

INT--195 / I.

ROZWÓJ I ZASTOSOWANIE METOD IZOTOPOWYCH
W TECHNICIE

Prace przedstawione na Krajowym Sympozjum
11-14 września 1985 Zakopane

DEVELOPMENT AND APPLICATION OF ISOTOPIC
METHODS IN ENGINEERING AND TECHNOLOGY

Proceedings of the Polish Symposium
11-14 September 1985 Zakopane

РАЗВИТИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ ИЗОТОПНЫХ МЕТОДОВ В ТЕХНИКЕ
ТРУДЫ ПОЛЬСКОГО СИМПОЗИУМА
11-14 сентября 1985 ЗАКОПАНЕ

Wydają:

Instytut Fizyki i Techniki Jądrowej AGH
30-059 Kraków, al. Mickiewicza 30

Wydawnictwo AGH

ul. Manifestu Lipcowego 16, 31-109 Kraków
tel. 22-06-76

Matryce wykonano według dostarczonych oryginałów

This report has been reproduced directly from the best available copy

Matryce wykonano z dostarczonych oryginałów

ISSN 0302-9034

Wydanie 1. Nakład 300+26 egz.

Papier druk. B¹, kl. M, 80 g

Zam. 187/86

Ark. wyd. 4,25 ark. druk. 5,25

Oddano do produkcji 1986-02-24

Druk ukończono w kwietniu 1986

A-12/1416

Wykonano w Zakładzie Graficznym AGH, Kraków, ul. Kawiorzy 40

OD REDAKCJI

Materiały Krajowego Sympozjum nt. "Rozwój i zastosowanie metod izotopowych w technice" zostały zestawione w sześciu Raportach Instytutu Fizyki i Techniki Jądrowej Akademii Górniczo-Hutniczej, według kolejności wygłaszania, w następujących grupach tematycznych:

1. Metody znaczników radioizotopowych w inżynierii materiałowej oraz w badaniu procesów przemysłowych /Raport INT 194/I/
2. Chemia i techniki radiacyjne /Raport INT 194/I/
3. Metody analizy radiometrycznej /Raport INT 195/I/
4. Metody jądrowe w geologii i hydrogeologii /Raport INT 196/I/
5. Nowe opracowania aparaturowe /Raport INT 197/I/
6. Produkcja radioizotopów i metody pomiarowe /Raport INT 198/I/
7. Metody pomiarowe /Raport INT 199/I/.

Materiały Sympozjum zostały wydane na podstawie oryginałów referatów i rysunków dostarczonych przez autorów.

Komitet Organizacyjny Sympozjum pragnie podziękować personelowi Zakładu Graficznego Akademii Górniczo-Hutniczej, a w szczególności jej dyrektorowi mgr. Edwardowi Lenartowi za szybkie wydrukowanie Materiałów Sympozjum. Dziękujemy również paniom Annie Nędzkiej i Ewie Leśniak oraz dr. inż. Tadeuszowi Kucowi z Instytutu Fizyki i Techniki Jądrowej Akademii Górniczo-Hutniczej za przygotowanie Materiałów do druku.

EDITORIAL NOTICE

The proceedings of the Polish Symposium on "Development and application of isotopic methods in engineering and technology" will appear in the subsequent six Reports of the Institute of Nuclear Physics and Techniques of the Academy of mining and Metallurgy in Cracov.

They will be published in the order of their presentation at the Symposium in the following groups:

1. Methods of radioisotope tracers in materials technology and in control of industry processes /Report INT 194/I/
2. Chemistry and radiation technique /Report 194/I/
3. Methods of radiometric analysis /Report INT 195/I/
4. Nuclear methods in geology and hydrogeology /Report INT 196/I/
5. New work out of apparatus /Report INT 197/I/
6. Radioisotopes production and methods of measurement /Report INT 198/I/
7. Methods of measurement /Report INT 199/I/.

The reports will contain original texts and figures as presented by the authors.

The Organizing Committee would like to express their gratitude to the staff of the Printing Office of the Academy of Mining and Metallurgy in particular to Mr. Edward Lenart Director of the Office for their efficient performance. We would also like to thank Miss Anna Nędzka, Miss Ewa Leśniak and Dr Tadeusz Kuc for their cooperation with the Committee and preparation proceedings for printing.

От Редакции

Труды Польского Симпозиума на тему "Развитие и применение изотопных методов в технике" составлены в 6 Рапортах Института Физики и Ядерной Техники Горно-Металлургической Академии в порядке докладов в следующих тематических группах:

1. Методы радиоиндикаторов в материаловедении и исследовании промышленных процессов (Рапорт ИНТ 194/1).
2. Химия и радиационная техника (Рапорт ИНТ 194/1).
3. Методы радиометрического анализа (Рапорт ИНТ 195/1).
4. Ядерные методы в геологии и гидрогеологии (Рапорт ИНТ 196/1).
5. Новые аппаратурные разрешения (Рапорт ИНТ 197/1).
6. Производство радиоизотопов и измерительные методы (Рапорт ИНТ 198/1).
7. Измерительные методы (Рапорт ИНТ 199/1).

Труды Симпозиума напечатаны, базируя на подлинниках докладов и рисунках, представленных авторами.

Организационный Комитет Симпозиума благодарит сотрудников Типографии Горно-Металлургической Академии в Кракове, и особенно её директора магистра Эдварда Ленарта за успешную печать трудов Симпозиума. Благодарим тоже А.Нендэка, Э.Лесняк и доктора Т.Куца из Института Физики и Ядерной Техники Горно-Металлургической Академии за подготовку трудов к печати.

SPIS TREŚCI

METODY ANALIZY RADIOMETRYCZNEJ

ROZWÓJ JĄDROWYCH I INNYCH METOD ANALIZY W RAMACH ZADAŃ REALIZOWANYCH W TEMACIE O4.3.11 ORAZ ZASTOSOWANIE TYCH METOD W GOSPODARCE NARODOWEJ: T. Jankowska /ICHITJ/	13
ZASTOSOWANIE GENERATOROWEJ ANALIZY AKTYWACYJNEJ DO OZNACZANIA PIERWIASTKÓW LEKKICH W MATERIAŁACH POCHODZENIA BIOLOGICZNEGO I EKOLOGICZNEGO: M. Wasak i współautorzy /ICHITJ/	15
INSTRUMENTALNA NEUTRONOWA ANALIZA AKTYWACYJNA MATERIAŁÓW POCHODZENIA MINERALNEGO: J. Janczyszyn i współautorzy /MIFITJ/ /IGiSM - Polon Kraków/	17
NIKTÓRE PRZYKŁADY ZASTOSOWAŃ WIELOPIERWIA- STKOWEJ ANALIZY AKTYWACYJNEJ DO OZNACZANIA PIERWIASTKÓW ŚLADOWYCH W MATERIAŁACH GEOLOGICZNYCH: Z. Szopa i współautorzy /ICHITJ/	27
SYSTEM POMIAROWY DO CIĄGŁEGO RADIOMETRYCZNEGO OZNACZANIA ZAWARTOŚCI CYNKU, OŁOWIU, ŻELAZA W ZAWIESINACH FLOTACYJNYCH RUD Zn-Pb: B. Hołyńska i współautorzy /MIFITJ/	29

RENTGENOFLUORESCENCYJNA METODA OZNACZANIA SELENU W MATERIAŁACH BIOLOGICZNYCH I PYŁACH POWIETRZA:	
B. Hołyńska i współautorzy /MIFITJ/	37
ZASTOSOWANIE METOD RADIOMETRYCZNYCH DO KONTROLI ŚRODOWISKA NATURALNEGO I ŚRODOWISKA PRACY W KOPALNIACH WĘGLA KAMIENNEGO:	
I. Tomza i współautorzy /GIG/	45
BADANIE PROCESU PRZECHODZENIA PIERWIASTKÓW ŚLADOWYCH Z WĘGLA BRUNATNEGO DO JEGO PRODUKTÓW SPALANIA:	
U. Tomza i współautorzy /IPIS/, /USI/	51
BADANIA STRUKTUR POWIERZCHNIOWYCH METODĄ MIKROANALIZY JĄDROWEJ:	
A. Turowski i współautorzy /IPJ/	59
OZNACZANIE WODORU W PRÓBKACH MATERIAŁÓW METODĄ OPARTĄ NA TERMALIZACJI NEUTRONÓW:	
A. Kreft /MIFITJ/	69
ANALIZA ZAWARTOŚCI BIAŁKA W PRODUKTACH ZBOŻOWYCH PRZY POMOCY REAKCJI ^{15}N I ^{12}C:	
L. Duda-Głowacka i współautorzy /IPJ/	79

METODY ANALIZY RADIOMETRYCZNEJ

11/12

ROZWÓJ JĄDROWYCH I INNYCH METOD ANALIZY W RAMACH
ZADAŃ REALIZOWANYCH W TEMACIE 04.3.11 ORAZ ZASTOSOWANIE
METOD W GOSPODARCE NARODOWEJ

Teresa Jankowska

Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, Warszawa

Streszczenie

/tekstu referatu nie dostarczono/

W referacie omówiono komplementarność poszczególnych technik analitycznych i wynikającą stąd konieczność kompleksowego ich stosowania do rozwiązywania szeregu problemów analitycznych.

Przedstawiono strukturę tematu 04.3.11, który obejmuje rozwój wielu technik analitycznych, a także przedstawiono w syntetycznym ujęciu uzyskane wyniki w zakresie rozwoju technik analitycznych i opracowania nowych metod analitycznych. Podano przykłady zastosowań opracowanych metod w gospodarce narodowej.

ZASTOSOWANIE GENERATOROWEJ ANALIZY AKTYWACYJNEJ DO
OZNACZANIA PIERWIĄTKÓW LEKKICH W MATERIAŁACH POCHODZENIA
BIOLOGICZNEGO I EKOLOGICZNEGO

M. Wasek^{x/}, Sł. Sterliński^{x/}, W. Hammer^{xx/}

x/ Instytut Chemii i Techniki Jądrowej,
Zakład Chemii Analitycznej, Warszawa

xx/ Instytut Problemów Jądrowych
Zakład Fizyki Osłon Radiacyjnych, Świerk

Streszczenie

/tekstu referatu nie dostarczono/

Opracowano metodę jednoczesnego oznaczania azotu /białka/, fosforu i potasu w materiałach pochodzenia roślinnego i zwierzęcego oraz w nawozach mineralnych^{1,2/}.

Ponadto opracowano metodę oznaczania krzemu w materiałach pochodzenia ekologicznego /np. pyły kominowe i osadowe/.

Podstawową zaletą opracowanych metod jest szybkość oznaczeń oraz możliwość wykonywania jednoczesnych analiz wielopierwiastkowych. Czas jednoczesnego oznaczania N, P i K w materiałach pochodzenia roślinnego i zwierzęcego oraz w nawozach mineralnych nie przekracza 7 minut. Precyzja oznaczeń N, P, K i Si waha się od 1,5% i zależy od sposobu przygotowania próbek do analizy i sposobu monitorowania strumienia neutronów. Analiza atestowanych nawozów mineralnych oraz nasion zbóż nie wykazała błędów systematycznych opracowanych metod. Granice wykrywalności zależą od wielu czynników i nie są gorsze od 0,15% dla azotu, 0,2% dla fosforu i 0,8% dla potasu. Granice te spełniają podstawowe wymagania użytkowników. Ponadto opracowane metody są metodami nie niszczącymi w sensie chemicznym i fizycznym, a nawet w sensie genetycznym, co ma szczególnie duże znaczenie w hodowli mutacyjnej roślin.

Literatura:

- 1/. Sł. Sterliński, M. Wasek, St. Muszyński, W. Guzowski,
Hodowla Roślin /w druku/.
- 2/. M. Wasek, Sł. Sterliński, Chemia Analityczna /w druku/.

**INSTRUMENTALNA NEUTRONOWA ANALIZA AKTYWACYJNA MATERIAŁÓW
POCHODZENIA MINERALNEGO**

Jerzy Janczyskyn, Grażyna Domańska, Ludwik Loska, Wojciech Przybyłowicz
Międzyresortowy Instytut Fizyki i Techniki Jądrowej Akademii Górniczo-
Hutniczej w Krakowie

Krzysztof Czajka

Instytut Geologii i Surowców Mineralnych Akademii Górniczo-Hutniczej
w Krakowie

Aleksander J. Stochalski

Zjednoczone Zakłady Urządzeń Jądrowych "POLON" w Krakowie

Neutronowa analiza aktywacyjna NAA jest uniwersalną metodą analityczną, której odmiany różniące się zastosowanym źródłem neutronów, sposobem pomiaru wzbudzonej radioaktywności oraz traktowaniem próbki przed i po aktywacji służą do oznaczania zawartości pierwiastków głównych, pobocznych i śladowych. W referacie przedstawiono kilka przykładów zastosowania trzech odmian NAA; z wykorzystaniem: izotopowego źródła neutronów, generatora neutronów i reaktora jądrowego. Przykłady te są zestawione w tablicy 1.

Tablica 1 Zestawienie opracowanych procedur analitycznych

Lp.	Materiał analizowany	Oznaczany składnik	Źródło neutronów	Przedział zawartości	Błąd względny oznaczenia
1	węgiel kamienny	popielność	Pu - Bs $5 \cdot 10^6 \text{ n/s}$	3 - 40% popiołu	1,4 % popiołu /bezwzględ./
2	ruda żelaza	Fe	generator neutronów 10^{10} n/s	15 - 60% Fe	3 %
3	ruda żelaza	Cr, Co	reaktor $2 \cdot 10^{13} \text{ n/cm}^2 \text{ s}$	20 - 500 ppm Cr 3 - 160 ppm Co	6 - 20%
4	żupki miedziotlenkowe	Bu, La, Ag, Au, Cs, Co, Sb, Sc, Fe	reaktor $6 \cdot 10^{13} \text{ n/cm}^2 \text{ s}$	0,3 - 1,5 ppm Bu 2 - 30 ppm La 10 - 1200 ppm Ag 50 - 300 ppb Au 10 - 50 ppm Cs 5 - 3200 ppm Co	10 - 30%

				2 - 5 ppm Sb 2 - 20 ppm Sc 0,4 - 4% Fe	
5	serpentyt	Eu, Cs, Co, Sb, Sc, Fe, Ta, Cr	reaktor $10^{13}n/cm^2s$	0,04 - 0,7 ppm Eu 1 - 3 ppm Cs 10 - 130 ppm Co 1 - 8 ppm Sb 1 - 28 ppm Sc 1 - 8% Fe 2 - 14 ppm Ta 100 - 2200 ppm Cr	5 - 15%
6	dolomit kruszczo- nośny	Mg, Si, Fe, Zn Mn Sc, La, Ce, Sm, Yb, Eu, Co, U, Th, As	generator neutronów $10^{10}n/s$ Cf - 252 $2 \cdot 10^7n/s$ reaktor $10^{13}n/cm^2s$	3 - 15 % Mg 0,02 - 1,2 % Si 2 - 8 % Fe 0,2 - 5 % Zn 0,1 - 1,0 % Mn analiza jakościowa	5 - 10% 5%

Poniżej omówiono pokrótce warunki przeprowadzenia analiz i uzyskane wyniki.

1. Oznaczanie zawartości popiołu w węglu kamiennym

Opracowano nową wersję aktywacyjnego oznaczania zawartości popiołu w węglu kamiennym, w której wykorzystano izotopowe źródło neutronów Pu - Be o wydatku $5 \cdot 10^6 n/s$. Po aktywacji próbki neutronami wykonuje się pomiar natężenia promieniowania gamma radioizotopów powstałych w wyniku oddziaływania neutronów z krzemem i glinem. Geometrie aktywacji i pomiaru przedstawiono na rys. 1.

Na podstawie pomiarów 72 próbek o oznaczonej w 4 laboratoriach kopalnianych zawartości popiołu, przetestowano zaproponowaną procedurę analityczną. Uzyskane wyniki i wnioski mogą być przyjęte dla większości węgla kamiennych, bowiem badane próbki obejmowały przedział zawartości popiołu od 3 do 40% i pochodziły z różnych kopalń.

Wykresy zależności mierzonych sygnałów od zawartości popiołu przedstawiono na rys.2, zaś korelację wyników uzyskanych metodami aktywacyjną i szybkiego spalania, na rys.3. Błąd oznaczenia uzyskany na podstawie pomiarów wynosi 1,4% popiołu i jest mniejszy od

tych, jakie uzyskano dla kilku innych badanych metod w liczących, a porównywalny z błędem metody szybkiego spalania wynoszącym 1,2%. Metoda aktywacyjna jest nieczuła na uziarnienie próbki, w odróżnieniu od metod opartych na zjawisku fluorescencji rentgenowskiej. Skraca to znacznie czas przygotowywania próbki do analizy.

2. Laboratoryjna metoda oznaczania Fe w rudach

Analiza aktywacyjna z użyciem generatora neutronów 14 MeV jest metodą analityczną nadającą się prawie wyłącznie do oznaczania pierwiastków głównych i pobocznych. Jako metoda w znacznym stopniu pozbawiona źródeł błędów systematycznych i łatwa do kalibracji może być metodą wzorcową. Jej istotnym brakiem jest jednak dość duży błąd przypadkowy, wynoszący w typowych przypadkach od 5 do 10%. W celu zmniejszenia tego błędów zaproponowano procedurę analityczną, w której wykorzystuje się aktywacyjny monitor neutronów i obracanie próbek podczas naświetlania. Geometrię aktywacji zaproponowaną przez S. Kwiecińskiego [1] przedstawiono na rys.4. Zestaw 4 próbek, wzorca i monitora strumienia neutronów napromieniowywano przez 30 - 40 minut. Pomiar natężenia promieniowania gamma linii 846,6 keV ^{56}Mn wykonywano po ok. 2 godzinach od zakończenia aktywacji. Stosowano poprawkę uwzględniającą efekty absorpcji neutronów i promieniowania gamma w materiale próbek i wzorców. Metodę sprawdzono z użyciem próbek syntetycznych oraz naturalnych próbek rud. Wyniki pomiarów pokazały, że uzyskiwany błąd przypadkowy wynosi 3%. Procedura analityczna trwa ok. 4 godzin i pozwala na analizowanie 5 próbek na godzinę.

Warto zwrócić uwagę na fakt, że jeśli zastosowany monitor strumienia neutronów ma znaną zawartość oznaczanego pierwiastka, to nie jest niezbędne stosowanie wzorców, bowiem współczynnik kalibracji jest wówczas równy odwrotności tej zawartości.

3. Oznaczanie Cr i Co w rudach żelaza

W laboratorium analizy aktywacyjnej MIPiTJ AGH w Krakowie wdrożono metodę IRAA wykorzystując do aktywacji reaktor jądrowy Instytutu Energii Atomowej w Świerku k/Otwocka. Najkrótszy czas transportu próbek po aktywacji wynosi 3 dni. Pozwala to na wykorzystywanie w analizach radionuklidów o czasach połowicznego rozpadu powyżej 15 godzin. W dotychczas przeprowadzonych analizach stwierdzono możliwość oznaczania ok. 20 pierwiastków. Badaniom poddano głównie próbki geologiczne, a także materiały odniesienia.

W przypadku analiz rud żelazowo-tytanowych ze złoża Krzemianka metoda aktywacyjna służyła jako jedna z metod porównawczych dla

fluorescencji rentgenowskiej. Wykorzystano ją również do zanalizowania materiałów odniesienia przygotowywanych przez Instytut Geologiczny w Warszawie: anortozyt AnK i ruda ilmenitowo-magnetytowa. Jako próbek wzorcowych użyto innych materiałów odniesienia: rudę miedzi CuPl, kuzpek Ts i bazalt BM. Względny błąd kalibracji obliczony jako błąd średniego ważonego współczynnika kalibracji wynosił dla Cr 6% i dla Co 5%.

4. Badanie żupków miedzionośnych metodą IRAA ze szczególnym uwzględnieniem metali szlachetnych i pierwiastków ziem rzadkich

Określenie zawartości i charakteru rozmieszczenia pierwiastków o ponadklarkowych zawartościach, występujących w obszarze Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego, ma znaczenie praktyczne i poznawcze. Poszukiwania odpowiedniej do tego zadania wielopierwiastkowej metody analitycznej o dużej czułości zwróciły uwagę na reaktorową neutronową analizę aktywacyjną. Dotychczasowe badania wykazały zmienność rozmieszczenia metali towarzyszących w żupkach miedzionośnych, co w połączeniu z dużym obszarem badanych złóż powoduje, że potrzebne są analizy dużej liczby próbek.

W pierwszym etapie badań przeprowadzono jakościowe i ilościowe analizy 40 próbek z obszaru kopalni Rudna, po uprzednim ich wykorzystaniu do wykonania obserwacji mikroskopowych. Każdą próbkę pakowano w folię aluminiową /99,99% Al/, w dwu naważkach po 100 - 200 mg każda, aktywowano, a następnie mierzono widma gamma, przy użyciu detektora Ge/Id/, bez rozpakowywania próbek z folii Al. Zastosowano dwa czasy aktywacji: 1 h i 24 h, zaś czasy "studzenia" wynosiły od 6 do 30 dni. Pomiar widm trwały 10 - 20 min. Zastosowano wzorce pierwiastkowe: La, Eu, Tb, Yb, Au, Gd i Cs oraz materiały odniesienia SOIL 5 i SL 1.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że opisaną metodę można łatwo oznaczać w żupkach: Eu, Ag, Cs, Co, Sb, Rb i As, zaś po uwzględnieniu w metodyce pomiarów i obliczeń poprawek na interferencje, także: La, Au, Sc, Cr, Th, Se, U i Re. Oznaczanie Ce, Sm, Yb, Tb, Zn i Hg napotyka na większe problemy na skutek silnego zakłócenia innymi pierwiastkami bądź też zbyt niskich zawartości tych pierwiastków w badanych próbkach. Dla niektórych pierwiastków oceniono dolną granicę oznaczalności. Wynosi ona dla: Ag - 10 ppm, La - 1,5 ppm, Eu - 0,3 ppm, Tb - 0,7 ppm, Au - 0,05 ppm, Sc - 0,5 ppm, Fe - 0,1%, Co - 5 ppm, As - 7 ppm, Sb - 2 ppm oraz Cs - 2 ppm.

5. Analiza serpentynitów dolnośląskich

Badania serpentynitów metodą IRAA podjęto ze względów poznawczych. Zainteresowanie serpentynitami dolnośląskimi jest w dużej mierze wynikiem dyskusji na temat ich stanowiska geologicznego. Często traktuje się je jako elementy zespołu ofiolitowego, co wiąże się z szerszą problematyką stosunku skorupy oceanicznej do górnego płaszcza ziemskiego. Tymczasem stan rozpoznania geochemicznego tych serpentynitów jest nadal bardzo niekompletny. Jest to głównie spowodowane szczególnie niską w nich zawartością wielu pierwiastków śladowych, co wymaga stosowania czułych metod analizy.

Zastosowano metodykę pomiarów podobną jak dla łupków miedziowych. Granice oznaczalności dla oznaczonych pierwiastków oceniono na: Eu - 0,04 ppm, Sc - 0,2 ppm, Co, Cs, Sb i Hf - 1 ppm, Ta - 2,5 ppm i Fe - 0,3%. Uzyskane wyniki oznaczeń Cs, Sb, Eu i Ta są pierwszymi dla serpentynitów dolnośląskich i jednymi z pierwszych w świecie dla tej grupy skał. Na podstawie analiz nie stwierdzono zależności pomiędzy miejscem występowania i stopniem przeobrażenia serpentynitów a zawartością wymienionych pierwiastków. W pewnych przypadkach /Ta, Sb/ uzyskano wyniki znacznie przewyższające wartości klarkowe dla tego typu skał.

6. Badania dolomitów kruszczoonych niecki bytomskiej

Podanie dolomitów kruszczoonych i towarzyszących im wapieni analizie aktywacyjnej miało na celu dostarczenie nowych danych geochemicznych o procesie dolomityzacji i procesach towarzyszących. Do analizy użyto generatora neutronów i źródła Cf-252 /do pierwiastków głównych i towarzyszących/ oraz reaktora jądrowego /do pierwiastków śladowych/.

6.1 Oznaczanie Mg, Si, Fe, Mn i Zn z użyciem generatora neutronów i źródła Cf-252

Do oznaczenia zawartości pierwiastków głównych w badanych dolomitach użyto generatora neutronów 14 MeV, a jako uzupełnienia, pozwalającego oznaczyć Mn, źródła izotopowego - Cf-252. Analizowano próbki lite, które mogły być wykorzystane również w badaniach mikroskopowych. Po 5-minutowej aktywacji generatorem neutronów wykonywano dwa pomiary widm gamma z użyciem detektora Ge/Li/. Pierwszy pomiar wykonany po 1 minucie służył do oznaczania Mg i Si, drugi po 30 minutach - do Fe i Zn. Aktywacja kilkunastu próbek neutronami termicznymi z źródła Cf-252 trwała 5 - 10 h. Pomiar wykonywano po ok. 2 h od zakończenia aktywacji, licznikiem scyntylicyjnym NaJ /Tl/.

Wyniki analiz kilkudziesięciu próbek z kilkunastu profili skorelowano z przekrojami złoża /rys. 5/. Stwierdzono pewne anomalie zawartości Mg, Fe, Mn w dolomicie pobranym w obrębie złoża i na granicach pomiędzy złożem a dolomitem, szczególnie w partiach spągowych złoża. Zawartości Mg są w tych miejscach obniżone, zaś Fe i Mn podwyższone. Jest to związane z procesem ankerytyzacji dolomitów, poprzedzającym procesy złożotwórcze. Fakt występowania stref dolomitów żelazistych może mieć znaczenie przy poszukiwaniu złóż rud Zn-Pb.

6.2 Oznaczanie pierwiastków śladowych

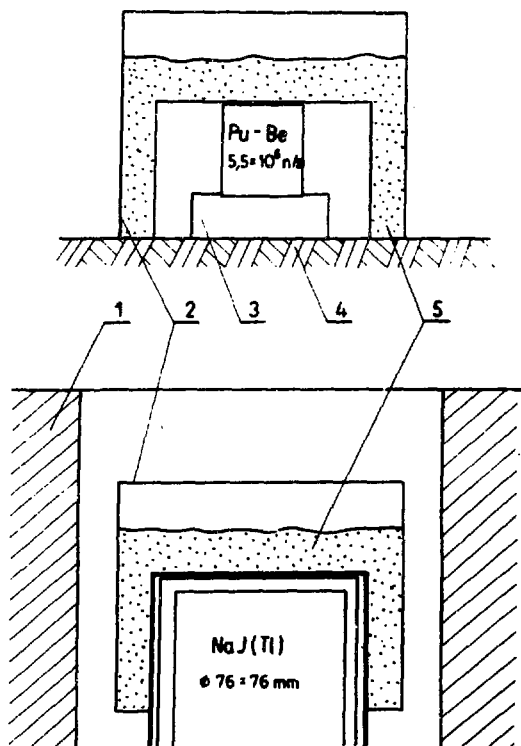
Przy użyciu IRAA wykonano dalsze badania dolomitów. Stwierdzono występowanie pierwiastków śladowych takich jak Sc, La, Ce, Sm, Yb, Eu, Co, U, Th, As, Cd, Ga, a ich zróżnicowanie ilościowe w poszczególnych próbkach jest znaczące i może mieć znaczenie poznawcze. Dolomity strefy złożowej wykazują zubożenie w Sc, La, Ce, Sm, Yb, Eu, Co w stosunku do dolomitów spoza złoża i wapieni nie objętych dolomityzacją. Obniżenie zawartości Sc, Th i Co w dolomitach bezpośrednio kontaktujących ze złożem i często okruszczonych, należy wiązać z odprowadzeniem tych pierwiastków w trakcie ankerytyzacji i rekrytalizacji dolomitów.

Zróżnicowania takiego nie wykazują U i Th, natomiast występowanie As, Cd i Ga w dolomitach żelazistych może być związane z rozproszeniem tych pierwiastków podczas pierwszego etapu mineralizacji kruszczowej.

Przedstawione przykłady zastosowania analizy aktywacyjnej do analiz materiałów pochodzenia mineralnego pokazują dość dużą uniwersalność tej metody analitycznej oraz jej przydatność do rozwiązywania różnego rodzaju zagadnień zarówno poznawczych, jak i użytkowych. W wielu przypadkach jest ona niezastąpiona ze względu na swą wysoką czułość /IRAA/ i nie niszczący charakter /wersja generatorowa/. Szybkość, brak efektu ziarnistości i istotnych źródeł błędów systematycznego oraz wielopierwiastkowy charakter to inne zalety analizy aktywacyjnej. Jej szerokie zastosowanie jest możliwe dopiero po znacznym zautomatyzowaniu procedury analitycznej, a zwłaszcza samego procesu przetwarzania danych pomiarowych na wynik analizy. Istotną trudnością na drodze do automatyzacji NAA jest brak w kraju odpowiedniej aparatury pomiarowej i oprogramowania komputerowego.

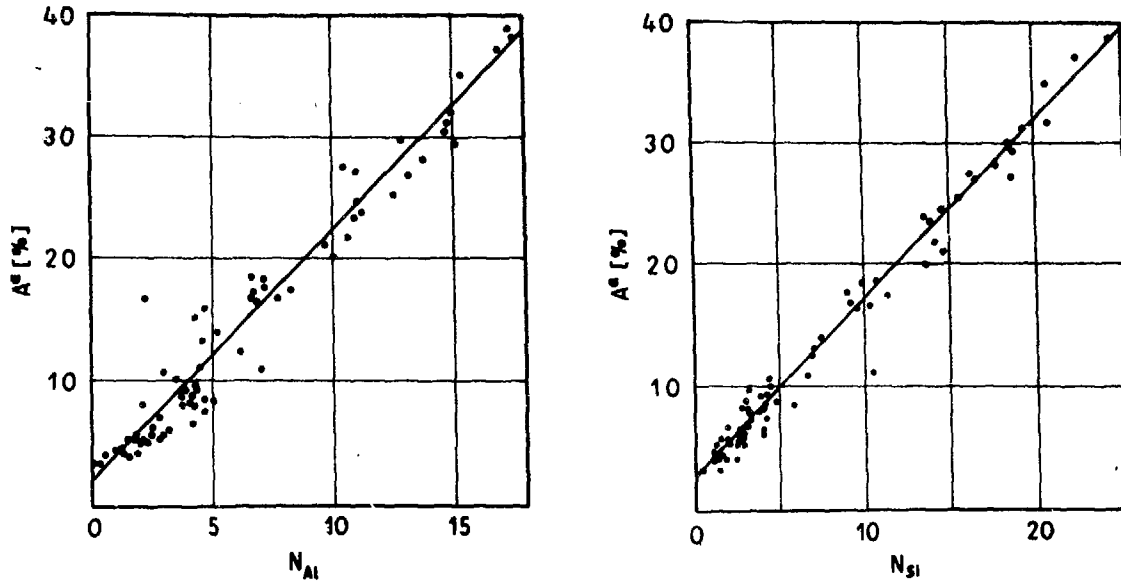
LITERATURA

1. S.Kwieciński, "Nondestructive 14 MeV Neutron Activation Analysis of Magnesium in Spheroidal Cast Iron", J. Radioanalytical Chem. 72 /1982/ 17.

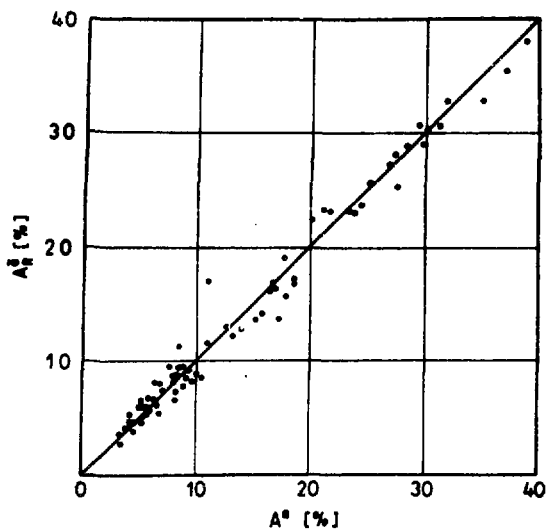


Rys.1. Geometria aktywacji i pomiaru stosowana przy oznaczaniu popielności węgla:

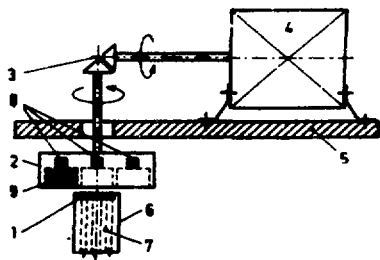
- 1 - osłona ołowiana, 2 - naczynie pomiarowe, 3 - uchwyt źródła Pu-Be, 4 - parafina, 5 - próbka węgla.



Rys.2. Zależności znormalizowanych liczb zliczeń mierzonych w kanałach Al/ linia 0,844 MeV ^{27}Mg /i Si/ linia 1,779 MeV ^{28}Al / od popielności - A^B .



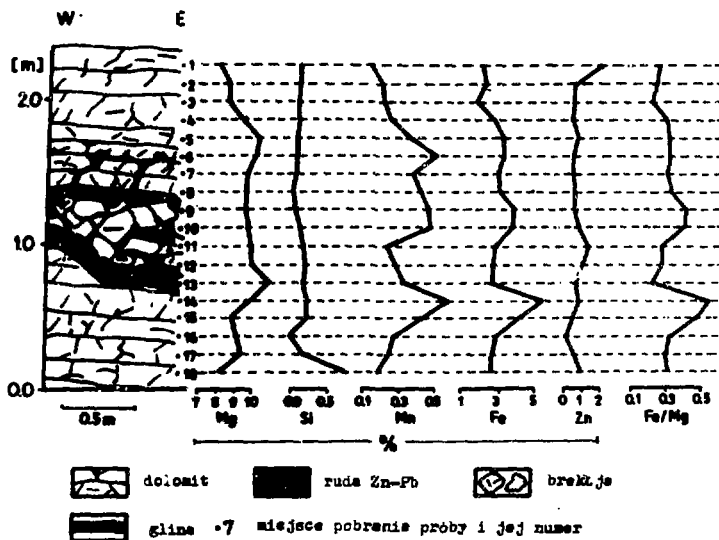
Rys.3. Korelacja wyników uzyskanych metodą aktywacyjną - A^A i metodą szybkiego spalania - A^B .



Rys.4. Urządzenie do aktywacji stosowane przy oznaczaniu zawartości

Fe przy użyciu generatora neutronów:

- 1 - tarcza T/Ti, 2 - tarcza obrotowa na próbki, 3 - przekładnia,
- 4 - silnik elektryczny, 5 - płyta montażowa, 6 - zakończenie jonowodu, 7 - wiązka jonów, 8 - magnesy, 9 - próbka.



Rys.5. Przykład wyników analiz dolomitów skorelowanych z przekrojem złoża.

NIKTÓRE PRZYKŁADY ZASTOSOWAN WIELOPIERWIĄSTKOWEJ ANALIZY
AKTYWACYJNEJ DO OZNACZANIA PIERWIĄSTKÓW ŚLADOWYCH W MATERIAŁACH
GEOLOGICZNYCH.

R. Dybczyński, S. Sterliński, Z. Szopa, K. Kulisa
Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, Warszawa

Streszczenie

/tekstu referatu nie dostarczono/

Opracowano dwie procedury analityczne umożliwiające oznaczanie wielu pierwiastków śladowych i mniejszościowych w materiałach geologicznych za pomocą czysto instrumentalnego wariantu neutronowej analizy aktywacyjnej.

W pierwszej z nich drobno sproszkowane próbki o masie 100 mg opakowane w folię polietylenową napromieniowuje się łącznie z zestawem wzorców mieszanych w strumieniu o gęstości $2 \times 10^{13} \text{ ncm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ przez 10 s i po 10 do 20 min schładzania wykonuje się pomiar widma promieniowania gamma za pomocą spektrometru z detektorem Ge/Li/ i 4000-kanalowym analizatorem amplitudy. Procedura ta pozwala m.in. na oznaczanie: Al, Ti, V, Mn, Mg, Na, Ca.

W drugiej procedurze próbki wzorce i monitory napromieniowuje się przez 1 godz. w strumieniu o gęstości $3,6 \times 10^{13} \text{ ncm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, a pomiar widma promieniowania gamma wykonuje się dwukrotnie po czasie schładzania odpowiednio 4+7 i 12+17 dni, stosując detektor Ge/Li/ o objętości czynnej 70 cm^3 i 4000-kanalowy analizator amplitudy sprzężony ze stacją taśm magnetycznych.

Widma promieniowania gamma rejestrowano na taśmie magnetycznej i poddawano obróbce komputerowej stosując specjalnie do tego celu napisane programy oraz maszynę cyfrową CYBER - 73.

Procedura ta umożliwia oznaczanie ponad 20 pierwiastków /Ag,As, Au,Ba,Ce,Cs,Cr,Eu,Fe,Hf,La,Lu,Rb,Sb,Sc,Tb,Th,U,Yb, a także Na,K,Ca/.

Wykonano serię oznaczeń ilościowych wybranych kilkunastu pierwiastków w kilku geologicznych materiałach odniesienia. Wykazano, że opracowane metody charakteryzują się zadowalającą precyzją i dokładnością. Ich przydatność zilustrowano na przykładzie analizy gleby, typowych skał, rud polimetalicznych, gipsów itp. materiałów.

B. Hołyńska, W. Baran, M. Lankosz,
J. Ostachowicz, A. Ostrowski,
R. Walewski
Międzyresortowy Instytut Fizyki
i Techniki Jądrowej AGH, Kraków
T. Wesołowski, J. Zalewski
ZGH "Bolesław", Bukowno k/Olkusza

SYSTEM POMIAROWY DO CIĄGŁEGO RADIOMETRYCZNEGO OZNACZANIA ZAWARTOŚCI CYNKU, OŁOWIU I ŻELAZA W ZAWIESINACH FLOTACYJNYCH RUD Zn-Pb

1. Wstęp

Sterowanie procesem flotacji rud metali wymaga ciągłego oznaczania zawartości flotowanych metali w poszczególnych strumieniach flotacyjnych. W pomiarach tych szerokie zastosowanie znalazła metoda fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją fali. Metoda ta wymaga jednak kłopotliwego transportu zawiesziny do urządzenia pomiarowego. Radioizotopowa fluorescencja rentgenowska z dyspersją energii umożliwia zastosowanie radiometrycznych sond zanurzeniowych w miejscu analizy, tj. na hali flotacji w rurociągu transportującym zawieszinę flotacyjną lub w specjalnej kasce pomiarowej umieszczonej w pobliżu rurociągu. W ostatnim przypadku analizowany strumień zawiesziny pobierany jest z głównego rurociągu w sposób ciągły za pomocą próbników szczelinowych.

Celem niniejszej pracy jest przedstawienie systemu sond zanurzeniowych, zastosowanego do pomiaru zawartości Zn, Pb i Fe w nadwuchach i odpadach flotacyjnych rud cynkowo-ołowiowych.

2. Metoda pomiarowa

Podstawowym celem analizy zawieszin flotacyjnych jest oznaczenie zawartości flotowanych metali w stałym składniku zawiesziny. Zastosowanie metody fluorescencji rentgenowskiej do analizy zawieszin flotacyjnych rud Zn-Pb wymaga eliminacji efektów zakłócających, spowodowanych zmiennymi zawartościami cynku, żelaza i ołowiu (efekt matrycy) oraz zmienną zawartością wody w zawieszynie. Konieczne jest więc wprowadzenie odpowiednich korekcji uwzględniających zmienność składu chemicznego analizowanego materiału poprzez pomiar natężenia rentgenowskiego promieniowania fluorescencyjnego pierwiastków przeszkadzających i natężenia promieniowania rozproszonego. W przypadku niewielkich zmian zawartości stałego składnika zawiesziny i małych zmienności jego składu chemicznego do oznaczania Zn, Pb i Fe stosowane są proste równania cechowania [1]:

$$w_1 = a_{11} + a_{21}R_{Zn} + a_{31}R_{Fe} + a_{41}R_{Pb} + a_{51}R_R \quad (1)$$

$$w_1 = b_{11} + b_{21}R_{Zn} + b_{31}R_{Fe} + b_{41}R_{Pb} + b_{51}R_R^{-1} \quad (1a)$$

gdzie: w_1 - zawartość i-tego oznaczanego pierwiastka, tj. cynku, ołowiu i żelaza, w stałym składniku zawiesziny,

R_{Zn} , R_{Pb} , R_{Fe} , R_R - względne natężenia promieniowania charakterystycznego odpowiednio cynku, ołowiu i żelaza oraz względne natężenie wstecznie rozproszonego promieniowania wzbudzającego,

$a_{11} \dots a_{51}$, $b_{11} \dots b_{51}$ - współczynniki równań wyznaczone doświadczalnie metodą regresji liniowej (na podst. danych uzyskanych przy cechowaniu - kalibracji).

Gdy zmienność zawartości oznaczanych pierwiastków i stałego składnika zawiesziny jest znaczna, konieczna jest niezależna korekcja efektu matrycy i efektu zmian zawartości stałego składnika zawiesziny. Równanie cechowania ma wtedy postać [1, -2]:

$$w_1 = \left[(b_{11} + b_{21}R_{Zn} + b_{31}R_{Pb} + b_{41}R_{Fe})/R_R + b_{51} \right] / w \quad (2)$$

gdzie: w_2 - zawartość stałego składnika zawiesziny,

$b_{11} \dots b_{51}$ - współczynniki równań wyznaczone metodą regresji liniowej.

Do wyznaczenia zawartości w_2 stałego składnika wykorzystuje się następujące równanie:

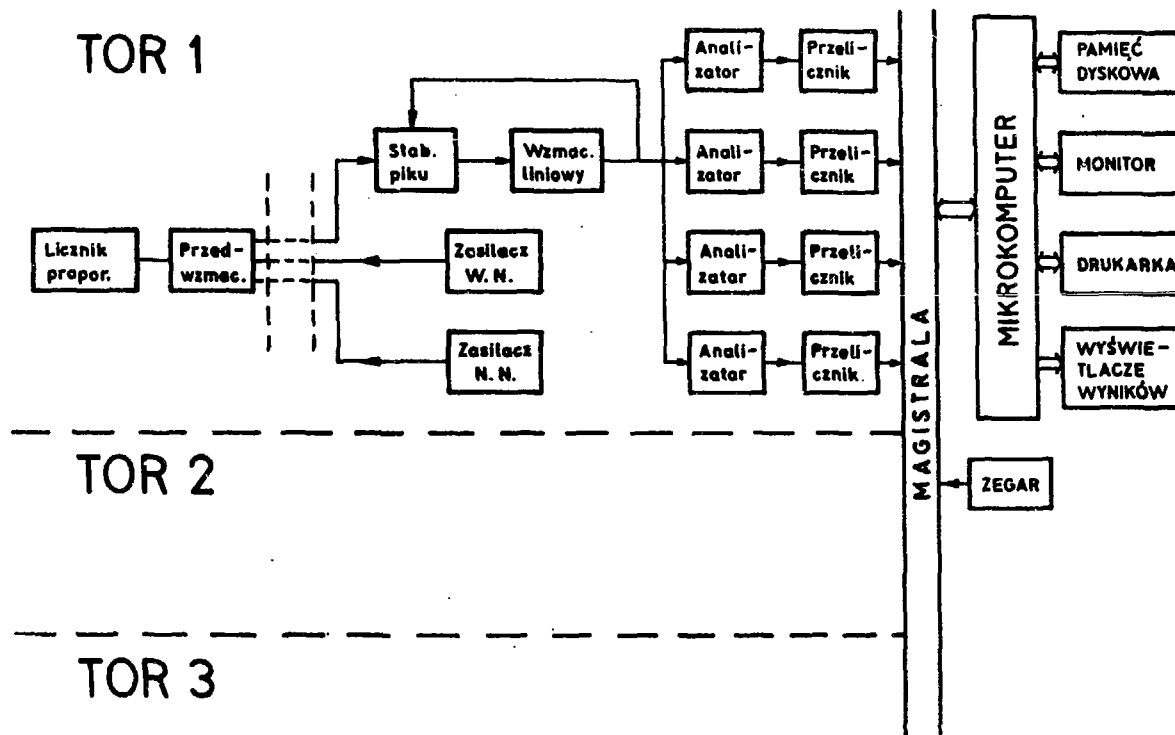
$$w_2 = (c_1 + c_2R_{Zn} + c_3R_{Pb} + c_4R_{Fe})/R_R + c_5 \quad (3)$$

gdzie: $c_1 \dots c_5$ - współczynniki wyznaczone eksperymentalnie.

3. Opis systemu pomiarowego

System radiometrycznych sond zanurzeniowych zastosowany w zakładzie przeróbki rud Zn-Pb umożliwia równoczesną analizę składu kilku strumieni flotacyjnych, istotnych z technologicznego punktu widzenia, np. odpadku poflotacyjnego, nadawy flotacyjnej, koncentratu końcowego. W skład systemu wchodzi [3]:

- a) zanurzeniowe sondy fluorescencyjne,
- b) aparatura elektroniczna,
- c) system przetwarzania i gromadzenia danych oparty na minikomputerze lub mikrokomputerze.



Rys. 1. Schemat blokowy systemu pomiarowego

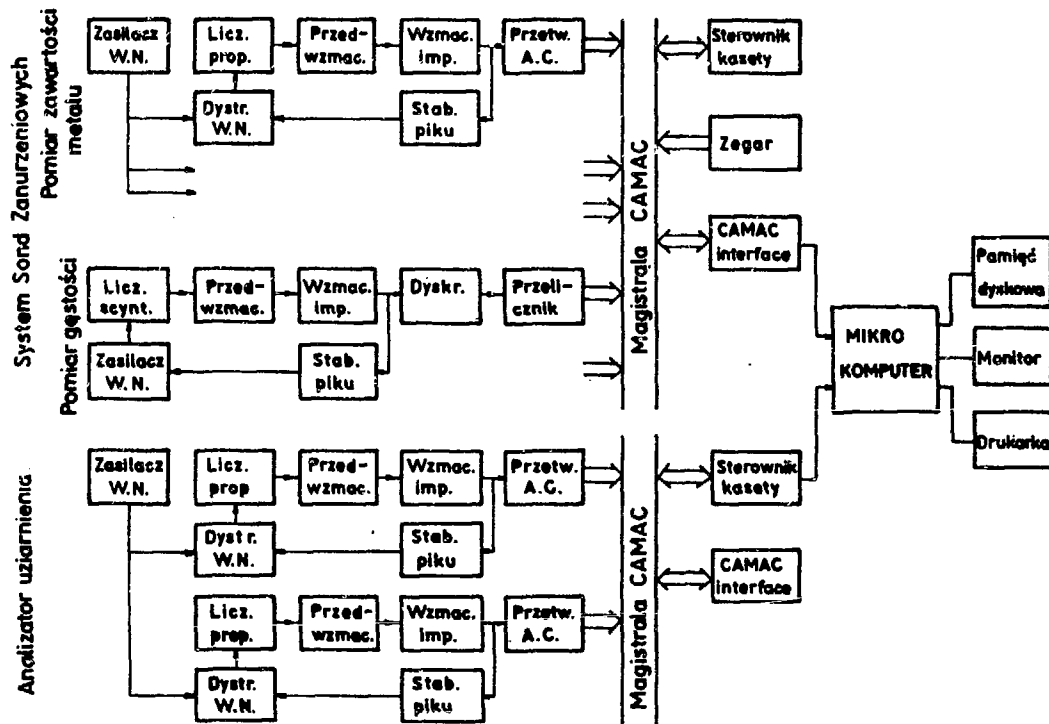
Sondy fluorescencyjne umieszczone są na hali flotacji w kasetach pomiarowych. Minikomputer i aparatura elektroniczna znajdują się w oddzielnym pomieszczeniu pomiarowym. Sondy połączone są z aparaturą elektroniczną za pomocą kabli koncentrycznych. Sonda fluorescencyjna [1, 4] składa się z wodoszczelnej obudowy, w której umieszczone okienko pomiarowe wykonane z folii poliestrowej. Wewnątrz obudowy pod okienkiem pomiarowym znajduje się licznik proporcjonalny z przedwzmacniaczem i źródło radioizotopowe umieszczone centralnie nad okienkiem licznika. Jako źródło promieniowania wzbudzającego używany jest radioizotop ^{109}Cd o aktywności 74-185 MBq. Źródło radioizotopowe i berylowe okienko licznika proporcjonalnego zabezpieczone jest dodatkowo siatką nylonową. Sonda wyposażona jest w czujnik zawilgocenia i grzejnik, który współpracuje z układem regulacji i stabilizacji temperatury wewnątrz sondy.

Na rysunku 1 przedstawiono schemat blokowy aparatury elektronicznej i system przetwarzania danych. Spektrometryczna aparatura elektroniczna służy do wzmocnienia, ukształtowania i analizy amplitudy impulsów przekazywanych z sond radiometrycznych. W układzie spektrometrycznym zastosowano stabilizatory pików dla podwyższenia stabilności wzmocnienia toru spektrometrycznego. Przeliczniki zliczają liczbę impulsów w poszczególnych kanałach energetycznych odpowiadających energii charakterystycznego promieniowania X żelaza, cynku i ołowiu oraz wstecznie rozproszonego promieniowania wzbudzającego.

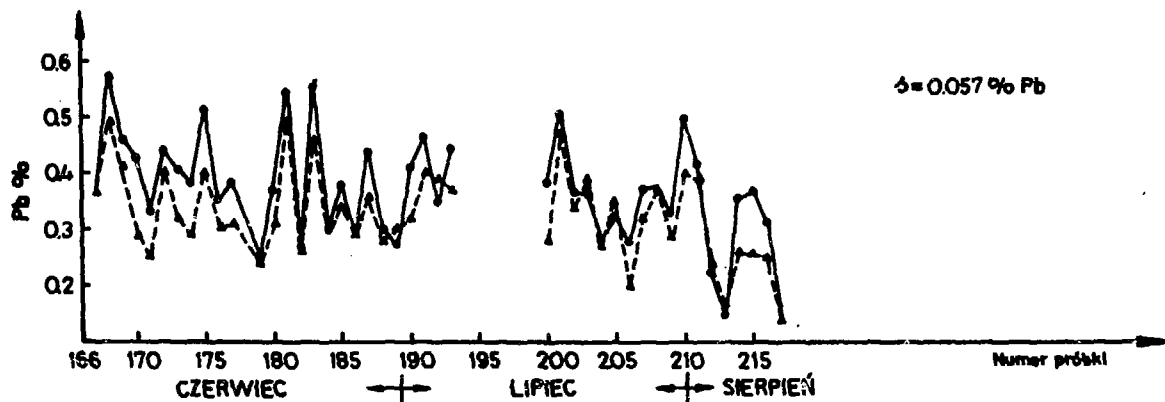
System przetwarzania danych oparty na minikomputerze składa się z procesora, pamięci na dyskach elastycznych zawierającej oprogramowanie i zbiory danych, monitora ekranowego przeznaczonego do operatorskiej obsługi systemu, drukarki wierszowej do druku raportów, tj. zbioru wyników analizy składu zawieszin oraz wyświetlaczy halowych do prezentacji wyników oznaczeń zawartości cynku i ołowiu dla obsługi zakładu flotacji.

Analiza składu zawieszin jest w pełni zautomatyzowana. System przetwarzania danych oblicza zawartości oznaczanych pierwiastków, Zn, Pb i Fe, w poszczególnych strumieniach flotacyjnych, sygnalizuje w formie alarmów nieprawidłowości działania aparatury elektronicznej i stany procesu technologicznego odbiegające od optymalnych. W skład oprogramowania systemu wchodzi program obliczeniowy kalibracji, co umożliwia obsłudze przeprowadzenie okresowego cechowania poszczególnych torów systemu, tj. obliczania współczynników równań cechowania na podstawie sygnałów radiometrycznych i wyników analiz chemicznych próbek kalibracyjnych.

Na rysunku 2 przedstawiono schemat blokowy zmodyfikowanego systemu pomiarowego [1] przeznaczonego do ciągłego, radiometrycznego pomiaru kilku istotnych parametrów procesu technologicznego flotacji, tj. zawartości metalu użytecznego w strumieniach zawiesziny flotacyjnej, gęstości zawiesziny i udziału wagowego frakcji ziarnowej poniżej $75\ \mu\text{m}$. W systemie tym



Rys. 2. Schemat blokowy zmodyfikowanego systemu pomiarowego



do analizy amplitudy impulsów z sond radiometrycznych zastosowano przetworniki analogowo-cyfrowe, a układ przetwarzania danych oparto na mikrokomputerze. W najbliższym czasie przewidywana jest budowa zmodyfikowanego systemu sond zanurzeniowych.

4. Wyniki

Opisany wyżej system sond zanurzeniowych od 4. lat pracuje w dwóch zakładach przeróbki rud Zn-Pb. Na podstawie wyników kalibracji systemów pomiarowych i ich kontroli w czasie eksploatacji stwierdzono, że względne dokładności (1 σ) oznaczeń radiometrycznych wynoszą około 7-9% dla Fe, Zn i Pb w odpadach końcowych, 3-5% dla Fe, Zn i Pb w nadawach oraz 3-4% dla Zn w koncentracie blendowym i 2-6% dla Pb w koncentracie galeonowym.

Na rysunku 3 przedstawiono przykładowe porównanie radiometrycznych i chemicznych wyników oznaczeń ołowiu w odpadach flotacyjnych w ciągu czterech miesięcy eksploatacji systemu. Prowadzenie procesu flotacji w optymalnych warunkach poprzez wykorzystanie wyników oznaczenia radiometrycznego zawartości cynku i ołowiu umożliwiło osiągnięcie znaczących korzyści ekonomicznych przez zakłady przeróbki rud Zn-Pb.

Współpraca AGH i zespołu użytkownika w ZGH "Bolesław" była i jest istotnym czynnikiem warunkującym powodzenie wdrożeń i doskonalenie systemu pomiarowego.

5. Literatura

1. B. Hołyńska i inni: Int. J. Appl. Radiat. Isot. Vol 36, No 5, pp 369-373, 1985.
2. B. Hołyńska i inni: Zbadanie i określenie warunków zastosowania radiometrycznej metody analizy produktów flotacji w Zakładzie Przeróbki Mechanicznej Rud Zn-Pb ZG "Trzebionka". Sprawozdanie z pracy badawczej wykonanej na zlecenie ZG "Trzebionka". Kraków 1985.
3. B. Hołyńska i inni: Sesja Naukowa Akademii Górniczo-Hutniczej s. 293 (Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa 1978).
4. B. Hołyńska i inni: Patent PRL Nr 95836 (1975).

RENTGENOFLOURESCENCYJNA METODA CZNACZANIA SELENU
W MATERIAŁACH BIOLOGICZNYCH I PYŁACH POWIETRZA

B. Hołyńska, A. Markowicz, E. Ostachowicz

Instytut Fizyki i Techniki Jądrowej, Akademia Górniczo-Hutnicza
al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

Wstęp

Postępujące zanieczyszczenie naturalnego środowiska i związana z tym konieczność stałej kontroli stopnia jego zanieczyszczenia oraz rozwój badań nad znaczeniem tzw. biopierwiastków wymagają zastosowania szybkich i dokładnych metod analizy składu chemicznego różnych materiałów. Do najbardziej interesujących pierwiastków można zaliczyć selen, który - obok magnezu, cynku, chromu, żelaza, niklu, kobaltu i miedzi - należy do pierwiastków niezbędnych do prawidłowego funkcjonowania organizmu człowieka [1]. Z drugiej strony selen - podobnie jak rtęć, kadm i ołów - jest pierwiastkiem toksycznym, mającym zdolność kumulowania się w organizmach ludzi i zwierząt. W niniejszej pracy przedstawiono metodę oznaczania śladowych zawartości selenu w materiałach biologicznych i pyłach powietrza. Zastosowano metodę fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją energii, która w połączeniu z metodami wzbogacania /zagęszczania/ śladowych stężeń pierwiastków może okazać się konkurencyjna dla niektórych innych metod analizy śladowej.

Podstawy fizyczne techniki cienkich próbek w rentgenowskiej analizie fluorescencyjnej

Rentgenowska analiza fluorescencyjna polega na pomiarze energii i natężenia charakterystycznego promieniowania X wzbudzonego w badanej próbce. W przypadku, gdy masa powierzchniowa próbki jest mała i jej wartość spełnia nierówność [2] :

$$m_c < \frac{0,1}{\mu(E_0)/\sin\psi + \mu(E_1)/\sin\psi} \quad (1)$$

gdzie: m_c - masa powierzchniowa tzw. cienkiej próbki,
 $\mu(E_0)$, $\mu(E_1)$ - masowe współczynniki absorpcji promieniowania pierwotnego (E_0) i fluorescencyjnego i-tego pierwiastka (E_1) w całej próbce,

φ, ψ - kąt padania na próbkę i kąt wyjścia z próbki, odpowiednio: promieniowania pierwotnego i fluorescencyjnego, natężenie I_i promieniowania charakterystycznego i-tego pierwiastka, występującego w próbce wieloskładnikowej można wyrazić uproszczonym wzorem [2] :

$$I_i = k_i m_i \quad (2)$$

gdzie k_i - stała dla i-tego pierwiastka,
 m_i - masa powierzchniowa i-tego pierwiastka.

Wzór (2) stanowi podstawę tzw. techniki cienkich próbek w rentgenowskiej analizie fluorescencyjnej. Zaletą tej techniki pomiarowej jest możliwość zaniebdania efektów matrycy, a przez to znaczne uproszczenie kalibracji.

W ogólnym przypadku masę powierzchniową m_i oznaczanego pierwiastka można obliczyć według wzoru [3] :

$$m_i = \frac{I_i}{k_i} F_i \quad (3)$$

gdzie:

$$F_i = \frac{[\mu(E_0)/\sin\varphi + \mu(E_i)/\sin\psi] m}{1 - \exp\{-m[\mu(E_0)/\sin\varphi + \mu(E_i)/\sin\psi]\}} \quad (3a)$$

m - masa powierzchniowa próbki.

W przypadku, gdy masa powierzchniowa próbki jest większa od wartości granicznej m_c , wzór (3) pozwala na obliczenie systematycznego błędu δ , wynikającego z zaniebdania efektów matrycy [4] :

$$\delta = \frac{m_i^P - m_i}{m_i} = \frac{1 - F_i}{F_i} \quad (4)$$

gdzie: m_i^P - przybliżona wartość masy powierzchniowej, obliczona na podstawie wzoru (2).

Przygotowanie próbek do analizy

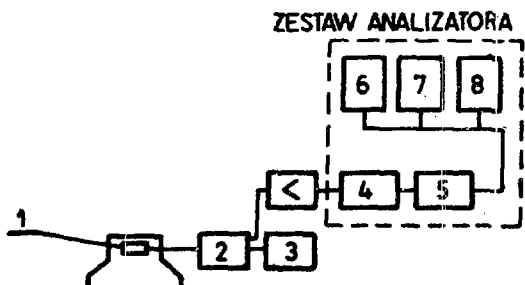
Próbki biologiczne /krew, wątroba, nerka, tkanki mięśniowe ludzi i zwierząt/ były mineralizowane "na mokro", z wykorzystaniem mieszaniny stężonych kwasów: nadchlorowego i siarkowego z dodatkiem molibdenianu sodu jako katalizatora [5]. Masa "świeżych" lub zliofilizowanych próbek poddawanych mineralizacji wynosiła na ogół 10 g. Kolejnym etapem chemicznego przygotowania próbek biologicznych było oddzielenie śladowych

ilości selenu poprzez jego redukcję do postaci elementarnej mieszaniną redukującą chlorek cynawego i chlorowodoru hydroksylaminy w obecności telluru jako nośnika. Wytrącony selen wraz z tellurem, po przesączeniu przez filtr membranowy, tworzył cienką warstwę. Otrzymany w ten sposób osad po wysuszeniu poddawany był bezpośrednio pomiarom rentgenofluorescencyjnym. Odzysk selenu dla całej chemicznej metody przygotowania próbek /mineralizacja materiału biologicznego i redukcja Se (IV) do postaci elementarnej/ wynosił $94,6 \pm 4,2$ %. Zaletą takiej metody przygotowania próbek biologicznych jest m.in. możliwość uzyskania jednorodnych próbek o stosunkowo małych masach powierzchniowych, co umożliwia zastosowanie bardzo wygodnej techniki cienkich próbek. Próbki wzorcowe do oznaczania selenu sporządzano w podobny sposób jak próbki naturalne, z pominięciem mineralizacji [5] .

Próbki pyłów powietrza pochodziły z terenu jednego z zakładów metalurgicznych w Polsce i były otrzymywane przez zasysanie określonej objętości powietrza przez filtr membranowy w czasie 24 godzin i tworzyły one cienką warstwę osadu na filtrze. Filtr taki był bezpośrednio poddawany pomiarom rentgenofluorescencyjnym. Zakres objętości zasysanego powietrza wynosił 26-31 m³, natomiast zakres mas pyłów zebranych na filtrach 2,5-22 mg /powierzchnia osadu pyłu na filtrze wynosiła 5 cm²/. Dla oznaczania selenu w pyłach powietrza wykorzystano metodę sporządzania próbek wzorcowych, opracowaną dla oznaczania Se w materiałach biologicznych [5] .

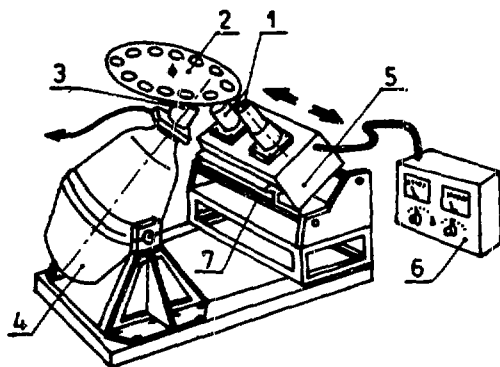
Aparatura i warunki pomiaru

Do pomiarów natężenia charakterystycznego promieniowania X serii K selenu wykorzystywano spektrometr z dyspersją energii. W skład zestawu aparaturowego, którego schemat blokowy przedstawiono na rys.1, wchodzi: detektor półprzewodnikowy Si/Li o zdolności rozdzielczej 180 eV dla energii 5,9 keV, wielokanałowy analizator amplitudy impulsów z mikrokomputerem oraz drukarka i perforator taśmy papierowej. Jako źródło promieniowania wzbudzającego zastosowano radioizotop ²³⁸Pu o aktywności 3,7 MBq i energii promieniowania X w zakresie 13,6-20 keV. W przypadku oznaczania Se w materiałach biologicznych do wzbudzenia promieniowania charakterystycznego X stosowano również lampy rentgenowskie małej mocy / ~ 5 W/ z anodami transmisyjnymi srebrną i molibdenową [6] . Schemat ogólny urządzenia do fluorescencyjnej analizy rentgenowskiej wyposażonego w miniaturowe lampy rentgenowskie przedstawiony jest na rys.2. W skład tego urządzenia wchodzi: głowica pomiarowa z dwiema lampami rentgenowskimi małej mocy, zasilacz WN i automatyczny zmianaż próbek.



Rys. 1. Schemat blokowy aparatury pomiarowej:

- 1 - detektor półprzewodnikowy Si/Li, 2 - przedwzmacniacz ładunkowy, 3 - zasilacz WN, 4 - konwerter,
- 5 - jednostka centralna, 6 - oscyloskop, 7 - drukarka,
- 8 - dziurkarka taśmy papierowej.



Rys.2. Schemat ogólny urządzenia do fluorescencyjnej analizy rentgenowskiej w ruchu aksometrycznym:

- 1 - miniaturaowa lampa rentgenowska
- 2 - mierniacz próbek
- 3 - detektor Si/Li
- 4 - Dewar
- 5 - zasilacz wysokiego napięcia
- 6 - część sterująca zasilacza WN
- 7 - podstawa

Maksymalne napięcie zasilania lamp rentgenowskich wynosi 40 kV, przy maksymalnym prądzie 200 μ A. Zestaw aparatury pomiarowej stosowanej do detekcji i rejestracji promieniowania X w urządzeniu z lampami rentgenowskimi jest analogiczny do przedstawionego na rys.1.

W przypadku stosowania źródła radioizotopowego kąty $\varphi = \psi \approx 90^\circ$, natomiast dla geometrii pomiaru stosowanej w urządzeniu z miniaturowymi lampami rentgenowskimi kąty $\varphi = \psi \approx 45^\circ$. Na rys.3 przedstawiono fragmenty widm promieniowania X wybranych próbek: pyłów powietrza (a), wątroby karczaka (b) i krwi człowieka (c).

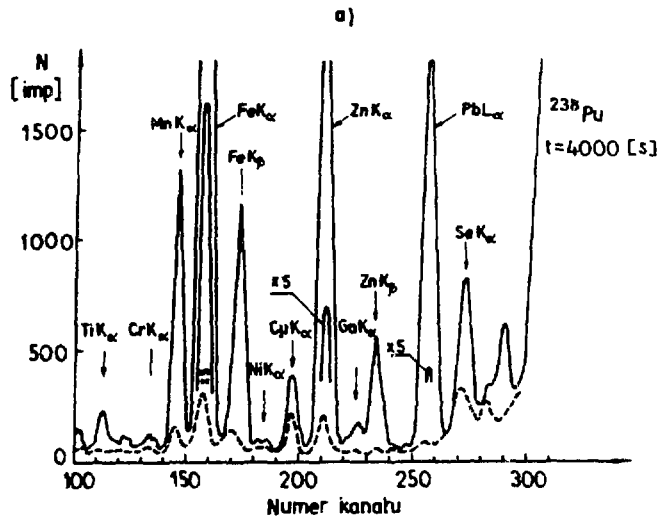
Wykrywalność i precyzja metody oznaczania selenu

Podstawowymi parametrami metody analitycznej oznaczania śladowych zawartości pierwiastków są granica wykrywalności i precyzja. Przez granicę wykrywalności metody (L.L.D.) rozumie się taką ilość oznaczanego pierwiastka /jego koncentrację lub masę powierzchniową/, dla której uzyskany sygnał przewyższa sygnał tła o wartość trzech odchyień standardowych tła. Granicę wykrywalności określono dla przypadku, gdy nie występują interferencje spektralne pochodzące od innych pierwiastków obecnych w próbce. W przypadku oznaczania selenu w próbkach pyłów powietrza z zastosowaniem źródła radioizotopowego ^{238}Pu granica wykrywalności wynosi 0,28 $\mu\text{g Se}$ w całej próbce /dla czasu pomiaru 4000 s/. Jeżeli uwzględnimy, że średnia objętość powietrza, które przeszło przez filtr w czasie 24 godzin, wynosi około 50 m^3 , możliwe jest obliczenie granicy wykrywalności, wyrażonej jako stężenie selenu w powietrzu. W tym przypadku, wykrywalne stężenie selenu w powietrzu wynosi około 0,006 $\mu\text{g Se/m}^3$. Dla porównania, w Polsce dopuszczalne średniodobowe stężenie selenu w powietrzu wynosi 0,3 $\mu\text{g Se/m}^3$ [7].

Granica wykrywalności metody oznaczania selenu w materiałach biologicznych z zastosowaniem do wzbudzenia miniaturowych lamp rentgenowskich wynosi 0,25 $\mu\text{g Se}$ i 0,15 $\mu\text{g Se}$ w całej próbce, odpowiednio dla lampy z anodą srebrną i molibdenową /dla czasu pomiaru 2000 s/. W przypadku analizowania próbek biologicznych o masie 10 g odpowiada to koncentracji selenu 25 ppb i 15 ppb.

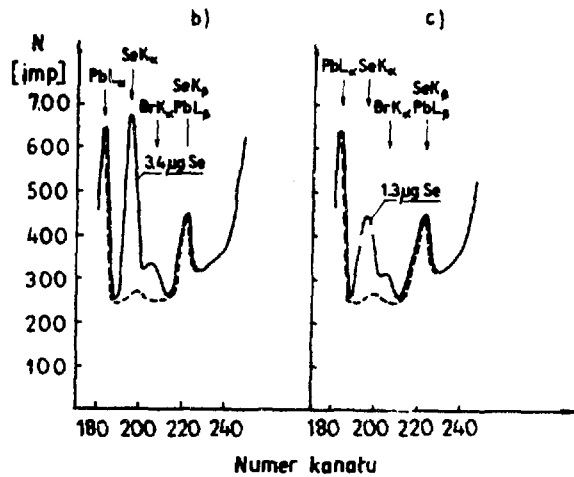
Precyzję metody oznaczania selenu w pyłach powietrza określono na podstawie dziesięciu pomiarów próbki wzorcowej, zawierającej 14 μg selenu, przeprowadzonych w okresie dwóch tygodni. Względne odchylenie standardowe określające precyzję metody wynosi 2,4%.

W przypadku oznaczania selenu w materiałach biologicznych precyzję metody określono na podstawie ośmiu różnych próbek zawierających tę samą ilość selenu, równą 5 μg , i jej wartość oszacowano tylko dla wzbudzenia



lampa Ag (29 kV; $150\ \mu\text{A}$)

$t = 2000$ [s]



**Rys. 3. Fragmenty widm promieniowania γ próbek: pyłów powietrza /a/,
 wątroby karczaka /b/ i krwi człowieka /c/;
 — analizowana próbka, - - - - ślepa próbka.**

lampą z anodą srebrną, gdyż ten sposób uznano za optymalny [8]. W tym przypadku względne odchylenie standardowe określające wartość precyzji wynosi 4%.

Wnioski

Zastosowanie rentgenowskiej analizy fluorescencyjnej pozwala na szybkie i rutynowe oznaczanie śladowych zawartości selenu w analizowanych materiałach. Możliwość zastosowania techniki cienkich próbek w znacznym stopniu upraszcza kalibrację metody oraz pozwala na uniknięcie wpływów międzypierwiastkowych. Wypada podkreślić, że zarówno wykrywalność, jak i precyzja opisanych metod są na ogół wystarczające do oznaczania selenu w materiałach biologicznych i pyłach powietrza.

Literatura

1. J.J.Dulka, T.H.Risby, Anal.Chem. 48, 640A /1976/.
2. J.R.Rhodes, A.Prączyński, R.D.Sieberg, T.Furuta, "Applications of low energy and gamma rays", Ch.A.Ziegler, Ed., New York /1971/.
3. A.Markowicz, X-Ray Spectrom. 8 /1/, 14 /1979/.
4. B.Hołyńska, A.Markowicz, B.Ostachowicz, "Oznaczenie śladowych zawartości selenu w pyłach powietrza metodą rentgenowskiej analizy fluorescencyjnej z dyspersją energii", Raport INT 181/I, Kraków 1983.
5. B.Hołyńska, K.Lipińska-Kalita, Radiochem.Radioanal.Letters 30, 241 /1977/.
6. W.Zaraska, A.Starzec, J.Miłosz, Patent PRL No 193585 /1976/.
7. Wytyczne obliczania stanu zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego, Min.Gosp.Teren. i Ochr.Środ., Warszawa /1981/.
8. B.Hołyńska, A.Markowicz, Radiochem.Radioanal.Letters 31, 165 /1977/.

ZASTOSOWANIE METOD RADIOMETRYCZNYCH DO KONTROLI ŚRODOWISKA NATURALNEGO I ŚRODOWISKA PRACY W KOPALNIACH WĘGLA KAMIENNEGO

W ostatnich latach stwierdzono, że w polskich kopalniach węgla kamiennego mogą występować zagrożenia promieniowaniem jonizującym, którego źródłem są pochodne uranu i toru [6]. Unikalnym zjawiskiem w skali światowej są promieniotwórcze wody występujące w kopalniach Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. Promieniotwórczość tych wód powodowana jest przede wszystkim obecnością jonów radu - 226 z rodziny uranu 238 wraz z jego pochodnymi oraz w mniejszym stopniu radu - 228 z rodziny toru - 232. Stężenia ^{226}Ra dochodzą w tych wodach do 270 kBq/m^3 , natomiast stężenia ^{228}Ra są na ogół niższe [4,5].

Wysokie stężenia radu odnotowano w wodach towarzyszących złożom ropy naftowej [1,2,3], nie ma jednak literaturowych doniesień o występowaniu radu w wodach towarzyszących pokładom węgla.

W wodach kopalnianych GZW w równowadze promieniotwórczej z radem występuje radon. Pierwiastek ten występuje również w wodach kopalnianych Dolnośląskiego Zagłębia Węglowego, mimo że w wodach tego Zagłębia nie występuje rad. Wody DZW przejmują radon wprost ze skał wzbogaconych w uran. W przeciwieństwie do Zagłębia Dolnośląskiego skały karbońskie Zagłębia Górnośląskiego zawierają znacznie mniej uranu, którego stężenie kształtuje się na poziomie przeciętnie spotykanym lub niewiele wyższym. Przechodzenie radu ze stosunkowo ubogich w uran skał karbońskich GZW powodowane jest przez specyficzne warunki geochemiczne i hydrochemiczne panujące w tym zagłębiu. Należą do nich duże mineralizacje wód, o bardzo dużej sile jonowej powodowanej obecnością pierwiastków alkalicznych, oraz redukcyjne środowisko, sprzyjające wyługowywaniu radu ze skał do roztworu. Cechą charakterystyczną jest głębokie naruszenie równowagi promieniotwórczej między radem a uranem w wodach. Uran przechodzi do wód w środowisku utleniającym, natomiast rad w środowisku redukcyjnym. Dlatego też w silnie radowych wodach, zawierających jony strontu i baru, naruszenie równowagi promieniotwórczej na niekorzyść uranu przekracza dwa rzędy wielkości.

Jony baru często występują z jonami radu w stężeniach dochodzących do 3 g/dm^3 . Zauważono, że wody barowe zawsze zawierają rad. Nie ma jednak kore-

lacji w występowaniu tych pierwiastków w skali całego zagłębia. Korelację taką można zauważyć lokalnie w wyizolowanych strukturach geologicznych, z dala od uskoków. Występują również wody radowe nie zawierające baru. Wody barowe występują przede wszystkim w Rybnicko — Jastrzębskim Okręgu Węglowym oraz niektórych kopalniach w pobliżu Katowic i Zabrze. Jeżeli wody barowe mieszają się z wodami siarczanowymi następuje wytrącenie promieniotwórczego osadu, składającego się głównie z $BaSO_4$ z domieszką $RaSO_4$. Promieniotwórcze osady wytrącają się niekiedy już na dole, w chodnikach lub przekopach, najczęściej w chodnikach wodnych, jak również na powierzchni, powodując zagrożenie promieniowaniem gamma i skażenie środowiska niekiedy w znacznej odległości od kopalni.

Maksymalna zaobserwowana roczna dawka promieniowania gamma emitowanego przez osady, jaką mogli otrzymać górnicy, wynosiła 35 mSv. Wynik ten otrzymano przez ekstrapolację pomiarów dawek indywidualnych górników z trzymiesięcznego okresu.

Innym źródłem zagrożenia górników są krótkożyciowe pochodne radonu, które tworzą promieniotwórcze aerozole. Radon dyfunduje z promieniotwórczych wód oraz wprost ze skał, zwłaszcza wtedy, gdy eksploatacja prowadzona jest na zawał, a zruszony górotwór ma dużą powierzchnię dyfuzji. Zagrożenie zdrowia górników powodowane przez radon jest do pominięcia w stosunku do zagrożenia powodowanego przez jego krótkożyciowe pochodne. Podobnie szkodliwość promieniowania beta i gamma emitowanego przez pochodne jest do pominięcia w stosunku do szkodliwości promieniowania alfa. Dlatego też w ochronie radiologicznej stężenia pochodnych radonu mierzy się w jednostkach energii potencjalnej alfa, przypadającej na jednostkę objętości. Jest to energia, jaka zostałaby uwolniona przez emisję cząstek alfa, gdyby wszystkie krótkożyciowe pochodne radonu zawarte w jednostce objętości rozpadły się całkowicie do ^{210}Pb . Maksymalne stężenie promieniotwórczych aerozoli zmierzona przez Laboratorium Radiometrii GIG w kopalni węgla w jednostkach potencjalnej energii alfa wynosiło $63 \mu J/m^3$. Gdyby górnicy pracowali przez cały rok 2000 godzin w takim stężeniu, otrzymaliby dawkę 370 mSv, czyli siedmiokrotnie przekroczoną w stosunku do dopuszczalnej.

Pomiar stężenia krótkożyciowych pochodnych radonu następuje z dużymi trudnościami. Nie można bowiem wnioskować o ich stężeniu na podstawie stężenia radonu, którego pomiar jest stosunkowo łatwy, gdyż na skutek wielu zjawisk, takich jak np. zmiany intensywności wentylacji i zapylenia, osiadania związanych z pyłem pochodnych na spągu i ociosach wyrobisk oraz zależność wyników od czasu, jaki upłynął od chwili dyfuzji radonu do chwili pomiaru w kopalniach, zawsze istnieje naruszenie równowagi promieniotwórczej. Współczynnik określający stopień równowagi między radonem a jego pochodnymi jest w szerokich granicach zmienny, zarówno w czasie, jak i przestrzeni.

W Głównym Instytucie Górnictwa został opracowany przyrząd do jednoczesnego pomiaru zapylenia i średniego stężenia promieniotwórczych aerozoli. Zasada działania przyrządu jest następująca: pompa mieszkowa zasysa powietrze ze stałą wydajnością $5 \text{ dm}^3/\text{min}$. Powietrze to przechodzi przez elutriator lub mikrocyklon, gdzie następuje oddzielenie frakcji wdychalnej pyłu i aerozoli od frakcji grubych - niewdychalnych. Frakcja wdychalna pyłu wraz z promieniotwórczymi aerozolami przechodzi przez filtr typu Synpor lub FM-1 o średnicy 45 mm , na którym osadzają się aerozole i frakcja wdychalna pyłu. Po przejściu przez filtr powietrze przepływa przez rotometr i pompę.

Przyrząd wykonany jako ognioszczelny, spełniający warunki bezpieczeństwa w gazowych kopalniach węgla, zasilany jest z akumulatorów zapewniających nieprzerwaną pracę w przeciągu 8 godzin. Bezpośrednio nad filtrem umieszczone są trzy głowiczki zawierające po dwa detektory termoluminescencyjne CaSO_4/Dy w kształcie krążków o średnicy 6 mm , produkcji IFJ - Kraków. Jeden z detektorów rejestruje promieniowanie alfa, beta i gamma emitowane przez aerozole i pył osiadłe na filtrze, natomiast drugi detektor umieszczony za aluminiową przekładką - tło promieniowania gamma. Z różnicy odczytów obu detektorów można wnioskować o stężeniu energii potencjalnej alfa w badanym środowisku pracy. Udział promieniowania beta kompensowany jest w procesie kalibracji. Zapylenie określa się metodą wagową przez dwukrotne zważenie filtru, przed i po pompowaniu. Czas pracy przyrządu ponad 8 godzin można wielokrotnie wydłużyć przez wymianę akumulatorów, a w przypadku dużego zapylenia również filtru bez wymiany detektorów.

Maksymalne zapylenie, przy którym przyrząd pracuje poprawnie przez 8 godzin, wynosi $100 \text{ mg}/\text{m}^3$ (frakcja wdychalna).

Współczynnik kalibracji równy jest $260 \text{ imp. TL}/\mu\text{J}/\text{m}^3$.

Próg czułości przy sześciogodzinnej pracy wynosi $0,02 \mu\text{J}/\text{m}^3$.

Wysoka czułość przyrządu pozwala na pomiar stężenia radonu z dużą dokładnością w mieszkaniach, halach fabrycznych itp.

Osobne zagadnienie stanowi kalibracja przyrządów do pomiaru krótkożytych produktów rozpadu radonu. Wszystkie metody kalibracji polegają na umieszczeniu lub przyłączeniu kalibrowanych przyrządów do komory radonowej, w której wytwarza się aerozole oraz wytwarza radon. W wyniku rozpadu radonu tworzą się aerozole promieniotwórcze. Jednakże nawet w wyidealizowanych warunkach komory radonowej nie można uzyskać pełnej równowagi promieniotwórczej między radonem a jego pochodnymi. Nie można więc wnioskować o stężeniu pochodnych na podstawie pomiaru stężenia radonu, który jest stosunkowo łatwy.

Metody bezpośredniego pomiaru stężenia energii potencjalnej alfa polegają na pomiarze aktywności alfa filtru, na którym osadzono aerozole podczas

popowienia przez porównanie ze wzorcowym źródłem powierzchniowym. Pomiary takie obarczone są dużym błędem, na który składają się: błąd wzorca, różna energia cząstek alfa emitowanych przez wzorec i pochodne radonu, błąd powodowany samoabsorpcją cząstek alfa, błąd wynikający z trudności określenia wydajności detektora. Ze względu na geometrię pomiaru, zawsze mniejszą od 2, wydajność detekcji jest niaka, co zmusza do wytwarzania w komorach wysokich stężeń promieniotwórczych aerosoli, nie odpowiadających chemicznie stężeniom spotykanym w kopalniach.

Z tego powodu opracowane nową oryginalną metodę pomiaru stężenia potencjalnej energii alfa nie opisaną dotychczas w literaturze. Nowość metody polega na pomiarze aktywności aerosoli osiadłych na filtrze w liczniku na ciekłe scyntylatory. Zanurzony w ciekłym scyntylatorze toluenowym lub ksylenowym filtr albo rozpuszcza się całkowicie albo staje się przezroczysty. Wydajność liczenia wynosi dla cząstek alfa 100%, a dla cząstek beta powyżej 98%. Tak wysoka wydajność pomiaru sprawdzona przy pomocy wzorcowych źródeł radowych pozwala na pomiary bezwzględne z dokładnością 5%, przy poziomie ufności 0,95. Nie ma więc potrzeby korzystać ze źródeł wzorcowych, jak również unika się wszystkich błędów, o których wspomniano wyżej. W metodzie geometria pomiaru wynosi 4π oraz rejestrowane są poza cząstkami alfa również cząstki beta, co pozwala na wykonywanie dokładnych pomiarów nawet przy stosunkowo niskich aktywnościach. Przeprowadzając pomiar aktywności w kilku dobranych interwałach czasowych po zakończeniu popowienia przez filtr można obliczyć aktywność wszystkich pochodnych radonu osiadłych na jego powierzchni, a więc ^{218}Po , ^{214}Pb , ^{214}Bi i ^{214}Po . Znając energię cząstek alfa emitowanych przez izotopy polonu, jak również czas popowienia i natężenie przepływu, można również obliczyć energię potencjalną alfa.

Do pomiaru dawek indywidualnych gamma, jakie mogą otrzymywać górniczy pracujący w pobliżu promieniotwórczych osadów, został opracowany dawkomierz osobisty "Gamma - 31" pracujący na bazie detektorów termoluminescencyjnych. Dawkomierz ten, podobny w kształcie do breloczka, jest pyłoodporny i wodoszczelny. Można go połączyć i nosić razem z identyfikacyjnym znacznikiem górniczym.

Dane techniczne dawkomierza są następujące:

rodzaj detektora	NTSN - LiF(Mg,Ti) produkcji IFJ - Kraków
liczba detektorów	3
zakres pomiarowy	od 0,15 mGy do 5 Gy
czułość	1100 imp.TL na 1 mGy
samorzutna termoisja	3% na kwartał
wymiary kasety	\varnothing 30 mm, h = 8 mm
waga	6,5 g

Dawkonierz uzyskał pozytywną opinię Instytutu Bezpieczeństwa Górniczego pod względem możliwości stosowania w warunkach zagrożenia wybuchowego.

Literatura

1. Aleksiejew F.A., Fikonow W.A.: Radiogeologiczkoje issledowanija w swiazii s polskami niefti i gaza.
2. Crews W.D.: Oil and Gas Journal. 57, 32 (1959) 180 - 182.
3. Kolb W., Wójcik M.: Strahlenschutzprobleme bei der Gewinnung und Nutzung von Erdol und Erdgas in der Bundesrepublik Deutschland. BFB - Ra - 17 Februar 1985.
4. Lebecka J., Tomza I., Pluta J.: Promieniotwórczość naturalna wód w utworach karbońskich Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. Komunikaty Głównego Instytutu Górnicztwa (w druku).
5. Tomza I., Lebecka J.: Radium bearing waters in Upper Silesian coal mines. Int. Conf. Radiation Hazards in Mining. 4 - 9 1987 Golden Co USA.
6. Tomza I., Lebecka J.: Naturalne źródła promieniowania jonizującego w polskich kopalniach węgla kamiennego. Przegląd Górniczy nr 1 (737) 1985.

BADANIE PROCESU PRZECHODZENIA PIERWIĄTKÓW ŚLADOWYCH Z WĘGLA
BRUNATNEGO DO JEGO PRODUKTÓW SPALANIA.

Piotr KALETA

Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN, Zabrze

Tadeusz Janicki, Urszula Tomza

Instytut Fizyki Uniwersytetu Śląskiego, Katowice

STRESZCZENIE

Za pomocą instrumentalnej neutronowej analizy aktywacyjnej /INAA/ oznaczono stężenia 38 pierwiastków w węglu brunatnym i jego produktach spalania pochodzących z kompleksu energetycznego w Bełchatowie. Wstępna analiza wyników metodą współczynników wzbogacenia wykazała, że takie pierwiastki, jak As, Se, Br, Sb, Zn, In, Cr wykazują znaczne stężenia w najdrobniejszych frakcjach pyłu, co potwierdza przewidywania i wyniki pomiarów publikowane w literaturze.

WSTĘP

Pierwiastki śladowe zawarte w substancji mineralnej i organicznej węgla kamiennego i brunatnego przechodzą w procesie spalania węgla do żużla i popiołów lotnych bądź w postaci gazowej uchodzą bezpośrednio do atmosfery. Wyjaśnienie zjawisk związanych z zachowaniem się tych pierwiastków w strumieniu zanieczyszczeń, na drodze od paleniska aż do wylotu komina, nabiera ogromnego znaczenia w związku z tym, że na każdy 1 MW zainstalowanej mocy elektrycznej przypada rocznie ok. 450 ton cząstek stałych w postaci żużla, popiołu i pyłu lotnego emitowanego do atmosfery.

Prowadzone za granicą intensywne badania składu chemicznego popiołów lotnych emitowanych z elektrowni węglowych [1-5] wykazały, że w strumieniach zanieczyszczeń opuszczających palenisko w największych stężeniach występują takie metale, jak As, Se, Cd, Cu, Ga, Mo, Pb, Sb i Zn. Związane jest to z faktem, że metale te, jako bardziej lotne, ulegają w strefie spalania częściowemu lub całkowitemu odparowaniu, a następnie kondensują na najdrobniejszych cząstkach pyłu. Z tymi cząsteczkami, które najmniej skutecznie zatrzymywane są przez urządzenia odpylające, unoszone są więc do atmosfery.

Prowadzone w Polsce prace, mające na celu oszacowanie stopnia skażenia środowiska w rejonie elektrowni Mieszkowice i Łągisza [6] Jaworzno i Halemba [7] oraz Turów [6,7], potwierdziły tę ogólną prawidłowość. Jednakże proces podziału poszczególnych pierwiastków śladowych zawartych w węglu między jego produkty spalania i aerozole atmosferyczne jest procesem niezwykle złożonym, zależnym od takich czynników, jak rodzaj węgla,

skład chemiczny jego domieszek, technologia procesu spalania, czy skuteczność elektrofiltru.

Dla programu ochrony atmosfery, jak również dla programu utylizacji odpadów elektrownianych potrzeba dalszych szczegółowych badań stosowanego paliwa i produktów jego spalania, w rozbięciu na klasy ziarnowe / frakcje /. W tym celu podjęte zostały przez autorów analizy węgla brunatnego pochodzącego z kopalni Bełchatów I i produktów jego spalania w elektrowni Bełchatów.

MATERIAŁY I METODY

1. Pobór i przygotowanie próbek

Wszystkie próbki pochodziły z ciągu technologicznego II turbosespołu elektrowni Bełchatów. Próbki paliwa pobierano za młynami węglowymi i do dalszej obróbki używano próbek średniozmiennowych (średnia próbki z 8 godzin) . Próbki produktów spalania były również średniozmiennymi pobieranymi z lejów mypowych za poszczególnymi sekcjami elektrofiltru. W pierwszej fazie obróbki paliwo i produkty spalania przesiano przez sита o rozmiarze otworów 60 μm . Następnie, uzyskane tą drogą pyły rozfrakcjonowano w separatorze wirowym typu Bahco na 7 klas ziarnowych o granicznych średnicach zastępczych 3,5, 11,5, 22,5, 32,5, 42,0 50,0 i 60,0 μm .

2. Analiza składu pierwiastkowego

Analizy składu pierwiastkowego badanych próbek wykonano metodą instrumentalnej neutronowej analizy aktywacyjnej (INAA), z wykorzystaniem strumienia neutronów termicznych $\sim 2 \cdot 10^{12}$ n/cm²s / z reaktora THETIS Uniwersytetu w Gent /Belgia/.

Metodyka oznaczeń obejmowała 2 napromieniowania każdej próbki przez czas odpowiednio, 5 minut i 7 godzin oraz następujące po nich pomiary aktywności wzbudzonej promieniowania gamma po czasie schładzania, odpowiednio: 1 min., 15 min., 3-5 dni oraz 20 dni [8].

Dokładność oznaczeń kontrolowano oznaczając skład chemiczny próbek wzorcowych otrzymanych z National Bureau of Standards /SRM 1632a i SRM 1631/. Precyzja oznaczeń, wyliczona ze statystyki zliczeń, była dla większości pierwiastków znacznie lepsza niż 10%; jedynie oznaczenia Mg, Ti, Ga, A, Cd, In i Lu związane były z błędem rzędu 25%.

WYNIKI POMIARÓW

Tabela nr I przedstawia średni skład pierwiastkowy węgla brunatnego, a Tabela nr II podaje stężenia tych samych pierwiastków w pyłach z III strefy elektrofiltru (dla frakcji poniżej 3.5 i 11.5 μm) . Poza oczywistym wzrostem stężeń pierwiastków śladowych w pyłach z elektrofiltru

(związany z wypalaniem się substancji organicznej węgla) daje się tu zaobserwować proces dalszego wzbogacania pewnych pierwiastków śladowych w najdrobniejszych klasach ziarnowych.

Dla bardziej systematycznego przedstawienia tej prawidłowości wyliczono dla każdego pierwiastka w każdej z badanych próbek tzw. współczynniki wzbogacenia, zgodnie z następującym równaniem:

$$E_{P/x} = \frac{(x/Fe) \text{ próbka}}{(x/Fe) \text{ skorupa ziemna}}$$

gdzie (x/Fe) próbka - jest to stosunek stężenia badanego pierwiastka do stężenia żelaza w badanej próbce,

a (x/Fe) skorupa ziemna - jest to analogiczny stosunek wyliczony ze średniego składu skorupy ziemskiej wg Masona [9].

Wielkość współczynnika wzbogacenia podaje więc na ile badany pierwiastek jest wzbogacony w badanej próbce ponad swój naturalny poziom /w stosunku do żelaza/ w skorupie ziemskiej.

Przebieg zależności współczynników wzbogacenia w poszczególnych klasach ziarnowych pyłu pokazują rys. 1 (dla II strefy elektrofiltru) oraz rys. 2 (dla III strefy elektrofiltru). Dla porównania podano również po lewej stronie wartości współczynników wzbogacenia dla węgla, a po prawej (tam gdzie zostało to zmierzono) dla aerozoli atmosferycznych.

Jak widać na rysunkach, takie pierwiastki, jak Se, As, Sb, Zn, Br, Cr, In, a oprócz nich jeszcze Ni, Cu, Ga, Cd i I wykazują tendencję do zwiększenia koncentracji w miarę przechodzenia do coraz niższych klas ziarnowych pyłu i aerozoli atmosferycznych. Poza In i I wszystkie pozostałe pierwiastki z wyżej wymienionych cytowane były w literaturze jako pierwiastki lotne, które po całkowitym lub częściowym odparowaniu w strefie spalania kondensowały na cząstkach pyłu tym skuteczniej, im rozmiary tych cząstek były mniejsze [1-6]. Na uwagę zasługuje fakt, że Se jest znacznie bardziej wzbogacony w węglu brunatnym niż w produktach jego spalania. Potwierdzałoby to wielokrotnie cytowany w literaturze fakt, że pierwiastek ten opuszcza strefę spalania głównie w postaci gazowej, w związku z czym jego obecność w cząstkach stałych jest znacznie niższa.

Wyniki badań potwierdziły cytowane w literaturze i przewidywane przez autorów znaczne różnice w stężeniach pierwiastków śladowych w zależności od klasy ziarnowej badanych próbek. Dotyczy to szczególnie najdrobniejszych frakcji pyłów, które w największych ilościach występują w

aerozolu atmosferycznych. Ponieważ pyły zawieszane stanowią poważne zagrożenie środowiska naturalnego, autorzy podjęli badania aerozoli atmosferycznych pod kątem obecności w nich pierwiastków śladowych. Kilka wyników tych badań umieszczono w powyższej pracy. Prowadzone na ich podstawie dalsze badania całego ciągu technologicznego pozyskiwania energii elektrycznej ze spalania węgla brunatnego powinny dać odpowiedź na pytanie, w których odpadach technologicznych występują najwyższe koncentracje pierwiastków śladowych stanowiących największe zagrożenie dla środowiska, i jakie są możliwości ich neutralizacji.

LITERATURA:

1. R.L. Davison, D.F.S. Natusch, J.R. Wallace, *Environ. Sci. Techn.*, 8 /1974/ 1107.
2. J.W. Kaakinen, R.M. Jordan, M.H. Lawasani, R.E. West, *Environ. Sci. Techn.*, 9 /1975/ 862.
3. D.H. Klein, A.W. Andreu, J.A. Carter, J.F. Emery, C. Feldman, W. Fulkerson, W.S. Lyon, J.C. Ogle, Y. Taimi, R.I. Van Hook, N. Bolton, *Environ. Sci. Techn.*, 9 /1975/ 973.
4. G.L. Fisher, B.A. Prentice, D. Silberman, J.M. Ondor, A.H. Biermann, R.C. Ragaini, A.R. Mc Farland, *Environ. Sci. Techn.*, 12 /1978/ 447.
5. M.W. McElroy, R.C. Carr, D.S. Ensor, G.R. Markowski, *Science* 215 /1982/ 13.
6. J.M. Pacyna: Elektrownie węglowe jako źródło skażenia środowiska metalami i radionuklidami, *Prace Naukowe Inst. Inż. Ochr. Środ. Polit. Wrocławskiej* Wrocław 1980.
7. J. Koniecznyński, *Ochrona Powietrza*, rok XVI nr 1-3 /1982/ 7.
8. U. Tomza, *Arch. Ochr. Środ.*, 3-4 /1984/.
9. B. Mason, *Principles of Geochemistry*, John Wiley, New York, 1966.

Powyższą pracę wykonano w ramach problemu węzłowego 10.2.

TABELA NR I. ŚREDNI SKŁAD PIERWIASTKOWY WĘGLA BRUNATNEGO /bez podziału na frakcje/ $\mu\text{g/g}$

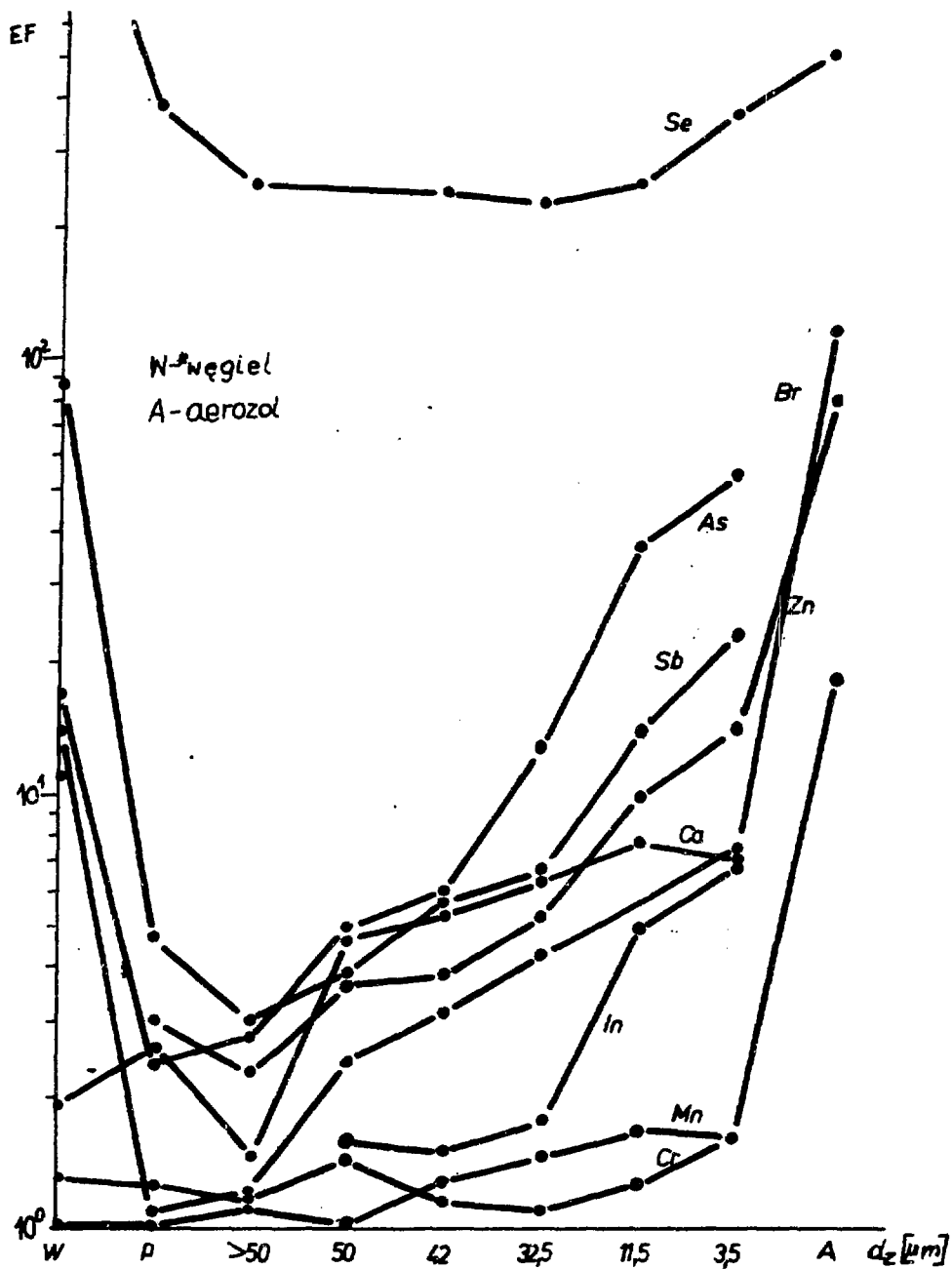
Na	208	±	110 /6/
Mg	1500	±	600 /6/
Al	12800	±	1080 /7/
Cl	112	±	30 /7/
K	920	±	150 /6/
Ca	19300	±	2700 /7/
Sc	2,6	±	0,2 /6/
Ti	700	±	135 /7/
V	28,8	±	5,7 /7/
Cr	28,2	±	9,9 /6/
Mn	140	±	14 /7/
Fe	10800	±	2480 /6/
Co	5,4	±	0,8 /6/
Ni	40	±	10 /2/
Cu	90	±	30 /6/
Zn	165	±	60 /6/
Ga	0,6	±	0,06 /6/
As	6,8	±	2,9 /6/
Se	43	±	43 /6/
Br	7,5	±	1,7 /7/
Rb	8,6	±	1,4 /4/
Sr	197	±	43 /7/
Mo	0,27 [±]		0,021 /6/
Ag	1,52 [±]		1,1 /3/
Cd	6,45 [±]		3,3 /6/
In	0,039 [±]		0,0088 /7/
Sb	3,8	±	2,2 /6/
I	5,5	±	1,5 /6/
Ce	1,28 [±]		0,32 /6/
Ba	180	±	24 /6/
La	11,4	±	1,1 /6/
Ce	17	±	5 /6/
Sm	1,95 [±]		0,13 /6/
Eu	0,377 [±]		0,068 /6/
Lu	0,132 [±]		0,019 /6/
V	0,335 [±]		0,08 /6/
Au	0,0082 [±]		0,0048 /6/
Th	2,99 [±]		0,36 /6/

TABELA NR I. ŚREDNI SKŁAD PIERWIASTKOWY PYŁU Z III STREFY ELEKTRO-
FILTRU /pył poniżej 11.5 μm / μg/g

Na	590	±	99 /2/
Mg	18500	±	180 /2/
Al	54300	±	300 /2/
Cl	110	±	30 /1/
K	4200	±	560 /2/
Ca	206150	±	2600 /2/
Sc	11.5	±	0.3 /2/
Ti	1965	±	134 /2/
V	150	±	14 /2/
Cr	117	±	4 /2/
Mn	1225	±	64 /2/
Fe	46650	±	4450 /2/
Co	21.3	±	0.99 /2/
Ni	140	±	30 /1/
Cu	400	±	100 /1/
Zn	805	±	250 /2/
Ga	41	±	23 /2/
As	63	±	18 /2/
Se	18	±	1.4 /2/
Br	19.3	±	5.9 /2/
Rb	27.5	±	3.5 /2/
Sr	1420	±	80 /2/
Mo	2.15 [±]		0.35 /2/
Ag	4.7	±	0.7 /1/
Cd	16.75 [±]		7.42 /2/
In	0.36	±	0.113 /2/
Sb	4.05 [±]		0.92 /2/
I	5	±	1.5 /1/
Ce	5.55 [±]		0.64 /2/
Eu	795	±	10 /2/
La	59	±	1 /2/
Ce	78	±	12 /2/
Sm	10.1	±	0.3 /2/
Eu	2.1	±	0.4 /2/
La	0.655 [±]		0.176 /2/
V	2.45 [±]		0.64 /2/
As	0.017 [±]		0.0072 /2/
Th	11.7	±	1.3 /2/



Rys.1 Zależność współczynników wzbogacenia od klas ziarnowych dla II strefy elektrofiltru.



Rys. 2 Zależność współczynników wzbogacenia od klas ziarnowych dla III strefy elektrofiltru

BADANIE STRUKTUR POWIERZCHNIOWYCH METODĄ MIKROANALIZY JĄDROWEJ

A. Turowski, R. Pietrak
Instytut Problemów Jądrowych
Warszawa, Hoża 69.

1. Wstęp

Mikroanaliza jądrowa jest techniką badania cienkich warstw powierzchniowych za pomocą wiązki energetycznych jonów. Podczas badań większości materiałów zniszczenia radiacyjne wywołane wiązką są do zaniechania. W początkowej fazie rozwoju, przypadającej na wczesne lata sześćdziesiąte, technika ta z trudem zdobywała popularność, ze względu na ówczesny niski poziom techniki doświadczalnej. W końcu lat sześćdziesiątych rozwój techniki akceleratorowej i elektroniki pomiarowej spowodował wzrost zainteresowania mikroanalizą jądrową. Obecnie stanowisko pomiarowe przy akceleratorze wyposażone jest w standardowy tor detekcyjny, wzmocnienia i analizy energii cząstek rejestrowanych przez detektor półprzewodnikowy zainstalowany w komorze pomiarowej [1]. Najnowsze osiągnięcia w tej dziedzinie to zintegrowane stanowisko pomiarowe, zawierające niewielki akcelerator wraz z komputerem do obróbki widm.

2. Zdolność hamująca ośrodka

Szybka cząstka, poruszając się w gęstym ośrodku, traci swą energię w zderzeniach z elektronami i jądrami atomowymi ośrodka.

$$1/1 \quad E = E_0 - S(E) \cdot \frac{N \cdot x}{\cos \theta}$$

Gdzie E_0 oznacza energię początkową, E energię końcową, $S(E)$ zdolność hamującą ośrodka, x drogą przebytą przez cząstkę w materiale, natomiast N - gęstość atomową ośrodka. Podstawowy wkład do zdolności hamującej wnoszą zderzenia z elektronami penetrowanego ośrodka, chociaż nie do zaniechania są również

zderzenia o dużym parametrze z jądrami atomowymi składników, szczególnie przy energiach jonu poniżej 100keV. Teoretyczne prace nad ilościowym opisem zdolności hamującej $S_p(E)$, bazujące na statystycznym opisie zderzającego się z cząsteczkami ośrodka szybkiego jonu, zostały zapoczątkowane przez Bohra [1]. Pomimo iż od tego czasu zostały wypracowane pewne przybliżenia statystyczne, w praktyce obróbki danych eksperymentalnych stosujemy półempiryczne tablice funkcji $S(E)$, np. [2]. Ze względu na extrapolację wyników doświadczalnych, zawarte w nich formuły mają dokładności rzędu 5%.

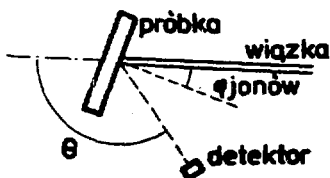
W przypadku związków chemicznych, mieszanin lub stopów dla oszacowania zdolności hamującej ośrodka stosujemy regułę Bragga:

$$/2/ \quad S(E) = \sum_i n_i \cdot S^i(E)$$

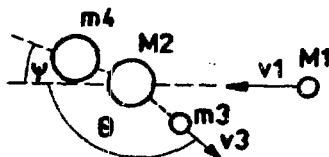
Tutaj n_i oznacza koncentrację atomową i -tego składnika, natomiast $S^i(E)$ - jego stabilizowaną zdolność hamującą. Dokładność tej reguły jest określana na 10, i tylko dla tlenków, azotków itp. związków, w których jeden składnik jest w stanie wolnym gazem, pogarsza się, nie przekraczając jednak 10%.

3. Kinematyka zderzeń

Zderzenia rozprósnego jonu z jądrami składników badanego ośrodka, przy niewielkim parametrze zderzenia, prowadzą do jego rozproszenia pod znacznym kątem.



rys.1 konfiguracja pomiarów

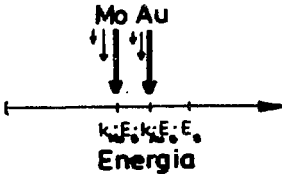


rys.2 Kinematyka zderzenia

Kinematyka odbicia elastycznego daje nam elementarny wzór na energię cząstki rozproszonej w układzie laboratoryjnym:

$$/3/ \quad E_k = k_i \cdot E_0 ; \quad k_i = \left(\frac{M_1 \cos \theta}{M_1 + M_2} + \sqrt{\left(\frac{M_1 \sin \theta}{M_1 + M_2} \right)^2 + \frac{M_1 - M_2}{M_1 + M_2}} \right)^2$$

Widmo energetyczne rozproszonych cząstek pozwala nam, dzięki tej zależności, określić masy M_2 jąder, z którymi nastąpiło oddziaływanie. Ponieważ zdolność hamująca osrodka zmniejsza szybkość cząstki w miarę, jak ta zagłębia się w materiale, cząstki rozproszone głębiej mają mniejszą energię od cząstek rozproszonych bliżej powierzchni. Ten fakt daje mikroanalizie jądrowej możliwość



rys.3 Widmo energetyczne określania rozkładów koncentracji poszczególnych składników próbki.

Jeżeli energia bombardujących cząstek jest na tyle wielka, że w próbkę mogą zachodzić reakcje jądrowe, wyrażenie na energię cząstki rozproszonej znacznie się komplikuje.

$$/4/ \quad E_k = \frac{M_4}{M_3 + M_4} \cdot Q + \frac{E}{(M_3 + M_4)^2} f(M_1, \theta, E, Q) ;$$

$$/5/ \quad f = 2 M_1 M_3 \cdot \cos^2 \theta + (M_3 + M_4)(M_4 - M_1) + 2 \cos \theta \sqrt{q(M_1, \theta, E, Q)}$$

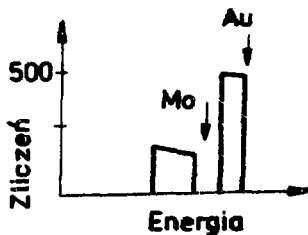
$$/6/ \quad q = M_1^2 M_3^2 \cos^2 \theta + M_1 M_3 (M_3 + M_4)(M_4 - M_1) + M_1 M_3 M_4 (M_3 + M_4) \frac{Q}{E}$$

Dodatkowym utrudnieniem przy analizie takich widm jest niemonotoniczność ciepła Q reakcji $M_1(m_3, m_4) M_2$ w funkcji masy jądra rozpraszającego M_2 .

4. Wydajność reakcji

Ilość rozproszonych wstecznie cząstek, zliczonych w kanale analizatora o szerokości ξ , zależy bezpośrednio od przekroju czynnego na dane zderzenie $\sigma(E, \theta)$.

$$/7/ \quad N_i = n_i \cdot Q \cdot \sigma(E, \theta) \cdot n_t \cdot \cos \varphi$$



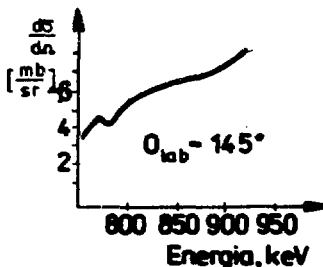
rys.4 Idealne widmo Mo-Au

Tutaj n_i oznacza zawartość i -tego składnika, Q - ładunek przekazany próbką, φ - kąt bryłowy obejmowany przez detektor, a t : grubość takiej warstwy, że różnica energii cząstek odbitych na głębokości d i na głębokości $d+t$; jest, po ich wydostaniu się z próbki, równa szerokości kanału analizatora.

W przypadku rozproszenia elastycznego przekrój czynny dany jest wzorem Rutherforda:

$$\sigma(\mathbf{z}, \theta) = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\epsilon} \right)^2 \cdot \frac{4}{\sin^4 \theta} \cdot \frac{(\cos \theta + \sqrt{1 - (M_1 \sin \theta / M_2)^2})^2}{\sqrt{1 - (M_1 \sin \theta / M_2)^2}}$$

Dla lekkich jonów (protony) rozpraszanych na ciężkich jądrach rzeczywisty przekrój czynny może odbiagać od powyższego nawet o 15%. Związane jest to z ekranującym charakterem powłok zewnętrznych. Przykłady przekrojów czynnych uwzględniających ten efekt można znaleźć np. w [4], [5]. Zderzenia lekkich jąderek z lekkimi prowadzą do odchyłek innej natury. Niska bariera Coulombowska powoduje, że w tych zderzeniach biorą również udział siły jądrowe. W praktyce do eksperymentów z lekkimi pierwiastkami stosujemy półempiryczne tablice przekrojów, a w pozostałych wypadkach - wzór Rutherforda, ze względu na jego prostotę, przy wystarczającej do wielu zastosowań dokładności.



rys.5 Wydajność reakcji $^{100}\text{Mo}(d, n)^{101}\text{Mo}$

W przypadku reakcji jądrowej mamy do czynienia z nieregularną wydajnością reakcji $\sigma(E)$. Uproszczona obróbka takich widm jest możliwa jedynie wówczas, gdy większość reakcji zachodziła na jakimś plateau funkcji $\sigma(E)$.

Experyment, który nie był z tą wyjął zaplanowany, jest możliwy do obróbki jedynie przy pomocy maszyny cyfrowej.

5. Elementarne opracowanie widna

Wysokość widna energetycznego w okolicach energii $k E_0$ daje nam możliwość prostego oszacowania stechiometrii warstwy powierzchniowej.

$$(9) \quad \frac{H_1}{H_2} = \frac{n_1 Z_1^2 \Omega Q N t_1}{n_2 Z_2^2 \Omega Q N t_2} = \frac{n_1 t_1 Z_1^2}{n_2 t_2 Z_2^2} \approx \frac{n_1 Z_1^2}{n_2 Z_2^2} ; \quad \frac{H_1}{n_1 Z_1^2} \approx \frac{H_2}{n_2 Z_2^2} = \dots$$

gdzie t_1 i t_2 .

Inną użyteczną wielkością, którą dostarcza większość analizatorów wielokanałowych, jest całka fragmentu widna.

$$(10) \quad A = \frac{\Omega Q n_1 N}{\cos \varphi} \int_0^x \delta(E) dQ ; \quad E = E(Q)$$

W zerowym przybliżeniu, tzn. gdy $E = \text{const.}$ w całej warstwie;

$$(11) \quad A = \frac{\Omega Q n_1 N \delta(E_0) x}{\cos \varphi}$$

stąd

$$(12) \quad n_1 N x = \frac{A \cdot \cos \varphi}{\Omega \cdot Q \cdot \delta(E_0)}$$

daje nam odpowiadającą tej całce grubość warstwy.

Czasami do określenia grubości cienkiej warstwy używamy innego, równie łatwo uzyskiwanego parametru, jakim jest różnica energii górnej i dolnej krawędzi widna. W tym przypadku niezbędna jest znajomość zdolności hamującej ośrodka $S(E)$. Energia cząstki rozprószonej na głębszej granicy warstw, w przybliżeniu liniowym, dana jest przez:

$$/13/ \quad E_1 = E_0 - S(E_0) \cdot \frac{N x}{\cos \varphi}$$

$$/14/ \quad E = k E_1 - S(k E_1) \cdot \frac{N x}{\cos \theta}$$

Wobec czego różnica energii cząstek rozpraszonych przy powierzchni i w głębi wyraża się przez:

$$/15/ \quad \Delta E = k E_0 - E = k S(E_0) \frac{N x}{\cos \varphi} + S(k E_1) \frac{N x}{\cos \theta} =$$

$$= \left[\frac{S(E_0) k}{\cos \varphi} + \frac{S(k E_1)}{\cos \theta} \right] \cdot N x = [S(E_0)] N x$$

Funkcja $S(E)$ daje się stabilizować dla konkretnych warunków eksperymentu ($\tan \theta \approx 1$) i pozwala na szybkie wstępne określanie grubości badanych warstw.

$$/16/ \quad N_x = \frac{\Delta E}{[S(E)]}$$

6. Syntezowanie widła

Jeśli wymagana jest większa dokładność pomiaru grubości warstw powierzchniowych, lub w wypadku grubszych warstw, przybliżenie liniowe jest niewystarczające. Standardowo w takich przypadkach dzielimy warstwy grubsze na podwarstwy Nx_i ; tak, że w każdej z nich przybliżenie liniowe jest wystarczające [3]. Następnie iteracyjnie znajdujemy energię E^i cząstek wchodzących w kolejne podwarstwy Nx_i . W ten sposób otrzymujemy stabilizowaną funkcję $x^i(E^i)$ dla danego eksperymentu.

Propozycje odmiennej metody znajdujemy w pracy Doolittle'a [6]. W przeciwieństwie do wzoru /16/, wzór /12/ jest dokładny aż do momentu szacowania całki z przekroju czynnego. Proponowane przybliżenie sprowadza się do rozwinięcia tej całki, tj. efektywnie - całki z odwrotności kwadratu energii, w szereg potęgowy w funkcji głębokości próbki.

$$/17/ \quad \int_0^{\frac{Nx}{\cos \theta}} E^{-2} da = \left[\frac{3}{4} a F(0) + \frac{1}{4} a^2 F'(0) + \frac{1}{24} a^3 F''(0) + \frac{1}{4} a F(a) \right]_{a=0}^{\frac{Nx}{\cos \theta}}$$

gdzie, $F(0) = E_0^{-2}$, $F(a) = E^{-2} \left(\frac{Nx}{\cos \theta} \right)$,

$$F'(0) = 2 \cdot \frac{S(E_0)}{E_0^3},$$

$$F''(0) = 6 \cdot \frac{S^2(E_0)}{E_0^4} - 4 \frac{S'(E_0) S(E_0)}{E_0^3};$$

7. Kanałowanie

To zjawisko, przewidziane w pracach Robinsona i Oana [8], występuje jedynie wówczas, gdy wiązka jonów z akceleratora pada na monokryształ równoległe do osi krystalograficznej, i niskim indeksem Millera. Atomy kryształu układają się wówczas w szeregi

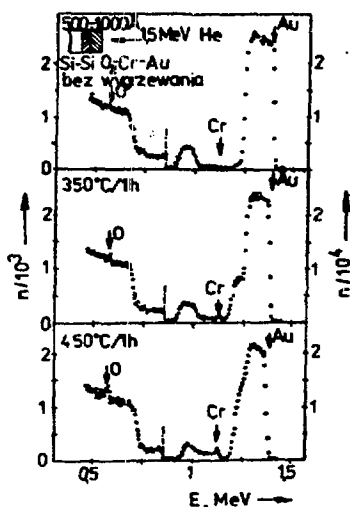
tak, że atomy powierzchniowe przesłaniają przed wiązką atomy leżące głębiej. Zmniejsza to wydajność rozpraszania tym bardziej, im doskonalszy jest kryształ. Ponadto, jeśli mamy w kryształach domieszki, to wydajności rozpraszania widna domieszki i widna kryształu macierzystego dają nam możliwość określenia, jaki procent atomów domieszkujących zajmuje pozycje podstawieniowe [10];

$$/18/ \quad S = \frac{(1 - \chi_{min}^i)}{(1 - \chi_{min}^h)}$$

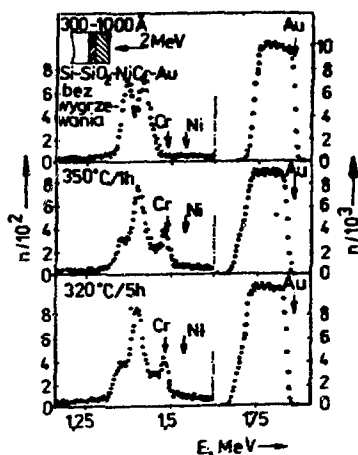
gdzie, χ_{min}^i i χ_{min}^h oznaczają minimalne wydajności, odpowiednio, domieszki i podłoża

8. Migracja chromu w złocie

Jednym z przykładów zastosowania mikroanalizy jądrowej w praktyce może być badanie procesów zachodzących w trakcie wygrzewania cienkich warstw NiCr przykrytych napyłoną warstwą



rys.6 Widmo Cr-Au



rys.7 Widmo CrNi-Au

złota. Badania te inspirowane były technicznym zastosowaniem

stopów niklu z chromem do produkcji wysokostabilnych rezystorów. Złącza do nich wykonywane są przez naporowanie warstwy złota. Procesy zachodzące w czasie starzenia zmieniają parametry rezystorów i lutowność kontaktów. Dobre ich poznanie ma niebagatelne znaczenie technologiczne.

Badaniom poddane zostały próbki $\text{Si-SiO}_2\text{-Cr}(500\text{\AA})\text{-Au}(1000\text{\AA})$. Okazało się, że nawet widma niewygrzewanych próbek wykazywały znaczące ilości zliczeń w obszarze poniżej dolnej krawędzi widma złota, a powyżej górnej krawędzi widma chromu. Świadczy to o występowaniu ich interdyfuzji już podczas procesu naporowywania. Obróbka termiczna powoduje zwiększenie tego efektu oraz pojawianie się niewielkiego maksimum, świadczącego o gromadzeniu się chromu na powierzchni. Oszacowanie współczynnika dyfuzji na podstawie zależności $D=x_0/t$, /gdzie x_0 - jest grubością warstwy złota, a t - czasem, po którym chrom pojawia się na powierzchni Au/, daje wynik $D=10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ sek}^{-1}$, dla $T=320^\circ \text{C}$. Zarówno kształt rozkładu koncentracji, jak i duży współczynnik dyfuzji sugerują, że mamy do czynienia z dyfuzją międzysiatkową. Dalsze wygrzewanie powoduje wzrost maksimum odpowiadającego powierzchniowym atomom chromu. Efekt ten jest spowodowany utlenianiem się chromu. Potwierdzają to doświadczenia wykonane na próbkach $\text{Si-SiO}_2\text{-Au}(700\text{\AA})\text{-Cr}(500\text{\AA})\text{-Au}(700\text{\AA})$, ujawniające wyraźnie preferowany kierunek dyfuzji - ku powierzchni. Mechanizmem napędowym tego procesu okazało się dążenie układu do zmniejszenia energii swobodnej, przez związanie części chromu w tworzącej się na powierzchni warstwie tlenku. Ilość chromu została tutaj obliczona z widma rozproszonych alf. Natomiast do pomiaru ilości tlenu zakumulowanego na powierzchni trzeba było skorzystać z reakcji $^{16}\text{O}(d,\alpha)^{14}\text{N}$, gdyż na widmach rozproszonych alf tlen widać na znacznym tle podłoża, co uniemożliwia dokładne pomiary jego ilości. Stosunek ilości chromu do ilości tlenu wskazuje na tworzenie się tlenku chromu Cr_2O_3 .

9. Migracja złota implantowanego w żelazie

Przykładem eksperymentu, w którym mikroanaliza jądrowa wykazała swą użyteczność, jest badanie mechanizmu migracji złota implantowanego w żelazie dawkami znacznie przekraczającymi nasycenie[7].

Mierzone próbki były implantowane w temperaturze pokojowej dawką 10^{16} Au/cm^2 , co dało koncentrację ok. 7 at. / %. Wstępne

pomiary (wykorzystując zjawisko kanałowania) wykazały, że jeśli prąd wiązki jonów Au nie przekraczał $1\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 100% złota zajmowało pozycje podstawieniowe, pomimo iż implantowana dawka przekraczała 20-krotnie koncentrację nasycenia. Próbki te były następnie wygrzewane.

Przy niskich temperaturach wygrzewania (300°C - 500°C) złoto nie wykazywało zmian w profilu koncentracji, natomiast wydajności rozpraszania dla konfiguracji zorientowanej i random świadczyły o wysuwaniu się złota z pozycji węzłowych. Potwierdza to, że mamy w kryształach nierównowagowe domieszkowanie i część atomów złota jest usuwana z pozycji węzłowych. Wydajności rozpraszania próbek wygrzewanych bardzo długo (300min.) rzeczywiście wykazują wytrącanie się złota w pozycjach międzywęzłowych, tak że frakcja podstawieniowa zmniejsza się do poziomu nasycenia. Cały czas jednak zasadniczy profil koncentracji nie ulega zmianie, co świadczy o małej ruchliwości domieszek.

Wygrzewanie w temperaturach pośrednich (550°C - 650°C) powodowało migrację złota w kierunku powierzchni. Jednocześnie zredukowaniu uległa frakcja podstawieniowa w głębi materiału do poziomu nasycenia, a tuż przy powierzchni znacznie poniżej tego poziomu. Prawdopodobnym wyjaśnieniem tego faktu jest, że pękające w tych temperaturach pętle lukowe produkują znaczne ilości swobodnych luk, które tworząc ze złotem pary domieszka-luka migrują z warstwy przypowierzchniowej ku ściekowi luk, jakim jest powierzchnia próbki. Ponieważ para domieszka-luka jest bardzo ruchliwa, unoszenie złota ku powierzchni następuje tak szybko, że powoduje gwałtowne zubożenie warstwy przypowierzchniowej o domieszki podstawieniowe. Następnie warstwa zubożona pogruba się, aż do momentu, gdy czas przelotu pary domieszka-luka z obszaru bogatego w złoto podstawieniowe do powierzchni staje się porównywalny z czasem anihilacji luk i domieszką międzywęzłową. W tym momencie grubość warstwy zubożonej ustala się. Uwalnianie z pętli luki częściowo anihilują z domieszkami międzywęzłowymi, a częściowo stają się parą dla tak utworzonej domieszki podstawieniowej. W ten sposób powstaje stan ustalony, w którym luki unoszą ku powierzchni zarówno złoto międzywęzłowe z obszaru przypowierzchniowego, jak i podstawieniowe z głębi kryształu; i dzieje się tak dopóty, dopóki nie wygrzeją się pętle lukowe.

Przedłużając się wygrzewania (300min.) powoduje, że zanika przypowierzchniowe obniżenie frakcji podstawieniowej, co spowodowane jest wyschnięciem źródeł luk. Z kolei następuje powolne zmniejszanie się ilości szkła na powierzchni próbki w wyniku wyfundowywania szkła w żelazo. W tej fazie wygrzewania strumień atomów szkła jest skierowany przeciwnie do strumienia luk, a koncentracja szkła w głębi próbki jest stała i równa koncentracji nasycenia.

Przy temperaturach wygrzewania powyżej (650°C) sygnał pochodzący od szkła powierzchniowego zanika całkowicie, a profil koncentracji szkła w żelazie utrzymujący się na poziomie nasycenia świadczy, że mamy do czynienia ze zwykłą dyfuzją. Jest to związane z szybszym uwalnianiem luk z petli i wcześniejszym zakończeniem pierwszej fazy wygrzewania, tj. wypłukiwania międzyszkłowego szkła przez migrujące ku powierzchni laki.

10. Literatura

- [1] N.Bohr, Det Kgl. Dan. Vid. Sel. Math.-fys. Medd. XVIII, 8, 1948.
- [2] J.F.Siegler, Stopping Powers and Ranges in All Elements Pergamon Press, 1977.
- [3] W. K.Chu, J.W.Mayer, M.-A.Nicolet, Backscattering Spectroscopy, Academic Press, 1978.
- [4] E.Evenhart, G.Stone, R.J.Carbone, Phys. Rev., 99 (1955) 1287.
- [5] J.L^oEcuyer, J.A.Davies, N.Matsunami, Nuc. Instr. and Meth., 160 (1979) 337.
- [6] L.R.Doolittle, Nuc. Ins. Meth., 344 (1985) 344.
- [7] A.Turos, O.Meyer, Phys. Rev., B31 (1985) 5694.
- [8] T.M. Robinson, O.S.Oen, Phys. Rev., 132 (1963) 1385.
- [9] D.V.Morgan, Channeling, John Wiley & Sons, 1973.
- [10] S.T.Picrau, in New Uses in Ion Accelerators, edited by J.F.Siegler, Plenum, New York, 1975.

OZNACZANIE WODORU W PRÓBKACH MATERIAŁÓW
METODĄ OPARTĄ NA TERMALIZACJI NEUTRONÓW

Andrzej Kreft

Międzyresortowy Instytut Fizyki i Techniki Jądrowej
Akademii Górniczo-Hutniczej, Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

WPROWADZENIE

Możliwości oznaczania wodoru, a pośrednio i jego związków, poprzez wykorzystanie specyfiki oddziaływań neutronów z protonami zostały rozpoznane jeszcze w latach 40. Metody pomiarowe oparte na tych oddziaływaniach okazały się szczególnie przydatne, wręcz niezastąpione w przypadku oznaczeń wykonywanych in situ (np. pomiary wilgotności gruntów [1]) i pomiarów ciągłych w strumieniu przemieszczającego się materiału [2]. Mimo dużej konkurencji innych technik analitycznych, metody neutronowe, dzięki takim zaletom, jak nieinwazyjny charakter oraz szybkość pomiaru, stosowane są również w laboratoriach do określania zawartości wodoru w próbkach materiałów. Przydatne są one zwłaszcza do oznaczania wodoru (wody) w materiałach pochodzenia geologicznego, gdzie, ze względu na niejednorodności, korzystne jest operowanie stosunkowo dużymi próbkami.

Działanie większości, spośród opisanych w literaturze, laboratoryjnych neutronowych mierników wodoru opiera się na spowalnianiu neutronów. Parametry użytkowe miernika zależą przede wszystkim od energii neutronów oddziałujących z próbką analizowanego materiału. W przypadku wodoru zdolność spowalniania neutronów maleje bowiem wraz z ich energią, podczas gdy dla pozostałych jąder prawie nie zależy od energii w całym interesującym zakresie. Dlatego też, w celu zwiększenia czułości miernika na zmiany zawartości wodoru w analizowanym materiale oraz zmniejszenia tzw. efektów matrycy wskazane jest napromieniowywanie próbki neutronami epitermicznymi o możliwie niskiej energii. Z tego punktu widzenia urządzenia pomiarowe opisane przez Wade [3], Krefta i wsp. [4,5], Chruściela i wsp. [6,7], Dydejczyka i wsp. [8] oraz Couchata [9] odróżniają się korzystnie od urządzeń opisanych w pracach Semela i Helfa [10] czy Sowerby'ego [11].

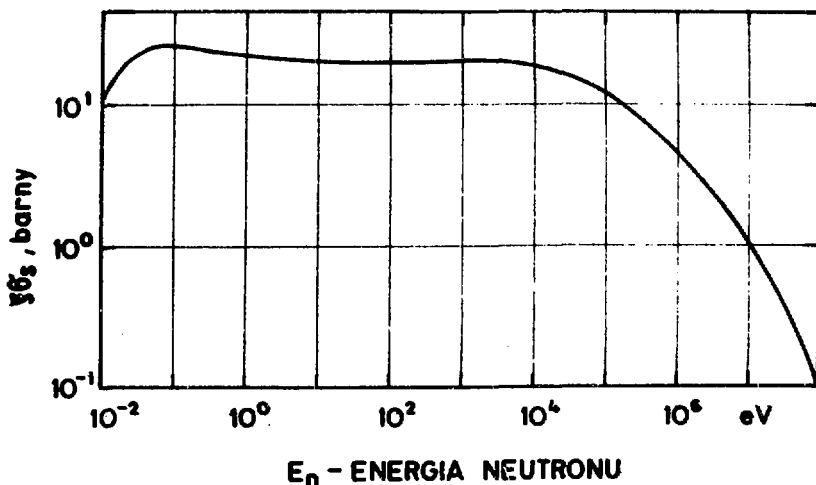
Oprócz metody opartej na spowalnianiu neutronów, do oznaczania wodoru mogą być stosowane również techniki oparte na wykorzystaniu

wyjątkowo dużego przekroju czynnego wodoru na rozpraszanie neutronów termicznych. Finston i Kallin [12] oraz Mott i Rhodes [13] opisali urządzenia pomiarowe, w których stosunkowo cienką próbkę napromienioną jest skolinowaną wiązką neutronów termicznych. Osłabianie tej wiązki jest miarą zawartości wodoru w próbce, ponieważ udział wodoru w całkowitym makroskopowym przekroju czynnym materiału jest dominujący (zwłaszcza przy dużych zawartościach wodoru). Mierniki typu prześwietleniowego są mniej wygodne w użyciu, chociażby z uwagi na to, że wymagają stosowania źródeł neutronów o znacznie większej wydajności niż mierniki oparte na spowalnianiu neutronów. Buczkó i wsp. [14] opisali również urządzenie pomiarowe oparte na rozpraszaniu neutronów termicznych, ale w tzw. geometrii odbiciowej. Półka analizowanego materiału występuje tu w charakterze reflektora neutronów, którego albedo zależy od zawartości wodoru. Dla działania tego urządzenia nie bez znaczenia jest również proces spowalniania, ponieważ w widmie energetycznym neutronów oddziałujących z próbką znaczący udział mają neutrony epitermiczne.

Neutronowe mierniki wodoru opracowane w MIFTJ AGH w latach 1978-1985, częściowo w ramach tematu 04.3.10, należy niewątpliwie zaliczyć do urządzeń opartych na spowalnianiu neutronów. Jednakże, pod różnymi względami, a zwłaszcza sposobem formowania widma neutronów oddziałujących z próbką, różnią się one na tyle od rozwiązań znanych z literatury, że wydawało się uzasadnionym nazwanie tej nowej techniki pomiarowej metoda oparta na termalizacji neutronów. W dotychczasowych doniesieniach [4-8] o miernikach wodoru działających na tej zasadzie skupiano uwagę głównie na przykładach ich zastosowań. Celem niniejszego referatu jest pełniejsze wyjaśnienie podstaw fizycznych metody oraz omówienie jej cech użytkowych na podst. wyników wykonanych ostatecznie pomiarów.

PODSTAWY FIZYCZNE METODY

Jak już wyżej wspomniano, w przypadku wodoru zdolność spowalniania neutronów (ξ) zależy od ich energii. Na rys.1 przedstawiono tę zależność dla jąder wodoru związanego chemicznie w cząsteczce wody [15]. Wiązania chemiczne, jakim podlega atom wodoru, mają istotny wpływ na przebieg omawianej zależności dla energii neutronu mniejszej od 1 eV. Właściwości wodoru związanego w cząsteczce wody są szczególnie dobrze poznane, z uwagi na znaczenie wody jako moderatora. Ze względu na znaczną masę cząsteczki wody, w porównaniu do masy atomu wodoru, zależność przedstawiona na rys.1 może być traktowana jako dobre przybliżenie rów-

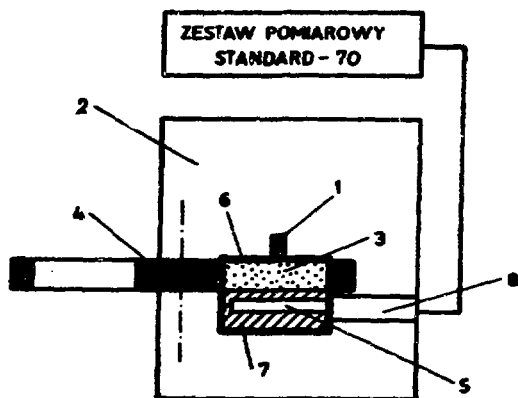


Rys.1. Zdolność spowalniania neutronów dla protonu związanego w cząsteczce wody (dla $E_n < 10$ eV wg. Soodaka [15], a dla $E_n > 10$ eV wg. Beckurtsa i Wirtza [16]).

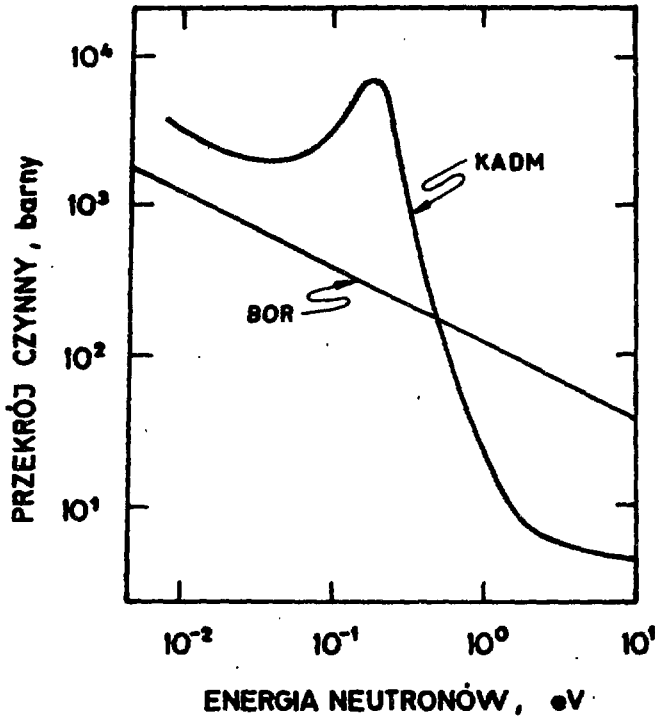
niez dla przypadków, gdy wodór związany jest w cięższych cząsteczkach. Wpływ wiązań chemicznych na przebieg zależności $\xi\xi_0$ od energii neutronu jest oczywiście okolicznością niekorzystną z punktu widzenia oznaczania wodoru poprzez jego własności spowalniania. Problem ten trzeba jednak pozostawić do rozstrzygnięcia doświadczalnego, ponieważ istniejące metody obliczeniowe nie są dostatecznie subtelne. Obok zależności przedstawionej na rys. 1, istotna jest również to, że w przypadku cięższych jąder zdolność spowalniania neutronów prawie nie zależy od ich energii w zakresie od ułamków eV do kilku MeV, a dla jąder wykazujących duże przekroje, czynne na rozpraszanie niesprężyste neutronów, rośnie powyżej odpowiednich energii progowych (rzędu kilku MeV).

W związku z powyższymi faktami wskazane jest, aby w miernikach wodoru bazujących na spowalnianiu neutronów analizowana próbka poddawana była działaniu neutronów o energiach nie większych niż 10 keV. Do tego celu można się zbliżyć, korzystając z ogólnie dostępnych źródeł izotopowych emitujących neutrony o energiach rzędu kilku MeV, poprzez zastosowanie odpowiednich osłon spowalnających i absorbujących. Wprawdzie znane są źródła fotoneutronowe dostarczające neutrony o energiach rzędu kilkudziesięciu keV, ale ze względu na bardzo wysokie tło promieniowania gamma niezbyt nadają się do użycia w przyrządach pomiarowych.

Rys. 2 przedstawia schematyczny przekrój jednego z urządzeń pomiarowych skonstruowanych na bazie przedstawionych wyżej przesłanek [7, 8]. Neutrony prężkie emitowane ze źródła typu Pu-Be ulegają spowolnieniu w korpusie wykonanym z tworzywa sztucznego, zawierając dużo wodoru. W wyniku tego procesu w korpusie urządzenia ustala się widmo neutronów, w którym dominujący udział mają neutrony powolne. Do przestrzeni zajmowanej przez próbkę analizowanego materiału detektor neutronów termicznych i reflektor grafitowy wnika tylko neutrony epitermiczne i prężkie, ponieważ neutrony termiczne są całkowicie absorbowane przez blachę kadmową otaczającą tę przestrzeń ze wszystkich stron. Z zależności przekroju czynnego na absorpcję neutronów w kadmie od ich energii przedstawionej na rys.3 wynika, że absorbowane są neutrony o energiach niższych od 0,5 eV. Przeważający udział w strumieniu neutronów wnikaających do przestrzeni otoczonej kadmem mają neutrony o energiach rzędu eV. W wyniku oddziaływań z próbką neutrony te ulegają termalizacji, przez co zwiększa się prawdopodobieństwo ich zarejestrowania przez detektor neutronów termicznych, którym jest licznik proporcjonalny wypełniony BF₃. Mikroskopowy przekrój czynny na zachodzącą w liczniku reakcję $^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}$ zależy bowiem od energii neutronów, jak Σ_{n}^{-4} (patrz rys.2). Ponieważ w tym zakresie energii zdolność spowalniania neutronów jest, w przeliczeniu na jednostkę masy, dla wodoru kilkadziesiąt razy większa niż dla innych jąder, termalizacja



Rys.2. Schematyczny przekrój neutronowego miernika wodoru [7,8].
 1 - źródło neutronów typu Pu-Be o wydajności $5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$,
 2 - korpus, 3 - próbka, 4 - tarcza podająca, 5 - detektor,
 6 - osłona kadmowa, 7 - reflektor grafitowy, 8 - przedwz.



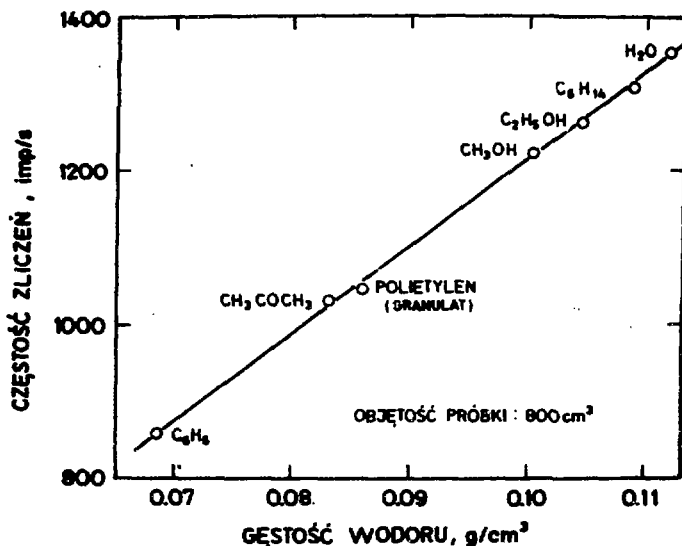
Rys. 3. Mikroscopowe przekroje czynne kadmu i boru na absorpcję neutronów w funkcji energii [16].

neutronów zachodzi niemal wyłącznie poprzez ich oddziaływanie z jądrami wodoru. W związku z tym można oczekiwać, że częstość zliczeń detektora neutronów będzie dobrze skorelowana z zawartością wodoru w analizowanym materiale. W tym miejscu warto zwrócić uwagę, że licznik proporcjonalny wypełniony BF_3 jest dla omawianej metody bardziej przydatny niż licznik wypełniony ^3He . Licznik helowy wykazuje bowiem znacznie większą względną wydajność dla neutronów epitermicznych, których rejestracja jest w tym przypadku wysoce niepożądana.

Reflektor wykonany z grafitu reaktorowego umieszczony obok próbki i otaczający detektor ma do spełnienia dwie funkcje: zwiększenie liczby oddziaływań neutronów z próbką oraz zwiększenie geometrycznej wydajności detekcji.

PODSTAWOWE CHARAKTERYSTYKI URZĄDZENIA POMIAROWEGO

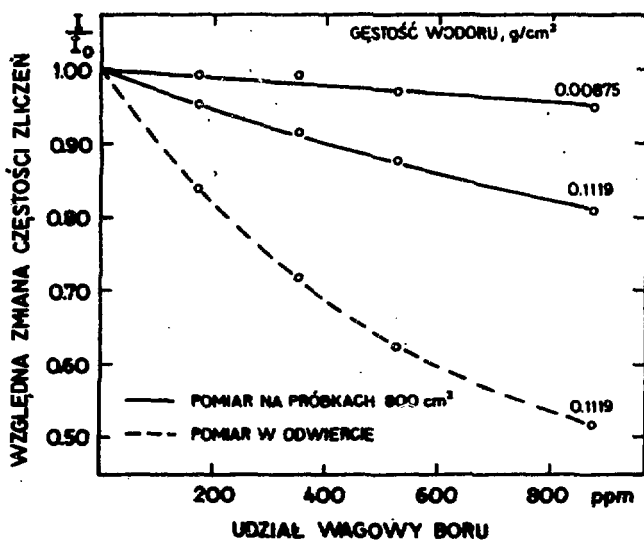
O przydatności opisanego wyżej miernika decyduje w pierwszym rzędzie jego czułość na zmiany zawartości wodoru w analizowanej próbce. Aby określić ten parametr, wykonano pomiary kalibracyjne dla różnego typu materiałów. Ze względu na ściśle określony skład chemiczny próbek oraz ich jednorodność, za najbardziej miarodajną należy uznać krzywą kalibracji uzyskaną dla cieczy organicznych, przedstawioną na rys. 4. Na tym rysunku zaznaczono również wynik pomiaru uzyskany dla granulowanego polietylenu (ziarna w kształcie soczewek o średnicy 5 mm). Fakt, że ten punkt pomiarowy niemal idealnie leży na krzywej kalibracji pozwala przypuszczać, że postać fizyczna próbki nie ma istotnego wpływu na wynik pomiaru (oczywiście, przy założeniu, że niejednorodności będą małe w porównaniu z rozmiarami próbki). Kalibracja wykonana została dla próbek o ustalonej objętości 800 cm^3 , przy równoczesnym pomiarze masy próbki. Aby skorzystać z tej krzywej, trzeba postępować w ten sam sposób, tj. formować próbkę o tej samej objętości i ważyć ją. Dzięki temu, określoną na podstawie krzywej kalibracji gęstość wodoru można przeliczać na udział wagowy wodoru.



Rys. 4. Krzywa kalibracji neutronowego miernika wodoru uzyskana dla próbek o objętości 800 cm^3 .

Na podstawie krzywej kalibracji, przedstawionej na rys. 4, można określić precyzję oznaczeń. Przy założeniu pomiaru w czasie 100 s, dla gęstości wodoru w próbce powyżej $0,07 \text{ g/cm}^3$, średnie odchylenie standardowe względne nie przekracza 0,5%. Względna precyzja oznaczeń maleje wraz ze zmniejszaniem się zawartości wodoru w próbce. Na podstawie innej krzywej kalibracji otrzymano dla próbek piasku szklarskiego z dodatkiem wody stwierdzono, że dla skrajnie małych zawartości wodoru, przy założeniu tych samych co wyżej warunków pomiaru, średnie odchylenie standardowe dla oznaczanej gęstości wodoru wynosi około $3 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^3$.

Istotne znaczenie dla oceny przydatności miernika ma również jego czułość na efekty zakłócające. W przypadku pomiarów wilgotności materiałów pochodzenia geologicznego metodą neutronową za najbardziej do kuczliwy efekt uważa się wpływ zmian zawartości pierwiastków śladowych silnie absorbujących neutrony termiczne. Dlatego też zbadano zależność sygnału miernika od zawartości boru w próbce. Rys. 5 przedstawia wyniki pomiarów dla dwóch różnych gęstości wodoru w próbce. Dla porównania zamieszczono analogiczną zależność otrzymaną dla pomiarów wykonanych w geometrii odwiertowej [17] (nieskończona próbka). Jak widać z



Rys.5. Wpływ zawartości boru w analizowanym materiale na sygnał neutronowego miernika wodoru.

rys.5, czułość omawianego miernika na zmiany zawartości boru jest znacznie mniejsza, niż ma to miejsce w pomiarach odwiertowych. Ponadto efekt maleje wraz ze zmniejszaniem się gęstości wodoru w próbce (przeciwnie niż w przypadku pomiarów odwiertowych). Wynika to przede wszystkim ze skończonych rozmiarów próbki. W małej próbce nie dochodzi bowiem do ustalenia równowagi termicznej między neutronami a jądrami ośrodka. Im mniej wodoru w próbce, tym twardsze jest widmo neutronów, a zatem tym większe prawdopodobieństwo ich absorpcji w próbce (pomijając rezonanse, przekroje czynne absorpcji, dla wszystkich pierwiastków, maleją wraz z energią neutronu). Należy mieć również na uwadze to, że w próbce o rozmiarach porównywalnych ze średnią drogą swobodną neutronów, neutrony ulegają niewielkiej liczbie oddziaływań. Zanim neutron osiągnie energię termiczną wydostaje się poza obręb próbki lub jako termiczny zostanie zaabsorbowany przede wszystkim w osłonie kadmowej, a nie w analizowanym materiale.

PODSUMOWANIE

Wyniki pomiarów przedstawione w niniejszym referacie oraz we wcześniejszych publikacjach [4-8] upoważniają do stwierdzenia, że metoda oznaczania wodoru oparta na termalizacji neutronów może być przydatna do rozwiązywania różnego rodzaju problemów analitycznych. Opisany w pracy neutronowy miernik wodoru umożliwia wykonywanie szybkich niewielkościowych oznaczeń ze znacznie lepszą precyzją niż oferują standardowe metody chemiczne. Dla pełniejszej oceny miernika istotna jest informacja, że zawiera on źródło neutronów o stosunkowo niewielkiej wydajności $5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$, a moc równoważnika dawki na powierzchni urządzenia nie przekracza $2,5 \times 10^{-5} \text{ Sv/h}$.

LITERATURA

1. Neutron Moisture Gauges, Technical Reports Series No. 112, IAEA, Vienna (1970).
2. Cameron J.P., Clayton C.G., Przemysłowe Przyrządy Radioizotopowe, Postępy Techniki Jądrowej, Seria: Aparatura i technika pomiarowa, Nr 82 (663), 1978.
3. Wade N., J. Radioanal. Chem. **23** (1974) 147-158.
4. Kreft A., Kulka J. i Szpunar J., Oznaczanie zawartości wodoru w kalcynowanym koksie metodą opartą na termalizacji neutronów. VII Sympozjum Przemysłu Elektrodowego, Nowy Sącz (1978).

5. Kreft A., Dydejczyk A., Gyurcsak J., Int. J. Appl. Radiat. Isot. 35 (1984) 573-575.
6. Chruściel E., Gyurcsak J., Krasowski R., Kreft A., Woźniak J., Determination of the asphalt content in bituminous mixtures by neutron thermalization, Nuclear Physics Methods in Materials Research, Proc EPS Conf., Darmstadt (1980) 312-314.
7. Chruściel E., Dziunikowski B., Gyurcsak J., Kalita S., Kreft A., Lenda A., Przybyłowicz W. i Woźniak J., Kompleksowa instrumentalna analiza węgla brunatnych, Raport INT 168/I, Kraków (1982).
8. Dydejczyk A., Gyurcsak J., Kreft A., A simple and rapid method of determining the thermal neutron absorption cross section of rocks, Proc. IAEA Consultants' Meeting on Nuclear Data for Bore-hole and Bulk Media Assay Using Nuclear Techniques, IJDC/NDS/-151/L, IAEA, Vienna (1984) 313-317.
9. Couchat Ph., Les applications de la methode neutronique dans la recherche agronomique, Isotope and Radiation Techniques in Soil Physics and Irrigation Studies, IAEA, Vienna (1983) 509-531.
10. Semel S., Helf S., Int. J. Appl. Radiat. Isot. 20 (1969) 229-239.
11. Sowerby B.D., Nuclear Instruments and Methods 160 (1979) 173-182.
12. Finston H.L., Yellin E., Anal. Chem. 35 (1963) 336.
13. Mott W.E., Rhodes D.F., Hydrogen analysis by slow neutron transmission, Radioisotope Instruments in Industry and Geophysics 1, IAEA, Vienna (1966) 347-364.
14. Buczkó M., Dezső Z., Csikai J., J. Radioanal. Chem. 25 (1975) 179.
15. Soodak H. (Ed.), Reactor Handbook, Volume III, Part A -Physics, Interscience Publishers, New York (1962) 45.
16. Beckurts K.H., Wirtz K., Neutron Physics, Springer-Verlag, Berlin (1964) 15.
17. Kreft A., Zagadnienie przekroju czynnego absorpcji w pomiarach wilgotności metodą neutronową, Praca doktorska, AGH, Kraków (1974).

L. Głowacka, M. Jaskóła,
M. Kucharski, Z. Preibisz,
W. Ratyński
Instytut Problemów Jądrowych,
05-400 SWIERK

ANALIZA ZAWARTOŚCI BIAŁKA W PRODUKTACH ZBOŻOWYCH PRZY POMOCY REAKCJI $^{15}\text{N}(p,\alpha,\gamma)^{12}\text{C}$

Wprowadzenie

Zawartość białka w zbożu stanowi o jego odżywczej wartości. Pomiar polega na określeniu ilości azotu w próbce. Ilość ta jest wprost proporcjonalna do zawartości białka [1]. Powszechnie stosuje się metodę tradycyjną, bardzo dobrze opracowaną - metodę Kjeldalha. Jednakże trwają poszukiwania innych bardziej masowych, niezniszczających i szybszych analiz. Do tych nowych, wypróbowanych metod należą metody fotooptyczne [2] i metody jądrowe. Te ostatnie z kolei dzielą się na dwie grupy:

1. Pomiaru dające całkowitą zawartość azotu w całej objętości próbki, np. pomiary z wykorzystaniem reakcji (n,γ) w reaktorach wysokostrumieniowych [3], lub reakcji odwrotnej (γ,n) [4]. Ta ostatnia badana jest również w IPJ w Swierku w grupie betatronu [5].

2. Pomiaru z cząstkami naładowanymi, w których reakcje zachodzą w warstwach zewnętrznych ziarna lub próbki. W tej grupie między innymi jest seria doświadczeń prowadzonych przez zespół w Uppsali [6], w których wyznaczany jest profil zawartości azotu za pomocą reakcji $^{15}\text{N}(d,p)^{16}\text{N}$ z deuteronami o energii 6 MeV. Są doświadczenia grupy kanadyjskiej z Monitoby [7], w których wykorzystywana jest reakcja $^{14}\text{N}(p,n)^{14}\text{O}$ wywołana przez protony o energii 16 MeV oraz stosowana przez nas metoda, w której rejestruje się fotony o energii 4,43 MeV z reakcji $^{15}\text{N}(p,\alpha,\gamma)^{12}\text{C}$.

Reakcja z ^{15}N stanowi bardzo dogodne narzędzie, pomimo tego że izotop ^{15}N występuje w naturalnej mieszaninie azotu tylko w ilości 0,37%. Jest to jednak kompensowane przez duże, rzędu setek milibarmów przekroje czynne dla każdego z kilku rezonansów, które występują w zakresie energii protonów od 400 keV do 2 MeV [8]. Reakcja $^{15}\text{N}(p,\alpha,\gamma)^{12}\text{C}$ zaproponowana do określania zawartości azotu przez Xenoulisa i Douka [9] była również analizowana przez Engelmana [10]. Matsumoto i in. [11] rozważali możliwości praktyczne znakowania izotopem ^{15}N i wykrywania tego znacznika przy pomocy tej reakcji. Do detekcji fotonów autorzy używali kryształu NaJ(Tl) dużych rozmiarów, 5" x 5". Stwierdzili oni liniową zależność między natężeniem promieniowania gamma o energii 4,43 MeV a koncentracją znacznika ^{15}N , dodanego do organicznego materiału targetu.

Opis metody

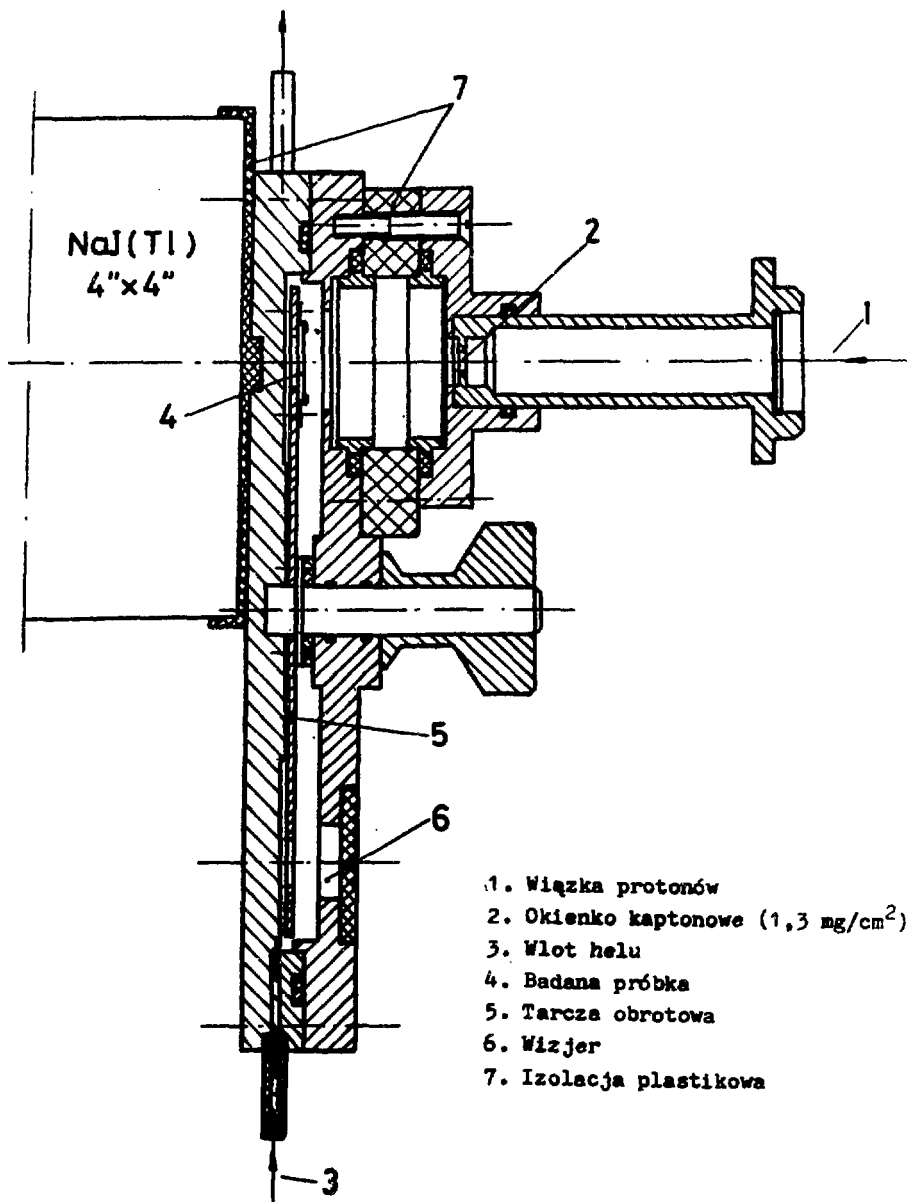
Badania prowadzone przy użyciu protonów o energii 2 MeV z akceleratora Van de Graaffa Zakładu Reakcji Jądrowych IPJ w Warszawie. Powstające w reakcji promieniowanie γ rejestrowano detektorem NaJ(Tl) $4'' \times 4''$, który umieszczono naprzeciwko targetu w odległości 10 mm. Targety z prasowanej mąki, o grubości 2 mm, były umocowane na obrotowej tarczy zamkniętej w przestrzeni wypełnionej 4×10^{-2} atm helu, oddzielonej od próżni traktu jonowego (rys. 1). Protony przed dotarciem do targetu przechodziły przez kaptonowe okienko o grubości $1,3 \text{ mg/cm}^2$ oraz przez 30 mm gazu helowego. Efektywna energia protonów była dostatecznie wysoka, aby wzbudzać rezonans o energii 1,64 MeV, a także inne, niższe rezonanse wzbudzające się w grubej tarczy. Zakładamy, że do powierzchni tarczy dochodziły protony o energii 1,70 MeV, zatem rezonans 1,64 MeV wzbudzał się bezpośrednio w zewnętrznej warstwie targetu, natomiast rezonans 429 keV - na głębokości około 70 μm .

Dla niskich energii protonów (tj. $E_p \leq 2 \text{ MeV}$) w próbkach pochodzenia biologicznego poza analizowaną linią gamma z $^{12}\text{C}^{\#}$ o energii 4,43 MeV nie występują inne silniejsze przejścia w obszarze 3 - 5 MeV. Dlatego pik pełnej energii i piki ucieczki fotonów $E_\gamma = 4,43 \text{ MeV}$ są niezakłócone i dobrze widoczne w widmie (rys. 2), mają także dostateczną do analizy liczbę zliczeń. Fotony pochodzące od innych pierwiastków są do zaniedbania w tym zakresie energii, co zostało sprawdzone detektorem Ge(Li) o dobrej zdolności rozdzielczej (rys. 3). Na to, aby otrzymać 1000 zliczeń w obszarze pików, dla próbki zawierającej ^{15}N w naturalnej koncentracji, przy prądzie wiązki protonów 30 nA, potrzeba około 60 sekund.

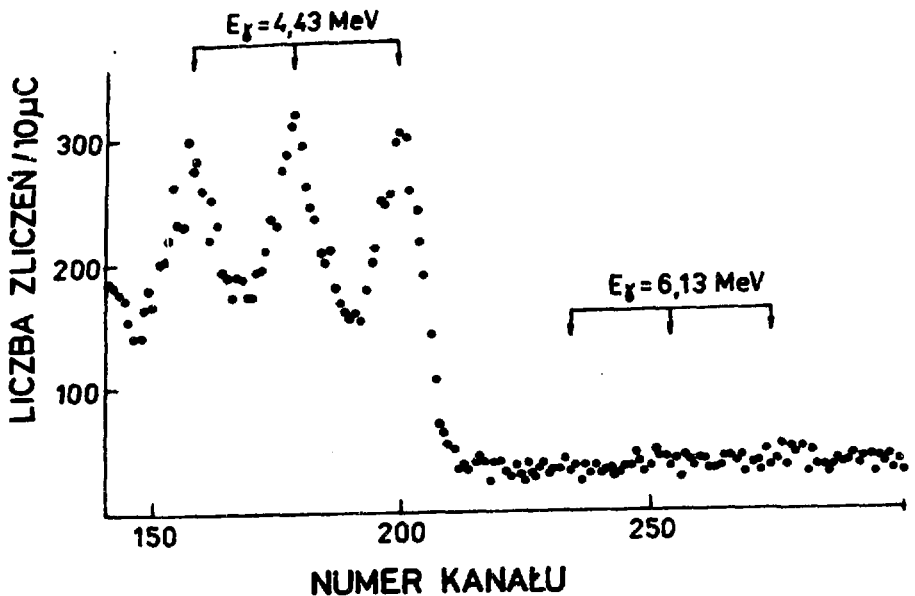
Omówienie wyników

Dużą trudność eksperymentalną stanowiły zanieczyszczenia komory targetowej domieszkami fluoru, który powodował występowanie silnej linii o energii 6,13 MeV, pochodzącej z reakcji $^{19}\text{F}(p,\alpha,\gamma)^{16}\text{O}$. Jej obecność powodowała znaczne podwyższenie tła w obszarze, gdzie znajdowała się analizowana linia 4,43 MeV z $^{12}\text{C}^{\#}$. Przez wymianę materiałów konstrukcyjnych (końcówki traktu jonowego i okienka) udało się ją wyeliminować niemal całkowicie (rys. 2 i 3). Zastąpiono żelazną rurkę i okienko niklowe rurką aluminiową i okienkiem kaptonowym.

Niestety, nie udało się dotychczas uzyskać dostatecznie dużej dokładności pomiarów. Zawartość białka w ziarnie wynosi około 14%, czemu towarzyszy obecność azotu około 2% masy próbki. Aby móc uchwycić różnice w zawartości białka $\leq 1\%$ masy próbki, należy dążyć do tego, aby można było zaobserwować 7% różnice w liczbie zliczeń w pikcie azotowym. Zatem dokładność określenia liczby zliczeń w analizowanym pikcie powinna wynosić



Rys. 1. Schemat układu eksperymentalnego



Rys. 2. Typowe widmo promieniowania γ z reakcji $^{15}\text{N}(p, \alpha \gamma)^{12}\text{C}$ (od prawej: pik pełnej energii fotonu - 4,43 MeV, pik ucieczki - $4,43 \div 0,511$ MeV, pik podwójnej ucieczki - $4,43 \div 1,022$ MeV) otrzymaną w czasie nasświetlenia tarczy z maki krupczatki zawierającej izotop ^{15}N w mieszaninie naturalnej (0,37%). Widmo zmierzone detektorem NaJ(Tl) ($4'' \times 4''$)

1 - 2%. Chodzi tutaj o dokładność względną, gdyż chcemy pracować z wzorcem o znanej zawartości białka.

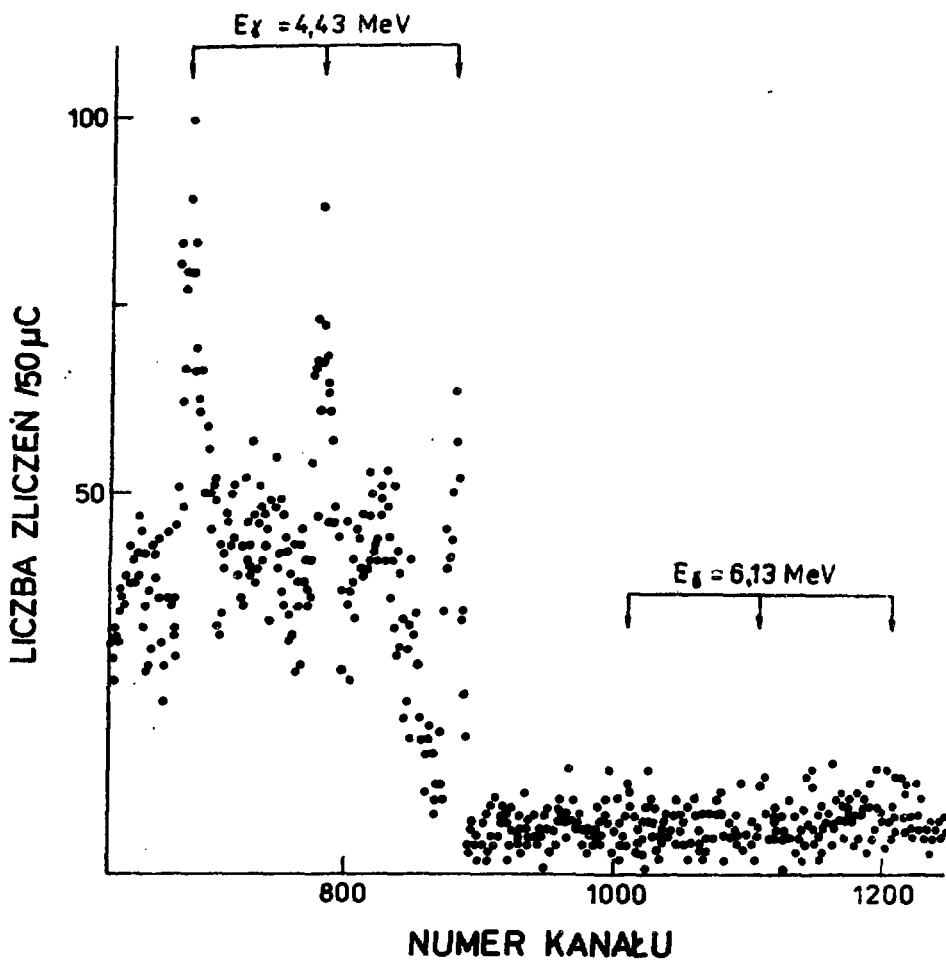
Dla określenia rzeczywistej dokładności przeprowadziliśmy badanie powtarzalności wyników pomiarów dla tej samej próbki i dla kilku próbek z tej samej maki. Otrzymany błąd był $\leq 8\%$, zatem ciągle za duży dla naszych potrzeb.

Zróżne błędy należy, naszym zdaniem, upatrywać w:

- niestabilności wzmocnienia sygnału rejestrowanego analizatorem wielokanałowym;
- zmiennym stanie gazu wypełniającego komorę targetową;
- wadliwym działaniu monitora wiązki protonów;
- niejednorodności próbki.

Sądzymy, że głównym czynnikiem zakłócającym pomiar jest niepełne zbieranie ładunku w monitorze.

Praca jest kontynuowana.



Rys. 3. Objaśnienia szczegółowe patrz rys. 2. Widmo zmierzone detektorem Ge(Li)

Literatura

1. Wheat Chemistry and Technology, 2nd edition, Y.Pomerantz, American Ass. of Cereal Chemists Inc., St. Paul (1971).
2. C.A.Watson, Anal. Chem. 49 (1977) 835.
3. L.Andrés, A.Bolint, Acsoke and A.Z.Nagy, Radiochem, Radioanal. Letters 40 (1979) 1.

4. E.G.Wiemann and D.Neumueller, Institut für Strahlenbotanik, Hannover (private communication).
5. R.Kiełsznia, W. Czosnowska, J.Janiczek, M.Moszczyński, Z.Preibisz and W.Ratyński, IPJ, Raport (1985) - Swierk.
6. L.Gönczi, R.Didriksson, B.Sundqvist and M.A.Awal, Nucl. Instr. Meth. 203 (1982) 577.
7. D.A.Dohan and K.G.Standing, Proc. 7th Int. Conf. on Cyclotrons and Applications, Birkhäuser, Basel, 1975 p. 511.
8. I. Golicheff, M.Loeuillet and Ch.Engelmann, J.Radioanal. Chem. 12 (1972) 233.
9. A.C.Xenoulis and C.E.Douka, J.Radioanal. Chem. 54 (1979) 205.
10. Ch.Engelmann, J.Radioanal. Chem. 67 (1981) p. 234-240.
11. S.Matsumoto, K.Kitao, K.Tsuchiya, H.Yokota, Nucl. Instr. Meth. 196 (1982) 565.