne izgube bodisi samo koincidenčno seštevanje. V tem primeru lahko zapišemo faktor širjenja negotovosti splošno:

$$Z_{w_a}(coi) = \frac{|coi - 1|}{coi} \quad (5.46)$$

in je zelo velik, če je koincidenčni popravek blizu nič. To bi pomenilo, da opazovani proces pri ustrezni energiji žarkov  $\gamma$  prispeva zelo majhen delež, vse ostalo prispevajo drugi procesi. Za nuklide brez pravih koincenc ( $coi = 1$ ) je faktor širjenja negotovosti 0, nad 1 pa zopet narašča, čeprav počasneje kot proti ničli, kar vidimo na sliki 5.16. Pri naših meritvah je bil najmanjši koincidenčni faktor  $coi = 0,58$  za  $^{187}\text{W}$  ( $E_\gamma = 479,6 \text{ keV}$ ), merjen na najbližji razdalji od detektorja CA5, in ustrezen faktor širjenja negotovosti 0,7 ter največji koincidenčni faktor  $coi = 2,74$  za  $^{75}\text{Se}$  ( $E_\gamma = 400,7 \text{ keV}$ ), merjen na najbližji razdalji od detektorja OR4, in ustrezen faktor širjenja negotovosti 0,6.



**Slika 5.16:** Odvisnost faktorja širjenja negotovosti za parameter  $coi$  v odvisnosti od vrednosti  $coi$ . Desni krak odvisnosti lahko zaradi pomanjkanja vrednosti  $coi$  v območju med 1 in 2,5 samo slutimo.

V svojem eksperimentu sem ocenila negotovost za popravke pravih koincidenč za elemente, katerih popravek je različen od nič, na 1,5 %, kot je priporočeno tudi v literaturi (De Corte 1987), oziroma na 2 % za meritve na najbližji razdalji od detektorja. Za vse elemente brez pojavov pravih koincidenč sta tako negotovost kot faktor širjenja negotovosti enaka 0.

Skupni prispevki k negotovosti za popravke pravih koincidenč so tako lahko tudi do 40 % skupne negotovosti rezultatov  $k_0$ -metode NAA.

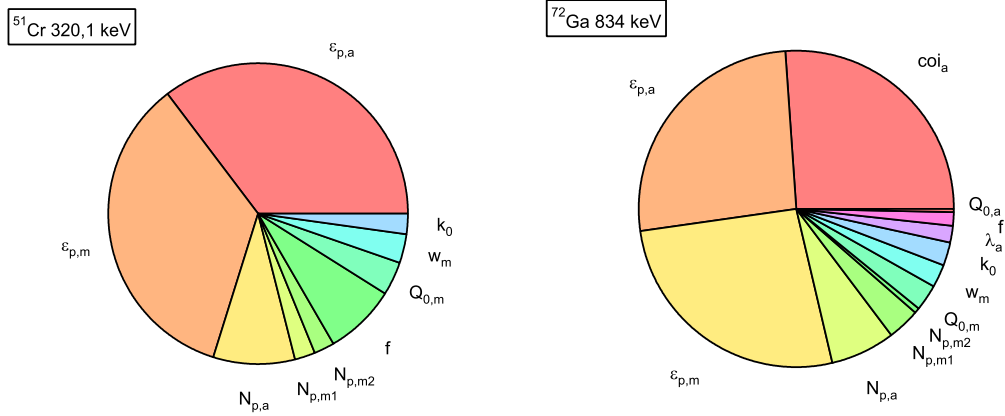
## 5.2 Primerjava različnih izračunov negotovosti $k_0$ -metode NAA

Za potrditev pravilnosti modelnega izračuna negotovosti z razvitim programom ter predvsem za potrditev pravilnosti vseh zapletenih izpeljav faktorjev širjenja negotovosti sem poleg svojega programa uporabila še dva neodvisna pristopa k izračunu negotovosti.

Prvi je numerični pristop z uporabo komercialnega programa MS Excel ali podobnega programa za delo z razpredelnicami. Ob predpostavki, da poznamo analitični model, lahko z numeričnim spreminjanjem vsakega parametra posebej določimo prispevek vsakega parametra k skupni negotovosti. Pristop je razvil Kragten (1994). Model je numeričen in zaradi tega ne vedno popolnoma eksakten, zato lahko pri zapletenejših izrazih prinese tudi do nekajodstotna odstopanja.

Drugi je komercialni program GUM Workbench (GUM-PC 1999), ki prispevke k skupni negotovosti izračuna po predhodnem izračunu ustreznih parcialnih odvodov in občutljivostnih koeficientov. V program vpišemo analitični model ter vrednosti in negotovosti parametrov, ponuja pa še vrsto drugih možnosti, kot so upoštevanje posameznih oblik porazdelitev, način pridobivanja posameznih podatkov (literatura, meritve), izračun vmesnih rezultatov in posameznih korelacij.

Za potrditev sem uporabila dva konkretna primera meritve testnih vzorcev z dodanima standardnima raztopinama kroma in galija. Iste podatke sem vnesla v vse tri programe ter pregledala in primerjala dobljene rezultate. Slika 5.17 prikazuje deleže prispevkov posameznih parametrov k skupni negotovosti rezultata  $k_0$ -metode NAA, izračunane s programom ERON za konkreten primer. Testni vzorec s Cr je bil obsevan 18 ur. Na detektorju OR2 najbližje detektorju sem ga 97 ur po koncu obsevanja merila 51 minut.



**Slika 5.17:** S programom ERON izračunani deleži posameznih prispevkov k skupni negotovosti rezultata, dobljenega s  $k_0$ -metodo NAA, za primer testnega materiala z dodano standardno raztopino Cr (levo) oziroma Ga (desno).

Testni vzorec z dodanim Ga je bil obsevan 18 ur in 84 ur po obsevanju merjen 190 minut na detektorju CA5 najbližje detektorju. Skupna negotovost vzorca z dodanim Cr je bila 3,4 %, negotovost testnega vzorca z dodatkom Ga pa 3,9 %. Pri izračunu negotovosti nisem upoštevala modela za negotovost izkoristkov detekcije (razdelek 5.1.11) ter modela za popravke za pojave pravih koincidenč (razdelek 5.1.12), saj ju ne moremo analitično vgraditi v tabelarični izračun ali v program GUM. Pri obeh se namreč faktorji širjenja negotovosti določajo numerično iz osnovne enačbe za izračun rezultata, faktorje širjenja negotovosti pa sem določila izkustveno.

### 5.2.1 Tabelarični izračun po Kragtenu

Odvode, ki nastopajo v splošnem izrazu za skupno negotovost v enačbi (2.3), lahko določimo tudi numerično. Približno lahko parcialni odvod v točki  $X_i$  nadomestimo s končnimi diferencami v okolici te točke:

$$\frac{\partial f}{\partial x_i}(X_i) \approx \frac{\Delta f}{\Delta x_i}(X_i) = \frac{f(X_i + \Delta x_i) - f(X_i)}{\Delta x_i}. \quad (5.47)$$

Manjši kot je  $\Delta x_i$ , bolj je vrednost podobna pravi vrednosti parcialnega odvoda. V praksi smemo vzeti tako velik  $\Delta x_i$ , da je funkcija na celotnem intervalu približno linearna. Če to velja za interval velikosti negotovosti, lahko izračun poenostavimo. Pri  $\Delta x_i \rightarrow u_{ab,i}$  gre produkt  $\frac{\partial f}{\partial x_i} u_{ab,i}$  proti  $\Delta f_i = f(X_i + u_{ab,i}) - f(X_i)$ . Ocena za skupno negotovost je tako

$$u_{ab,c}^2 = \sum_i (\Delta f_i)^2, \quad (5.48)$$

delež negotovosti posamezne spremenljivke v skupni negotovosti pa

$$\text{delež}_i = \frac{(\Delta f_i)^2}{\sum_i (\Delta f_i)^2}. \quad (5.49)$$

Tak pristop računanja je uporabil Kragten (1994) za tabelarni izračun ocene negotovosti in deleža posamezne negotovosti z računalniškim orodjem, ki zna delati z razpredelnicami, na primer OpenOffice Calc, MS Excel ali Google Spreadsheet.

V prvi stolpec tabele vpišemo vrednosti vseh spremenljivk, ki jih uporabljamo v izračunu. Sledi stolpec absolutnih negotovosti za te spremenljivke. Nato prepisemo vse vrednosti za spremenljivke, kot smo jih imeli v prvem stolpcu, le prvo spremenljivko spremenimo za vrednost njene negotovosti. V naslednjem stolpcu spremenimo drugo spremenljivko, v tretjem tretjo. Ostale spremenljivke ostanejo nespremenjene. Tako dobimo matriko, v kateri so vsi diagonalni elementi povečani za ustrezno negotovost, kot je prikazano v tabeli 5.2. Pod stolpci z vrednostmi izračunamo vrednost sestavljene funkcije, za katero nas

**Tabela 5.2:** Tabela ponazoritve izračuna skupne negotovosti po Kragtenu.  $X_i$  so spremenljivke, za katere poznamo negotovost ( $\Delta X_i$ );  $f$  je rezultat, ki ga računamo. Indeks  $i$  teče po vseh parametrih razen po tistem, ki je eksplicitno zapisan v enačbi.

$X_1$	$\Delta X_1$	$X_1 + \Delta X_1$	$X_1$	$X_1$	$X_1$
$X_2$	$\Delta X_2$	$X_2$	$X_2 + \Delta X_2$	$X_2$	$X_2$
$X_3$	$\Delta X_3$	$X_3$	$X_3$	$X_3 + \Delta X_3$	$X_3$
$X_4$	$\Delta X_4$	$X_4$	$X_4$	$X_4$	$X_4 + \Delta X_4$
$f(X_i)$		$f(X_1 + \Delta X_1, X_i)$	$f(X_2 + \Delta X_2, X_i)$	$f(X_i, X_3 + \Delta X_3)$	$f(X_i, X_4 + \Delta X_4)$
		$\Delta f_1$	$\Delta f_2$	$\Delta f_3$	$\Delta f_4$

zanima skupna negotovost. Enako izračunamo sestavljeno funkcijo tudi pod stolpci matrike, vendar se te vrednosti sestavljene funkcije za malenkost razlikujejo od funkcije pod prvim stolpcem, saj je ena izmed funkcijskih vrednosti vhodnih parametrov spremenjena za svojo negotovost. V naslednji vrstici od nekoliko spremenjenih funkcijskih vrednosti odštejemo osnovno, nespremenjeno vrednost funkcije  $f$ . Tako dobimo odstopanje spremenjene funkcijske vrednosti zaradi spremenjenega vhodnega parametra. Kvadrat skupne negotovosti končnega rezultata je kar enak vsoti kvadratov vseh odstopanj spremenjenih funkcijskih vrednosti od nespremenjene vrednosti funkcije  $f$ . Razmerje med kvadratom razlike spremenjene funkcijske vrednosti od nespremenjene funkcijske vrednosti in vsoto kvadratov vseh razlik spremenjenih funkcijskih vrednosti imenujemo delež ali indeks, ki nam pove, kolikšen delež skupne negotovosti prispeva parameter, za katerega smo delež izračunali. Vsota vseh deležev je 1 oziroma 100%. Na sliki 5.18 je posnet del tabele za konkreten izračun negotovosti meritve testnega materiala po Kragtenovi metodi. Ker je Kragtenova metoda numerična in neeksaktna, se z njo dobljeni rezultati lahko od analitično dobljenih številčk razlikujejo, vendar ostajajo približne vrednosti enake.

### 5.2.2 Izračun s programom GUM

Program GUM Workbench Pro (GUM-PC 1999) ponuja možnost za izračun kombinirane negotovosti za postopek, opisan z analitično enačbo, ki jo vpišemo v program. V program moramo vpisati še obliko porazdelitve za posamezne vrednosti, negotovosti, predvsem pa konkretne vrednosti parametrov za vsak posamezen primer. Vnosna maska in izhodna tabela programa sta prikazani na sliki 5.19.

## 5 REZULTATI IN RAZPRAVA

	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O
1														
2			value	s [%]	s	f	$\alpha$	tirr	EO	Ecd	$\epsilon$	COI	k0	Q0
24	m	0.02132	0.066662%	1.42102E-05		0.021	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021
25	id [s]	1929212	0.003110%	60		1929212	1929212	1929212	1929212	1929212	1929212	1929212	1929212	1929212
26	lm [s]	139.5	0.071685%	0.1		139.5	139.5	139.5	139.5	139.5	139.5	139.5	139.5	139.5
27	DT	0.019498208	0.100000%	1.94982E-05		0.0195	0.0195	0.0195	0.0195	0.0195	0.0195	0.0195	0.0195	0.0195
28	k	12	0.100000%	0.012		12	12	12	12	12	12	12	12	12
29	Np	41637	0.989111%	416		41637	41637	41637	41637	41637	41637	41637	41637	41637
30	m	1	0.000000%	0		1	1	1	1	1	1	1	1	1
31	id [s]	349338	0.017175%	60		349338	349338	349338	349338	349338	349338	349338	349338	349338
32	lm [s]	3059.4	0.003269%	0.1		3059.4	3059.4	3059.4	3059.4	3059.4	3059.4	3059.4	3059.4	3059.4
33	DT	0.001366281	0.100000%	1.36628E-06		0.0013663	0.0013663	0.0013663	0.0013663	0.0013663	0.0013663	0.0013663	0.0013663	0.0013663
34	x	9	0.100000%	0.009		9	9	9	9	9	9	9	9	9
35	$\epsilon$	0.08596	2.000000%	0.0017192		0.08596	0.08596	0.08596	0.08596	0.08596	0.08596	0.08596	0.08596	0.08596
36	COI	1	0.000000%	0		1	1	1	1	1	1	1	1	1
37	k0	0.00262	0.500000%	0.0000131		0.00262	0.00262	0.00262	0.00262	0.00262	0.00262	0.00262	0.00262	0.00262
38	Q0	0.53	2.400000%	0.01272		0.53	0.53	0.53	0.53	0.53	0.53	0.53	0.53	0.53
39	Er	7530	11.000000%	828.3		7530	7530	7530	7530	7530	7530	7530	7530	7530
40	Gth	1	0.000000%	0		1	1	1	1	1	1	1	1	1
41	Ge	1	0.000000%	0		1	1	1	1	1	1	1	1	1
42	$\lambda$ [s <sup>-1</sup> ]	2.8962E-07	0.010000%	2.8962E-11		2.90E-07	2.90E-07	2.90E-07	2.90E-07	2.90E-07	2.90E-07	2.90E-07	2.90E-07	2.90E-07
43	wH2O	0.000	0.000000%	0.0000		0	0	0	0	0	0	0	0	0
44														
45						f	$\alpha$	tirr	EO	Ecd	$\epsilon_m$	COIm	k0m	Q0m
46	w <sub>s</sub> :	12.1767	3.35%	0.407	function	1.21E+01	1.22E+01	1.22E+01	1.22E+01	1.22E+01	1.24E+01	1.22E+01	1.22E+01	1.23E+01
47		12.1767	(k=1)		diff	0.1114	0.0031	0.0005	0.0000	0.0000	-0.2435	0.0000	0.0000	-0.077
48					sum(diff^2)	0.1680								
49														
50					index	7.47%	0.01%	0.00%	0.00%	0.00%	35.72%	0.00%	0.00%	3.64%
51					sum(index)	100.00%								

Slika 5.18: Posnetek izračuna negotovosti po Kragtenovi metodi.

**GUM Workbench Pro - T072-OR2T.smu**

Equation:

$$w = Np / (D \cdot Ctm \cdot (1 - DT) \cdot m \cdot (1 - wH2O) \cdot k0 \cdot COI \cdot S \cdot e \cdot (Gth \cdot f + Ge \cdot Q0)) / Fc \cdot 10^6$$

$$Fc = 1 / (k0m \cdot COIm \cdot \epsilon_m \cdot wAu \cdot Sm \cdot (Gthm \cdot f + Gem \cdot Q0m)) \cdot ((1 - \beta) \cdot Np1 / (D1 \cdot Ctm1 \cdot (1 - DT1) \cdot Q0m - 2 \cdot \sqrt{qr} \cdot (EO / Ecd) / (2 \cdot \alpha + 1) / Ecd + \alpha \cdot (Q0m - 2 \cdot \sqrt{qr} \cdot (EO / Ecd)) \cdot Em \cdot (-\alpha))$$

$$Q0 = 2 \cdot \sqrt{qr} \cdot (EO / Ecd) / (2 \cdot \alpha + 1) / Ecd + \alpha \cdot (Q0 - 2 \cdot \sqrt{qr} \cdot (EO / Ecd)) \cdot Era \cdot (-\alpha)$$

$$EO = k \cdot B \cdot T0$$

$$\beta = (x - x1) / (x2 - x1)$$

$$S = 1 - \exp(-\lambda a \cdot ti)$$

$$D = \exp(-\lambda a \cdot td)$$

$$Ctm = (1 - \exp(-\lambda a \cdot tm)) / \lambda a$$

$$Sm = 1 - \exp(-\lambda m \cdot ti)$$

Quantity | Unit | Definition

Quantity	Unit	Definition
f		subcadmium (thermal)-to-epithermal neutron flux ratios (=FIs/FEs)
$\alpha$		parameter used to describe real epithermal neutron flux distribution, assumed to be
Ge		epithermal self shielding factor
Gth		thermal self shielding factor
Gem		epithermal self shielding factor for monitor
Gthm		thermal self shielding factor for monitor
k0		k0 factor for analyte versus Au
k0m		k0 factor for monitor versus Au, k0=1 for monitor being Au
kB	eV/K	Boltzmann constant
wH2O		water content in the sample = 1 - w(dry) = 1 - mdry / (ndry + mH2O)
m	g	mass of the sample
wAu		composition of the monitor (0.1% Au in Al)
m1	g	mass of the monitor 1 (not of the Au in the monitor)
m2	g	mass of the monitor 2 (not of the Au in the monitor)

**GUM Workbench Pro - T072-OR2T.smu**

Expanded Uncertainty Budget:

Quantity	Value	Standard Uncertainty	Sensitivity Coefficient	Index
f	28.630	0.600	-0.14	7.8
$\alpha$	-1.90E-3	0.440E-3	-6.8	0.6
Ge	1.0000000000	0.0000000000	-0.22	0.0
Gth	1.0000000000	0.0000000000	-12	0.0
Gem	1.0000000000	0.0000000000	4.3	0.0
Gthm	1.0000000000	0.0000000000	7.9	0.0
k0	2.6200E-3	0.0131E-3	-4600	2.2
k0m	1.0000000000	0.0000000000	12	0.0
kB	86.173430E-3 eV/K	0.000050E-3 eV/K	8.4	0.0
wH2O	0.0	1.00E-5	12	0.0
m	1.0000000000 g	0.0000000000 g	-12	0.0
wAu	1.000000E-3	0.00400E-3	12000	3.1
m1	0.0214900 g	0.0000143 g	280	0.0
m2	0.0213200 g	0.0000143 g	290	0.0
Np	41637	416	290E3	3.7
Np1	47137	471	-130E3	2.2
Np2	49939	499	-120E3	2.2
Q0	0.5300	0.0127	-0.42	0.0
Q0m	15.700	0.283	0.28	3.6
T0	283.15K			
w	12.1767ug/g	0.411ug/g		

Slika 5.19: Vnosna maska (levo) in izhodna tabela (desno) programa GUM Workbench Pro (GUM-PC 1999). Program omogoča izračun prispevkov k skupni negotovosti in skupne negotovosti za izračun, katerega model ter vrednosti in negotovosti za posamezne spremenljivke vpišemo neposredno v vnosno masko. V izhodni tabeli so zbrane vse veličine in negotovosti za posamezne spremenljivke vpišemo neposredno v vnosno masko. V izhodni tabeli so zbrane vse veličine in negotovosti za posamezne spremenljivke vpišemo neposredno v vnosno masko. V izhodni tabeli so zbrane vse veličine in negotovosti za posamezne spremenljivke vpišemo neposredno v vnosno masko.

Program med drugim omogoča izračun končnega rezultata z negotovostjo, prispevkov posameznih parametrov k skupni negotovosti, delnih rezultatov ter občutljivostnih koeficientov, kot so definirani v podpoglavju 2.2 in ki so tesno povezani s faktorjem širjenja negotovosti. Občutljivostni koeficient v programu je po definiciji postavljen na nič, če je negotovost opazovanega parametra identično enaka nič. Če sem želela izvedeti občutljivostni koeficient za parametre, kjer je negotovost enaka nič, sem morala v programu navidezno postaviti negotovost, različno od nič, kar pomeni, da sem morala izbrati tako majhno negotovost, da ni prinesla znatnega prispevka v rezultat. Odločila sem se za relativno negotovost  $10^{-9}$ , ki je dovolj majhna, da lahko brez pomislekov trdimo, da je enaka nič, po drugi strani pa ni premajhna, saj program izpiše vrednost parametra na toliko decimalnk, kot jih določa njegova negotovost. Z manjšanjem negotovosti torej povečujemo število izpisanih decimalnih mest, s čimer zmanjšujemo preglednost tabele. Program ne omogoča izračuna faktorjev širjenja negotovosti; njihova povezava z občutljivostnimi koeficienti  $c_i$  je opisana v podpoglavju 2.2. Izračun faktorjev širjenja negotovosti iz občutljivostnih koeficientov je preprost, saj program GUM Workbench Pro poleg končne negotovosti vrne tudi končni rezultat (v našem primeru je bil to masni delež  $w_a$ ) in vrednosti posameznih parametrov, kar potrebujemo za ročni izračun faktorjev širjenja negotovosti  $Z_i = \frac{x_i}{w_a} c_i$ . Vendar moramo vedeti, da program zaokroži tako občutljivostne koeficiente kot tudi končni rezultat, zato lahko pride na zadnjih decimalnih mestih do odstopanj.

### 5.2.3 Izračun s programom ERON

V domačem laboratoriju razvit in napisan program za računanje negotovosti  $k_0$ -metode NAA in posameznih prispevkov h končni negotovosti sem opisala v razdelku 4.7.1. Tabela 5.3 prikazuje faktorje širjenja negotovosti ter deleže, ki jih posamezni parametri prinesejo k skupni negotovosti analitičnega rezultata  $k_0$ -metode NAA. V tabeli so zbrani samo rezultati za parametre, katerih negotovost prinese k skupni negotovosti več kot 0,1%.

### 5.2.4 Rezultati primerjave

Primerjava v tabeli 5.3 pokaže, da se izračuni z vsemi tremi programi ujema na nekaj odstotkov natančno, kar potrjuje pravilnost izračunov v vseh treh programih v okviru natančnosti, ki jo ponujajo oziroma zagotavljajo.

Največja odstopanja so mogoča pri tabelaričnem izračunu po Kragtenu, saj ta temelji na numeričnih približkih oziroma nadomesti vrednosti parcialnih odvodov z vrednostmi diferenc. Na podlagi dobljenih rezultatov sklepam, da tudi program GUM odvodov ne računa analitično, temveč numerično, zaradi česar lahko pride do manjših odstopanj v številskih vrednostih rezultatov. Pri vseh treh programih pa obstaja večna problematika zaokroževanja rezultatov, ki pri tabelaričnem izračunu in ERON-u ne bi smela pripeljati do znatnih razlik niti ne pri programu GUM pri računanju rezultatov. Pri programu GUM so lahko vprašljivi le rezultati, ki jih izračunamo naknadno, iz izhodnih podatkov programa, saj so le-ti zaokroženi glede na negotovost, kar lahko vnese dodatni pogrešek v naknadno izračunane rezultate. Primer so faktorji širjenja negotovosti, ki sem jih izračunala iz občutljivostnih koeficientov, in končne vrednosti za masni delež analita v vzorcu, kot ga izračuna program GUM. Iz tabele 5.3 lahko vidimo, da se iz rezultata programa GUM izračunani faktorji širjenja negotovosti, ki bi po definiciji morali biti 1 (na primer za  $N_p$  in  $\varepsilon_p$ ), na drugem decimalnem mestu razlikujejo od 1.

**Tabela 5.3:** Primerjava deležev, ki jih posamezni parametri prinesejo k skupni negotovosti meritve s  $k_0$ -metodo NAA, in faktorjev širjenja negotovosti  $Z$  za konkreten primer. S tabelaričnim načinom po Kragtenu faktorjev širjenja negotovosti ne morem izračunati.

T072-OR2 0 cm $^{51}\text{Cr}$		$\varepsilon_a$	$\varepsilon_m$	$N_{p,a}$	$f$	$Q_{0,m}$	$w_m$	$N_{p,m2}$	$k_0$	$N_{p,m1}$	ostali
ERON	Delež [%]	35,07	35,07	8,75	7,74	3,57	3,14	2,21	2,19	2,17	0,09
Kragten	Delež [%]	35,72	34,34	8,91	7,47	3,64	3,19	2,23	2,21	2,19	0,10
GUM	Delež [%]	35,1	35,1	8,7	7,8	3,6	3,1	2,2	2,2	2,2	0,0
ERON	Z	-1	1	1	-0,34	0,35	1	-0,50	-1	-0,50	
GUM	Z	-0,99	0,99	0,99	-0,33	0,36	0,99	-0,49	-0,99	-0,50	

T079-CA5 0 cm $^{72}\text{Ga}$		$\text{col}_a$	$\varepsilon_a$	$\varepsilon_m$	$N_{p,a}$	$N_{p,m1}$	$Q_{0,m}$	$k_0$	$w_m$	$\lambda_a$	$f$	$N_{p,m2}$	$Q_{0,a}$	ostali
ERON	Delež [%]	26,24	26,24	26,24	6,56	3,32	2,67	2,36	2,35	1,67	1,38	0,55	0,34	0,08
Kragten	Delež [%]	25,78	25,78	26,82	6,70	3,34	2,73	2,39	2,40	1,71	1,36	0,56	0,35	0,08
GUM	Delež [%]	26,3	26,3	26,2	6,6	3,3	2,7	2,4	2,3	1,7	1,4	0,5	0,3	0,0
ERON	Z	-1	-1	1	1	-0,71	0,35	-1	1	3,60	-0,16	-0,29	-0,19	
GUM	Z	-1,01	-1,01	0,97	0,97	0,70	0,36	-1,01	1,01	3,55	-0,16	-0,29	-0,19	

## 5.3 Izračun neizogibne negotovosti in negotovosti fluksa za različne reaktorje

### 5.3.1 Reaktor TRIGA Mark II na IJS

Za reaktor TRIGA Mark II na Institutu Jožef Stefan (za konkretne pogoje obsevanja, stran 28) je v večini primerov (45 od 67 obravnavanih) v neizogibni negotovosti prevladujoča negotovost faktorja  $k_0$  (Bučar in Smodiš 2006). K negotovosti določanja posameznih radionuklidov v vzorcu prispeva negotovost faktorja  $k_0$  od 0,3 % za  $^{97m}\text{Nb}$  in  $^{109m}\text{Pb}$  do 2 % za  $^{180m}\text{Hf}$ ,  $^{125m}\text{Sn}$  in  $^{108}\text{Ag}$ . V ostalih primerih (25) prevladuje negotovost faktorja  $Q_0$ , ki prispeva od 0,03 % za  $^{59}\text{Fe}$  in  $^{51}\text{Cr}$  pa tja do 2 % za  $^{125m}\text{Sn}$  in  $^{111m}\text{Pd}$ . Izstopa le  $^{99}\text{Mo}$  oziroma  $^{99m}\text{Tc}$  s 4 %. Prispevek  $\bar{E}_r$  k negotovosti je minimalen, največji je pri  $^{99}\text{Mo}$  oziroma  $^{99m}\text{Tc}$ , kjer je 0,01 %.

Razpon neizogibne negotovosti je od 0,5 % za  $^{59}\text{Fe}$  in  $^{51}\text{Cr}$  do 2,8 % za  $^{125m}\text{Sn}$ , izjemi sta le  $^{99}\text{Mo}$  in  $^{99m}\text{Tc}$  s 4 %. Večina vrednosti je okoli 2 % in manj. Vendar moramo za vse praktične primere, v katerih poleg vzorca merimo tudi monitor fluksa, neizogibni negotovosti prišteti še neizogibno negotovost monitorja fluksa, saj se ji – ravno tako kot negotovosti analita – ne moremo izogniti. Neizogibno negotovost za  $^{198}\text{Au}$  lahko za obsevalne pogoje v našem reaktorju preberemo iz tabele 5.4, in je 0,64 %, kar je za marsikateri opazovani radionuklid znaten delež skupne negotovosti.

Parametre  $k_0$ ,  $Q_0$  in  $\bar{E}_r$  sem vzela iz podatkovne baze IUPAC (Kolotov in De Corte 2004). Upoštevala sem samo tiste energije žarkov  $\gamma$ , ki imajo določeno negotovost za faktorje  $k_0$ . V tabeli 5.4 so predstavljeni tisti izotopi, ki imajo priporočene vrednosti faktorjev  $k_0$ , kot tudi popoln nabor ostalih pomembnih parametrov in njihovih negotovosti. Zaradi enostavnosti sem največkrat obravnavala le največjo vrednost  $k_0$  za vsak radionuklid, torej najintenzivnejšo črto v spektru žarkov  $\gamma$ . Negotovost posameznih parametrov je v bazi podatkov IUPAC (Kolotov in De Corte 2003 & 2004) podana kot standardna negotovost in jo kot tako neposredno prenesemo v naše nadaljnje izračune.

**Tabela 5.4:** Prispevki k negotovosti [v %] za nuklide, obsevane v reaktorju TRIGA Mark II na IJS, ki imajo v bazi podatkov IUPAC popolne podatke za jedrske parametre, vključno z negotovostmi. V drugem do šestem stolpcu so zbrani prispevki k negotovosti, kot jih prinesejo posamezni parametri. V sedmem stolpcu so v neizogibno negotovost po kvadratih kombinirani prispevki prvih treh parametrov, v osmem prispevki parametrov fluksa iz petega in šestega stolpca, v zadnjem pa sta po kvadratih seštet prispevek neizogibne negotovosti in negotovosti fluksa.

nuklid	$Zu(Q_0)$	$Zu(k_0)$	$Zu(\bar{E}_r)$	$Zu(f)$	$Zu(\alpha)$	$u_{\text{neiz}}$	$u_{\text{fluks}}$	$u_{\text{f,neiz}}$
$^{108}\text{Ag}$	0,37	1,90	0,000	0,73	0,01	1,94	0,73	2,07
$^{110m}\text{Ag}$	1,55	0,70	0,000	0,04	0,00	1,70	0,04	1,70
$^{198}\text{Au}$	0,64	0,00	0,003	0,00	0,00	0,64	0,00	0,64
$^{199}\text{Au}$	0,67	1,40	0,001	0,05	0,05	1,55	0,07	1,55
$^{82}\text{Br}$	1,25	0,80	0,004	0,14	0,06	1,49	0,15	1,49
$^{60}\text{Co}$	0,18	0,40	0,000	0,81	0,01	0,44	0,81	0,92
$^{51}\text{Cr}$	0,04	0,50	0,000	0,94	0,02	0,50	0,94	1,07
$^{134m}\text{Cs}$	0,88	1,70	0,003	0,17	0,00	1,91	0,17	1,92

Tabela 5.4: (nadaljevanje)

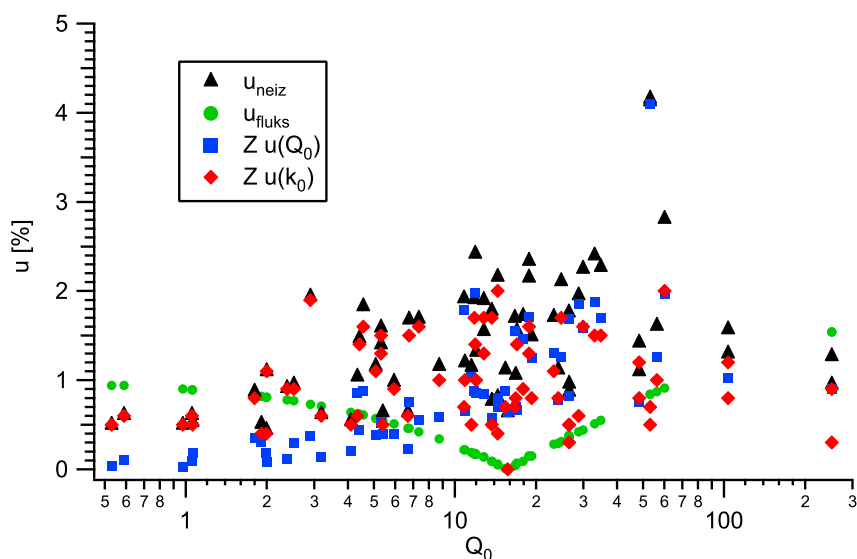
nuklid	$Zu(Q_0)$	$Zu(k_0)$	$Zu(\bar{E}_r)$	$Zu(f)$	$Zu(\alpha)$	$u_{neiz}$	$u_{fluks}$	$u_{f,neiz}$
<sup>66</sup> Cu	0,18	0,50	0,000	0,89	0,02	0,53	0,89	1,04
<sup>171</sup> Er	0,44	1,40	0,000	0,62	0,00	1,47	0,62	1,59
<sup>59</sup> Fe	0,03	0,50	0,000	0,90	0,02	0,50	0,90	1,03
<sup>72</sup> Ga	0,23	0,60	0,002	0,46	0,01	0,64	0,46	0,79
<sup>159</sup> Gd	1,59	1,60	0,004	0,44	0,06	2,25	0,44	2,30
<sup>75m</sup> Ge	0,12	0,90	0,001	0,78	0,00	0,91	0,78	1,20
<sup>77m</sup> Ge	0,59	1,00	0,001	0,33	0,04	1,16	0,34	1,21
<sup>180m</sup> Hf	0,80	2,00	0,004	0,05	0,01	2,16	0,06	2,16
<sup>181</sup> Hf	0,29	0,90	0,000	0,77	0,01	0,95	0,77	1,22
<sup>166</sup> Ho	0,66	1,00	0,001	0,22	0,00	1,20	0,22	1,22
<sup>128</sup> I	1,26	1,70	0,002	0,31	0,06	2,11	0,31	2,14
<sup>131</sup> I	0,35	0,80	0,000	0,83	0,01	0,87	0,83	1,20
<sup>113m</sup> In	0,76	0,80	0,002	0,77	0,10	1,10	0,78	1,35
<sup>114m</sup> In	0,78	0,80	0,007	0,29	0,01	1,12	0,29	1,15
<sup>116m</sup> In	0,70	0,80	0,001	0,04	0,02	1,06	0,05	1,07
<sup>194</sup> Ir	0,86	1,00	0,003	0,17	0,02	1,32	0,17	1,33
<sup>176m</sup> Lu	1,70	1,50	0,003	0,55	0,04	2,27	0,55	2,33
<sup>56</sup> Mn	0,09	0,60	0,000	0,89	0,02	0,61	0,89	1,08
<sup>101</sup> Mo	1,71	1,60	0,006	0,12	0,09	2,34	0,15	2,35
<sup>99</sup> Mo	4,10	0,70	0,014	0,83	0,13	4,16	0,84	4,25
<sup>24</sup> Na	0,10	0,60	0,000	0,94	0,02	0,61	0,94	1,12
<sup>94m</sup> Nb	0,55	1,60	0,002	0,42	0,03	1,69	0,42	1,74
<sup>95</sup> Nb	0,52	1,50	0,001	0,55	0,03	1,59	0,55	1,68
<sup>97</sup> Nb	0,90	0,90	0,002	1,52	0,20	1,27	1,54	1,99
<sup>97m</sup> Nb	0,90	0,30	0,002	1,52	0,20	0,95	1,54	1,80
<sup>147</sup> Nd	0,08	1,10	0,000	0,81	0,01	1,10	0,81	1,37
<sup>239</sup> Np	1,02	0,80	0,001	1,20	0,07	1,30	1,20	1,77
<sup>233</sup> Pa	1,03	0,50	0,000	0,19	0,02	1,15	0,19	1,16
<sup>109</sup> Pd	0,82	0,50	0,003	0,36	0,05	0,96	0,36	1,03
<sup>109m</sup> Pd	0,82	0,30	0,003	0,36	0,05	0,87	0,36	0,95
<sup>111m</sup> Pd	1,98	1,40	0,003	0,17	0,06	2,42	0,18	2,43
<sup>149</sup> Pm	0,38	1,10	0,001	0,57	0,01	1,16	0,57	1,30
<sup>88</sup> Rb	1,31	1,10	0,001	0,27	0,09	1,71	0,28	1,73
<sup>186</sup> Re	0,88	0,70	0,002	0,01	0,01	1,12	0,01	1,12
<sup>188</sup> Re	0,85	0,60	0,001	0,62	0,01	1,04	0,62	1,21
<sup>188m</sup> Re	0,88	1,60	0,001	0,61	0,01	1,83	0,61	1,93
<sup>104</sup> Rh	0,76	1,50	0,000	0,46	0,02	1,68	0,46	1,74
<sup>105m</sup> Rh	0,84	1,30	0,003	0,12	0,06	1,55	0,14	1,55
<sup>105</sup> Ru	0,84	1,70	0,003	0,12	0,06	1,90	0,14	1,90
<sup>97</sup> Ru	1,69	0,50	0,008	0,36	0,11	1,76	0,38	1,80

Tabela 5.4: (nadaljevanje)

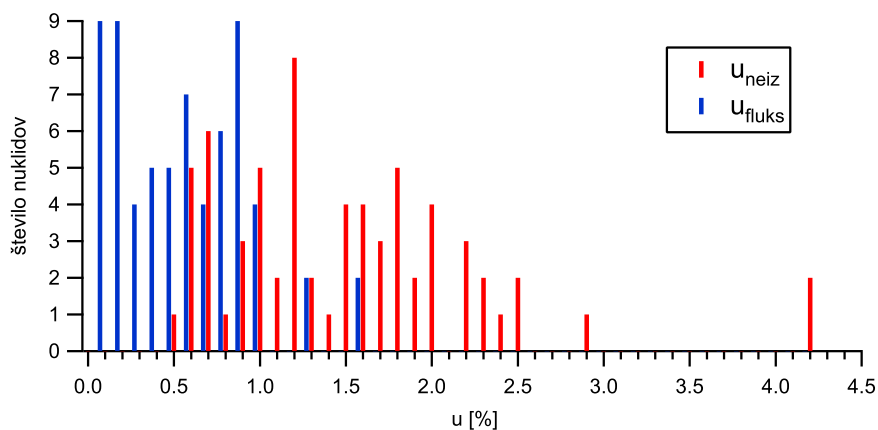
nuklid	$Zu(Q_0)$	$Zu(k_0)$	$Zu(\bar{E}_r)$	$Zu(f)$	$Zu(\alpha)$	$u_{neiz}$	$u_{fluks}$	$u_{f,neiz}$
<sup>122</sup> Sb	1,88	1,50	0,002	0,51	0,03	2,40	0,51	2,46
<sup>124</sup> Sb	1,86	0,60	0,003	0,41	0,05	1,95	0,42	2,00
<sup>75</sup> Se	1,79	0,70	0,001	0,22	0,01	1,92	0,22	1,93
<sup>153</sup> Sm	0,70	0,40	0,000	0,05	0,00	0,81	0,05	0,81
<sup>113</sup> Sn	0,76	1,20	0,002	0,77	0,10	1,42	0,78	1,62
<sup>117m</sup> Sn	1,26	1,00	0,002	0,87	0,11	1,61	0,87	1,83
<sup>123m</sup> Sn	0,40	0,50	0,002	0,55	0,01	0,64	0,55	0,84
<sup>125m</sup> Sn	1,97	2,00	0,005	0,91	0,10	2,81	0,91	2,95
<sup>87m</sup> Sr	0,21	0,50	0,000	0,64	0,01	0,54	0,64	0,84
<sup>160</sup> Tb	1,46	0,90	0,006	0,09	0,02	1,72	0,09	1,72
<sup>101</sup> Tc	1,71	1,30	0,006	0,12	0,09	2,15	0,15	2,16
<sup>99m</sup> Tc	4,10	0,50	0,014	0,83	0,13	4,13	0,84	4,22
<sup>170</sup> Tm	0,52	1,70	0,001	0,09	0,00	1,78	0,09	1,78
<sup>239</sup> U	1,02	1,20	0,001	1,20	0,07	1,57	1,20	1,98
<sup>187</sup> W	0,58	0,50	0,000	0,08	0,02	0,77	0,09	0,77
<sup>90m</sup> Y	0,40	0,90	0,001	0,51	0,03	0,98	0,51	1,11
<sup>65</sup> Zn	0,31	0,40	0,001	0,82	0,01	0,51	0,82	0,96
<sup>69m</sup> Zn	0,14	0,60	0,001	0,71	0,00	0,62	0,71	0,94
<sup>95</sup> Zr	0,52	1,30	0,001	0,55	0,03	1,40	0,55	1,51

V tabeli 5.4 lahko primerjamo relativno negotovost jedrskih parametrov  $u_{neiz}$  in obsevalnih parametrov  $u_{fluks}$  s kombinirano negotovostjo  $u_{f,neiz}$ . Kot je pričakovati, v večini primerov (54) prevlada prispevek  $u_{neiz}$ . Za preostalih 13 reakcij je prevladujoč prispevek k negotovosti  $u_{fluks}$ , h kateri prispeva znaten delež le parameter  $f$ . Najmanjša vrednost  $u_{fluks}$  je 0,01 % za <sup>186</sup>Re in največja 1,5 % za <sup>97</sup>Nb. Vrednost  $u_{fluks}$  preseže 1 % le še pri <sup>239</sup>U oziroma <sup>239</sup>Np. Na sliki 5.20 vidimo močno odvisnost negotovosti  $u_{fluks}$  od faktorja  $Q_0$  za opazovani nuklid, predvideli pa smo jo lahko že ob izpeljavi faktorja širjenja negotovosti za parameter  $f$  v enačbi 5.31, saj je negotovost fluksa najbolj odvisna od negotovosti parametra  $f$ ; parameter  $\alpha$  prispeva le malo k skupni negotovosti. Negotovost  $u_{fluks}$  narašča z naraščajočo razliko med faktorjema  $Q_0$  za analit in monitor. Primerjavo med porazdelitvijo nuklidov, merjenih v testnih vzorcih po različnih neizogibnih negotovostih, in porazdelitvijo po različnih negotovostih fluksa prikazuje slika 5.21. Vrednosti  $u_{f,neiz}$  so za radionuklide, merjene v testnih vzorcih, večinoma pod 3 % z najnižjo vrednostjo 1 % za <sup>72</sup>Ga in <sup>187</sup>W (pod 1 % seže le <sup>198</sup>Au, saj ima edini negotovost faktorja  $k_0$  enako nič) in najvišjo vrednostjo 4,3 % za <sup>99</sup>Mo in <sup>99m</sup>Tc in 4 % za <sup>97</sup>Ru.

Visoke negotovosti za <sup>99</sup>Mo oziroma <sup>99m</sup>Tc niso presenečenje, saj nuklid ponavadi izstopa z visokimi negotovostmi. V referenci (De Corte 1987) je izpostavljen njegov zapleteni razpad in s tem povezana negotovost  $A_{sp}$ , negotovo pa je določen tudi jedrski parameter  $Q_0$ . Na sliki 5.22 vidimo negotovost parametra  $Q_0$  za Mo, ki je med višjimi, predvsem pa izstopa med nuklidi z visokim faktorjem  $Q_0$ . Prispevek negotovosti pa ni odvisen samo od negotovosti, s katero je določen  $Q_0$ , temveč tudi od njegovega faktorja za širjenje negotovosti na končni rezultat. Povezavo med faktorjem širjenja negotovosti in negotovostjo, s katero je določen  $Q_0$ , lahko vidimo na sliki 5.22.



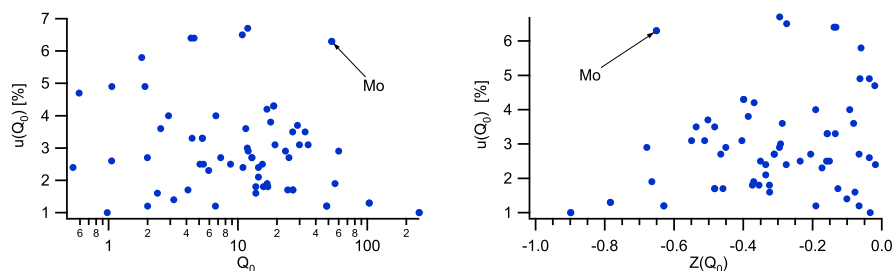
**Slika 5.20:** Odvisnost negotovosti zaradi obsevalnih parametrov  $u_{\text{fluks}}$  od parametra  $Q_0$ . Pri neizogibni negotovosti močno izstopa Mo. Njegov prispevek k skupni negotovosti zaradi negotovosti parametra  $Q_0$  in s tem tudi njegova neizogibna negotovost presejata 4 %.



**Slika 5.21:** Histogram števila nuklidov z določeno neizogibno negotovostjo ter negotovostjo fluksa za radionuklide, merjene v testnih vzorcih.

Prispevek k skupni negotovosti je kar zmnožek faktorja širjenja negotovosti ( $Z$ ) in določene negotovosti ( $u$ ). Vsaj eden od obeh mora biti čim bližje ničli, da je skupni produkt čim manjši. Za ostale nuklide to še kar velja, Mo pa očitno odstopa, zaradi česar odstopa tudi njegov prispevek k negotovosti.

Sklenemo lahko, da  $u_{\text{neiz}}$  doda k skupni negotovosti merilnega rezultata  $k_0$ -metode NAA v večini primerov med 0,5 % in 2,5 %, kar ni več zanemarljivo.



**Slika 5.22:** Vrednosti negotovosti za parameter  $Q_0$  za različne vrednosti parametra  $Q_0$  (levo) ter vrednosti negotovosti za parameter  $Q_0$  v primerjavi z njegovim faktorjem širjenja negotovosti  $Z_{w_a}(Q_0)$  (desno). Na obeh slikah je označen  $^{99}\text{Mo}$  ( $^{99\text{m}}\text{Tc}$ ), ki ima izstopajoče velik produkt negotovosti in faktorja širjenja negotovosti.

### 5.3.2 Reaktorji po svetu

Obsevalni pogoji v drugih reaktorjih po svetu so drugačni od naših, zato sem iz dostopne literature zbrala podatke za  $f$  in  $\alpha$  za posamezne reaktorje po svetu. Baza obsevalnih parametrov se zbira tudi v okviru projekta „Reference database for NAA“ (Trkov 2007), ki poteka v okviru Mednarodne agencije za jedrsko energijo z Dunaja, vendar zaenkrat še ni izoblikovana. Izračunala sem neizogibne negotovosti ter prispevek obsevalnih parametrov za posamezne nuklide, obsevane v reaktorjih, za katere sem v literaturi našla podatke za  $f$  in  $\alpha$  (Abugassa et al. 2007, Acharya in Chatt 2003, Alghem et al. 2006, Bode et al. 1992, Chilian et al. 2006a, Chung et al. 2006, De Wispelaere in De Corte 2003a & b & 2006, De Wispelaere et al. 2006, Dung in Cho 2003, Dung in Sasajima 2003, Dung in Hien 2003, Freitas et al. 2006, Jaćimović 2007, Kennedy in St-Pierre 2003, Khoo et al. 2007, Leal et al. 2006, Lin et al. 2003 & 2006, Menezes et al. 2003, Menezes in Jaćimović 2006, Mustra et al. 2003, Pacheco et al. 2006, Siong et al. 2006, St-Pierre in Kennedy 2006, Swagten et al. 2006, Vermaercke et al. 2006). Ker je rezultatov preveč, da bi jih predstavila, sem zbrala samo mejne vrednosti, največjo in najmanjšo vrednost neizogibne negotovosti, negotovosti obsevalnih parametrov ter drugih prispevkov za posamezen niz parametrov  $f$  in  $\alpha$ . V tabeli 5.5 so zbrani podatki za parametra  $f$  in  $\alpha$ , kot so o njih poročali v literaturi. V večini primerov za posamezen reaktor poročajo o veliko različnih vrednostih  $f$  in  $\alpha$ , ki pripadajo različnim obsevalnim kanalom v tistem reaktorju. Vrednosti ne prikazujejo trenutnega stanja v obsevalnih kanalih za te reaktorje in tudi ne popolnega nabora obsevalnih parametrov. Prikazani so le obsegi, na katerih so raziskovalci v literaturi poročali o svojih vrednostih. Včasih so poleg samih vrednosti poročali tudi o negotovostih izmerjenih parametrov, ki so bile zelo različne, predvsem negotovosti za parameter  $\alpha$  so segale tudi do 150 %, povprečne vrednosti negotovosti pa so bile za  $f \pm 5\%$  in za  $\alpha \pm 40\%$ , kar sem tudi privzela za negotovost parametrov, za katere negotovosti niso bile navedene.

Izračunala sem neizogibno negotovost za vse nuklide, in sicer za vsakega izmed 148 nizov različnih obsevalnih parametrov. Za vsako posamezno vrednost parametra  $f$  sem na sliko 5.23 narisala maksimalno neizogibno negotovost. Različni nuklidi imajo lahko različno neizogibno negotovost in za vsak niz obsevalnih parametrov (za vsak par  $f$  in  $\alpha$ ) sem izbrala nuklid, ki ima pri teh vrednostih najvišjo neizogibno negotovost. Neizogibna negotovost ima največji prispevek k skupni negotovosti v reaktorjih s slabo termalizacijo. Boljša kot je termalizacija v reaktorju (večji ko je parameter  $f$ ), nižji bo skupni prispevek

**Tabela 5.5:** Seznam reaktorjev, katerih vrednosti za  $f$  in  $\alpha$  sem našla v literaturi in jih upoštevala v svojih izračunih. Podani so intervali, v katerih so poročali o vrednostih za  $f$  in  $\alpha$ .

Država	Ime reaktorja	Vrsta reaktorja	$f$	$\alpha$
Alžirija	ES-SALAM	težkovodni	20	0,045
Belgija	BR-1	grafitni	16 do 39	-0,016 do 0,072
Belgija	THETIS RR-BN-1	bazenski	24 do 167	-0,005 do 0,096
Brazilija	IPR-RI	TRIGA Mark I	20 do 24	-0,009 do 0,197
Češka	LVR-15 Řež	TANK WWR	25	0
Japonska	JRR-3M	bazenski	188 do 2776	0,04
Kanada	SLOWPOKE-2, Halifax	SLOWPOKE-2	19 do 57	-0,043 do -0,01
Kanada	SLOWPOKE-2, Montreal	SLOWPOKE-2	18 do 55	-0,051 do 0,018
Libija	IRT-1	bazenski	50 do 82	-0,034 do -0,009
Malezija	TRIGA PUSPATI (RTP)	TRIGA Mark II	12 do 48	-0,15 do 0,159
Nemčija	FRM-II	bazenski	18 do 27	-0,004 do 0,035
Nemčija	BER-II	bazenski	61 do 382	-0,018 do 0,067
Nizozemska	HOR	bazenski	58 do 10000	0,04
Portugalska	RPI	bazenski	31 do 98	0,024 do 0,037
Južna Koreja	HANARO	bazenski	84 do 1010	0,155 do 0,127
Slovenija	TRIGA Mark II	TRIGA Mark II	27 do 30	-0,05 do -0,001
Vietnam	DALAT	bazenski	25 do 36	-0,035 do 0,073

neizogibne negotovosti. Minimalna neizogibna negotovost pade pri faktorju  $f \approx 200$  praktično na nič, maksimalna neizogibna negotovost pa se ustali pri 2%. V dobro termaliziranih reaktorjih ( $f > 200$ ) je prispevek neizogibne negotovosti med nič in dvema odstotkoma, v slabo termaliziranih ( $f < 20$ ) je med 0,5% in približno 5%. Edini del neizogibne negotovosti z izrazito odvisnostjo od parametra  $f$  je prispevek parametra  $Q_0$ , saj je faktor širjenja negotovosti  $Z$  za faktor  $Q_0$  odvisen od parametra  $f$ , kar sem izpeljala že v enačbi 5.28. Maksimalni (med vsemi nuklidi) prispevek faktorja  $Q_0$  pri konkretni vrednosti  $f$  je prikazan na sliki 5.23. Opazimo lahko, da vrednost maksimalnega prispevka neizogibne negotovosti zvesto sledi poteku maksimalnega prispevka faktorja  $Q_0$ .

Podobno kot prispevek faktorja  $Q_0$  se tudi večina ostalih prispevkov zmanjšuje z naraščajočim parametrom  $f$ , saj je v večini faktorjev širjenja negotovosti parameter  $f$  v imenovalcu, kot je izpeljano v podpoglavju 5.1.

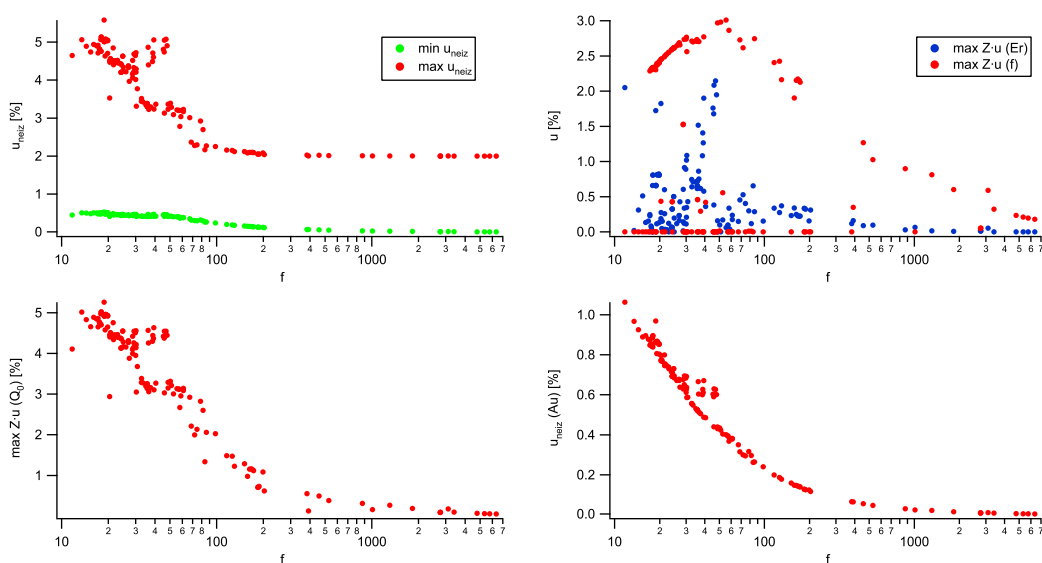
Nasprotno pa je prispevek negotovosti faktorja  $k_0$  popolnoma neodvisen od parametra  $f$ , saj je njegov faktor širjenja negotovosti po definiciji enak 1, kar pomeni, da je to za konkreten radionuklid konstanten prispevek k neizogibni negotovosti ne glede na vrsto obsevalne naprave. Za dobro termalizirane reaktorje, kjer postane prispevek k negotovosti faktorja  $Q_0$  zanemarljiv, je tako prispevek zaradi faktorja  $k_0$  prevladujoč del neizogibne negotovosti.

Podoben potek kot maksimalna neizogibna negotovost ima tudi neizogibna negotovost za zlato (na sliki 5.23), ki pade pri  $f > 2000$  na nič in pri  $f \approx 12$  naraste čez 1%. Pri uporabi zlata za monitor fluksa v reaktorjih s slabo termalizacijo nevtronov pri  $k_0$ -metodi NAA niti v najbolj idealnih pogojih ne moremo imeti negotovosti, nižje kot 1%.

Na sliki 5.23 vidimo še odvisnost maksimalnega prispevka k skupni negotovosti zaradi negotovosti parametra  $f$  in parametra  $\bar{E}_T$ . Oba imata vrh pri  $f \approx 50$ , kjer njun maksimalni prispevek (za nuklid z najvišjo negotovostjo) preseže celo 3% oziroma 2%. Za dobro termalizirane reaktorje se maksimalna negotovost zmanjša nekje do 0,1% za parameter  $f$  in pade popolnoma na nič za prispevke parametra  $\bar{E}_T$ . Ne smemo pa pozabiti, da so različni parametri  $f$  določeni različno natančno, zato je za tiste, ki imajo navedeno negotovost enako 0, tudi prispevek k negotovosti zaradi parametra  $f$  enak nič za vse radionuklide.

Faktor širjenja negotovosti za parameter  $f$  je odvisen predvsem od razlike faktorjev  $Q_0$  za monitor in analit, vedno pa po absolutni vrednosti narašča s padajočim parametrom  $f$ , le da za analit s faktorjem  $Q_0$ , podobnim faktorju  $Q_0$  monitorja, narašča bistveno počasneje kot za analit, katerega faktor  $Q_0$  se zelo razlikuje od faktorja  $Q_0$  za monitor. Tako tudi prispevek parametra  $f$  k skupni negotovosti pada z naraščajočim parametrom  $f$ . Za slabo termalizirane reaktorje je prispevek negotovosti fluksa bistveno večji kot za dobro termalizirane reaktorje, pod pogojem, da so različni parametri  $f$  enako natančno določeni.

Nasprotno pa z naraščajočim  $\alpha$  maksimalni prispevek negotovosti fluksa k skupni negotovosti narašča, saj je faktor širjenja negotovosti za parameter  $\alpha$  med drugim tudi linearno odvisen od samega parametra  $\alpha$ , kar vidimo iz enačbe 5.32. Pri  $\alpha = 0$  ostane v negotovosti fluksa tako samo še prispevek parametra  $f$ .



**Slika 5.23:** Na levi sliki zgoraj vidimo za vsak posamezen  $f$  maksimalno neizogibno negotovost (po vseh nuklidih). Bistven prispevek neizogibne negotovosti je prispevek faktorja  $Q_0$  (slika levo spodaj), ki za visoke prispevke faktorja  $Q_0$  narekuje obliko neizogibni negotovosti. Na desni sliki zgoraj vidimo za vsak posamezen  $f$  maksimalen (od vseh nuklidov) prispevek parametra  $\bar{E}_T$  in  $f$  k skupni negotovosti. Na desni sliki spodaj je primer neizogibne negotovosti za  $^{198}\text{Au}$  v odvisnosti od termalizacije nevtronskega fluksa v reaktorju. Za obsevalne naprave z dobro termaliziranimi nevtroni je neizogibna negotovost zanemarljiva, za obsevalne naprave z velikim deležem epitermičnih nevtronov pa neizogibna negotovost naraste.

## 5.4 Preverjanje eksperimentalnih rezultatov

Za ovrednotenje modelskih izračunov negotovosti za rezultate, dobljene s  $k_0$ -metodo NAA, sem pripravila testne materiale z znano vrednostjo standardnega dodatka in negotovostjo analita. Postopek priprave sem opisala v podpoglavju 4.4. Tako pripravljene testne vzorce sem obsevala v reaktorju, izmerila inducirano aktivnost ter izračunala masne deleže dodanih elementov. S programom ERON sem izračunala pripadajočo negotovost vsake posamezne meritve testnega vzorca. Izmerjene rezultate s pripadajočo negotovostjo sem primerjala s standardnim dodatkom in njegovo negotovostjo.

Za oceno rezultatov sem uporabila statistični parameter  $\zeta$ , to je cenilna funkcija, ki oceni kakovost posamezne meritve. Zanima nas predvsem, ali smo posamezni meritvi določili ustrezno negotovost. Za primerjavo izmerjenih vrednosti  $x_i$  s standardnim dodatkom  $x_0$  lahko uporabimo cenilko  $\zeta_i$ : (Thompson et al. 2006)

$$\zeta_i = \frac{x_i - x_0}{\sqrt{u_{ab}^2(x_0) + u_{ab}^2(x_i)}}, \quad (5.50)$$

ki meri odstopanje  $i$ -te meritve od standardnega dodatka v enotah standardnega odmika, dobljenega iz standardne negotovosti  $i$ -tega merilnega rezultata in vrednosti standardnega dodatka. Kriteriji za rezultate so

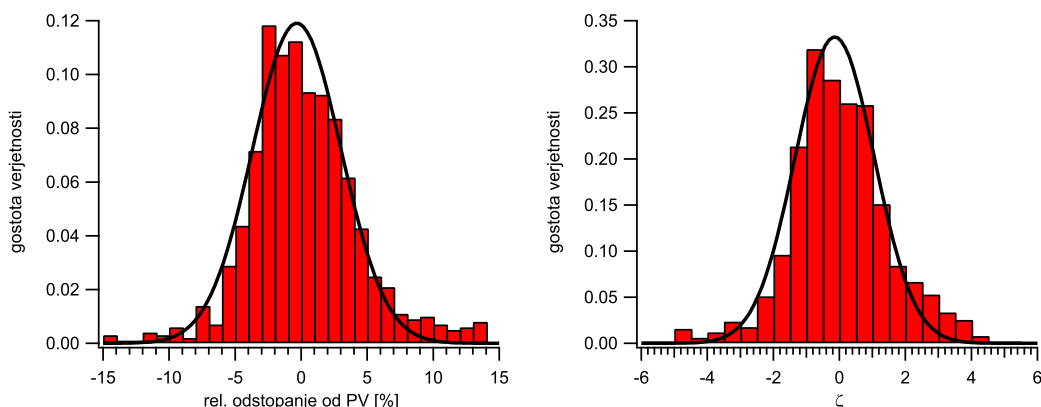
$$\begin{aligned} |\zeta| &\leq 2 && \text{zadovoljivi rezultati,} \\ 2 < |\zeta| &< 3 && \text{vprašljivi rezultati,} \end{aligned} \quad (5.51)$$

$$|\zeta| \geq 3 \quad \text{nezadovoljivi rezultati.} \quad (5.52)$$

Nezadovoljivi rezultati so bodisi rezultati, ki pretirano odstopajo od standardnega dodatka in pri katerih vzrok odstopanja ni znan ali vsaj ni upoštevan v merilni negotovosti, bodisi rezultati, ki imajo podcenjeno merilno negotovost. Nezadovoljive rezultate imajo tudi meritve, pri katerih smo naredili spodrseljaj v smislu napačno prepisanega rezultata, neupoštevanja pomnoževalnih faktorjev in podobno. Za meritve brez sistematičnega pogreška in z ustrezno ocenjeno standardno negotovostjo pričakujemo normalno porazdeljene vrednosti ocen  $\zeta$  okoli 0 s standardnim odklikom 1. Odtod tudi izhajajo gornje meje za ustreznost rezultata. V taki porazdelitvi je le 0,3% rezultatov s  $|\zeta| > 3$  in 95,5% izmerkov s  $|\zeta| < 2$  (prologa A).

S cenilko  $\zeta$  sem ovrednotila tako odstopanje merilnih rezultatov od standardnega dodatka kot tudi oceno njihove negotovosti. Ujemanje meritev s standardnimi dodatki sem ovrednotila z relativnim odstopanjem meritve od standardnega dodatka:  $(x - x_0)/x_0$ .

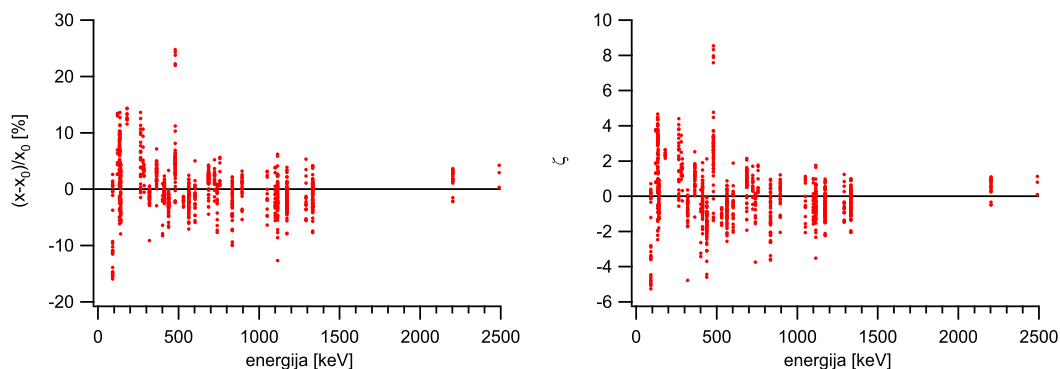
Kadar imamo veliko število meritev, lahko privzamemo, da je porazdelitev cenilke  $\zeta$  normalna s povprečno vrednostjo 0 in standardnim odklikom 1, seveda pod pogojem, da nimamo sistematičnega pogreška in da je negotovost dobro ocenjena. Porazdelitev pri vseh meritvah dobljenih ocen  $\zeta$  prikazuje slika 5.24. Prilagojena normalna porazdelitev za razliko od standardnega dodatka ima parametra  $\bar{x} = -0,33\%$  in  $\sigma = 3,34\%$ , kar pomeni, da center porazdelitve odstopa za 0,33% od standardnega dodatka, približno 65% vseh meritev pa ne odstopa od standardnega dodatka za več kot 3,34%, kar je sorazmerno majhno odstopanje od standardnega dodatka oziroma pomeni, da so masni deleži dodajanih elementov v testnih vzorcih precej točno določeni. Vendar naš osnovni cilj ni bila točna določitev masnih deležev temveč zanesljiva določitev njihovih negotovosti. Zanesljivost določitve negotovosti ocenimo s cenilko  $\zeta$ . Prilagojena normalna porazdelitev za cenilko  $\zeta$  ima parametra  $\bar{x} = -0,14$  in  $\sigma = 1,17$ . Obliko normalne porazdelitve



**Slika 5.24:** Histogram relativne razlike od standardnega dodatka (levo) in cenilke  $\zeta$  (desno) za 1021 rezultatov 587 opravljenih meritev 32-ih različnih energij žarkov  $\gamma$  za 17 radionuklidov 13-ih elementov. Odstopanje od standardnega dodatka modeliramo z Gaussovo krivuljo s povprečjem  $-0,33\%$  in standardnim odklikom  $3,4\%$ . Prilagojena normalna porazdelitev za  $\zeta$  ima povprečno vrednost  $-0,14$  in standardni odklik  $1,2$ .

sem histogramoma prilagajala s funkcijo „NonlinearRegress“ paketa „Statistics‘NonlinearFit“ v programu Mathematica (Wolfram 2005). Dobljena parametra potrjujeta, da so glede na statistično odstopanje rezultatov od standardnega dodatka skupne negotovosti rezultatov v povprečju ustrezno določene. Odstopanje parametra  $\bar{x}$  od nič pomeni, da rezultati meritev v povprečju niso popolnoma točno določeni, prevelika  $\sigma$  (večja kot 1) pa pomeni v povprečju nekoliko podcenjeno negotovost. Vendar se moramo zavedati dejstva, da sem povprečje naredila iz vseh meritev testnih vzorcev, pripravljenih v dveh serijah, vseh elementov s po več različnimi radionuklidi in z veliko različnimi energijami, z različnimi obsevanji in meritvami na vseh oddaljenostih vseh detektorjev.

Porazdelitev relativne razlike od standardnega dodatka in cenilke  $\zeta$  naredimo za vsako merjeno energijo posebej, kot je prikazano na sliki 5.25. Pričakovano so odstopanja za nižje energije večja. Večina rezultatov

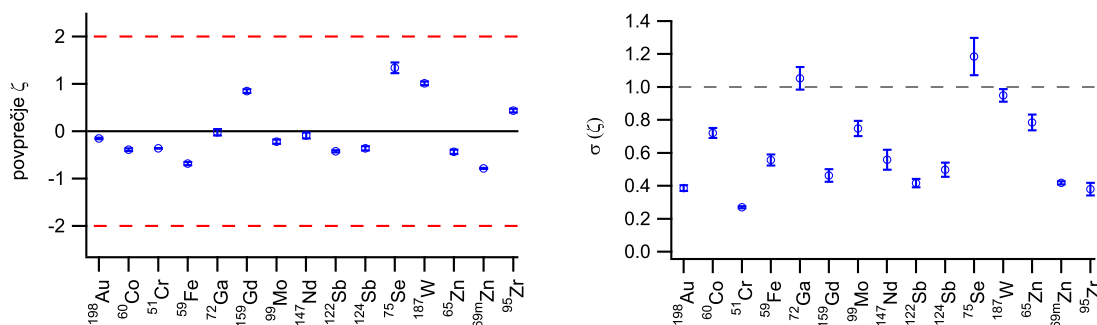


**Slika 5.25:** Porazdelitev relativne razlike od standardnega dodatka (levo) in cenilke  $\zeta$  (desno) po energijah izsevanih žarkov  $\gamma$ .

leži znotraj meja  $\pm 5\%$ , čeprav jih je veliko tudi med  $5\%$  in  $10\%$  in celo nezanemarljivo število zunaj  $\pm 10\%$ . Opazimo lahko gručo med  $-10\%$  in  $-15\%$  pri energiji  $91,1\text{ keV}$  za  $^{147}\text{Nd}$ , gruča pri neodimovi energiji  $531\text{ keV}$  pa je med  $-1,4\%$  in  $3\%$ . Druga skupina rezultatov, ki odstopa, je  $^{99}\text{Mo}$  pri energiji  $181,1\text{ keV}$ ; gruča njegovih meritev leži med  $11,6\%$  in  $14,3\%$ . Meritve molibdena pri energiji  $739,5\text{ keV}$  ležijo med  $-7\%$  in  $1\%$ . Enak je tudi ekstremni primer  $^{187}\text{W}$  z energijo  $479,6\text{ keV}$ ; ena serija njegovih meritev odstopa med  $22\%$  in  $25\%$  od vrednosti standardnega dodatka.

Ker odstopajo samo posamezne gruče meritev posameznega nuklida pri določeni energiji žarkov  $\gamma$ , vzrok za odstopanje ni netočno določena koncentracija standardne raztopine. Vzrokov za odstopanje je lahko veliko: od načina priprave vzorcev, različnih pogojev obsevanja, do sistematskih pogreškov, ki jih vnesemo z meritvijo. Če vse odstopajoče vrednosti pripadajo meritvam na enem samem detektorju, lahko podvomimo v točnost rezultatov, dobljenih na tem detektorju. Podobno lahko podvomimo v točnost ali ponovljivost priprave vzorcev, če vse odstopajoče vrednosti pripadajo meritvam naenkrat pripravljene serije vzorcev.

Vrednosti povprečij cenilke  $\zeta$  in standardnih odklikov porazdelitev  $\sigma$  za različne elemente je na sliki 5.26. Povprečje pove vrh porazdelitve, povprečje, različno od nič, pomeni neujemanje meritev s standar-



**Slika 5.26:** Parametri porazdelitve  $\zeta$  po določenih radionuklidih; levo povprečje, desno standardni odklik. Nakazane negotovosti so negotovosti parametrov, kot jih dobimo v postopku prilagajanja krivulje.

dnim dodatkom, vendar še vedno velja, da je zadovoljiva meritev pri  $|\zeta| < 2$ . Če bi bila vsa negotovost statističnega izvora, bi pričakovali standardni odklik okoli vrednosti ena. Vendar ni tako, saj so vrednosti jedrskih parametrov  $k_0$ ,  $Q_0$  in  $\bar{E}_r$  konstantne, le mi ne poznamo njihove točne vrednosti. Zato lahko formalno obravnavamo negotovost teh parametrov kot sistematski pogrešek, katerega prave vrednosti ne poznamo. V literaturi je podana le negotovost za te parametre, ki z določeno verjetnostjo zaobjema pravo vrednost, zato ti parametri premaknejo izmerjeno vrednost od standardnega dodatka. V to skupino bi lahko prišteli tudi parameter  $c_{oi}$ , ki je konstanten sicer samo za meritev enakega vzorca v enaki merilni geometriji, vendar njegove prave vrednosti ravno tako ne poznamo, ocenimo lahko samo njegovo negotovost. Zaradi tega so intervali, na katerih ležijo meritve, dobljene pri isti energiji žarkov  $\gamma$ , ožji od enega standardnega odklika vseh meritev, saj je ponovljivost metode boljša, kot je njena dejanska negotovost. S slike 5.26 vidimo, da ima večina radionuklidov svoje standardne odklike manjše od ena, kar je razumljivo, saj je njihova negotovost večja od dejanskega intervala, v katerem ležijo meritve, ker

mora le-ta poleg raztresenosti meritev pokriti tudi sistematski pogrešek zaradi negotovosti konstant  $k_0$ -metode NAA. Standardni odmik je največji za radionuklid  $^{75}\text{Se}$ . Iz tabele 5.6 vidimo, da velik delež meritev ne zadostuje kriterijem za zadovoljive meritve. Skupno povprečje meritev je sicer zadovoljivo, večji standardni odmik pa nakazuje raztresenost posameznih meritev.

V tabeli 5.6 sem zbrala deleže meritev po posameznih energijah, ki ustrezajo pogoju za zadovoljivo

**Tabela 5.6:** Delež rezultatov za posamezno energijo  $E_\gamma$ , ki ustreza kriteriju  $|\zeta| < 2$ . Rezultati, za katere je negotovost podcenjena in vsaj 30 % vseh meritev ne ustreza omenjenemu kriteriju, so označeni z rdečo. Tip označuje vrsto razpadne sheme radionuklida, kot jih je definiral De Corte (De Corte 1987).

		$E_\gamma$	$ \zeta  < 2$	$k_0$	$u(k_0)$	$Q_0$	$u(Q_0)$	$\bar{E}_r$	$u(\bar{E}_r)$	tip
	nuklid	[keV]	[%]		[%]		[%]	[eV]	[%]	
Au	$^{198}\text{Au}$	411,8	<b>100</b>	1	0	15,7	1,8	5,65	7,1	I
Co	$^{60}\text{Co}$	1173,2	<b>96</b>	1,32	0,4	1,993	2,7	136	5,1	IVB
		1332,5	<b>98</b>	1,32	0,5					
Cr	$^{51}\text{Cr}$	320,1	<b>100</b>	2,62E-03	0,5	0,53	2,4	7530	11	I
Fe	$^{59}\text{Fe}$	1099,3	<b>100</b>	7,77E-05	0,5	0,975	1	637	24	I
		1291,6	<b>100</b>	5,93E-05	0,4					
Ga	$^{72}\text{Ga}$	834	<b>70</b>	5,23E-02	0,6	6,69	1,2	154	12	IVB
		894,2	<b>100</b>	5,46E-03	0,9					
		1050,7	<b>100</b>	3,83E-03	0,8					
		2201,7	<b>100</b>	1,48E-02	1					
		2491	<b>100</b>	4,19E-03	1,7					
Gd	$^{159}\text{Gd}$	363,5	<b>100</b>	8,49E-04	1,6	29,9	3,1	48,2	8	I
Mo	$^{99}\text{Mo}$	181,1	<b>0</b>	4,15E-05	0,6	53,1	6,3	241	20	I
		739,5	<b>100</b>	8,46E-05	0,7					
	$^{99m}\text{Tc}$	140,5	<b>100</b>	5,27E-04	0,5					IID
Nd	$^{147}\text{Nd}$	91,1	<b>40</b>	1,02E-03	2,5	2	1,2	874	5,9	I
		531	<b>100</b>	4,56E-04	1,1					
	$^{149}\text{Pm}$	286	<b>100</b>	6,10E-05	1,1	5,08	2,5	236	5,9	IIA
Sb	$^{122}\text{Sb}$	564,2	<b>93</b>	4,38E-02	1,5	33	3,5	13,1	3,8	IVB
		$^{124}\text{Sb}$	602,7	<b>100</b>	2,96E-02	0,6	28,8	3,7	28,2	6,4
Se	$^{75}\text{Se}$	121,1	<b>60</b>	1,94E-03	0,6	10,8	6,5	29,4	4,1	I
		136	<b>40</b>	6,76E-03	1,1					
		264,7	<b>40</b>	7,11E-03	0,7					
		279,5	<b>65</b>	3,00E-03	1,2					
		400,7	<b>60</b>	1,43E-03	0,8					
W	$^{187}\text{W}$	134,2	<b>40</b>	1,13E-02	0,7	13,7	1,8	20,5	1	I
		479,6	<b>30</b>	2,97E-02	1					
		685,7	<b>96</b>	3,71E-02	0,5					
Zn	$^{65}\text{Zn}$	1115,5	<b>95</b>	5,72E-03	0,4	1,908	4,9	2560	10	I
		$^{69m}\text{Zn}$	438,6	<b>70</b>	3,98E-05	0,6	3,19	1,4	590	10
Zr	$^{95}\text{Zr}$	724,2	<b>100</b>	8,90E-05	1,3	5,31	3,3	6260	4	I
		756,7	<b>100</b>	1,10E-04	1,3					

meritev  $|\zeta| < 2$ . V četrtem stolpcu tabele je zapisan delež meritev, ki pogoju zadostuje; 93 % pri  $^{122}\text{Sb}$  na primer pomeni, da ima 93 % vseh meritev radionuklida  $^{122}\text{Sb}$  pri energiji 564,2 keV cenilko  $\zeta$  med  $-2$  in  $2$  in se torej v okviru negotovosti ujema z masnim deležem standardnega dodatka. Statistično gledano bi morale v ta interval pasti 95 % vseh meritev, vendar meritev pri posamezni energiji ni dovolj, da bi lahko to številko razumeli dobesedno. Za tiste meritve, kjer vsaj 95 % vseh meritev pri posamezni energiji zadostuje pogoju  $|\zeta| < 2$ , lahko rečemo, da je negotovost zagotovo dobro določena. To so  $^{198}\text{Au}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{51}\text{Cr}$ ,  $^{59}\text{Fe}$ ,  $^{72}\text{Ga}$  (pri vseh energijah razen pri 834 keV),  $^{159}\text{Gd}$ ,  $^{99}\text{Mo}$  (pri energiji 739,5 keV) in  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ ,  $^{147}\text{Nd}$  (pri energiji 531 keV) in  $^{149}\text{Pm}$ ,  $^{124}\text{Sb}$ ,  $^{685}\text{W}$  (pri energiji 685,7 keV),  $^{65}\text{Zn}$  ter  $^{95}\text{Zr}$ . Pri energiji 564,2 keV nuklida  $^{122}\text{Sb}$  7 % meritev ne dosega vrednosti  $\zeta = -2$ , vendar le malo odstopajo od nje (najmanjša vrednost za  $\zeta = -2,5$ ), kar rezultat še vedno uvršča med vprašljive, ne pa med nezadovoljive. Vse odstopajoče vrednosti so izmerjene na detektorju OR4, večinoma na razdalji najbližje detektorju. Rezultat ne nakazuje sistematskega pogrška za meritev danega elementa niti podcenjene negotovosti.

Meritve vseh naštetih radionuklidov zadoščajo kriteriju  $|\zeta| < 2$  za zadovoljivo meritev in dobro določeno negotovost. Negotovosti sem določala natančno za vsak posamezen primer, zato niso precejnjene, s čimer bi tudi lahko zadostili kriteriju. Negotovosti naštetih radionuklidov so korektno in dobro določene.

Pri energiji 834 keV nuklida  $^{72}\text{Ga}$  30 % meritev ne dosega vrednosti  $\zeta = -2$ , in to izključno na detektorjih OR2 in OR4, pri vseh meritvah bližje detektorju in pri nekaj meritvah na večji razdalji od detektorja. Meritve bližje detektorju tudi bolj odstopajo ( $\zeta$  je do  $-3,5$ ).

Vse meritve nuklida  $^{99}\text{Mo}$  pri energiji 181,1 keV presega vrednost  $\zeta = 2$ , najvišja vrednost seže do 2,6 ob tem, da so bile vse meritve opravljene na najmanjši oddaljenosti od detektorja. Vse meritve so zbrane okoli vrednosti  $\zeta \approx 2,5$ , njihova ponovljivost je dobra, vendar odstopajo od standardnega dodatka. Vzrok za odstopanje bi torej lahko bil parameter, ki je odvisen od energije in/ali konkretnega nuklida. Pri rutinskih meritvah realnih vzorcev v našem laboratoriju določamo Mo iz  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  pri energiji 140,5 keV (Jaćimović 2007), za katero se rezultati testnih vzorcev popolnoma ujema s standardnim dodatkom.

Pri energiji 91,1 keV nuklida  $^{147}\text{Nd}$  kar 60 % vseh meritev ne dosega vrednosti  $\zeta = -2$ , in to vse pri meritvah na najbližji oddaljenosti detektorjev CA5 in OR4. Meritve so zbrane okoli vrednosti  $\zeta \approx -5$  za meritve na detektorju CA5 in  $\zeta \approx -3$  na detektorju OR4. Ponovljivost meritev je torej dobra, vendar niso točne. Vzrok bi lahko bil sistematični pogrešek parametra, ki pripada energiji 91,1 keV  $^{147}\text{Nd}$ , merjenega na točno določeni geometriji. V splošnem se v našem laboratoriju izogibamo merjenju  $^{147}\text{Nd}$  pri energiji 91,1 keV zaradi prenizke energije ter rentgenskih črt v bližini (Jaćimović 2007).

60 % meritev nuklida  $^{187}\text{W}$  pri energiji 134,2 keV in 70 % pri energiji 479,6 keV presega mejo  $\zeta = 2$ . Večina je zbranih okoli vrednosti  $\zeta \approx 3$ . Odstopajo le meritve pri energiji 479,6 keV na najbližji oddaljenosti od detektorja OR4, ki so zbrane okoli vrednosti  $\zeta \approx 4$ , ter meritve pri isti energiji na najbližji oddaljenosti detektorja CA5, ki so zbrane okoli vrednosti  $\zeta \approx 8$ . To so najbolj odstopajoče izmed vseh meritev. Od standardnega dodatka odstopajo med 22 % in 24,8 %. Zbrane so torej v gruči na intervalu 1,8 %, kar kaže na dejstvo, da so rezultati natančno izmerjeni, od standardnega dodatka pa jih odmakne sistematični pogrešek. Pri rutinskih analizah realnih vzorcev v našem laboratoriju se omenjenima energijama  $^{187}\text{W}$  izogibamo (Jaćimović 2007) in poročamo o rezultatih, izmerjenih pri energiji 685,7 keV, za katero se rezultati testnih vzorcev popolnoma ujema s standardnim dodatkom.

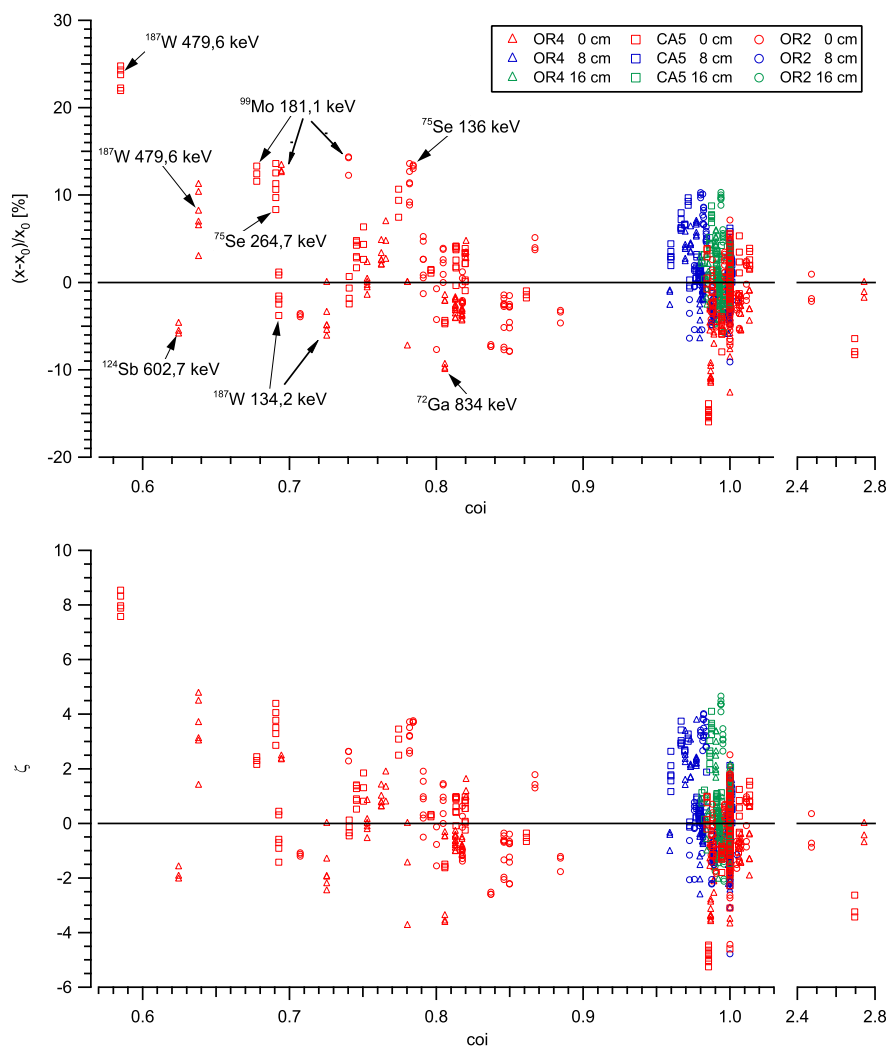
Edini element, pri katerem odstopa v povprečju polovica vseh meritev za vse energije, je  $^{75}\text{Se}$ . Za

meritve pri energiji 400,7 keV so podcenjene samo meritve na detektorju CA5, ki imajo vrednost cenilke  $\zeta \approx -3$ , meritve na OR2 in OR4 imajo vrednosti cenilke  $\zeta$  manjše kot 2. Enako je z meritvami pri energiji 279,5 keV. Vse meritve pri teh dveh energijah so bile narejene na najmanjši oddaljenosti vzorca od detektorja. Podobno sistematiko lahko zasledimo tudi pri energiji 264,7 keV, kjer odstopajo vse meritve, narejene na detektorju CA5, ter vse meritve na razdalji osem centimetrov od detektorja za vse tri detektorje. Vrednost cenilke  $\zeta$  za odstopajoče meritve je od 2 do 4,4. Meritve, opravljene na detektorjih OR2 in OR4 najbližje detektorju, imajo vrednosti cenilke  $\zeta$  manjše kot 2. Obratno pa so za energijo 136 keV odstopajoče vse meritve, izmerjene na detektorju OR2, ter vse meritve, izmerjene na razdalji 8 cm od detektorja za vse detektorje. Za te meritve je cenilka  $\zeta$  med 2,1 in 3,4. Meritve, izmerjene na najbližji razdalji od detektorja za detektorja CA5 in OR4, pa ustrezajo kriteriju  $|\zeta| < 2$ . Meritve pri energiji 121,1 keV so bile narejene le na najbližji oddaljenosti od detektorja. Vrednosti cenilke  $\zeta$  so približno 3,7 za meritve, opravljene na detektorju OR2, za meritve, opravljene na detektorjih CA5 in OR4, pa ustrezajo kriteriju  $|\zeta| < 2$ . Vendar pa omenjeni rezultati za  $^{75}\text{Se}$  niso presenetljivi, saj so o podobnih odstopanjih pri tem elementu v literaturi že poročali (Kennedy in St-Pierre 2003) pri vseh energijah in je bil sum, da vrednosti  $k_0$  za  $^{75}\text{Se}$  niso pravilno določene, že izražen. Dodati velja morda samo dejstvo, da je  $^{75}\text{Se}$  edini izmed opazovanih elementov, ki mu v bazi podatkov manjka kakšen podatek. Za  $^{75}\text{Se}$  namreč ni določene negotovosti razpolovnega časa, kar z drugimi besedami pomeni, da negotovosti razpolovnega časa pri skupni negotovosti meritev ne upoštevamo. Vsekakor pa to ne more biti in ni razlog za opažena odstopanja.

Pri energiji 438,6 keV radionuklida  $^{69\text{m}}\text{Zn}$  30 % meritev ne dosega vrednosti  $\zeta = -2$ . Najnižja vrednost ne preseže vrednosti  $-4$ , vendar ni mogoče izpostaviti določenega detektorja ali geometrije. Omenjeni radionuklid elementa Zn je tudi edini radionuklid s faktorjem  $\text{coi} = 1$ , ki ne izpolnjuje pogoja za kakovostno meritev  $|\zeta| < 2$ . Zanj bi morala biti negotovost faktorja  $\text{coi}$  identično enaka nič. To je tudi edini radionuklid, pri katerem ne moremo izpostaviti določene geometrije štetja za kvalitetne meritve oziroma tiste, ki ne ustrezajo pogoju  $|\zeta| < 2$ . Meritve radionuklida  $^{65}\text{Zn}$  pri energiji 1115,5 keV v okviru statistike popolnoma zadoščajo pogoju za zadovoljivo meritev. V našem laboratoriju pri rutinskih meritvah realnih vzorcev merimo rezultate za Zn izključno preko  $^{65}\text{Zn}$  pri energiji 1115,5 keV in pri primerjavah med rezultati, izmerjenimi pri energiji 438,6 keV in 1115,5 keV, opažamo manjšo sistematsko razliko (Jačimović 2007), kar ustreza rezultatom, ki sem jih dobila pri meritvah testnih vzorcev.

Večina odstopajočih meritev je zbrana pri določeni vrednosti cenilke  $\zeta$ , kar nakazuje na sistematični pogrešek, ki v skupni negotovosti ni upoštevan. To je bodisi prenizko ocenjena negotovost konstant ali parametrov, kot sta  $\varepsilon_p$  ali  $\text{coi}$ . Očitno pa je, da je za mnoge primere natančnost meritve s  $k_0$ -metodo boljša od njene točnosti, saj so med odstopajočimi meritvami vzorci, ki so bili pripravljene, obsevani in merjeni ob različnih časih. Vzrok za tako odstopanje od standardnega dodatka torej tudi ne more biti netočna priprava vzorcev. Ker ponavadi odstopajo meritve pri posamezni energiji določenega radionuklida, merjene v točno določeni geometriji, smo lahko skoraj prepričani, da vzrok za odstopanje ni slabo določen kateri izmed parametrov ali negotovost parametra  $Q_0$  ali  $k_0$  (razen za Se), saj sta ta dva parametra popolnoma neodvisna od detektorja in geometrije štetja. Od energije, detektorja in geometrije štetja sta odvisna parametra  $\varepsilon_p$  in  $\text{coi}$ . Parameter  $\varepsilon_p$  je za posamezno geometrijo posameznega detektorja zvezna funkcija energije, tako bi moral biti negotovo določen tudi za energije, ki so blizu energij močno odstopajočih meritev, vendar energijska odvisnost ne kaže opaznega trenda.

Na sliki 5.27 je narisana porazdelitev cenilke  $\zeta$  in porazdelitev relativnega odmika meritve od standardnega dodatka v odvisnosti od popravka za pojav pravih koinciden  $\text{coi}$  za vse meritve testnih materialov,



**Slika 5.27:** Relativne oddaljenosti meritve od standardnega dodatka (zgoraj) in porazdelitev celilke  $\zeta$  (spodaj) v odvisnosti od popravka za pojav pravih koincidencc  $coi$ .

ki sem jih opravila v okviru svojega doktorskega dela. Koincidenčni popravek je odvisen od posameznega detektorja, geometrije in oblike ter materiala vzorca in ga izračuna program SOLCOI. Nekateri elementi nimajo koincidenčnega popravka, zanje velja  $coi = 1$ . Na sliki 5.27 so simboli izbrani tako, da ima vsak detektor svoj znak in vsaka razdalja vzorca do detektorja svojo barvo. Opazimo lahko gruče meritev istega elementa, pri isti vrednosti parametra  $coi$ , z meritvami, opravljenimi na isti geometriji istega detektorja. Te gruče bi lahko pomenile pogošek v koincidenčnem popravku  $coi$ . Raztros znotraj posamezne gruče je sorazmerno majhen, predvsem v primerjavi z relativnim odmikom od standardnega dodatka, ki močno odstopa od 0. Gruča vsebuje meritve enega elementa v različnih vzorcih, ki so bili pripravljene

ločeno, obsevani in izmerjeni ob različnih časih, a na istem detektorju in geometriji. Taka gruča kaže na ustrezno ponovljivost meritve v okviru pričakovane negotovosti, vendar na velik sistematični pogrešek, ki morda temelji na napačno izračunanemu koincidenčnemu popravku  $c_{oi}$ .

Podobno kot parameter  $c_{oi}$  lahko izmerjeno vrednost od standardnega dodatka premakneta tudi negotovo določena parametra  $Q_0$  in  $k_0$ , vendar ima vsak ta parameter določeno svojo negotovost. Težava pri parametru  $c_{oi}$  pa je ravno v tem, da nimamo določene konkretne negotovosti za konkretne nuklide, saj moramo splošno določene faktorje  $cl$  in  $cs$  z numerično integracijo po geometriji detektorja prilagoditi našim pogojem merjenja. Tako upoštevamo splošno določeno negotovost za vse parametre, ki pa morda ni enako točna za vse reakcije in geometrije štetja.

## 5.5 Statistična analiza meritev referenčnega materiala

Referenčni material (RM) je snov, ki je dovolj homogena in katere ena ali več lastnosti je dovolj dobro ugotovljenih, da ga lahko uporabljamo za umerjanje naprave, ocenjevanje merilne metode ali za pripisovanje vrednosti materialom. Certificiran referenčni material (CRM) je referenčni material s priloženim certifikatom, katerega ena ali več vrednosti določene lastnosti je certificiranih s postopkom, ki vzpostavlja sledljivost do točne realizacije enote, v kateri so vrednosti te lastnosti izražene in pri kateri vsako certificirano vrednost spremlja negotovost z navedeno stopnjo zaupanja (VIM 1993). Glede na te lastnosti se referenčni materiali v analitiki uporabljajo za dokazovanje točnosti rezultatov, za kalibracijo merilne opreme in ovrednotenje metod. Uporaba referenčnih materialov je nujno potrebna za zagotavljanje kakovosti in njeno kontrolo.

Poleg neposredne primerjave izmerjene vrednosti za masni delež opazovanega elementa v referenčnem materialu z njegovo referenčno vrednostjo skrivajo obsežne meritve zanesljivih materialov tudi dodatne informacije, ki bi jih s statističnimi orodji lahko razkrili. Eden izmed takih poizkusov (Bučar et al. 2008b) je bila tudi naknadna statistična analiza večjega števila že izmerjenih, obdelanih in objavljenih merilnih rezultatov standardnega referenčnega materiala (SRM) 2782 industrijskega blata NIST (National Institute of Standards and Technology), merjenega v okviru mednarodnega projekta SOILSAMP (Določitev negotovosti, povezane z vzorčevanjem zemlje kmetijskega, seminaravnega, urbanega in kontaminiranega okolja, v letih 2000–2006). Projekt je koordinirala Agencija za zaščito okolja APAT (Agencia per la protezione dell'ambiente e per servizi tecnici) iz Italije, vključeval pa je nacionalne in mednarodne strokovnjake s področja vzorčevanja zemlje ter analize, določanja negotovosti in zagotavljanja kakovosti (Barbizzi et al. 2004).

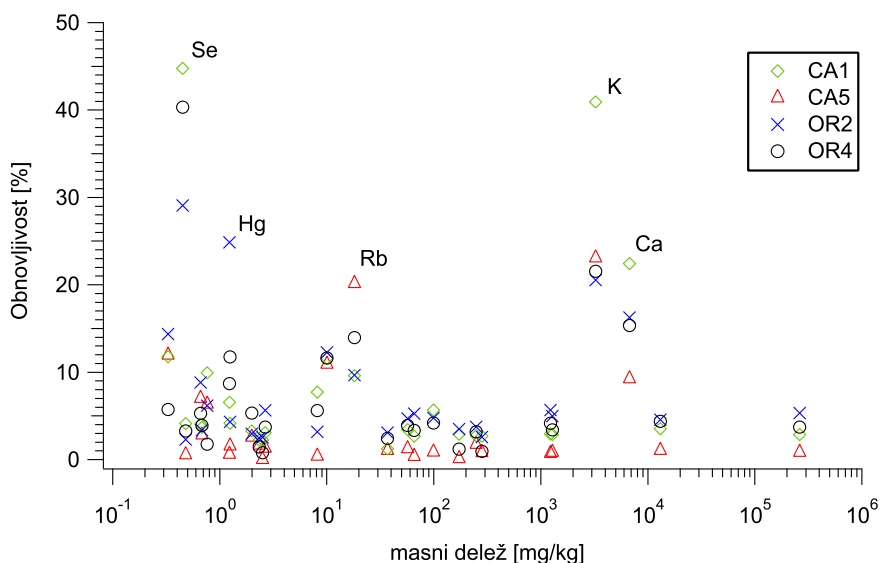
### 5.5.1 Eksperimentalni del

Meritve NIST SRM 2782 so bile narejene na Odseku za znanosti o okolju Instituta Jožef Stefan. Približno 0,1 g vzorca NIST SRM 2782 smo zaprli v čisto polietilensko ampulo (SPRONK system, Lexmond, The Netherlands). Vzorce in monitor fluksa (Al-0,1 %Au IRRM-530 disk s premerom 6 mm in debelino 0,2 mm) smo fiksirali skupaj v polietilensko ampulo in ju približno 20 ur obsevali v vrtiljaku reaktorja. Od februarja 2004 do aprila 2005 smo na tak način obsevali skupno 25 vzorcev. Vsak obsevan vzorec smo izmerili dvakrat, po šestih in po štirinajstih dneh, na enem izmed štirih detektorjev HPGe (detektorja OR2 in OR4 podjetja ORTEC ter CA1 in CA5 podjetja CANBERRA, ZDA), priključenih na večkanalni

analizator. Za določitev površine vrha smo uporabili program HYPERLAB (HyperLab 2005, Simonits et al. 2003), za izračun masnega deleža elementa in efektivnega prostorskega kota pa programski paket KAYZERO/SOLCOI® (KAYZERO 2003). Sorazmerno veliko število neodvisnih meritev istega certificiranega referenčnega materiala preko daljšega časovnega obdobja mi je omogočilo statistično relevantno obdelavo merilnih podatkov. Niz sem testirala na normalnost in raziskala raztros meritev preko daljšega časovnega obdobja in med različnimi detektorji. Ostali pogoji poleg časa izvedbe meritve so ostali nespremenjeni. Ker smo določili masni delež mnogih elementov v vsakem vzorcu, sem lahko izračunala medsebojne korelacije.

### 5.5.2 Ovrednotenje meritev

Izračunala sem obnovljivost določitve posameznega elementa na posameznem detektorju in jo predstavila v enotah masnega deleža istega elementa. Obnovljivost (VIM 1993) opisuje ujemanje merilnih rezultatov iste merjene veličine, opravljenih pri spremenjenih pogojih merjenja. Pri naših meritvah je bil spremenjeni pogoj čas, saj smo vzorce merili v daljšem časovnem obdobju več kot enega leta. Obnovljivost sem količinsko izrazila z upoštevanjem raztrosa merilnih rezultatov, za kar sem uporabila standardni odmik vseh meritev preko opazovanega časa. S slike 5.28 je razvidno, da ni znatne odvisnosti obnovljivosti od masnega deleža. Za večino merilnih rezultatov je standardni odmik obnovljivosti manjši od 10%,

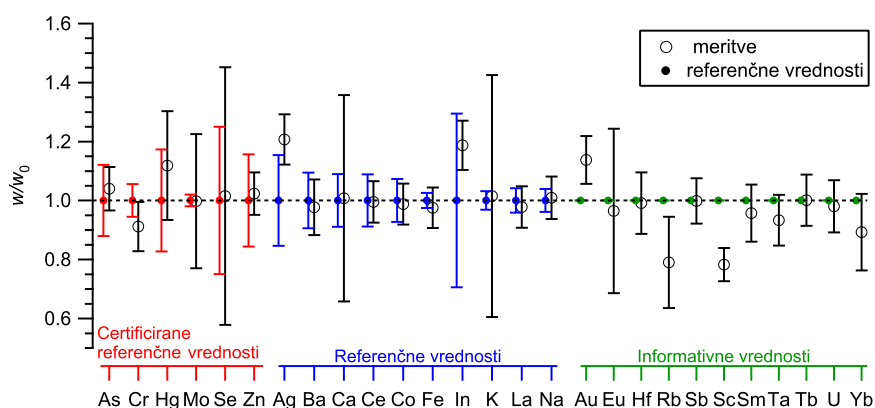


**Slika 5.28:** Obnovljivost merjenih masnih deležev za različne elemente v odvisnosti od masnega deleža. Na sliki je povprečje vseh meritev masnega deleža za posamezen element na posameznem detektorju narisano kot ena točka. Štiri vertikalne točke ustrezajo štirim povprečjem za isti element, izmerjen na štirih različnih detektorjih.

za nekatere do 15% in le za pet elementov večji kot 20% (Se do 45%, K okoli 40%, Hg do 25%, Rb okoli 20%, Ca do 22%). Večji merilni standardni odmiki obnovljivosti so posledica meritev masnih deležev blizu meje zaznavnosti za te elemente pri določenih obsevalnih in merilnih pogojih. Posledično so

hitrosti merjenja za te elemente nizke in pripadajoča statistika štetja, ki največ prispeva k celotni merilni negotovosti, je slaba, kar se pokaže tudi na sliki 5.29 kot velika negotovost omenjenih elementov.

Izmerjene masne deleže elementov v vzorcu smo primerjali z referenčnimi vrednostmi (slika 5.29), podanimi v certifikatu. Izmerjene vrednosti in vrednosti certifikata so zbrane v tabeli 5.7. Vrednosti masnih deležev za določene elemente so certificirane, kar pomeni, da ima NIST v točnost teh vrednosti največje zaupanje in da so raziskali vse možne vire odstopanja (NIST 1994). Druge vrednosti so referenčne in so najboljše ocene prave vrednosti, vendar ne zadoščajo kriterijem za certifikacijo, njihove negotovosti pa ustrezajo le merilni natančnosti in ne vsebujejo vseh virov negotovosti. Ostale vrednosti so informativne. Za informativne vrednosti je na voljo premalo podatkov, da bi lahko določili negotovost, povezano s temi vrednostmi. V tabeli so podane standardne negotovosti brez dodanega faktorja pokritja ( $k = 1$ ), saj v cenilki  $\zeta$  primerjamo odstopanje od referenčne vrednosti s kombinirano negotovostjo vrednosti iz certifikata in meritve. Označena negotovost referenčnih vrednosti na sliki 5.29 predstavlja 95-odstotni



**Slika 5.29:** Merjeni masni deleži, normalizirani na certifikirano, referenčno ali informativno vrednost različnih elementov iz vzorca NIST 2782, primerjani s certifikirano, referenčno in informativno vrednostjo masnega deleža, kot je zapisana v certifikatu. Vrisane negotovosti predstavljajo 95-odstotni interval zaupanja.

interval zaupanja za negotovosti, ki jih določa certifikat. Negotovosti za merjene vrednosti predstavljajo negotovosti povprečja meritev s 95-odstotnim intervalom zaupanja. Za grafični prikaz ujemanja meritev z vrednostmi iz certifikata sem izbrala faktor pokritja  $k = 2$ , saj je tako lepše razvidno ujemanje oziroma neujemanje meritve z referenčnimi vrednostmi.

Za večino elementov z določeno certifikirano ali referenčno vrednostjo se merjene vrednosti zadovoljivo ujemajo z masnimi deleži, navedenimi v certifikatu, in točnost uporabljene metode je zadovoljiva. Primerjava zbuja zaupanje v merilne rezultate  $k_0$ -metode NAA, dobljene med projektom SOILSAMP, ter v metodo samo. Merilni rezultati za večino elementov se v okviru negotovosti ujemajo s certifikirano vrednostjo. Izmed certificiranih in referenčnih vrednosti še najbolj odstopa srebro. Ker informativne vrednosti v certifikatu nimajo določenih negotovosti, se za kar nekaj merjenih vrednosti dozdeva, da se ne ujemajo z informativno. Merilne rezultate moramo namreč razumeti kot prispevek k boljšemu ovrednotenju materiala in jih ne smemo neposredno primerjati z informativnimi vrednostmi iz certifikata.

**Tabela 5.7:** Certifikat certificiranega referenčnega materiala NIST SRM 2782. Predstavljene so vrednosti  $x_0$  iz certifikata za tiste elemente, ki smo jih merili pri našem poizkusu. Poleg vrednosti iz certifikata so še povprečne vrednosti  $\bar{x}$ , kot smo jih izmerili v našem laboratoriju. Negotovost je v vseh primerih podana kot standardna negotovost ( $k = 1$ ), enote za vse vrednosti razen za  $\zeta$  so  $\mu\text{g/g}$ .

**Certificirana vrednost**

element	$x_0$	$u_{\text{ab}}(x_0)$	$\bar{x}$	$u_{\text{ab}}(\bar{x})$	$\zeta$
As	166	10	173	6	0,57
Cr	109	3,0	99	9,1	-1,76
Hg	1,10	0,10	1,23	0,10	0,94
Mo	10,07	0,10	10,05	1,15	-0,02
Se	0,44	0,06	0,45	0,09	0,11
Zn	1254	98	1284	45	0,28

**Referenčna vrednost**

element	$x_0$	$u_{\text{ab}}(x_0)$	$\bar{x}$	$u_{\text{ab}}(\bar{x})$	$\zeta$
Ag	30,6	2,4	36,9	1,3	2,35
Ba	254	12	248	12	-0,35
Ca	6.700	300	6.753	1172	0,04
Ce	1240	55	1234	44	-0,08
Co	66,3	2,4	65,5	2,3	-0,24
Fe	269.000	3.500	262.466	9207	-0,66
In	238	35	283	10	1,22
K	3.200	50	3.249	657	0,07
La	58,1	1,2	56,8	2,1	-0,54
Na	13.000	250	13.120	467	0,23

**Informativna vrednost**

element	$x_0$	$\bar{x}$	$u_{\text{ab}}(\bar{x})$
Au	2,2	2,5	0,1
Eu	0,34	0,33	0,05
Hf	0,77	0,76	0,04
Rb	23	18	2
Sb	2,0	2,0	0,1
Sc	3,4	2,7	0,1
Sm	1,3	1,2	0,1
Ta	0,73	0,68	0,03
Tb	0,48	0,48	0,02
Th	2,4	2,3	0,1
U	8,3	8,1	0,4
Yb	0,74	0,66	0,05

### 5.5.3 Korelacije

Korelacija je razmerje med dvema ali več naključnimi spremenljivkami znotraj njihove porazdelitve. Stopnjo korelacije med dvema neodvisnima spremenljivkama opišemo z ocenjenim korelacijskim koeficientom  $r$ , kot sem zapisala na strani 6. Korelacijski koeficient je merilo relativne medsebojne odvisnosti dveh spremenljivk (GUM 1995). Za vsak par elementov sem izračunala korelacije med merilnimi rezultati, izmerjenimi ob različnih časih. Količine elementov v konkretnem vzorcu so nespremenljive, od meritve do meritve pa se spreminjajo vrednosti merilnega rezultata za masni delež opazovanega elementa. Te nihajo za vse elemente približno v obsegu dveh standardnih odklikov. Za medsebojno neodvisne rezultate nihajo merilni rezultati naključno. Če pa so merilni rezultati med dvema elementoma povezani zaradi sistematskih pogreškov, bodo njihova nihanja med seboj povezana, kar opazimo kot visok korelacijski koeficient. Večina elementov med seboj ni koreliranih, kar nakazuje, da v našem merilnem sistemu ni prevladujočih sistematskih pogreškov. Kljub vsemu za nekatere elemente korelacije obstajajo, najvišji korelacijski faktorji so prikazani v tabeli 5.8. Vsi pomembni korelacijski faktorji so pozitivni. Če merilni

**Tabela 5.8:** Korelacijski koeficienti med merjenimi elementi za tiste elemente, ki imajo absolutne vrednosti korelacijskih koeficientov večje ali enake 0,7.

	Fe	Zn	Co	Sc	Ce	Na	La	Th	Au	Cr	Br	As	In	Ba	Ag	Se	U
Fe	1	0,99	0,99	0,98	0,97	0,82	0,71	0,68	0,60	0,57	0,05	0,07	0,23	0,15	0,59	-0,11	0,01
Zn	0,99	1	0,98	0,98	0,97	0,79	0,67	0,67	0,63	0,58	0,08	0,08	0,29	0,15	0,59	-0,06	0,05
Co	0,99	0,98	1	0,97	0,95	0,79	0,68	0,74	0,66	0,60	0,09	0,10	0,30	0,22	0,62	-0,08	0,05
Sc	0,98	0,98	0,97	1	0,93	0,79	0,68	0,68	0,59	0,59	0,07	0,08	0,22	0,14	0,59	-0,12	0,01
Ce	0,97	0,97	0,95	0,93	1	0,80	0,73	0,55	0,53	0,43	-0,01	0,03	0,20	0,15	0,52	-0,08	-0,02
Na	0,82	0,79	0,79	0,79	0,80	1	0,95	0,54	0,51	0,47	0,32	0,30	0,01	0,10	0,33	-0,21	0,05
La	0,71	0,67	0,68	0,68	0,73	0,95	1	0,40	0,39	0,34	0,33	0,36	-0,08	0,12	0,31	-0,28	-0,07
Th	0,68	0,67	0,74	0,68	0,55	0,54	0,40	1	0,79	0,70	0,44	0,39	0,62	0,37	0,70	0,25	0,35
Au	0,60	0,63	0,66	0,59	0,53	0,51	0,39	0,79	1	0,75	0,63	0,63	0,78	0,57	0,59	0,10	0,39
Cr	0,57	0,58	0,60	0,59	0,43	0,47	0,34	0,70	0,75	1	0,53	0,48	0,58	0,42	0,45	0,18	0,36
Br	0,05	0,08	0,09	0,07	-0,01	0,32	0,33	0,44	0,63	0,53	1	0,86	0,52	0,46	0,22	0,13	0,38
As	0,07	0,08	0,10	0,08	0,03	0,30	0,36	0,39	0,63	0,48	0,86	1	0,57	0,60	0,33	0,16	0,41
In	0,23	0,29	0,30	0,22	0,20	0,01	-0,08	0,62	0,78	0,58	0,52	0,57	1	0,65	0,54	0,55	0,57
Ba	0,15	0,15	0,22	0,14	0,15	0,10	0,12	0,37	0,57	0,42	0,46	0,60	0,65	1	0,38	0,19	0,26
Ag	0,59	0,59	0,62	0,59	0,52	0,33	0,31	0,70	0,59	0,45	0,22	0,33	0,54	0,38	1	0,06	-0,01
Se	-0,11	-0,06	-0,08	-0,12	-0,08	-0,21	-0,28	0,25	0,10	0,18	0,13	0,16	0,55	0,19	0,06	1	0,70
U	0,01	0,05	0,05	0,01	-0,02	0,05	-0,07	0,35	0,39	0,36	0,38	0,41	0,57	0,26	-0,01	0,70	1

rezultat za masni delež enega elementa naraste, naraste tudi merilni rezultat za masni delež koreliranega elementa. Izvor takšnih korelacij so ponavadi sistematski pogreški. Izvorov je lahko veliko, eden izmed njih je zagotovo prekrivanje vrhov v spektru. Taki izvori medsebojno povežejo merske rezultate dveh ali treh elementov. V tabeli 5.8 opazimo presenetljivo veliko število medsebojno močno koreliranih elementov z absolutno vrednostjo korelacijskega koeficienta med 0,9 in 1. Ti elementi (Ce, Co, Fe, Sc in Zn) so vsi dosledno korelirani drug z drugim. Korelacije se izrazijo med vsemi meritvami na vseh detektorjih kot tudi med ločenimi meritvami s posameznega detektorja. Obstajajo tudi drugi korelirani elementi z nižjimi korelacijskimi koeficienti, katerih korelacije se razlikujejo med detektorji, vendar ni očitnega vzorca, ki bi vodil do generičnih in enostavnih sklepov o vzrokih za te skoraj zanemarljive spremembe.

Glede na to, da smo opazili močne korelacije med meritvami na vseh detektorjih, lahko sistematski pogrešek zaradi detektorja, vključno z napako izkoristka detekcije ( $\varepsilon_p$ ), izključimo iz možnih vzrokov. Vsak od štirih detektorjev je bil umerjen neodvisno in posamezni radionuklidi sevajo žarke  $\gamma$  z različnimi energijami. Izkoristek detekcije je za različne energije različen, tako da bi vsak sistematski pogrešek lahko zaznali.

Pri analizi realnih vzorcev s  $k_0$ -metodo NAA je ponavadi prevladujoča statistična negotovost površine vrha. Pri analizi referenčnega materiala NIST-2782 smo opazili, da imajo vsi korelirani radionuklidi visoke specifične hitrosti štetja, število sunkov, zaznanih v njihovih vrhovih, sega od sto tisoč do čez milijon. Relativna statistična negotovost števila zaznanih sunkov pa je obratno sorazmerna kvadratnemu korenu iz števila sunkov v vrhu. Ker imajo velike površine vrhov nizke relativne statistične negotovosti, lahko predpostavimo, da lahko v teh primerih pridejo do izraza viri ostalih negotovosti.

Pri analizi velikih površin obstaja verjetnost, da so površine zaradi težav s programsko opremo za prilagajanje krivulj spektru sistematsko napačno določene. Vendar je v vzorcu relativno veliko zlata, ki ima zato veliko površino pod vrhom celotne energije za merjeni radionuklid  $^{198}\text{Au}$ , ampak bodisi ni koreliran z ostalimi elementi ali pa vsaj ni tako izrazito koreliran kot ostali elementi. To dejstvo in dolgoletne izkušnje s programom za prilagajanje krivulj (Jaćimović 2007) podpirata mnenje, da vzrok korelacij niso sistematski pogoški zaradi uporabljene programske opreme. Večina koreliranih nuklidov ima tudi sorazmerno visoko energijo žarkov  $\gamma$ . Vendar je med koreliranimi elementi vztrajno tudi  $^{141}\text{Ce}$  z nizko energijo žarkov  $\gamma$ , torej tudi to ne more biti skupni imenovalac.

Vsi korelirani nuklidi imajo nizke faktorje  $Q_0$  (Trkov 2007) in zato tudi nizke vrednosti  $Q_0(\alpha)$ , saj ima  $\alpha$  v tem primeru majhen vpliv na  $Q_0(\alpha)$  (tabela 5.9). Iz enačbe (3.25) lahko preberemo, da na-

**Tabela 5.9:** Numerične vrednosti za  $Q_0$  in  $Q_0(\alpha)$  za elemente z visokimi korelacijskimi koeficienti. Za nekatere druge nuklide so vrednosti  $Q_0$  celo do 50 za  $^{99}\text{Mo}$  in  $^{113}\text{Sn}$  ter 100 za  $^{239}\text{U}$ .

nuklid	$Q_0$	$Q_0(\alpha)$
$^{141}\text{Ce}$	0,8	0,9
$^{60}\text{Co}$	2,0	2,1
$^{59}\text{Fe}$	1,0	1,0
$^{46}\text{Sc}$	0,4	0,4
$^{65}\text{Zn}$	1,9	2,1
$^{140}\text{La}$	1,2	1,3
$^{24}\text{Na}$	0,6	0,6
$^{198}\text{Au}$	16	16

stopa faktor  $Q_0$  v obliki izraza  $\frac{f+Q_{0,\text{Au}}(\alpha)}{f+Q_{0,\text{a}}(\alpha)}$ . Ker je števec za dani obsevalni kanal konstanten, je edini spremenljivi faktor za različne radionuklide imenovalac. Za faktor  $f$  in njegova nihanja okoli konstantne vrednosti, ki jo uporabimo v izračunih, so vrednosti enake vsem koreliranim in nekoreliranim elementom. Predpostavimo lahko, da se  $f$  spreminja med različnimi obsevanji za vrednost, primerljivo z njegovo negotovostjo ( $f = 28 \pm 1$  v času merjenja) (Jaćimović 2003). Za nuklide z visokimi vrednostmi  $Q_0$  spremembe faktorja  $f$  nimajo dovolj opaznega vpliva na imenovalac vsote, saj ima vsak nuklid svoj faktor  $Q_0$  s svojo negotovostjo. Za nuklide z nizkim faktorjem  $Q_0$  ( $Q_0$  okoli 1) predstavlja  $Q_0$  majhen delež vsote in  $f$  ostane poglavitni faktor, ki določa obnašanje celotnega izraza. Kadar je  $f$  prevladujoč del vsote, vsota niha sočasno z  $f$ , in nihanja  $f$  opazimo v rezultatu kot korelacije. Po pregledu številskih vrednosti naših meritev za elemente z nizkimi vrednostmi za faktorje  $Q_0$  se izkaže, da so vrednosti faktorjev širjenja negotovosti za  $N_{\text{p,a}}$ , ki je vedno enak 1 (5.11), trikrat večje od vrednosti faktorjev širjenja negotovosti za  $f$  (5.31). V primeru, ko je negotovost  $f$  trikrat večja od negotovosti  $N_{\text{p,a}}$ , oba parametra prispevata enako h končni negotovosti in korelacij ne bi mogli zaznati. V našem primeru koreliranih elementov so negotovosti  $N_{\text{p,a}}$  okoli 0,5 % ali nižje, predvsem zato, ker je število sunkov v posameznem vrhu tako visoko.

Negotovost eksperimentalno določene vrednosti parametra  $f$  pa je ocenjena na 3% (Jaćimović 2003). V tem primeru prispevek  $f$  k negotovosti več kot šestkrat prevlada nad prispevkom  $N_{p,a}$  in korelacije se razkrijejo.

V izračunih smo  $f$  upoštevali kot konstanto in njegovih odstopanj od te konstantne vrednosti nismo upoštevali. Domnevam, da korelacije izhajajo iz teh odstopanj, ki jih nismo upoštevali. Nihanje parametra  $f$  sistematsko premakne vse rezultate, dobljene z NAA. Pri elementih z visoko (primerljivo z  $f$ ) vrednostjo faktorja  $Q_0$  in s tem  $Q_0(\alpha)$  se negotovosti sestavita, in ker sta primerljivi, se sistematski premik zaradi negotovosti parametra  $f$  zakrije. Tudi pri vseh elementih, katerih masni delež v vzorcu in predvsem z njim povezana površina vrha v spektru nista dovolj visoka, se sistematski premik zaradi negotovosti parametra  $f$  zakrije z negotovostjo površine vrha. Le v izjemnih primerih, kjer sta izpolnjena oba pogoja, torej veliko število sunkov v vrhu in zanemarljiv faktor  $Q_0(\alpha)$  v primerjavi s parametrom  $f$ , izstopi negotovost parametra  $f$  in se pokaže kot korelacija zaporednih meritev za tiste elemente v vzorcu.

Za dodatno znižanje negotovosti merilnih rezultatov  $k_0$ -metode NAA bi morali usmeriti raziskave k natančnejši določitvi razmerja termičnih proti epitermičnim nevtronom  $f$ . Ob predpostavki, da so opažene korelacije predvsem posledica spremenljivega  $f$ , lahko spremembe parametra  $f$  od povprečne vrednosti, uporabljene v izračunih, določimo iz spreminjanj masnih deležev in poznavanja občutljivostnega koeficienta  $\frac{dw_a}{df}$ . Tak pristop bi razkril negotovost parametra  $f$  iz opazovanih koreliranih variacij eksperimentalnih rezultatov. Če poznamo njegovo spreminjanje, lahko  $f$  popravimo za vsako posamezno obsevanje in popravljeno vrednost uporabimo za ponoven preračun rezultatov. Če so vse naše predpostavke pravilne, tako dobljeni rezultati ne bi smeli biti več korelirani, spremembe rezultatov med obsevanji bi morale biti bistveno nižje in s tem bi se znižala tudi njihova negotovost.



## 6 Zaključki

Negotovost rezultatov, dobljenih s  $k_0$ -metodo NAA, je odvisna od konkretnih pogojev analize, poleg tega pa predvsem od opazovanega radionuklida in je ne moremo zapisati splošno. Obravnavati jo je treba za vsak primer posebej, kajti le tako lahko negotovost realno ocenimo. Med ključne vire negotovosti štejemo pripravo vzorca vključno z vzorčevanjem, saj so le dobro pripravljene, homogeni vzorci reprezentativni predstavniki celotnega materiala. Negotovost mase vzorca se prenese neposredno v rezultat in preko mase se v merilni postopek vnese negotovost celotnega postopka priprave vzorca. Pozorni moramo biti na delež suhe snovi v vzorcih. Za vzorce z velikim deležem suhe snovi negotovost določitve deleža pri prenosu v končni rezultat oslabi. Nasprotno se negotovost za vzorce z manjšim deležem suhe snovi v vzorcu neoslabljena ali celo ojačana prenese v končni rezultat.

Poleg določanja mase za analit moramo določiti tudi maso za monitor. Kadar za nadzorovanje nevtronskega fluksa med meritvijo uporabljamo dva monitorja fluksa, se negotovost njune mase pri prenosu oslabi. Če bi imeli homogen nevtronski fluks in en sam monitor fluksa, bi se njegova negotovost nespremenjena prenesla v končni rezultat. Za dva monitorja fluksa pa je vsota njunih faktorjev širjenja negotovosti 1. Efektivno dobimo tako v končni rezultat uteženo povprečje obeh negotovosti. K negotovosti mase monitorja prispevata tako sestava monitorskega materiala, ponavadi podana v certifikatu, kot negotovost tehtanja mase monitorja.

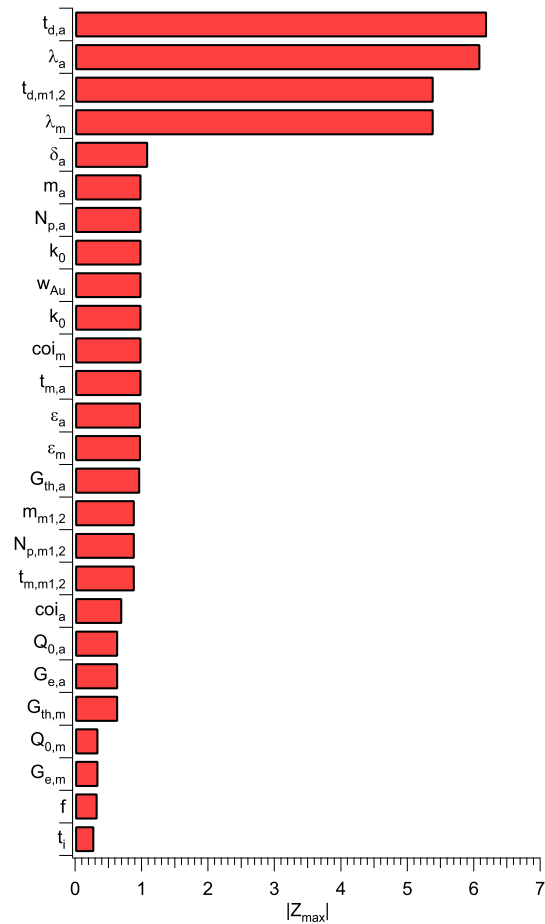
Štetje sunkov in površina fotovrha pri merjeni energiji žarkov  $\gamma$  sta lahko velik vir negotovosti predvsem pri meritvi majhnih površin in pri dekonvoluciji kompleksnejših spektrov. Tako kot negotovost mase se tudi negotovost površine fotovrha neoslabljena prenese v rezultat za opazovani analit oziroma uteženo povprečje negotovosti površine fotovrhov za monitorje. Največje vrednosti faktorjev širjenja negotovosti za meritve testnih vzorcev so zbrane na sliki 6.1.

Ker je postopek obdelave spektrov žarkov  $\gamma$  zamuden, kakovostna obdelava spektrov pa močno odvisna od izurjenosti analitika, je dobra rešitev za korektno določanje površine fotovrhov avtomatizirana obdelava spektra z več različnimi programi za obdelovanje. Rezultat obdelave je povprečje površin, zanesljivost pa določimo iz odstopanja med posameznimi obdelavami.

Velikemu delu merilne negotovosti se pri  $k_0$ -metodi NAA ne moremo ogniti. To je neizogibna negotovost, ki jo determinirajo vnaprej določeni faktorji  $Q_0$ ,  $k_0$ ,  $\bar{E}_r$  in  $t_{1/2}$ , katerih vrednosti s pripadajočimi negotovostmi so zbrane v literaturi (Kolotov in De Corte 2002 & 2003 & 2004). Baza podatkov je pomanjkljiva, najpogosteje manjkajo negotovosti faktorjev  $Q_0$ . Ker je med pomanjkljivimi elementi kar nekaj takšnih, ki jih rutinsko določamo s  $k_0$ -metodo NAA, je bazo podatkov IUPAC treba dopolniti s podatki iz drugih baz ali z novimi meritvami. Za konkreten element v konkretnih obsevalnih pogojih je neizogibna negotovost konstantna. Če želimo njeno negotovost zmanjšati, je edina možnost ta, da znova določimo vrednosti parametrov z večjo natančnostjo, kot so jo določili pred nami.

Med parametri, ki prispevajo k neizogibni negotovosti, sta pomembna predvsem dva: faktor  $k_0$ , katerega negotovost se nespremenjena razširi v končni rezultat, ter negotovost faktorja  $Q_0$ . Za reaktorje z dobro termaliziranim nevtronskim fluksom prispevek negotovosti faktorja  $Q_0$  močno pade, za reaktorje z vrednostjo parametra  $f \approx 30$ , kot je reaktor TRIGA Mark II na Institutu Jožef Stefan v Ljubljani, pa je znaten in lahko v konkretnih primerih preseže skupen prispevek vseh drugih negotovosti. Faktor širjenja negotovosti  $Q_0$  je izrazito odvisen od vrednosti  $Q_0$ . Za elemente z majhnim  $Q_0$  je tudi faktor širjenja negotovosti majhen, za elemente z velikimi  $Q_0$  pa se približuje vrednosti do  $-1$ .

parameter	$ Z_{\max} $
$t_{d,a}$	6
$\lambda_a$	6
$t_{d,m}$	5
$\lambda_m$	5
$\delta_a$	1
$m_{vz}$	$\equiv 1$
$N_{p,a}$	$\equiv 1$
$k_0$	$\equiv 1$
$w_{Au}$	$\equiv 1$
$t_{m,a}$	1
$\varepsilon_{p,a,m}$	1
$G_{th,a}$	1
$m_{m1,2}$	0,9
$N_{p,m1,2}$	0,9
$t_{m,m1,2}$	0,9
$Q_{0,a}$	0,7
$coi_{a,m}$	0,7
$G_{e,a}$	0,7
$G_{th,m}$	0,6
$Q_{0,m}$	0,4
$G_{e,m}$	0,4
$f$	0,3
$t_i$	0,3
$\delta_{m,1,2}$	0,1
$x_{vz}$	0,1
$x_{m1,2}$	0,05
$\alpha$	$< 0,01$
$\bar{E}_{r,a}$	$< 0,01$
$\bar{E}_{r,m}$	$< 0,01$
$w_{H2O}$	-

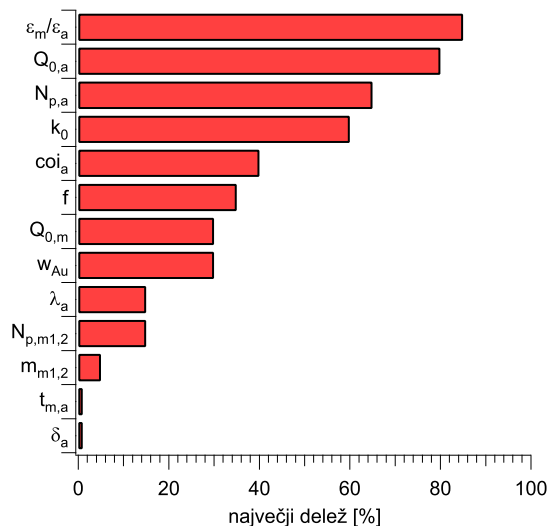


**Slika 6.1:** Parametri, ki zavzamejo največje absolutne vrednosti faktorjev širjenja negotovosti. V tabeli so vrednosti zaokrožene na eno veljavno mesto.

Neizogibna negotovost se v dobro termaliziranih reaktorjih (z naraščajočim parametrom  $f$ ) zmanjšuje proti konstantni vrednosti prispevka faktorja  $k_0$ ; to je edini prispevek k neizogibni negotovosti, ki ni odvisen od parametra  $f$ .

Pomemben prispevek k skupni negotovosti ima tudi izkoristek detekcije  $\varepsilon_p$ , ki je odvisen od geometrije meritve in energije žarkov  $\gamma$ . Največji delež, ki ga je izkoristek detekcije prinesel k skupni negotovosti rezultatov testnih vzorcev, vidimo na sliki 6.2. Kadar sta izkoristka detekcije za analit in monitorja neodvisna, je faktor širjenja negotovosti za vsakega posebej po absolutni vrednosti 1. Negotovost se

parameter	največji delež [%]
$\varepsilon_{p,m}/\varepsilon_{p,a}$	80
$Q_{0,a}$	80
$N_{p,a}$	65
$k_0$	60
$coi$	40
$f$	35
$Q_{0,m}$	30
$w_{Au}$	30
$\lambda_a$	15
$N_{p,m1,2}$	15
$m_{m1,2}$	5
$t_{m,a}$	< 1
$t_{m,m1,2}$	< 1
$\delta_a$	< 1
$t_{d,a}$	< 1
$\alpha$	< 1



**Slika 6.2:** Največji deleži skupne negotovosti, kot so jih prispevali posamezni parametri pri meritvah testnih vzorcev. V tabeli so vrednosti zaokrožene.

nespremenjena prenese v skupno negotovost rezultata. Ker sta izkoristka za analit in monitor odčitana iz iste krivulje odvisnosti referenčnega izkoristka detekcije od energije, različen je samo efektivni prostorski kot za vzorec in monitor, sta izkoristka očitno korelirana. Računanje izkoristkov za posamezne merjence in geometrije je numerični postopek, za katerega ne moremo analitično določiti negotovosti dobljenih rezultatov. Zato sem postavila model medsebojne odvisnosti izkoristka za analit in za monitor, pri katerem velja, da bližje kot sta energiji, manj negotovosti se razširi v končni rezultat. Bolj kot se energiji razlikujeta, bolj sta negotovosti nekorelirani in večji del njune celote se razširi v negotovost končnega rezultata.

Poleg izkoristka detekcije je od merilne geometrije in od posamezne energije žarkov  $\gamma$  odvisen tudi popravek za pojave pravih koincidenč. Popravek pa ni odvisen samo od energije, temveč predvsem od koincidenčne sheme posameznega nuklida. Podobno kot za izkoristek detektorja je tudi za popravke pravih koincidenč njihov izračun skrit v računalniškem programu. Če predpostavimo, da prispevajo k popravku za pojav pravih koincidenč bodisi samo koincidenčne izgube ali samo koincidenčno seštevanje, lahko izračunamo faktor širjenja negotovosti, ki je za nuklide brez pravih koincidenč enak nič. Negotovost popravka za pojav pravih koincidenč ocenimo iz izkušenj ali na podlagi podatkov iz literature. Čeprav je negotovost  $coi$  v konkretnih primerih lahko znatna, kar vidimo tudi na sliki 6.2, je prispevek negotovosti popravka za pojav pravih koincidenč v literaturi pogosto zanemarjen.

Znaten delež skupne negotovosti lahko prinese tudi obsevalni parameter  $f$ , predvsem v reaktorjih s slabo termalizacijo nevtronov. Največji delež negotovosti parametra  $f$  se razširi v skupno negotovost za elemente, katerih vrednost faktorja  $Q_0$  analita je daleč stran od vrednosti faktorja  $Q_0$  monitorja. Pri meritvah testnih materialov je bila to približno tretjina negotovosti, s katero je določen parameter  $f$ , kot

vidimo s slike 6.1. Poleg parametra  $f$  lahko vnesemo negotovost tudi s slabo poznanimi in izračunanimi faktorji termičnega in epitermičnega samoščitenja. Za meritve elementov z majhnim faktorjem  $Q_0$  so kritični predvsem faktorji termičnega samoščitenja, katerih faktor širjenja negotovosti naraste v tem primeru proti  $-1$ , za meritve elementov z velikim faktorjem  $Q_0$  pa faktorji epitermičnega samoščitenja.

Za razsežnejše vzorce je treba določiti tudi samoabsorpcijo žarkov  $\gamma$  v vzorcu, kar lahko prispeva znaten delež h končnemu rezultatu. Samoabsorpcijo ponavadi izračunamo s programom, s katerim računamo tudi izkoristek detekcije. Zaradi numerične osnove računanja tega prispevka negotovosti ne moremo analitično izračunati. Oceniti jo moramo eksperimentalno. Za tanke vzorce, kakršni so bili tudi testni vzorci, je prispevek samoabsorpcije in s tem tudi njene negotovosti popolnoma zanemarljiv.

Presenetljivo veliko negotovost lahko vnesemo tudi z nezanesljivo poznanimi razpolovnimi časi za merjene radionuklide, predvsem za sorazmerno dolgo obsevanje kratkoživih nuklidov, saj v tem primeru močno naraste faktor širjenja negotovosti, kar vidimo tudi s slike 6.1. Vendar se lahko tej negotovosti v celoti izognemo s pravilno izbranimi časi obsevanja, hlajenja po obsevanju ter meritve, kadar meritev to omogoča.

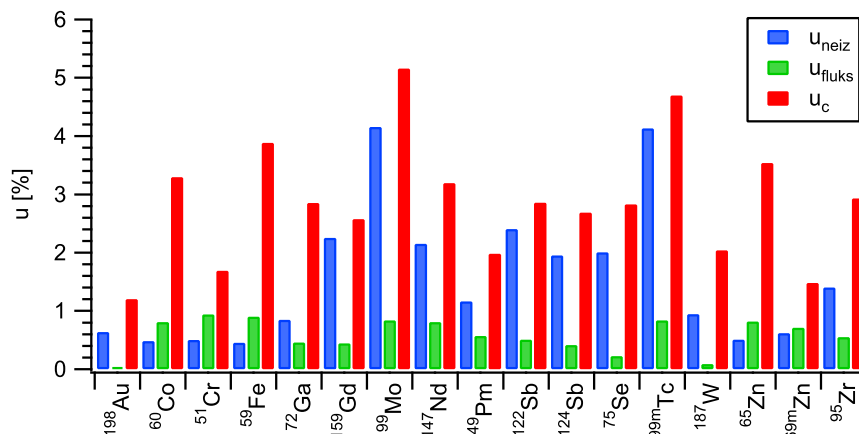
Vsi drugi parametri so pri merjenju testnih vzorcev, narejenih za določanje negotovosti  $k_0$ -metode NAA, prispevali manj kot 1 % skupne negotovosti. Vendar pri tem ne smemo pozabiti dejstva, da v našem primeru masa vzorca in s tem celotna priprava vzorca ni prispevala znatne negotovosti, kar pa ne drži vedno. V mnogih primerih negotovost priprave vzorcev doseže in preseže vse ostale prispevke k skupni negotovosti rezultatov  $k_0$ -metode NAA. Vsekakor je negotovost priprave vzorcev bistven del negotovosti rezultatov, dobljenih s  $k_0$ -metodo NAA, na katerega moramo biti pozorni, če hočemo zagotoviti kakovostne rezultate.

Za overitev modelsko izračunanih faktorjev širjenja negotovosti za  $k_0$ -metodo NAA sem pripravila in analizirala testne vzorce z dodanimi monoelementnimi standardi, za katere sem izračunala negotovost izmerjene vrednosti masnega deleža analita v vzorcu.

Za vsako meritev testnih vzorcev sem izračunala posamezne prispevke k skupni negotovosti s programom ERON. Na sliki 6.3 sem zbrala povprečne negotovosti za posamezen radionuklid. Primerjala sem neizogibno negotovost, negotovost fluksa in kombinirano skupno negotovost. Na sliki lahko opazimo, da se posamezni prispevki k skupni negotovosti meritve testnih vzorcev od nuklida do nuklida zelo razlikujejo. Prispevek negotovosti fluksa za noben radionuklid ne presega enega odstotka, prispevki neizogibne negotovosti pa se med seboj zelo razlikujejo, kot se razlikuje tudi kombinirana negotovost.

Program ERON je univerzalen in uporaben za individualen izračun skupne negotovosti rezultatov, dobljenih s  $k_0$ -metodo NAA za katerikoli opazovani radionuklid, ne glede na to, na kateri obsevalni napravi izvajamo meritve. Omogoča tudi izračun negotovosti za parametra  $f$  in  $\alpha$  na vseh obsevalnih napravah ter  $k_0$  in  $Q_0$  pri morebitnih novih določitvah teh parametrov.

Izmerjeno vrednost masnega deleža za testne vzorce in s programom ERON izračunano pripadajočo negotovost sem primerjala s standardnim dodatkom in njegovo negotovostjo, kot sem ju določila pri pripravi testnih vzorcev. Iz primerjave lahko vidimo, da sta za več kot polovico radionuklidov vrednost masnega deleža analita in pripadajoča negotovost zadovoljivo določeni. Za druge radionuklide ponavadi odstopajo meritve določene energije žarkov  $\gamma$ , le za meritve  $^{75}\text{Se}$  se premalo meritev zadovoljivo ujema z referenčno vrednostjo. Tudi za veliko večino odstopajočih meritev velja, da so rezultati pri določeni energiji žarkov  $\gamma$ , izmerjeni na določeni oddaljenosti od določenega detektorja, izmerjeni natančno, a premalo točno. Najverjetnejši vzrok za odstopanje povprečja meritev od standardnega dodatka je sistematski



**Slika 6.3:** Prispevki posameznih delov negotovosti k skupni negotovosti  $k_0$ -metode NAA za posamezne radionuklide, ki smo jih določali v testnih vzorcih.

pogrešek, bodisi zaradi nepravilno določenega konkretnega parametra ali zaradi njegove podcenjene negotovosti. Ti parametri so najverjetneje lahko izkoristek detekcije za meritev določene energije na določeni merilni geometriji enega izmed detektorjev, popravek za pojav pravih koincidenč ali kombinirana jedrska konstanta  $k_0$ . V literaturi je objavljenih že več prispevkov o nezanesljivo določenih posameznih parametrih  $k_0$ -metode NAA (De Wispelaere in De Corte 2003b, Kennedy in St-Pierre 2003, Lin et al. 2007), vendar bi bilo za potrditev hipoteze in za natančnejšo določitev vzročnih parametrov treba narediti več poizkusov in natančneje raziskati konkretne primere.

Postopek določanja negotovosti je pravilen, vendar se moramo zavedati specifičnosti  $k_0$ -metode NAA in posebnosti konkretnih obsevanih nuklidov. Negotovost posameznih parametrov je treba natančno določiti za vsak konkreten radionuklid, saj se lahko negotovosti med posameznimi radionuklidi bistveno razlikujejo.

Z gotovostjo lahko trdim, da ocena, ki je veljala za negotovost  $k_0$ -metode NAA, to je 3,5 % (De Corte 1987, Kučera et al. 2000), za reaktor Triga MARK II v Ljubljani ne drži splošno, saj je negotovost odvisna od radionuklida, obsevalnih pogojev in od konkretnih pogojev meritve. Že negotovost rezultatov za meritve testnih vzorcev za nekatere primere preseže 3,5 % ( $^{99}\text{Mo}$ ,  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ ,  $^{59}\text{Fe}$ ,  $^{65}\text{Zn}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ), čeprav sem se pri pripravi testnih vzorcev trudila, da bi zagotovila čim manjšo skupno negotovost. Pri realnih primerih rutinskih analiz lahko negotovost močno preseže vrednosti, prikazane na sliki 6.3. Naš pristop, razvit v tem delu, torej omogoča točnejšo oceno merilne negotovosti za vsak analit in s tem izboljšuje metrološko vrednost merskih rezultatov, ugotovljenih s  $k_0$ -metodo NAA.

Predpostavimo lahko, da se bo spektrometrija žarkov  $\gamma$  v prihodnosti izboljšala, meritve bodo opravljene brez mrtvih časov, pričakujemo lahko razvoj večjih detektorjev in drugačnih oblik detektorjev, ki bodo lahko zajeli večji del prostorskega kota. Z izboljšanimi lastnostmi detektorjev lahko pričakujemo izboljššan in bolj določen izkoristek detekcije in zmanjšano skupno negotovost zaradi instrumentacije meritve. Vendar bo negotovost  $k_0$ -metode NAA ostala omejena z neizogibno negotovostjo.

Poleg vseh parametrov, ki sem jih upoštevala v svojem delu, jih je kar nekaj, na katere sem načrtno pozabila. To so primeri zapletenih razvejitenih razmerij, izgorevanja elementa med meritvijo ter tiste reakcije, ki ne sledijo  $1/v$  Høgdahlovemu formalizmu. Slednjih je malo (predvsem  $^{176}\text{Lu}$  in  $^{151}\text{Eu}$ ), vendar se moramo njihovega obstoja zavedati. Za primer zapletenejših razvejitenih razmerij bi bilo treba vsako reakcijo obravnavati posebej in zanjo razviti samostojen model.

Pri izjemno izpopolnjenih izvedbah relativne nevtronske aktivacijske analize so prišli do te meje, da so zmanjšali skupno negotovost na vsega skupaj 0,5 % (Zeisler et al. 2005), v teku so priprave za postavitve relativne nevtronske aktivacijske analize za primarno metodo.  $k_0$ -metoda NAA je še daleč od te stopnje, saj je njena negotovost omejena z neizogibno negotovostjo, pod katero ne moremo. Kljub temu je izrazita prednost  $k_0$ -metode NAA pred relativno metodo preprosta uporaba, saj je relativna NAA omejena z izborom primerjalnih standardov in njihovo matriko ter sestavo, čemur se  $k_0$ -metoda NAA ogne. Razvoj in zmanjšanje negotovosti  $k_0$ -metode NAA sta v prihodnje še mogoča.

V veliki količini meritev, ki sem jih naredila v okviru svojega doktorskega dela, se zagotovo skriva še veliko neraziskanih informacij, ki bodo postale lažje dostopne z razvojem hitrejših, močnejših, predvsem pa stabilnejših računalnikov, saj je trenutno obdelava tolikšnega števila podatkov zamudna in včasih celo nemogoča.

Tudi v statističnih analizah rezultatov  $k_0$ -metode NAA se skriva še neraziskano oziroma slabo raziskano področje. Pokazala sem, da lahko s statistično obdelavo že obstoječih podatkov izluščimo zanimive in za razvoj metode morda pomembne informacije. Potencial statistične obdelave meritev je velik predvsem za nadzor meritev, opravljenih v daljšem časovnem obdobju, za katere nam ponuja bistveno več kot preprosti grafi ponovljivosti oziroma obnovljivosti. Raziskati bi morda veljalo že obravnavane meritve, obdelane z drugim neodvisnim programskim paketom  $k_0$ -IAEA (Rossbach in Blaauw 2006), ki ga že vpečujejo v rutinsko delo na našem odseku, in tako ovrednotiti tudi sam že obstoječi komercialni program za izračun končnih rezultatov, dobljenih s  $k_0$ -metodo NAA.

# Zahvale

Zahvaljujem se vodji Odseka za znanosti o okolju dr. Mileni Horvat za podporo, mentorju dr. Borutu Smodišu za strokovno usmerjanje in potrpežljivo vodenje ter sodelavcem Odseka za znanosti o okolju; dr. Radojku Jaćimoviću, dr. Vekoslavi Stibilj, dr. Ljudmili Benedik, dr. Zvonki Jeran, dr. Urški Repinc in dr. Darji Mazej za nasvete in spodbude, strokovno usmerjanje ter izčrpno pomoč pri delu v laboratoriju. Najlepša hvala osebju reaktorskega centra TRIGA Mark II za vodenje reaktorja in obsevanje vzorcev.

Posebej hvaležno sprejemam pomoč in nasvete izkušenih znanstvenikov s sorodnih področji znanosti; hvala dr. Janu Kučeri za nesebično deljenje svojega obširnega znanja, dr. Andreju Trkovu za pogovore, ki so mi bili v veliko pomoč, dr. Primožu Peliconu za pomoč pri analizi vzorcev ter dr. Matjažu Korunu in dr. Matjažu Venclju za strokovne pogovore in nasvete. Hvala strokovni komisiji za pregled doktorskega dela, za koristne nasvete, konstruktivne pripombe in usmerjanje pri zaključevanju dela.

Hvala dr. Paolu Zorziju, koordinatorju mednarodnega projekta SOILSAMP, ki ga financira italijanska Agencija za zaščito okolja (APAT, Italija). Zahvaljujem se Slovenski raziskovalni agenciji (pogodba št. P2-0075 in P1-0143) za njihovo finančno podporo.

Lektorici Mateji Dermelj se zahvaljujem za lektoriranje slovenskega besedila ter dr. Anthonyju Byrneju in mag. Andrewu Bastarju za pregled angleških delov besedila.

---

# Literatura in viri

- Abugassa, I. et al. (2007). "Installation of Kayzero-INAA standardization in the TNRC and its applications for trace elements determination in different materials." J Radioanal Nucl Chem **271**: 27–30.
- Acharya, R. in Chatt, A. (2003). "Characterization of the Dalhousie University SLOWPOKE-2 reactor for  $k_0$ -NAA and application to medium-lived nuclides." J Radioanal Nucl Chem **257**: 525–529.
- Alghem, L. et al. (2006). "The development and application of  $k_0$ -standardization method of neutron activation analysis at Es-Salam research reactor." Nucl Instr Meth A **556**: 386–390.
- Barbizzi, S. et al. (2004). "Characterisation of a reference site for quantifying uncertainties related to soil sampling." Environmental Pollution **127**: 131–135.
- BIPM (1998). Comite Consultatif pour la Quantite de Matiere, 4.
- Bode, P., Blaauw, M. in Obrusnik, I. (1992). "Variation of neutron flux and related parameters in an irradiation container, in use with  $k_0$ -based neutron activation analysis." J Radioanal Nucl Chem **157**: 301–312.
- Bučar, T. in Smodiš, B. (2006). "Assessment of intrinsic uncertainty of the  $k_0$ -based NAA." Nucl Instr Meth A **564**: 683–687.
- Bučar, T. in Smodiš, B. (2008). "Computer-assisted uncertainty assessment of  $k_0$ -NAA measurements results." Nucl Instr Meth A : Oddano v objavo.
- Bučar, T. et al. (2008a). "Micro-PIXE characterization of reference samples intended for QA/QC of  $k_0$ -NAA." J Radioanal Nucl Chem : Sprejeto v objavo.
- Bučar, T. et al. (2008b). "Quality assessment of  $k_0$ -NAA by statistical evaluation of CRM results." Acta Chim Slov : Sprejeto v objavo.
- Chilian, C., St-Pierre, J. in Kennedy, G. (2006a). "Dependance of thermal and epithermal neutron self-shielding on sample size and irradiation site." Nucl Instr Methods **564**: 629–635.
- Chilian, C. et al. (2006b). "Extending NAA to materials with high concentrations of neutron absorbing elements." J Radioanal Nucl Chem **270**: 417–423.
- Chung, Y. S. et al. (2006). "Implementation of the  $k_0$ -NAA method in the NAA#3 irradiation hole of the HANARO research reactor." Nucl Instr Methods **564**: 702–706.
- De Corte, F. (1987). *The  $k_0$  standardization method*. Doktorska disertacija, Rijksuniversiteit Gent, Faculteit van de Wetenschappen.
- De Corte, F. in Simonits, A. (1994a). "From  $k_0$  to a reliable and consistent data base  $\sigma_0$  and essential related activation and decay constants." Srečanje: IAEA Specialist meeting on development of an international nuclear decay data and cross-section database, Dunaj, Avstrija, 24. do 28. oktober 1994.

- De Corte, F. in Simonits, A. (1994b). *Vade mecum for  $k_0$  users*. DMS Research, Geleen, Nizozemska.
- De Corte, F. in Van Lierde, S. (2001). “Evaluation of  $(n,\gamma)$  cross sections from  $k_0$  factors for radionuclides with short half-life and/or complex activation-decay scheme.” J Radioanal Nucl Chem **248**: 103–107.
- De Wispelaere, A. in De Corte, F. (2003a). “Recalibration of the irradiation facilities in the Thetis reactor, with adn examination of the  $\alpha$  versus  $E$  behavior in the keV neutron enery range.” J Radioanal Nucl Chem **257**: 519–523.
- De Wispelaere, A. in De Corte, F. (2003b). “Some irregularities observed in the analysis results of  $k_0$ -NAA.” J Radioanal Nucl Chem **257**: 471–473.
- De Wispelaere, A. in De Corte, F. (2006). “An alternative approach for the determination of the full-peak detection efficiency in case of a close-in detection geometry.” Nucl Instr Methods **564**: 645–649.
- De Wispelaere, A. et al. (2006). “Re-determination and re-evaluation of the  $f$  and  $\alpha$  parameters in channels  $Y_4$  and  $S_{84}$  of the BR1 reactor, for use in  $k_0$ -NAA at DSM Research.” Nucl Instr Methods **564**: 636–640.
- Dung, H. M. in Cho, S. Y. (2003). “A simple method for  $\alpha$  determination.” J Radioanal Nucl Chem **257**: 573–575.
- Dung, H. M. in Sasajima, F. (2003). “Determination of  $\alpha$  and  $f$  for  $k_0$ -NAA in irradiation sites with high thermalized neutrons.” J Radioanal Nucl Chem **257**: 509–512.
- Dung, H. M. in Hien, P. D. (2003). “The application and development of  $k_0$ -standardization method of neutron activation analysis at Dalat research reactor.” J Radioanal Nucl Chem **257**: 643–647.
- Freitas, M. et al. (2006). “Multianalytical determination of trace elements in atmospheric biomonitors by  $k_0$ -INAA, ICP-MS and AAS.” Nucl Instr Methods **564**: 733–742.
- Glavič-Cindro, D., Korun, M. in Vodenik, B. (2000). “Quality assurance of automated gamma-ray spectrometric analysis.” Appl Radiat Isot **53**: 237–241.
- GUM (1995). *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurements*. ISO, Ženeva, ISBN 92-67-10188-9.
- GUM-PC (1999). *GUM Workbench, The Tool for Expression of Uncertainty in Measurement, Manual V1.2*. Metrodata GmbH, Nemčija.
- HyperLab (2005). *HyperLab 2005 Gamma Spectroscopy Software, Installation Guide*. HyperLab Software, Budimpešta.
- Hypermet-PC (1997). *Hypermet-PC V5.0, User’s Manual*. Institute of Isotopes, Budimpešta.
- IAEA (2003). “Nuclear data service (nudat).” <http://www-nds.iaea.org/>.

- IAEA (2004). *The IAEA Guide on Quantifying Uncertainty in Nuclear Analytical Measurements*. IAEA, Dunaj, ISBN 92-0-108404-8, IAEA-TECDOC-1401.
- Jaćimović, R. (2003). *Analiza uporabe reaktorja TRIGA Mark II za  $k_0$ -metodo aktivacijske analize*. Doktorska disertacija, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za matematiko in fiziko.
- Jaćimović, R. et al. (2003a). "Characterization of the neutron flux gradients in typical irradiation channels of a TRIGA Mark II reactor." *J Radioanal Nucl Chem* **257**: 545–549.
- Jaćimović, R. et al. (2003b). " $k_0$ -NAA quality assessment by analysis of different certified reference materials using the KAYZERO/SOLCOI software." *J Radioanal Nucl Chem* **257**: 659–663.
- Jaćimović, R. (2007). Osebna komunikacija.
- KAYZERO (2003). *KAYZERO/SOLCOI Version 5a software package, User's Manual*. DSM Research, Geleen (NL), razvito v INW-RUG, Gent (B) in AEKI, Budimpešta (H).
- KAYZERO-WIN (2005). *KAYZERO for Windows for reactor NAA using the  $k_0$  standardization method, Version 2, User's Manual*. DSM Research, Geleen (NL), razvito v INW-RUG, Gent (B) in AEKI, Budimpešta (H).
- Kennedy, G. in St-Pierre, J. (2003). "Is the  $k_0$  method accurate for elements with high  $Q_0$  values?" *J Radioanal Nucl Chem* **257**: 475–480.
- Khoo, K., Sarmani, S. in Abugassa, I. (2007). "Determination of thermal to epithermal neutron flux ratio ( $f$ ), epithermal neutron flux shape factor ( $\alpha$ ) and comparator factor ( $F_c$ ) in the Triga Mark II Reactor, Malaysia." *J Radioanal Nucl Chem* **271**: 419–424.
- Kolotov, V. in De Corte, F. (2002). "Compilation of  $k_0$  and Related Data for NAA in the Form of Electronic Database." <http://www.iupac.org/>.
- Kolotov, V. in De Corte, F. (2003). "An electronic database with compilation of  $k_0$  and related data for NAA." *J Radioanal Nucl Chem* **257**: 501–508.
- Kolotov, V. in De Corte, F. (2004). "Compilation of  $k_0$  and related data for neutron-activation analysis (NAA) in the form of an electronic database." *Pure Appl Chem* **76**: 1921–1925.
- Kragten, J. (1994). "Calculating Standard Deviations and Confidence Intervals with a Universally Applicable Spreadsheet Technique." *Analyst* **119**: 2161–2165.
- Kuščer, I. in Kodre, A. (1994). *Matematika v fiziki in tehniki*. Društvo metmatikov, fizikov in astronomov Slovenije, Ljubljana, ISBN 961-212-033-1.
- Kučera, J., Bode, P. in Štepanek, V. (2000). "The 1993 ISO Guide to the expression of uncertainty in measurement applied to NAA." *J Radioanal Nucl Chem* **245**: 115–122.
- Kučera, J. (2006). Osebna komunikacija.

- Leal, A. et al. (2006). "Investigation of chemical impurities in formulations, phytotherapies and polyvitaminic medicines by  $k_0$ -instrumental neutron activation analysis." Nucl Instr Methods **564**: 729–732.
- Lin, X., Alber, D. in Henkelmann, R. (2003). "Calibration of the irradiation channel DBVK at BER-II reactor and feasibility of applying the  $k_0$ -method at this device." J Radioanal Nucl Chem **257**: 531–538.
- Lin, X. et al. (2006). "Neutron flux parameters at irradiation positions in the new research reactor FRM-II." Nucl Instr Methods **564**: 641–644.
- Lin, X., Henkelmann, R. in Alber, D. (2007). "Is there something wrong in the barium determination by  $k_0$ -INAA?" J Radioanal Nucl Chem **271**: 71–76.
- Lindstrom, R. M., Zeisler, R. in Greenberg, R. R. (2007). "Accuracy and uncertainty in radioactivity measurement for NAA." J Radioanal Nucl Chem **271**: 311–315.
- Menezes, M. et al. (2003). " $k_0$ -Instrumental Neutron Activation Analysis Establishment at CDTN, Brazil: A successful story." J Radioanal Nucl Chem **257**: 627–632.
- Menezes, M. in Jaćimović, R. (2006). "Optimised  $k_0$ -instrumental neutron activation method using the TRIGA MARK I IPR-R1 reactor at CDTN/CNEN, Belo Horizonte, Brazil." Nucl Instr Methods **564**: 707–715.
- Moens, L. et al. (1978). "The use of  $k_0$  factors as a tool for a critical evaluation of reactor thermal and epithermal ( $n, \gamma$ ) cross-sections and of absolute gamma-intensities." J Radioanal Nucl Chem **45**: 221–239.
- Moens, L. et al. (1981). "Calculation of the absolute peak efficiency of gamma-ray detectors for different counting geometries." Nucl Instr Methods **187**: 451–472.
- Mustra, C., Freitas, M. in Almeida, S. (2003). "Neutron flux and associated  $k_0$  parameters in the RPI after the last configuration change." J Radioanal Nucl Chem **257**: 539–543.
- NIST (1994). *Guidelines for Evaluating and Expressing the Uncertainty of NIST Measurement Results*. NIST, Technical Note 1297.
- NIST (2004). <http://www.physics.nist.gov/cuu>.
- Pacheco, A. et al. (2006). "Chemical elements in common vegetable components of Portuguese diets, determined by  $k_0$ -INAA." Nucl Instr Methods **564**: 721–728.
- Perl (2007). Programski jezik, <http://www.perl.org/>.
- Robouch, P. et al. (2000). "Uncertainty budget for  $k_0$ -NAA." J Radioanal Nucl Chem **245**: 195–197.
- Rosbach, M. in Blaauw, M. (2006).  $k_0$ -IAEA, Software package for  $k_0$ -NAA, Version 3.12. IAEA, Dunaúj.
- Ryves, T. B. in Paul, E. B. (1968). "The construction and calibration of a standard thermal neutron flux facility at the national physical laboratory." J Nucl Energy **22**: 759.

- Simonits, A., De Corte, F. in Hoste, J. (1975). "Single-comparator method in reactor neutron activation analysis." J Radioanal Chem **24**: 31–46.
- Simonits, A. et al. (1980). " $k_0$ -measurements and related nuclear data compilation for  $(n, \gamma)$  reactor neutron activation analysis." J Radioanal Nucl Chem **60**: 461–516.
- Simonits, A. et al. (2003). "HyperLab: A new concept in gamma-ray spectrum analysis." J Radioanal Nucl Chem **257**: 589–595.
- Siong, W. B. et al. (2006). "Testing the applicability of the  $k_0$ -NAA method at the MINT's TRIGA MARK II reactor." Nucl Instr Methods **564**: 716–720.
- Smodiš, B. (1991). *Študij in razvoj  $k_0$ -standardizacijske metode za nevtronsko aktivacijsko analizo bioloških in ekoloških vzorcev*. Doktorska disertacija, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za naroslovje in tehnologijo.
- Smodiš, B. in Bučar, T. (2006). "Overall measurement uncertainty of  $k_0$ -based neutron activation analysis." J Radioanal Nucl Chem **269**: 311–316.
- St-Pierre, J. in Kennedy, G. (2006). "Re-measurement of  $Q_0$  and  $k_0$  values for 14 nuclides." Nucl Instr Methods **564**: 669–674.
- Swagten, J., Bossus, D. in Vanwersch, H. (2006). "The calibration of XRF polyethylene reference materials with  $k_0$ -NAA and ICP-AES." Nucl Instr Methods **564**: 761–765.
- Thompson, M., Ellison, S. L. R. in Wood, R. (2006). *EURACHEM/CITAC Guide, The International Harmonized Protocol for the proficiency testing of analytical chemistry laboratories*. International Union of Pure and Applied Chemistry.
- Trkov, A. (2007). Osebna komunikacija.
- Vencelj, M. (2007). Osebna komunikacija.
- Vermaercke, P. et al. (2006). "Characterisation of synthetic multi-element standards (SMELS) used for validation of NAA." Nucl Instr Methods **564**: 675–682.
- VIM (1993). *International Vocabulary of Basic and General Terms in Metrology*. ISO, Ženeva.
- Wolfram (2005). *Mathematica 5.2*. Wolfram Research, Inc., Champaign, Illinois, USA.
- Zeisler, R., Lindstrom, L. in Greenberg, R. (2005). "Instrumental neutron activation analysis: A valuable link in chemical metrology." J Radioanal Nucl Chem **263**: 315–319.



# Kazalo slik

3.1	Diagram prikazuje proces zajetja nevtrona v jedru tarče, ki mu sledi izsevanje žarka $\gamma$ . . . . .	9
3.2	Shematično prikazani postopki v procesu analize z NAA. . . . .	10
3.3	Značilna energijska porazdelitev reaktorskih nevtronov, ki prikazuje različne komponente, s katerimi opišemo energijska področja nevtronov. . . . .	11
3.4	Shematski prikaz postavitve vzorca in monitorjev med obsevanjem. . . . .	17
4.1	Porazdelitev dodanega analita po premeru in po globini tablete. . . . .	21
4.2	Porazdelitev analita po polmeru tankega filtrirnega papirja. . . . .	22
4.3	Nanos standardne raztopine s kapilaro na filtrirni papir (levo) in pripravljen filtrirni papir (desno). . . . .	23
4.4	Shematski diagram posameznih prispevkov k skupni negotovosti določanja mase analita v vzorcu. . . . .	27
4.5	Zaporedne meritve točkastih referenčnih virov $^{241}\text{Am}$ in $^{137}\text{Cs}$ v štirih mesecih. . . . .	30
4.6	Izmerjena specifična aktivnost za $^{137}\text{Cs}$ v odvisnosti od na isti dan izmerjene specifične aktivnosti za $^{241}\text{Am}$ . . . . .	30
4.7	Vnosna maska programa ERON. . . . .	33
4.8	Okno z rezultati programa ERON. . . . .	34
4.9	Okno za skupinsko obdelavo programa ERON. . . . .	35
5.1	Diagram prispevkov k negotovosti meritve, dobljene s $k_0$ -metodo NAA. . . . .	37
5.2	Radialna odvisnost normirane specifične aktivnosti za točkasti vir $^{137}\text{Cs}$ , ki sem ga merila na petih različnih oddaljenostih od detektorja. . . . .	40
5.3	Odvisnost $Z_w(t_i)$ od $\lambda_a$ pri meritvah testnih materialov. . . . .	44
5.4	Vpliv časa hlajenja na faktor širjenja negotovosti za vzorec in monitor pri meritvah testnih materialov. . . . .	45
5.5	Vpliv vrednosti časa meritve na faktor širjenja negotovosti časa meritve za vzorce in monitorje. . . . .	46
5.6	Vpliv deleža mrtvega časa detekcije med meritvijo na faktor širjenja negotovosti deleža mrtvega časa za vzorce in monitorje. . . . .	47
5.7	Odvisnost faktorja širjenja negotovosti $Z_{w_a}(\lambda)$ od časa $t_d$ za vzorce in monitorje. . . . .	48
5.8	Odvisnost faktorja širjenja negotovosti $Z_{w_a}(\bar{E}_r)$ od parametra $Q_0$ in $\bar{E}_r$ . . . . .	49
5.9	Odvisnost faktorja širjenja negotovosti $Z_{w_a}(Q_0)$ od parametra $Q_0$ in $\bar{E}_r$ . . . . .	50
5.10	Odvisnost faktorja širjenja negotovosti $Z_{w_a}(E_{Cd})$ od $Q_{0,a}$ in od $\bar{E}_{r,a}$ . . . . .	51
5.11	Odvisnost faktorja širjenja negotovosti $Z_{w_a}(E_0)$ od $Q_0$ in od $\bar{E}_r$ . . . . .	51
5.12	Odvisnost faktorja širjenja negotovosti $Z_{w_a}(f)$ od parametra $Q_0$ in od parametra $\bar{E}_r$ . . . . .	56
5.13	Odvisnost faktorja širjenja negotovosti $Z_{w_a}(\alpha)$ od parametra $Q_0$ in od parametra $\bar{E}_r$ . . . . .	57

5.14	Odvisnosti faktorja širjenja negotovosti za termično in epitermično nevtronsko samoščitenje od parametra $Q_0$ .	59
5.15	Model faktorja širjenja negotovosti $Z_{w_a}(\varepsilon_{p,a})$ za upoštevanje koreliranosti $\varepsilon_p$ med monitorjem in vzorcem.	61
5.16	Odvisnost faktorja širjenja negotovosti za parameter coi v odvisnosti od vrednosti coi.	63
5.17	Deleži posameznih prispevkov k skupni negotovosti rezultata.	64
5.18	Posnetek izračuna negotovosti po Kragtenovi metodi.	66
5.19	Vnosna maska in izhodna tabela programa GUM Workbench Pro.	67
5.20	Odvisnost negotovosti zaradi obsevalnih parametrov $u_{\text{fluks}}$ od parametra $Q_0$ .	72
5.21	Histogram števila nuklidov z določeno neizogibno negotovostjo ter negotovostjo fluksa za radionuklide, merjene v testnih vzorcih.	72
5.22	Vrednosti negotovosti za parameter $Q_0$ za različne vrednosti parametra $Q_0$ ter vrednosti negotovosti za parameter $Q_0$ v primerjavi z njegovim faktorjem širjenja negotovosti $Z_{w_a}(Q_0)$ .	73
5.23	Odvisnost posameznih prispevkov negotovosti od parametra $f$ .	75
5.24	Histogram relativne razlike od standardnega dodatka in cenilke $\zeta$ za vse meritve.	77
5.25	Porazdelitev relativne razlike od standardnega dodatka in cenilke $\zeta$ po energijah izsevanih žarkov $\gamma$ .	77
5.26	Parametri porazdelitve $\zeta$ po določenih radionuklidih.	78
5.27	Relativne oddaljenosti meritve od standardnega dodatka in porazdelitev cenilke $\zeta$ v odvisnosti od popravka za pojav pravih koincidencc coi.	82
5.28	Obnovljivost merjenih masnih deležev za različne elemente v odvisnosti od masnega deleža.	84
5.29	Merjeni masni deleži različnih elementov iz vzorca NIST 2782.	85
6.1	Parametri, ki zavzamejo največje absolutne vrednosti faktorjev širjenja negotovosti.	92
6.2	Največji deleži skupne negotovosti, kot so jih prispevali posamezni parametri pri meritvah testnih vzorcev. V tabeli so vrednosti zaokrožene.	93
6.3	Prispevki posameznih delov negotovosti k skupni negotovosti $k_0$ -metode NAA za posamezne radionuklide, ki smo jih določali v testnih vzorcih.	95

# Kazalo tabel

4.1	Tabela vseh pomembnih podatkov za radionuklide, izbrane za eksperiment. . . . .	24
4.2	Tabela podatkov za preverjanje stabilnosti uporabljene tehtnice. . . . .	26
4.3	Prispevki posameznih negotovosti k skupni negotovosti priprave vzorcev s standardnimi raztopinami na matriki iz filtrirnega papirja. . . . .	28
5.1	Podatki za vse elemente iz elektronske baze podatkov IUPAC. . . . .	52
5.2	Tabela ponazoritve izračuna skupne negotovosti po Kragtenu. . . . .	65
5.3	Primerjava deležev, ki jih posamezni parametri prinesejo k skupni negotovosti meritve s $k_0$ -metodo NAA in faktorjev širjenja negotovosti $Z$ . . . . .	68
5.4	Prispevki k negotovosti za nuklide, obsevane v reaktorju TRIGA Mark II na IJS. . . . .	69
5.5	Seznam reaktorjev iz literature. . . . .	74
5.6	Delež rezultatov za posamezno energijo $E_\gamma$ , ki ustreza kriteriju $ \zeta  < 2$ . . . . .	79
5.7	Certifikat certificiranega referenčnega materiala NIST SRM 2782. . . . .	86
5.8	Korelacijski koeficienti med merjenimi elementi za tiste elemente, ki imajo absolutne vrednosti korelacijskih koeficientov večje ali enake 0,7. . . . .	87
5.9	Numerične vrednosti za $Q_0$ in $Q_0(\alpha)$ za elemente z visokimi korelacijskimi koeficienti. . . . .	88
B.1	Seznam certifikatov. . . . .	111
C.1	Seznam objavljenjih člankov. . . . .	123
C.2	Seznam rokopisov, ki so v obravnavi za sprejem. . . . .	123



# A Normalna porazdelitev

Normalno porazdelitev okoli povprečne vrednosti  $\bar{x}$  s standardnim odklikom  $\sigma$  opišemo z Gaussovo funkcijo oblike

$$G(x, \bar{x}, \sigma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{(x-\bar{x})^2}{2\sigma^2}}. \quad (\text{A.1})$$

Kumulativno Gaussovo funkcijo zapišemo kot:

$$F(x, \bar{x}, \sigma) = \int_{-\infty}^x G(u, \bar{x}, \sigma) du = \frac{1}{2} \left[ 1 + \operatorname{erf} \left( \frac{x - \bar{x}}{\sqrt{2}\sigma} \right) \right], \quad (\text{A.2})$$

kjer smo uporabili Gaussovo funkcijo napake erf, ki je definirana kot

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-t^2} dt. \quad (\text{A.3})$$

Kadar nas zanima integral od spodnje meje  $\bar{x} - a$  do simetrične zgornje meje  $\bar{x} + a$ , ga lahko izračunamo takole:

$$\int_{\bar{x}-a}^{\bar{x}+a} G du = F(\bar{x} + a) - F(\bar{x} - a) = \operatorname{erf} \left( \frac{a}{\sqrt{2}\sigma} \right), \quad (\text{A.4})$$

saj je  $\operatorname{erf}(-x) = -\operatorname{erf}(x)$  liha funkcija. Če vstavimo  $a = k\sigma$ , lahko izračunamo verjetnost  $p$ , da spremenljivka leži v tem intervalu:

$$p = \operatorname{erf} \left( \frac{k}{\sqrt{2}} \right). \quad (\text{A.5})$$

Podobno lahko iz dane stopnje zaupanja  $p$  izračunamo faktor pokritja  $k$ :

$$k = \sqrt{2} \operatorname{erf}^{-1}(p). \quad (\text{A.6})$$

V spodnji tabeli lahko izračunamo delež pokritja oziroma verjetnost  $p$  za izbrani faktor pokritja  $k$ . Oziroma obratno, če vemo, kolikšen delež populacije želimo zajeti ali če imamo predpisan nivo zaupanja  $p$ , lahko izračunamo, kolikšen faktor pokritja moramo uporabiti

k	p	p	k
0	0	0	0
0,5	0,383	0,5	0,674
		0,6	0,842
1	0,683	0,7	1,036
		0,8	1,282
1,5	0,866	0,9	1,645
2	0,955	0,95	1,960
2,5	0,988	0,99	2,576
3	0,997	0,999	3,291



# B Certifikati

**Tabela B.1:** Seznam certifikatov.

certifikat	kratek opis	stran
Mettler-Toledo AE 163	Certifikat podjetja Lotrič o umerjanju tehtnice	112
IRMM-530R	Certifikat zlitine Al-0,1 % Au	114
Certipur <sup>®</sup> Reference Material	Certifikati podjetja Merck za standardne referenčne raztopine	116
NIST SRM 2782	Certifikat standardnega referenčnega materiala <i>Industrijsko blato, SRM 2782</i>	121



# Certifikat o kalibraciji

Številka/  
Number 22-75-27-1

Stran/  
Page 2 od/  
of 2



LABORATORIJ  
ZA  
**LOTRIČ**<sup>®</sup>  
MERO SLOVJE

Lotrič d.o.o.

Selca 163, 4227 Selca

Tel.: +386 4 517 07 00, fax: +386 4 517 07 07

<http://www.lotric.si>, E-mail: [info@lotric.si](mailto:info@lotric.si)

## Calibration Certificate

### Merilni rezultati / Točnost:

### Measurement results / Accuracy:

Etalonska utež <i>Actual load</i>  (La) g	Kazanje <i>Indicated value</i>		Odstopanje <i>Error</i>		g	g
	Obremenitev <i>Loading</i> (lo) g	Razbremenitev <i>Unloading</i> (lr) g	Obremenitev <i>Loading</i> (lo-La) g	Razbremenitev <i>Unloading</i> (lr-La) g	NDP <i>MPE</i> (+ / -)	Merilna negotovost <i>Measurement uncertainty</i> (+ / -)
0,099998	0,10002	0,10001	0,00002	0,00001	0,0005	0,0000082
0,199989	0,20002	0,20002	0,00003	0,00003	0,0005	0,0000082
0,500006	0,50002	0,50004	0,00001	0,00003	0,0005	0,0000098
5,000000	5,00004	5,00006	0,00004	0,00006	0,0005	0,000019
15,000000	15,00010	15,00010	0,00010	0,00010	0,0005	0,000032

**Kazanje:** Kazanje tehtnice je bilo doseženo z ločljivostjo d (d-najmanjši razdelek).  
**Indicated value:** Indicated value was reached with accuracy of d (d-readability).  
**Etalonska utež:** Obremenitev in razbremenitev tehtnice z utežjo znane mase.  
**Actual load:** The load of the balance with standard weight, which actual mass is known.

Podani merilni rezultati in pripadajoča negotovost se nanašajo na izmerjene vrednosti v času kalibracije in ne zagotavljajo dolgotrajne stabilnosti merila.

The results and uncertainties quoted refer only to the measured value at the time of measurement and carry no implication regarding the long term stability of the instrument.

**Merilna negotovost:** Navedena merilna negotovost je podana kot standardna deviacija, pomnožena s faktorjem dva, tj.  $k=2$ , kar pomeni, da meje skupne merilne negotovosti določajo interval zaupanja približno 95%. Standardna deviacija je izračunana iz prispevkov negotovosti, ki izvirajo iz etalona, kalibracijskega postopka in iz pogojev okolja, skladno z dokumentom EA - 4/02.

**Measurement uncertainty:** Measurement uncertainty is stated as standard deviation, multiplied by factor two,  $k=2$ , which for a normal distribution corresponds to a coverage probability of approximately 95%. The standard uncertainty of measurement has been determined from contribution of standard uncertainty, calibration method and environmental conditions in accordance with Publication EA -4/02.

Odstopanje kazanja tehtnice ustreza NDP glede na standard EN 45501 / AC v točki 3.5.1.

Error of indicated value is under MPE according to standard EN 45501 / AC in section 3.5.1.

**NDP:** Največji dovoljen pogrešek je določen po standardu EN 45501 / AC v točki 3.5.1.

**MPE:** Maximum permissible error is determined by standard EN 45501 / AC in section 3.5.1.

**Mesto kalibracije:** LABORATORIJ K46

**Št. certifikata ref. etalona:** 23-1-26-24

**No. of. ref. standard certificate:**





EUROPEAN COMMISSION  
 DIRECTORATE GENERAL JRC  
 JOINT RESEARCH CENTRE  
 IRMM  
 Institute for Reference Materials and Measurements

## CERTIFIED REFERENCE MATERIAL IRMM-530R

### CERTIFICATE OF ANALYSIS

<b>GOLD MASS FRACTION IN Al-0.1%Au ALLOY</b>		
Certified value <sup>(1)</sup> g/kg	Uncertainty <sup>(2)</sup> g/kg	Number of accepted sets of data <i>p</i>
1.003	0.012	5
<p>(1) Unweighted mean value of the means of <i>p</i> accepted sets of data, each set being obtained in a different laboratory and/or with a different method of determination.</p> <p>(2) Estimated expanded uncertainty <math>U_{CRM}</math> with a coverage factor <math>k = 2</math>, corresponding to a level of confidence of about 95 %, as defined in the Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, ISO, 1995.</p>		

#### DESCRIPTION OF THE MATERIAL AND STORAGE

The material is supplied as 0.1 mm foil (100 cm<sup>2</sup> unit), 0.5 mm diameter wire (1 m unit) or 1 mm diameter wire (1 m unit). It should be stored in a closed bag or container.

#### INSTRUCTIONS FOR USE

Surface contamination should be avoided, particularly gold or easily activated heavy metals from cutting tools. The recommended minimum sample size is 10 mg.

B-2440 GEEL  
 October 2001  
 Revised September 2002

M. Grasserbauer  
 Head of the IRMM Unit  
 for Reference Materials

**PARTICIPATING LABORATORIES**

European Commission, Joint Research Centre, Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM), Geel, Belgium.  
Studiecentrum voor Kernenergie (SCK/CEN), Mol, Belgium.  
Imperial College of Science, Technology and Medicine, Silwood Park, UK.  
Institute of Nuclear Sciences, University of Gent, Belgium.

**METHODS USED**

Induction-coupled plasma atomic emission spectroscopy  
Instrumental neutron activation analysis (relative method)

**LEGAL NOTICE**

This document was prepared under the sponsorship of the Commission of the European Communities. Neither the Commission of the European Communities nor any person acting on their behalf makes any warranty of representation, express or implied, that the use of any information, material, apparatus, method or process disclosed in this document may not infringe privately owned rights, or assume any liability with respect to the use of, or for damages resulting from the use of any information, material, apparatus, methods or process disclosed in this document.

**NOTE**

A detailed technical report on the analysis procedures and the treatment of the analytical data is supplied on Internet (<http://www.irmm.jrc.be/mrm.html>). A paper copy can be obtained from IRMM on explicit request.



## Certificate of Analysis Certipur® Reference Material

### Gold ICP Standard 1000 mg/l Au CertiPUR®

1.70321.0100

Lot No.: HC612708

This Certificate of Analysis is based on the data from the Merck Calibration Laboratory for ICP-OES, according to DIN EN ISO / IEC 17025.

Accredited by the DKD (Deutscher Kalibrierdienst), the accreditation body at PTB (Physikalisch-Technische Bundesanstalt).

DAR Reg.-No.:

DKD-K-14302

Ref. Calibration Certificate:

126/DKD-K-14302/06-08

**Composition:** Tetrachlorogoldacid in hydrochloric acid Suprapur® 7%

**Assay:** 968 mg/kg  
1001 mg/l (calculated)

**Analysis:** ICP-OES

**Measurement Uncertainty:** ± 3 mg/kg (± 0.3%)

This value represents the expanded uncertainty (*U*) for a coverage probability of 95%. Refer to page 2 for further details.

**Traceability:** This ICP Standard has been measured applying high precision ICP-OES in comparison to the corresponding **NIST SRM® 3121, lot 991806**

#### Trace impurities µg/ml:

Ag <0.02	Cr <0.02	In <0.02	Ni <0.05	Sb <0.02	Tl <0.02
Al <0.20	Cu <0.02	Ir <0.02	Os <0.20	Sc <0.02	Tm <0.02
As <0.20	Dy <0.02	K <0.20	P <0.20	Se <0.20	U <0.02
Au *	Er <0.02	La <0.02	Pb <0.05	Si <0.20	V <0.02
B <0.05	Eu <0.02	Li <0.02	Pd <0.02	Sm <0.02	W <0.05
Ba <0.02	Fe <0.05	Lu <0.02	Pr <0.02	Sn <0.02	Y <0.02
Be <0.02	Ga <0.02	Mg <0.10	Pt <0.02	Sr <0.02	Yb <0.02
Bi <0.20	Gd <0.02	Mn <0.02	Rb <0.02	Ta <0.05	Zn <0.02
Ca <0.50	Ge <0.02	Mo <0.02	Re <0.02	Tb <0.02	Zr <0.02
Cd <0.02	Hf <0.02	Na <0.10	Rh <0.02	Te <0.20	
Ce <0.02	Hg <0.02	Nb <0.05	Ru <0.02	Th <0.02	
Co <0.02	Ho <0.02	Nd <0.02	S <0.20	Ti <0.05	

**Date of release:** 09. August 2006

Minimum shelf life: 31. August 2009

Wolfgang Gernand  
(responsible laboratory manager quality control)



## Certificate of Analysis Certipur<sup>®</sup> Reference Material

### Accreditation:

The DKD (Deutscher Kalibrierdienst) is signatory to the multilateral agreement of the EA (European cooperation for Accreditation) and of the ILAC (International Laboratory Accreditation Cooperation) for the mutual recognition of calibration certificates.

### Uncertainty:

The uncertainty in the certified value is calculated in accordance to GUM and EA-4/02 as  $U = k \cdot u_c$  where  $k=2$  is the coverage factor for a 95% coverage probability and  $u_c$  is obtained from the standard uncertainty.  $U$  is the expanded uncertainty which includes the contribution of the primary reference material, temperature, and other contributions of the measuring system.

### Preparation:

This standard is a single element solution that was prepared gravimetrically from high purity tetrachlorogoldacid which has been dissolved in hydrochloric acid Suprapur<sup>®</sup> and diluted with filtered (0.22 $\mu$ m) high purity water (18M $\Omega$ ).  
All balances are regularly calibrated according to NIST and PTB standards. The density of the solution is 1.034 g/cm<sup>3</sup> (at  $T=20^\circ\text{C}$ ).

### Homogeneity:

Analysing a representative number of systematically chosen sample units performs the assessment of homogeneity. This assessment procedure is documented and conducted in accordance to the quality management system.

### Stability:

The property values are measured periodically under known conditions for analytical method and storage. The gained experiences are the basis for the quantification of the suitable shelf life of this ICP standard for the unopened container.  
The user should be aware of the additional effect of transpiration losses of solvent through the container walls of the unopened container in the range of +0.15% per year.

### Application and correct use:

This solution is intended for use as a calibration standard for inductively coupled plasma spectroscopy (e.g. ICP, DCP). Keep tightly sealed when not in use. Store at +15°C to +25°C. Never pipet directly from original container.

All trace level elements were determined by ICP-MS /-OES or graphite furnace AAS. These analysis values are subject to unavoidable systematic variations in this concentration range. They therefore do not form part of our guarantee and are subsequently no subject of release.

### Quality Management System:

This CertiPUR<sup>®</sup> Reference Material has been prepared and certified under an ISO 9001 quality management system in accordance to the following guides.

Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement	GUM: 1995
Expression of the Uncertainty of Measurement in Calibration	EA-4/02: 1999
Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement	EURACHEM / CITAC: 2000
Reference Materials - Contents of certificates and labels	ISO Guide 31: 2000
General requirements for the competence of reference materials producers	ISO Guide 34: 2000
General requirements for the competence of testing and calibration laboratories	DIN EN ISO / IEC 17025: 2000
Guideline for the requirements for the competence of reference materials producers	ILAC G12: 2000

**Certificate of Analysis**  
**Certipur® Reference Material**

**Cobalt ICP Standard 10000 mg/l Co CertiPUR®**  
**1.70375.0100** Lot No.: **HC695077**

This Certificate of Analysis is based on the data from the Merck Calibration Laboratory for ICP-OES, according to DIN EN ISO / IEC 17025. Accredited by the DKD (Deutscher Kalibrierdienst), the accreditation body at PTB (Physikalisch-Technische Bundesanstalt).

**DAR Reg.-No.:** DKD-K-14302  
**Ref. Calibration Certificate:** 111/DKD-K-14302/06-05

**Composition:** Cobalt nitrate in nitric acid Suprapur® 2-3%

**Assay:** **9640 mg/kg** Analysis: ICP-OES  
**10000 mg/l (calculated)**

**Measurement:** ± 60 mg/kg (± 0.6%)  
**Uncertainty:** This value represents the expanded uncertainty (U) for a coverage probability of 95%. Refer to page 2 for further details.

**Traceability:** This ICP Standard has been measured applying high precision ICP-OES in comparison to the corresponding NIST SRM® 3113, lot 900630

**Trace impurities µg/ml:**

Ag <0.02	Cr <0.02	In <0.02	Ni <0.02	Sb <0.02	Ti <0.02
Al <0.05	Cu <0.02	Ir <0.02	Os <0.20	Sc <0.02	Tm <0.02
As <0.20	Dy <0.02	K <2.5	P <0.20	Se <0.20	U <0.02
Au <0.02	Er <0.02	La <0.02	Pb <0.05	Si <0.20	V <0.02
B <0.05	Eu <0.02	Li <0.02	Pd <0.02	Sm <0.02	W <0.10
Ba <0.20	Fe <0.05	Lu <0.10	Pr <0.02	Sn <0.02	Y <0.02
Be <0.02	Ga <0.02	Mg <0.05	Pt <0.02	Sr <0.02	Yb <0.02
Bi <0.20	Gd <0.02	Mn <0.02	Rb <0.02	Ta <0.05	Zn <0.02
Ca <0.05	Ge <0.02	Mo <0.05	Ra <0.02	Tb <0.02	Zr <0.02
Cd <0.02	Hf <0.02	Na <0.50	Rh <0.02	Te <0.20	
Ce <0.02	Hg <0.05	Nb <0.05	Ru <0.02	Th <0.02	
Co <0.02	Ho <0.02	Nd <0.02	S <3.5	Ti <0.05	

**Date of release:** 15. May 2006  
**Minimum shelf life:** 31. May 2009

Wolfgang Gernand  
 (responsible laboratory manager quality control)

1 / 2

**Certificate of Analysis**  
**Certipur® Reference Material**

**Chromium ICP Standard 1000 mg/l Cr CertiPUR®**  
**1.70312.0100** Lot No.: **HC691618**

This Certificate of Analysis is based on the data from the Merck Calibration Laboratory for ICP-OES, according to DIN EN ISO / IEC 17025. Accredited by the DKD (Deutscher Kalibrierdienst), the accreditation body at PTB (Physikalisch-Technische Bundesanstalt).

**DAR Reg.-No.:** DKD-K-14302  
**Ref. Calibration Certificate:** 097/DKD-K-14302/06-03

**Composition:** Chromium nitrate in nitric acid Suprapur® 2-3%

**Assay:** **986 mg/kg** Analysis: ICP-OES  
**1001 mg/l (calculated)**

**Measurement:** ± 4 mg/kg (± 0.4%)  
**Uncertainty:** This value represents the expanded uncertainty (U) for a coverage probability of 95%. Refer to page 2 for further details.

**Traceability:** This ICP Standard has been measured applying high precision ICP-OES in comparison to the corresponding NIST SRM® 3112a, lot 990907

**Trace impurities µg/ml:**

Ag <0.02	Cr +	In <0.02	Ni <0.02	Sb <0.02	Ti <0.30
Al <0.05	Cu <0.02	Ir <0.02	Os <0.20	Sc <0.02	Tm <0.02
As <0.20	Dy <0.02	K <0.20	P <0.20	Se <0.20	U <0.02
Au <0.02	Er <0.02	La <0.02	Pb <0.05	Si <0.20	V <0.02
B <0.05	Eu <0.02	Li <0.02	Pd <0.02	Sm <0.02	W <0.05
Ba <0.02	Fe <0.60	Lu <0.02	Pr <0.02	Sn <0.02	Y <0.02
Be <0.02	Ga <0.02	Mg <0.02	Pt <0.02	Sr <0.02	Yb <0.02
Bi <0.20	Gd <0.02	Mn <0.02	Rb <0.02	Ta <0.05	Zn <0.10
Ca <0.10	Ge <0.02	Mo <0.10	Ra <0.02	Tb <0.02	Zr <0.02
Cd <0.02	Hf <0.02	Na <0.10	Rh <0.02	Te <0.20	
Ce <0.02	Hg <0.05	Nb <0.05	Ru <0.02	Th <0.02	
Co <0.02	Ho <0.02	Nd <0.02	S <0.20	Ti <0.05	

**Date of release:** 24. March 2006  
**Minimum shelf life:** 31. March 2009

Wolfgang Gernand  
 (responsible laboratory manager quality control)

1 / 2

**Certificate of Analysis**  
**Certipur® Reference Material**

**Iron ICP Standard 10000 mg/l Fe CertiPUR®**  
**1.70376.0100** Lot No.: **HC612356**

This Certificate of Analysis is based on the data from the Merck Calibration Laboratory for ICP-OES, according to DIN EN ISO / IEC 17025. Accredited by the DKD (Deutscher Kalibrierdienst), the accreditation body at PTB (Physikalisch-Technische Bundesanstalt).

**DAR Reg.-No.:** DKD-K-14302  
**Ref. Calibration Certificate:** 128/DKD-K-14302/06-11

**Composition:** Iron nitrate in nitric acid Suprapur® 2-3%

**Assay:** **9160 mg/kg** Analysis: ICP-OES  
**9940 mg/l (calculated)**

**Measurement:** ± 50 mg/kg (± 0.5%)  
**Uncertainty:** This value represents the expanded uncertainty (U) for a coverage probability of 95%. Refer to page 2 for further details.

**Traceability:** This ICP Standard has been measured applying high precision ICP-OES in comparison to the corresponding NIST SRM® 3126a, lot 000606

**Trace impurities µg/ml:**

Ag <0.02	Cr <0.02	In <0.02	Ni <0.05	Sb <0.02	Ti <0.02
Al <0.05	Cu <0.02	Ir <0.02	Os <0.20	Sc <0.02	Tm <0.02
As <0.20	Dy <0.02	K <0.20	P <0.20	Se <0.20	U <0.02
Au <0.02	Er <0.02	La <0.02	Pb <0.05	Si <1.5	V <0.02
B <0.05	Eu <0.02	Li <0.02	Pd <0.02	Sm <0.02	W <0.05
Ba <0.02	Fe +	Lu <0.02	Pr <0.02	Sn <0.02	Y <0.02
Be <0.02	Ga <0.02	Mg <0.02	Pt <0.02	Sr <0.02	Yb <0.02
Bi <0.20	Gd <0.02	Mn <0.02	Rb <0.02	Ta <0.05	Zn <0.02
Ca <0.40	Ge <0.02	Mo <0.10	Re <0.02	Tb <0.02	Zr <0.02
Cd <0.02	Hf <0.02	Na <0.10	Rh <0.02	Te <0.20	
Ce <0.02	Hg <0.05	Nb <0.05	Ru <0.02	Th <0.02	
Co <0.02	Ho <0.02	Nd <0.02	S <0.30	Ti <0.50	

**Date of release:** 06. November 2006  
**Minimum shelf life:** 30. November 2009

Wolfgang Gernand  
 (responsible laboratory manager quality control)

1 / 2

**Certificate of Analysis**  
**Certipur® Reference Material**

**Gallium ICP Standard 1000 mg/l Ga CertiPUR®**  
**1.70319.0100** Lot No.: **OC548123**

This Certificate of Analysis is based on the data from the Merck Calibration Laboratory for ICP-OES, according to DIN EN ISO / IEC 17025. Accredited by the DKD (Deutscher Kalibrierdienst), the accreditation body at PTB (Physikalisch-Technische Bundesanstalt).

**DAR Reg.-No.:** DKD-K-14302  
**Ref. Calibration Certificate:** 031/DKD-K-14302/05-07

**Composition:** Gallium nitrate in nitric acid Suprapur® 2-3%

**Assay:** **987 mg/kg** Analysis: ICP-OES  
**1001 mg/l (calculated)**

**Measurement:** ± 5 mg/kg (± 0.5%)  
**Uncertainty:** This value represents the expanded uncertainty (U) for a coverage probability of 95%. Refer to page 2 for further details.

**Traceability:** This ICP Standard has been measured applying high precision ICP-OES in comparison to the corresponding NIST SRM® 3119a, lot 890709

**Trace impurities µg/ml:**

Ag <0.02	Cr <0.02	In <0.02	Ni <0.02	Sb <0.02	Ti <0.02
Al <0.05	Cu <0.02	Ir <0.02	Os <0.20	Sc <0.02	Tm <0.02
As <0.20	Dy <0.02	K <0.20	P <0.20	Se <0.20	U <0.02
Au <0.02	Er <0.02	La <0.02	Pb <0.05	Si <0.20	V <0.02
B <0.05	Eu <0.02	Li <0.02	Pd <0.02	Sm <0.02	W <0.05
Ba <0.02	Fe <0.05	Lu <0.02	Pr <0.02	Sn <0.02	Y <0.02
Be <0.02	Ga +	Mg <0.02	Pt <0.02	Sr <0.02	Yb <0.02
Bi <0.20	Gd <0.02	Mn <0.02	Rb <0.02	Ta <0.05	Zn <0.02
Ca <0.05	Ge <0.02	Mo <0.02	Re <0.02	Tb <0.02	Zr <0.02
Cd <0.02	Hf <0.02	Na <0.10	Rh <0.02	Te <0.20	
Ce <0.02	Hg <0.02	Nb <0.05	Ru <0.02	Th <0.02	
Co <0.02	Ho <0.02	Nd <0.02	S <0.20	Ti <0.05	

**Date of release:** 07. July 2005  
**Minimum shelf life:** 31. July 2008

Wolfgang Gernand  
 (responsible laboratory manager quality control)

1 / 2

## Certificate of Analysis Certipur® Reference Material

**Gadolinium ICP Standard 1000 mg/l Gd Certipur®**

1.70318.0100 Lot No.: OC403068

**Composition:** Gadolinium oxide in nitric acid Suprapur® 2-3%

**Assay:** 992 mg/kg  
1004 mg/l (calculated) **Analysis:** ICP-OES

**Uncertainty:** ± 4 mg/kg (± 0.4%)  
This value represents the expanded uncertainty (U).  
Refer to page 2 for further details.


**Traceability:** This ICP Standard has been measured applying high precision ICP-OES in comparison to the corresponding NIST SRM® 3118a, lot 992004.

**Trace impurities [µg/ml]:**

Ag <0.02	Cr <0.02	In <0.02	Ni <0.02	Sb <0.02	Ti <0.02
Al <0.05	Cu <0.02	Ir <0.02	Os <0.20	Sc <0.02	Tm <0.02
As <0.20	Dy <0.02	K <0.20	P <0.20	Se <0.20	U <0.02
Au <0.02	Er <0.40	La <0.05	Pb <0.05	Si <0.20	V <0.02
B <0.05	Eu <0.02	Li <0.02	Pd <0.02	Sm <0.02	W <0.05
Ba <0.02	Fe <0.05	Lu <0.05	Pr <0.02	Sr <0.02	Y <0.02
Be <0.02	Ga <0.02	Mg <0.02	Pt <0.02	Str <0.02	Yb <0.02
Bi <0.20	Gd +	Mn <0.02	Rb <0.02	Ta <0.05	Zn <0.02
Ca <0.05	Ge <0.02	Mo <0.02	Re <0.02	Tb <0.02	Zr <0.02
Cd <0.02	Hf <0.02	Na <0.10	Rh <0.02	Te <0.20	
Ce <0.02	Hg <0.02	Nb <0.05	Ru <0.02	Th <0.02	
Co <0.02	Ho <0.02	Nd <0.02	S <0.20	Tl <0.05	

Date of release: 04. October 2004  
Minimum shelf life: 31. October 2007

*W. Gernand*  
Wolfgang Gernand  
(responsible laboratory manager quality control)



## Certificate of Analysis Certipur® Reference Material

**Gold ICP Standard 1000 mg/l Au Certipur®**

1.70321.0100 Lot No.: HC612708

This Certificate of Analysis is based on the data from the Merck Calibration Laboratory for ICP-OES, according to DIN EN ISO / IEC 17025. Accredited by the DKD (Deutscher Kalibrierdienst), the accreditation body at PTB (Physikalisch-Technische Bundesanstalt).

**DAR Reg.-No.:** DKD-K-14302

**Ref. Calibration Certificate:** 126/DKD-K-14302/06-08

**Composition:** Tetrachlorogoldacid in hydrochloric acid Suprapur® 7%

**Assay:** 968 mg/kg  
1001 mg/l (calculated) **Analysis:** ICP-OES

**Measurement Uncertainty:** ± 3 mg/kg (± 0.3%)  
This value represents the expanded uncertainty (U) for a coverage probability of 95%. Refer to page 2 for further details.


**Traceability:** This ICP Standard has been measured applying high precision ICP-OES in comparison to the corresponding NIST SRM® 3121, lot 991806

**Trace impurities µg/ml:**

Ag <0.02	Cr <0.02	In <0.02	Ni <0.05	Sb <0.02	Ti <0.02
Al <0.20	Cu <0.02	Ir <0.02	Os <0.20	Sc <0.02	Tm <0.02
As <0.20	Dy <0.02	K <0.20	P <0.20	Se <0.20	U <0.02
Au +	Er <0.02	La <0.02	Pb <0.05	Si <0.20	V <0.02
B <0.05	Eu <0.02	Li <0.02	Pd <0.02	Sm <0.02	W <0.05
Ba <0.02	Fe <0.05	Lu <0.02	Pr <0.02	Sr <0.02	Y <0.02
Be <0.02	Ga <0.02	Mg <0.10	Pt <0.02	Str <0.02	Yb <0.02
Bi <0.20	Gd <0.02	Mn <0.02	Rb <0.02	Ta <0.05	Zn <0.02
Ca <0.50	Ge <0.02	Mo <0.02	Re <0.02	Tb <0.02	Zr <0.02
Cd <0.02	Hf <0.02	Na <0.10	Rh <0.02	Te <0.20	
Ce <0.02	Hg <0.02	Nb <0.05	Ru <0.02	Th <0.02	
Co <0.02	Ho <0.02	Nd <0.02	S <0.20	Tl <0.05	

Date of release: 09. August 2006  
Minimum shelf life: 31. August 2009

*W. Gernand*  
Wolfgang Gernand  
(responsible laboratory manager quality control)



## Certificate of Analysis Certipur® Reference Material

**Neodymium ICP Standard 1000 mg/l Nd Certipur®**

1.70335.0100 Lot No.: HC629357

This Certificate of Analysis is based on the data from the Merck Calibration Laboratory for ICP-OES, according to DIN EN ISO / IEC 17025. Accredited by the DKD (Deutscher Kalibrierdienst), the accreditation body at PTB (Physikalisch-Technische Bundesanstalt).

**DAR Reg.-No.:** DKD-K-14302

**Ref. Calibration Certificate:** 147/DKD-K-14302/06-11

**Composition:** Neodymium oxide in nitric acid Suprapur® 2-3%

**Assay:** 989 mg/kg  
1001 mg/l (calculated) **Analysis:** ICP-OES

**Measurement Uncertainty:** ± 5 mg/kg (± 0.5%)  
This value represents the expanded uncertainty (U) for a coverage probability of 95%. Refer to page 2 for further details.

**Traceability:** This ICP Standard has been measured applying high precision ICP-OES in comparison to the corresponding NIST SRM® 3135a, lot 992803


**Trace impurities µg/ml:**

Ag <0.02	Cr <0.02	In <0.02	Ni <0.02	Sb <0.02	Ti <0.02
Al <0.50	Cu <0.02	Ir <0.02	Os <0.20	Sc <0.02	Tm <0.02
As <0.80	Dy <0.30	K <0.20	P <0.30	Se <0.20	U <0.02
Au <0.30	Er <0.02	La <0.02	Pb <0.05	Si <0.30	V <0.02
B <0.05	Eu <0.02	Li <0.02	Pd <0.02	Sm 5.0	W <0.30
Ba <0.02	Fe <0.05	Lu <0.02	Pr <0.02	Sr <0.02	Y <0.02
Be <0.02	Ga <0.02	Mg <0.02	Pt <0.02	Str <0.02	Yb <0.02
Bi <0.20	Gd <0.02	Mn <0.02	Rb <0.02	Ta <0.20	Zn <0.02
Ca <0.05	Ge <0.30	Mo <0.02	Re <0.02	Tb <0.02	Zr <0.02
Cd <0.02	Hf <0.02	Na <0.10	Rh <0.02	Te <0.20	
Ce <0.02	Hg <0.02	Nb <0.05	Ru <0.02	Th <0.02	
Co <0.02	Ho <0.02	Nd +	S <0.20	Tl <0.20	

Date of release: 20. November 2006  
Minimum shelf life: 30. November 2009

*W. Gernand*  
Wolfgang Gernand  
(responsible laboratory manager quality control)

1 / 2



## Certificate of Analysis Certipur® Reference Material

**Antimony ICP Standard 1000 mg/l Sb Certipur®**

1.70302.0100 Lot No.: HC600414

This Certificate of Analysis is based on the data from the Merck Calibration Laboratory for ICP-OES, according to DIN EN ISO / IEC 17025. Accredited by the DKD (Deutscher Kalibrierdienst), the accreditation body at PTB (Physikalisch-Technische Bundesanstalt).

**DAR Reg.-No.:** DKD-K-14302

**Ref. Calibration Certificate:** 113/DKD-K-14302/06-05

**Composition:** Antimony oxide in hydrochloric acid Suprapur® 7%

**Assay:** 963 mg/kg  
995 mg/l (calculated) **Analysis:** ICP-OES

**Measurement Uncertainty:** ± 4 mg/kg (± 0.4%)  
This value represents the expanded uncertainty (U) for a coverage probability of 95%. Refer to page 2 for further details.

**Traceability:** This ICP Standard has been measured applying high precision ICP-OES in comparison to the corresponding NIST SRM® 3102a, lot 990707


**Trace impurities µg/ml:**

Ag <0.02	Cr <0.05	In <0.02	Ni <0.02	Sb +	Ti <0.20
Al <0.05	Cu <0.05	Ir <0.02	Os <0.20	Sc <0.02	Tm <0.02
As <0.30	Dy <0.02	K <0.20	P <0.50	Se <0.20	U <0.02
Au <0.02	Er <0.02	La <0.10	Pb <0.60	Si <0.20	V <0.02
B <0.05	Eu <0.02	Li <0.02	Pd <0.02	Sm <0.02	W <0.05
Ba <0.02	Fe <0.05	Lu <0.02	Pr <0.02	Sr <0.02	Y <0.02
Be <0.02	Ga <0.02	Mg <0.02	Pt <0.02	Str <0.02	Yb <0.02
Bi <0.20	Gd <0.02	Mn <0.02	Rb <0.02	Ta <0.05	Zn <0.02
Ca <0.10	Ge <0.02	Mo <0.02	Re <0.05	Tb <0.02	Zr <0.02
Cd <0.05	Hf <0.02	Na <0.10	Rh <0.02	Te <0.20	
Ce <0.02	Hg <0.02	Nb <0.05	Ru <0.02	Th <0.02	
Co <0.02	Ho <0.02	Nd <0.02	S <0.20	Tl <0.05	

Date of release: 18. May 2006  
Minimum shelf life: 31. May 2009

*W. Gernand*  
Wolfgang Gernand  
(responsible laboratory manager quality control)

1 / 2



**Certificate of Analysis**  
**Certipur® Reference Material**

**Selenium ICP Standard 1000 mg/l Se CertiPUR®**  
**1.70350.0100** Lot No: **HC688398**

This Certificate of Analysis is based on the data from the Merck Calibration Laboratory for ICP-OES, according to DIN EN ISO / IEC 17025. Accredited by the DKD (Deutscher Kalibrierdienst), the accreditation body at PTB (Physikalisch-Technische Bundesanstalt).

**DAR Reg.-No.:** DKD-K-14302  
**Ref. Calibration Certificate:** 094/DKD-K-14302/06-03

**Composition:** Selenium oxide in nitric acid Suprapur® 2-3%

**Assay:** **988 mg/kg** Analysis: ICP-OES  
**1001 mg/l (calculated)**

**Measurement Uncertainty:** **± 3 mg/kg (± 0.3%)**  
 This value represents the expanded uncertainty (U) for a coverage probability of 95%. Refer to page 2 for further details.

**Traceability:** This ICP Standard has been measured applying high precision ICP-OES in comparison to the corresponding **NIST SRM® 3149, lot 992106**

**Trace impurities µg/ml:**

Ag	<0.02	Cr	<0.02	In	<0.02	Ni	<0.02	Sb	<0.02	Ti	<0.02
Al	<0.05	Cu	<0.02	Ir	<0.02	Os	<0.20	Sc	<0.02	Tm	<0.02
As	<0.20	Dy	<0.02	K	<0.20	P	<0.20	Se	+	U	<0.02
Au	<0.02	Er	<0.02	La	<0.02	Pb	<0.05	Si	<0.20	V	<0.02
B	<0.05	Eu	<0.02	Li	<0.02	Pd	<0.02	Sm	<0.02	W	<0.05
Ba	<0.02	Fe	<0.05	Lu	<0.02	Pr	<0.02	Sn	<0.02	Y	<0.02
Be	<0.02	Ga	<0.02	Mg	<0.02	Pt	<0.02	Sr	<0.02	Yb	<0.02
Bi	<0.20	Gd	<0.02	Mn	<0.02	Rb	<0.02	Ta	<0.05	Zn	<0.02
Ca	<0.05	Ge	<0.02	Mo	<0.02	Re	<0.02	Tb	<0.02	Zr	<0.02
Cd	<0.02	Hf	<0.02	Na	<0.10	Rh	<0.02	Tc	<0.20		
Ce	<0.02	Hg	<0.02	Nb	<0.05	Ru	<0.02	Th	<0.02		
Co	<0.02	Ho	<0.02	Nd	<0.02	S	<0.20	Tl	<0.05		

**Date of release:** 16. March 2006  
**Minimum shelf life:** 31. March 2009

Wolfgang Gernand  
 (responsible laboratory manager quality control)

1/2

**Certificate of Analysis**  
**Certipur® Reference Material**

**Tungsten ICP Standard 1000 mg/l W CertiPUR®**  
**1.70364.0100** Lot No: **OC677721**

This Certificate of Analysis is based on the data from the Merck Calibration Laboratory for ICP-OES, according to DIN EN ISO / IEC 17025. Accredited by the DKD (Deutscher Kalibrierdienst), the accreditation body at PTB (Physikalisch-Technische Bundesanstalt).

**DAR Reg.-No.:** DKD-K-14302  
**Ref. Calibration Certificate:** 076/DKD-K-14302/06-02

**Composition:** Ammonium tungstate in water

**Assay:** **1002 mg/kg** Analysis: ICP-OES  
**1001 mg/l (calculated)**

**Measurement Uncertainty:** **± 5 mg/kg (± 0.5%)**  
 This value represents the expanded uncertainty (U) for a coverage probability of 95%. Refer to page 2 for further details.

**Traceability:** This ICP Standard has been measured applying high precision ICP-OES in comparison to the corresponding **NIST SRM® 3163, lot 990209**

**Trace impurities µg/ml:**

Ag	<0.02	Cr	<0.02	In	<0.02	Ni	<0.02	Sb	<0.02	Tl	<0.02
Al	<0.05	Cu	<0.02	Ir	<0.02	Os	<0.20	Sc	<0.02	Tm	<0.02
As	<0.20	Dy	<0.02	K	<0.20	P	<0.20	Se	<0.20	U	<0.02
Au	<0.02	Er	<0.02	La	<0.02	Pb	<0.05	Si	<0.30	V	<0.02
B	<0.05	Eu	<0.02	Li	<0.02	Pd	<0.02	Sm	<0.02	W	+
Ba	<0.02	Fe	<0.10	Lu	<0.02	Pr	<0.02	Sn	<0.02	Y	<0.02
Be	<0.02	Ga	<0.02	Mg	<0.02	Pt	<0.02	Sr	<0.02	Yb	<0.02
Bi	<0.20	Gd	<0.02	Mn	<0.02	Rb	<0.02	Ta	<0.30	Zn	<0.02
Ca	<0.05	Ge	<0.02	Mo	<0.02	Re	<0.80	Tb	<0.02	Zr	<0.02
Cd	<0.02	Hf	<0.02	Na	<0.10	Rh	<0.02	Te	<0.20		
Ce	<0.02	Hg	<0.02	Nb	<0.05	Ru	<0.02	Th	<0.02		
Co	<0.02	Ho	<0.02	Nd	<0.02	S	<0.20	Ti	<0.05		

**Date of release:** 10. February 2006  
**Minimum shelf life:** 28. February 2009

Wolfgang Gernand  
 (responsible laboratory manager quality control)

1/2

**Certificate of Analysis**  
**Certipur® Reference Material**

**Zinc ICP Standard 10000 mg/l Zn CertiPUR®**  
**1.70389.0100** Lot No.: **OC296858**

This Certificate of Analysis is based on the data from the Merck Calibration Laboratory for ICP-OES, according to DIN EN ISO / IEC 17025. Accredited by the DKD (Deutscher Kalibrierdienst), the accreditation body at PTB (Physikalisch-Technische Bundesanstalt).

**DAR Reg.-No.:** DKD-K-14302  
**Ref. Calibration Certificate:** 056/DKD-K-14302/05-10

**Composition:** Zinc nitrate in nitric acid Suprapur® 2-3%

**Assay:** **9740 mg/kg** Analysis: ICP-OES  
**10080 mg/l (calculated)**

**Uncertainty:** **± 100 mg/kg (± 1%)**  
 This value represents the expanded uncertainty (U). Refer to page 2 for further details.

**Traceability:** This ICP Standard has been measured applying high precision ICP-OES in comparison to the corresponding **NIST SRM® 3168a, lot 001402**

**Trace impurities [µg/ml]:**

Ag	<0.02	Cr	<0.10	In	<0.02	Ni	<0.05	Sb	0.80	Tl	<0.05
Al	<0.05	Cu	<0.02	Ir	<0.02	Os	<0.20	Sc	<0.02	Tm	<0.02
As	<0.30	Dy	<0.02	K	2.50	P	<0.20	Se	0.60	U	<0.02
Au	<0.02	Er	<0.02	La	<0.02	Pb	<0.20	Si	<0.20	V	<0.02
B	<0.05	Eu	<0.02	Li	<0.02	Pd	<0.05	Sm	<0.02	W	<0.10
Ba	<0.02	Fe	0.90	Lu	<0.02	Pr	<0.02	Sn	<0.02	Y	<0.02
Be	<0.02	Ga	<0.02	Mg	<0.02	Pt	<0.02	Sr	<0.02	Yb	<0.02
Bi	<0.20	Gd	<0.02	Mn	<0.02	Rb	<0.02	Ta	<0.05	Zn	+
Ca	<0.10	Ge	<0.05	Mo	<0.02	Re	<0.02	Tb	<0.02	Zr	<0.02
Cd	<0.02	Hf	<0.02	Na	0.40	Rh	<0.02	Tc	<0.20		
Ce	<0.02	Hg	<0.02	Nb	<0.05	Ru	<0.02	Th	<0.02		
Co	<0.02	Ho	<0.02	Nd	<0.02	S	<0.20	Ti	<0.05		

**Date of release:** 24. May 2005  
**Minimum shelf life:** 31. December 2007

Wolfgang Gernand  
 (responsible laboratory manager quality control)

1

**Certificate of Analysis**  
**Certipur® Reference Material**

**Zirconium ICP Standard 10000 mg/l Zr CertiPUR®**  
**1.70390.0100** Lot No: **OC557643**

This Certificate of Analysis is based on the data from the Merck Calibration Laboratory for ICP-OES, according to DIN EN ISO / IEC 17025. Accredited by the DKD (Deutscher Kalibrierdienst), the accreditation body at PTB (Physikalisch-Technische Bundesanstalt).

**DAR Reg.-No.:** DKD-K-14302  
**Ref. Calibration Certificate:** 056/DKD-K-14302/05-10

**Composition:** Zirconium oxychloride in hydrochloric acid Suprapur® 7%

**Assay:** **9490 mg/kg** Analysis: ICP-OES  
**10000 mg/l (calculated)**

**Measurement Uncertainty:** **± 70 mg/kg (± 0.7%)**  
 This value represents the expanded uncertainty (U) for a coverage probability of 95%. Refer to page 2 for further details.

**Traceability:** This ICP Standard has been measured applying high precision ICP-OES in comparison to the corresponding **NIST SRM® 3165, lot 990109**

**Trace impurities µg/ml:**

Ag	<0.02	Cr	<0.02	In	<0.02	Ni	<0.02	Sb	<0.02	Tl	<0.02
Al	<0.20	Cu	<0.10	Ir	<0.02	Os	<0.20	Sc	<0.02	Tm	<0.02
As	<0.20	Dy	<0.02	K	<0.20	P	<0.20	Se	<0.20	U	<0.02
Au	<0.05	Er	<0.02	La	<0.02	Pb	<0.40	Si	<0.90	V	<0.02
B	<0.20	Eu	<0.02	Li	<0.02	Pd	<0.30	Sm	<0.02	W	<0.05
Ba	<0.02	Fe	<0.40	Lu	<0.02	Pt	<0.02	Sn	<0.05	Y	<0.02
Be	<0.02	Ga	<0.02	Mg	<0.02	Pt	<0.02	Sr	<0.02	Yb	<0.02
Bi	<0.20	Gd	<0.02	Mn	<0.40	Rb	<0.02	Ta	<0.10	Zn	<0.05
Ca	<1.50	Ge	<0.02	Mo	<0.02	Re	<0.02	Tb	<0.02	Zr	+
Cd	<0.02	Hf	<0.90	Na	<0.10	Rh	<0.10	Te	<0.20		
Ce	<0.02	Hg	<0.10	Nb	<0.05	Ru	<0.05	Th	<0.02		
Co	<0.02	Ho	<0.02	Nd	<0.02	S	<1.50	Ti	<0.20		

**Date of release:** 11. October 2005  
**Minimum shelf life:** 31. October 2008

Wolfgang Gernand  
 (responsible laboratory manager quality control)

1/2



## National Institute of Standards &amp; Technology

## Certificate of Analysis

Standard Reference Material<sup>7</sup> 2782

## Industrial Sludge

This Standard Reference Material (SRM) is intended primarily for use in the evaluation of methods used for the analysis of sludges and other materials of a similar matrix. A unit of SRM 2782 consists of 70 g of dried, pulverized, and radiation sterilized industrial sludge.

**Certified Concentration Values:** The certified values, expressed as mass fractions on a dry basis, for ten elements are provided in Table 1. A NIST certified value is a value for which NIST has the highest confidence in its accuracy in that all known or suspected sources of bias have been investigated or accounted for by NIST. The certified values in this SRM are based on either a single NIST primary method or on concordant results from NIST and two or more collaborating laboratories.

**Reference Concentration Values:** Reference values, expressed as mass fractions on a dry basis, for 16 additional elements are provided in Table 2. Reference values are noncertified values that are the best estimate of the true value; however, the values do not meet NIST criteria for certification and are provided with associated uncertainties that may reflect only measurement precision and may not include all sources of uncertainty. The reference values in this SRM are based on a combination of results from collaborating laboratories.

**Information Concentration Values:** Information values are listed in Table 3. These values may be of interest to the SRM user and represent results from one or more collaborating laboratories. Insufficient information is available to adequately assess the uncertainty associated with these values.

Analytical methods used for the characterization of this SRM are given in Table 4. All values are reported as mass fractions [1], on a dry mass basis and are based on measurements using a sample mass of at least 100 mg.

**Leachable Mass Fractions:** Reference values for 14 acid-leachable mass fractions using U.S. Environmental Protection Agency (EPA) 3050, 3051, and New Jersey Department of the Environment (NJDEP) 100 methods are contained in the addendum to this certificate. These values are the means of all results supplied by cooperating EPA and NJDEP laboratories for the different leach and measurement methods used.

**Expiration of Certification:** The certification of SRM 2782 is valid, within the measurement uncertainties specified, until **1 October 2015**, provided the SRM is handled in accordance with instructions given in this certificate. This certification is nullified if the SRM is contaminated or modified.

**Maintenance of SRM Certification:** NIST will monitor this SRM over the period of its certification. If substantive technical changes occur that affect the certification before the expiration of this certificate, NIST will notify the purchaser. Return of the attached registration card will facilitate notification.

Statistical consultation was provided by L.M. Gill of the NIST Statistical Engineering Division.

The overall direction and coordination of the analyses were under the chairmanship of J.D. Fassett and G.C. Turk of the NIST Analytical Chemistry Division.

The technical and support aspects involved in the original preparation, certification, and issuance of this SRM were coordinated through the Standard Reference Materials Program by J.S. Kane and B.S. MacDonald.

Gaithersburg, MD 20899  
Certificate Issue Date: 10 December 1998

Thomas E. Gills, Chief  
Standard Reference Materials Program

# B CERTIFIKATI

**Source and Preparation of Material:** The base material for SRM 2782 was obtained as effluence from an industrial site in northern New Jersey, involved in pharmaceutical research and was collected before treatment with the assistance of the New Jersey Department of Environmental Protection. The base material was freeze dried at a commercial facility under contract to NIST, and transferred to the U.S. Geological Survey (USGS) in Denver, CO. At USGS the material was then ball milled to pass a 75 µm (200 mesh) sieve and then blended into a single lot using a 10 ft<sup>3</sup> blender. The blended material was radiation sterilized and then bottled at USGS.

**Analysis:** The homogeneity was assessed at USGS on replicate samples of bulk material for over 40 elements using x-ray fluorescence (XRF) and/or inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES). Homogeneity was further assessed during certification analysis with sample sizes of 100 mg or greater. No sample-to-sample variations in excess of those expected from the analytical measurements were detected.

**Use:** A minimum sample mass of 100 mg (dry mass - see Instructions for Drying) should be used and sample preparation procedures should be followed to effect complete dissolution for analytical determinations to be related to the certified values provided.

**Instructions for Drying:** When nonvolatile elements are to be determined, samples should be vacuum dried at room temperature for 24 h or oven dried for 2 h at 110 °C. Volatile elements (e.g., arsenic, mercury, and selenium) should be determined on samples as received; separate samples should be dried according to these instructions to obtain a correction factor for moisture. Moisture corrections are then made to measurement values before comparing them to the certified values. [Note: the mass loss on drying at the time of certification was found to be in the range of 2.1 % to 3.2 % when using the recommended drying procedures.]

**Certified Values and Uncertainties:** The certified values for Cd, Cu, Pb, Mo and Ni are based on a primary NIST method. The certified values for the remaining elements are the results from two or more independent analytical methods as described by Schiller and Eberhardt [2].

The uncertainty in the values certified by a NIST primary method is expressed as an expanded uncertainty,  $U$ , and is calculated according to the method described in the ISO Guide [3]. The expanded uncertainty is calculated as  $U = k_{95} \cdot u_c$ , where  $u_c$  is intended to represent, at the level of one standard deviation, the combined effect of uncertainty components associated with the measurement uncertainty and basis weight uncertainty. The coverage factor,  $k$ , is determined from the Student  $t$ -distribution corresponding to the appropriate associated degrees of freedom and 95 % confidence for each method.

The uncertainty in the values certified from combined independent method data is calculated as,  $U = k_{95} \cdot B$ . The quantity,  $u_c$ , is the combined standard uncertainty calculated according to ISO Guide [3], which accounts for the combined effect of the within variance for all participating laboratories at one standard deviation.  $B$  is a bias adjustment for the difference between methods, which is the maximum difference between the certified value and the method means [2].

**Reference Values and Uncertainties:** The reference values are the means of the results from two or more independent analytical methods. The uncertainty in the reference values is expressed as an expanded uncertainty,  $U$ , and is calculated according to the method described in the ISO Guide to the Expression of Uncertainty in SRM 2782. Page 2 of 5

Element	mg/kg (dry mass basis)
Arsenic	166 ± 20
Cadmium	4.17 ± 0.09
Chromium	109 ± 6.0
Copper	2594 ± 52
Lead	574 ± 11
Mercury	1.10 ± 0.19
Molybdenum	10.07 ± 0.20
Nickel	154.1 ± 3.1
Selenium	0.44 ± 0.11
Zinc	1254 ± 196

**Measurement [3]:** The expanded uncertainty is calculated as  $U = k_{95} \cdot u_c$ , where  $u_c$  is intended to represent, at the level of one standard deviation, the combined effect of between-laboratory and within-laboratory components of uncertainty. The coverage factor,  $k$ , is determined from the Student  $t$ -distribution corresponding to the appropriate associated degrees of freedom and 95 % confidence for each element. As the accuracy of the measurements could not be assessed from the data, the uncertainty associated with a reference value may fail to include all sources of uncertainties and may represent only a measure of the precision of the measurement methods.

**Table 2. Reference Concentrations (Mass Fractions) for Selected Inorganic Constituents**

Element	mg/kg (dry mass basis)	Element	% (dry mass basis)
Barium	254 ± 24	Aluminum	1.37 ± 0.09
Cerium	1240 ± 110	Calcium	0.67 ± 0.06
Cobalt	66.3 ± 4.8	Iron	26.9 ± 0.7
Gallium	35 ± 10	Magnesium	0.26 ± 0.02
Indium	238 ± 70	Phosphorus	0.50 ± 0.06
Lanthanum	58.1 ± 2.4	Potassium	0.32 ± 0.01
Silver	30.6 ± 4.7	Sodium	1.30 ± 0.05
Titanium	880 ± 90		
Vanadium	80 ± 10		

**Information Values:** Additional data from collaborating laboratories are provided as information to the SRM user. These values represent results from one laboratory, two or more laboratories who used non-independent methods, or from two or more laboratories using different methods with significant differences in their results.

**Table 3. Information Concentrations (Mass Fractions) for Selected Inorganic Constituents**

Element	mg/kg (dry mass basis)	Element	% (dry mass basis)
Antimony	2.0	Carbon	2.1
Europium	0.34	Silicon	20.3
Gold	2.2	Sulfur	0.2
Hafnium	0.77		
Lithium	5.0		
Manganese	300		
Rubidium	23		
Samarium	1.3		
Scandium	3.4		
Tantalum	0.73		
Terbium	0.48		
Thorium	2.4		
Uranium	8.3		
Ytterbium	0.74		
Zirconium	10		

**Table 4. Methods used for the Analysis of SRM 2782\***

Element	Method
Aluminum	ICP-AES, INAA, XRF
Antimony	INAA
Arsenic	HG-AAS, ICP-AES, INAA, TXRF
Barium	ICP-AES, INAA, TXRF

SRM 2782 Page 3 of 5

Cadmium	ID-ICPMS, INAA, TXRF
Calcium	ICP-AES, TXRF, XRF
Carbon	RF-CIR
Cerium	ICP-AES, INAA, TXRF
Chromium	FAAS, ICP-AES, INAA, TXRF
Cobalt	ICP-AES, INAA
Copper	ICP-AES, ID-ICPMS, INAA, TXRF
Europium	INAA
Gallium	ICP-AES, INAA
Gold	AAS, INAA
Hafnium	INAA
Indium	INAA, TXRF
Iron	ICP-AES, INAA, TXRF, XRF
Lanthanum	ICP-AES, INAA
Lead	ICP-AES, ID-ICPMS, TXRF
Lithium	ICP-AES
Magnesium	ICP-AES, XRF
Manganese	ICP-AES, INAA, TXRF, XRF
Mercury	CV-AAS, INAA
Molybdenum	ICP-AES, ID-ICPMS, INAA, TXRF
Nickel	ICP-AES, ID-ICPMS, INAA, TXRF
Phosphorus	ICP-AES, XRF
Potassium	ICP-AES, INAA, TXRF, XRF
Rubidium	INAA, TXRF
Samarium	INAA
Scandium	ICP-AES, INAA
Selenium	HG-AAS, INAA
Silicon	XRF
Silver	ICP-AES, INAA, TXRF
Sodium	ICP-AES, NAA, XRF
Sulfur	TXRF, RF-SIR
Tantalum	INAA
Terbium	INAA
Thorium	INAA
Titanium	ICP-AES, XRF
Uranium	INAA
Vanadium	ICP-AES, INAA
Yttrium	ICP-AES, TXRF
Ytterbium	INAA
Zinc	ICP-AES, ID-ICPMS, INAA, TXRF

\*Methods used for establishment of certified values are shown in bold-face type; methods used for reference and information values or to corroborate certified values are not in bold.

**Methods**

AAS	Atomic absorption spectrometry
FAAS	Flame atomic absorption spectrometry
RF-CIR	Resistance furnace with carbon infrared detector
RF-SIR	Resistance furnace with sulfur infrared detector
CV-AAS	Cold vapor atomic absorption spectrometry
HG-AAS	Hydride generation atomic absorption spectrometry
ICP-AES	Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry

SRM 2782 Page 4 of 5

ID-ICPMS Isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry  
 INAA Instrumental neutron activation analysis  
 TXRF Total reflectance x-ray fluorescence  
 XRF Wavelength dispersive x-ray fluorescence

**NIST Analysts**

E.S. Beary  
 M.S. Epstein  
 B. Saravanan

**Cooperating Analysts and Laboratories:**

S. Lamsberger and D. Wu, University of Illinois, Nuclear Engineering Department, Champaign, IL.  
 S.A. Wilson, D. Sims, and P. Briggs, USGS, Lakewood, CO.  
 A. Prange, U. Reus, and R. Neidergass, GKSS Research Center, Institute of Physical and Chemical Analytics, Geesbacht, Germany.

**REFERENCES**

[1] Taylor, B.N., "Guide for the Use of the International System of Units (SI)," NIST Special Publication 811, 1995 Ed., (April 1995).  
 [2] Schiller, S.B. and Eberhardt, K.R., "Combining Data from Independent Analysis Methods," Spectrochemical Acta, 46B No. 12, pp 1607-1613, (1991).  
 [3] Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, ISBN 92-67-10188-9, 1st Ed. ISO, Geneva, Switzerland, (1995); see also Taylor, B.N. and Kuyatt, C.E., "Guidelines for Evaluating and Expressing the Uncertainty of NIST Measurement Results," NIST Technical Note, 1297, U.S. Government Printing Office, Washington DC, (1994).

Users of this SRM should ensure that the certificate in their possession is current. This can be accomplished by contacting the SRM Program at: Telephone (301) 975-6776 (telex "Certificates"), Fax (301) 926-4751, e-mail srmlab@nist.gov, or via the Internet <http://ts.nist.gov/>.

SRM 2782 Page 5 of 5

# C Članki

V nadaljevanju so zbrani objavljeni članki s področja dela, ki ga pokriva pričujoča doktorska disertacija, in pri katerih sem eden izmed avtorjev. Seznam objavljenih člankov oziroma člankov, sprejetih v objavo, je v tabeli C.1 in seznam člankov, ki so v obravnavi za sprejem, v tabeli C.2.

**Tabela C.1:** Seznam objavljenjih člankov.

avtor	revija	leto	naslov	stran
van der Veen et al.	Accred. Qual. Assur.	2001	Operation of a proficiency testing scheme of trace elements in sewage sludge with reference values	124
Jaćimović et al.	J. Radioanal. Nucl. Chem.	2003	$k_0$ -NAA quality assessment by analysis of different certified reference materials using the KAYZERO/SOLCOI software	129
Smodiš in Bučar	J. Radioanal. Nucl. Chem.	2006	Overall measurement uncertainty of $k_0$ -based neutron activation analysis	134
Bučar in Smodiš	Nucl. Instr. and Meth. A	2006	Assessment of the intrinsic uncertainty of the $k_0$ -based NAA	140

**Tabela C.2:** Seznam rokopisov, ki so v obravnavi za sprejem.

avtor	revija	naslov
Bučar et al.	Acta Chim. Slov.	Quality assessment of $k_0$ -NAA by statistical evaluation of CRM results
Bučar et al.	J. Radioanal. Nucl. Chem.	Micro-PIXE characterization of reference samples intended for QA/QC of $k_0$ -NAA
Bučar in Smodiš	Nucl. Instr. and Meth. A	Computer-assisted uncertainty assessment of $k_0$ -NAA measurements results

Adriaan M.H. van der Veen  
Milena Horvat  
Radmila Milačič  
Tinkara Bučar  
Urška Repinc  
Janez Ščančar  
Radojko Jačimović

## Operation of a proficiency testing scheme of trace elements in sewage sludge with reference values

Received: 12 January 2001  
Accepted: 22 January 2001

Presented at EURACHEM/EQALM Workshop "Proficiency Testing in Analytical Chemistry, Microbiology and Laboratory Medicine", 24–26 September 2000, Borås, Sweden

Supplementary material: Additional documentary material has been deposited in electronic form and can be obtained from <http://link.springer.de/link/service/journals/00769/index.htm>

A.M.H. van der Veen (✉)  
Nederlands Meetinstituut,  
Schoemakerstraat 97, 2628 VK Delft,  
The Netherlands  
e-mail: avdveen@nmi.nl  
Tel.: +31-15-2691-733  
Fax: +31-15-261 29 71

M. Horvat · R. Milačič · T. Bučar  
U. Repinc · J. Ščančar · R. Jačimović  
Jožef Stefan Institute,  
Department of Environmental Sciences,  
Jamova 39, 1000 Ljubljana, Slovenia

**Abstract** A proficiency test (PT) was carried out to investigate the quality of laboratory results measuring trace elements in sewage sludge. The scheme relied on reference values, established through flame atomic absorption spectroscopy and instrumental neutron activation analysis. Within the framework of the project, "Proficiency testing in Central and Eastern European Countries", the measurements were done in parallel using induced coupled plasma mass spectrometry. This paper discusses the design of the PTS, the metrological concepts behind it and the way in which it was operated. The discussion includes the estimation of measurement uncertainty of the reference values obtained, homogeneity testing and its uncertainty evaluation, as well as all relevant quality assurance aspects. From the

results, it can be concluded that all measurement methods involved agree within their respective uncertainties. Furthermore, it can be concluded that it is feasible to operate a proficiency test of trace elements in sewage sludge using reference values. The agreement between the reference values and the consensus values is satisfactory.

**Keywords** Proficiency testing · Reference values · Sewage sludge · Trace elements · Measurement uncertainty

### Introduction

Proficiency tests (PTs) can be operated in two fundamentally different ways. Many PTs are operated using some kind of consensus value, obtained from the participants' data and used to assess the performance of the laboratories. The second model is to work with a reference value, which is obtained independently from the participants in the PT. Both approaches have their advantages and disadvantages. The objective of this work is to demonstrate by a practical example the benefits and some of the problems of working with reference values.

In environmental monitoring programmes in many countries, the elemental composition of sewage sludge is

an important aspect. Sewage sludge is often reused, but legislation sets minimum requirements with respect to its quality, e.g. the maximum allowable concentration levels of minor and trace elements. In this area, reference materials are lacking. Two reference materials (RMs) have been used to support the establishment of the reference value for the parameters of interest. The use of these certified reference materials (CRMs), certainly with respect to the computation of the uncertainty of the reference value, was complicated. The PT was carried out in accordance with the ISO Guide 43-1:1997 [1], within the framework of the PHARE PRAQ III QI-16 project "Proficiency testing in Central European Countries" [2]. The main objective of the project was to carry out ten pilot

proficiency testing schemes (PTSS) in ten different central European countries. In Slovenia, a PT was carried out on trace element content of sewage sludge, involving participation from 10 countries. Altogether, there were 33 participants. The list of elements comprised arsenic, cadmium, cobalt, chromium, copper, mercury, molybdenum, nickel, lead and zinc.

A detailed description of the model used in this PT is given in the supplementary material. Also some of the experimental data, including the parallel measurements and additional elements measured with neutron activation analysis, are found in the supplementary material.

### Sample choice

The sample was taken from the wastewater treatment plant in Domžale, Slovenija. The Jožef Stefan Institute has a long-standing record of experience with material from this wastewater plant, which is an important prerequisite for organising a proficiency test. Results from the monitoring programme have recently been published elsewhere [3]. This publication provided essential information for the design of the PT.

Based on previous results [3], it could be assumed that results from methods providing data on total element content could be combined with those obtained from methods involving an *aqua regia* digestion. The use of *aqua regia* is very common in environmental measurements, but generally it leads to somewhat lower element contents than methods yielding total element contents. As this is not the case for sewage sludge, a combination of the data from instrumental neutron activation analysis (INAA), *aqua regia* digestion and flame atomic absorption spectroscopy (F-AAS) was possible. For INAA, the nuclear reactor of the institute was used as described elsewhere [4]. For mercury, the sample was destructed using nitric and sulphuric acid in combination with BrCl; detection took place with cold vapour atomic absorption spectroscopy (CV-AAS) [5, 6]. A full account of the experimental methods and their use in this PT is given elsewhere [4]. In the terms of reference of the project [2] it was foreseen that all measurements, done by the organiser of the PT would be "backed up" by an independent set of measurements. This second set of measurements was obtained using *aqua regia* digestion in combination with induced coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS).

### Sample preparation

The material was taken in the first week of January 2000, and it took up to 2.5 months to dry it. Drying at elevated temperatures is not possible, as the mechanical properties of the material would be compromised. The

material forms agglomerates which cannot easily be converted into powder again. Furthermore, elements like mercury might be present in forms that would evaporate during the drying process. So, the temperature of drying was fixed at 40 °C. The target moisture content was 3–5%, to ensure optimal mechanical properties of the material.

After drying, the material was ground and passed through a 0.180 mm sieve to get rid of coarse particles which are often contaminants, i.e. not belonging to the sewage sludge matrix. After sieving the whole batch, the material was mixed, followed by a bulk homogeneity test on six randomly drawn samples. Then it was sieved again and bottled into portions of 20 g each, in plastic bottles with screw caps. The samples were treated with  $\gamma$ -irradiation, in order to eliminate any bacteriological activity.

### Homogeneity testing and characterisation of the samples

Homogeneity testing was carried out on 10 bottles from the set of bottles. All measurements were done in triplicate. The techniques employed are shown in Table 1. The homogeneity testing results were used in three estimates:

- 1) To confirm sufficient within-bottle homogeneity at a minimum sample intake of 500 mg
- 2) To estimate between-bottle homogeneity ( $s_{bb}$ )
- 3) To establish the reference values

For the third objective, a CRM was measured in parallel to the PT samples. For all elements except As and Mo, CRM 146R (trace elements in sewage sludge from industrial origin) from the Bureau Communautaire de Reference (BCR) was used; for As and Mo, SRM 2781 (trace elements in domestic sludge) from the National Institute for Standards and Technology (NIST) was used. Furthermore, all measurements took place under the quality system of the laboratories involved.

The criteria for satisfactory performance of the laboratories were derived from the results obtained in other PTs on sewage sludge or similar matrices from the International Atomic Energy Association (IAEA), WEPAL

**Table 1** Measurement techniques employed [3–13]. INAA instrumental neutron activation analysis, F-AAS flame atomic absorption spectroscopy, CV-AAS cold vapour atomic absorption spectroscopy, ICP-MS induced coupled plasma mass spectrometry

Method	Elements
INAA	As, Co, Cr, Mo, Zn
F-AAS	Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn
CV-AAS	Hg
ICP-MS	As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Zn

**Table 2** Performance criteria (expressed as variation coefficients)

Element	$CV_{perf}$	$CV_{perf,r}$
As	15%	7.5%
Cd	10%	5%
Co	10%	5%
Cr	15%	7.5%
Cu	10%	5%
Hg	10%	7.5%
Mo	20%	10%
Ni	10%	5%
Pb	15%	7.5%
Zn	10%	5%

**Table 3** Results from the homogeneity test

Parameter	$m$	$k$	$s_{wb}$	$s_{bb}$	$s_{total}$
Arsenic (mg/kg)	4.56	10	0.12	0.15	0.18
Cadmium (mg/kg)	1.66	10	0.09	0.00	0.09
Cobalt (mg/kg)	8.77	10	0.23	0.52	0.56
Chromium (mg/kg)	859	10	8	42	43
Copper (mg/kg)	466	10	6	6	9
Mercury (mg/kg)	1.78	10	0.18	0.08	0.20
Molybdenum (mg/kg)	6.29	10	0.50	0.62	0.80
Nickel (mg/kg)	736	10	18	3	18
Lead (mg/kg)	89.8	10	1.7	0.3	1.7
Zinc (mg/kg)	1706	10	16	99	100

over different years. The survey has lead to the following criteria (Table 2). The performance criteria are expressed as percentage of the assigned values.

The Z-score is computed as follows:

$$Z = \frac{y_i - y_{ref}}{y_{ref} - CV_{perf}} \quad (1)$$

whereby  $y_i$  denotes the laboratory result, and  $y_{ref}$  the reference value.

The column  $CV_{perf,r}$  was used to remove those laboratories from the calculation of the consensus values that had demonstrated poor repeatability. By default, for this performance, 0.5 of that for the Z-score was used, except for mercury, where it was felt that this criterion would be too strict. The consensus values were calculated using the formulae from ISO 5725:1994, Parts 1 and 2 [15, 16]. No outlier tests were used. Instead, values for which the absolute value of the ‘‘raw Z’’, defined as:

$$c = \frac{c_A + c_B}{2} + \delta c_{CRM} + \delta c_{bb} + \delta c_{stab}, \quad (2)$$

$$Z_{raw} = \frac{y_i - y}{s}$$

exceeded 2, were removed from the data set. The ‘‘raw Z’’ is based on the mean of means (= grand mean) and the standard deviation of the laboratory results ( $s$ ).

### Homogeneity study

The results of the homogeneity study using F-AAS/INAA are given in Table 3. The column  $m$  denotes the grand mean,  $k$  is the number of bottles included in the evaluation of the homogeneity study,  $s_{wb}$  is the within-bottle standard deviation,  $s_{bb}$  is the between-bottle standard deviation and, finally,  $s_{total}$  is the total standard deviation.

For sufficient homogeneity, the following requirements should be met

$$s_{bb} < \frac{1}{3} s_L \quad (3)$$

whereby  $s_L$  denotes the between laboratory standard deviation, and

$$s_{wb} \leq s_r \quad (4)$$

whereby  $s_r$  denotes the repeatability standard deviation of the method. In both cases, statistical tests can be applied to test whether these conditions are met. The most obvious choice would be to use a modified F-test. The homogeneity studies have been evaluated in accordance with the papers of Van der Veen et al. [17, 18].

The results obtained with ICP-MS are given in the supplementary information to this paper. The agreement on the level of the grand means ( $m$ ) is good. The only element that shows a serious disagreement is molybdenum. An explanation for this behaviour was not found. Both sets of measurements were obtained under a quality system that included the use of appropriate quality control (QC) samples.

The estimates for  $s_{wb}$  in Table 3 are generally smaller than those in Table 4. In both cases, they reflect the repeatability standard deviation of the measurement techniques employed, so at the level of 500 mg, there is no (significant) contribution due to within-bottle heterogeneity. It is remarkable that for chromium and zinc, INAA suggests an inhomogeneity that could not be confirmed by either F-AAS or ICP/MS.

The differences for the elements Cr and Zn are significant, and it is important to notice this. It is generally believed (and assumed), that the results of a homogeneity study are independent of the method of measurement used. This assumption is not falsified by this work; the only consideration is that it might happen that a particular method gives a false impression of the homogeneity of the material. Apart from these two elements in combination with INAA, the work does confirm the assumption that the results of a homogeneity study are reasonably independent of the measurement technique employed. Reason tells us that this should be the case; this work shows that it is the case, but that sometimes care should be taken to provide a proper interpretation. Based on the INAA results only, the material would have been found to be unsuited for a PT on Cr and Zn.

One of the advantages of INAA is that a huge series of elements can be investigated at the same time. In the annex to this paper, the results of other elements are given.

**Table 4** Results from characterisation

Parameter	Method	$c_{ref}$	$u_c$	$m$	$s_R$	$p$	# outliers
As (mg/kg)	INAA	4.56	0.25	4.4	2.2	15	4
Cd (mg/kg)	FAAS	1.66	0.08	1.84	0.26	23	8
Co (mg/kg)	INAA	8.77	0.56	8.3	1.8	26	4
Cr (mg/kg)	INAA	907	16	846	123	30	2
	FAAS						
Cu (mg/kg)	FAAS	466	11	452	46	33	1
Hg (mg/kg)	CVAAS	1.78	0.20	1.85	0.31	24	4
Mo (mg/kg)	INAA	6.3	0.9	5.0	2.6	17	2
Ni (mg/kg)	FAAS	736	23	711	99	27	6
Pb (mg/kg)	FAAS	89.8	1.9	97	15	31	3
Zn (mg/kg)	INAA	1722	34	1637	125	29	5
	FAAS						

### Establishment of reference values

As already noted, the homogeneity data have been used to characterise the batch of samples. A second method is in several cases (Table 1) used to confirm the results from the homogeneity study. The basic model for establishing the reference values reads as follows

$$c = \frac{c_A + c_B}{2} + \delta c_{CRM} + \delta c_{bb} + \delta c_{stab} \quad (5)$$

where  $c_A$  denotes the mean of the method of the homogeneity study,  $c_B$  that of the backup method,  $\delta c_{CRM}$  is the bias imposed by the reference material,  $\delta c_{bb}$  is the bias imposed by the between-bottle homogeneity study and  $\delta c_{stab}$  is the bias imposed by the stability of the material in combination with the method of measurement. Although the last three terms are zero in this case, their uncertainties are not necessarily so.

As no instability was observed in the samples during the lifetime of the PT,  $u(\delta c_{stab})$  could be set to zero, so that the expression for the combined standard uncertainty of the reference value ( $c$ ) reads as

$$u_c^2(c_{ref}) = u^2(c_A) + u_{QC}^2 + s_{bb}^2 \quad (6)$$

A detailed derivation of this expression is given in the supplementary material.

As the reference values thus obtained will be used as reference values in the PT, the expanded uncertainty must be smaller than the performance criteria. If this condition is not fulfilled, then the samples are unsuitable and/or the performance criteria are too strict. A rough estimation of the uncertainty components based on the experience record with this matrix showed that it is reasonable to expect that the data will meet this requirement.

Table 4 summarises the reference values ( $c_{ref}$ ), their combined standard uncertainty, the grand mean of the consensus value ( $m$ ), the reproducibility standard deviation ( $s_R$ ), the number of laboratory reports used for calculating the mean ( $p$ ) and the number of outliers. The detailed statistics are given in the supplementary material.

The ICP-MS data have not been considered in the calculation of the reference values, as they were only intended to help demonstrate the quality of the characterisations carried out by the organiser. The impact of including the ICP-MS data would have been marginal; in a few cases it could be expected that the combined standard uncertainty of the reference values would be reduced.

The agreement between the reference and consensus values is very good for most parameters, which is to be expected when laboratories operate under the appropriate traceability conditions. These conditions include the use of appropriate CRMs. There are however a few remarks to be made. For arsenic, the between-laboratory standard deviation is quite large, roughly about 50% of the grand mean ( $m$ ). The ratio  $s_L:s_r$ , which is a measure for the robustness of the method(s) used, is for most elements around 5. This number is quite high, it is usually between 2–3 for robust methods. Looking at the results obtained during the homogeneity testing and characterisation, it must be possible to improve this ratio. For nickel, molybdenum and arsenic, the ratio  $s_L:s_r$  is exceeding 5; these data sets may be considered to be poor.

Molybdenum presented some problems during the characterisation; the consensus value is somewhere in between the value obtained by ICP-MS (4.8 mg/kg) and that from INAA (6.3 mg/kg), although much closer to the ICP-MS value. This difference cannot be explained by the fact that different methods were involved; neither can it be explained from the results on the CRM (NIST SRM 2781).

### Economic aspects

The major costs for operating a PT come from sample preparation and checking the quality of the sample preparation (homogeneity study, stability study). Certainly in the environmental area, these checks are expensive, as they must be done on a parameter-by-parameter basis. In exceptional cases it is possible to reduce this effort, pro-

vided that sufficient scientific evidence is available that if the homogeneity (stability) for a subset of parameters is considered to be sufficient, then *always* the homogeneity (stability) of the remaining parameters is sufficient as well. The use of a CRM, or the linkage with the QC system will allow for assigning property values. These additional costs are peanuts compared to the costs involved in making a good PT material and testing its quality (homogeneity and stability testing). Even if the homogeneity cannot be used for the establishment of the reference values, the major costs are incurred in homogeneity testing, due to the number of measurements required.

The second largest item in the budget is the logistics, design, reporting, etc. of the PT. These are independent of whether reference values or consensus values are used. Therefore, it can be concluded that once accepted that homogeneity testing is an essential part of proficiency testing, working with consensus values cannot cut costs.

#### Discussion and conclusions

This PT has shown that it is feasible to work with reference values in the area of testing trace elements in sewage sludge. For most elements, the agreement between the consensus value and reference value is satisfactory, and in those cases where discrepancies exist, there are indications that the quality of the data from the partici-

pants might be the reason. Especially for arsenic, cadmium, and molybdenum, the approach with consensus values would have led to a situation where the overall statistics (grand mean, repeatability and reproducibility standard deviation) would have been of poor quality as well.

This work demonstrates that without making gross mistakes, the outcome of a between-bottle homogeneity study can be regarded as being independent of the measurement method chosen, provided that it is sufficiently repeatable.

Furthermore, investigating the economics of a PT, this work demonstrates that a PT does not necessarily become more expensive when working with reference values. Only in those cases, where homogeneity testing is done *a posteriori*, or worse, not at all, is it possible to save some money, but at the expense of conducting an inferior quality PT. Even in those cases where the samples distributed are supposed to be homogeneous "by nature", it is crucial to perform homogeneity testing: a production process may fail, and it is the responsibility of the co-ordinator to detect this. A guarantee of 100% cannot be given, but the quality of the samples should be no point of discussion.

**Acknowledgements** Vesna Fajon is acknowledged for her efforts in measuring mercury. G. Fajon is acknowledged for his assistance in preparing the samples. IWACO is thanked for their ICP-MS measurements. CEN Technical Co-operation Unit is greatly acknowledged for their financial support (in part) of this work under the PHARE PRAQ III programme.

#### References

1. ISO/IEC Guide 43-1:1997(1997) Proficiency testing by interlaboratory comparisons – Part 1: Development and operation of proficiency testing schemes. International Organization for Standardization (ISO), Geneva
2. Van der Veen AMH, Prauß D, Boley N (1999) Proficiency testing in central European countries, PRAQ III QI-16, project proposal.
3. Ščančar J, Milačič R, Stražar M, Burica O (2000) Sci Total Environ 250:9–19
4. Horvat M, Bučar T, Van der Veen AMH, Milačič R, Jačimović R, Ščančar J, Repinc U, Fajon V, Fajon G (2000) Proficiency testing: Trace elements in sewage sludge, PT-SL1. Jožef Stefan Institute, Ljubljana, Slovenia
5. Horvat M, Zvonarič T, Stegnar (1986) Vestn Slov Kem Drus 33(4):475–486
6. Horvat M, Lupšina V, Pihlar B (1991) Anal Chim Acta 243:71–79
7. Ajlec R, Čop M, Štupar J (1988) Analyst 113:585–590
8. Šmodiš B, Dermelj M, Jacimovic R J. Radioanal. Nucl Chem 190:3–11
9. De Corte F (1988) J Radioanal Nucl Chem 234:9–16
10. De Corte F, Simonits A, Bellemans F, Freites MC, Jovanović S., Smodiš B, Erdtmann G, Petri H, DeWispelaere A (1993) J Radioanal Nucl Chem Artic 169:125–158
11. Moens L, De Donder J, Lin Xilei, De Corte F, De Wispelaere A, Simonits A, Hoste J (1981) Nucl Instr Methods 187:451–472
12. Lin Xilei, De Corte F, Moens L, Simonits A, Hoste J (1984) J Radioanal Nucl Chem Artic 81:333
13. Ščančar J, Milačič R, Horvat M (2000) Water Air Soil Pollut 118:87–99
14. BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML (1995) Guide to the expression of uncertainty in measurement, 1st edn. International Organization for Standardization (ISO), Geneva,
15. ISO 5725-1:1994 (1994) Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results – Part 1: General principles and definition, Statistical methods for quality control, vol 2. International Organization for Standardization (ISO), Geneva, pp 9–29
16. ISO 5725-2:1994 (1994) Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results – Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method, Statistical methods for quality control, vol 2. International Organization for Standardization (ISO), Geneva, pp 30–74
17. Van der Veen AMH, Pauwels J (2000) Accred Qual Assur 5:464–469
18. Van der Veen AMH, Linsinger TPJ, Pauwels J (2001) Accred Qual Assur 6:26–30

## **$k_0$ -NAA quality assessment by analysis of different certified reference materials using the KAYZERO/SOLCOI software**

**R. Jačimović,<sup>1\*</sup> B. Smodiš,<sup>2\*\*</sup> T. Bučar,<sup>1</sup> P. Stegnar<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Department of Environmental Sciences, Jožef Stefan Institute, Jamova 39, P.O. Box 3000, SI-1000 Ljubljana, Slovenia

<sup>2</sup> Division of Human Health, International Atomic Energy Agency, Wagramer Strasse 5, P.O. Box 100, A-1400 Vienna, Austria

(Received February 15, 2003)

A suite of natural matrix reference materials (RMs) were used to assess the quality of analytical results obtained by  $k_0$ -instrumental neutron activation analysis ( $k_0$ -INAA) at the Jožef Stefan Institute (JIS). Five certified reference materials (CRMs) from the Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM), two standard reference materials (SRMs) from the National Institute of Standards and Technology (NIST), three RMs from the International Atomic Energy Agency (IAEA) and one RM from IJS were analyzed. Altogether, results for twenty-four elements in inorganic matrices and twenty-nine elements in organic matrices, obtained by  $k_0$ -INAA, were compared to certified values. Results obtained show good agreement with certified or assigned values except for Fe, La, Nd, Sm and U in inorganic matrices, and Ag, Al and Cr in organic matrices.

### **Introduction**

The internationally accepted metrology system includes the requirement that every analytical result should be reported with its corresponding uncertainty. So far, three comprehensive uncertainty evaluations for  $k_0$ -NAA have been performed: In 1987, DE CORTE<sup>1</sup> reported "an overall uncertainty of less than 4%", based on the general formula for error propagation. In 1996, SMODIŠ<sup>2</sup> computed "intrinsic uncertainties of  $k_0$ -NAA", based on complex equations and published nuclear constants, for 64 elements. Finally, in 2000 ROBOUCH et al.<sup>3</sup> presented an uncertainty budget for  $k_0$ -NAA, based on the model of error propagation recommended in the EURACHEM<sup>4</sup> guide "Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement". None of these papers, however, offers the ultimate solution to the problem.

Instrumental  $k_0$ -NAA used to analyze solid samples is, like other non-destructive techniques, to some degree matrix sensitive and may suffer from interferences. Therefore, one possible way of estimating overall uncertainties, foreseen also by the EURACHEM guide, is the use of reference materials. For this purpose, reference materials containing analytes with known certified values should be used. The chemical composition of the reference material should be close to the actual sample and tests should be done with different concentration levels of the investigated analytes. Therefore, many reference materials need to be used.

Most analyses carried out at the IJS pertain to environmental monitoring surveys and health-related studies. Therefore, a suite of natural matrix reference materials obtained from IRMM, NIST, IAEA, the National Research Council of Canada (NRCC) and IJS are analysed weekly for quality assurance (QA) and

control (QC) purposes, using standard procedures for routine work. The samples include inorganic (e.g., soil, sediment, ash) and organic (e.g., various plant materials, animal tissues) natural matrix reference materials, foodstuffs, and diet samples. In this paper, the performance of the method with respect to different analytes and sample types is reported. The knowledge and experience obtained during the method assessment process have been successfully utilized when participating in several intercomparison exercises for deriving assigned values in natural matrix reference materials, using validated  $k_0$ -NAA.

### **Experimental**

#### *Instrumentation*

Different matrix materials were irradiated in various channels of the 250 kW TRIGA Mark II reactor of the Jožef Stefan Institute. For short irradiation (about 2 min) the pneumatic tube (PT) with a thermal neutron flux of  $3.5 \cdot 10^{12} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ , and for long irradiation the carousel facility (CF) with a thermal neutron flux of  $1.1 \cdot 10^{12} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  (irradiation time 18–20 h) were used. For  $f$  (thermal to epithermal flux ratio) and  $\alpha$  (parameter which measures the epithermal flux deviation from the ideal  $(1/E)$  distribution) determination the "Cd-ratio" method for multi monitor was used.<sup>5</sup> Thin foils or low-concentration alloys were used to minimize self-shielding effects (foils: 125  $\mu\text{m}$  Zr and 50  $\mu\text{m}$  Zn; wires: Al–0.1%Au and Al–1.0%Co). Irradiation for 30 minutes was performed in the PT for bare and Cd-covered samples, and 1 and 3 hours in the same carousel position (for bare and Cd-covered samples, respectively) which was not rotated during the irradiations. The following results were obtained:  $f=32.9$  and  $\alpha=-0.026$  in the PT;

\* E-mail: Radojko.Jacimovic@ijs.si

\*\* E-mail: B.Smodis@iaea.org

$f=27.5$  and  $\alpha=-0.015$  in the CF. The values  $f$  and  $\alpha$  obtained in this way were used to calculate element contents.

The activities of irradiated samples were measured on three HPGe detectors (ORTEC, USA) with 17, 20 and 40% relative efficiencies.<sup>6,7</sup> The detectors with a 17 and 20% relative efficiency were connected to an EG&G ORTEC Spectrum Master high-rate multichannel analyzer, while the detector with 40% relative efficiency was connected to a CANBERRA S100 multichannel analyzer. For peak area evaluation, the HYPERMET-PC<sup>8,9</sup> program was used. For elemental concentrations and effective solid angle calculations a software package called KAYZERO/SOLCOI<sup>®</sup>,<sup>10</sup> operated on an IBM-compatible PC, was applied.

*Analysis*

Aliquots of about 150–200 mg of soil or sediment samples were sealed in a pure polyethylene ampoule

(SPRONK system, Lexmond, The Netherlands). Organic matrices, lichens, mosses and others similar matrices were pressed into pellet form. A sample and standard (Al–0.1% Au IRMM-530 disc of 6 mm in diameter and 0.2 mm high) were stacked together and fixed in the polyethylene ampoule in sandwich form and irradiated for 18–20 hours in the CF. After irradiation the sample and standard were transferred to clean 5 ml polyethylene mini scintillation vials for measurement. Each sample was measured three times on an HPGe detector, after 2–3, 8–10 and 30 days cooling time. Measurements were performed at such distances that the dead time was kept below 10%. The irradiation time in the PT system was approximately 2 minutes. Those samples irradiated for determination of short-lived radionuclides were measured twice: for 5 minutes after 2-minute cooling time and for 30 minutes after 3-hour cooling time. Reference materials recently used for QA/QC of the  $k_0$ -method are presented in Table 1.

Table 1. Reference Materials recently analyzed using KAYZERO/SOLCOI Ver. 4.0 software for QA/QC purposes

Code	Name	Type
BCR 038	Fly ash	I
IAEA 336 **	Lichen	O
IAEA SL-1	Lake Sediment	I
IAEA 140 **	Sea plant	O
NIST 1566b **	Oyster Tissue	O
NIST 1566a	Oyster Tissue	O
NIST 1548	Total Diet	O
IAEA Soil 5	Soil	I
IAEA Soil 7	Soil	I
NIST 2704	Buffalo River Sediment	I
NIST 1577b	Bovine Liver	O
NIST 8436	Durum Wheat Flour	O
IIS PT-SL1 **	Sewage sludge	O
NRCC TORT-2	Lobster Hepatopancreas	O
NRCC DORM-2	Dogfish Muscle	O
NIST 1568	Rice Flour	O
IAEA SL-3	Soil	I
BCR 277	Estuarine Sediment	I
NIST 2976	Mussel Tissue	O
IRMM IMEP-14 *	Sediment	I
BCR 101	Spruce Needles	O
NIST 8046 **	GESREM III Mussel	O
IAEA Intercomparison Studies *	Urban Dust	I
IAEA NAT-3 *	Blank and Loaded airfilter	I
BCR 320	River Sediment	I
IAEA NAT-7 *	Welding fume loaded on filters	I
IAEA NAT-8 **	Lyophilized Urine	O
NIST TE **	Corn Flakes Round 4	O
IAEA SD-Ropme-3/TM *	Sediment	I
NIST 2781	Domestic Sludge	O
BCR 146R	Sewage Sludge	O

I: Inorganic matrix.

O: Organic matrix.

\* Part of laboratory intercomparison for inorganic matrix.

\*\* Part of laboratory intercomparison for organic matrix.

R. JACIMOVIĆ et al.:  $k_0$ -NAA QUALITY ASSESSMENT BY ANALYSIS OF DIFFERENT CERTIFIED REFERENCE MATERIALS

### Results and discussion

To assess the quality of analytical results obtained by  $k_0$ -INAA, the following RMs were chosen: four RMs (BCR 038, BCR 277, IRMM IMEP-14 and IAEA SL-1) with inorganic matrix and seven RMs (IJS PTSL-1, NIST 1566b, NIST 2781, BCR 101, BCR 146R, IAEA 140 and IAEA 336) with organic matrix. For each chosen RM, at least three independent analytical determinations were carried out. Only certified or reference values were considered for evaluation. Values for twenty-four elements in inorganic matrices and twenty-nine elements in organic matrices were evaluated. Results are summarized in Table 2 for inorganic matrices and in Table 3 for organic matrices. In the second column in both tables, the average deviation of RM means for an elemental value in  $N$  (column 6) materials from the certified or assigned values is shown. In columns three and four, internal and external statistical uncertainties are given, respectively, for each element studied. These values were calculated following the procedure described below. A weighted average deviation of RM means from a certified/assigned value ( $\bar{x}$ ) was calculated. The weight was the standard deviation for each RM. Internal and external statistical uncertainties were then:

$$s_{\bar{x}}^{\text{int}} = \frac{1}{\sqrt{\sum_{i=1}^n w_i}}$$

$$s_{\bar{x}}^{\text{ext}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n w_i \left[ \frac{x_i - \bar{x}}{s_{x_i}} \right]^2}{(n-1) \sum_{i=1}^n w_i}} \quad \text{with } w_i = \frac{1}{s_{x_i}^2}$$

where ( $\bar{x}$ ) is the mean of the independent measurements for an RM, and  $s_{\bar{x}}$  its associated uncertainty (standard deviation).

Comparison of internal and external statistical uncertainties reveals the statistical (in)consistency of the spread of the independent measurements with respect to their uncertainties  $s_{\bar{x}}$ . Consistency is achieved on condition that  $s_{\bar{x}}^{\text{int}} \approx s_{\bar{x}}^{\text{ext}}$ .  $s_{\bar{x}}^{\text{int}} \gg s_{\bar{x}}^{\text{ext}}$  indicates that the estimation of  $s_{x_i}$  values contains common systematic uncertainties or that  $\bar{x}_i$  results are biased.  $s_{\bar{x}}^{\text{int}} \ll s_{\bar{x}}^{\text{ext}}$  suggests that one or more uncommon uncertainties were not taken into account when estimating the  $s_{x_i}$  values. In Tables 2 and 3 for inorganic matrices, nearly all average deviations are negative; for

organic matrices, all average deviations except two are positive. This can be explained by the fact that during irradiation of organic matrices additional thermalization of fast neutrons could have some role in increasing the induced activities of these samples. For inorganic matrices absorption and scattering effects can decrease the induced activities in the samples. From Tables 2 and 3 one may conclude that uncertainties for As, Hg and Na in inorganic and for Br, Hg and Na in organic matrices were underestimated. For Cd, Sc and U in inorganic and Ca, Sb and Sc in organic matrices, some systematic errors might have occurred. Namely, for Hg volatilization losses (especially when plastic containers were used) are a known source of error. For some other elements (e.g., Al, As, Ca, Cl, Cr, Na, Sc) the nuclear constants are not recommended or determined with high accuracy.<sup>11-13</sup> Also, it should be mentioned that the flux distribution could be changed in inorganic and organic matrices (where hydrogenous samples can lead to additional neutron thermalization) thus altering the parameters  $f$  and  $\alpha$  during irradiation. However, the number of values available is rather low (2-3 in all cases), so it is difficult to draw any definite conclusions.

Comparison of  $k_0$ -INAA data to chosen CRMs values showed that results obtained for Fe, La, Nd, Sm and U in inorganic matrices and Ag, Al and Cr in organic matrices are not within the 95% confidence interval provided by producers of CRMs. It should be mentioned that this result reflected only from statistical uncertainties and that other systematic uncertainties were not taken into account (neutron flux gradient in the samples, flux instability during irradiation, uncertainties of nuclear constants ( $k_0$ ,  $Q_0$ ) used in  $k_0$ -method, standard deviation of the net peak area, etc.). One example of comparison between  $k_0$ -INAA data and the certified values is given in Fig. 1. In this case  $k_0$ -INAA data were inside  $\pm 10\%$  but results for Cl, K and Na were "outliers", regardless of the small standard deviations of the independent measurements.

### Conclusions

The  $k_0$ -standardization method of NAA was applied for determination of major and trace elements in a suite of reference or certified reference materials. The results obtained show relatively good agreement with certified or recommended value except for Fe, La, Nd, Sm and U in inorganic matrices and Ag, Al and Cr in organic matrices which were "outliers" with respect to the 95% confidence interval proposed by the manufacturers, though, it should be noted, by only a few percent.

R. JAĆIMOVIĆ et al.:  $k_0$ -NAA QUALITY ASSESSMENT BY ANALYSIS OF DIFFERENT CERTIFIED REFERENCE MATERIALS

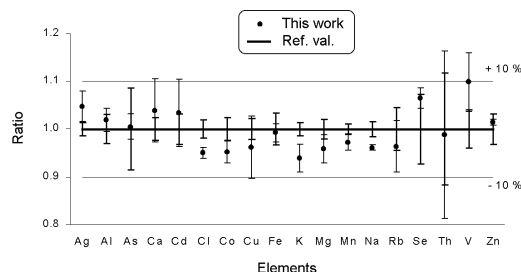


Fig. 1. Comparison of  $k_0$ -INAA data to certified values for NIST 1566b Oyster Tissue

Table 2. Comparison of  $k_0$ -INAA data with certified data for inorganic matrices (BCR 038 ( $n=4$ ), BCR 277 ( $n=5$ ), IRMM IMEP-14 ( $n=5$ ), IAEA SL-1 ( $n=4$ ))

Element	Avg. deviation, %	This work		Range for 95% CI from certificates, %	N
		Int. statist. unc., %	Ext. statist. unc., %		
As	+6.1	0.7	4.0	3.4–10.5	(3)
Ba	-2.0	5.3		8.3	(1)
Br	-28.4	3.9		25.4	(1)
Cd	-1.8	3.5	0.6	3.4	(2)
Ce	-17.4	3.6		14.5	(1)
Co	-3.7	1.4	2.1	3.5–7.6	(2)
Cr	-1.6	0.6	1.2	2.8–8.7	(4)
Cs	-9.9	7.4		12.6	(1)
Fe	-4.3	1.4	0.3	2.1–2.5	(2)
Hf	+5.8	3.9		13.9	(1)
Hg	-6.7	2.5	8.2	3.4–7.1	(2)
La	-9.0	2.6		5.9	(1)
Mn	+1.1	3.1		3.3	(1)
Na	+0.1	0.9	4.4	4.0–7.0	(2)
Nd	-14.4	5.7		6.4	(1)
Rb	-9.1	1.8		9.7	(1)
Sb	-9.1	4.9		9.2	(1)
Sc	-3.3	0.9	0.1	1.3–6.4	(2)
Se	-15.0	10.7		8.8	(1)
Sm	-10.0	4.0		5.5	(1)
Th	-5.6	3.1		7.1	(1)
U	-14.0	3.2	0.2	4.8–8.0	(2)
Yb	-7.7	4.9		18.7	(1)
Zn	-1.3	1.0	0.7	2.2–5.0	(3)

Regardless of some minor problems, we can conclude that: (1) the use of  $k_0$ -INAA in intercomparison studies and certification of RMs is an extremely powerful approach. Previous work in our laboratory (and elsewhere) has shown excellent agreement with certified values, where our results have been incorporated into the

certificates.<sup>2,7,14,15</sup> (2) Reference materials are essential aids in the analytical quality assessment of the  $k_0$ -method. (3) The overall uncertainties found in this study (average deviation from certified values in observed inorganic matrices is -6.7% and +4.5% in organic matrices) are in the range reported by other workers.<sup>1,3</sup>

R. JAČIMOVIĆ et al.:  $k_0$ -NAA QUALITY ASSESSMENT BY ANALYSIS OF DIFFERENT CERTIFIED REFERENCE MATERIALSTable 3. Comparison of  $k_0$ -INAA data with certified data for organic matrices (IJS-PTSL1 ( $n=30$ ), NIST 1566b ( $n=6$ ), NIST 2781 ( $n=3$ ), BCR 101 ( $n=4$ ), BCR 146R ( $n=4$ ), IAEA 140 ( $n=6$ ), IAEA 336 ( $n=3$ ))

Element	This work			Range for 95% CI from certificates, %	N
	Avg. deviation, %	Int. statist. unc., %	Ext. statist. unc., %		
Ag	+4.7	3.2		1.4	(1)
Al	+7.2	2.0	5.1	2.9–3.0	(2)
As	+3.7	1.5	2.1	3.6–17.7	(5)
Br	+6.4	1.5	9.9	13.2–16.7	(2)
Ca	+3.1	0.6	0.1	1.9–13.8	(3)
Cd	+1.4	2.0	2.8	2.7–5.6	(3)
Ce	+5.2	1.7		14.2	(1)
Cl	+2.0	1.1	3.4	2.4–14.8	(2)
Co	+0.7	1.1	2.5	1.8–7.7	(5)
Cr	+8.9	0.7	2.0	1.5	(3)
Cs	+5.5	1.1		11.8	(1)
Cu	-3.8	6.6		2.2	(1)
Fe	+2.2	1.2	1.8	2.8–10.8	(3)
Hg	+1.3	3.2	9.3	3.8–16.5	(5)
K	+1.6	2.1	4.1	1.4–10.9	(3)
Mg	+6.6	2.1	2.8	1.5–9.7	(3)
Mn	+2.6	0.7	3.1	1.1–4.3	(3)
Mo	+3.7	2.8	6.9	6.9–14.4	(3)
Na	+4.3	0.5	6.2	1.6–20.6	(2)
Rb	-0.6	0.8	1.1	4.4–14.0	(3)
Sb	+7.3	4.5	0.5	13.7–21.4	(2)
Sc	+7.7	2.5	0.2	12.9	(1)
Se	+6.5	2.0	3.0	7.3–14.4	(3)
Sm	+3.5	8.5		13.2	(1)
Sr	+13.7	1.5		12.7	(1)
Th	+6.0	3.8		11.7–20.7	(2)
U	+3.0	4.4		11.4	(1)
V	+14.2	4.5	4.3	4.0–13.1	(2)
Zn	+1.6	0.4	0.8	0.7–11.7	(7)

\*

The authors would like to thank the Ministry of Education, Science and Sport of the Republic of Slovenia for financial support under the Project No. J2-1616-0106-99.

### References

1. F. DE CORTE, Habilitation Thesis, University of Gent, 1987.
2. B. SMODIŠ, Mikrochim. Acta, 123 (1996) 303.
3. P. ROBOUCH, G. ARANA, M. EGUSKIZA, S. POMMÉ, N. ETXEBARRIA, J. Radioanal. Nucl. Chem., 245 (2000) 195.
4. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, Published by EURACHEM Secretariat, Queens Road, Teddington, Middlesex, TW110LY, United Kingdom, 1995.
5. S. JOVANOVIĆ, P. VUKOTIĆ, B. SMODIŠ, R. JAČIMOVIĆ, N. MIHALJEVIĆ, P. STEGNAR, J. Radioanal. Nucl. Chem., 129 (1989) 343.
6. B. SMODIŠ, R. JAČIMOVIĆ, S. JOVANOVIĆ, P. STEGNAR, P. VUKOTIĆ, Vestn. Slov. Kem. Drus., 35 (1988) 397.
7. F. DE CORTE, R. VAN SLUIJS, A. SIMONITS, J. KUČERA, B. SMODIŠ, A. R. BYRNE, A. DE WISPELAERE, D. BOSSUS, J. FRANA, Z. HORÁK, R. JAČIMOVIĆ, Fresenius J. Anal. Chem., 370 (2001) 38.
8. B. FAZEKAS, G. MOLNÁR, T. BELGYA, L. DABOLCZI, A. SIMONITS, J. Radioanal. Nucl. Chem., 215 (1997) 271.
9. HYPERMET-PC V5.0, User's Manual, Institute of Isotopes, Budapest, Hungary, 1997.
10. KAYZERO/SOLCOI<sup>®</sup> for reactor-neutron activation analysis (NAA) using the  $k_0$ -standardization method, DSM Research, Geleen, Netherlands, Dec. 1996.
11. F. DE CORTE, A. SIMONITS, J. Radioanal. Nucl. Chem., 133 (1989) 43.
12. F. DE CORTE, A. SIMONITS, F. BELLEMANS, M. C. FREITAS, S. JOVANOVIĆ, B. SMODIŠ, G. ERDMANN, H. PETRI, A. DE WISPELAERE, J. Radioanal. Nucl. Chem., 169 (1993) 125.
13. R. JAČIMOVIĆ, S. JOVANOVIĆ, B. SMODIŠ, P. VUKOTIĆ, P. STEGNAR, Vestn. Slov. Kem. Drus., 36 (1989) 35.
14. B. SMODIŠ, R. JAČIMOVIĆ, S. JOVANOVIĆ, P. STEGNAR, Biol. Trace Elem. Res., 26 (1990) 43.
15. B. SMODIŠ, R. JAČIMOVIĆ, P. STEGNAR, S. JOVANOVIĆ, J. Radioanal. Nucl. Chem., 160 (1992) 101.

## Overall measurement uncertainty of $k_0$ -based neutron activation analysis

B. Smodiš,\* T. Bučar

Jozef Stefan Institute, Jamova 39, SI-1000 Ljubljana, Slovenia

(Received April 6, 2006)

Special aspects of the uncertainty quantification in  $k_0$ -NAA are discussed and applied in accordance with the Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM), on a model case. The uncertainty budget is calculated highlighting the contribution and the importance of the different parameters to be taken into account. The importance of the nuclide-specific and neutron fluence-specific approach in estimating individual uncertainty contributions is emphasized and demonstrated by examples of Au, Cr, Rb, and Sb determinations.

### Introduction

Every reported measurement result should have accurately determined its uncertainty, which characterises the dispersion of the values attributed to the measurand.<sup>1</sup> The Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement<sup>1</sup> (GUM) foresees the following main steps in the process of measurement uncertainty estimation: (1) specification of the measurand, (2) identification of uncertainty sources, (3) quantification of uncertainty components and their conversion to standard deviations, and (4) calculation of the combined standard uncertainty followed by its conversion into the expanded uncertainty. Therefore, the analytical process must be well known and understood and the measurement must be statistically controlled.

The mass fraction of an element ( $c_a$ ) in a sample irradiated by whole spectrum reactor neutrons, using  $k_0$ -based neutron activation analysis ( $k_0$ -NAA) is calculated by:<sup>2</sup>

$$c_a = \frac{\left(\frac{N_p}{SDCW}\right)_a}{A_{sp,Au}} \frac{1}{k_{0,Au}(a)} \quad (1)$$

$$\frac{G_{th,Au}f + G_{e,Au}Q_{0,Au}(\alpha) \varepsilon_{p,Au}}{G_{th,a}f + G_{e,a}Q_{0,a}(\alpha) \varepsilon_{p,a}}$$

where "Au" refers to the co-irradiated gold monitor. The above equation is written in the HØGDAHL formalism modified for a  $1/E^{1+\alpha}$  fluence rate shape, where:  $N_p$  is the net number of counts in the full-energy peak corrected for pulse losses,  $t_m$  is the measuring time,  $S$  is the saturation factor,  $D$  is the decay factor,  $C$  is the measurement factor,  $W$  is the sample mass,  $A_{sp}$  is the specific activity,  $k_0$  the  $k_0$ -factor,  $G_{th}$  and  $G_e$  are correction factors for thermal and epithermal neutron self-shielding, respectively,  $f$  is the thermal-to-epithermal neutron fluence rate ratio,  $Q_0(\alpha)$  is the resonance integral to 2200 m/s cross section ratio,  $\alpha$  is a parameter, describing the epithermal  $1/E^{1+\alpha}$  neutron fluence rate distribution, and  $\varepsilon_p$  is the full-energy peak

detection efficiency. Equation (1) is valid provided that no significant changes of the number of atoms of the target nuclide occur during irradiation (no burn-up) and that the neutron fluence rate remains constant during irradiation. This model was used for evaluating the sensitivity coefficients of uncertainties. In  $k_0$ -NAA, uncertainty sources due to sample preparation, irradiation, measurement and calculation of the final result should be taken into account. Uncertainties of the relevant nuclear data such as  $k_0$  and  $Q_0$  factors,  $\bar{E}_r$  (implicitly contained in  $Q_0$  factors) and  $T_{1/2}$  should also be accounted for. Finally, individual contributions should be combined into the overall uncertainty.

The measurement uncertainty of  $k_0$ -NAA has been addressed in several works.<sup>2–7</sup> However, most of the attempts carried out so far addressed only certain steps of the process, or most of the steps only partially, and almost none of them systematically estimated all of the contributions to the overall uncertainty, based on recent international recommendations. In this paper, we attempted to assess the overall uncertainty in a more broad, holistic way, by developing appropriate sensitivity coefficients and addressing correlation factors among particular uncertainty sources.

The model followed the practices used at the TRIGA Mark II reactor of the Jozef Stefan Institute (JSI). For the experimental measurement and verification, where applicable, single-element reference samples were used.

### Experimental

#### Sample preparation

Single-element samples were prepared from standard solutions (CertiPUR ICP standards, obtained from Merck, having concentration standard uncertainty for Au  $\sigma_{cert}=0.15\%$ , and for other solutions 0.25%). The solutions were brought onto compressed cellulose pellets (1 cm diameter, 2 mm height) weighing approximately 200 mg. The mass of the solution, brought onto the pellets, was determined by weighing a Pasteur pipette filled with the standard solution before

\* E-mail: Borut.smodis@ijs.si

B. SMODIŠ, T. BUČAR: OVERALL MEASUREMENT UNCERTAINTY OF  $k_0$ -BASED NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS

and after the application, by means of a 5-decimal places balance. The standard uncertainty for the mass determination  $\sigma_w$  (based on the balance calibration uncertainty, repeatability and readability) was estimated to be 0.09 mg.

The mass fraction ( $c_x$ ) in the pellet was calculated as:

$$c_x = \frac{m_x}{m_p} = \frac{m_{st}c_{cert}}{m_p} = \frac{(m_1 - m_2)c_{cert}}{m_p} \quad (2)$$

and its uncertainty:

$$u_c(c_x) = c_x \sqrt{\frac{2\sigma_w^2}{(m_1 - m_2)^2} + \frac{\sigma_w^2}{m_p^2} + \frac{\sigma_{cert}^2}{c_{cert}^2}}$$

where  $m_p$  is the mass of the cellulose pellet,  $m_x$  is the mass of the added measurand,  $m_{st}$  is the mass of added solution, calculated from the difference of the masses of the pipette with the standard solution before and after application of the solution,  $c_{cert}$  is the mass fraction of the measurand in the solution obtained from the certificate, and the  $\sigma_{cert}$  is the standard deviation of the certified value.

An Al-0.1% Au alloy foil (uncertainty of Au content was 2%) of similar diameter, obtained from IRMM, was co-irradiated as a monitor. The mass of the monitor foil was about 10 mg and its standard uncertainty due to weighing was 0.09 mg.

#### Irradiation

The samples, along with the monitors, were irradiated for 20 hours in the TRIGA Mark II reactor of the JSI. The relevant fluence parameters,  $f$  and  $\alpha$  describing the shape of neutron spectra<sup>2,3</sup> for the irradiation channel used, were experimentally determined at  $28.7 \pm 0.8$  and  $-0.011 \pm 0.005$ , respectively.<sup>8</sup> In the study, the elements Au, Cr, Rb and Sb were considered.

For the materials containing nuclides with large neutron cross sections, the thermal and epithermal neutron self-shielding factors ( $G_{th}$ ,  $G_e$ , respectively) and their uncertainties are important. The thermal self-shielding factor could be well approximated by calculation,<sup>2</sup> but the epithermal self-shielding factor is more difficult to be determined. However, the self-shielding factors for most environmental and biological samples are equal to one or close to it. In our case, 0.2% uncertainty was taken for the  $G$  factors.<sup>2</sup> It should be noted, however, that in case of geological or technological samples the issue of neutron self-shielding should be appropriately addressed, the easiest and the simplest way being the dilution of the sample concerned in a non-absorbing material.

#### Activation in an inhomogeneous neutron fluence

The sample and the monitor are potentially irradiated in a non-uniform neutron fluence. The spatial gradient of the fluence rate, also caused by the matrix self-shielding, results in different activation rates. However, it was shown<sup>8</sup> that over the sample size the fluence rate varies linearly with position. In this case the inhomogeneity of the fluence can easily be taken into account, if the sample is sandwiched between two monitors.

The neutron fluence rate in the reactor core depends on the position  $\Phi(\vec{r})$ . For a small sample at position  $\vec{r}_0$  one can assume a small linear variation of the fluence over the sample size:<sup>8</sup>

$$\Phi(\vec{r}_0 + d\vec{r}) = \Phi(\vec{r}_0) + \nabla\Phi(\vec{r}_0)d\vec{r} \quad (3)$$

Since the activation of the sample at point  $\vec{r}$  depends on the neutron fluence rate at that particular point, the activation of the target nuclide is proportional to the following integral over the sample volume  $V$ :

$$N = \int_V \Phi(\vec{r})\rho(\vec{r})E(\vec{r})dV \quad (4)$$

where  $N$  is the number of activated target nuclides in the sample,  $\Phi$  neutron fluence rate,  $\rho$  number of target nuclides per volume and  $E$  describes the activation (containing nuclear constants, time of irradiation, self-shielding, etc.). By assuming a homogeneous sample,  $\rho$  and  $E$  do not depend on the position  $\vec{r}$  and in Eq. (4) only the neutron fluence rate  $\Phi$  is integrated. Assuming a small sample centred at  $\vec{r}_0$  such that all  $\vec{r} = \vec{r}_0 + d\vec{r}$ , Eq. (4) can be rewritten to:

$$N = \Phi(\vec{r}_0)\rho EV + \rho E \nabla\Phi(\vec{r}_0) \int_V d\vec{r} \quad (5)$$

If a sample is symmetrical, such that for every  $d\vec{r}$  exists a  $-d\vec{r}$ , the integral in the right summand of Eq. (5) disappears, the linear fluence dependence is averaged out and the total number of activated target nuclides is the same as if the neutron fluence was homogeneous with an effective value  $\Phi(\vec{r}_0)$ . The same holds for a symmetrical homogeneous monitor, placed with its centre at position  $\vec{r}_1$ . It is activated as if it was in a constant fluence rate with a value  $\Phi(\vec{r}_1)$ . Since  $\vec{r}_1$  and  $\vec{r}_0$  cannot coincide, another monitor at  $\vec{r}_2$  is needed. The average number of activated target nuclides of both monitors  $N_m$ :

$$N_m = \frac{N_1 + N_2}{2} \quad (6)$$

measures the fluence rate in the middle position  $\vec{r}_m = (\vec{r}_1 + \vec{r}_2)/2$  and is proportional to the measured specific activity  $A_{sp, Au}$  of the monitor in Eq. (1). If the position of the monitors and the sample is chosen so that  $\vec{r}_m = \vec{r}_0$ , the monitors and the sample are activated with

the same effective fluence rate. If this is not the case, the monitors and the sample exhibit different effective fluence rate. The resulting error should be corrected for and the resulting uncertainty included into the uncertainty budget. The difference of the effective fluence rate can be estimated from the distance between the monitor and the sample centres and known fluence rate gradients. The above calculation assumes a homogeneous sample. If this is not the case, the number of target nuclides per volume  $\rho(\vec{r})$  (i.e., concentration of the measurand in our case) in Eq. (4) cannot be assumed constant but is a function of the position.

Using cylindrical coordinates  $\vec{r} = (r, z)$ , where  $r$  is the distance from the central axis of cylindrical reactor vessel, and  $z$  is the vertical distance from the bottom of the reactor vessel, one obtains:

$$d\Phi = \frac{\partial\Phi}{\partial r} dr + \frac{\partial\Phi}{\partial z} dz \quad (7)$$

Radial and vertical relative fluence rate gradients,

$$\frac{\partial\Phi}{\Phi\partial r} = F_r$$

and

$$\frac{\partial\Phi}{\Phi\partial z} = F_z$$

respectively, for the TRIGA Mark II reactor of the JSI were determined to be 1.8%/cm and 3.0%/cm, respectively.<sup>8</sup>

In our case study, corrections due to burn-up and interfering nuclear reactions and their uncertainties were estimated to be negligible.

#### Gamma-spectrometric measurement

The irradiated samples were measured on a calibrated HPGe detector<sup>8</sup> using the HyperLab<sup>9</sup> peak area evaluation program. The program, like other commercial ones available in the market, integrates peaks by fitting, so utmost care should be taken in selecting appropriate fitting parameters for both sample and monitor measurements. Otherwise, a substantial additional uncertainty may be introduced in the measurement. The full-energy peak efficiency  $\epsilon_p$  for the point source at a reference distance, using a set of single-radionuclide calibration sources having uncertainties in the range of 1%, was determined by a semi-empirical approach<sup>2</sup> followed by the "fine-tuning" technique<sup>8</sup> so that the standard uncertainty of  $\epsilon_p$  for the actual geometry was estimated to be within 2%. Dead time and random coincidences effects were assumed/kept negligible. The following nuclides/gamma-ray energies were considered: <sup>198</sup>Au ( $E_\gamma=411.8$  keV), <sup>51</sup>Cr ( $E_\gamma=320.1$  keV), <sup>86</sup>Rb ( $E_\gamma=1077.0$  keV), and <sup>122</sup>Sb ( $E_\gamma=564.2$  keV).

#### Calculations

Element concentrations were calculated by the KAYZERO/SOLCOI program.<sup>10</sup> The program calculates  $\epsilon_p$  for an actual geometry, making use of numerical integration<sup>2</sup> of a solid angle element over the volumes of source and detector, taking into account gamma-ray self-attenuation and true coincidences. It also accounts for appropriate SDC term in Eq. (1) according to branching activation and mother-daughter decay. Nuclear constants along with their uncertainties were taken from the recent data compilation.<sup>11</sup> Sensitivity (uncertainty propagation) coefficients were calculated for all sources mentioned above, including half-lives. Different uncertainty distributions according to the GUM recommendations were assigned to particular uncertainties. Combined uncertainties were calculated according to the Eq. (8), taking into account correlation coefficients, where appropriate.

For the model equation  $c_a = c_a(x_i)$  the combined uncertainty  $u_c$  is calculated as:

$$u_c(c_a) = c_a \sqrt{\sum_{x_i} \left( Z_{c_a}(x_i) \frac{\sigma(x_i)}{x_i} \right)^2 + \sum_{x_i, x_j} r_{ij} Z_{c_a}(x_i) Z_{c_a}(x_j) \frac{\sigma(x_i)}{x_i} \frac{\sigma(x_j)}{x_j}} \quad (8)$$

where

$$Z_{c_a}(x_i) = \frac{x_i}{c_a} \frac{\partial c_a}{\partial x_i}$$

$r_{ij}$  is the correlation coefficient and  $\sigma(x_i)$  is the standard deviation of  $x_i$ . For easier calculation of the combined uncertainty, an appropriate computer program was developed.

#### Results and discussion

The calculated expanded uncertainty ( $k=2$ ) for the Au content in the spiked pellet [Eq. (2)] was 1.3% ( $k=2$ ), and the calculated measurement uncertainty [Eqs (1), (2), and (8)] was 3.4% ( $k=2$ ) with the highest contribution (about 50%) to the uncertainty due to the uncertainty of monitor composition. In the calculation, the real measurement data was considered. The uncertainty in Au determination by the  $k_0$ -NAA, by measuring the pellets at the same distance from the detector as monitors (17 cm), expressed as half-width of the 95% confidence interval, was 1.3%. In this case, however, it should be noted that uncertainties in nuclear constants,  $f$  and  $\alpha$  cancel out, and the uncertainty in  $\epsilon_p$  is reduced. The measurement uncertainty for the same pellets measured at the distance of 1 cm from the detector increased to 3.8%, which fits well with the calculated uncertainty. The summarized results are shown in Table 1. Given the fact that each pellet replicate had a known, but slightly different Au content, the results are normalized to the 100  $\mu\text{g/g}$  Au value.

B. SMODIŠ, T. BUČAR: OVERALL MEASUREMENT UNCERTAINTY OF  $k_0$ -BASED NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS

Good agreement between calculated and experimentally obtained data confirmed realistic estimation of individual uncertainty components used in the calculations.

Similar calculations made for Cr, Rb and Sb, yielded expanded uncertainty values ( $k=2$ ) of 4.1%, 4.6% and 6.1%, respectively. These higher values were expected, since higher uncertainty in standards concentrations,  $f$ ,  $\alpha$  and  $\varepsilon_p$  additionally contributed to the overall uncertainty.

In Table 2, results are shown for the model based on Eqs (1) and (8), simulating typical analytical procedures used at the JSI NAA: the sample (in the form of pellets) is irradiated between two Al–Au alloy monitors, in a channel with known  $f$  and  $\alpha$ , and the element of interest is determined by measuring the induced activity of the formed radionuclide on a calibrated HPGe detector. In the calculations, the real measured peak areas and their associated uncertainties were used. For gold analysis, the four highest contributions to the combined uncertainty were (in decreasing order): composition of the Al–Au alloy monitor (41%),  $\varepsilon_{p,a}$  (41%), the mass of Al–Au alloy monitor (10%) and the Au peak area (4%). In reality, however,  $\varepsilon_{Au}$  and  $\varepsilon_{p,a}$  are correlated, and their correlation reduces the uncertainties involved, even leading to their cancellation if assuming  $\varepsilon_{Au} = \varepsilon_{p,a}$ .

For chromium analysis, the highest contributions to the combined uncertainty were (in decreasing order): composition of the Al–Au alloy monitor (31%),  $\varepsilon_{p,a}$  (31%),  $Q_{0,Au}$  (10%), and  $k_{0,Au}$  (6%). For rubidium analysis, the highest contributions to the combined uncertainty were (in decreasing order): composition of the Al–Au alloy monitor (23%),  $\varepsilon_{p,a}$  (23%),  $k_{0,Au}$  (17%), and  $Q_{0,Au}$  (7%). For antimony analysis, the highest contributions to the combined uncertainty were (in decreasing order):  $Q_{0,a}$  (34%),  $k_{0,Au}$  (25%), composition of the Al–Au alloy monitor (15%), and  $\varepsilon_{p,a}$  (15%). Therefore, it is evident that the main uncertainty contributions are different for different measurands.

Since the example taken can scarcely be expected in analysis of real materials (uncertainties on peak areas were only a fraction of percent), other simulations were

performed considering more realistic 1% uncertainties on  $N_{p,a}$ . As expected, contributions of  $N_{p,a}$  to the combined uncertainty increased, but in none of the cases studied became predominant. Also the combined uncertainties increased in the range of 5% to 14%, depending on the radionuclide considered.

Use of the new IRMM 530R Al–Au alloy, having an expanded uncertainty of  $\pm 1.2\%$  ( $k=2$ ) would improve the overall uncertainty. The simulations carried out confirmed a relative improvement in the range of 5–20%, depending on the radionuclide considered.

The presented case clearly showed that simplifications in assessing combined uncertainty in  $k_0$ -NAA should be avoided. Assignment of some “typical” uncertainties to the particular sources and their simplified combination into an overall uncertainty would lead to an erroneous uncertainty budget. Also the correlation coefficients are usually neglected in the literature available.

Therefore, the relevant formulae should be derived yielding correct sensitivity (uncertainty propagation) factors for each radionuclide used in an actual analysis. Then, the combined uncertainty for the radionuclide of interest should be calculated according to Eq. (8), taking into account also any correlations among various variables. A typical example of correlated variables is irradiation time, which is usually the same for the sample and the monitor. Also uncertainties due to half-lives should not always be neglected. There are some radionuclides with half-live uncertainties exceeding 0.2%. In case of measuring such radionuclide under unfavourable conditions (e.g., after 10 half-lives), the uncertainty contribution should also be considered.

Calculations should also take into account local irradiation conditions (i.e.,  $f$ ,  $\alpha$ , neutron fluence rate gradients). The calculations presented in this paper are valid only for the specific  $f$  and  $\alpha$  values, i.e., for the particular irradiation channel. The values for particular uncertainties, and consequently also the combined uncertainty, could be very different in another reactor, and even in another channel within the same reactor.

Table 1. Results for pellets spiked with Au normalized to 100  $\mu\text{g/g}$  concentration

Au concentration, $\mu\text{g/g}$	$100 \pm 1.3$
Calculated measurement uncertainty	$100 \pm 3.4$
Measurement at 17 cm distance, 95% confidence interval	97.9–100.5
Measurement at 1 cm distance, 95% confidence interval	97.1–104.7

Table 2. Uncertainty components calculated for  $k_0$ -NAA analytical determination of Au, Cr, Rb, and Sb in pellets. Components other than the ones listed in the table contribute less than 0.5% to the combined uncertainty

Variable	Au			Cr			Rb			Sb		
	$u(x)/x, \%$	$DJ^2$	Contrib. to $u_c, \%$	$u(x)/x, \%$	$DJ^2$	Contrib. to $u_c, \%$	$u(x)/x, \%$	$DJ^2$	Contrib. to $u_c, \%$	$u(x)/x, \%$	$DJ^2$	Contrib. to $u_c, \%$
$N_{p,Au}$	0.15	1	0.7	0.3	1	2.7	0.3	1	2.1	0.3	1	1.3
$N_{p,Cr}$	0.2	1	3.9 <sup>4</sup>	0.2	1	2.9 <sup>4</sup>	0.2	1	2.1 <sup>4</sup>	0.2	1	1.3 <sup>4</sup>
$W_A$	0.05	1	0.0	0.05	1	0.0	0.05	1	0.0	0.05	1	0.0
$W_{Au}$	0.75	1	8.9 <sup>4</sup>	0.75	1	6.6 <sup>4</sup>	0.75	1	5.0 <sup>4</sup>	0.75	1	3.1 <sup>4</sup>
comp <sup>5</sup>	2	$\sqrt{3}$	41.4	2	$\sqrt{3}$	30.9	2	$\sqrt{3}$	23.2	2	$\sqrt{3}$	14.6
$k_0$	0	1	0	0.5	1	5.8	1.0	1	17.4	1.5	1	24.6
$Q_{0,Au}$	1.8	1	0	1.8	1	9.6	1.8	1	7.2	1.8	1	4.5
$Q_{0,Cr}$	1.8	1	0	2.4	1	0.0	2.5	1	13.9	3.5	1	33.5
$G_{Au,Au}$	0.2	$\sqrt{3}$	0	0.2	$\sqrt{3}$	0.1	0.2	$\sqrt{3}$	0.0	0.2	$\sqrt{3}$	0.0
$G_{Cr,Au}$	0.2	$\sqrt{3}$	0	0.2	$\sqrt{3}$	0.3	0.2	$\sqrt{3}$	0.0	0.2	$\sqrt{3}$	0.0
$G_{Sb,Au}$	0.2	$\sqrt{3}$	0	0.2	$\sqrt{3}$	0.0	0.2	$\sqrt{3}$	0.0	0.2	$\sqrt{3}$	0.0
$f$	2.8	$\sqrt{3}$	0	2.8	$\sqrt{3}$	7.0	2.8	$\sqrt{3}$	0.0	2.8	$\sqrt{3}$	0.6
$\alpha$	40.7	$\sqrt{3}$	0	40.7	$\sqrt{3}$	0.5	40.7	$\sqrt{3}$	3.7	40.7	$\sqrt{3}$	0.3
$\sigma_{p,Au}$	0.5	$\sqrt{3}$	2.6	0.5	$\sqrt{3}$	1.9	0.5	$\sqrt{3}$	1.4	0.5	$\sqrt{3}$	0.9
$\sigma_{p,Cr}$	2	$\sqrt{3}$	41.4	2	$\sqrt{3}$	30.9	2	$\sqrt{3}$	23.2	2	$\sqrt{3}$	14.6
$u_c (k=2)$			3.6%			4.2%			4.8%			6.0%

<sup>1</sup> Relative standard uncertainty, expressed as percent.  
<sup>2</sup> Distribution factor applied.  
<sup>3</sup> Contribution to total  $u_c, \%$ .  
<sup>4</sup> Contribution of both monitors are taken into account.  
<sup>5</sup> Au content in the monitor.

B. SMODIŠ, T. BUČAR: OVERALL MEASUREMENT UNCERTAINTY OF  $k_0$ -BASED NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS

\*

The financial support of the Ministry of Higher Education, Science and Technology (Grant No. P2-0075) is highly appreciated.

#### References

1. ISO, Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, International Organisation for Standardisation, Geneva, 1995.
2. F. DE CORTE, Habilitation Thesis, University of Gent, Gent, 1987.
3. J. KUČERA, P. BODE, V. ŠTEPANEK, J. Radioanal. Nucl. Chem., 245 (2000) 115.
4. B. SMODIŠ, Mikrochim. Acta, 123 (1996) 303.
5. P. ROBOUCH, G. ARANA, M. EGUSKIZA, S. POMMÉ, N. ETXEBARRIA, J. Radioanal. Nucl. Chem., 245 (2000) 195.
6. W. TIAN, B. NI, L. CAO, Y. ZHANG, P. WANG, Accred. Qual. Assur., 7 (2002) 50.
7. N. YOUNES, P. ROBOUCH, J. Radioanal. Nucl. Chem., 257 (2003) 665.
8. R. JAČIMOVIČ, PhD Thesis, University of Ljubljana, 2003.
9. HyperLab 2002 System, Installation and Quick Start Guide, HyperLabs Software, Budapest, 2002.
10. KAYZERO/SOLCOI Version 5a, DSM Research, Geleen, 2003.
11. F. DE CORTE, A. SIMONITIS, At. Data Nucl. Data Tables, 85 (2003) 47.



## Assessment of the intrinsic uncertainty of the $k_0$ -based NAA

Tinkara Bučar\*, Borut Smodiš

*Jožef Stefan Institute, Jamova 39, SI-1000 Ljubljana, Slovenia*

Available online 2 May 2006

### Abstract

This paper addresses the intrinsic uncertainty of  $k_0$  neutron activation analysis (NAA) by evaluating the partial uncertainties of the nuclear parameters and parameters given by the irradiation conditions. Uncertainty propagation factors are determined from the basic equations of the  $k_0$ -NAA and the combined uncertainties are calculated using a software package specially developed for this purpose. The nuclear parameter values and respective uncertainties are taken from an IUPAC database. The uncertainties are calculated for specific conditions given at the TRIGA Mark II reactor of the Jožef Stefan Institute, for all reactions where data is available. On average, neutron reaction-specific values in the range of 1–2% were obtained for 44 elements. For 23 elements, some data are missing in the database, so the values should be obtained elsewhere. The developed approach is generally applicable to other neutron flux conditions. © 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 01.30 KJ; 6.20 Dk; 82.80 Jp

Keywords: Neutron activation analysis;  $k_0$  data; Uncertainty

### 1. Introduction

In quantifying measurement uncertainty using the relative-standardized neutron activation analysis (NAA), where element standards are co-irradiated with a sample, the parameters considered usually include weighing of samples and standards, counting statistics, interferences, neutron flux gradients, counting geometries, etc. In quantifying measurement uncertainty using the  $k_0$ -based NAA ( $k_0$ -NAA), where tabulated experimentally determined values for certain nuclear data are being applied, additional parameters should be considered in addition to the above-mentioned ones: mainly compound nuclear constant  $k_0$ ,  $Q_0$  (resonance integral to  $2200 \text{ m s}^{-1}$  cross-section), effective resonance energy  $\bar{E}_r$ , parameter  $f$  (subcadmium thermal-to-epithermal neutron flux ratio), parameter  $\alpha$  (parameter used to describe real epithermal neutron flux distribution, assumed to be  $1/E^{1+\alpha}$ ), and  $\varepsilon_p$  (full peak efficiency).

An extensive source and guide for uncertainty and error propagation of the  $k_0$ -NAA can be found in Ref. [1],

where many topics dealing with uncertainties and error propagation are thoroughly explained. Uncertainty ranges for  $\varepsilon_p$ , error propagation factors and uncertainties for  $\bar{E}_r$ ,  $Q_0$  and  $k_0$ , as well as typical  $f$  and  $\alpha$  experimental uncertainties using various monitors are included.

Typical relative standard uncertainty taking into the consideration sample preparation, typical uncertainty for nuclear data,  $f$ ,  $\alpha$ ,  $\varepsilon_p$  and true coincidence correction are dealt with in Ref. [2].

The available literature data on error propagation factors and typical uncertainties considering the above-mentioned nuclear data and factors are summarized in Ref. [3].

Two computer-assisted approaches for determining combined uncertainty of NAA have been reported so far. In Ref. [4] the spreadsheet approach for calculating uncertainty for  $k_0$ -NAA is described assuming that uncertainties for components are known. A Web tool for calculating combined  $k_0$ -NAA uncertainty for several elements is presented in Ref. [5], taking into account error propagation factors and uncertainties for measurement parameters, nuclear data,  $f$ ,  $\alpha$ ,  $\varepsilon$  and true coincidence correction that are provided by the user.

\*Corresponding author. Tel.: +386 1 5885 353; fax: +386 1 5885346.  
E-mail address: [Tinkara.Bucar@ijs.si](mailto:Tinkara.Bucar@ijs.si) (T. Bučar).

The above-mentioned papers give general approaches and provide general data or address specific cases only. However, in order to assess the uncertainty budget correctly, each radionuclide/reaction should be elaborated individually, according to its specific parameters and concrete irradiation conditions. In this context, any nuclear constants updates should also be accounted for.

Hence, this paper addresses the intrinsic uncertainty of individual radionuclides/reactions. By the term “intrinsic” we understand the unavoidable uncertainty introduced into the measurement due to the  $k_0$  and  $Q_0$  factors,  $\bar{E}_r$  and parameters  $f$  and  $\alpha$  given by the irradiation conditions in the reactor where the analysis is performed. Uncertainty propagation factors were calculated for all the above-mentioned sources of uncertainty and different uncertainty distributions assigned to particular uncertainties according to the GUM [6] recommendations. Then the combined uncertainties were calculated according to the theory discussed in the following sections using a software package specially developed for this purpose.

## 2. Uncertainty propagation

Measurement uncertainty is a parameter, associated with the result of a measurement that characterizes the dispersion of the values that could reasonably be attributed to the measurand [6].

In most cases a measurand  $y$  is not measured directly, but is determined from several other quantities through a functional relationship  $f: y = f(x_1, x_2, \dots, x_N)$ . In such case the combined standard uncertainty of the measurand is denoted by  $u_c(y)$  and is given by

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^N \left[ \frac{\partial f}{\partial x_i} \right]^2 u^2(x_i),$$

$u(x_i)$  being a standard deviation uncertainty of corresponding input estimate  $x_i$ . This is valid only if the input quantities  $x_i$  are independent or uncorrelated. If some of the  $x_i$  are significantly correlated, the correlations must also be taken into account.

The partial derivatives  $\partial f / \partial x_i$ , often called sensitivity coefficients, describe how the output estimate  $y$  varies with changes in the values of the input estimates  $x_1, x_2, \dots, x_N$ .

It is convenient to define the uncertainty propagation factors and for the model equation  $c_a = c_a(x_i)$  one can write the relative combined uncertainty  $u_{c, \text{rel}}$  as:

$$u_{c, \text{rel}} = \sqrt{\sum_{x_i} (Z_{c_a}(x_i) u_{\text{rel}}(x_i))^2}, \quad (1)$$

where  $Z_{c_a}(x_i) = (x_i/c_a) (\partial c_a / \partial x_i)$  are uncertainty propagation factors and  $u_{\text{rel}}(x_i)$  is the relative standard uncertainty of the  $x_i$ .

In analysis of the  $k_0$ -NAA result uncertainty the model for appropriate uncertainty calculation was developed taking into account the uncertainty propagation. In the model based on original approach developed by the

founders of the  $k_0$ -NAA [7], mass fraction of an analyte ( $c_a$ ) in a sample irradiated by whole spectrum reactor neutrons, using the  $k_0$ -NAA, is calculated by [1]

$$c_a = \frac{\left( \frac{N_p/t_c}{SDCW} \right)_a}{A_{\text{sp, Au}}} \frac{1}{k_{0, \text{Au}}(a)} \frac{f + Q_{0, \text{Au}}(\alpha) \varepsilon_{p, \text{Au}}}{f + Q_{0, a}(\alpha) \varepsilon_{p, a}}, \quad (2)$$

where  $N_p$  is the net number of counts in the full-energy peak corrected for pulse losses,  $t_c$  the counting time,  $W$  the sample mass,  $f$  the thermal to epithermal neutron fluence rate ratio,  $Q_0$  the resonance integral to  $2200 \text{ m}^{-1}$  cross-section ratio,  $\alpha$  the parameter, describing deviation of the epithermal neutron fluence rate from the  $1/E$  distribution (i.e.,  $1/E^{1+\alpha}$ ,  $E$  being the neutron energy),  $\varepsilon_p$  the full-energy peak detection efficiency,  $A_{\text{sp}}$  the specific activity,  $k_0$  the  $k_0$  constant, and  $S, D, C$  are saturation, decay and counting factors, respectively, given by

$$S = 1 - e^{-\lambda t_i},$$

$$D = e^{-\lambda t_d},$$

$$C = (1 - e^{-\lambda t_c}) \lambda t_c,$$

where  $\lambda = \ln 2/T_{1/2}$  and  $t_i, t_d$  and  $t_c$  are irradiation, decay and counting times, respectively, and  $T_{1/2}$  is the half-life of the radionuclide. The subscript  $a$  denotes the analyte's quantities and Au refers to the co-irradiated gold monitor.

The parameters  $f$  and  $\alpha$  are characteristic for a given reactor/irradiation site and therefore influence the analytical result in a pre-determined way for the experimental facility used. Furthermore, they also influence the value  $Q_0(\alpha)$  which is used in actual calculations. In our calculations the experimental data for  $f$  and  $\alpha$  measured for the TRIGA Mark II reactor of the Jozef Stefan Institute [8] was taken into account with values  $\alpha = 0.0113 \pm 40.7\%$  and  $f = 28.74 \pm 2.82\%$ , the “ $\pm$ ” denoting standard uncertainty.

## 3. Calculation

This work considers the factors  $k_0, Q_0$ , and  $\bar{E}_r$ , as obtained from the literature [9]. The values for the first two ones have originally been experimentally determined, and for the third one compiled from the literature. The parameters are occasionally re-evaluated, critically reviewed and published [9]. The values have associated uncertainties that should be taken into account when calculating the overall uncertainty. In this respect, they contribute to the intrinsic uncertainty of the  $k_0$ -NAA, since they are inseparably included in all analytical measurements.

For the calculation of the uncertainty the statistics described in the previous section was applied to the basic formulas for the  $k_0$ -NAA [1]. The partial derivatives and uncertainty propagation factors were analytically calculated from Eq. (2) and combined into overall uncertainty (1). The computer program ERON, written in C++ for

Windows OS, was developed, which allows for the calculation of the combined intrinsic uncertainty. Among the parameters influencing the intrinsic uncertainty, the uncertainties due to the half-lives of the radionuclides concerned were neglected.

The parameters  $k_0$ ,  $Q_0$  and  $\bar{E}_r$  were obtained from the database developed in the framework of an IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) project [9]. Only those gamma lines having stated uncertainties for the  $k_0$  factors were considered. In Table 1, the isotopes having recommended values for  $k_0$  factors as well

as complete datasets for the other relevant parameters including their uncertainties are presented. For simplicity reasons, only the highest  $k_0$  value for each radionuclide is considered. For the isotopes listed in Ref. [1] the discrepancies between  $\bar{E}_r$  and  $\bar{E}_r(x)$  were also taken into account and the real value of  $\bar{E}_r(x)$  used instead of  $\bar{E}_r$ , although the differences using our  $\alpha$ -values were mostly not significant.

Since no additional information concerning uncertainties of the  $k_0$ ,  $Q_0$  and  $\bar{E}_r$  values were found in the papers related to the IUPAC database [9,10], the rectangular uncertainty

Table 1  
The calculated uncertainty contributions of nuclear and irradiation parameters for different isotopes

Isotope formed	$E_r$	$Z\sigma(k_0)$ (%)	$Z\sigma(Q_0)$ (%)	$Z\sigma(\bar{E}_r)$ (%)	$Z\sigma(f)$ (%)	$Z\sigma(\alpha)$ (%)	$U_c(\text{intr})$ (%)	$U_c(\alpha, f)$ (%)	$U_c$ (%)
<sup>108</sup> Ag	633.0	1.10	0.22	0.00	0.74	0.08	1.12	0.75	1.34
<sup>110m</sup> Ag	657.8	0.40	0.90	0.00	-0.04	0.00	0.99	0.04	0.99
<sup>198</sup> Au	411.8		0.37	-0.02	0.00	0.00	0.37	0.00	0.37
<sup>199</sup> Au	158.4	0.81	0.40	-0.01	-0.07	0.49	0.90	0.49	1.03
<sup>82</sup> Br	776.5	0.46	0.74	-0.03	-0.16	0.61	0.88	0.63	1.08
<sup>38</sup> Cl	2167.4	0.75	0.06	0.00	0.94	0.04	0.75	0.94	1.20
<sup>60</sup> Co	1332.5	0.29	0.11	0.00	0.82	0.08	0.31	0.82	0.88
<sup>51</sup> Cr	320.1	0.29	0.03	0.00	0.96	0.00	0.29	0.96	1.00
<sup>134m</sup> Cs	127.5	0.98	0.51	-0.02	0.17	0.08	1.11	0.19	1.12
<sup>66</sup> Cu	1039.2	0.29	0.11	0.00	0.90	0.04	0.31	0.90	0.95
<sup>171</sup> Er	308.3	0.81	0.27	0.00	0.61	0.16	0.85	0.64	1.06
<sup>59</sup> Fe	1099.3	0.29	0.02	0.00	0.91	0.04	0.29	0.91	0.96
<sup>72</sup> Ga	834.0	0.35	0.14	-0.01	0.45	0.28	0.37	0.53	0.65
<sup>159</sup> Gd	363.5	0.92	0.93	-0.03	-0.46	0.49	1.31	0.67	1.47
<sup>75m</sup> Ge	139.7	0.52	0.08	0.00	0.78	0.20	0.53	0.80	0.96
<sup>77m</sup> Ge	159.7	0.58	0.36	-0.01	0.32	0.49	0.68	0.58	0.89
<sup>180m</sup> Hf	332.3	1.15	0.47	-0.03	0.05	0.16	1.25	0.17	1.26
<sup>181</sup> Hf	482.2	0.52	0.18	0.00	0.77	0.08	0.55	0.78	0.95
<sup>166</sup> Ho	80.6	0.58	0.39	-0.01	0.22	0.08	0.70	0.23	0.73
<sup>128</sup> I	442.9	0.98	0.74	-0.01	-0.33	0.49	1.23	0.59	1.36
<sup>131</sup> I	364.5	0.46	0.21	0.00	0.83	0.12	0.51	0.84	0.98
<sup>113m</sup> In	391.7	0.46	0.44	-0.01	-0.80	0.85	0.64	1.17	1.33
<sup>114m</sup> In	190.3	0.46	0.45	-0.04	-0.30	0.04	0.65	0.30	0.71
<sup>116m</sup> In	1293.5	0.46	0.41	0.00	-0.03	-0.20	0.61	0.21	0.65
<sup>194</sup> Ir	328.4	0.58	0.50	-0.02	0.17	-0.12	0.76	0.21	0.79
<sup>176m</sup> Lu	88.4	0.87	1.00	-0.02	-0.56	0.28	1.32	0.63	1.46
<sup>56</sup> Mn	846.8	0.35	0.06	0.00	0.91	0.04	0.35	0.91	0.97
<sup>101</sup> Mo	192.4	0.92	1.03	-0.04	-0.16	0.90	1.38	0.91	1.65
<sup>99</sup> Mo	739.5	0.40	2.41	-0.08	-0.86	1.14	2.45	1.43	2.83
<sup>24</sup> Na	1368.6	0.35	0.06	0.00	0.95	0.00	0.35	0.95	1.01
<sup>94m</sup> Nb	871.0	0.92	0.34	-0.01	0.40	0.45	0.98	0.60	1.15
<sup>95</sup> Nb	765.8	0.87	0.32	0.00	0.53	0.49	0.92	0.72	1.17
<sup>97m</sup> Nb	743.4	0.17	0.52	-0.01	-1.54	1.71	0.55	2.30	2.37
<sup>97</sup> Nb	657.9	0.52	0.52	-0.01	-1.54	1.71	0.74	2.30	2.42
<sup>147</sup> Nd	91.1	1.44	0.05	0.00	0.81	0.12	1.44	0.82	1.66
<sup>239</sup> Np	106.1	0.35	0.59	-0.01	-1.21	0.41	0.69	1.28	1.45
<sup>233</sup> Pa	311.9	0.29	0.61	0.00	0.18	0.28	0.68	0.34	0.76
<sup>109m</sup> Pd	188.9	0.17	0.48	-0.01	-0.38	0.45	0.51	0.58	0.78
<sup>109</sup> Pd	309.1	0.81	0.48	-0.01	-0.38	0.45	0.94	0.58	1.11
<sup>111m</sup> Pd	172.2	0.81	1.20	-0.02	0.14	0.69	1.44	0.71	1.61
<sup>149</sup> Pm	286.0	0.64	0.23	-0.01	0.56	0.24	0.67	0.61	0.91
<sup>86</sup> Rb	1077.0	0.58	0.52	-0.01	0.00	0.81	0.77	0.81	1.12
<sup>88</sup> Rb	1836.0	0.64	0.78	-0.01	-0.30	0.85	1.00	0.91	1.35
<sup>186</sup> Re	137.2	0.40	0.51	-0.01	0.02	-0.08	0.65	0.08	0.65
<sup>188m</sup> Re	106.0	0.92	0.52	0.00	0.61	0.12	1.06	0.62	1.23
<sup>188</sup> Re	155.0	0.35	0.50	0.00	0.63	0.12	0.61	0.64	0.88
<sup>104</sup> Rh	555.8	0.87	0.44	0.00	0.47	-0.12	0.97	0.49	1.09

Table 1 (continued)

Isotope formed	$E_\gamma$	$Z\sigma(k_0)$ (%)	$Z\sigma(Q_0)$ (%)	$Z\sigma(\bar{E}_r)$ (%)	$Z\sigma(f)$ (%)	$Z\sigma(\alpha)$ (%)	$U_c(\text{intr})$ (%)	$U_c(\alpha, f)$ (%)	$U_c$ (%)
<sup>105m</sup> Rh	129.6	0.75	0.50	-0.02	0.10	0.65	0.90	0.66	1.12
<sup>105</sup> Rh	318.9	1.21	0.50	-0.02	0.10	0.65	1.31	0.66	1.47
<sup>105</sup> Ru	724.3	0.98	0.50	-0.02	0.10	0.65	1.10	0.66	1.29
<sup>97</sup> Ru	215.7	0.29	1.01	-0.06	-0.40	1.10	1.05	1.17	1.57
<sup>122</sup> Sb	564.2	0.87	1.10	-0.01	-0.52	0.20	1.40	0.56	1.50
<sup>124</sup> Sb	602.7	0.35	1.09	-0.02	-0.43	0.37	1.14	0.56	1.27
<sup>75</sup> Se	264.7	0.40	1.05	-0.01	0.22	0.20	1.13	0.30	1.17
<sup>153</sup> Sm	103.2	0.23	0.41	0.00	0.05	0.08	0.47	0.10	0.48
<sup>155</sup> Sm	245.7	0.81	0.55	0.00	0.63	0.16	0.98	0.65	1.17
<sup>113</sup> Sn	255.1	0.69	0.44	-0.01	-0.80	0.85	0.82	1.17	1.43
<sup>117m</sup> Sn	158.5	0.58	0.74	-0.01	-0.89	0.98	0.94	1.32	1.62
<sup>125m</sup> Sn	160.3	0.29	0.24	-0.02	0.54	0.33	0.38	0.63	0.73
<sup>125</sup> Sn	331.9	1.15	1.15	-0.03	-0.93	0.81	1.63	1.23	2.04
<sup>87m</sup> Sr	388.5	0.29	0.13	0.00	0.63	0.28	0.32	0.70	0.76
<sup>160</sup> Tb	965.1	0.81	0.86	-0.03	-0.10	0.20	1.18	0.23	1.20
<sup>101</sup> Tc	306.8	0.75	1.03	-0.04	-0.16	0.90	1.27	0.91	1.56
<sup>99m</sup> Tc	140.5	0.29	2.41	-0.08	-0.86	1.14	2.43	1.43	2.82
<sup>170</sup> Tm	84.3	0.98	0.30	0.00	0.09	-0.04	1.03	0.10	1.03
<sup>239</sup> U	74.7	0.69	0.59	-0.01	-1.21	0.41	0.91	1.28	1.57
<sup>187</sup> W	685.7	0.29	0.34	0.00	0.08	0.20	0.45	0.22	0.50
<sup>90m</sup> Y	202.5	1.15	0.25	-0.01	0.49	0.53	1.18	0.72	1.38
<sup>65</sup> Zn	1115.5	0.23	0.19	-0.01	0.82	0.16	0.30	0.84	0.89
<sup>69m</sup> Zn	438.6	0.35	0.09	-0.01	0.71	0.20	0.36	0.74	0.82
<sup>95</sup> Zr	756.7	0.75	0.32	0.00	0.53	0.49	0.82	0.72	1.09

The strongest gamma line of each isotope is considered.

Table 2

List of nuclides with some missing parameters in the IUPAC database [5]

$s(Q_0)$	$s(Q_0), s(\bar{E}_r)$	$s(Q_0), \bar{E}_r$
<sup>28</sup> Al	<sup>76</sup> As	<sup>131</sup> Ba
<sup>80</sup> Br	<sup>115</sup> Cd	<sup>141</sup> Ce
<sup>134</sup> Cs	<sup>64</sup> Cu	<sup>163</sup> Dy
<sup>175</sup> Hf	<sup>197m</sup> Hg	<sup>203</sup> Hg
<sup>42</sup> K	<sup>140</sup> La	<sup>27</sup> Mg
<sup>191</sup> Os	<sup>193</sup> Os	<sup>142</sup> Pr
<sup>31</sup> Si	<sup>182</sup> Ta	<sup>51</sup> Ti
<sup>175</sup> Yb		<sup>52</sup> V
		<sup>139</sup> Ba
		<sup>143</sup> Ce
		<sup>154</sup> Eu
		<sup>115</sup> In
		<sup>65</sup> Ni
		<sup>103</sup> Ru
		<sup>71</sup> Zn
		<sup>110</sup> Ag
		<sup>60m</sup> Co
		<sup>20</sup> F
		<sup>179m</sup> Hf
		<sup>77m</sup> Se
		<sup>85</sup> Sr
		<sup>49</sup> Ca
		<sup>152</sup> Eu
		<sup>205</sup> Hg
		<sup>153</sup> Gd
		<sup>185</sup> Os
		<sup>37</sup> S
		<sup>47</sup> Sc

distribution was taken into account as suggested in Ref. [6]. Therefore, the standard uncertainty was calculated as an “error” from the database divided by  $\sqrt{3}$ .

For some isotopes there is no information on either values or uncertainties of  $Q_0$  or  $\bar{E}_r$ . Those isotopes are presented in Table 2, showing the missing data for  $k_0$ -NAA calculations. For those isotopes the missing data could be found in some other databases such as IAEA NuDat [11].

#### 4. Results and discussion

Table 1 shows the uncertainties for the nuclides having complete datasets. The contributions of nuclear parameters  $k_0$ ,  $Q_0$  and  $\bar{E}_r$  are summed in  $U_c(\text{intr})$ , which depends on the specific values for the parameters  $\alpha$  and  $f$  determined for the JSI reactor/irradiation channel, but does not depend on their uncertainties. The  $\alpha$  and  $f$  uncertainty

contributions are summed in  $U_c(\alpha, f)$ . The combined uncertainty is presented in the last column  $U_c$ .

In the IUPAC database 71 radionuclides involving 44 elements were found to have complete datasets for  $k_0$ ,  $Q_0$  and  $\bar{E}_r$ . In most cases (25), the contribution due to the uncertainty in  $k_0$  factors is the prevailing one within the  $U_c(\text{intr})$ . This is followed by the  $Q_0$  factors (20 cases),  $f$  (18 cases) and  $\alpha$  (8 cases). The  $U_c(\text{intr})$  ranges from 0.29% (<sup>51</sup>Cr and <sup>59</sup>Fe) to 2.45% (<sup>99</sup>Mo). Majority of the values are in the range of 1% or less. The uncertainty contribution of  $\bar{E}_r$  is minor, the highest being 0.08% for <sup>99</sup>Mo/<sup>99m</sup>Tc.

In the last three columns of Table 1 one can compare relative uncertainties due to nuclear parameters  $U_c(\text{intr})$ , and due to  $\alpha$  and  $f$  uncertainties  $U_c(\alpha, f)$  with the combined uncertainty  $U_c$ . As expected contribution of the  $U_c(\text{intr})$  prevails in most cases (45). However, the prevailing uncertainty contribution in 26 reactions is due to  $U_c(\alpha, f)$ . The lowest value is 0.04% for <sup>110m</sup>Ag and the highest 2.3% for <sup>97/97m</sup>Nb. The  $U_c(\alpha, f)$  values exceeds 1% in cases of <sup>99</sup>Mo/<sup>99m</sup>Tc, <sup>239</sup>U/<sup>239</sup>Np, <sup>97</sup>Ru and for most of Sn radionuclides. Therefore, it is important to reduce uncertainties in  $f$  and  $\alpha$  as much as possible in order to minimize the overall uncertainty.

The  $U_c$  values are mostly in the range of 1%, with the lowest value 0.48% for <sup>153</sup>Sm and the highest one 2.83% for <sup>99</sup>Mo. It can be concluded, that  $U_c(\text{intr})$  adds around 1% nominally to the total uncertainty of  $k_0$ -NAA measurement result. This figure may be compared with the “ $k_0$ -NAA systematic uncertainty” estimated to be 2.8% [4], which includes also  $U_c(\alpha, f)$ , and the uncertainties due to detection efficiency, coincidence correction factors and the

gold standard composition (the last three contributing with 2.3%). However, from Table 1 it is clear that the uncertainty for each nuclear reaction should be calculated individually in order to derive an estimate that is realistic as possible.

Survey of the IUPAC database reveals the fact that nuclear data for 45 radionuclides/reactions comprising 29 elements do not include uncertainties or values for one or more factors. Data is summarized in Table 2. In the first column, radionuclides with missing uncertainties in  $Q_0$  are listed; in the second columns are listed radionuclides with missing uncertainties in  $Q_0$  and  $\bar{E}_r$ , and in the third column, radionuclides with missing uncertainty in  $Q_0$  and missing value for  $\bar{E}_r$ .

By combining data from both tables it appears that for the following 23 elements to be determined by (n,  $\gamma$ ) reactions some data is missing in the IUPAC database: Al, As, Ba, Ca, Cd, Ce, Dy, Eu, Hg, K, La, Mg, Ni, Os, Pr, S, Sc, Si, Sr, Ta, Ti, V, and Yb. Given the fact that the list includes several important elements that are routinely determined by the  $k_0$ -NAA, there is an urgent need to upgrade the database with the missing data by either including the data from some other compilations (e.g. the IAEA NuDat [11]) or by their measurement.

The mathematical model and developed calculation tools are generally applicable, so it is hoped in future intrinsic

uncertainties will be calculated for other irradiation facilities.

#### Acknowledgement

The financial support of the Slovenian Research Agency (Grant no. P2-0075) is highly appreciated.

#### References

- [1] F. de Corte, Habilitation Thesis, University of Gent, 1987.
- [2] J. Kučera, P. Bode, V. Štěpánek, J. Radioanal. Nucl. Chem. 245 (2000) 115.
- [3] W. Tian, B. Ni, L. Cao, Y. Zhang, P. Wang, Accred. Qual. Assur. 7 (2002) 50.
- [4] P. Robouch, G. Arana, M. Eguskiza, S. Pommé, N. Etxebarria, J. Radioanal. Nucl. Chem. 245 (2000) 195.
- [5] N. Younes, P. Robouch, J. Radioanal. Nucl. Chem. 257 (2003) 665.
- [6] Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, International Organization for Standardization (ISO), Geneva, ISBN 92-67-10188-9, 1995.
- [7] A. Simonits, F. de Corte, J. Hoste, J. Radioanal. Chem. 24 (1975) 31.
- [8] R. Jačimovič, Ph.D. Thesis, University of Ljubljana, 2003.
- [9] V.P. Kolotov, F. de Corte, Pure Appl. Chem. 76 (2004) 1921.
- [10] V.P. Kolotov, F. de Corte, J. Radioanal. Nucl. Chem. 257 (2003) 501.
- [11] Nuclear Data Service (NuDat), IAEA, Vienna, 2003.

# D Extended Abstract of Doctoral Dissertation

Neutron activation analysis (NAA) is an analytical method which allows determination of the elements present by irradiation of a sample with neutrons and measurement of the induced radioactivity, usually the emitted  $\gamma$ -rays. The intensity of a particular gamma energy involved is a direct measure of the amount of the radionuclide concerned present in the sample. The so-called  $k_0$ -based NAA is a variant of the method that is particularly flexible with respect to its multi-element capability and applicability as an efficient analytical tool, primarily intended for simultaneous determination of many elements in a sample. Consequently, it offers a comprehensive insight into the sample composition. It is most frequently applied in the instrumental mode, i.e. for analysing the sample as it is, without any chemical treatment. In this case, the sample is simply irradiated in a neutron flux and measured on a  $\gamma$ -spectrometer, under given experimental conditions. In this case, the response signal cannot be intensified and the limit of detection cannot be altered. The samples analysed are usually in solid form, for easier handling and measurement often pressed into the form of a cylinder.

## Basics in $k_0$ -NAA

In the model based on the original approach developed by the founders of  $k_0$ -NAA (Simonits et al. 1975), the mass fraction of an analyte  $w_a$  in a sample irradiated by a whole spectrum of reactor neutrons is calculated by (De Corte 1987):

$$w_a = \frac{\left( \frac{N_p}{SDCm_{vz}(1-w_{H_2O})t_m(1-\delta)coi} \right)_a}{A_{sp,m}} \frac{1}{k_{0,m}(a)} \frac{G_{th,m}f + G_{e,m}Q_{0,m}(\alpha) \varepsilon_{p,m}}{G_{th,a}f + G_{e,a}Q_{0,a}(\alpha) \varepsilon_{p,a}}. \quad (D.1)$$

The subscript a denotes analyte quantities and m refers to the co-irradiated flux monitor. The  $k_{0,m}(a)$  factor is the experimentally determined compound nuclear constant of the analyte's nuclear parameters against the monitor's nuclear parameters. The thermal-to-epithermal neutron flux ratio is denoted by  $f$ ,  $\varepsilon_p$  is the full-energy peak detection efficiency and  $Q_0(\alpha) = (Q_0 - 2\sqrt{\frac{E_0}{E_{Cd}}})\bar{E}_r^{-\alpha} + 2\sqrt{\frac{E_0}{E_{Cd}}} \frac{E_{Cd}^{-\alpha}}{2\alpha+1}$ , where  $\bar{E}_r$  is the effective resonance energy,  $Q_0$  is the ratio of the resonance integral and thermal cross-section ( $Q_0 = I_0/\sigma_0$ ),  $E_{Cd}$  the cadmium cut-off energy,  $E_0$  is the thermal energy at room temperature and  $\alpha$  is the epithermal neutron spectrum shape factor describing deviation of the epithermal neutron flux from the  $1/E$  distribution (i.e.,  $1/E^{1+\alpha}$ ,  $E$  being the neutron energy). Thermal and epithermal self shielding factors are denoted by  $G_{th}$  and  $G_e$ , respectively,  $N_p$  is the net number of counts in the full-energy peak corrected for pulse losses,  $\delta$  the dead time fraction detection,  $coi$  the correction factor for true coincidences,  $m_{vz}$  the sample mass,  $A_{sp,m}$  the specific activity of the monitor,  $w_{H_2O}$  the water content in the sample and  $S$ ,  $D$ ,  $C$  are saturation, decay and counting factors, respectively, given by  $S = 1 - e^{-\lambda t_i}$ ,  $D = e^{-\lambda t_d}$ ,  $C = (1 - e^{-\lambda t_m})/\lambda t_m$ , where  $\lambda = \ln 2/t_{1/2}$  and  $t_i$ ,  $t_d$  and  $t_m$  are irradiation, decay and counting times, respectively, and  $t_{1/2}$  the half-life of the radionuclide.

The frequently used program KAYZERO (KAYZERO 2003) for calculation of element content using  $k_0$ -NAA, combines all the parameters connected to the monitor into a so-called comparator factor:

$$F_c = \left( \frac{N_p}{m_m SDC t_m (1 - \delta) \text{coi}} \right)_m \frac{1}{k_{0,\text{Au}}(m)} \frac{1}{(G_{\text{th},m} f + G_e Q_{0,m}) \varepsilon_{p,m}}. \quad (\text{D.2})$$

The comparator factor is a valuable tool that simplifies the calculations involving the monitor used (De Corte and Simonits 1994b). In most laboratories applying the  $k_0$ -NAA, as well as in ours, gold is used as the monitor, against which the tabulated  $k_0$  factors are expressed. If another element is used as the monitor, the formulae are a bit more complex.

A typical procedure for obtaining the mass fraction of the analyte in the sample by  $k_0$ -NAA, as implemented at the TRIGA Mark II reactor at the Jožef Stefan Institute, Ljubljana, comprises the following operations:

- preparation of the sample for irradiation,
- preparation of the flux monitors,
- packing of the sample and two flux monitors for irradiation,
- irradiation of the sample and two flux monitors,
- measurement of the sample and both flux monitors on an HPGe detector,
- treatment of the spectra by an appropriate computer program to get the input parameters for the calculations,
- calculation of the measurement results for both monitors,
- calculation of the measurement results for the sample, using results for the monitors as the input parameters.

The equation (D.1) is valid if the flux (and its shape) is the same for both the sample and the monitor. However, some flux gradients may be expected under the given irradiation conditions; at the TRIGA Mark II reactor in Ljubljana the neutron flux at the irradiation site is not constant, but has a rather linear gradient (Jaćimović et al. 2003a). To compensate for this effect two neutron flux monitors are used. The sample and two monitors are packed for irradiation in the form of a concentric compound sandwich: monitor-sample-monitor. For this case a combination of two comparator factors is used instead of a single one. Use of one additional parameter  $\beta$  is needed, which is the ratio between the distances of the sample to the first monitor against the distance between the monitors. The comparator factor at the site of the sample is then calculated as

$$F_c(vz) = (1 - \beta)F_{c,1} + \beta F_{c,2}, \quad (\text{D.3})$$

which is simplified to the normal average of two values if the sample is positioned in the middle of the two monitors ( $\beta = \frac{1}{2}$ ). The mass fraction of the analyte in the sample for the case of two flux monitors is:

$$w_a = \left( \frac{N_p}{SDC m_{vz} (1 - w_{\text{H}_2\text{O}}) t_m (1 - \delta) \text{coi}} \right)_a \frac{1}{k_{0,\text{Au}}(a)} \frac{1}{G_{\text{th},a} f + G_{e,a} Q_{0,a}(\alpha)} \frac{1}{\varepsilon_{p,a}} \frac{1}{F_c(vz)}. \quad (\text{D.4})$$

### Basics in metrology

Every measurement result should be accompanied by an uncertainty so as to allow comparison of different results obtained under different conditions. Uncertainties for different results should be calculated in a similar way, representing the same uncertainty about the difference between the true value and the measurement result.

---

The measurement uncertainty is a parameter associated with the result of a measurement that characterizes the dispersion of the values that could reasonably be attributed to the measurand. The uncertainty of the measurement result reflects the lack of exact knowledge of the value of the measurand.

In most cases a measurand  $y$  is not measured directly, but is determined from several other quantities through a functional relationship  $f: y = f(x_1, x_2, \dots, x_N)$ . In such case the combined standard uncertainty of the measurand is denoted by  $u_{ab,c}$  and is given by

$$u_{ab,c}^2(y) = \sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 u_{ab}^2(x_i) \quad (\text{D.5})$$

$u_{ab}(x_i)$  being the standard uncertainty of the corresponding input estimate  $x_i$ . This is valid only if the input quantities  $x_i$  are independent or uncorrelated. If some of the values of  $x_i$  are significantly correlated, the correlations must also be taken into account. The partial derivatives  $\frac{\partial f}{\partial x_i}$ , often called the sensitivity coefficients, describe how the output estimate  $y$  varies with changes in the values of the input estimates  $x_1, x_2, \dots, x_N$ .

It is convenient to define the uncertainty propagation factors and for the model equation  $w_a = w_a(x_i)$  one can write the relative combined uncertainty  $u_c$  as:

$$u_c^2(w_a) = \sum_{i=1}^N Z_{w_a}^2(x_i) u_i^2, \quad (\text{D.6})$$

where  $Z_y(x_i)$  are the uncertainty propagation factors and  $u_i$  is the relative standard uncertainty of  $x_i$ . Again this holds true only for uncorrelated input quantities. In analysis of the uncertainty of  $k_0$ -NAA measurement results the model for appropriate uncertainty calculation was developed taking into account the uncertainty propagation factors.

### Quantifying uncertainty

For calculation of the uncertainty, the statistics described was applied to the basic formula for  $k_0$ -NAA (Simonits et al. 1975). The partial derivatives and uncertainty propagation factors were analytically calculated from the equation (D.4) and combined into the overall uncertainty (D.6).

The parameters taken into account were differentiated into three groups:

- parameters that are unique for each sample irradiation are flux parameters  $f$  and  $\alpha$ , the irradiation time  $t_i$  and the water content in the sample  $w_{\text{H}_2\text{O}}$ ;
- parameters that are different for each element in the sample and for the monitor, but the same for both monitors: these are intrinsic parameters such as  $k_0$ ,  $Q_0$  factors and effective resonance energies  $\bar{E}_r$ , thermal and epithermal self shielding factors  $G_{\text{th}}$  and  $G_e$ , efficiencies  $\varepsilon_p$  for the main energy line, decay constants  $\lambda$  and coincidence correction factors  $\text{coi}$ ;
- individual parameters for each monitor and the sample are masses, net peak areas  $N_p$ , measurement times  $t_m$ , decay times  $t_d$  and the dead time fractions  $\delta$ .

Special care was taken to correctly implement the uncertainties of the monitors co-irradiated with the sample. In the case of two monitors interim results for the single  $F_c$  factor should be avoided, since in this case some uncertainties would be taken into account twice. The comparator factors can be divided into two separate parts: the one that is in common for both monitors  $F_0 = \frac{1}{S_m \text{coi}_m} \frac{1}{k_{0,\text{Au}}(m)} \frac{1}{G_{\text{th},m} f + G_{e,m} Q_{0,m}(\alpha)} \frac{1}{\varepsilon_{p,m}}$

and the one that is compounded from individual properties of the particular monitor  $\eta = \frac{N_{p,m}}{D_m C_m t_{m,m} m}$ . When the monitor is the ultimate comparator gold,  $k_{0,Au}(m) \equiv 1$  by definition. The comparator factor at the position of the sample could be rewritten as  $F_c(s) = F_0(\beta\eta_2 + (1 - \beta)\eta_1)$ . The variables are thus separated and almost completely uncorrelated. The only variable present in  $F_0$  as well as in  $\eta$  is  $\lambda_m$ . It is present in factors  $S_m$ ,  $D_m$  and  $C_m$ . This is not an issue, since the variables are treated separately and not as composed factors ( $F_0$  and  $\eta$ ). The partial derivatives as well as the uncertainty propagation factors are derived from the equation as whole, so the results, regarding parameter  $\lambda_m$ , are analytically correct and no approximations are used.

The parameters  $f$  and  $\alpha$  are characteristic of a given reactor/irradiation site and therefore influence the analytical result in a predetermined way for the experimental facility used. Furthermore, they also influence the value of  $Q_0(\alpha)$  which is used in the actual calculations. In our calculations the experimental data for  $f$  and  $\alpha$  measured for the TRIGA Mark II reactor of the Jožef Stefan Institute were taken into account with values  $f = 28.6(1 \pm 2.8\%)$  and  $\alpha = -0.0011(1 \pm 40\%)$  (Jaćimović 2007).

## Experimental

Reporting a  $k_0$ -NAA measurements result, like any other analytical result, requires an accurate knowledge of its uncertainty. Therefore, continuous efforts have been made in our laboratory to assess the measurement uncertainty of  $k_0$ -NAA and to pinpoint/evaluate its specific sources (Bučar and Smodiš 2006, Jaćimović et al. 2003b, Smodiš and Bučar 2006). One of the approaches used to address these issues is application of certified reference materials and calibration standards, shaped like real samples. When applying calibration standards, a uniform distribution of a known amount of a chosen element within the reference sample is required. A possible method to achieve this is the incorporation of a known quantity of a reference element solution into an appropriate solid material and one of the available materials is cellulose. Therefore, cellulose cylinders and filter papers spiked with known amounts of standard element solutions were prepared and measured by micro-PIXE for their homogeneity. The results obtained revealed that the cylindrical cellulose samples spiked with traceable single-element solutions exhibited strongly non-uniform element distributions in both radial and vertical dimensions. The enrichment in the spiked elements, as well as the minor elements present in the cellulose, takes place at the surface due to the osmosis-driven transport from the bulk to the surface during drying of the cylinder. Enrichment of the spiked element also takes place at the end of the wet front inside the bulk of the cylinder. Due to such concentration inhomogeneity in both the radial and vertical dimension, the thick cellulose cylinder-shaped reference samples as prepared according to the procedure are not well suited for assessing the measurement uncertainty.

A reasonable alternative is the use of spiked circular filter paper reference samples. In this case the vertical element concentration gradient is negligible and the radial concentration profile reasonably uniform if the sample is prepared carefully. Nevertheless, a slightly increased concentration gradient may occur near the edge of the paper disk. Consecutive spiking of the same paper disk should be avoided, since it substantially enhances the concentration gradient. The results obtained by micro-PIXE strongly suggest that the utmost care should be taken in preparing synthetic standards of the proposed kind and no assumption on their homogeneity should be adopted without verifying it by an appropriate method such as micro-PIXE.

---

Single-element test samples were prepared from standard solutions (CertiPUR ICP standards, obtained from Merck, having a concentration standard uncertainty for Au of 0.15 %, and for other solutions of 0.25 %). The solutions of Au, Co, Cr, Fe, Ga, Gd, Mo, Nd, Sb, Se, W, Zn and Zr were applied separately onto a filter paper (1 cm diameter, 0.1 mm height). The mass of the solution was determined by weighing a Pasteur capillary filled with the standard solution before and after the application. The mass of applied element and its uncertainty were calculated and used as a reference value for the mass fraction determination by  $k_0$ -NAA. An Al-0.1 %Au alloy foil of similar diameter, obtained from IRMM, was co-irradiated as a monitor.

The test samples along with two monitors were irradiated for 18 hours (for Au, W and some samples of Co for 1 hour) in the TRIGA Mark II reactor of the JSI. The irradiated samples were measured on three calibrated HPGe detectors using the HyperLab (HyperLab 2005) peak area evaluation program. The program, like other commercial ones available on the market, integrates peaks by fitting, so utmost care should be taken in selecting appropriate fitting parameters for both sample and monitor measurements. Otherwise substantial additional uncertainty may be introduced in the measurement. The full-energy peak efficiency  $\varepsilon_p$  for a point source at a reference distance, using a set of single-radionuclide calibration sources was determined. Element mass fractions were calculated by the KAYZERO/SOLCOI (KAYZERO 2003) program. The program calculates  $\varepsilon_p$  for the actual geometry, making use of numerical integration of a solid angle element over the volumes of source and detector, taking into account  $\gamma$ -ray self attenuation and true coincidences. It also accounts for an appropriate SDC term in equation (D.1) regarding to branching activation and mother-daughter decay. Nuclear constants along with their uncertainties were taken from recent data compilations.

### The ERON program

For calculation of the uncertainty the statistics described in the previous section was applied and the uncertainty propagation factors were analytically calculated from equation (D.1) and combined into overall uncertainty.

In quantifying measurement uncertainty using  $k_0$ -NAA, where tabulated experimentally determined values for certain nuclear data are being applied, a number of additional parameters, beside weighing and counting statistics, should be considered and appropriately combined in deriving the final uncertainty budget; mainly the compound nuclear constant  $k_0$ , the resonance integral to cross section ratio  $Q_0$ , the effective resonance energy  $\bar{E}_r$ , the parameters  $f$  and  $\alpha$ , self-shielding factors and the full peak efficiency  $\varepsilon_p$ .

To facilitate this process for obtaining the uncertainty budget, a program called ERON (ERror prop- agatiON), written in C++ for Windows OS, was developed, which allows calculation of the uncertainty propagation factors, and together with stated uncertainties of a certain parameter, the calculation of the combined uncertainty of the final result including intrinsic uncertainty.

The program calculates the uncertainty of the final result – the mass fraction of an element in the measured sample. Nuclear parameters and their uncertainties were taken from the IUPAC database (Kolotov and De Corte 2002). The program provides the possibility of using any other monitor beside gold. Since the  $\varepsilon_p$  of the analyte and the monitor are strongly correlated, the correlations should also be taken into account. For the simplest case of our experimental conditions, when the shape of the monitor and the sample are exactly the same and both are measured in the same geometric conditions, the model

was built for the uncertainty propagation factor of the ratio  $\frac{\varepsilon_{p,m}}{\varepsilon_{p,a}}$  where the analyte with a  $\gamma$ -ray energy far from the monitor's is less correlated with the monitor than the one with a  $\gamma$ -ray energy close to the monitor. For the coincidence correction factors it was assumed that either only coincidence losses or only coincidence summing is present and therefore the uncertainty propagation factors were calculated based on this assumption. Furthermore, the program allows for uncertainty calculations of the measured parameters needed in  $k_0$ -NAA:  $\alpha$ ,  $f$ ,  $Q_0$  and  $k_0$ . The results of the calculations can be printed or exported to text or MS Excel format for further analysis. Special care was taken to make the calculation engine portable by having flexibility of incorporating it into other applications (e.g., DLL, WWW server, etc.). Its theoretical basis and the program are described in detail, and typical results obtained under real measurement conditions are presented.

The comparison with the GUM Workbench program (GUM-PC 1999), a commercially available program for calculating uncertainty from a known model, and the Kragten spreadsheet approach (Kragten 1994) was made. The three calculations gave the same results within the parameters of their numerical accuracy. However, the artificial models for the uncertainty propagation factors  $\varepsilon_p$  and coi incorporated into  $k_0$ -NAA could not be taken into account in the calculations made by GUM or the Kragten spreadsheet approach.

### Uncertainty propagation factors

For every single parameter used in  $k_0$ -NAA the uncertainty factors were analytically derived and calculated for the experimental values of test samples. The uncertainty propagation factors could increase over the value of 1, which means that the uncertainty of the parameter propagates in intensified form into the final result. For the test samples the parameters with maximum uncertainty propagation factors higher than 1 are the decay time  $t_d$ , the decay constant  $\lambda$  and the dead time fraction  $\delta$ . Special consideration should be taken to minimize the uncertainty of these parameters. Among the parameters that contribute the most to the uncertainty of the final result of the test samples are detection efficiencies (up to 80 % of the whole uncertainty),  $Q_0$  factors of the analyte (up to 80 %), the number of counts in the full-energy peak for the analyte (up to 65 %),  $k_0$  factors (up to 60 %), true coincidence correction factors (up to 40 %), parameter  $f$  (up to 35 %),  $Q_0$  parameter for the monitor (up to 30 %), mass fraction of gold in the alloy used as the monitor (up to 30 %), decay constant of the analyte (up to 15 %), number of counts in the full-energy peak for each monitor (up to 15 %) and monitor mass (up to 5 %). It should be understood that the preparation of the test samples contributes no additional uncertainty to the final result since the added amount of analyte is known. In real measurements the sample preparation could be the main contributor to the uncertainty budget and should be dealt with as such.

### Intrinsic uncertainty

In order to assess the uncertainty budget accurately, each radionuclide/reaction should be addressed individually and according to its specific parameters and concrete irradiation conditions. In this context, any updates of nuclear constants should also be accounted for. The  $k_0$ -NAA uncertainty budget includes the intrinsic uncertainty, which represents unavoidable uncertainty introduced into the measurement due to the  $k_0$  and  $Q_0$  factors,  $\bar{E}_r$  and parameters  $f$  and  $\alpha$  given by the irradiation conditions in the reactor where the analysis is performed. Uncertainty propagation factors were calculated for all the above-mentioned sources of uncertainty.

---

This work considers the factors  $k_0$ ,  $Q_0$  and  $\bar{E}_r$  as obtained from the literature (Kolotov and De Corte 2003). The values for the first two were originally experimentally determined, and for the third one compiled from the literature. The parameters are occasionally re-evaluated, critically reviewed and published (Kolotov and De Corte 2004). The values have associated uncertainties that should be taken into account when calculating the overall uncertainty. In this respect, they contribute to the intrinsic uncertainty of  $k_0$ -NAA, since they are inseparably included in all analytical measurements.

The parameters  $k_0$ ,  $Q_0$  and  $\bar{E}_r$  were obtained from the database developed in the framework of an IUPAC project (Kolotov and De Corte 2004). Only those  $\gamma$ -lines having stated uncertainties for the  $k_0$  factors were considered. For reasons of simplicity only the highest  $k_0$  value for each radionuclide was considered. For the nuclides having complete data sets, the contributions of nuclear parameters  $k_0$ ,  $Q_0$  and  $\bar{E}_r$  are summed into intrinsic uncertainty  $u_{\text{neiz}}$ , which depends on the specific values for the parameters  $\alpha$  and  $f$  determined for the JSI reactor/irradiation channel, but does not depend on their uncertainties. The  $\alpha$  and  $f$  uncertainty contributions are summed into  $u_{\text{fluks}}$ .

In the IUPAC database 69 radionuclides involving 44 elements were found to have complete data sets for  $k_0$ ,  $Q_0$  and  $\bar{E}_r$ . In most cases (45), the contribution due to the uncertainty in  $k_0$  factors was the prevailing one within  $u_{\text{neiz}}$ . This is followed by the  $Q_0$  factors (25 cases).  $u_{\text{neiz}}$  ranges from 0.5 % for  $^{59}\text{Fe}$  to 2.8 % for  $^{125\text{m}}\text{Sn}$ . The only exception is  $^{99}\text{Mo}$  or  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  with 4 %. The majority of the values are in the range of 2 % or less. The uncertainty contribution of  $\bar{E}_r$  is minor, the highest being 0.01 % for  $^{99}\text{Mo}$  or  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ .

The flux uncertainty for the JSI facility was less than 2 % for all radionuclides taken into account, but was strongly dependent on the  $Q_0$  factor. For the elements having  $Q_0$  values close to the  $Q_0$  of the monitor, the flux uncertainty was close to zero; with increasing difference between the analyte and the monitor, the flux uncertainty increases.

For all practical examples, beside the analyte intrinsic uncertainty, the monitor intrinsic uncertainty should be taken into account. For the gold flux monitor irradiated in the JSI irradiation facilities, the intrinsic uncertainty was 0.64 %.

A survey of the IUPAC database reveals the fact that nuclear data for 61 radionuclides comprising 42 elements did not include uncertainties or values for one or more factors. For the following 23 elements to be determined by  $(n,\gamma)$  reactions, some data were missing in the IUPAC database: Al, Ar, As, Ba, Ca, Cd, Ce, Dy, Eu, F, Hg, K, La, Mg, Ni, Os, Pr, S, Sc, Si, Ta, Ti, V and Yb. Given the fact that the list includes several important elements that are routinely determined by  $k_0$ -NAA, there is an urgent need to upgrade the database with the missing data by either including the data from some other compilations (e.g. the IAEA NuDat (IAEA 2003)) or by their measurement.

## Reactors around the world

The intrinsic and flux uncertainties were calculated for other irradiation facilities for all the radionuclides with a complete set of tabulated parameters. The values for  $f$  and  $\alpha$  were gathered from the literature. Intrinsic uncertainty has the biggest contribution for reactors with low  $f$  factors; the higher the parameter  $f$  is, the lower is the contribution of the intrinsic uncertainty. For  $f > 200$  the intrinsic uncertainty is between zero and 2 % for different radionuclides. For  $f < 20$  it is between 0.5 % and 5 %. The main source of intrinsic uncertainty is the uncertainty of the factor  $Q_0$ .

### Verification of the experimental results

To verify the results of test samples obtained by  $k_0$ -NAA, a comparison between the measured values  $x_i$  and the reference values  $x_0$  was made. Use was made of the statistical variable  $\zeta$ -score (Thompson et al. 2006)

$$\zeta_i = \frac{x_i - x_0}{\sqrt{u_{ab}^2(x_0) + u_{ab}^2(x_i)}}. \quad (\text{D.7})$$

The criteria for the  $\zeta$ -score is

$$|\zeta| \leq 2 \quad \text{satisfactory results,}$$

$$2 < |\zeta| < 3 \quad \text{questionable results,} \quad (\text{D.8})$$

$$|\zeta| \geq 3 \quad \text{unsatisfactory results.} \quad (\text{D.9})$$

Unsatisfactory results are results that are far from the reference value but the reason for the discrepancy remains unknown, or at least not accounted for in the uncertainty of the experimental result. The second reason for unsatisfactory results is underestimated experimental uncertainty.

For measurements without systematic error and with satisfactorily determined uncertainty, the distribution of the  $\zeta$ -score should be normal around 0 with a standard deviation of 1.

The distribution parameters for all measurements of 13 different elements and many different  $\gamma$ -lines, measured on three different geometries for three different detectors are  $-0.14$  on average and  $1.2$  for the standard deviation. The standard deviation value above 1 indicates that the uncertainty of the experimental results is underestimated. The truth is that the dispersion of the results for a certain  $\gamma$ -line measured in a particular measurement geometry is much smaller than its uncertainty, since the intrinsic uncertainty does not broaden the dispersion, but just shifts the average from the reference value.

For most measurements the  $\zeta$ -score is satisfactory, which indicates a good estimation of the uncertainty budget for the measurement performed by  $k_0$ -NAA. For some  $\gamma$ -lines measured under certain geometric measurement conditions, the  $\zeta$ -scores are above the acceptable or even questionable values. These are certain  $\gamma$ -lines for  $^{72}\text{Ga}$ ,  $^{99}\text{Mo}$ ,  $^{147}\text{Nd}$ ,  $^{75}\text{Se}$ ,  $^{187}\text{W}$  and  $^{65\text{m}}\text{Zn}$ . For most of the unsatisfactory  $\gamma$ -lines some problems were already reported in the literature or by analysts. The supposition for such results is that the parameters or their uncertainties such as  $k_0$ ,  $Q_0$  or coi factors are not well defined. Further research should be conducted in order to investigate the real source of unsatisfactory results.

### Statistical evaluation of CRM measurement results

A set of 25 NIST SRM 2782 measurement results was analysed using the standard statistical approach. The reproducibility of the measurements using  $k_0$ -NAA was calculated and the long term stability of the results was proved. The quality performance of the  $k_0$ -NAA measurements was reconfirmed and the accuracy of the results validated by comparing the measurement results with the reference values. Particular deviations existed but can be reasonably explained through experience and a knowledge of the method.

The correlations between measurement results of the mass fraction of different elements found in successive measurements were calculated. Systematic uncertainties could be identified for the elements with the highest correlation factors namely, Fe, Zn, Co, Sc and Ce.

---

It was shown that a small counting statistical uncertainty was the primary condition for the other uncertainties to become visible. In case of a nuclide having a  $Q_0$  value negligible in comparison to  $f$ , the influence of  $f$  on the measurement result could be observed.

The effect was observed for the abovementioned elements in the case of NIST SRM 2782 analysis. The counting uncertainty was small enough and the  $Q_0$  factors for the nuclides measured low enough that the measurement results were dependent on the fluctuations of the factor  $f$ , which is a constant in the equation. The observations indicated that calculated mass fractions varied proportionally with variations in  $f$ ; this effect was demonstrated as correlations, since  $f$  was held constant in the calculations.

For further uncertainty reduction of  $k_0$ -NAA measurement results, research into more accurate determination of the thermal-to-epithermal neutron flux ratio  $f$  is needed. If it is assumed that the observed correlations are based mostly on  $f$ , it should be possible to determine the deviation of parameter  $f$  from its mean value by observing the deviation of measurement results for the mass fraction and knowing the sensitivity coefficient  $\frac{\partial w_a}{\partial f}$ . This approach would reveal the uncertainty of  $f$  from the observed correlated variations of the experimental result. By knowing its deviation,  $f$  can be corrected for each individual irradiation and the result could be re-calculated using the corrected value. Such an approach, which would yield lower variations of the measurement results and hence lower uncertainty, will be further investigated.