

VALIDACE METODY k_0 STANDARDIZACE V NEUTRONOVÉ AKTIVAČNÍ ANALÝZE PROGRAMEM KAYZERO FOR WINDOWS

MARIE KUBEŠOVÁ^{a,b,c} a JAN KUČERA^{a,b}

^a Ústav jaderné fyziky AV ČR, v.v.i., 250 68 Řež u Prahy,

^b Centrum výzkumu, s.r.o., 250 68 Řež u Prahy, ^c České vysoké učení technické v Praze, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, Praha

kubesova@ujf.cas.cz

Došlo 30.3.09, přijato 18.2.10.

Klíčová slova: NAA, validace, komparátorová metoda standardizace

Úvod

Po delší době, která uplynula od prvního zavedení metody k_0 standardizace v laboratoři neutronové aktivační analýzy (NAA) v Řeži^{1,2}, došlo k rozsáhlé inovaci výpočetní techniky, dostupných výpočetních programů a v neposlední řadě i ke zdokonalení instrumentace laboratoře. Proto bylo žádoucí tento způsob standardizace revalidovat.

Teorie

V NAA lze použít jednu ze tří metod standardizace – absolutní, relativní nebo komparátorovou. Pro výpočet koncentrace prvku absolutní metodou platí vztah (1).

$$c_a = \frac{\left(\frac{N_p}{S \cdot D \cdot C \cdot w \cdot t_m}\right)_a}{w} \cdot \frac{M_a}{N_A \cdot \theta_a \cdot \gamma_a \cdot G_{th,a} \cdot \phi_{th} \cdot \sigma_{0,a} + G_{e,a} \cdot \phi_{th} \cdot I_{0,a}(\alpha)} \cdot \frac{1}{\varepsilon_a} \cdot 10^6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \quad (1)$$

$$c_a = \frac{\left(\frac{N_p}{D \cdot C \cdot w \cdot t_m}\right)_a}{\left(\frac{N_p}{D \cdot C \cdot w \cdot t_m}\right)_s} \cdot \frac{G_{th,s} \cdot f + G_{e,s} \cdot Q_{0,s}(\alpha)}{G_{th,a} \cdot f + G_{e,a} \cdot Q_{0,a}(\alpha)} \cdot \frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_a} \cdot 10^6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \quad (2)$$

$$c_a = \frac{\left(\frac{N_p}{S \cdot D \cdot C \cdot w \cdot t_m}\right)_a}{A_{sp,m}} \cdot \frac{1}{k_{0,m}(a)} \cdot \frac{G_{th,m} \cdot f + G_{e,m} \cdot Q_{0,m}(\alpha)}{G_{th,a} \cdot f + G_{e,a} \cdot Q_{0,a}(\alpha)} \cdot \frac{\varepsilon_m}{\varepsilon_a} \cdot 10^6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \quad (3)$$

$$\text{kde } k_{0,m}(a) = \frac{M_m \cdot \theta_a \cdot \gamma_a \cdot \sigma_{0,a}}{M_a \cdot \theta_m \cdot \gamma_m \cdot \sigma_{0,m}} \quad (4)$$

(Význam symbolů je uveden v příloze). Tato metoda standardizace se používá jen ojediněle, protože vede k podstatně vyšší nejistotě výsledků NAA než použití dalších dvou metod. Důvodem je dosud velká nejistota hodnot některých jaderných konstant a s velkou nejistotou je rovněž spojeno určení hustoty toku neutronů.

Relativní metoda standardizace je založena na současném ozáření zkoumaného vzorku a standardu se známou hmotností stanovovaného prvku a měření indukovaných aktivit vzorku a standardu, obvykle ve stejném geometrickém uspořádání vzhledem k detektoru. Její nevýhoda se projeví zejména při stanovení velkého počtu prvků, kdy je potřeba pro každý prvek současně ozářit a posléze změřit standard. Pokud se v analyzovaném vzorku vyskytne prvek, jehož standard nebyl ozářen, nelze takový prvek stanovit, což může představovat ztrátu důležité informace. Avšak vzhledem k výpočetní jednoduchosti je tento způsob standardizace dosud hojně používán v mnoha laboratořích. Koncentrace daného prvku se vypočte pomocí rovnice (2).

Komparátorová metoda k_0 standardizace používá tzv. k_0 -faktory, které jsou kombinací jaderných dat a experimentálně stanovených parametrů. Hodnoty k_0 -faktorů jsou plně přenositelné a nejsou tedy vázány na podmínky ozáření a měření, v nichž byly stanoveny. Tyto k_0 -faktory jsou soustavně upřesňovány a doplňovány³⁻⁵. V současné době jsou známy k_0 -faktory s dostatečně nízkou nejistotou pro více než 130 izotopů^{6,7}. Koncentrace prvku se vyhodnotí podle vztahu (3).

Metoda k_0 standardizace je výhodná zejména v případě analýzy velkého množství vzorků s přibližně stejným složením matrice, což zjednodušuje vyhodnocování výsledků analýz, protože potřebné korekce na složení matrice jsou stejné. Oproti relativní standardizaci odpadá nutnost současného ozáření a měření standardů a zvyšuje se tedy efektivita analýz. Dále metoda k_0 standardizace umožňuje tzv. panoramatickou analýzu, tj. stanovení jak prvků, které byly detegovány, tak stanovení mezi detekce

prvků, které detegovány nebyly. Celkem se tak získá informace o obsazích více než 60 prvků, pro jejichž radionuklidy existují k_0 -faktory. V neposlední řadě je výhodou, že pro metodu NAA s k_0 standardizací jsou dnes dostupné výkonné počítačové programy pro vyhodnocení výsledků analýz. Ve srovnání s relativní metodou standardizace je zapotřebí mnohem pečlivěji sledovat parametry neutronového toku v místě ozařování (termální, epitermální a rychlé složky hustoty toku neutronů a jejich gradientů, teplotu neutronů a distribuční parametr hustoty toku epitermálních neutronů), pokud nejsou dostatečně stálé. Tato podmínka je obvykle splněna jen u jaderných reaktorů speciálně navržených pro metodu NAA. Stejně pečlivě je třeba provést účinnostní kalibraci používaných detektorů záření gama a správně vyhodnotit koincidenční efekty⁸.

Experimentální část

Pro validaci metody k_0 standardizace byly vybrány dva typy referenčních materiálů (RM): IRMM-SMELS⁹⁻¹¹ a matriční standardní referenční materiály amerického U. S. National Institute of Standards and Technology (NIST). Vzorky RM o hmotnosti 50-150 mg byly bez dalších úprav naváženy pro ozařování do diskových polyethylenových pouzder (PE) o průměru 25 mm vytvořených svařením PE fólií o tloušťce 0,2 mm. Pro monitorování neutronového toku byla zvolena metoda „bare triple-monitor“⁸ s využitím nuklidů ¹⁹⁷Au-⁹⁴Zr-⁹⁶Zr. Byly použity fólie ze slitiny 0,1 % Au-Al (IRMM-530a, IRMM Belgie,) a 99,8 % Zr (ZR 000260, Goodfellow Metals, UK) o průměru 4 mm a tloušťce 0,1 mm, které byly připraveny k ozařování stejným způsobem jako zkoumané vzorky.

Ozařování neutrony bylo provedeno v jaderném reaktoru LVR-15 Ústavu jaderného výzkumu Řež, a.s. Krátkodobé ozařování (1 min) bylo realizováno v kanálu H1 transportní potrubní poštou. Dlouhodobé ozařování (2 h) proběhlo v kanále H8. Indukovaná aktivita vzorků a monitorů byla měřena gama-spektrometricky koaxiálním HPGe detektorem (relativní účinnost 21 %, rozlišení FWHM 1,75 keV pro fotony ⁶⁰Co o energii 1332,5 keV) ve vzdálenosti (geometrii), pro niž byla stanovena účinnost detekce v závislosti na energii fotonů. Vymírací doba, geometrie měření a měřicí doba byly voleny vzhledem k aktivitám vzorků a poločasům přítomných radionuklidů tak, aby bylo možné stanovit většinu prvků s co nejmenší nejistotou. Měření monitorů toku probíhalo v kalibrované geometrii (10 a 15 cm) po 2-4 dnech od ozáření. Monitor Zr byl znovu přeměřen po 2-5 dnech po prvním měření v kalibrované geometrii blíže k detektoru. Vyhodnocení výsledků bylo provedeno programem Kayzero for Windows⁸.

Výsledky a diskuse

Shoda stanovených hodnot obsahů prvků v RM, x_{lab} , s údaji v certifikátech, x_{cert} , byla testována pomocí u -skóre,

kteří je definováno jako

$$u = \frac{|x_{lab} - x_{cert}|}{\sqrt{u_{lab}^2 + u_{cert}^2}} \quad (5)$$

Hodnota u_{lab} byla vyhodnocena jako rozšířená nejistota (faktor rozšíření $k = 1$), hodnoty u_{cert} byly u certifikovaných hodnot převzaty z certifikátů. Pro necertifikované hodnoty, které nejsou nejistotou vybaveny, byly hodnoty rozšířené nejistoty ($k = 1$) pro účely této práce nastaveny jako 10 % z hodnot koncentrací udaných v certifikátech (rozšířené nejistoty certifikovaných hodnot ($k = 1$) se pohybují od 1 do 7 %). K porovnání stanovených hodnot s hodnotami v certifikátech bylo přijato kritérium $u < 1,96$, které znamená, že stanovená hodnota se neliší od hodnoty certifikátu na hladině pravděpodobnosti $P = 95$ %.

Tabulka I
Výsledky analýzy vzorků SMELS 1^a

Prvek	$x_{lab} \pm u_{lab}$ [mg kg ⁻¹]	Přiřazená hodnota [mg kg ⁻¹]	u -skóre
Au	85 ± 6	82,7 ± 1,7	0,19
Cl	4400 ± 300	4330 ± 170	0,11
Cs	930 ± 70	897 ± 37	0,23
Cu	3800 ± 300	3930 ± 120	0,21
I	167 ± 12	152 ± 5	0,61
La	253 ± 19	265 ± 10	0,31
Mn	110 ± 8	113,9 ± 3,3	0,24
V	37 ± 3	39 ± 1,6	0,32

^a Počet vzorků $n = 3$

Tabulka II
Výsledky analýzy vzorků SMELS 2^a

Prvek	$x_{lab} \pm u_{lab}$ [mg kg ⁻¹]	Přiřazená hodnota [mg kg ⁻¹]	u -skóre
As	95 ± 7	92,3 ± 3,6	0,19
Au	4,1 ± 0,3	3,93 ± 0,07	0,28
Br	164 ± 12	157 ± 5	0,29
Ce	15500 ± 1100	15600 ± 800	0,04
Mo	5300 ± 400	5170 ± 250	0,16
Pr	1210 ± 90	1193 ± 37	0,09
Sb	171 ± 12	172 ± 8	0,04
Th	3800 ± 300	3670 ± 180	0,21
Yb	199 ± 14	187 ± 10	0,40
Zn	6600 ± 500	6570 ± 200	0,03

^a Počet vzorků $n = 3$

Tabulka III
Výsledky analýzy vzorků SMELS 3^a

Prvek	$x_{lab} \pm u_{lab}$ [mg kg ⁻¹]	Přiřazená hodnota [mg kg ⁻¹]	<i>u</i> -skóre
Co	23,4 ± 1,9	24,3 ± 0,33	0,24
Cr	85 ± 7	86,7 ± 2,6	0,12
Cs	19,8 ± 1,5	20,8 ± 0,34	0,33
Fe	8100 ± 600	8200 ± 190	0,08
In	460 ± 40	462 ± 19	0,02
Sb	49 ± 4	51,2 ± 1,3	0,27
Sc	1,12 ± 0,09	1,140 ± 0,031	0,11
Se	133 ± 10	131 ± 6	0,10
Sr	7800 ± 600	8150 ± 200	0,29
Th	26 ± 2	26,2 ± 0,9	0,05
Tm	21,9 ± 1,6	23,3 ± 0,7	0,43
Yb	18,7 ± 1,5	20,7 ± 0,5	0,66
Zn	600 ± 50	618 ± 11	0,18
Zr	4600 ± 400	4580 ± 100	0,02

^a Počet vzorků *n* = 3

Referenční materiály SMELS byly primárně vyvinuty pro validaci implementace k_0 standardizace, tj. pro kontrolu správnosti stanovení účinnosti detekce použitých detektorů a parametrů neutronového toku. Jejich výhodou je, že obsahují prvky tvořící nuklidy s blízkými poločasy rozpadu. Zároveň bylo jejich složení zvoleno tak, aby při gamaspektrometrickém měření nedocházelo k spektrálním interferencím linek záření gama vzniklých radionuklidů o blízkých energiích. Výsledky analýz vzorků SMELS 1-3 uvedené v tabulkách I až III ukazují, že implementace k_0 standardizace byla úspěšná.

Pro ověření správnosti výsledků pro reálné vzorky byly analyzovány matriční standardní referenční materiály (SRM) NIST SRM-1571 Orchard leaves¹², NIST SRM-1633b Constituent Elements in Coal Fly Ash¹³ a NIST SRM-2704 Buffalo River Sediment¹⁴.

Z tabulky IV je vidět, že výsledky analýzy NIST SRM-1633b se v naprosté většině případů shodují s hodnotami uvedenými v certifikátu. Výjimkou jsou naše významně nižší hodnoty pro Sb a Tm, než jsou necertifikované hodnoty NIST. Pro odchylku u Sb nebyla příčina zjištěna. Pro stanovení Tm a také Ho by bylo vhodnější použít k měření aktivity vzniklých radionuklidů planární HPGe detektor, protože oba radionuklidy ¹⁶⁶Ho a ¹⁷⁰Tm emitují záření gama o nízkých energiích (postupně

Tabulka IV
Výsledky analýzy NIST SRM-1633b Constituent Elements in Coal Fly Ash

Prvek	Počet vzorků	$x_{lab} \pm u_{lab}$ [mg kg ⁻¹]	Mez detekce [mg kg ⁻¹]	Hodnota NIST [mg kg ⁻¹]	<i>u</i> -skóre
Ag	3		3		
Al	1	148 000 ± 15 000	300	150500 ± 2700	0,16
As	3	132 ± 10	0,9	136,2 ± 2,6	0,21
Ba	3	710 ± 70	90	709 ± 27	0,01
Br	3	2,8 ± 0,4	1,5	(2,9)	0,12
Ca	3		20000	15100 ± 600	
Cd	3		15	0,784 ± 0,006	
Ce	3	185 ± 13	2	(190)	0,16
Cl	1		150		
Co	3	49 ± 4	0,2	(50)	0,11
Cr	3	203 ± 16	5	198,2 ± 4,7	0,15
Cs	3	10,5 ± 0,8	0,6	(11)	0,26
Dy	1	14,8 ± 1,6	0,7	(17)	0,94
Eu	3	3,4 ± 0,2	0,05	(4,1)	1,22
Fe	3	77 000 ± 4000	200	77800 ± 2300	0,07
Ga	3		15		
Gd	3		20	13	
Hf	3	6,9 ± 0,5	0,3	(6,8)	0,08
Hg	3		2	0,1431 ± 0,0018	
Ho	3	4,6 ± 0,4	0,7	(3,5)	1,26
I	1		6		
K	3	19400 ± 1400	1000	19500 ± 300	0,04
La	3	87 ± 6	3	(94)	0,46

Tabulka IV
Pokračování

Prvek	Počet vzorků	$x_{lab} \pm u_{lab}$ [mg kg ⁻¹]	Mez detekce [mg kg ⁻¹]	Hodnota NIST [mg kg ⁻¹]	u -skóre
Lu	1		15	(1,2)	
Mg	1	6100 ± 1800	600	4820 ± 80	0,71
Mn	1	122 ± 13	1	131,8 ± 1,7	0,75
Mo	3	20,0 ± 1,8	1,5		
Na	3	2070 ± 150	6	2010 ± 30	0,20
Nd	3	82 ± 7	6	(85)	0,18
Ni	1		9000	120,6 ± 1,8	
Rb	3	148 ± 12	20	(140)	0,29
Sb	3	3,6 ± 0,3	0,3	(6)	2,83
Sc	3	41 ± 3	0,009	(41)	0,00
Se	3	10,9 ± 0,9	3	10,26 ± 0,17	0,35
Sm	3	17,0 ± 1,2	0,05	(20)	0,96
Sn	3		300		
Sr	3	890 ± 80	300	1041 ± 14	0,94
Ta	3	1,80 ± 0,14	0,15	(1,8)	0,00
Tb	3	2,5 ± 0,3	0,2	(2,6)	0,19
Te	3		8		
Th	3	25,6 ± 1,8	0,4	25,7 ± 1,3	0,11
Ti	1	7100 ± 800	500	7910 ± 140	0,23
Tm	3	0,50 ± 0,10	0,5	2,1	2,83
U	3	8,6 ± 0,6	0,6	8,79 ± 0,36	0,21
V	1	280 ± 40	3	295,7 ± 3,6	0,61
W	3	5,0 ± 0,5	2	(5,6)	0,31
Yb	3	7,3 ± 0,6	0,4	(7,6)	0,24
Zn	3	213 ± 15	5	(210)	0,32
Zr	3	340 ± 110	9		

80,6 keV a 84,3 keV). Poněkud vyšší, i když stále vyhovující, hodnota pro Ho mohla být způsobena pravděpodobně tím, že nebyla provedena korekce na dvojitý neutronový záchyt na stabilním ¹⁶⁴Dy, který vede reakcemi ¹⁶⁴Dy(n,γ) ^{165m}Dy → ¹⁶⁵Dy(n,γ) ¹⁶⁶Dy → ¹⁶⁶Ho ke tvorbě stejného radionuklidu, jaký vzniká analytickou reakcí ¹⁶⁵Ho(n,γ) ¹⁶⁶Ho. Velká nejistota výsledku stanovení Mg je důsledkem korekce na interferenční reakci rychlých neutronů ²⁷Al(n,p) ²⁷Mg, která vede ke vzniku stejného radionuklidu jako analytická reakce ²⁶Mg(n,γ) ²⁷Mg.

Tabulka V ukazuje, že všechny stanovené koncentrace prvků v NIST SRM 1571 jsou v dobré shodě s hodnotami NIST, pouze naše hodnota pro Co je poněkud nižší než necertifikovaná hodnota NIST. Náš výsledek je bližší hodnotě 160 ± 37 μg kg⁻¹, která byla vyhodnocena z výsledků 49 měření různými analytickými metodami¹⁵.

Koncentrace prvků stanovených v NIST 2704 Buffalo River Sediment (tab. VI) jsou v rámci nejistot shodné s hodnotami NIST. Poněkud nižší hodnota stanovená pro Ti souvisí s tím, že z technických důvodů byla doba vymírání ($t_d = 16,5$ min) podstatně delší než by bylo pro měření

analytického radionuklidu ⁵¹Ti s poločasem přeměny $T_{1/2} = 5,76$ min optimální.

Na rozdíl od NIST SRM-1633b byly v NIST SRM-1571 a NIST SRM-2704 stanoveny koncentrace Sb shodné s hodnotami NIST, což svědčí o tom, že nalezená odchylka u NIST SRM-1633b není systematického charakteru.

Závěry

Shoda našich výsledků s certifikovanými nebo necertifikovanými obsahy prvků v referenčních materiálech s různými typy matrice prokazuje, že metoda k_0 standardizace s využitím programu Kayzero for Windows byla úspěšně implementována a validována. Proti původní implementaci^{1,2} byl odstraněn až 10% systematický posun výsledků stanovení několika prvků proti hodnotám uváděným v certifikátech analyzovaných referenčních materiálů.

V této práci jsou diskutovány dva hlavní parametry validace – přesnost a správnost výsledků. Použití matričních referenčních materiálů umožnilo vyhodnotit i další

Tabulka V
Výsledky analýzy NIST SRM-1571 Orchard Leaves

Prvek	Počet vzorků	$x_{lab} \pm u_{lab}$ [mg kg ⁻¹]	Mez detekce [mg kg ⁻¹]	Hodnota NIST [mg kg ⁻¹]	u -skóre
Ag	3		0,2		
Al	1	400 ± 20	30		
As	3	10,8 ± 0,8	0,08	10 ± 2	0,31
Ba	3	43 ± 3	15	(44)	0,13
Br	3	8,9 ± 0,6	0,15	(10)	0,70
Ca	3	19000 ± 1300	600	20900 ± 300	0,73
Cd	3		2	0,11 ± 0,01	
Ce	3	1,04 ± 0,09	0,4		
Cl	1	790 ± 80	9	(690)	0,95
Co	3	0,140 ± 0,010	0,03	(0,2)	2,12
Cr	3	2,6 ± 0,3	0,5	2,6 ± 0,3	0,00
Cs	3		0,04	(0,04)	
Dy	1		0,06		
Eu	3	0,020 ± 0,002	0,008		
Fe	3	280 ± 20	30	300 ± 20	0,45
Ga	3		0,3	(0,08)	
Gd	3		1		
Hf	3		0,04		
Hg	3		0,15		
Ho	3		0,05		
I	1		0,8	(0,17)	
K	3	13800 ± 1000	20	14700 ± 300	0,45
La	3	1,12 ± 0,09	0,03		
Lu	1		1		
Mg	1	5500 ± 600	70	6200 ± 200	1,11
Mn	1	79 ± 8	0,15	91 ± 4	1,34
Mo	3		1,5	0,3 ± 0,1	
Na	3	88 ± 9	0,2	82 ± 6	0,32
Nd	3		1		
Ni	1		800	1,3 ± 0,2	
Rb	3	11,1 ± 1,3	1,5	12 ± 1	0,32
Sb	3	2,8 ± 0,2	0,03	2,9 ± 0,3	0,20
Sc	3	0,062 ± 0,004	0,002		
Se	3		0,4	0,08 ± 0,01	
Sm	3	0,099 ± 0,008	0,006		
Sn	3		40		
Sr	1	36 ± 16	30	37 ± 1	0,16
Ta	3		0,04		
Tb	3		0,03		
Te	3		1	(0,01)	
Th	3		0,05	0,064 ± 0,006	
Ti	1		50		
Tm	3		0,09		
U	3		0,08	0,029 ± 0,005	
V	1		0,6		
W	3		0,15		
Yb	3		0,04		
Zn	3	22 ± 2	5	25 ± 3	0,60
Zr	3		150		

Tabulka VI
Výsledky analýzy NIST SRM-2704 Buffalo River Sediment

Prvek	Počet vzorků	$x_{lab} \pm u_{lab}$ [mg kg ⁻¹]	Mez detekce [mg kg ⁻¹]	Hodnota NIST [mg kg ⁻¹]	u -skóre
Ag	3		1,5		
Al	1	63000 ± 4000	300	61100 ± 1600	0,44
As	3	21,4 ± 1,5	0,8	23,40 ± 0,25	0,66
Ba	3	410 ± 40	50	414 ± 12	0,05
Br	3	6,3 ± 1,2	0,9	(7)	0,28
Ca	3		40000	26000 ± 300	
Cd	3		15	3,45 ± 0,22	
Ce	3	62 ± 5	1,5	(72)	0,81
Cl	1	170 ± 40	80		
Co	3	13,2 ± 1,0	0,2	14,0 ± 0,6	0,38
Cr	3	137 ± 10	3	135 ± 5	0,10
Cs	3	5,7 ± 0,4	0,3	(6)	0,0
Dy	1	5,6 ± 0,9	0,6	(6)	0,37
Eu	3	1,08 ± 0,18	0,03	(1,3)	0,57
Fe	3	40000 ± 3000	200	41100 ± 1000	0,18
Ga	3		15	(15)	
Gd	3		10		
Hf	3	8,0 ± 0,8	0,2	(8)	
Hg	3		1,5	1,44 ± 0,07	
Ho	3	1,17 ± 0,16	0,5		
I	1		7	(2)	
K	3	19900 ± 1400	800	20000 ± 400	0,04
La	3	29 ± 2	0,2	(29)	0,00
Lu	1		15	(0,6)	
Mg	1	13000 ± 2000	600	12000 ± 200	0,50
Mn	1	550 ± 60	1	555 ± 19	0,08
Mo	3	4,5 ± 0,5	0,9		
Na	3	5900 ± 400	5	5470 ± 140	0,53
Nd	3	27,0 ± 1,9	3		
Ni	1		7000	44,1 ± 3,0	
Rb	3	106 ± 9	8	(100)	0,29
Sb	3	3,6 ± 0,3	0,2	3,79 ± 0,15	0,31
Sc	3	11,5 ± 0,8	0,006	(12)	0,25
Se	3		1,5	(1,1)	
Sm	3	5,6 ± 0,4	0,05	(6,7)	1,05
Sn	3		200		
Sr	3		150		
Ta	3	0,93 ± 0,07	0,07		
Tb	3	0,82 ± 0,06	0,10		
Te	3		4		
Th	3	8,9 ± 0,6	0,2	(9,2)	0,20
Ti	1	3900 ± 500	500	4570 ± 180	1,26
Tm	3	0,5 ± 0,1	0,3		
U	3	3,1 ± 0,2	0,4	3,13 ± 0,13	0,07
V	1	91 ± 4	3	95 ± 4	0,37
W	3	1,9 ± 0,3	1,5		
Yb	3	3,0 ± 0,2	0,15	(2,8)	0,41
Zn	3	420 ± 30	3	438 ± 12	0,29
Zr	3	300 ± 20	5	(300)	0,00

validační parametr – mez detekce prvků pro různé matrice (viz tab. IV až VI). Naproti tomu syntetické referenční materiály SMELS byly výhodné pro studium jiného validačního parametru – robustnosti k_0 standardizace. Provedení testů robustnosti¹⁶ ukázalo i potřebu dalšího zdokonalení vyhodnocování a monitorování některých parametrů důležitých v k_0 standardizaci, zejména monitorování parametrů neutronového toku. Tato problematika (volba alternativních monitorů neutronového toku, jiného výpočetního programu pro vyhodnocování výsledků analýz, aj.) bude předmětem naší další práce, stejně jako kalibrace účinnosti dalších typů polovodičových HPGe detektorů (planární, studnový) a demonstrace použitelnosti k_0 standardizace v radiochemické neutronové aktivační analýze.

Práce byla provedena v rámci projektů GAČR 202/09/0363, MŠMT 2672244501 a GAČR 202/09/H086.

Seznam symbolů

a (index)	analyt
C	oprava na vymírání během měření $\left(C = \frac{1 - e^{-\lambda \cdot t_m}}{\lambda \cdot t_m} \right)$
c	koncentrace, mg kg ⁻¹
D	oprava na dobu vymírání, $D = e^{-\lambda \cdot t_d}$
f	poměr hustoty toku tepelných a epitermálních neutronů $\left(f = \frac{\phi_{th}}{\phi_e} \right)$
G_e	opravný faktor na samostínění epitermálních neutronů
G_{th}	opravný faktor na samostínění tepelných neutronů
$I_0(\alpha)$	rezonanční integrál pro aktivaci epitermálními neutrony, m ²
$k_{0,x}(y)$	k_0 faktor prvku y vzhledem k prvku x
M	molární hmotnost, g mol ⁻¹
m (index)	monitor (ne v t_m , kde značí “měření”)
N_A	Avogadrovo číslo, mol ⁻¹
N_p	počet pulzů v piku opravený na ztráty
$Q_0(\alpha)$	Poměr rezonančního integrálu a účinného aktivačního průřezu pro neutrony s rychlostí 2200 m s ⁻¹ $\left(Q_0(\alpha) = \frac{I_0(\alpha)}{\sigma_0} \right)$
S	saturační faktor ($S = 1 - e^{-\lambda \cdot t_r}$)
s (index)	standard
s	směrodatná odchylka

$T_{1/2}$	poločas přeměny, s
t_d	doba vymírání, s
t_{ir}	doba ozařování, s
t_m	doba měření, s
u	u -skóre
u_{lab}	rozšířená nejistota stanovení hodnoty koncentrace prvku ($k = 2$)
w	hmotnost, g
x_{lab}	stanovená hodnota koncentrace
α	distribuční parametr hustoty toku epitermální neutronů
γ	pravděpodobnost emise záření gama
ε	účinnost detekce
λ	přeměnová konstanta, s ⁻¹ $\left(\lambda = \frac{\ln 2}{T_{1/2}} \right)$
σ	aktivační účinný průřez pro tepelné neutrony o energii 0,025 eV, m ²
θ	izotopové zastoupení
ϕ_e	hustota toku epitermálních neutronů, m ⁻² s ⁻¹
ϕ_{th}	hustota toku tepelných neutronů, m ⁻² s ⁻¹

LITERATURA

- De Corte F., van Sluijs R., Simonits A., Kučera J., Smodiš B., Byrne A. R., De Wispelaere, Bossus D., Frána J., Horák. Z., Jacimovic R.: Appl. Rad. Isotop. 55, 347 (2001).
- De Corte F., van Sluijs R., Simonits A., Kučera J., Smodiš B., Byrne A. R., De Wispelaere, Bossus D., Frána J., Horák. Z., Jacimovic R.: Fresenius' J. Anal. Chem. 370, 38 (2001).
- Van Lierde S., De Corte F., Bossus D., van Sluijs R., Pomme S.: Nucl. Instrum. Methods A 422, 874 (1999).
- Van Lierde S., De Corte F., van Sluijs R., Bossus D.: J. Radioanal. Nucl. Chem. 245, 179 (2000).
- St-Pierre J., Kennedy G.: Nucl. Instrum. Methods A 564, 669 (2006).
- Kolotov V. P., De Corte F.: J. Radioanal. Nucl. Chem. 257, 501 (2003).
- Kolotov V. P., De Corte F.: Pure Appl. Chem. 76, 1921 (2004).
- KAYZERO/SOLCOI for reactor neutron activation analysis using k_0 standardization Metod. User's Manual, DSM Research R94-11492. Geleen, 2005.
- Vermaercke P., Robouch P., Eguskiza M., De Corte F., Kennedy G., Smodiš B., Jačimovič R., Yonezawa C.,

- Matsue H., Lin X., Blaauw M., Kučera J.: Nucl. Instrum. Methods A 564, 675 (2006).
10. Eguskiza M., Robouch P., Watjen U., De Corte F.: J. Radioanal. Nucl. Chem. 257, 669 (2003).
 11. Kučera J., Eguskiza M., De Corte F., Robouch P.: J. Radioanal. Nucl. Chem. 257, 677 (2003).
 12. National Institute of Standards and Technology – Certificate of Analysis Standard Reference material 1571 Orchard leaves, Washington D.C. August 31, 1977.
 13. National Institute of Standards and Technology – Certificate of Analysis Standard Reference material 1633b Constituent Element in Coal Fly Ash, Gaithersburg, December 10, 2004.
 14. National Institute of Standards and Technology – Certificate of Analysis Standard Reference material 2704 Buffalo River Sediment, Gaithersburg, June 1, 1988.
 15. Gladney E. S., O'Malley B. T., Roelandts I., Gills T. E., Standard Reference Materials: Compilation of Elemental Concentration Data for NBS Clinical, Biological, Geological, and Environmental Standard Reference Materials. NBS Spec. Publ. 260-111, U.S. Department of Commerce/National Bureau of Standards, Washington D.C., November 1987.
 16. Kubešová M.: *Diplomová práce*. České vysoké učení technické, Praha 2008.

M. Kubešová^{a,b,c} and J. Kučera^{a,b} (^a Institute of Nuclear Physics, Academy of Sciences of the Czech Republic, Řež, ^b Research Centre Řež, Řež, Czech Republic, ^c Faculty of Nuclear Sciences and Physical Engineering, Czech Technical University, Prague): **Validation of k_0 Standardization Method in Neutron Activation Analysis Using Kayzero Program for Windows**

The aim of this work was to validate the title method. For verification of precision and accuracy of the method two types of reference materials were used: a set of synthetic materials aimed at checking the implementation of k_0 standardization and NIST standards. In general, a good agreement was obtained of our results and certificate values, thus proving the accuracy of our results and successful implementation of the method for analysis of real samples. In addition, detection limits of more than 50 elements were evaluated.