

130

УДК 543.429.3+539.162

О.М. Поп<sup>1</sup>, М.В. Стець<sup>1</sup>, В.Т. Маслюк<sup>1</sup>, В.М. Бузаш<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Інститут електронної фізики НАН України, 88017, Ужгород, вул. Університетська, 21

<sup>2</sup>Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, Україна

e-mail: oksana\_pop@i.ua

## РЕГРЕСІЙНІ ЗАЛЕЖНОСТІ «ВМІСТ ГАММА-АКТИВНОГО НУКЛІДА – ТЕМПЕРАТУРНА ДОЗА» В ТЕХНОЛОГІЯХ ОТРИМАННЯ КЕРАМІКИ

Розглядаються регресійні залежності «вміст ГАН =  $f$  (температурна доза  $D$ )» для гамма-активних нуклідів (ГАН) рядів Th232, U238 та K40 визначені гамма-спектрометрично. Аналіз отриманих залежностей дозволив встановити залежність динаміки вмісту ГАН від технології отримання кераміки. В нашому випадку виділяються 4 різні технології, які описуються різними емпіричними залежностями (регресійними трендами EXCEL). Ці технології змінюють вміст ГАН в межах  $\leq 25\%$ . Дослідження можна розглядати як реалізацію прямої задачі – термічного впливу на вміст ГАН в технології отримання кераміки.

**Ключові слова:** ядерна гамма-спектрометрія, кераміка, регресійні залежності, прямі задачі.

### Вступ

Як відомо, процеси в середовищах обумовлюють порушення радіоактивної рівноваги (вікової рівноваги) (РАР) у рядах Th232, U235 та U238 – т.зв. нерівноважність (НРАР) – порушення рівності між собою активностей материнських та їх дочірніх нуклідів у рядах. Сукупність процесів у середовищі, що призводить до помітної НРАР, прийнято називати подією. Факт події, тривалість проміжку часу від моменту реєстрації до моменту події, дата, тривалість та інтенсивність події – це важливі та цікаві в інформаційному плані параметри, що використовуються у геології, геохімії, археології. В основному, визначення цих параметрів здійснюється після їх реалізації, тому є дослідженням за схемою оберненої (некоректної) задачі – «стартові» параметри =  $f$  («фінішні» параметри).

Одним із середовищ та процесів в ньому, де можна виявити події, є термічна обробка глини – отримання артефакту (кераміки). НРАР може відбутися в таких технологіях (зокрема, внаслідок дії

факторів: ефектів ядер віддачі, ефекту Сціларда-Чалмерса та втрати сорбованої і гідратної води, яка виступає в ролі носія); але не будучи надійно зареєстрованою, не може розглядатись як подія. Ми використовуємо спектрометричний комплекс, на якому здійснюється реєстрація гамма-активних нуклідів (ГАН), тому для нас важливими є також розробка надійного гамма-спектрометричного та математичного доказу НРАР в цих об'єктах.

Певну частину досліджень термічного впливу можна визначити за схемою прямої (коректної) задачі – «фінішні» параметри =  $f$  («стартові» параметри). Нами був виконаний такий експеримент (див. [1], де приведені дані порівняльного аналізу розподілів частотей вмістів ГАН) і підтверджено дію термічного впливу на вміст ГАН.

Зараз ми розглядаємо інші кількісні характеристики експерименту [1], а саме: регресійні залежності «вміст ГАН =  $f$  (температурна доза  $D$  ( $D$  = добуток «температура тривалість термічного впливу»)) для ГАН Ac228, Pb212, Bi212, Tl208 (ряд Th232); Ra226, Pb214, Bi214 (ряд U238); K40.

Мета роботи залишається тією ж – підтвердження дії термічного впливу на вміст ГАН в кераміці.

### Зразки

Зразки кераміки (виготовлені з промислової глини Ужгородського цегельняного заводу) були однакової стартової маси  $K_0$ , діаметром 10 см та двох товщин  $d$  – 3 мм та 10 мм. Випікання зразків здійснювалось в двох режимах: режим  $O$  – у газовій духовій печі (обмежений герметичний об'єм; температура  $T^\circ$ : 300°C; тривалість випікання  $\tau = 1, 3, 5$  годин); режим  $C$  – у муфельній печі (закритий обмежений об'єм; тривалість випікання  $\tau = 1, 3, 5$  годин; температури  $T^\circ$ : 600, 800, 1000°C). Це дозволило задати точки значень температурних доз  $D = T^\circ \cdot \tau$  (°K·год) – 573; 1719; 2865; 4365; 5365; 6375. В кожній із цих точок дози випікались одночасно 3 зразки, котрі одночасно і вимірялись.

### Позначення

Таким чином, ми розглядаємо, по суті чотири, можливо різні, технології отримання кераміки – дві товщини  $d$  · два режими (печі). Ці режими ми позначили вище як  $O$  та  $C$  відповідно. Тоді технології ми для зручності позначимо  $O3, O10, C3, C10$  для товщин зразків  $d$ , мм: 3, 10. Ці технології відрізняються діапазоном доз, товщиною (масою) зразків, а також режимами підняття та пониження температур. Як гіпотезу можна прийняти, що відмінність між собою цих чотирьох технологій на вході знайде своє відображення на виході. Зразки отриманої нами кераміки не гомогенізувались.

Після випікання кожен зі зразків щільно герметизувався, що дозволило елімінувати неконтрольовані втрати радону.

### Гамма-спектрометрія

Ядерна гамма-спектрометрія зразків здійснювалась на спектрометричному

комплексі «напівпровідниковий Ge(Li) детектор ДГДК-100В + аналізатор SBS-40».

Кожен зі зразків вимірювався багаторазово протягом тривалості одного виміру  $T_C = 0,5$  год; 1 год; 2 год.

Для дослідження залежностей вмістів ГАН як функцій тривалості  $T_D$  проміжку часу між початком вимірів та закінченням випікання, здійснювались повторні виміри зразків. Таким чином, ми маємо фактично дві множини значень вимірів: множину значень, отриману на протязі одного дня вимірів (багаторазові виміри) та множини значень, отриману в різні дні (для різних значень  $T_D$ ) вимірів: повторні теж багаторазові.

### Розрахунки та аналіз

Внаслідок програмної обробки АГС аналізатором SBS-40 отримуються потрібні нам експериментальні значення інтенсивностей  $I$  ліній ГАН.

Робочим виразом для розрахунків питомої активності  $An$  в об'ємних зразках з використанням лінії ГАН є вираз [1]:

$$An = \frac{I}{n \cdot K \cdot TB} \quad (1),$$

де:  $I$  – інтенсивність лінії ГАН (кількість зареєстрованих детектором гамма-квантів, що вилітають під час розпаду ядра ГАН);  $n$  – квантовий вихід цієї лінії;  $TB$  – метрологічний коефіцієнт для цієї лінії та цієї маси  $K$  зразка.

Нами здійснено усереднення значень багаторазових вимірів інтенсивностей  $I$  ліній ГАН та відповідно значень  $An$ . Тому надалі будемо розуміти, що інтенсивності  $I_c$ , активності  $A_c$  ( $A_c = An \cdot K$ ) та питомі активності  $An_c$  – це їх середньоарифметичні значення. Вкажемо, що похибка багаторазових вимірів становила 1-10%.

Значення питомих активностей  $An_c$  можна розглядати як функції термічного впливу, напр., як функції температурної дози  $D$ .

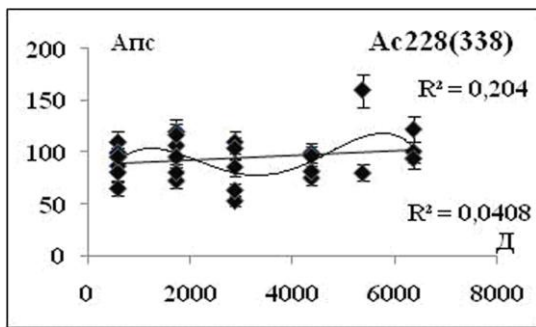


Рис. 1. Регресійні залежності масиву значень  $A_{pc} = f(D)$  для  $Ac228$ .

На рис. 1 наведено масив всіх значень  $A_{pc}$  для  $Ac228$  (енергія гамма-квантів: 238 KeV) для технологій O3, O10, C3, C10, як функція значень дози  $D$ , а також їх можливі регресійні тренди [2] – пряма (нижнє значення коефіцієнта детермінації  $R^2 = 0,0408$ ) та поліном 5 степені (верхнє значення коефіцієнта детермінації  $R^2 = 0,204$ ). Обидві регресії – незадовільні (для інших ГАН – ситуація аналогічна). Причина зрозуміла – велика дисперсія значень, обумовлена включенням у розгляд значень з різних технологій та значень повторних вимірів.

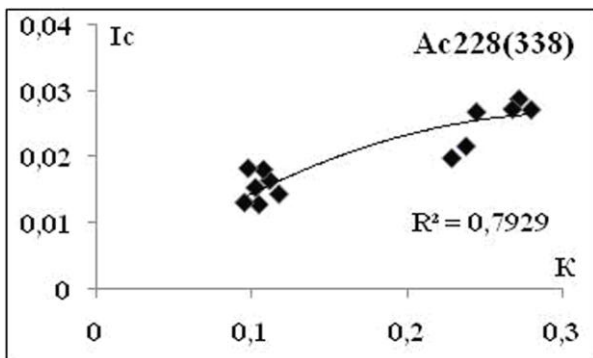


Рис. 2. Регресійні залежності масиву значень  $I_c = f(K)$  для  $Ac228$ .

На рис. 2 наведені значення усереднених інтенсивностей  $I_c$  як функцій маси зразка  $K$ ; на рис. 3 – значення усереднених активностей  $A_c$  як функцій маси зразка  $K$ ; на рис. 4 – значення усереднених питомих активностей  $A_{pc}$  як функцій маси зразка  $K$ .

Значення коефіцієнтів детермінації  $R^2$ , характеризують якість регресійної (кореляційної) апроксимації експериментальних точок – залежності між двома величинами, що описується вибраними нами трендами [2]. Чим більше значення  $R^2$ , тим

кращий вибір. Якщо значення  $R^2 = 0$ , тоді це означає відсутність кореляційних зв'язків між двома величинами.

Видно, що регресійна залежність значень інтенсивностей  $I_c$  задовільно описується поліномом 2 ступеня, що проходить через точку 0 (якщо  $K = 0$ , тоді і інтенсивність  $I = 0$ ). Регресійна залежність значень активностей  $A_c$  (для розрахунку яких використовується  $TB$  – метрологічний коефіцієнт для цієї лінії, що враховує поправку на самопоглинання гамма-квантів речовиною зразка) задовільно описується прямою, що проходить через точку 0 (якщо  $K=0$ , тоді і активність  $A = 0$ ).

Регресійна залежність значень питомих активностей  $A_{pc}$  задовільно описується горизонтальною прямою (питома активність  $A_{pc}$  не повинна залежати від значень маси зразка  $K$ ).

Вкажемо, що такі залежності можна привести і для інших ГАН такий розгляд є необхідним етапом аналізу даних.

Залежності, наведені на рис. 1-4, показують певною мірою «масштаб» нашої проблеми – нам потрібно розглянути структуру скупчення точок, котру в інших випадках розглядають як скупчення експериментальних точок, розкиданих похибками. В нашому випадку похибки теж неминучі, однак ми вказали, що зараз причина розкиду точок – систематична.

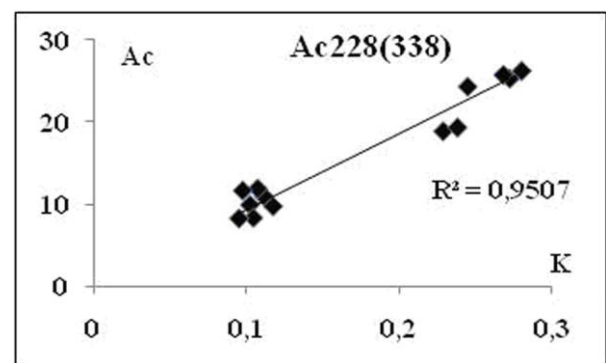


Рис. 3. Регресійні залежності масиву значень  $A_c = f(K)$  для  $Ac228$ .

З методичної точки залежності, наведені на рис. 1, об'єктивні, бо ми розглядаємо всі точки безпосередньо, однак вони займають багато місця. Щоб стиснути інформацію на цьому етапі було

здійснено ще одне усереднення: знайдено середні значення множини повторних вимірів, позначивши їх відповідно  $I_{cc}$ ,  $A_{cc}$ ,  $An_{cc}$  і графічно систематизовано за технологіями.

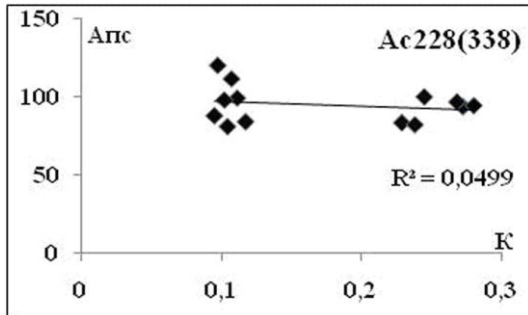


Рис. 4. Регресійні залежності масиву значень  $Anс = f(K)$  для Ac228.

Результати такої систематизації за технологіями O3 (трикутники), O10 (ромби), C3 (кружки), C10 (квадрати) наведені на рис. 5-16 для регресійних залежностей подвійно усереднених інтенсивностей  $I_{cc}$ , активностей  $A_{cc}$ , питомих активностей  $An_{cc}$  – як функцій дози  $D$ . Всі регресійні залежності (тренди) – поліноми 2 ступеня. Всі значення  $R^2 = 1$ . Назва рисунків (діаграм EXCEL) – назва ГАН (енергія гамма-квантів, KeV).

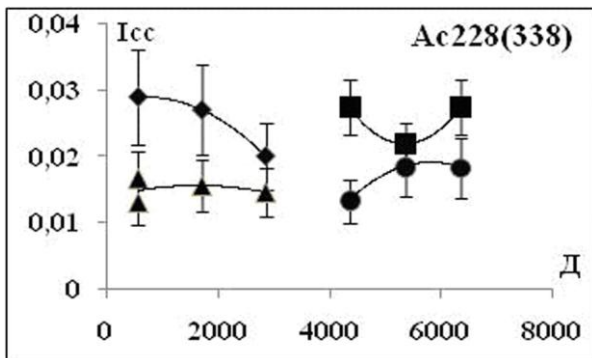


Рис. 5. Систематизовані регресійні залежності значень  $I_{cc} = f(D)$  для Ac228.

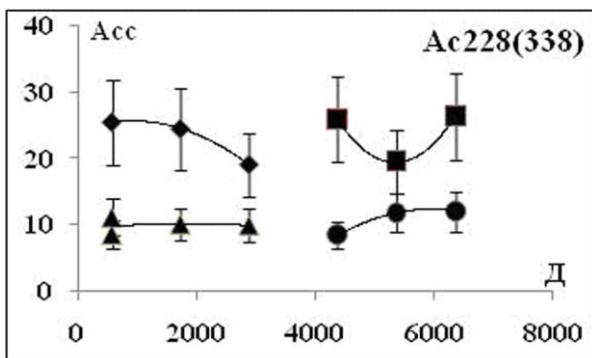


Рис. 6. Систематизовані регресійні залежності значень  $A_{cc} = f(D)$  для Ac228.

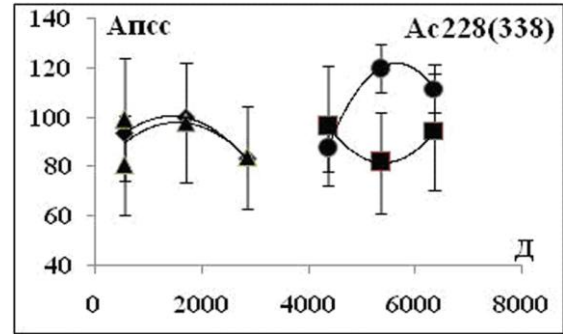


Рис. 7. Систематизовані регресійні залежності значень  $An_{cc} = f(D)$  для Ac228.

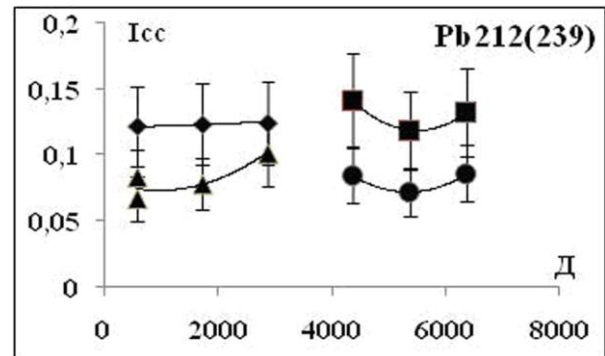


Рис. 8. Систематизовані регресійні залежності значень  $I_{cc} = f(D)$  для Pb212.

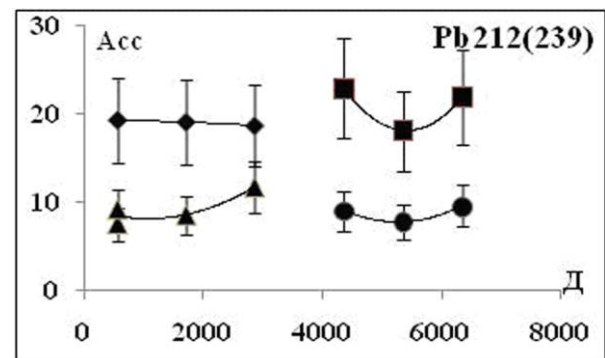


Рис. 9. Систематизовані регресійні залежності значень  $A_{cc} = f(D)$  для Pb212.

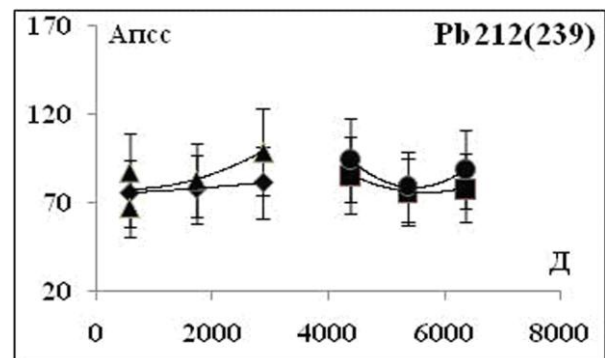


Рис. 10. Систематизовані регресійні залежності значень  $An_{cc} = f(D)$  для Pb212.

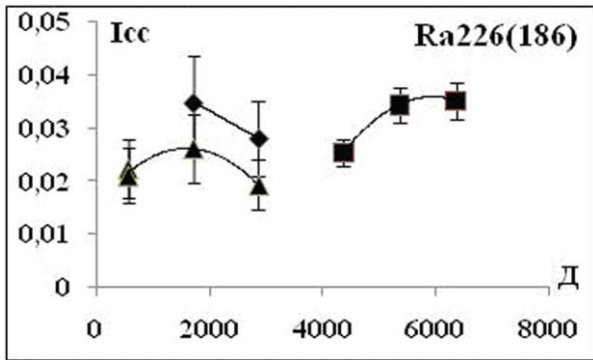


Рис. 11. Систематизовані регресійні залежності значень  $I_{cc} = f(D)$  для Ra226.

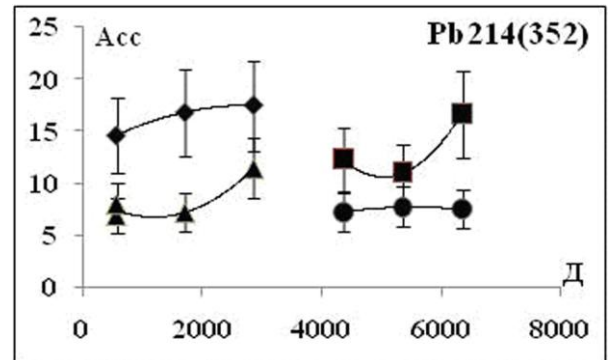


Рис. 15. Систематизовані регресійні залежності значень  $A_{cc} = f(D)$  для Pb214.

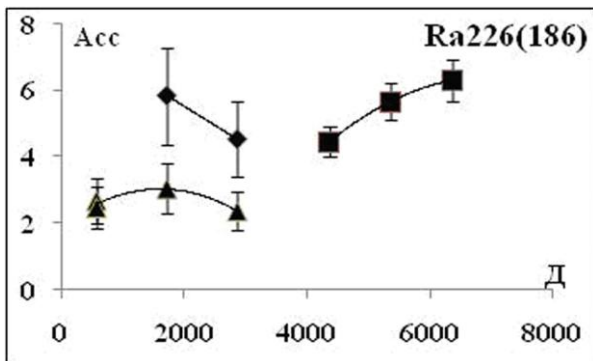


Рис. 12. Систематизовані регресійні залежності значень  $A_{cc} = f(D)$  для Ra226.

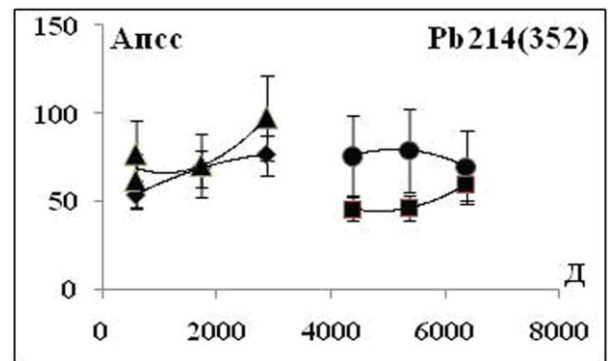


Рис. 16. Систематизовані регресійні залежності значень  $A_{ncc} = f(D)$  для Pb214.

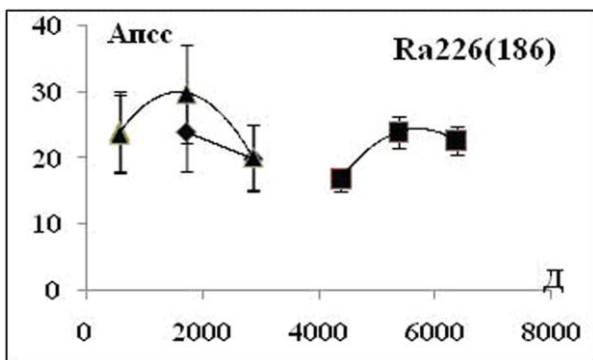


Рис. 13. Систематизовані регресійні залежності значень  $A_{ncc} = f(D)$  для Ra226.

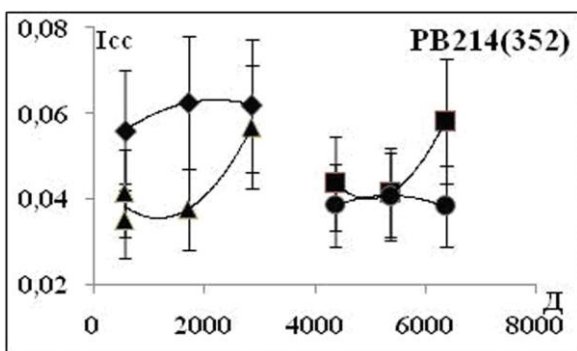


Рис. 14. Систематизовані регресійні залежності значень  $I_{cc} = f(D)$  для Pb214.

Зауважимо, що тут значення величини «стандартне відхилення/середнє значення», яке нами раніше використовувалося як оцінка похибки, а зараз – як відносне стандартне відхилення, сягає в деяких випадках  $>40\%$ , позаяк ми усереднюємо дані вимірів різних днів (різних тривалостей охолодження  $T_D$ ). Зробимо порівняльний аналіз даних, наведених на рис. 5-16. Вкажемо наступне. Видно, що технології ОЗ, О10, СЗ, С10, які на початку можна було розглядати як гіпотетично різні, відрізняються і експериментально розпізнаються.

В межах однієї технології значення питомих інтенсивностей  $I_{cc}$ , активностей  $A_{cc}$  та питомих активностей  $A_{ncc}$  змінюються. Кожен із ГАН, в залежності від технології, має свою власну динаміку регресійних залежностей від температурної дози  $D$ . Зміна значень  $I_{cc}$ ,  $A_{cc}$ ,  $A_{ncc}$  ГАН, пов'язаних між собою виразом (1), може означати подальше порушення РАР, якщо ГАН (точніше – іони атомів

відповідних хімічних елементів) в змозі покинути зразок. Однак ми спостерігаємо як зменшення значень  $I_{cc}$ ,  $A_{cc}$ ,  $An_{cc}$  (що можна розуміти як втрату зразком певної кількості вмісту ГАН), так і зростання цих значень.

### Зростання значень інтенсивності $I_{cc}$

Масу  $K$  зразка можна розглядати як суму маси  $K_0$  абсолютно сухої глини і маси  $\Delta K$ , що втрачається зразком:  $K = K_0 + \Delta K$ . Вважаємо також, що саме вода є найбільш доступним та ймовірним транспортом (носієм) ГАН, які звільнились внаслідок ефектів ядер віддачі та Сціларда-Чалмерса та можливо чогось іншого. (Це не виключає існування інших способів втрати ГАН зразком). Тому маса зразка  $K$  є складною функцією дози  $D$ ; це нами експериментально встановлено.

Інтенсивність  $I_{cc}$ , з одного боку, пропорційна кількості ядер ГАН і тому пропорційна масі  $K_0$  зразка; з іншого боку, зміна  $\Delta I$  її значень пропорційна  $K_0$ , а також масі  $\Delta K$ . Ці пропорційні зв'язки між значеннями інтенсивності  $I_{cc}$  та значеннями  $K_0$  і  $\Delta K$  – різні. При термічній обробці можна передбачити, що швидкість втрат більш легких компонент, зокрема молекул води, може бути суттєвішою, ніж швидкість втрат важких нуклідів (з рядів Торію та Урану).

Як пояснити зменшення  $I_{cc}$  (із зростанням дози  $D$ ): втрачається маса  $\Delta K$  зразка; позаяк в цій масі  $\Delta K$  є ГАН, це і призводить до зменшення  $I_{cc}$ , в якому є ГАН; втрати ГАН здійснюється іншими способами, що не враховуються в значеннях  $\Delta K$ .

Як пояснити зростання значень інтенсивності  $I_{cc}$  ГАН (зі зростанням дози  $D$ ) в одному зразку: позаяк  $An_{cc}$  є функцією інтенсивності  $I_{cc}$  та маси  $K$  (див. (1)), тому в нашому скупченні точок значення  $An_{cc}$  залежать від маси  $K$ .

Зрозуміло, що зростання значень  $An_{cc}$  зі зростанням дози  $D$  як відновлення стартового значення  $An_{cc}$  – її значення в абсолютно сухій масі  $K_0$  зразка. Можливо також, що ядра ГАН при високих значеннях дози  $D$  фіксуються в зразку в процесі швидкого отвердіння маси глини під час термічної обробки.

Видно, що вказані залежності  $An_{cc}$ ,  $A_{cc}$  та  $I_{cc}$  взаємно доповнюють одна одну. Тому для аналізу з врахуванням ролі маси необхідно одночасно розглядати залежності  $An_{cc} = f(D)$ ;  $A_{cc} = f(D)$ ;  $I_{cc} = f(D)$ .

### Висновки

Встановлено залежність динаміки вмісту ГАН від технології отримання кераміки. В нашому випадку виділяються чотири різні технології (дві використані товщини  $d$  зразка та два здійснені способи термічного впливу), які описуються різними регресійними трендами EXCEL. Ці технології змінюють вміст ГАН в межах  $\leq 25\%$ .

Якщо зазначити, що ця величина  $25\%$  типова для похибок вимірів природної гамма-активності, можна вважати, що розроблювана нами гамма-спектрометрична методика визначення НРАР є цілком працездатною для вирішення проблем, де треба працювати в межах  $\leq 25\%$ .

### СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Гусев Н.С., Дмитриев П.П. Радиоактивные цепочки. – М.: Атомиздат, 1978. – 88 с.
2. Поп О.М., Стець М.В. Статистичні характеристики термічного впливу на вміст нуклідів рядів Торію 232, Урану 238 та К 40 в процесах отримання кераміки // Науковий вісник УжНУ. Серія Хімія. – 2010. – Вип. 24. – С. 197 – 203.

Стаття надійшла до редакції 30.05.2011

O.M. Pop<sup>1</sup>, M.V. Stets<sup>1</sup>, V.T. Maslyuk<sup>1</sup>, V.M. Buzash<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institute of Electron Physics, Ukr. Nat. Acad. Sci., Uzhhorod

<sup>2</sup>Uzhhorod National University, Uzhhorod

## REGRESSIVE DEPENDENCES "GAMMA-ACTIVE NUCLIDE CONTENT VS TEMPERATURE DOSE" IN THE CERAMIC PRODUCTION TECHNOLOGIES

The regressive dependences "GAN content= $f$ (temperature dose·D)" for gamma-active nuclides (GAN) of the Th232, U238 and K40 series determined by gamma-spectrometry are analyzed. The analysis of the obtained dependences allowed the dependence of the GAN content dynamics on the ceramic production technology to be found. In our case, 4 different technologies were applied being described by different empirical dependences (regressive trends EXCEL). The above technologies vary the GAN content within the  $\leq 25\%$  range. These studies may be considered a realization of the direct problem of thermal influence on GAN content in the ceramic production technology.

**Key words:** nuclear gamma-ray spectrometry, ceramics, regression dependence, the direct problem.

О.М. Поп<sup>1</sup>, М.В. Стець<sup>1</sup>, В.Т. Маслюк<sup>1</sup>, В.М. Бузаш<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт электронной физики НАН Украины, ул. Университетская, 21

88017, Ужгород, Украина

<sup>2</sup>Ужгородский национальный университет, Ужгород, Украина

## РЕГРЕССИОННЫЕ ЗАВИСИМОСТИ «СОДЕРЖИМОЕ ГАММА-AКТИВНОГО НУКЛИДА – ТЕМПЕРАТУРНАЯ ДОЗА» В ТЕХНОЛОГИЯХ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИКИ

Рассматриваются регрессионные зависимости «содержимое ГАН =  $f$  (температурная доза D)» для гамма-активных нуклидов (ГАН) рядов Th232, U238 и K40, определенные гамма-спектрометрически. Анализ полученных зависимостей позволил установить зависимость динамики содержания ГАН от технологии получения керамики. В нашем случае выделяются 4 различные технологии, которые описываются различными эмпирическими зависимостями (регрессионными трендами EXCEL). Эти технологии изменяют содержимое ГАН в пределах  $\leq 25\%$ . Исследование можно рассматривать как реализацию прямой задачи – термического влияния на содержание ГАН в технологии получения керамики.

**Ключевые слова:** ядерная гамма-спектрометрия, керамика, регрессионные зависимости, прямые задачи.