

Instytut Fizyki i Techniki Jądrowej AGH
Institute of Nuclear Physics and Techniques
Институт Ядерной Физики и Техники

AGH
IB

Raport INT 51/1

**RADIOMETRYCZNA METODA
OZNACZANIA ZŁOTA I INDU
W KĄPIELACH GALWANIZERSKICH
I POPŁUCZYNACH**

**BARBARA HOŁYŃSKA, MAREK LANKOSZ,
ANDRZEJ MARKOWICZ, MARTA WASILEWSKA**

KRAKÓW 1974

RADIOMETRYCZNA METODA OZNACZANIA ZŁOTA I INDU
W KĄPIELACH GALWANIZERSKICH I POPLUCZYNACH

RADIOMETRIC METHOD FOR DETERMINATION OF GOLD
AND INDIUM IN ELECTROPLATING BATH AND WASHINGS

РАДИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ
СОДЕРЖАНИЯ ЗОЛОТА И ИНДИЯ В ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ
БАВНАХ И ПРОМЫВНЫХ ВОДАХ.

B. Hołyńska

M. Lankosz

A. Markowicz

M. Wasilewska

Międzyresortowy Instytut Techniki Jądrowej
Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie

Kraków
1974

This report has been reproduced directly from
the best available copy

Rozprowadzo — Распространен — Available from:
OŚRODEK INFORMACJI O ENERGII JĄDROWEJ
00-901 Warszawa, PKiN, XI p.

Wydaje:

INSTYTUT FIZYKI I TECHNIKI JĄDROWEJ AGH — KRAKÓW
30-059 Kraków, ul. Mickiewicza 30

Wydanie 1. Nakład 450/105/23 egz.
Zamówienie nr 211/74
OP. 8/1757/78

Ark. wyd. 1,8, ark. druk. 2
Odciska do produkcji 4. V. 1974
Początek składania w mar. 1974

Wydawane w Powiatowej Bibliotece Górnicza-Hutniczej, Kraków, ul. Mszczotko Lipnowego 16.
Każde wydanie wg dotychczasowych kryteriów

Streszczenie

Opracowano radiometryczną metodę oznaczania zawartości złota /0.01 do 1%/ i indu /1 do 4 g In/l/ w kąpielach galwanizacyjnych i innych roztworach. Wykorzystano pomiar natężenia rentgenowskiego promieniowania fluorescencyjnego serii L_{α} złota i serii K_{α} indu wzbudzonego promieniowaniem ze źródeł radioizotopowych. Efekt matrycy eliminowano przez dodatkowy pomiar natężenia promieniowania rozproszonego w próbce. Błąd oznaczenia złota /1 s/ wynosi od 0,002 do 0,01% Au w zależności od stężenia złota, błąd oznaczenia indu 0,04 g In/l.

Summary

Radiometric method for determination of gold and indium in electroplating bath and washings in concentration range of 0.01 to 1.0% and 1 to 4 g/l for Au and In respectively, was developed. X-ray fluorescence of Au L_{α} and In K_{α} series, excited using radioisotope sources was measured. The matrix effect was eliminated by additional measurement of back-scattered primary radiation. Ratio of Au L_{α} X-rays and back-scattered radiation is a linear function of gold concentration. The estimated total error /1 s/ for Au analysis is 0.002 to 0.01% Au depending on the Au concentration. For determination of indium the error amounts 0.040 In/l. (auth.)

Резюме.

Разработано радиометрический метод определения содержания золота /0,01- 1% / и индия /1-4 гIn/l/ в гальванических ваннах и других растворах. Использовано измерение интенсивности рентгеновского флуоресцентного излучения серии L_{α} золота и серии K_{α} индия возбужденного излучением из радиоизотопного источника. Эффект матрицы исключено измерением излучения рассеянного в пробе. Отношение интенсивностей флуоресцентного и рассеянного излучений является линейной функцией только концентрации золота. Точность метода определения золота /1с / в диапазоне содержания золота от 0,01 до 1% составляет соответственно 0,002-0,01% золота; точность определения индия 0,04 In/l при содержании от 1 до 3,5 гIn/l.

WSTĘP

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań nad opracowaniem metody oznaczania złota i indu w kąpielach galwanizerskich i popłuczynach z wykorzystaniem radioizotopowej fluorescencji rentgenowskiej.

Badania przeprowadzono na zlecenie Mennicy Państwowej w oparciu o próbki kąpeli galwanizerskich i popłuczyn dostarczonych przez Mennicę Państwową.

1. PODSTAWY FIZYCZNE METODY

Radiometryczna metoda analizy wykorzystująca fluorescencję rentgenowską opiera się na pomiarze energii i natężenia charakterystycznego promieniowania X, wzbudzonego w badanej próbce przez promieniowanie pierwotne, pochodzące ze źródła radioizotopowego. Pomiar energii i natężenia wzbudzonego w próbce promieniowania charakterystycznego odbywa się przy użyciu liczników proporcjonalnych, scyntylicyjnych lub półprzewodnikowych, w których powstają impulsy elektryczne proporcjonalne do energii rejestrowanego promieniowania X.

Natężenie linii promieniowania charakterystycznego oznaczanego pierwiastka A, wzbudzonego w próbce wieloskładnikowej o grubości "nieskończonej" zależy od jego zawartości w_A oraz od składu chemicznego matrycy. Dla geometrii pomiaru przedstawionej na rysunku 1, dla której kąt padania promieniowania pierwotnego na próbkę, jak i kąt wyjścia z próbki rejestrowanego promieniowania charakterystycznego są w przybliżeniu równe 90° , zależność tę można przedstawić następująco [1] :

$$I_A = \frac{k w_A}{\mu_A^{w_A} + \mu_M^{w_A} (1-w_A)} \quad (1)$$

gdzie : k - jest współczynnikiem stałym dla danych warunków pomiaru /geometrii i energii promieniowania pierwotnego/ i danego pierwiastka A ,

$$\begin{aligned}\mu^A &= \mu_0^A + \mu_{iA}^A, \\ \mu^M &= \mu_0^M + \mu_{iA}^M\end{aligned}$$

przy czym

μ_0^A , μ_{iA}^A - masowe współczynniki absorpcji oznaczane go pierwiastka dla promieniowania pierwotnego oraz serii "i" jego promieniowania charakterystycznego,

μ_0^M , μ_{iA}^M - masowe współczynniki absorpcji matrycy dla promieniowania pierwotnego i serii "i" promieniowania fluorescencyjnego pierwiastka A .

Jak widać z wzoru /1/ natężenie I_A promieniowania charakterystycznego pierwiastka A jest funkcją jego zawartości w badanej próbce oraz składu chemicznego matrycy, od którego zależy współczynnik absorpcji μ_M .

Jeżeli skład chemiczny matrycy ulega zmianie, to natężenie I_A rejestrowanego promieniowania charakterystycznego pierwiastka A nie jest jednoznaczną funkcją jego zawartości w_A w próbce. W celu określenia prawdziwej wartości stężenia w_A należy równocześnie z pomiarem natężenia I_A wykonać dodatkowy pomiar wielkości fizycznej będącej funkcją w_A i składu chemicznego matrycy.

Istnieje szereg metod usuwania wpływu zmiennego składu chemicznego próbki na wynik analizy. Jedną z nich jest metoda wykorzystująca komptonowsko rozproszone promieniowanie pierwotne. Przyjmując geometrię pomiaru przedstawioną na rysunku 1, zależność natężenia

I_x rozproszonego w próbce promieniowania pierwotnego od jej składu chemicznego można przedstawić następująco [2] :

$$I_x = \frac{k_x}{\mu_1^A w_A + \mu_1^M (1 - w_A)} \quad /2/$$

gdzie : k_x - jest współczynnikiem stałym dla danych warunków pomiaru /geometrii i energii promieniowania pierwotnego/

$$\mu_1^A = \mu_0^A + \mu_x^A ,$$

$$\mu_1^M = \mu_0^M + \mu_x^M ,$$

μ_x^A - masowy współczynnik absorpcji pierwiastka A dla promieniowania rozproszonego,

μ_x^M - masowy współczynnik absorpcji matrycy dla promieniowania rozproszonego.

Pomiar wyłącznie natężenia I_x rozproszonego promieniowania nie pozwala na oznaczenie zawartości pierwiastka w_A w próbkach o zmiennej matrycy, ze względu na występujący we wzorze /2/ zmieniający się wraz z matrycą współczynnik μ_1^M .

W przypadku gdy energia rejestrowanej serii promieniowania charakterystycznego jest położona względem krawędzi absorpcji pierwiastków matrycy podobnie jak energia promieniowania pierwotnego, możliwe jest jednoznaczne określenie stężenia w_A przy wykorzystaniu pomiarów natężenia promieniowania charakterystycznego oznaczanego pierwiastka i promieniowania rozproszonego. Odpowiada to sytuacji, w której oznaczany pierwiastek jest "najcięższy" w badanej próbce, czyli posiada najwyższą liczbę atomową wśród pierwiastków w próbce, które są wzbudzone przez promieniowanie pierwotne.

Biorąc pod uwagę stosunek natężenia I_A promienio-

wania charakterystycznego oznaczanego pierwiastka do natężenia I_R wstecznie rozproszonego promieniowania pierwotnego otrzymujemy :

$$\frac{I_A}{I_R} = \frac{k w_A}{\mu^A w_A + \mu^M (1 - w_A)} \cdot \frac{\mu_1^A w_A + \mu_1^M (1 - w_A)}{k_R} \quad /3/$$

Wprowadzając nową stałą $k_0 = \frac{k}{k_R}$. uwzględniając, że mierzona energia promieniowania wstecznie rozproszonego jest bardzo bliska energii promieniowania pierwotnego, a więc między współczynnikami absorpcji μ_0 i μ_R zachodzi związek :

$$\begin{aligned} \mu_0^A &\approx \mu_R^A \\ \mu_0^M &\approx \mu_R^M \end{aligned}$$

oraz

Wzór /3/ można przedstawić w postaci następującej :

$$\frac{I_A}{I_R} = k_0 \cdot w_A \cdot \frac{2 \mu_0^A w_A + 2 \mu_0^M (1 - w_A)}{\mu^A w_A + \mu^M (1 - w_A)} \quad /4/$$

Z równania /4/ wynika, że gdy

$$\mu^A w_A \ll \mu^M (1 - w_A) \quad /4a/$$

oraz

$$\mu_0^A w_A \ll \mu_0^M (1 - w_A)$$

to stosunek natężenia I_A promieniowania charakterystycznego danej serii oznaczanego pierwiastka do natężenia I_R rozproszonego komptonowsko promieniowania pierwotnego jest w przybliżeniu liniową funkcją stężenia w_A . Warunek /4a/ jest spełniony dla małych stężeń w_A oznaczanego pierwiastka A i przy odpowiednio dobranej energii promieniowania pierwotnego oraz geometrii pomiaru.

Zależność /4/ można interpretować graficznie w układzie współrzędnych $\left[w_A, \frac{I_A}{I_R} \right]$ lub cyfrowo przed-

stawiając ją w postaci równania, którego współczynniki wyznaczamy doświadczalnie na podstawie pomiarów próbek wzorcowych.

Problem oznaczania zawartości złota w kąpielach galwanizerskich może być rozwiązany metodą opisaną w rozdziale 2, z uwagi na fakt, że energia krawędzi absorpcji głównego pierwiastka przeszkadzającego, tzn. potasu, leży poniżej energii promieniowania charakterystycznego serii L_{α} złota. /Skład kąpiele galwanizerskich przedstawiony jest w tabli I/.

Tabela I Składy chemiczne kąpiele galwanizerskich /dane według Mennicy Państwowej/

Rodzaj kąpiele	Związek chemiczny	Stężenie [g/l]	Zmienność stężenia [g/l]
Kąpiel złota alkaliczna	$K[Au(CN)_2]$	6	min. 3,0
	KCN	90	70-100
	KOH	30	15-30
	$C_3H_8O_3$	80 ml/l	
Kąpiel złota kwaśna in-dowa	$K[Au(CN)_2]$	10	9-10,5
	$C_6H_8O_7$	25	
	$K_3C_6H_5O_7 \cdot H_2O$	90	do 200
	$C_6H_{12}O_6$	6	do 20
	$In_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$	2,2	2-2,5
Kąpiel złota kwaśna	wszystkie składniki jak w kąpiele Au In z wyjątkiem indu		

Dla stężeń złota poniżej 1,5% i przy stosowaniu źródeł promieniowania wzbudzającego ^{238}Pu lub ^{109}Cd [3] /Tabl. II/ stosunek natężenia rejestrowanego

promieniowania charakterystycznego serii L_{α} złota do natężenia promieniowania pierwotnego wstecznie rozproszonego jest liniową funkcją stężenia złota w badanych roztworach.

Tabela II Charakterystyka źródeł promieniowania wzbudzającego

Radioizotop	Rodzaj promieniowania	Okres połowicznego rozpadu /lata/	Aktywność stosowana
^{109}Cd	seria K Ag 22,0 keV	1,3	2 mCi
^{238}Pu	seria L U 13-20 keV	86	10 mCi

2. METODA OZNACZANIA ZAWARTOŚCI ZŁOTA W KĄPIELACH GALWANIZERSKICH I POPLUCZYNACH

2.1. Technika pomiarowa

Do oznaczania zawartości złota w kąpielach galwanizerskich i popłuczynach, w zakresie stężeń odpowiednio 0,2-1,1% Au i 0,02-0,06% Au, wykorzystano pomiar natężenia promieniowania charakterystycznego serii L_{α} złota wzbudzanego promieniowaniem X ze źródła radioizotopowego ^{238}Pu oraz pomiar natężenia promieniowania wstecznie rozproszonego. Zastosowanie radioizotopu ^{238}Pu jest korzystniejsze z uwagi na jego długi czas połowicznego zaniku /86 lat/, co eliminuje konieczność częstej wymiany źródła.

Pomiary wykonano w geometrii przedstawionej na rys. 1. Jako detektor stosowano licznik proporcjonalny o wypełnieniu argonowym^{x/} i zdolności rozdzielczej

x/ Licznik proporcjonalny produkcji IFTJ AGH.

18% dla energii 6,4 keV. Impulsy z detektora po wstępnym wzmocnieniu podawano do dwukanałowego spektrometru firmy ORTEC. Schemat blokowy aparatury pomiarowej oraz jej widok ogólny pokazane są odpowiednio na rysunkach 2 i 3. Optymalne parametry pracy spektrometru /wzmocnienie, szerokość energetycznych kanałów pomiarowych/ dobrano doświadczalnie w ten sposób, aby uzyskać maksymalną stabilność i dokładność pomiarów. Jeden z przeliczników spektrometru zliczał impulsy pochodzące z serii L_{α} złota / 9,711 keV /, drugi zaś z promieniowania pierwotnego wstecznie rozproszonego w analizowanej próbce. Czas pojedynczego pomiaru w obu kanałach energetycznych wynosił 100 s. Szerokości dobranych kanałów pomiarowych wynoszą odpowiednio dla serii L_{α} złota 1,5 keV, dla promieniowania rozproszonego 15,0 keV. Kontrola poprawności działania aparatury przeprowadzana była okresowo przez pomiar standardu. W przypadku analizy kąpieli i popłuczyn może nią być woda destylowana lub odpowiednio dobrana próbka o stężeniu złota w oznaczanym zakresie.

Próbki kąpieli galwanizerskich lub popłuczyn o objętości około 60 ml wlewa się do naczynek pomiarowych z cienkim dnem z folii poliestrowej /30 μ m/. Naczynka pomiarowe muszą być wykonane z teflonu lub tarnamidu /nylon/z uwagi na agresywny chemicznie skład kąpieli. Do celów analizy kąpieli galwanizerskich została zaprojektowana i wykonana w Instytucie Fizyki i Techniki Jądrowej AGH głowica pomiarowa.

Oznaczanie procentowej zawartości złota w próbce dokonuje się w oparciu o krzywą cechowania lub rachunkowo na podstawie równania. Celem wykreślenia krzywej cechowania oraz wyznaczenia zależności funkcyjnej zawartości złota od mierzonych sygnałów wykonano pomiary

dla serii próbek wzorcowych kąpeli galwanizerskich i popłuczyn dostarczonych przez Mennicę Państwową. W skład serii próbek wzorcowych wchodziły kąpiele o zawartości złota od 0,3-1,1% Au, kwaśne i alkaliczne oraz kąpiele kwaśne zawierające ind, którego stężenie wynosiło od 1,5 do 3,0 g In/l kąpeli. Roztworami wzorcowymi był zestaw prób pobranych z kąpeli pracujących w Mennicy Państwowej, które zostały kilkakrotnie zanalizowane metodą chemiczną.

2.2. Wyniki pomiarowe

2.2.1. Wpływ zmiennych zawartości indu i miedzi

W kąpielach galwanizerskich może występować ind w zakresie niewielkich zmienności /Tabela I/ oraz śladowe zawartości cynku lub miedzi pochodzące od elementów, które są złocone. Konieczne było więc zbadanie wpływu obecności powyższych pierwiastków w kąpielach na dokładność oznaczania złota. W tym celu do kilku próbek wzorcowych kąpeli galwanizerskich dodano znane ilości indu, tak aby zawartości tego pierwiastka mieściły się w przedziale od 1,5 do 3,0 g/l. Wyniki pomiarowe przedstawione są na rys. 4.

Praktycznie nie stwierdzono wpływu zmiennych zawartości indu na dokładność oznaczania złota.

Celem oszacowania wpływu niewielkich stężeń miedzi w kąpielach na wyniki oznaczeń złota wykonano serię pomiarów próbek kąpeli, do których dodawano znane ilości miedzi. Do próbek zawierających 0,56% złota dodawano 2-5 ml roztworu soli miedzi o różnych stężeniach Cu. Zawartość miedzi w kąpielach wynosiła od 0,005% do 0,025% Cu. Do próbki nr 1 dodano 2-5 ml wody destylowanej. Wyniki pomiarowe przedstawione są w Tabeli III.

Tabela III

Wpływ zmiennych zawartości miedzi
na wyniki oznaczenia złota

Zawartość Cu w próbce [%]	$\frac{I_{Au}}{I_{rozpr.}}$	% Au
0,00	0,537	0,538
0,005	0,538	0,540
0,010	0,538	0,540
0,015	0,536	0,537
0,025	0,538	0,540

Jak widać z wyników przedstawionych w powyższej tabeli, nie obserwuje się w badanym przedziale zmienności stężenia miedzi wpływu tego pierwiastka na wyniki oznaczeń złota. Należy jednak zaznaczyć, że wpływ ten jest tylko wtedy do zaniedbania, gdy stosuje się wąski kanał energetyczny do pomiaru natężenia serii L_{α} złota, to znaczy o szerokości podanej w rozdziale 2.

2.2.2. Wyniki cechowania

Radiometryczna metoda wykorzystująca pomiar natężenia rentgenowskiego promieniowania fluorescencyjnego jest metodą porównawczą i wymaga cechowania w oparciu o zestaw chemicznie oznaczonych próbek wzorcowych, które swoim składem chemicznym odpowiadają próbkom analizowanym.

Galwanizatorskie kąpiele alkaliczne i kwaśne różnią się składem chemicznym, co pokazano w Tabeli I. Ponadto, kąpiele świeżo przygotowane o zadanym składzie chemicznym różnią się zawartością potasu od kąpielei już pracujących, gdyż kąpiele te w czasie pracy są uzupełniane potasową solą złota. Zachodzi więc konieczność przeprowadzenia

oddzielnego cechowania dla poszczególnych rodzajów kąpieli galwanizacyjnych.

Jak wspomniano w rozdziale 2.1, zachodzi liniowa zależność między zawartością złota a stosunkiem natężenia promieniowania charakterystycznego serii L_{α} złota do natężenia promieniowania rozproszonego :

$$w_{Au} = a \frac{I_{Au}}{I_r} + b \quad /5/$$

gdzie : A i b są stałymi dla danego rodzaju kąpieli. współczynnikami, wyznaczanymi doświadczalnie,

I_{Au} - natężenie rejestrowanego natężenia promieniowania charakterystycznego serii L_{α} złota,

I_r - natężenie rejestrowanego wstecznie rozproszonego promieniowania pierwotnego.

2.2.2.1. Oznaczanie złota w kąpielach galwanizacyjnych

Na rysunku 5 przedstawiona jest krzywa cechowania dla oznaczania złota w kąpielach kwaśnych indowych. Krzywą otrzymano w oparciu o próbki wzorcowe, specjalnie przygotowane do celów kalibracji. Na rysunku zaznaczono odcinkami różnice między maksymalnymi i minimalnymi wynikami oznaczenia złota metodami chemicznymi. Do obliczeń posłużono się średnimi z wyników analizy chemicznej. Równanie prostej, wyznaczone metodą najmniejszych kwadratów, ma postać następującą :

$$w_{Au} = 1,0329 \frac{I_{Au}}{I_r} - 0,0044 \quad /6/$$

Całkowity bezwzględny błąd oznaczenia /pojedyncze odchylenie standardowe/, obejmujący błąd statystyczny,

cechowania układu pomiarowego /błędy współczynników a i b/ oraz błąd wynikający ze zmienności składu chemicznego kąpeli wynosi 0,013% Au.

Rysunek 6 przedstawia krzywą kalibracji dla wzorcowych, specjalnie przygotowanych kąpeli kwaśnych nie zawierających indu. Równanie prostej otrzymanej na podstawie wyników pomiarowych ma postać :

$$w_{Au} = 0,9909 \frac{I_{Au}}{I_r} + 0,0095 \quad /7/$$

Bezwzględny błąd oznaczenia złota wynosi 0,0035% Au.

Na następnych rysunkach pokazane są krzywe cechowania otrzymane na podstawie próbek pobieranych w okresie 4-ch miesięcy, z pracujących w Mennicy Państwowej kąpeli galwanizerskich.

Rysunek 7 przedstawia wyniki dla pracujących kwaśnych kąpeli indowych. Równanie prostej, uzyskane z wyrównania wyników pomiarowych, ma następującą postać :

$$w_{Au} = 0,9827 \frac{I_{Au}}{I_r} + 0,0523 \quad /8/$$

Bezwzględny błąd oznaczenia złota wynosi 0,0108% Au, /1s/.

Rysunek 8 przedstawia krzywą kalibracji dla pracujących kąpeli alkalicznych bezindowych. Odpowiednie równanie prostej ma postać :

$$w_{Au} = 1,1771 \frac{I_{Au}}{I_r} - 0,0376 \quad /9/$$

Błąd bezwzględny oznaczenia jest równy 0,0103% Au.

2.2.2.2. Oznaczanie złota w popłuczynach

Celem określenia możliwości oznaczenia złota w popłuczynach przygotowano roztwory wzorcowe, przez odpo-

wiednie rozcieńczenie wodą kilku próbek kapeleli galwanizerskich. Stężenia złota w tak sporządzonych próbkach obejmowały zakres od 0,002 do 0,07% Au. Wyniki pomiarowe przedstawione są na rysunku 9. Oszacowana granica wykrywalności złota wynosi 0,0025% Au.

Jako granicę wykrywalności przyjęto takie stężenie złota, któremu odpowiada zmierzony sygnał, równy sygnałowi tła /próbka wody destylowanej/ powiększonemu o trzykrotną wartość odchylenia standardowego dla tła

$$\text{Gr.wykr.} = I_{\text{H}_2\text{O}} + 3s_{\text{H}_2\text{O}}$$

Przy kalibracji nie oparto się jednak na syntetycznych próbkach wzorcowych opisanych wyżej, lecz wykorzystano próbki popłuczyn dostarczonych przez Mennicę Państwową i zanalizowanych chemicznie. W popłuczynach stężenie złota wynosiło od 0,010 do 0,060% Au. Krzywa kalibracji dla popłuczyn pokazana jest na rysunku 10.

Obliczone równanie prostej ma postać :

$$w_{\text{Au}} = 1,1433 \frac{I_{\text{Au}}}{I_{\text{r}}} - 0,0572 \quad /10/$$

Błąd oznaczenia dla całego zakresu stężeń złota w popłuczynach wynosi 0,0021% Au.

2.3. Błąd pomiaru zawartości złota

Błąd oznaczania złota metodą radiometryczną jest sumą błędów spowodowanych następującymi czynnikami :

- 1/ statystycznym charakterem rozpadu promieniotwórczego źródła radioizotopowego,
- 2/ niestabilnością elektronicznej aparatury pomiarowej,
- 3/ cechowaniem układu pomiarowego,
- 4/ zmiennością składu chemicznego matrycy próbki.

Błąd statystyczny oraz aparaturowy można wyznaczyć

łącznie badając precyzję metody na drodze wielokrotnego pomiaru tej samej próbki. Błąd cechowania związany jest z dokładnością analiz chemicznych próbek wzorcowych, ich liczbą oraz metodą usuwania efektu matrycy. Błąd cechowania jest tym mniejszy, im dokładniejsza jest metoda chemiczna stosowana do oznaczania badanego pierwiastka w próbkach wzorcowych i im większa jest liczba próbek wzorcowych. Błąd wynikający ze zmienności matrycy można w dużym stopniu wyeliminować przez zastosowanie odpowiedniej metody pomiarowej, na przykład przez pomiar dodatkowy natężenia promieniowania rozproszczonego oraz przez oddzielne analizowanie różnych rodzajów kąpeli galwanizerskich. W Tabeli IV podane są bezwzględne wartości błędów statystycznych, precyzji oraz całkowitych błędów oznaczenia złota w kąpielach galwanizerskich i popłuczynach.

Tabela IV Wartości błędów oznaczenia złota

Rodzaj próbki	Błąd statystyczny /1 s/ % Au	Precyzja /1 s/ % Au	Błąd całkowity /1 s/ % Au
Kąpiele indowe pracujące	0,0031	0,0079	0,0108
Kąpiele alkaliczne pracujące	0,0021	0,0080	0,0103
Popłuczyny	0,0005	0,0015	0,0021

3. METODA OZNACZANIA INDU

Na dokładność oznaczenia indu w kąpielach galwanizerskich, w zakresie jego stężeń od 1,5 do 3,0 g In/l, wpływa w dużym stopniu zmienne stężenie złota, co zo-

stało pokazane w pracy [3] i przedstawione jest na rysunku 11. Wpływ ten związany jest z różną absorpcją promieniowania charakterystycznego indu w próbce o zmiennej zawartości złota, co powoduje, że przy różnych stężeniach złota otrzymujemy różne krzywe kalibracji dla indu. Można to wykazać analizując równanie /1/, które przedstawiamy w następującej postaci :

$$I_{In} = \frac{K_1 w_{In}}{\mu^{In} w_{In} + \mu^{Au} w_{Au} + \mu^M [1 - (w_{In} + w_{Au})]} \quad /11/$$

gdzie :

$$\begin{aligned} \mu^{In} &= \mu_o^{In} + \mu_f^{In} \\ \mu^{Au} &= \mu_o^{Au} + \mu_f^{Au} \\ \mu^M &= \mu_o^M + \mu_f^M, \end{aligned}$$

przy czym

μ_o^{In} , μ_f^{In} , μ_o^{Au} oraz μ_f^{Au} są masowymi współczynnikami absorpcji indu i złota odpowiednio dla promieniowania pierwotnego oraz promieniowania charakterystycznego indu serii K, μ_o^M , μ_f^M są masowymi współczynnikami absorpcji matrycy dla promieniowania pierwotnego i serii K promieniowania charakterystycznego indu.

Zwróćmy uwagę, że zmiany wyrażenia

$\mu^{In} w_{In} + \mu^M [1 - (w_{In} + w_{Au})]$ są znacznie mniejsze w porównaniu ze zmianami wyrażenia $\mu^{Au} w_{Au}$, co wynika z wartości masowych współczynników absorpcji składników kąpieli galwanizerskich i zakresu stężeń poszczególnych pierwiastków wchodzących w ich skład.

Można więc przyjąć, że wyrażenie

$$\mu^{\text{In}} w_{\text{In}} + \mu^{\text{M}} \left[1 - (w_{\text{In}} + w_{\text{Au}}) \right] = \mu \approx \text{const.}$$

Wtedy wzór /11/ można przedstawić w następującej postaci :

$$I_{\text{In}} = \frac{K w_{\text{In}}}{\mu + \mu^{\text{Au}} \cdot w_{\text{Au}}} \quad /12/$$

Z przedstawionych rozważań wynika, że do jednoznacznego określenia zawartości indu w kąpielach konieczne jest uprzednie oznaczenie złota w analizowanej kąpeli.

Celem wyznaczenia zależności mierzonego sygnału natężenia promieniowania charakterystycznego indu od jego zawartości oraz od zawartości złota w kąpielach galwanizerskich, przeprowadzono pomiary dla próbek wzorcowych.

Próbki wzorcowe przygotowano przez dodanie odpowiednich ilości soli indu $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ do kwaśnych kąpeli galwanizerskich. Stężenia indu obejmowały zakres od 1,5 do 3,0 g In/l kąpeli. Zdecydowano się na taki sposób przygotowania próbek wzorcowych ze względu na duże rozbieżności wyników oznaczeń indu w kąpielach indowych przygotowanych i zanalizowanych przez Mennicę Państwową.

Jako źródło promieniowania pierwotnego zastosowano radioizotop ^{241}Am / E_{γ} - 60 keV, $T_{1/2}$ - 458 l, aktywność 10 mCi/. Pomiary przeprowadzano w geometrii przedstawionej na rys. 1, przy użyciu aparatury elektronicznej opisanej w rozdziale 2. Szerokość kanału pomiarowego wynosiła 10 keV. Próbką służącą jako standaryzator była woda destylowana.

W wyniku przekształcenia wyrażenia /12/ i uzupełnienia go o czynnik uwzględniający udział promieniowa-

nia rozproszonego w kanale pomiarowym, uzyskano następujące równanie na zależność zawartości indu od względnego natężenia promieniowania charakterystycznego indu i zawartości ziota w próbce :

$$w_{In} = c \cdot r_{In} (w_{Au} + d) + e \quad /13/$$

gdzie :

- $r_{In} = \frac{I_{In}}{I_{H_2O}}$ - względne natężenie promieniowania rejestrowanego w kanale indu,
 c, d, e - stałe wyznaczane doświadczalnie w oparciu o próbki wzorcowe.

Skład próbek wzorcowych używanych do kalibracji podany jest w Tabeli V.

Tabela V Skład chemicznych próbek wzorcowych

Nr	% Au	Ind g/l
1	0,45	1,5
2	0,63	1,5
3	0,72	1,5
4	0,80	1,5
5	1,00	1,5
6	0,45	2,2
7	0,63	2,2
8	0,72	2,2
9	0,80	2,2
10	1,00	2,2
11	0,45	3,0
12	0,63	3,0
13	0,72	3,0
14	0,80	3,0
15	1,00	3,0

Współczynniki równania /13/ obliczono na podstawie wyników pomiarów próbek wzorcowych w oparciu o kryterium minimalnej wartości testu "Chi kwadrat". Równanie, na podstawie którego można obliczyć zawartość indu na

postać :

$$w_{\text{In}} = 0,453 \cdot T_{\text{In}} \cdot (w_{\text{Au}} + 3,072) - 1,303$$

Oszacowany na podstawie pomiarów całkowity błąd oznaczenia indu /1 s/ obejmujący błąd statystyczny, błąd cechowania oraz błąd wynikający ze zmienności składu chemicznego kąpielii jest równy 0,045 g/l.

Porównanie wyników oznaczenia indu metodą radiometryczną i chemiczną /wyniki z Mennicy Państwowej/ dla kilku próbek kąpielii indowych przedstawiono w Tabeli VI.

Tabela VI Porównanie wyników oznaczenia indu metodą chemiczną i radiometryczną

Nr próbki	Metoda radiometryczna R g/l	Metoda chemiczna CH g/l	Różnica R-CH g/l
K21	2,54	2,65	- 0,11
K17	2,62	2,64	- 0,02
K37	2,65	2,52	+ 0,13
K59	2,68	2,63	+ 0,05
K29	2,60	2,73	- 0,13
K26	2,64	3,06	- 0,42

4. WNIOSKI

4.1. Oznaczanie złota

Z przedstawionych rezultatów badań oraz analizy błędów wynika, że dokładność radiometrycznej metody oznaczania złota w kąpielach galwanizerskich i popłuczynach jest zbliżona do dokładności metody chemicznej. Głównym źródłem błędów w pomiarach radiometrycznych jest wpływ zmiennego stężenia potasu w kąpielach, który jest w znacznym stopniu usunięty przez dodatkowy pomiar na-

tężenia promieniowania rozproszonego.

Podstawowymi zaletami opracowanej metody oznaczania złota są :

- 1/ wyeliminowanie obróbki chemicznej próbek kąpieli, co w efekcie pozwala na uniknięcie stosowania w laboratorium stężonych kwasów,
- 2/ skrócenie czasu oznaczenia, który w przypadku metody radiometrycznej wynosi około 5 minut łącznie z obliczeniem wyniku.

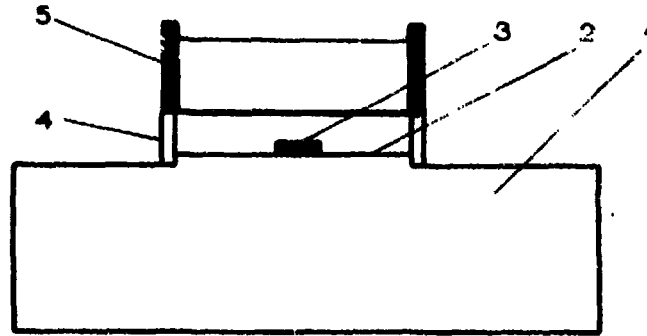
4.2. Oznaczanie indu

Zbyt mała liczba zbadanych próbek kąpieli indowych nie pozwala na pełną ocenę dokładności oznaczenia indu metodą radiometryczną.

Do rutynowego oznaczania indu tą metodą pożądane byłoby przeprowadzenie powtórnej kalibracji w oparciu o zestaw dużej liczby próbek kąpieli pracujących, zanalizowanych uprzednio metodami chemicznymi na zawartość indu.

LITERATURA

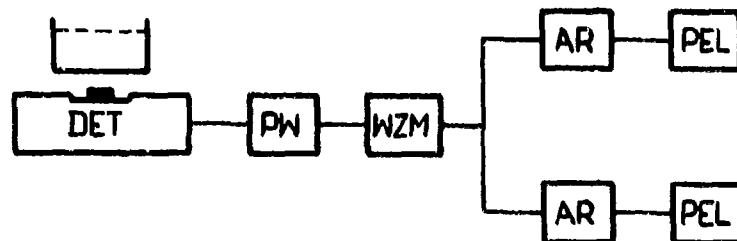
1. Блохин М.А., Методы рентгено-спектральных исследований, Гос.Изд.Физ.Мат., Москва 1959.
2. Леман Е.Р., Рентгенорадиометрический метод опробования месторождений цветных и редких металлов, Недра, Ленинград 1973.
3. Sprawozdanie Instytutu Fizyki i Techniki Jądrowej AGH dla Mennicy Raństwowej, 1973.



- 1 - Licznik proporcjonalny
- 2 - Okienko berylowe
- 3 - Źródło radioizotopowe
- 4 - Stołek na próbkę
- 5 - Naczynko z próbka

Schemat geometrii pomiarowej

Rys. 1. Schemat geometrii pomiarowej



DET – Licznik proporcjonalny

PW – Przedwzmacniacz

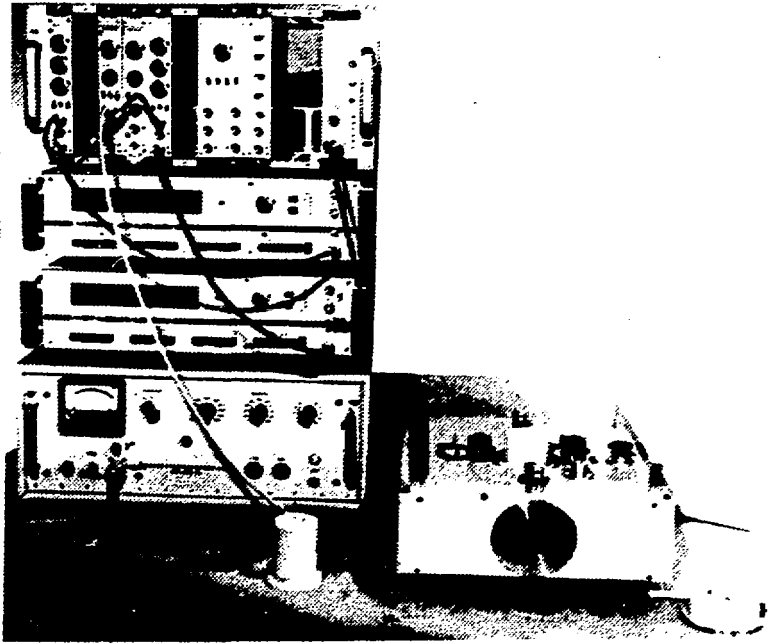
WZM – Wzmacniacz

AR – Analizator

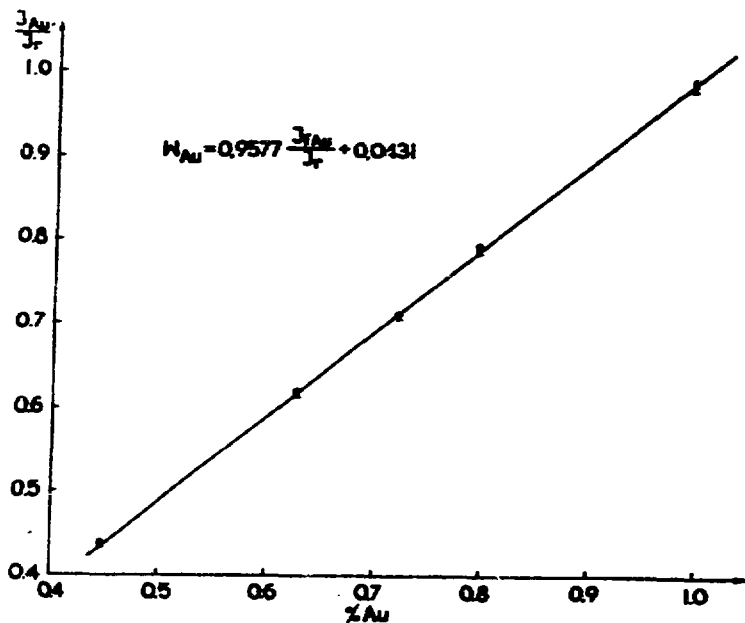
PEL – Przelicznik

Schemat aparatury elektronicznej

Rys. 2. Schemat blokowy aparatury elektronicznej



Rys. 3. Widok ogólny aparatury pomiarowej



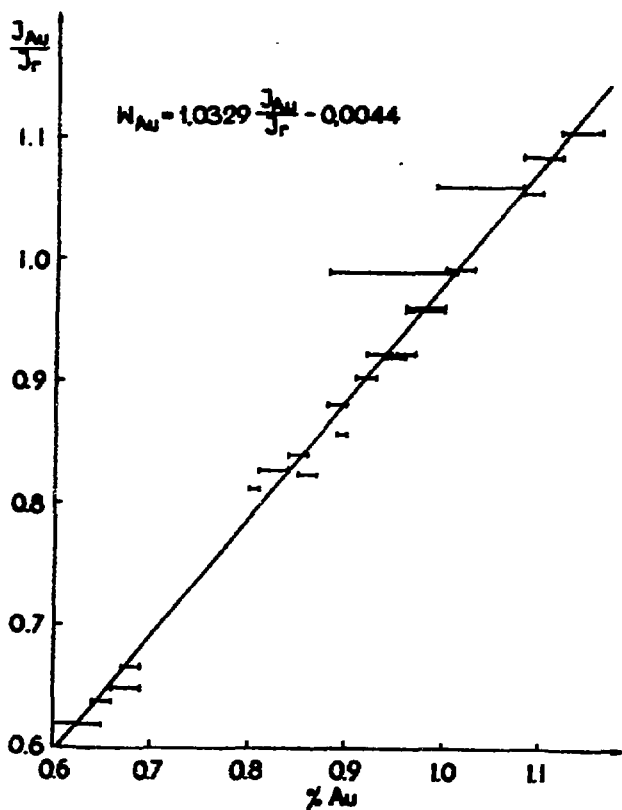
Rys. 4. Krzywa zależności stosunku mierzonych sygnałów od zawartości złota w kroplach galwanizerskich o różnych stężeniach indu

I_{Au} - natężenie promieniowania charakterystycznego złota

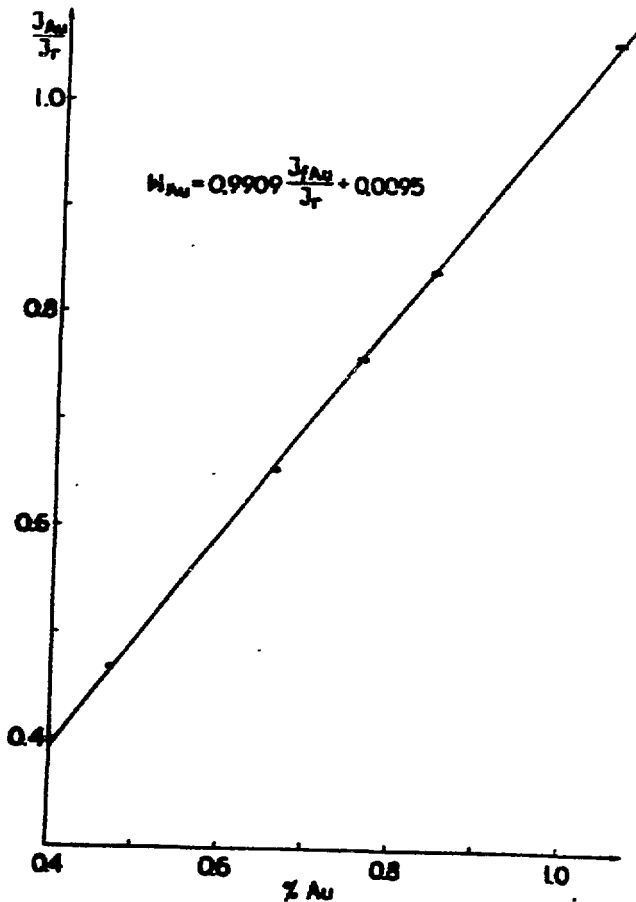
I_r - natężenie promieniowania rozproszonego

Zawartość indu

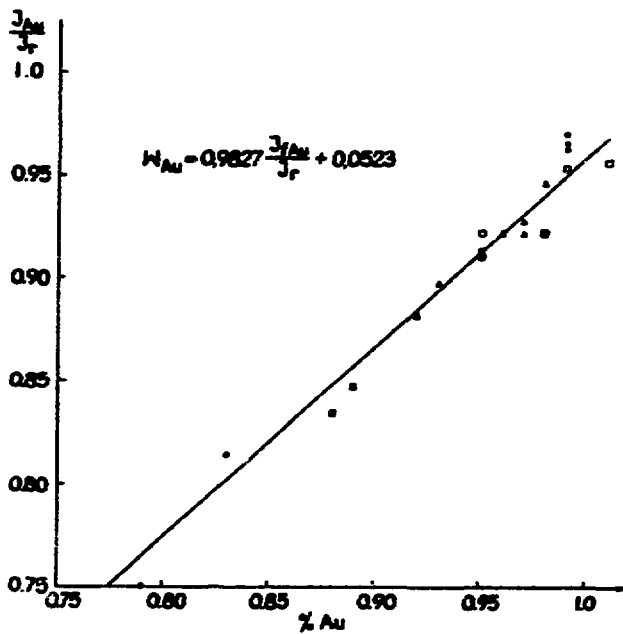
- 1,5 g/l
- 2,2 g/l
- 3,0 g/l



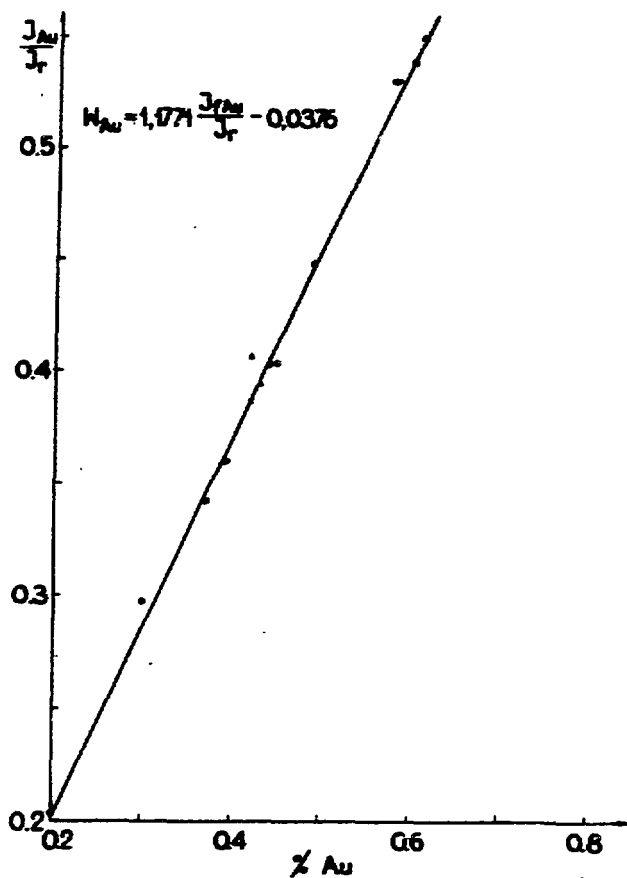
Rys. 5. Krzywa kalibracji dla wzorcowych /nie pracujących/ kwaśnych kąpieli indowych



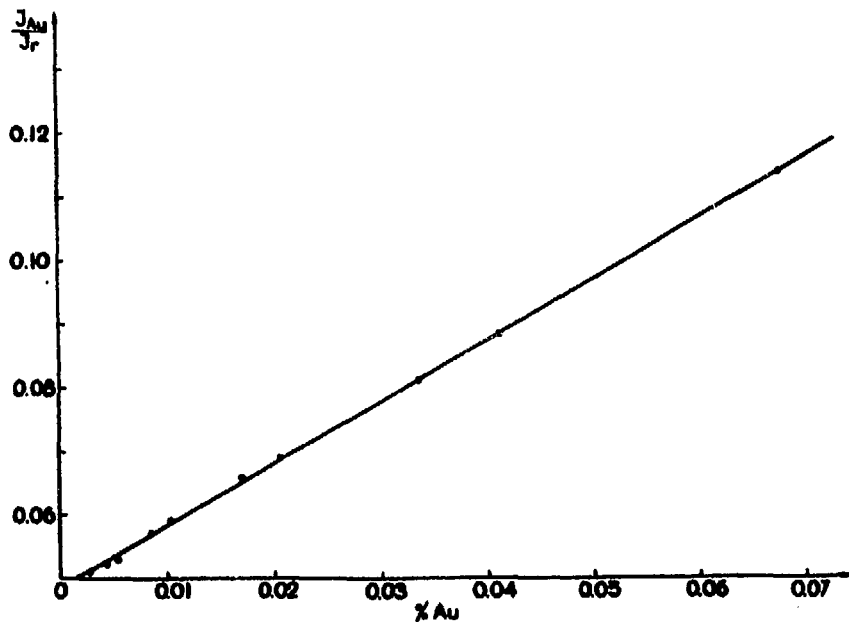
Rys. 6. Krzywa kalibracji dla wzorcowych /nie pracujących/ kwaśnych kąpieli bezindowych



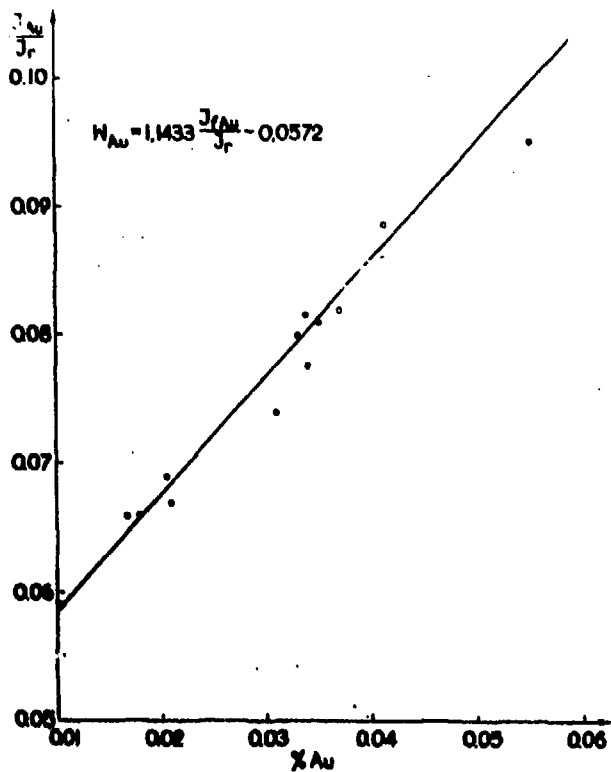
Rys. 7. Krzywa kalibracji dla kwaśnych kąpieli inówych pracujących



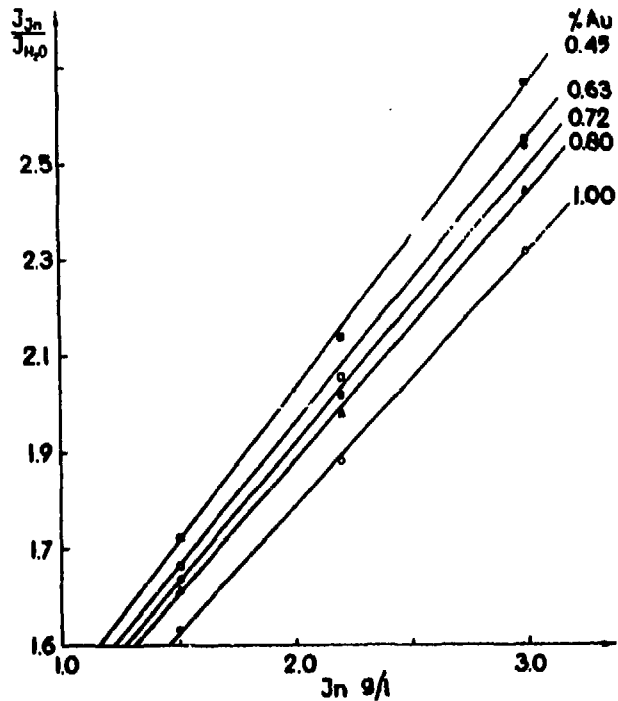
Rys. 8. Krzywe kalibracji dla kąpieli alkalicznych pracujących



Rys. 9. Zależność stosunku mierzonych sygnałów od zawartości złota w roztworach wzorcowych /zakres zawartości złota odpowiadający popłuczynom/



Rys.10. Krzywe kalibracji dla oznaczania złota w popłuczynach dostarczonych przez Mennicę Państwową



Rys.11. Wpływ stężenia złota w kąpielach galwanizerskich na przebieg krzywych cechowania dla oznaczania indu

— POWIELARNIA —
— AGH —
— KRAKÓW —