

MAE 80

BR 24 11 21



ANÁLISE DE ESPECTROS GAMA COM CALCULADORA PROGRAMÁVEL

Héctor C. Roeca

CONSELHO DELIBERATIVO

MEMBROS

Klaus Reinach – Presidente
Roberto D'Utra Vaz
Helcio Modesto da Costa
Ivano Humbert Marchesi
Admar Cervellini

PARTICIPANTES

Regina Elisabete Azevedo Baretta
Flávio Gori

SUPERINTENDENTE

Rômulo Ribeiro Pieroni

PUBLICAÇÃO IEA 514
IEA - Pub - 514

JULHO/1978

ANÁLISE DE ESPECTROS GAMA COM CALCULADORA PROGRAMÁVEL

Héctor C. Rocca

**CENTRO DE APLICAÇÃO DE RADIOISÓTOPOS E RADIAÇÕES NA
ENGENHARIA E NA INDÚSTRIA
CARREI - ADUAFG 024**

**INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
SÃO PAULO - BRASIL**

Série PUBLICAÇÃO IEA

INIS categories and descriptors

E41

Gamma spectra

Peaks

Li-Drifted Ge detectors

HP computers

Spectra unfolding

Activation analysis

Nota: A redação, ortografia e conceitos são de responsabilidade dos autores.

ANÁLISE DE ESPECTROS GAMA COM CALCULADORA PROGRAMÁVEL

Héctor C. Rocca

RESUMO

Descreve-se a adaptação e prova de três programas para a análise de espectros gama, particularmente úteis no domínio da análise por ativação neutrônica.

O equipamento utilizado é uma calculadora programável Hewlett-Packard, modelo 9810-A, que conta com leitora de fita perfurada, memória adicional em fita magnética e "plotter", sendo a capacidade do sistema de 111 registros numéricos e 2036 passos de programa.

O primeiro dos programas permite detectar automaticamente fotopicos em espectros de até 4096 canais, obtidos com detectores de Ge (Li), gerando a linha da radiação de fundo correspondente. Calculam-se as áreas e seus desvios padrões, e o espectro e o fundo podem graficar-se.

1 - INTRODUÇÃO

A medição de amostras gama-ativas, com detectores de Ge(Li) de boa resolução e multi-canais de 2000-4000 canais, permite obter informação sobre a presença simultânea de vários nuclídeos em um mesmo espectro.

Este fato é de grande importância em análise por ativação, pois permite efetuar análises complexas e não destrutivas, evitando-se, desta forma, as separações químicas que exigem excessivo tempo e pessoal.

Porém, é necessário contar, para isso, com um método eficiente de análise de dados.

Com efeito, o volume de dados que é preciso manejar quando se trabalha com amostras complexas (minerais, tecidos, etc) é tal que o processamento manual torna-se rapidamente fator limitativo da capacidade do laboratório.

A análise por computador resulta, assim, na solução indicada para este problema. Existe um número considerável de programas descritos na literatura, como por exemplo, os das referências^(1 a 4).

Uma solução conveniente para laboratórios que não processem uma quantidade excessivamente grande de amostras por dia, é a utilização de uma calculadora programável. Pela simplicidade de sua operação, esta pode depender do mesmo grupo que realize as medições e, por conseguinte, tem a vantagem adicional de fornecer respostas rápidas e uma utilização flexível conforme as necessidades do momento.

Neste artigo, o primeiro dos programas é uma adaptação de um trabalho anterior do autor⁽¹⁰⁾, às características do equipamento de medição existente no CARREI. A referência mencionada contém a descrição das provas efetuadas para verificar a sua eficácia.

O segundo programa é uma simplificação do primeiro que permite trabalhar sem memória adicional em fita magnética e sem "plotter", mas com setores reduzidos do espectro. Tem utilidade em espectros simples com fotopicos separados uns dos outros, diminuindo-se muito, neste caso, o tempo de operação.

O terceiro programa é de aplicação em análise por ativação e consiste na obtenção de valores de concentração de um determinado elemento, por comparação da área do fotopico que interessa com a de um padrão medido nas mesmas condições.

A utilização dos dois primeiros programas estende-se, também, à análise de espectros de raios X obtidos com detectores de Si(Li) e podem, portanto, aplicar-se em fluorescência de raios X.

Teve-se especial cuidado em simplificar ao máximo as operações de programação, para facilitar o uso da calculadora a pessoal inexperiente em seu manejo. Toda a informação proveniente do multicanal é introduzida por meio de fita perfurada.

2 – DESCRIÇÃO DOS PROGRAMAS

2.1 – Programa 1

É capaz de analisar até 4096 dados. Divide-se em três subprogramas automaticamente encadeados: a) calibração, b) alisado e obtenção do fundo e c) análise.

- a) Na parte de calibração (que pode omitir-se se já foi calculada anteriormente) entram-se na calculadora, somente os fotopicos dos padrões a serem utilizados e, em seguida, as energias na ordem correspondente. O diagrama de fluxo pode ver-se na Figura 1.

Os dados de cada fotopico são ajustados a uma gaussiana e com os parâmetros dessa curva determina-se sua localização.

A energia correspondente a um fotopico pode exprimir-se pela equação:

$$E = A + Bx + Cx^2 + Dx^3 \quad (7)$$

onde x representa a localização ou "centroide" da gaussiana.

Para um número determinado de picos de calibração, tem-se um sistema redundante que pode ser resolvido mediante as expressões:

$$\Sigma E = nA + B \Sigma x + C \Sigma x^2 + D \Sigma x^3$$

$$\Sigma Ex = A \Sigma x + B \Sigma x^2 + C \Sigma x^3 + D \Sigma x^4$$

$$\Sigma Ex^2 = A \Sigma x^2 + B \Sigma x^3 + C \Sigma x^4 + D \Sigma x^5$$

$$\Sigma Ex^3 = A \Sigma x^3 + B \Sigma x^4 + C \Sigma x^5 + D \Sigma x^6$$

obtendo-se os coeficientes A, B, C e D ajustados por mínimos quadrados. "n" é o número de picos utilizados.

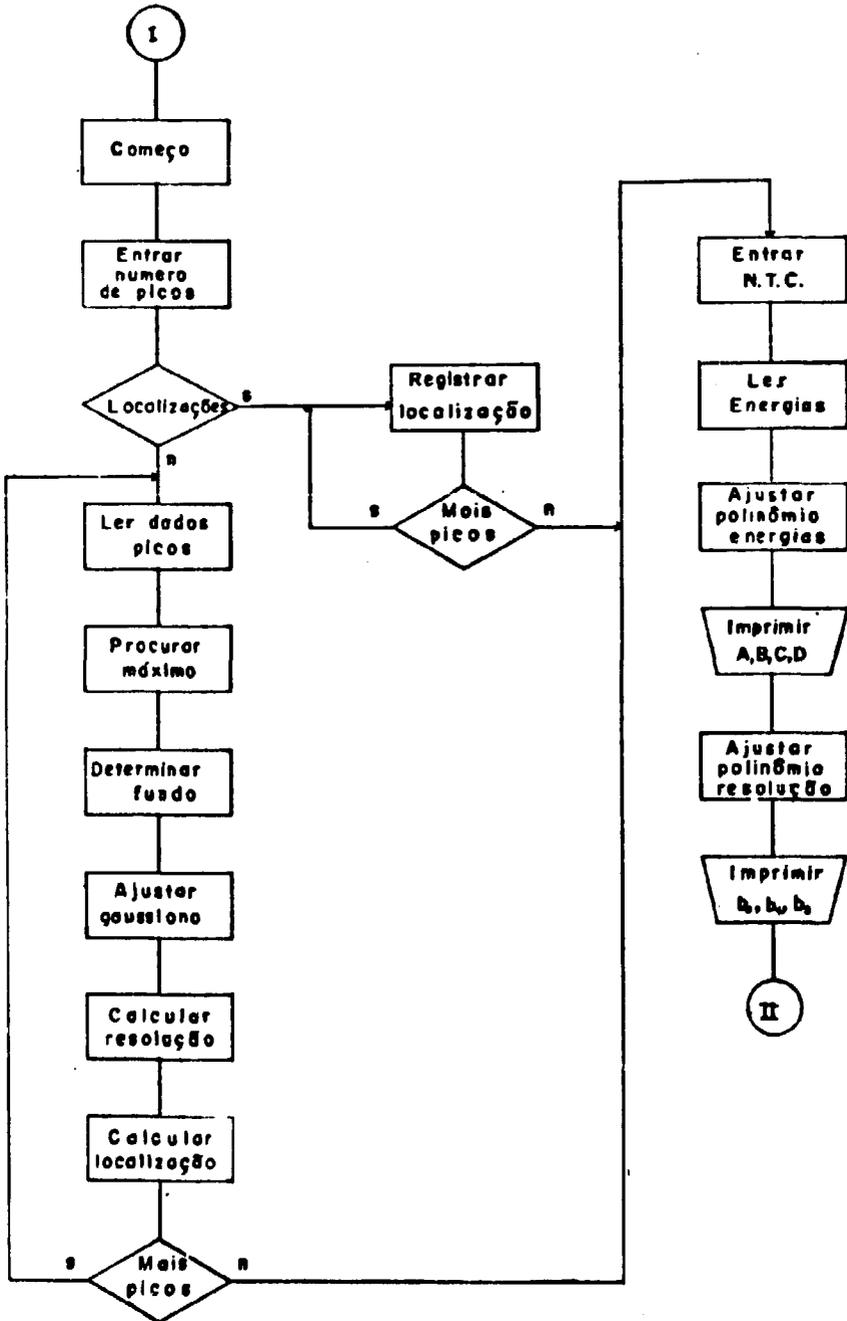


Figura 1 - Fluxograma do Subprograma 1

Para diminuir os erros no cálculo dos parâmetros da equação(7), assume-se como zero das abscissas o canal central do espectro. Desta maneira consegue-se a mesma exatidão para fotopicos de baixa ou alta energia e para espectros medidos em 4096 ou 512 canais.

Também ajusta-se um segundo sistema que determina a resolução de um pico em função da sua posição, de acordo com a fórmula:

$$R = b_0 + b_1 x + b_2 x^2 \quad (5)$$

O número máximo de picos de calibração que podem usar-se é de 20.

b) A Figura 2 mostra o diagrama de fluxo deste subprograma.

Os espectros a analisar são alisados para reduzir ao mínimo as variações estatísticas dos dados de medição. O procedimento utilizado para isto está baseado no trabalho de Savitzky e Golay⁽¹²⁾. Este método permite ajustar por mínimos quadrados um polinômio de terceiro grau a um grupo de $2n + 1$ contagens consecutivos, e aplicar os parâmetros obtidos ao elemento $n + 1$. Tem-se, deste modo, um novo valor que substitui ao original no canal $n + 1$. O método avança canal por canal deixando modificado o canal 1 e tomando o $2n + 3$, para repetir o processo por meio de uma função de convolução.

Como o alisado pode realizar-se tomando distinto número de canais para ajustar o polinômio, e considerando que um número de canais menor que o compreendido pela largura de um pico à metade de sua altura resulta um alisado deficiente⁽¹⁵⁾, empregam-se distintas funções num mesmo espectro.

O programa decide qual a função a ser utilizada, calculando R mediante os parâmetros obtidos no subprograma I e sendo x o número de canal que aparece, (com uma frequência que varia de um multicanal para outro) entre os dados de atividade.

Se a resolução calculada é menor que seis canais, utiliza-se a função que toma cinco canais para fazer o alisado:

$$(-3 C_{i-2} + 12 C_{i-1} + 17 C_i + 12 C_{i+1} - 3 C_{i+2}) / 35 \quad (11)$$

se é menor que oito, utiliza-se a que usa sete:

$$(-2 C_{i-3} + 3 C_{i-2} + 6 C_{i-1} + 7 C_i + 6 C_{i+1} + 3 C_{i+2} - 2 C_{i+3}) / 21 \quad (13)$$

e se é menor que oito, a que emprega nove canais:

$$(-21 C_{i-4} + 14 C_{i-3} + 39 C_{i-2} + 64 C_{i-1} + 59 C_i + 54 C_{i+1} + 39 C_{i+2} + 14 C_{i+3} - 21 C_{i+4}) / 231 \quad (6)$$

Sendo que o controle realiza-se cada vez que na fita perfurada aparece um número do canal, o

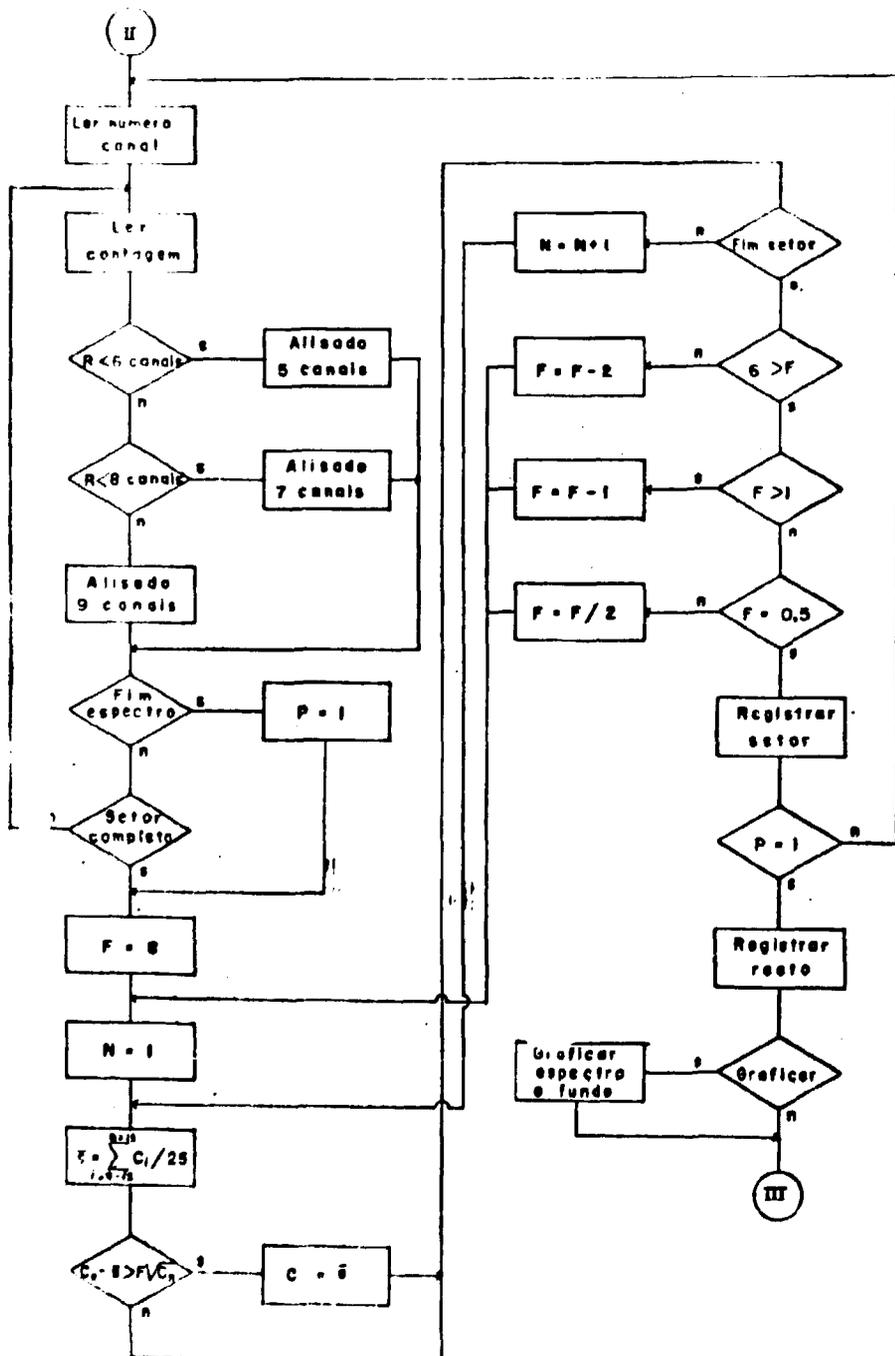


Figura 2 -- Fluxograma do Subprograma 2

o programa detecta em que momento deve trocar de função, logrando-se continuidade mediante uma "sub-routine" de transição.

Para poder conhecer num ponto de um espectro qual é a percentagem da contagem que corresponde ao fotopico em estudo, é necessário determinar a contribuição do fundo nessa energia.

A determinação do fundo é o processo que apresenta maiores dificuldades em qualquer espécie de programa. Neste caso o problema foi resolvido segundo o trabalho de Ralson e Wilcox⁽⁹⁾, também empregado por Travesí, Adraia e Palomares⁽¹⁴⁾. Consiste em fazer uma média das contagens sobre 25 canais, depois determinar a diferença entre este resultado e o conteúdo do canal central dos tomados, e comparar o resto com o erro estatístico desse mesmo canal, multiplicado por um fator F. Se a diferença for maior que F vezes o erro, a contagem do canal é substituída pelo valor da média, i. e.:

$$C_f = \sum_{i=-12}^{12} C_i / 25, \quad \text{se } (C_i - C_f) > F \sqrt{C_f} \text{ então } C_i = C_f$$

O processo repete-se para todos os canais e, diminuindo-se F, reitera-se o procedimento.

Uma limitação inerente ao método é sua incapacidade para definir fundos corretos quando existem dois picos consecutivos de altas energias separados por um vale elevado, por abranger, nesse caso, um número de canais maior que a resolução nessa região. A mesma situação, mas na zona de baixas energias, é bem resolvida pois o número de canais envolvidos é compatível com o procedimento.

As contagens e o fundo de cada canal são estocados na gravadora de fita magnética até sua posterior utilização.

- c) Depois que todos os dados da fita perfurada tem sido alisados e o fundo gerado, o programa procura e passa à calculadora o primeiro dos setores previamente estocados. O fluxograma mostra-se na Figura 3.

Realiza-se então, uma comparação das contagens para achar o máximo relativo (C_m). Uma vez localizado, controla-se que três canais consecutivos a cada lado do máximo cumpram com os seguintes critérios de aceitação: 1) ser maiores que o fundo correspondente

$$C_i > C_f$$

e 2) ser menores que o canal adjacente mais perto ao máximo aumentado na metade de seu erro:

$$C_m \pm (n+1) < (C_{m \pm n} + 0,5 \sqrt{C_{m \pm n}}) ; n = 0, 1, 2, \dots$$

Os grupos de dados que, sendo maiores que o fundo não cumpram com o segundo dos critérios, são eliminados, reduzindo-se suas atividades ao nível do fundo.

Com as contagens que satisfazem ambos os requisitos ajusta-se uma "gaussiana". A partir da função de Gauss:

$$Y = Y_0 e^{-(x-\bar{x})^2 / 2\sigma^2} \quad \text{atinge-se}$$

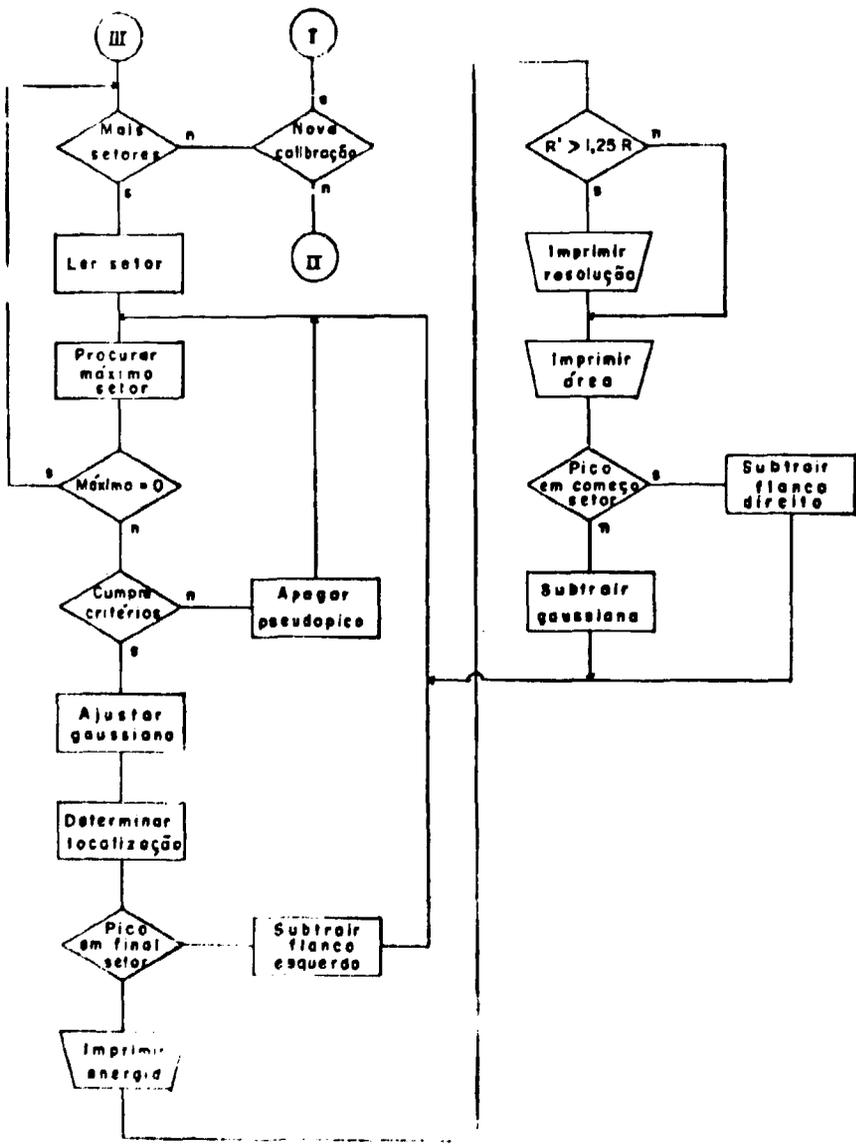


Figura 3 - Fluxograma do Subprograma 3

8

$$Y = Y_0 e^{c(x-\hat{x})^2}$$

$$\ln Y = \ln Y_0 + c x^2 - 2c \hat{x} x + c \hat{x}^2$$

$$\ln Y = c x^2 + b x + a$$

onde

$$\sigma = \sqrt{-1/2c} \quad \text{e} \quad \hat{x} = -b/2c$$

sendo

$$c = -1/2\sigma^2 \quad ; \quad b = -2c\hat{x} \quad , \quad a = \ln Y_0 + c\hat{x}^2$$

destes parâmetros \hat{x} é o "centroide" do pico que emprega-se para o cálculo da energia correspondente mediante a equação(7).

Também calcula-se a resolução deste pico relacionada com σ segundo:

$$R = 2,3548 \sigma$$

e compara-se com a resolução teórica proveniente da aplicação da equação(5).

Com os dados não ajustados calcula-se a área do fotopico pelo método de Wasson:

$$N = \sum C_i - (b_n + b_{-n}) (n + 1/2) \quad (2)$$

$$\sigma_n = \sqrt{\sum C_i + (b_n + b_{-n}) (n + 1/2)^2} \quad (1)$$

que em provas preliminares, e de acordo à referência⁽³⁾, mostrou-se mais reproduzível em condições variáveis de medição, que o método da área total ou o de Coveil.

Depois que estes resultados são impressos, subtrai-se a "gaussiana" das contagens que estão sendo analisadas, e o processo reitera-se.

Quando no setor em análise não existem mais grupos de dados que cumpram com os requisitos impostos, realiza-se uma transladação dos últimos vinte dados, que passam a ser os primeiros do setor seguinte.

Para que dois picos que têm pontos comuns possam decompor-se corretamente é necessário que a diferença de canais entre os máximos seja igual o maior que a largura à metade da altura de um fotopico nessa região, isto é, que hajam, como mínimo, tantos canais como os utilizados pela função de alisado já que se o número fosse menor, o programa teria a tendência de convertê-los num pico só.

Ante uma pergunta do programa, pode optar-se por fazer o gráfico do espectro alisado, juntamente com o fundo gerado, em escala semilogarítmica.

2.2 – Programa 2

Divide-se em dois subprogramas: o primeiro refere-se à calibração e é totalmente análogo ao subprograma correspondente do programa 1. A diferença estabelece-se no segundo subprograma; neste caso o alisado faz-se unicamente com cinco valores, e o fundo gerado é linear.

O máximo número de canais que podem introduzir-se simultaneamente é de 74; utilizam-se os três primeiros e os três últimos para gerar um fundo retilíneo.

A busca de picos, o cálculo das energias e das áreas e a decomposição de fotopicos compostos, realizam-se do mesmo modo que no programa precedente.

O número de grupos de canais que podem entrar-se em forma consecutiva é ilimitado, mas deve ter-se cuidado especial na seleção dos extremos de cada um deles, já que tais extremos determinam o fundo nessa região do espectro.

A utilização do programa pode apreciar-se quando um espectro tem um número pequeno de picos ou só interessa uma parte dele. O inconveniente de ter que prestar atenção à escolha dos limites acha-se compensado pela diminuição do tempo de análise, sem perda importante de exatidão e segurança.

2.3 – Programa 3

O uso de leitora de fita perfurada permite introduzir rapidamente os dados necessários para calcular as áreas dos fotopicos, a relação de atividades e a correção por decaimento do nuclídeo que interessa, durante o tempo decorrido entre a medição do padrão e da amostra.

A calculadora lê primeiramente as contagens por canal para o padrão de comparação. Logo os dados são alisados pelo método explicado no programa 1, utilizando-se a equação (11); em seguida procura-se o máximo e determina-se a área e o seu erro pela função de Wasson (eqs. (2) e (1)).

O número de canais a cada lado do máximo, utilizado para o cálculo das áreas, é escolhido previamente na imagem do espectro da amostra que aparece no multicanal. Maior seja este número, menor será o erro estatístico da concentração, sempre que não abranja contagens de outro fotopico.

Introduzem-se, depois, o tempo de medição do padrão, a meia-vida do nuclídeo que está sendo analisado, a hora do início da medição e a quantidade irradiada.

O procedimento reitera-se para a amostra; informa-se a hora de começo da medição e a massa total de amostra para que o programa possa fazer as correções necessárias e obter, finalmente, a concentração do elemento analisado, em ppm.

3 – CONCLUSÕES

A utilização em forma rotineira destes três programas permite incrementar a capacidade de trabalho do laboratório ao reduzir substancialmente o tempo de análise.

Além disso, a invariabilidade dos critérios empregados redundou em uma maior precisão e reprodutibilidade das medições efetuadas.

A simplicidade do funcionamento e o automatismo das decisões a serem tomadas, admitem que estes programas sejam operados por pessoal sem treinamento especial no tema.

ABSTRACT

Three programs for the analysis of gamma spectra, specially useful for neutron activation analysis, were adapted and tested.

The equipment used is a Hewlett-Packard, model 9810-A desk-computer, supplied with punched tape reader, additional memory in magnetic tape and plotter, being the system capacity 111 numerical registers and 2036 programme steps.

The first programme allows automatic photopeak detection in spectra up to 4096 channels, obtained with Ge(Li) detectors, generating the corresponding background radiation line.

The areas and their standard deviations are calculated and the spectrum and background can be plotted.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ACHTERBERG, E.; IGLESIAS, F. C.; JECH, A. E.; MORAGUES, J. A.; PÉREZ, M.; ROSSI, J. J.; SCHEUER, W.; SUÁREZ, J. F. Automatic analysis of gamma-ray spectra on small computers. *IEEE Trans. nucl. Sci.*, NS-19(5):3-9, Oct. 1972.
2. ADAMS, F. & DAMS, R. Computer-assisted qualitative analysis of gamma-ray spectra. *J. radioanalyt. Chem.*, 7(2):329-40, 1971.
3. BAEDECKER, P. A. Digital methods of photopeak integration in activation analysis. *Analyt. Chem.*, 43(3):405-10, Mar. 1971.
4. FELAWKA, L. T.; MOLNAR, J. G.; CHEN, J. D.; BOASE, D. G. *GAMAN - a computer program for the qualitative evaluation of Ge(Li) gamma-ray spectra*. Pinawa, Atomic Energy of Canada Limited, Whiteshell Nuclear Research Establishment, 1973. (AECL-4217).
5. HELMER, R. G.; HEATH, R. L.; PUTNAM, M.; GIPSON, D. H. Photopeak analysis program for photon energy and intensity determinations: Ge(Li) and NaI(Tl) spectrometers. *Nucl. Instrum. Meth.*, 57:46-57, 1967.
6. JUNOD, E. Traitement par ordinateur de spectres gamma mesurés par detecteurs semi-conducteurs. *Nucl. Instrum. Meth.*, 105:13-22, 1972.
7. MARISCOTTI, M. A. A method for automatic identification of peaks in the presence of background and its application to spectrum analysis. *Nucl. Instrum. Meth.*, 50:309-20, 1967.
8. OP DE BEECK, J. P. A program for complete quantitative neutron activation analysis using Ge(Ti) detector gamma spectrometry and a small computer. *J. radioanalyt. Chem.*, 11(2):283-303, 1972.
9. RALSTON, H. R. & WILCOX, G. E. A computer method of peak area determinations from Ge(Li) gamma spectra. In: DeVOE, J. R., ed. *Modern trends in activation analysis: proceedings of the 1968 International conference held at the National Bureau of Standards Gaithersburg, Mar., October 7-11, 1968*, v.2. Washington, D. C., U. S. Printing Office, 1969. p.1238-45. (NBS special publication, 312).

10. ROCCA, H. C. *Análisis automático de espectros gamma con calculadoras de mesa*. Buenos Aires, Comision Nacional de Energia Atomica, 1976. (CNEA-425).
11. ROUTTI, J. T. & PRUSSIN, S. G. Photopeak method for the computer analysis of gamma-ray spectra from semiconductor detectors. *Nucl. Instrum. Meth.*, 72:125-42, 1969.
12. SAVITZKY, A. & GOLAY, M. J. E. Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures. *Analyt. Chem.*, 36(8):1627-39, Jul. 1964.
13. SLAVIC, I. A. & BINGULAC, S. P. A simple method for full automatic gamma-ray spectra analysis. *Nucl. Instrum. Meth.*, 84:261-8, 1970.
14. TRAVESI, A.; ADRADA, J. & PALOMARES, J. Un programa en Fortran para el calculo automatico de los espectros gamma de detectores Ge-Li con una computadora electronica pequena. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna. *Nuclear activation techniques in the life sciences 1972: proceedings of a symposium on... held in Bled, Yugoslavia, 10-14 April 1972*. Vienna, 1972. p.89-109. (Proceedings series).
15. YULE, H. P. Mathematical smoothing of gamma-ray spectra. *Nucl. Instrum. Meth.*, 54:61-5, 1967



INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
Caixa Postal, 11049 - Pinheiros
CEP 05508
01000 - São Paulo - SP

Telefone: 211-8011
Endereço Telegráfico - IEATOMICA
Telex - 011-23592 IENA BR