

RO840010Z

**COMITETUL DE STAT PENTRU ENERGIA NUCLEARA
INSTITUTUL DE FIZICA SI TEHNOLOGIA MATERIALELOR**

INIS-mf-9700

ION BIBICU

**METODE SI SPECTROMETRE MOSSBAUER SPECIALIZATE
PENTRU DETERMINARI CALITATIVE SI CANTITATIVE**

(Rezumatul tezei de doctorat) ' 2

CONDUCATOR STIINTIFIC

Prof. dr. BARB DANILA

BUCURESTI

1981

C U P R I N S

INTRODUCERE

CAPITOLUL I - SPECTROSCOPIA MOSSBAUER - METODA ANALITICA

- 1.1. Considerații generale
- 1.2. Analiza calitativă
- 1.3. Analiza semicantitativă
- 1.4. Analiza cantitativă
- 1.5. Sensibilitate , precizie

CAPITOLUL II - SPECTROMETRE MOSSBAUER SPECIALIZATE

- 2.1. Considerații generale
- 2.2. Spectrometru specializat AME-20-DIDAC-4000
- 2.3. Analizorul de casiterită
- 2.4. Analizorul de fier

CAPITOLUL III - DETERMINARI CALITATIVE SI CANTITATIVE

- 3.1. Consideratii generale
- 3.2. Influența grănulației
- 3.3. Corecția de fond
- 3.4. Influența compoziției matricei
- 3.5. Etalonarea spectrometrelor
- 3.6. Determinări calitative
- 3.7. Determinări cantitative
 - 3.7.1. Determinări cantitative de casiterită
 - 3.7.2. Determinări cantitative ale compușilor fierului.

CONCLUZII

ANEXA 1 - Circuite electronice analizor de casiterită

ANEXA 2 - Circuite pentru electronica asociată vibratorului electrodinamic al analizorului de fier

ANEXA 3 - Schema de interconectare a spectrometrului specializat AME-20-DIDAC-4000

BIBLIOGRAFIE

INTRODUCERE

Spectroscopia Mössbauer, la puțin timp după descoperirea efectului /1/, a fost folosită ca o metodă analitică de largă aplicabilitate în aproape toate domeniile științei /2/. Termenul de metodă "analitică" are aici semnificația sa modernă. Dezvoltarea din ultimii ani ai spectroscopiei Mössbauer probează că astăzi ea joacă un rol important ca metodă analitică și în semnificația clasică a termenului: metodă pentru analiza calitativă și cantitativă a unui element chimic, a unui compus chimic. În literatura de specialitate /4/ s-a consacrat termenul de analiză calitativă, semicantitativă și cantitativă efectuată. Spectroscopia Mössbauer reprezintă una din puținele metode fizice nedistructive prin care se poate pune în evidență prezența numai a unui anumit compus chimic într-o probă. Acest fapt a deschis calea unor aplicații în metalurgie, mineralogie, geologie etc. În aceste aplicații se urmărește efectuarea analizelor într-un timp cât mai scurt. Astfel, s-a ajuns la realizarea unor spectrometre Mössbauer specializate capabile să permită obținerea rapidă a uneia sau a mai multor linii de absorbție (emisie) din spectrul Mössbauer, suficiente pentru efectuarea analizelor.

Lucrarea prezintă, pe baza rezultatelor autorului, metode pentru analize calitative și cantitative și spectrometre Mössbauer specializate pentru efectuarea lor. Materialul lucrării este grupat în 3 capitole.

Capitolul I prezintă spectroscopia Mössbauer ca metodă analitică în semnificația clasică a termenului. Se trec în revistă datele Mössbauer folosite pentru determinări calitative și cantitative / 3 /, /4/, /17/, /18/, se face o prezentare a metodelor de efectuare a acestor determinări, a stadiului atins pe plan mondial în acest domeniu.

În capitolul II se descriu spectrometrele Mössbauer specializate realizate sau la a căror realizare autorul a contribuit decisiv. Se arată modificările aduse spectrometrului universal AME-20-Didac-4000, pentru a putea fi folosit și ca spectrometru specializat /19/. Se prezintă analizorul de casiterită (SnO_2) /20/, /21/, care permite obținerea din spectrul Mössbauer a numai două puncte: unul corespunzător rezonanței, celălalt în afara rezonanței. În continuare, se descrie analizorul pentru determinarea fierului din

minerale și roci. Analizorul de fier permite obținerea din spectrul Mössbauer a unui interval de viteze. Polaritatea vitezei, lărgimea intervalului, viteza inițială sînt alegerea operatorului.

Capitolul III aduce în discuție determinările calitative și cantitative. Se discută principalii factori care afectează în primul rînd determinările cantitative / 27/, /28/: granulația probeilor, corecția de fond, compoziția matricei, etalonarea spectrometrelor. Determinările calitative se exemplifică cu rezultatele obținute pe probe de oțeluri /35/, /36/, probe supuse procesului de coroziune /32/, /33/, /34/. Se prezintă determinările cantitative de casiterită din probe de rocă. Se dau în continuare determinări cantitative ale compușilor de fier (hematită, magnetită, siderită) și a conținutului de fier total pentru probe test sau probe de minereuri autohtone.

Lucrarea se încheie cu concluziile referitoare la importanța determinărilor calitative și cantitative efectuate prin spectroscopia Mössbauer.

1. SPECTROSCOPIA MOSSBAUER - METODA ANALITICA

1.1. Considerații generale

Din compararea spectroscopiei Mössbauer cu alte metode analitice bine cunoscute rezultă că spectroscopia Mössbauer este o metodă nedistructivă, extrem de selectivă, sensibilă la structura probei și mult mai adecvată analizei calitative a probelor cu granulație fină, probelor slab cristalizate sau amorfe decît metodele standard. Spectrele Mössbauer se obțin numai pentru probele aflate în stare solidă.

În realizarea analizelor este nevoie fie de întregul spectru Mössbauer al probei, fie de cîteva linii caracteristice ale sale. În primul caz se utilizează un spectrometru Mössbauer convențional, în al doilea caz, în mod obișnuit un spectrometru Mössbauer specializat. În cazul obținerii întregului spectru, evaluarea informațiilor fizice se realizează prin prelucrarea lui pe calculator.

1.2. Analiza calitativă

Analiza calitativă constă în punerea în evidență a prezenței izotopului Mössbauer, a compușilor care conțin izotopul Möss-

bauer. Pentru identificarea compușilor se utilizează toți parametrii care se obțin prin prelucrarea spectrelor Mössbauer /2/. In această privință este deosebit de utilă existența unei colecții de spectre și date Mössbauer. Aceste informații sînt încă incomplete și sînt împrăștiate în literatură de specialitate sub forma unor colecții parțiale de date /5f'- /8/.

Pentru analiza calitativă în cele mai multe cazuri este necesară utilizarea spectrometrelor Mössbauer convenționale. In cazul unor anumiți compuși, aceste analize se pot efectua mult mai rapid cu spectrometre Mössbauer specializate.

1.3. Analiza semicantitativă

A efectua o analiză semicantitativă înseamnă a decela, dacă izotopul Mössbauer sau un compus al izotopului Mössbauer este prezent într-o concentrație mai mare într-o probă față de o altă probă.

1.4. Analiza cantitativă

Pentru analize cantitative dintre datele obținute prin prelucrarea spectrului Mössbauer se folosesc aria spectrului sau intensitatea (efectul) unei linii de absorbție (emisie). Aceste mărimi, pentru o geometrie de transmitere se definesc prin relațiile:

- aria spectrului Mössbauer

$$(1) \quad A = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{I(\infty) - I(\varphi)}{I(\infty) - I_f} dv$$

- efectul unei linii de absorbție

$$(2) \quad \varepsilon = \frac{I(\infty) - I(0)}{I(\infty) - I_f}$$

unde $I(\infty)$ reprezintă intensitatea transmisă a radiației pentru o viteză relativă sursă - absorbant infinită, $I(\varphi)$ - intensitatea transmisă pentru o viteză relativă sursă - absorbant oarecare, $I(0)$ - intensitatea transmisă la rezonanță, I_f fondul dat în ferestra analizorului monocanal fixată pentru radiația Mössbauer

de alte radiații gama sau X. Mărimea φ este definită prin relația:

$$(3) \quad \varphi = \frac{v}{c} E_0$$

unde, v reprezintă viteza relativă sursă-absorbant, E_0 energia tranziției nedespicate, c viteza luminii.

Pentru aria unui spectru (linii) Mössbauer și efectul unei linii de absorbție se folosesc de asemenea, următoarele relații echivalente :

$$(4) \quad A = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{N(\infty) - N(\varphi)}{N(\infty) - N_f} d\varphi$$

$$(5) \quad \varepsilon = \frac{N(\infty) - N(0)}{N(\infty) - N_f}$$

unde $N(\infty)$ reprezintă numărul de impulsuri înregistrat în afara rezonanțelor; $N(\varphi)$ - numărul de impulsuri înregistrat pentru o viteză relativă sursă - absorbant oarecare; $N(0)$ numărul de impulsuri înregistrat la rezonanță; N_f numărul de impulsuri reprezentînd fondul.

Expresii analitice pentru arie și efect se obțin numai în cazuri particulare /9/, /10/, /11/. Pentru un absorbant foarte subțire, cu linie unică, se găsește pentru arie expresia /11/:

$$(6) \quad A = \frac{\pi}{2} n_a a_a \Gamma_a \sigma_0 f_s f_a = \frac{\pi}{2} t_a f_s \Gamma_a$$

unde, n_a reprezintă numărul de atomi ai elementului Mössbauer pe unitatea de suprafață; a_a - abundența fracțională a atomilor izotopului Mössbauer; Γ_a - lățimea la semînălțime a liniei de absorbție, σ_0 - secțiunea eficace maximă de absorbție, f_s , f_a - probabilitățile de absorbție rezonanță fără recul a sursei, respectiv a absorbantului.

t_a este definit prin relația :

$$(7) \quad t_a = n_a a_a f_a \sigma_0$$

Remarcăm din relația (6) că aria este direct proporțională cu numărul de atomi pe unitatea de suprafață. Pentru $t_0 \leq 0,2$ /12/ relația (6) este liniară în cadrul unei erori de 2%, iar pentru $t_a \leq 0,4$, abaterea de la liniaritate sînt mai mici de 5% /2/.

Pentru absorbantii mai groși (cazul cel mai adesea întâlnit în măsurători) aria încetează de a mai fi direct proporțională cu numărul de atomi pe unitatea de arie. Valoarea ariei în acest caz se obține prin integrare numerică. Se dau în literatură diferite expresii care aproximează valoarea ariei /4/, /12/-/15/.

Valoarea maximă a efectului într-o geometrie de transmisie pentru o sursă și un absorbant cu linie unică a fost dedusă de Mössbauer și Wiedeman /16/.

$$(8) \quad \epsilon = \eta f_s \left[1 - e^{-\frac{t_a}{2}} J_0 \left(i \frac{t_a}{2} \right) \right]$$

unde J_0 reprezintă funcția Bessel de ordin 0, iar η caracterizează influența fondului I_f .

Se remarcă faptul că efectul depinde de numărul de pe unitatea de suprafață.

Prin măsurarea exactă a ariei sau efectului se poate determina concentrația izotopului Mössbauer sau a unor compuși care conțin izotopul Mössbauer.

Deoarece pentru măsurarea exactă a ariei sau efectului este necesar un volum de măsurători foarte mare, rar se efectuează determinări cantitative prin măsurarea lor exactă.

Pentru a ocoli dificultățile amintite, în paralel cu măsurătorile pe probele supuse analizei se efectuează măsurători Mössbauer pe un set de probe standard cu o compoziție apropiată de cea a probelor supuse analizei și pentru care s-a stabilit cu precizie prin alte metode, concentrația elementului sau a compușilor căutați. Se stabilește o relație de variație (un grafic de exemplu) între concentrație și unul din parametrii spectrului (arie, efect). Se efectuează astfel o analiză cantitativă relativă.

În cazul unor aplicații specifice (determinarea conținutului bioxidului de staniu, a oxizilor de fier) este posibil să se efectueze rapid determinări cantitative în modul descris folosind efectul corespunzător unei linii de absorbție sau împrăștiere. Efectul se determină pentru anumite viteze relative sursă-probă caracteristice compușilor căutați, în care spectrele lor nu se suprapun sau suprapunerea lor este nefinsemnată și posibil de efectuat. S-au obținut astfel determinări cantitative ale bioxidului de staniu din casiterită, ale hematitei și magnetitei /17/, /18/.

1.5. Sensibilitate, precizie

Nu există încă studii sistematice ale acestor mărimi, ci numai evaluări ale lor în cazul fierului și staniului. Sensibilitatea depinde de izotopul urmărit, de compusul cercetat, de compoziția probei, de timpul de măsură și implicit statistica măsurătorii.

În cazul fierului, pentru un amestec de mai mulți compuși sensibilitatea se consideră a fi reprezentată de o concentrație a fierului în greutate de circa 1% /4/, iar în cazul unui singur compus, de o concentrație în greutate a fierului de circa 0,1% /3/. În anumite aplicații s-au atins sensibilități reprezentate de concentrații în greutate de 0,05%. Sensibilitatea poate fi mărită de circa 45 de ori dacă se lucrează cu probe preparate cu fier îmbogățit în izotopul Fe^{57} . În acest caz, sensibilitatea este evaluată la 10^{16} nuclee. Sensibilitatea se poate mări și mai mult dacă se lucrează cu probe dopate cu izotopul radioactiv Co^{57} și este evaluată la 0,2 ng Co^{57} , respectiv $2 \cdot 10^{12}$ nuclee radioactive. Eroarea determinărilor cantitative folosind ca parametru aria este estimată la circa 10 - 20% /3/, /4/.

În cazul staniului, în geometria de transmisie, folosind detectori de scintilație, pentru o probă de SnO_2 , sensibilitatea metodei este de 0,1 mg/cm², ceea ce corespunde la o concentrație în greutate a dioxidului de 0,03%. Eroarea de măsură la această sensibilitate este evaluată la 30%. Prin folosirea detectorilor rezonanți, sensibilitatea atinge valoarea de 0,01 mg/cm².

11. SPECTROMETRE MÖSSBAUER SPECIALIZATE

2.1. Considerații generale

Pentru a realiza rapid determinări calitative sau cantitative pe baza citorva linii caracteristice ale spectrelor Mössbauer s-au realizat spectrometre Mössbauer adecvate pe care le vom numi spectrometre Mössbauer specializate. În mod obișnuit, ele lucrează în regim de viteză constantă.

2.2. Spectrometrul specializat AME-20-DIDAC-4000

Spectrometrul Mössbauer de laborator AME-20-DIDAC-4000 a fost modificat pentru a putea fi folosit și ca spectrometru Mössbauer specializat. S-au extins astfel posibilitățile de utilizare

a acestui spectrometru și a existat un aparat de referință pentru spectrometrele Mössbauer specializate realizate ulterior. În configurația sa inițială, deși generatorul de funcții permitea practic alegerea oricărui interval de viteze în regimul de lucru în viteză constantă, la analizorul multicanal nu exista posibilitatea blocării acumulării impulsurilor pe durata cursei de întoarcere a echipajului mobil al vibratorului. De asemenea, analizorul multicanal nu permitea verificarea rapidă a selectării corecte din spectrul energetic al sursei radioactive a radiației gama Mössbauer.

S-au introdus în analizorul multicanal un circuit de coincidență și un circuit de întârziere și adaptare /19/. Primul circuit blochează accesul impulsurilor de la analizorul monocanal la analizorul multicanal pe durata cursei de întoarcere a echipajului mobil al vibratorului. Al doilea circuit permite verificarea rapidă a poziției corecte a ferestrei analizorului monocanal.

2.3. Analizorul de casiterită

Analizorul portabil de casiterită este destinat determinării rapide calitativ și cantitativ a bioxidului de staniu din probe de rocă prin măsurări de efecte.

Deoarece s-a ales o sursă radioactivă cu o deplasare izomerică nulă față de bioxidul de staniu, s-a construit un vibrator simplificat care asigură numai distrugerea rezonanței nucleare. Numărul de impulsuri corespunzător rezonanței se obține cu sursa nemiscată.

Schema bloc a acestui analizor care funcționează în geometria de transmisie este dată în fig. 1 / 20 / , / 21 / .

Sursa radioactivă S de $\text{Sn}^{119\text{m}}$ în matrice este atașată echipajului mobil al unui vibrator electrodinamic T. Echipajul său mobil este pus în vibrație de un semnal sinusoidal aplicat bobinei de acționare. Acest semnal provine de la oscilatorul O și este amplificat de amplificatorul Av. Pe sursă este fixat rigid un filtru selectiv de paladiu care diminuează radiația Röntgen. caracteristică a staniului / 22 / și elimină astfel efectuarea corecției de fond în măsurarea efectului. Comutatorul K cu două poziții (sursa de repaus, respectiv în stare de vibrație) permite înregistrarea mărimilor N_{e} și N_{o} . După trecerea prin proba P în care

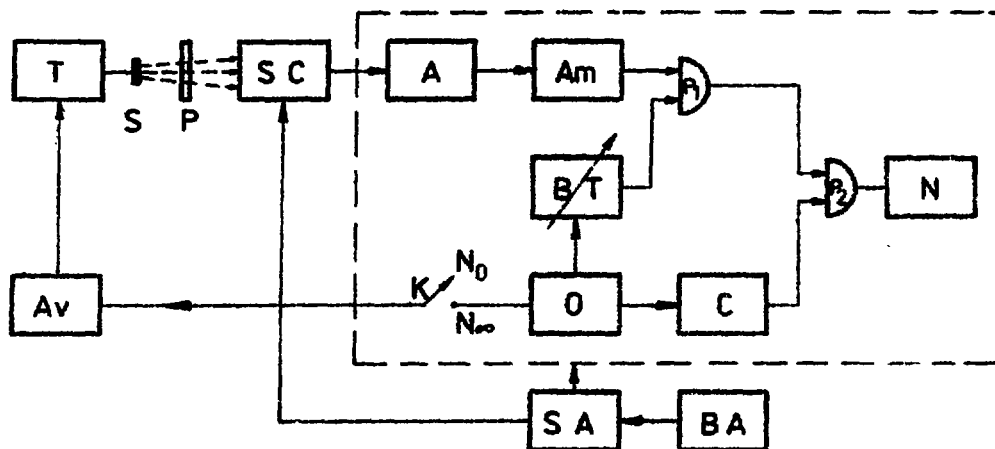


FIG. 1 .Schema bloc a analizorului de casierită.

T - vibrator, S - sursă radioactivă, P - probă, SC - sondă scintilație, A - amplificator, Am - analizor monocanal, P_1, P_2 - porti, O - oscilator, BT - bază de timp, C - comparator, K - comutator, Av - amplificator vibrator, N - numărător, BA - baterie acumulatori, SA - surse alimentare.

are loc fenomenul de absorbție rezonanță nucleară gama, radiația gama este detectată cu ajutorul unei sonde de scintilație, SC înzestrată cu un cristal de scintilație subțire (1-2 mm) din NaI (Tl). Semnalul sondei de scintilație amplificat cu ajutorul amplificatorului A, trece prin analizorul monocanal A_m și ajunge prin portile P_1 și P_2 la numărătorul N. Poarta P_1 este comandată de baza de timp BT. Alimentația se face cu ajutorul bateriilor de acumulatori BA prin intermediul surselor de alimentare SA.

Intervalele de timp în cursul cărora se înregistrează mărimile N_∞ și N_0 sînt egale și au valori cuprinse între 5 și 40 secunde. Deoarece pe durata completă a unei sinusoidă de vibrație există momente în care se realizează complet sau parțial condiția de rezonanță, acumularea impulsurilor de la ieșirea analizorului monocanal se face numai pe durata acelei părți a sinusoidii pentru care viteza vibratorului asigură distrugerea completă a condiției de rezonanță. Circuitul C asigură îndeplinirea acestei condiții. Analizoarele de acest tip construite pînă în prezent

/17/, /23/, /24/ nu prevăd realizarea condiției de mai sus. Înregistrarea mărimii N_{∞} numai în momentele în care rezonanța este distrusă complet reprezintă revendicarea de bază a brevetului de invenție 878461 /21/. Numărătorul zecimal N are 5 decade, fiind prevăzut cu un afișaj cu tuburi NIXIE miniatură. Un divizor la intrarea număratorului asigură mărirea capacității sale.

Constructiv, analizorul este realizat din două părți: capul de măsură și respectiv electronica asociată introdusă într-o cutie separată. Capul de măsură este construit sub forma unui stativ care realizează geometria de măsură și oferă posibilitatea reglării în limite largi a distanței sursă - sondă de scintilație. Greutatea totală a aparatului este de circa 8,5 Kg, autonomia sa de circa 20 de ore, iar activitatea inițială a sursei radioactive de 10 mCi.

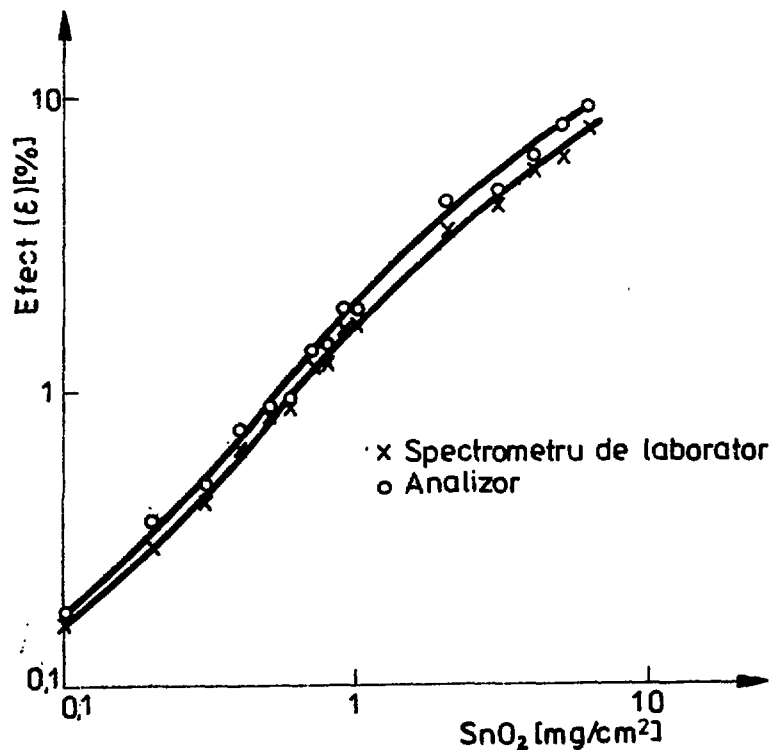


FIG.2. Curbe de etalonare obtinute cu spectrometrul de laborator si cu analizorul de casierită.

În figura 2 se prezintă comparativ 2 curbe de etalonare: una obținută cu analizorul, cealaltă cu spectrometrul AME-20-DIDAC-4000 în condiții de măsură cât mai apropiate. Curbele de etalonare aproape identice dovedesc acuratețea realizării analizorului. Se regăsește pentru variația efectului caracteristica curbelor obținute teoretic. Compararea curbelor de etalonare ale analizorului cu cele prezentate în literatură pentru analizoare de același tip /17/, relevă faptul că s-au măsurat cu analizorul efecte pentru greutatea superficială situate la limită de sensibilitate prezisă teoretic pentru temperatura camerei /17/.

2.4. Analizorul de fier

Analizorul permite determinarea rapidă calitativ și cantitativ a 2 - 3 compuși prezenți în aceeași probă. Compușii de fier auți în vedere sînt principalele minerale de fier: hematită (Fe_2O_3); magnetită (Fe_3O_4), siderită ($FeCO_3$), goetită ($\alpha - FeOOH$), ilmenită ($FeTiO_3$), pirită (FeS_2). Aparatul se poate, de asemenea utiliza ca spectrometru Mössbauer care lucrează în regim de viteză constantă.

Analizorul a fost concepută să lucreze în geometria de transmisie și în regim de viteză constantă. Schema de bloc este dată în figura 3. Sursa radioactivă S este atașată echipajului mobil al vibratorului electrodinamic T. Echipajul mobil al vibratorului este acționat de semnalul furnizat de amplificatorul de putere bobinei de comandă B. Semnalul de intrare al amplificatorului de putere este obținut de la amplificatorul de eroare. Amplificatorul de eroare compară o tensiune de referință cu o tensiune proporțională cu viteza instantanee a echipajului mobil. Diferența celor 2 tensiuni este amplificată și aplicată prin amplificatorul de putere bobinei de comandă a echipajului mobil astfel încît viteza acestuia să urmărească cît mai exact legea de variație dictată de tensiunea de referință. La intrarea acestui amplificator se aplică următoarele semnale: tensiunea de referință U_{ref} , tensiunea de control U_c și tensiunea de revenire U_{rev} . Suma tensiunilor U_{ref} și U_{rev} reprezintă tensiunea de referință totală care se compară cu tensiunea U_c . Tensiunea U_{ref} reprezintă o tensiune constantă, de o bună stabilitate, corespunzătoare vitezelor dorite.

Tensiunea de control U_c este dată de bobina de control B_c a echipajului mobil și este proporțională cu viteza instantanee a acestuia [echipaj]. Tensiunea U_{rev} este furnizată de sistemul de control al poziției (control poziție). Sistemul de control al poziției fixează lungimea cursei echipajului mobil în jurul poziției sale de echilibru. La atingerea capătului de cursă cu viteza dorită, tensiunea U_{rev} determină, indiferent de valoarea tensiunii U_{ref} , revenirea rapidă a echipajului mobil la început de cursă și continuarea mișcării echipajului mobil cu viteza dictată de tensiunea U_{ref} .

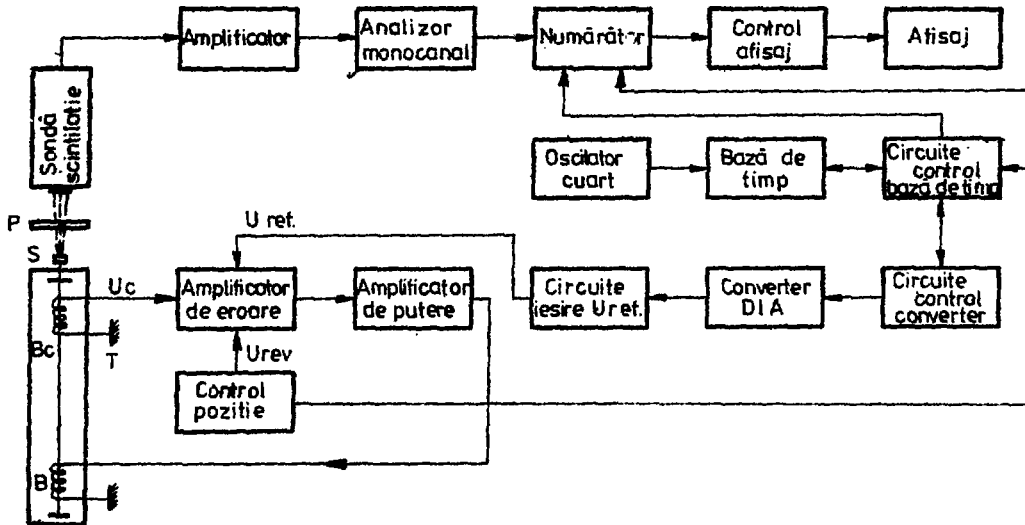


FIG. 3. Schema bloc a analizorului de fier.

Tensiunea de referință U_{ref} este obținută de la un convertor digital analog prin intermediul unor circuite de ieșire. Tensiunea U_{ref} reprezintă fie o treaptă de tensiune, fie un șir de trepte de tensiune de aceeași polaritate, echidistante și consecutive. Valoarea primei trepte de tensiune și numărul treptelor de tensiune dintr-un șir (1, 2, 4, 8, 16, 32, 64, 128, 256) sînt la alegerea operatorului. Pentru prima treaptă de tensiune sînt accesibile 256 de valori corespunzător fiecărei polarități a tensiunii de referință U_{ref} . Parcurgerea treptelor se realizează automat. Stabilirea tensiunii corespunzătoare primei trepte de tensiune se realizează parcurgînd rapid toate treptele de la treapta 0 la treapta aleasă. Radiația gama care trece prin proba P este detectată de sonda de scintilație ce înglobează un cristal de scintilație subțire (0,5 mm), un fotomultiplicator cu divizorul său de tensiune și un preamplificator sensibil la sarcină. Semnalul de ieșire al sondei de scintilație este preluat de un amplificator spectroscopie (Amplificator). Cu ajutorul analizorului monocanal din spectrul de amplitudine al sursei radioactive se selectează impulsurile corespunzătoare radiației gama Mössbauer. Impulsurile de la analizorul monocanal sînt numărate de un numărător electronic (Numărător). Afișarea rezultatului numărării se realizează cu ajutorul unor diode luminescente (Afișaj). Afișarea se face fie tot timpul numărării, fie numai la sfîrșit, la alegerea operatorului prin intermediul unor circuite de control afișaj. Rezultatul numărării este de asemenea furnizat la ieșire ca un semnal logic în cod BCD și poate fi înregistrat de un tipăritor. Timpul de numărare pentru o treaptă de viteză este dat de baza de timp și are valorile : 10, 20, 40, 80, 100, 200, 400, 800 μ s. Baza de timp este acționată de un oscilator cu cuarț și comandată de circuitele de control. Funcționarea numărătorului și a bazei de timp este oprită pe durata cursei de revenire a echipajului mobil de un semnal furnizat de sistemul de control al poziției. La încheierea timpului de numărare baza de timp determină trecerea la treapta de viteză următoare. Timpul de comutare între 2 trepte succesive este de 2 secunde.

Analizorul prin modul în care a fost conceput îmbină versatilitatea unui spectrometru Mössbauer de laborator cu rapiditatea și simplitatea unui spectrometru Mössbauer specializat. Prin posibilitatea explorării oricărei zone a unui spectru Mössbauer se

evită erorile cauzate de posibilele deplasări ale liniilor de rezonanță sau de fluctuațiile vitezei corespunzătoare aceleiași trepte de viteze.

Spectrul de amplitudine al sursei radioactive se obține fiind constant pragul ferestrei și variind în trepte pragul inferior al analizorului monocanal, în măsurători succesive. Spectrele de amplitudine astfel ridicate prezintă o rezoluție energetică apropiată cu cele obținute cu analizorul.

Performanțele analizorului sînt determinate în primul rînd de partea care transformă tensiunea de referință de o valoare dată într-o deplasare mecanică cu viteza constantă direct proporțională cu tensiunea de referință. Primul element care s-a luat în considerare a fost vibratorul electrodinamic, parte integrată a buclei de reglaj electronic, deoarece performanțele sale limitează calitatea buclei de reglaj electronic /25/, /26/. S-a urmărit mărirea primei frecvenței de rezonanță înaltă a vibratorului, iar în bucla de reglaj electronic s-a introdus un filtru trece jos pentru mărirea amplificării buclei de reglaj electronic. Verificarea ansamblului vibrator - electronică asociată s-a realizat în primul rînd în regim de accelerație constantă. În acest scop s-a realizat un spectrometru Mössbauer convențional, plecînd de la vibratorul electrodinamic și electronica sa asociată. Ca generator de funcții s-a folosit analizorul ASA, iar pentru acumularea datelor analizorul multicanal nuclear Data 2020. S-au ridicat mai multe spectre folosindu-se o probă etalon de Fe_2O_3 . În tabela 1 se dau spre exemplificare coeficienții a 2 polinoame de etalonare pentru 2 spectre și comparativ coeficienții unor polinoame de etalonare obținute cu întreg spectrometrul ASA și cu spectrometrul AME-20-DIDAC-4000 în regim de accelerație constantă. Verificarea în regim de accelerație constantă dînd bune rezultate, s-au ridicat apoi spectre în viteză constantă pe întreaga gama de viteze necesară determinărilor (± 10 mm) pentru aceeași probă etalon. În tabela 1 se dau coeficienții unor polinom de etalonare pentru un spectru în viteză constantă pentru gama de viteză amintită. În viteza constantă analizorul oferă o liniaritate chiar mai bună decît spectrometrul AME-20-DIDAC-4000.

Analizorul este realizat sub forma a 2 subansamble distincte : cadrul NIM cu sursa sa de alimentare și cu modulele electronice și stativul de măsurare cu elementele geometriei de măsură.

Stativul de măsură este de tip banc optic și pe el sînt fixate elementele: vibrator electrodinamic, proba de analizat și sonda de scintilație .

III. DETERMINARI CALITATIVE SI CANTITATIVE

3.1. Considerații generale

Se prezintă pe scurt conținutul capitolului.

3.2. Influența granulației

S-a studiat influența granulației asupra mărimii efectului. Din eșantioane de casiterită și de minereuri feroase s-au preparat probe avînd aceleași greutatea superficiale și granulații diferite. Măsurătorile de efecte funcție de granulație /27/, /28/ au arătat că pentru granulații mai mici de 0,1 mm, efectul este independent de granulație. Deci probelor pulberi folosite în determinări calitative și cantitative li s-a asigurat o granulație mai mică de 0,1 mm.

Tabela 1

Coefficienții polinoamelor de etalonare pentru spectre ridicate cu analizorul și spectrometre de laborator

<u>Coefficienti</u> <u>Spectrometre</u>	C_0	C_1	C_2	C_3
ASA	$-0,1426 \times 10^2$	$+0,5879 \times 10^{-1}$	$-0,2284 \times 10^{-4}$	$+0,2668 \times 10^{-7}$
AME-20	$-0,1726 \times 10^2$	$+0,7290 \times 10^{-1}$	$+0,1154 \times 10^{-3}$	$-0,2157 \times 10^{-6}$
ANALIZOR și ASA	$-0,1700 \times 10^2$	$+0,3862 \times 10^{-1}$	$+0,1007 \times 10^{-3}$	$-0,9444 \times 10^{-7}$
ANALIZOR și ASA	$-0,1303 \times 10^2$	$+0,5412 \times 10^{-1}$	$-0,2514 \times 10^{-4}$	$+0,1367 \times 10^{-7}$
ANALIZOR	$-0,9227 \times 10^1$	$+0,3890 \times 10^{-1}$	$+0,1521 \times 10^{-5}$	$-0,3274 \times 10^{-8}$
AME-20	$-0,9072 \times 10^1$	$+0,3854 \times 10^{-1}$	$+0,3275 \times 10^{-4}$	$-0,3277 \times 10^{-7}$

3.3. Corecția de fond

În majoritatea cazurilor, sursele radioactive Mössbauer în afara radiației gama Mössbauer emit și alte radiații gama sau X. Aceste radiații dau în fereastra analizorului monocanal fixată pentru radiația gama Mössbauer un fond. În măsurătorile de efecte sau arii este necesară eliminarea sau determinarea cât mai exactă a fon-

dului

Pentru sursele de $\text{Sn}^{119\text{m}}$ datele din literatură /17/, /22/ și măsurătorile efectuate de autor /27/ confirmă faptul că prin folosirea unui filtru selectiv de paladiu se elimină practic fondul.

Deoarece spectrul energetic al surselor de Co^{57} este mai complex, în cazul lor se impune determinarea fondului. Determinarea lui se face cu ajutorul unui absorbant de fond care atenuiază practic complet radiația gama Mössbauer de 14,4 KeV și lasă să treacă practic neatenuate radiațiile gama sau X de mare energie. Consultarea literaturii de specialitate /17/, /29/-/31/ și măsurătorile efectuate de autor arată că se utilizează diferiți absorbanti de fond funcție de caracteristicile sistemului de detecție. S-a elaborat un procedeu de determinare a fondului care nu impune o alegere strictă a absorbantului de fond. Ca absorbant de fond s-a ales o folie de permalloy de 0,11 mm grosime. Fondul obținut cu folia de permalloy nefiind cel exact s-a căutat coeficientul K cu care trebuie amplificat fondul pentru a regăsi valoarea sa exactă. Criteriul de alegere al coeficientului a fost independența efectului de greutatea superficială a matricei. Prin matrice se înțelege totalitatea compuşilor care există în probă alături de compusul studiat și care nu conțin izotopul Mössbauer.

În fig. 4 se prezintă comparativ pentru aceleași probe variația efectului funcție de greutatea superficială de bioxid de siliciu pentru coeficienții găsiți în cazul analizorului de fier și al spectrometrului AME-20. Se remarcă o bună concordanță a rezultatelor. Valoarea diferită a coeficientului K pentru cele 2 spectrometre se explică prin rezoluțiile energetice diferite ale liniilor de analiză în amplitudine utilizate.

Procedeu de determinare a fondului indicat este mai laborios, dar este general și mult mai apropiat de realitate. Importanța efectuării corecției de fond este ilustrată cu ajutorul figurii 5.

3.4. Influența compoziției matricei

S-a urmărit variația efectului funcție de cantitatea și compoziția matricei conținută în probă. În cazul determinărilor de casiterită s-a găsit că /27/ pentru probe având greutatea superficială a matricei mai mică de 500 mg/cm^2 , valoarea efectului este practic independentă de cantitatea și compoziția matricei.

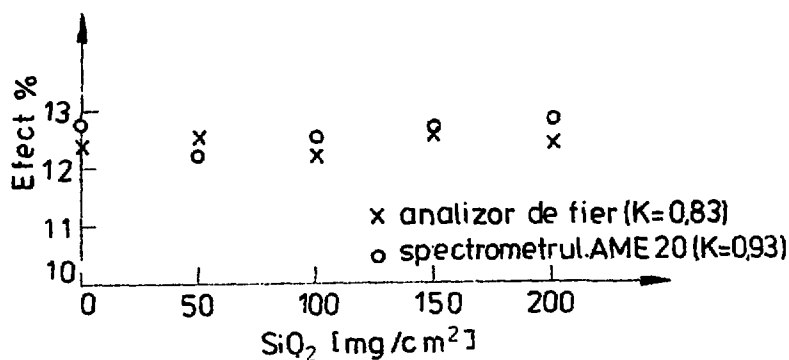


FIG. 4 Variația efectului cu greutatea superficială de SiO₂.

În cazul probelor ce conțin compuși ai fierului pentru a elimina influența cantității și compoziția se impune efectuarea corecției de fond.

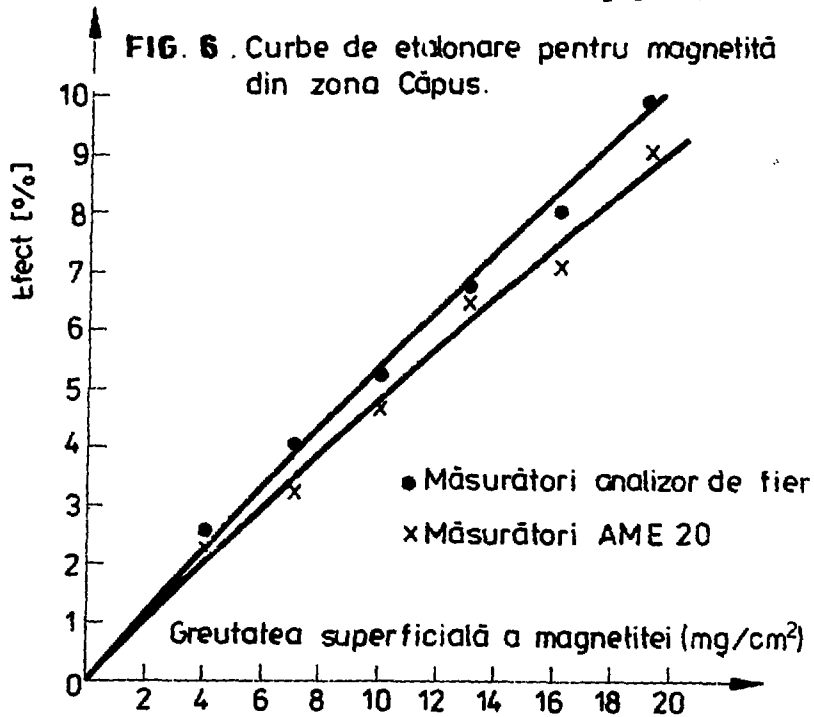
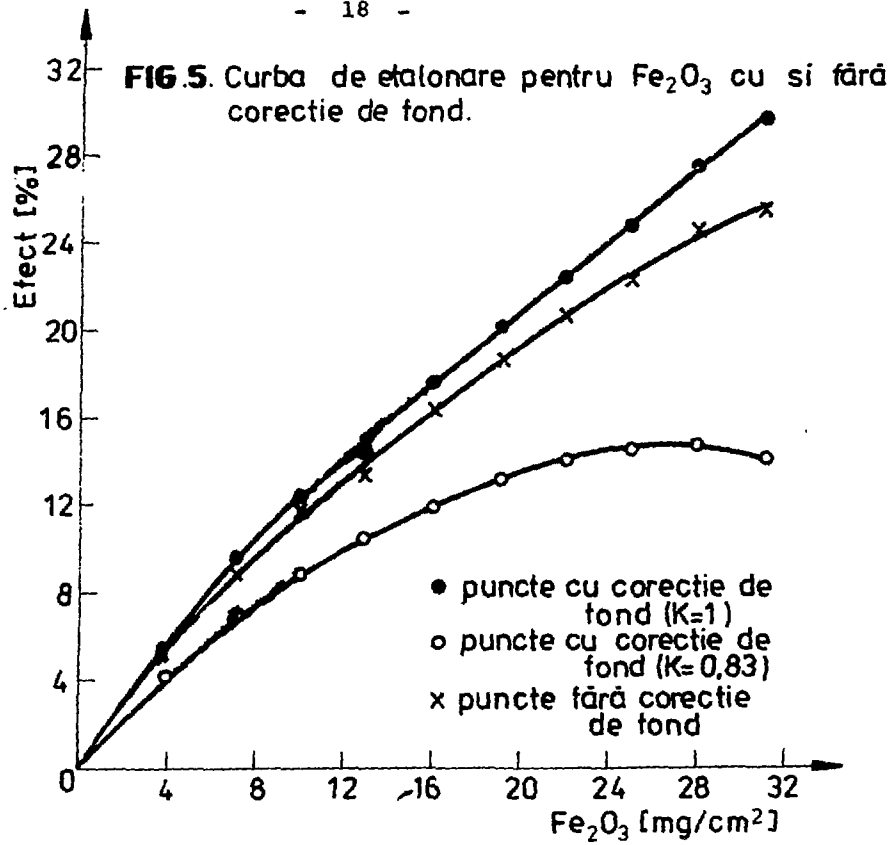
3.5. Etalonarea spectrometrelor

Pentru obținerea unor rezultate calitative și îndeosebi cantitative exacte este necesară efectuarea corectă a etalonării spectrometrelor. Aceasta înseamnă alegerea adecvată a compusului din care se prepară etaloanele și a liniei din spectrul Mössbauer pentru care se determină efectul funcție de greutatea superficială a etaloanelor. Metoda generală de etalonare constă în realizarea etaloanelor, chiar din minerale căutate în acel zăcămint.

Pentru determinările cantitative de casiterită se pot folosi și etaloane obținute din bioxid de staniu, preparat în laborator /17/, /27/. Spre exemplificare, în figura 6 se dau curbe de etalonare pentru magnetita provenită din zona Căpuș.

3.6. Determinări calitative

S-au efectuat determinări calitative în cazul unor probe supuse procesului de coroziune /32/-/34/ sau a unor probe de oțeluri industriale Fe-C și Fe-Si. Se exemplifică determinările calitative prin rezultatele obținute privind acțiunea inhibitorului, dibenzyl sulfoxid asupra unor probe de oțel. Pentru un oțel OL-37 s-au ridicat spectrele Mössbauer ale următoarelor probe: proba ne-



corodată (Fig. 7a); probă imersată timp de 20 minute în soluția apoasă 10% H_2SO_4 (Fig. 7b), probă imersată în aceeași soluție timp de 2,5 ore în care s-a adăugat inhibitorul de coroziune (Fig.7c). Prelucrarea pe calculator a spectrelor arată prezența a 4 sextete în cazul probei imersate în soluție fără inhibitor și numai a 3 sextete în cazul celorlalte 2 probe. Parametrii acestor ultimi 3 sextete sînt similari cu cei care au apărut în studiul oțelurilor Fe-C tip OLC /35/. Sextetul suplimentar care apare în cazul probei imersate în soluția fără inhibitor a fost atribuit unui film superficial de $\delta-FeOOH$. Prin adăugarea inhibitorului acest film nu se mai formează.

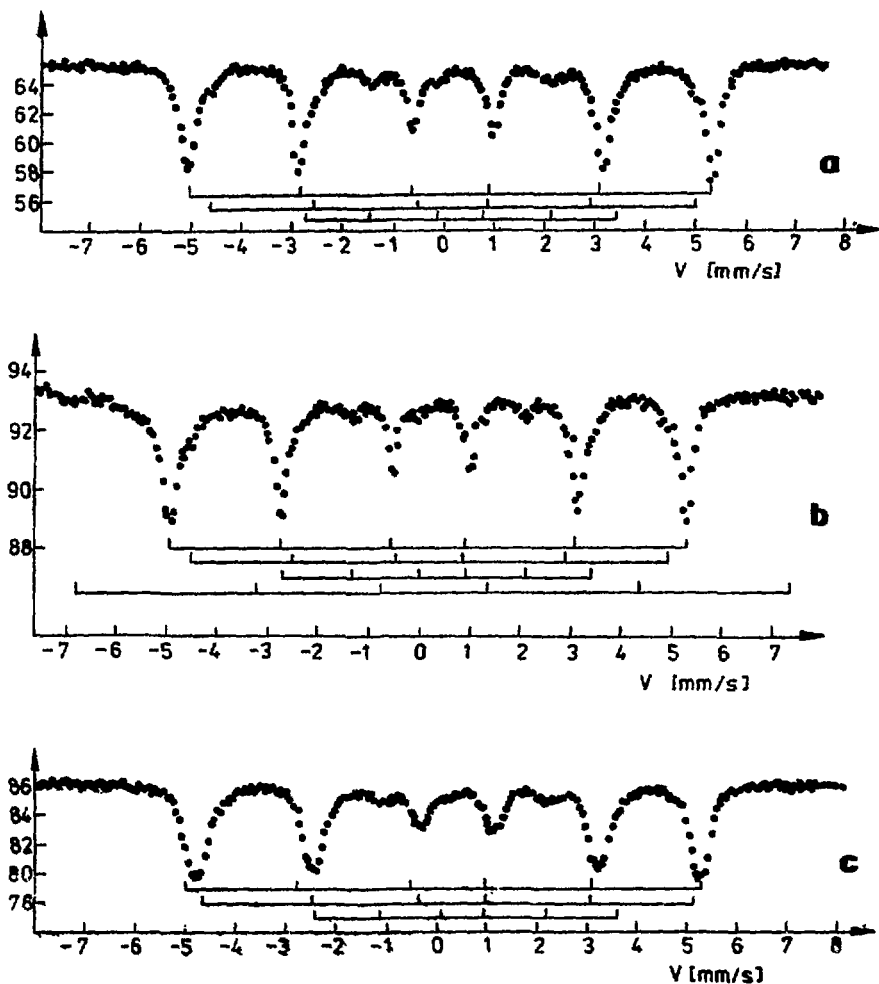


FIG. 7 Spectrele Mössbauer ale probei necorodate (a) probei imersate în soluție acidă (b) probei imersate în soluție acidă cu inhibitor organic dibenzil sulfoxid. (c).

Măsurătorile elipsometrice confirmă acest fapt și sugerează ideea că inhibitorul formează pe o probă un strat superficial protector. În tabela 2 sînt date proporțiile relative ale ariilor sextetilor. Schimbarea proporțiilor relative ale ariilor sextetilor arată că în absența inhibitorului coroziunea progresează mai degrabă normal pe suprafața probei decît paralel cu ea. Atomii de fier neperturbați (vecinătatea 1) cît și atomii de fier înglobați în cementită (vecinătatea 3) sînt cei mai afectați de procesul de coroziune.

Tabela 2

Proporțiile relative ale ariilor sextetilor

Vecinătate					
Proba	1+2+3+4 (%)	1 (%)	2 (%)	3 (%)	4 (%)
Probă necorodată	100	71	4,5	24,4	-
Probă imersată în soluție acidă	100	35,3	47,4	14,4	4
Probă imersată în soluție acidă cu inhibitor	100	20	61,3	18,7	-

3.7. Determinări cantitative

3.7.1. Determinări cantitative de casiterită (SnO₂)

Determinările cantitative s-au efectuat pe probe provenite din zona Baia-Mare.

Concentrația de casiterită (C_{SnO₂}) s-a calculat după formulele .

$$(9) \quad C_{SnO_2} = \frac{\rho_{SnO_2} \cdot S}{10 P} ; \quad C_{SnO_2} = \frac{\rho_{SnO_2}}{\rho_p} \cdot 100$$

unde: S reprezintă suprafața probei în cm², P- masa probei în grame, ρ_p greutatea superficială a probei, ρ_{SnO₂} greutatea superficială a SnO₂ obținută din curba de etalonare.

Concentrația de staniu (C_{Sn}) prezent în probă sub formă de casiterită se calculează cu relația:

$$(10) \quad C_{Sn} = C_{SnO_2} \cdot 0,7877$$

În tabela 3 se prezintă comparativ rezultatele determinărilor cantitative de casiterită efectuate cu spectrometrul de laborator AME-20 și cu analizorul de casiterită. Se remarcă buna concordanță a rezultatelor, ceea ce reconfirmă buna funcționare a analizorului de casiterită.

Tabela 3
Determinări comparative de casiterită

Nr. crt.	Concentrații de Sn (% în greutate)			
	AME-20		Analizorul de casiterită	
1.	1,76	1,92	1,76	1,92
2.	0,96	0,94	1,03	0,97
3.	0,36	0,35	0,36	
4.	0,27	0,28	0,23	0,28
5.	0,16		0,17	
6.	0,16	0,15	0,19	0,18
7.	0,11	0,12	0,11	0,13
8.	0,11	0,12	0,13	0,10
9.	0,08	0,07	0,10	
10.	0,07		0,09	
11.	0,07	0,06	0,09	
12.	0,06		0,05	
13.	0,04	0,06	0,03	0,05
14.	0,035	0,02	0,015	
15.	0,03	0,02	0,04	
16.	0,02		0,03	

Precizia repetabilității măsurării /37/ este între 30±15% pentru concentrații de staniu cuprinse între 0,03-0,25%; între 15±7% pentru concentrații de staniu cuprinse între 0,25-1%; mai mică de 7% pentru concentrații de staniu, mai mari de 1%.

3.7.2. Determinări cantitative ale compusilor fierului

S-au efectuat determinări cantitative pe probe test care conțineau cel puțin unul din următorii compuși: hematită, magnetită, siderită.

Tabela 4-Determinări cantitative ale compusilor fierului pe probe test

Nr. probei	Concentrație Fe ₂ O ₃ (% în greutate)		Concentrație Fe ₃ O ₄ (% în greutate)		Concentrație FeCO ₃ (% în greutate)	
	chimic	Mossbauer	chimic	Mossbauer	chimic	Mossbauer
1.	4	4,8				
2.	5	5,25				
3.	8	7,8				
4.	10	10,2				
5.	14	16,2				
6.	20	23,8				
7.	24	25,6				
8.	30	32,4				
9.	40	37,4				
10.	50	53,6				
11.	62	56				
12.	100	96,6				
13.	44	39,2	8	8	26	24,2
14.	20	26,6	8	12,8		
15.	40	35,4	32	31,8		
16.	8	11,6			20	24,8
17.	20	25,2			32	32
18.	28	26	10	10,9		
19.	60	65	32	33,3		
20.	14	12,3	32	29,8	44	41,2
21.	32	29	20	22,5	38	40,6

În tabela 4 se prezintă rezultate astfel obținute cu analizorul de fier. Se remarcă buna concordanță a datelor. Precizia datelor este similară cu a celor din literatură /4/, obținute însă prin determinări de arii.

S-au efectuat de asemenea, determinări cantitative ale conținutului de fier total sau ale următorilor compuși de fier (hematită, magnetită sau siderită) dintr-o serie de probe de minereuri autotone. Rezultatele pentru probele recoltate din zăcămintul Căpuș sînt prezentate în tabela 5.

Tabela 5

Determinări cantitative ale fierului total și magnetitei din probe recoltate din zăcămintul Căpuș

Nr. crt.	Concentrație Fe total (% în greutate)			Concentrație de Fe total ca magnetită (% în greutate)
	Analiza chimică	Fluorescență de raze X	Spectroscopie Mössbauer	
1.	52,68	50	51,34	47
2.	21,92	19,8	22,34	20
3.	64,3	64	69,4	67,9
4.	27,27	27	27,04	24,2
5.	12,49	10,5	11,5	
6.	38,74	37,5	39,76	
7.	16,33	16	16,63	
8.	11,22	12,2	11,71	
9.	8	8,7	7,03	
10.	20,87	15,3	17,23	4,33
11.	53,73	50,3	58,17	2,47
12.	18,33	18,13	18,23	
13.	17,58	17,4	14,58	
14.	9,05	9,5	9,27	
15.	5,57	6,2	5,66	

În tabela 6 se prezintă comparativ concentrațiile de magnetită obținute cu spectrometrul AME-20 și cu analizorul de fier. Se remarcă buna concordanță a datelor. În cazul acestor determinări, s-a urmărit și repetabilitatea măsurării; s-a găsit că precizia repetabilității măsurării este mai bună de 3%.

Tabela 6

Determinări comparative de magnetită

Proba	Concentrația de fier ca magnetită (% în greutate)	
	AME-20	Analizor
3	67,9	70,81
1	47	45,33
4	24,2	22,8
2	20	18,23
10	4,33	4,96
11	2,47	2,87

C O N C L U Z I I

Lucrarea de față și-a propus construirea unor spectrometre Mössbauer specializate și elaborarea unor metode pentru analize calitative și cantitative prin spectroscopia Mössbauer. Lucrarea se înscrie în efortul general de proliferare a metodelor fizice în industrie, geologie, metalurgie, mineralogie, etc. Rezultatele cele mai importante obținute în cadrul lucrării sînt următoarele:

1. S-a realizat un analizor portabil, de teren, destinat determinării rapide, calitative și cantitative a casiteritei, aceasta fiind în prezent singurul compus de staniu exploatabil economic la nivel industrial. Analizorul realizat în geometria de transmisie prezintă următoarea noutate față de alte analizoare similare descrise în literatură: întrucît pe durata completă a unei sinusoidale de vibrație există momente în care se realizează complet sau parțial condiția de rezonanță, în analizorul prezentat acumularea impulsurilor se face numai pe durata acelei părți a sinusoidalei pentru care viteza vibratorului asigură distrugerea completă a condiției de rezonanță. Satisfacerea acestei condiții, precum și organizarea circuitelor electronice ale analizorului constituie revendicări ale unui brevet de invenție, deja acordat.

2. S-a realizat un analizor în standard NIM care permite determinarea calitativă și cantitativă a 2-3 compuși de fier prezenți într-o probă dată, precum și a fierului total. Acest analizor care lucrează în geometrie de transmisie și în regim de viteză constantă, îmbină versatilitatea unui spectrometru Mössbauer de laborator cu rapiditatea și simplitatea unui spectrometru Mössbauer specializat. Analizorul este capabil să exploreze automat oricare interval de viteză din spectrul Mössbauer. Semnul vitezei, valoarea vitezei inițiale, lățimea intervalului de viteze, timpul de acumulare sînt la alegerea operatorului. Performanțele acestui analizor specializat sînt la nivel comparabil cu cele mai bune spectrometre standard universale provenite din import. Realizarea acestui analizor constituie obiectul unei propuneri de brevet de invenție.

3. S-au analizat principalii factori care afectează determinările calitative și cantitative de casiterită: granulația probelor, corecția de fond, compoziția probelor și etalonarea spectrometrelor. Astfel s-a găsit că granulația probelor ce conțin casiterită trebuie să fie mai mică de 0,1 mm. Corecția de fond s-a realizat cu

un filtru de paladiu, astfel că pentru o probă de rocă cu o greutate superficială mai mică de 500 mg/cm^2 , valoarea efectului este independentă de compoziția matricei. Pentru efectuarea determinărilor se pot folosi și etaloane obținute din bioxid de staniu preparat în laborator. În condițiile arătate s-au obținut curbe de etalonare pentru greutatea superficială de casiterită situate la limita de sensibilitate prezisă teoretic pentru temperatura camerei, ceea ce certifică acuratețea realizării analizorului de casiterită și a metodei de măsură. Limita de sensibilitate a determinărilor cantitative de casiterită (concentrații de Sn în greutate de 0,02%) este mult mai coborâtă decât limita de sensibilitate dată în literatură pentru analizoarele similare celui prezentat în lucrare (concentrații de Sn în greutate de 0,06%). Precizia determinărilor este similară cu a celor prezentate în literatură.

4. Pentru determinările calitative și cantitative ale compușilor fierului sau a fierului total, granulația probelor trebuie să fie mai mică de 0,1 mm. Deoarece absorbantii de fond folosiți în aceste determinări nu dau valoarea exactă a fondului decât pentru un anumit aranjament experimental, s-a realizat un procedeu general de determinare a fondului care nu impune alegerea strictă a absorbantului de fond. Efectuarea corecției de fond în acest mod elimină practic influența matricei. Metoda generală de etalonare pentru mineralele de fier constă în realizarea etaloanelor pentru un anumit zăcămint, chiar din mineralele căutate în acel zăcămint. S-au realizat determinări cantitative a concentrațiilor a două minerale (hematită și magnetită) sau a trei minerale (hematită, magnetită și siderită) prezente în aceeași probă cît și a fierului total dintr-o probă. Precizia datelor este similară cu a celor din literatură, obținute însă prin măsurători de arie.

5. Ca o extindere a rezultatelor anterioare s-au urmărit prezența de noi faze în oțelurile industriale Fe-C și Fe-Si sau apariția unor compuși noi în probele supuse procesului de coroziune. Măsurătorile efectuate pe oțeluri Fe-C au evidențiat formarea unei noi faze "cementita, pentru un conținut de carbon mai mare sau egal cu 0,37%. La oțelurile Fe-Si, atomii de Si îi înlocuiesc pe atomii de fier din rețea fără să apară o fază nouă. Pe probe de oțel corodate în soluții 10% H_2SO_4 în absența unui inhibitor de coroziune apare un film superficial subțire de $\delta\text{-FeOOH}$.

BIBLIOGRAFIE SELECTIVA

- /1/ R.L.Mössbauer, Z.Physik, 151 (1958) 124.
- /2/ D.Barb, Efectul Mössbauer și aplicațiile sale, Ed.Acad.RSR, 1972
- /3/ C.L.Herzenberg, Mössbauer Effect Methodology, Plenum Press, New York 5 (1970) 209.
- /4/ W.Meisel, Proc.of the 5th Intern.Conf.on Mössbauer Spectr., Bratislava, 1 (1973) 200.
- /5/ M.De Coster, H.Pollak, S.Amelincks, Phys.Stat.Sol.3(1963)283.
- /6/ G.M.Bancroft, R.G.Burns, A.G.Maddock, Geochim.Cosmochim.Acta 31 (1967) 2219.
- /7/ J.R.De Voe, J.J.Spijkerman, Analyt.Chem.40 (1968) 455R.
- /8/ J.Morice, L.V.C.Rees, D.T.Rickard, J. Inorg. Nucl. Chem. 31 (1969) 3797.
- /9/ S.Margulies, P.Debrunner, H.Fraunfelder, Nucl.Instr.Meth. 21 (1963) 217.
- /10/ S.Margulies, J.R.Ehrman, Nucl.Instr.Meth. 12(1961) 131.
- /11/ R.M.Housley, N.E.Erickson, J.G.Dash, Nucl.Instr.Meth.27(1964)29
- /12/ A.G.Maddock, Mössbauer Spectr.and its Appl.IAEA Viena, 329(1972)
- /13/ S.Morup, E.Both, Nucl.Instr.Meth. 124 (1975) 445.
- /14/ G.Lang, Nucl. Instr. Meth. 24 (1963) 425.
- /15/ D.W.Hafemeister, E.Brooks-Sherra, Nucl.Instr.Meth. 41(1966)139
- /16/ R.L.Mössbauer, W.H.Wiedeman, Z.Physik, 158 (1960) 33.
- /17/ V.I.Goldanski, A.V.Dolenko, B.G.Egiazarov, V.M.Zaporojetz, V.M.Ratnikov, Gamma-rezonanșie metodî i priborî dlea fazorogo analiza mineralnovo sirea, Atomizdat, Moskva, 1974.
- /18/ D.Barb, I.Bibicu, T.Burtic, Mine, Petrol și Gază 28 (1977) 543.
- /19/ I.Bibicu, E.Achim, Certificat de inovator nr. 22/1975.
- /20/ D.Barb, I.Bibicu, B.Prada, Rev.Roum.Phys. 22 (1977) 871.
- /21/ D.Barb, B.Prada, I.Bibicu, Brevet invenție nr.878461/1976.
- /22/ J.Sitek, Nucl.Instr.Meth. 114 (1974) 163.
- /23/ E.F.Makarov, B.G.Zemskov, V.A.Garzanov, Proc.of the Conf. on Mössbauer Spectr.-Dresden, 2(1971) 565.
- /24/ B.Manouchev, T.Bontchev, M.Marinov, Proc.of the Conf.on Mössbauer Spectr., Dresden, 2 (1971) 610.
- /25/ E.Kankeleit, Proc.Intern.Conf.on Mössbauer Spectr., Cracow 2(1975) 43.
- /26/ E.Kankeleit, Mössbauer Effect Methodology, Plenum Press, New York 1 (1965) 47.
- /27/ D.Barb, I.Bibicu, V.Voicu, B.Prada, St.Cerc.Fiz. 29 (1977) 637.
- /28/ D.Barb, I.Bibicu, A.Ruși, D.Tărăbășanu-Mihăilă, în curs de publ.
- /29/ R.M.Housley, N.E.Erickson, J.G.Dash, Nucl.Instr.Meth.27(1964)29
- /30/ V.A.Semenkin, Ya.A.Shevchenko, Prib. i Techn.Eksp.6(1971)67.
- /31/ A.V.Dolenko, B.G.Egiazarov, V.N.Korneev, A.A.Melkyan, A.V.Shamov, Prib. i Techn. Eksp. 2 (1977) 62.
- /32/ I.Bibicu, M.Romanescu, D.Olariu, G.C.Moisil, A 4-a Conferință republicană de chimie-fizică generală și aplicată, București, septembrie 1974.
- /33/ I.Bibicu, G.C.Moisil, D.Barb, M.Romanescu, Rev.Roum.Phys. 20 (1975) 531.
- /34/ D.Radovici, E.Ludoșan, I.Bibicu, Congresul național de chimie, București, septembrie 1978.
- /35/ D.Barb, M.Morariu, D.Tarină, I.Bibicu, S.Constantinescu, L.Diamandescu, St. Cerc. Fiz. 25 (1973) 17-26.
- /36/ D.Barb, M.Morariu, L.Diamandescu, I.Bibicu, Rev. Roum. Phys. 19 (1974) 425.
- /37/ STAS 2872 - 74.