

PL9100116-PL9100126

AGH
IFTJ

**INSTYTUT FIZYKI
I TECHNIKI JADROWEJ AGH
INSTITUTE OF PHYSICS
AND NUCLEAR TECHNIQUES**

RAPORT INT 199/I

**ROZWÓJ I ZASTOSOWANIE
METOD IZOTOPOWYCH W TECHNICIE**

METODY POMIAROWE

INT - 199 / I

ROZWÓJ I ZASTOSOWANIE METOD IZOTOPOWYCH
W TECHNICE

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. 191/86

A-12/1422

Ark. wyd. 4,75 ark. druk. 6

Oddano do produkcji 1986-02-24

Druk ukończono w kwietniu 1986

Wykonano w Zakładzie Graficznym AGH, Kraków, ul. Kawłory 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 Mędzkiej 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 Cracow.

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 радиондикаторов 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.Нендака, Э.Лесняка и доктора Т.Куца из Института Физики и Ядерной Техники Горно-Металлургической Академии за подготовку трудов к печати.

SPIS TREŚCI

METODY POMIAROWE

| | |
|--|----|
| BADANIE PRZEMIAN FAZOWYCH METODAMI JĄDROWYMI: | |
| A. Oleś i współautorzy /MIFITJ/ | 13 |
| INNOWACJE W ANALIZIE IZOTOPOWEJ PIERWIASTKÓW LEKKICH: | |
| S. Hałas /UMSC/ | 19 |
| POMIARY RADIOWĘGLA W PRÓBKACH ORGANICZNYCH I ATMOSFERYCZNYCH: | |
| T. Kuc /MIFITJ/ | 29 |
| STANOWISKA POMIAROWE Z LICZNIKAMI PROPORCJONALNYMI W LABORATORIUM ¹⁴ C W GLIWICACH: | |
| A. Pazdur i współautorzy /PSL/ | 39 |
| BADANIA EFEKTÓW IZOTOPOWYCH WĘGLA ¹⁴ I TRYTU ORAZ BADANIA WYMIAN IZOTOPOWYCH TRYTU W REAKCJACH UTLENIANIA ZNAKOWANYCH PROPIONIANÓW: | |
| M. Zieliński /UJ/ | 43 |
| PORÓWNANIE IZOTOPOWYCH I NIEIZOTOPOWYCH METOD JONIZACJI GAZÓW W DETEKTORACH CHROMATOGRAFICZNYCH: | |
| A. Korus i współautorzy /MIFITJ/ | 53 |
| METODA OZNACZANIA IZOTOPOW UURANU I RADU W WODACH PODZIEMNYCH TECHNIKĄ CIEKŁYCH SCYNTYLATORÓW: | |
| I. Tomza i współautorzy /GIG/ | 57 |

WYZNACZANIE WARTOŚCI OPALOWEJ WĘGLA POPRZEZ
POMIAR KONCENTRACJI ^{12}C PRZY UŻYCIU TECHNIKI
KORELACYJNEJ:

| | |
|--|----|
| T. Cywicka-Jakiel i współautorzy /IFJ/ | 67 |
| BADANIA AUSTENITU SZCZĄTKOWEGO W STALACH ŁOŻYSKOWYCH PRZY POMOCY EFEKTU MOSSBAUERA: | |
| M. Łukasik i współautorzy /IEA/ | 81 |
| WNIOSKI I SPOSTRZEŻENIA Z SYMPOZJUM | 91 |

METODY POMIAROWE

BADANIE PRZEMIAN FAZOWYCH METODAMI JĄDROWYMI

Andrzej Oleś, Stanisław Nizioł, Stanisław Kaprzyk, Andrzej Bombik,
Jan Kulka, Wojciech Łużny, Janusz Wolny, Wiesława Sikora, Roman Nowak

Międzyresortowy Instytut Fizyki i Techniki Jądrowej

Akademii Górniczo-Hutniczej im. St. Staszica

al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

W ramach problemu 04.3 były prowadzone badania przemian fazowych. Prace te miały zarówno charakter badań podstawowych, jak i aplikacyjnych. Korzystano tu głównie z metody dyfrakcji neutronów oraz metod komplementarnych, jak dyfrakcja promieniowania X, przewodnictwo elektryczne, magneto-metria i efekt Mössbauera.

A. Badania o charakterze podstawowym

Badania o charakterze podstawowym obejmowały zagadnienia magnetyzmu (struktura i oddziaływania magnetyczne) oraz struktur krystalicznych.

1. Badania roztworów stałych $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{MnGe}$ oraz $\text{Co}_x\text{MnSi}_{1-x}\text{Ge}_x$, dzięki wszechstronnym pomiarom neutronograficznym w zależności od temperatury, składu, pola magnetycznego i ciśnienia, umożliwiły uzyskanie pełnych diagramów fazowych. Interpretacja danych doświadczalnych przeprowadzona została na bazie modelu zlokalizowanych elektronów (wąskie pasma). W pracy określono wartości magnetycznych momentów atomowych oraz wskazano ich charakter.

2. Badania gęstości spinowych - W badaniach własności magnetycznych niezmiernie ważnym problemem, sięgającym natury magnetyzmu, jest wyznaczenie gęstości spinowych i ich temperaturowych zależności. Wielkość tę wyznacza się z pomiaru magnetycznych czynników kształtu, przy użyciu techniki spolaryzowanych neutronów. Zastosowanie w pomiarach metody wyznaczenia bezwzględnych natężeń rozproszonych neutronów zwiększyło dokładność informacji. W oparciu o wcześniej rozwiniętą technikę operatorów rzutowania, przeanalizowano mechanizm formowania się momentu magnetycznego w stopach.

Wykonane zostały pomiary na stopach żelazowo-niklowo-wanadowych i wyznaczono asferyczny wkład do momentu magnetycznego. Badania te są prowadzone w ramach współpracy z IFJ w Krakowie oraz ECN w Petten (Holandia).

3. Badania spineli - przeprowadzone zostały badania metodą dyfrakcji neutronów układu $(Zn_{1-x}Cu_x)Cr_2Se_4$ dla $x = 0,0$, $x = 0,025$, $x = 0,2$, $x = 0,8$, $x = 0,9$.

Stwierdzono:

- silną zależność temperatury przejścia fazowego do fazy paramagnetycznej od wzrostu zawartości miedzi,
- zmiany struktury magnetycznej ze stanu uporządkowania śrubowego do struktury współmiernej z krystaliczną,
- brak zlokalizowanego momentu magnetycznego na atomach miedzi,

Wyniki tych prac zostały zinterpretowane w oparciu o mechanizm oddziaływań typu s-d w przybliżeniu pola molekularnego.

4. Badania meteorytów żelazo-niklowych prowadzone techniką dyfrakcji neutronów wskazały na niezwykłą wytrzymałość monokryształów fazy γ . Z fazy tej w stanie stałym wydzieliła się faza α , tworząc warstwy przedzielające kryształy fazy γ . Mimo tego i mimo wielkich naprężeń, jakie nastąpiły w chwili uderzenia meteorytu o ziemię, poszczególne warstwy fazy γ składają się na jeden wielki monokryształ o małej mozaice. Dane te są udokumentowane odpowiednimi pomiarami neutronograficznymi.

5. Badania procesów zarodkowania stopów i ciekłych metali - badania są prowadzone na układzie modelowym ciekłego galu o czystości 6N, jak również galu domieszkowanego Cu, Ni na poziomie 0,1 %. Pomiary są wykonywane głównie metodą dyfrakcji neutronów i promieni X. W ramach tych badań został wyznaczony diagram fazowy, opisujący zależność temperatur przemian fazowych ciecz \rightleftharpoons faza α , ciecz \rightleftharpoons faza β , faza $\beta \rightleftharpoons$ faza α od temperatury wygrzewania ciekłego galu. Analogiczne dane uzyskano dla galu domieszkowanego Ni. Można stwierdzić, że w procesach krystalizacji gal "pamięta" swą strukturę w stanie ciekłym. Prowadzone są również badania mające na celu określenie efektywnych potencjałów oddziaływań atomowych.

6. Substancje amorficzne - w ostatnich latach daje się obserwować szerokie zainteresowanie substancjami w stanie amorficznym. Wynika to z możliwości aplikacyjnych tychże materiałów. W ramach problemu 04.3 zostały podjęte również badania substancji amorficznych z punktu widzenia zachodzących procesów rekrytalizacji.

Pomiary były wykonywane na układzie $(Fe_{1-x}Si_x)_{80}B_{12}$ metodami: niskokątowego rozpraszania neutronów, promieniowania X, przewodnictwa elektrycznego i zjawiska efektu Mössbauera. Prowadzone były we współpracy z Politechniką Warszawską oraz Uniwersytetem Jagiellońskim. Uzyskano oryginalne dane, dotyczące energii aktywacji w procesach rekrytalizacyjnych.

7. Systematyka struktur magnetycznych - od szeregu lat prowadzone są prace teoretyczne dotyczące systematyki układów spinowych, wyznaczonych techniką dyfrakcji neutronów. Mają one na celu usystematyzowanie wyników otrzymywanych w różnych laboratoriach oraz przeprowadzenie dla nich teorio-grupowej analizy. W wyniku prowadzonych badań opracowano algorytm, pozwalający zastosować analizę symetryczną do interpretacji neutronogramów. Uzyskane rezultaty opublikowano w monografiach.

B. Badania o charakterze aplikacyjnym

Własności mechaniczne, wytrzymałościowe, magnetyczne, elektryczne silnie zależą od stopnia stekstrowania. Mając na uwadze aplikacyjny charakter badania tekstur, należało podać metodę, która dawałaby możliwość szybkiego wyznaczenia średniej tekstury w dużej objętości materiału. Metoda taka została opracowana w latach 70. w Międzyresortowym Instytucie Fizyki i Techniki Jądrowej AGH w oparciu o technikę dyfrakcji neutronów. Odpowiednie stanowisko pomiarowe zostało uruchomione przy reaktorze EWA. W wyniku zgromadzonych doświadczeń został zaprojektowany i wykonany odpowiedni goniometr teksturowy, w pełni zautomatyzowany, w połączeniu z mikroprocesorem typu INTEL, w układzie CAMAC. Goniometr ten może współpracować z dyfraktometrem neutronowym, jak również z aparaturą do badań metodą dyfrakcji promieni X. W ramach produkcji antyimportowej wykonywanych jest parę takich goniometrów na zamówienia krajowe.

1. Błachy transformatorowe - badania tekstury blach transformatorowych zostały wykonane dla Zakładu Blach Transformatorowych w Bochni. Badaniami objęto materiał na kolejnych etapach produkcji oraz produkt końcowy. Badano między innymi wpływ stosunku zgniotów w I i II walcowaniu na zimno na teksturę produktów przejściowych i finalnych. Wykonano pomiary dla 9 serii różniących się technologią, po 5 próbek każda. Określono, przy jakich warunkach produkcji (zgniot) uzyskuje się optymalną teksturę Goss'a. Dokonano oceny wpływu tekstury i rozmiarów ziaren na statyczną podatność magnetyczną tychże blach. Podano model teoretyczny i obliczono krzywą magnetyzowania. Opracowana metoda obliczeniowa daje dobrą zgodność z danymi pomiarowymi.

2. Korelacja tekstura - pękanie - prowadzone były również badania, mające na celu wyznaczenie korelacji wytrzymałości na pękanie z teksturą krystaliczną. Zależność ta szczególnie uwidoczniła się w przypadku metali o strukturze heksagonalnej. W oparciu o wyznaczone metodą dyfrakcji neutronów figury biegunowe zaproponowany został model agregatu polikrystalicznego, będący zbiorem identycznych nieoddziaływujących krystalitów. Wyniki jednoosiowego rozciągania próbek cynkowych potwierdzają przewidywania modelu teoretycznego.

3. Grafity przemysłowe - w ostatnich latach obserwuje się wzrost zainteresowania grafitem oraz kompozytami węglowo-grafitowymi. Wynika ono głównie z poszukiwań materiałów o szczególnych właściwościach fizycznych w wysokich temperaturach i przy dużych dawkach promieniowania. Zasadniczo, trzy kierunki determinują rozwój technologii otrzymywania grafitu: zastosowanie hutnicze wyrobów na bazie grafitu, wykorzystanie grafitu w reaktorach jądrowych, zastosowanie grafitu w technice raketowej. Wynika to z własności fizycznych grafitu, takich jak wysoka temperatura sublimacji - 3970 K, wzrost wytrzymałości ze wzrostem temperatury, duża przewodność cieplna i elektryczna, mały współczynnik rozszerzalności termicznej. Wyżej wymienione własności silnie zależą od mikrostruktury krystalicznej - stopnia wykryzalizowania fazy heksagonalnej lub rombowej, jak również makrostruktury - tekstury. W celu określenia tych danych strukturalnych metoda dyfrakcji neutronów jest szczególnie preferowana. W przeciwieństwie do dyfrakcji rentgenowskiej, nie wymaga ona zastosowania obróbki mechanicznej do przygotowania próbek. Tym samym, nie zaburzamy mikro i makro-struktury. Mikrostruktura grafitu jest szczególnie czuła na obróbkę mechaniczną. Badania struktury grafitu techniką dyfrakcji neutronów prowadzone były w ramach współpracy z SZEW w Biegonicach. Badaniom poddano produkty na różnych etapach produkcji. Dotyczyły one głównie grafitów elektrodowych i złączowych, a to ze względu na ich zapotrzebowanie w hutnictwie i przemyśle elektromaszynowym. Wyniki tych badań, obejmujące korelację tekstury i własności elektronowych oraz mechanicznych grafitów, przekazano do Śląskich Zakładów Elektrod Węglowych. W ramach prac finansowanych przez problem 04.3 wykonano i obroniono trzy prace doktorskie i jedną habilitacyjną. A to:

dr Jan Kulka - Mikrostruktura a własności fizyczne grafitów przemysłowych. Kraków 1982

dr Roman Nowak - Korelacja tekstury i pękania metali. Kraków 1984

dr Janusz Wolny - Krystalizacja stopów amorficznych. Kraków 1985

dr hab. Stanisław Nizioł - Magnetyczne własności układów roztworów stałych. Kraków 1982.

Ponadto są na ukończeniu dwie dalsze rozprawy habilitacyjne.

Wykaz ważniejszych publikacji

1. S.Kaprzyk, B. Van Laar, F.Maniawski;
A Projection Operator Method for the Analysis of Magnetic Neutron Form Factors. J. Magn. Magn. Mat. **23**, 105 (1981).
2. S.Kaprzyk, A.Bonsil;
Multiple Scattering Theory of itinerant Electrons;
Phys. Rev B **26**, 1 (1982).
3. J.Kwiatkowska, F.Maniawski, B. Van Laar, S.Kaprzyk;
The Role of the Single Crystal Substructure in Neutron Diffraction Studies; J. Phys. F **12**, 1601 (1982).
4. A.Oleś, J.Szpuner, J.Kulka, F.Kajzar;
Neutron Diffraction Studies of Industrial Materials;
Proc. Conf. 50-th Anniversary of the Neutron and its Applications;
Cambridge paper 11-P-12, 132 (1982).
5. J.Wolny, W.Zajac, A.Celka;
Crystallization of Amorphous $\text{Co}_{70.3}\text{Fe}_{4.7}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$
Mossbauer Spectroscopy and X-ray Diffraction;
Nuclear Instruments and Methods **199**, 179 (1982).
6. S.Nizioł, A.Bombik, W.Bazela, A.Szytuła, D.Fruchart;
Magnetic Phase Diagram of $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{MnGe}$; Sol. State Comm. **42**,
79 (1982).
7. S.Nizioł, A.Bombik, W.Bazela, A.Szytuła, D.Fruchart;
Crystal and Magnetic Structure of $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{MnGe}$ System;
J.Magn. Magn. Mat. **27**, 281 (1982).
8. A.Oleś, W.Sikora, A.Bombik, M.Konopka;
Magnetic Structures Determined by Neutron Diffraction -
Description and Symmetry Analysis - Sci. Bull. AGH. Nr 1005, (1984)
9. R.A.Alikhanov, V.I.Buzin, N.I.Kulikov, M.E.Kost, W.Sikora, I.S.Smirnov;
Neutron Diffraction Search for the Charge Density Waves in Early
Rare Earth Metal Deuterides RD_3 . (R = La, Ce).
J.Less. Common Metals **101**, 291 (1984).

10. O.V.Gurin, V.N.Syromyetrkov, W.Sikora,
Symmetry Analysis in the Investigation of the Order-Disorder Phase
Transition and Possible Structural Deformations.
J.Less. Common Metals 101, 529 (1984).
11. J.M.Mucha, A.Szytuła, J.Wolny, A.Całka -
Magnetic Properties of $Ni_{78-x}Fe_xSi_{12}B_{10}$ Amorphous Alloys -
J. Magn. Magn. Mat. 41, 353 (1984).
12. a) W.B.Yelon, B. van Leer, S.Kaprzyk, F.Maniawski
- Treatment of Secondary Extinction and Multiple Scattering
in Polarized Neutron Scatterings
An Improved Method, I. Method. Acta Crystal. A40, 16 (1984).
b) II Application to Nickel
Acta Crystal. A40, 24 (1984).
13. B. van Leer, F.Maniawski, S.Kaprzyk
Neutron Magnetic Form Factors of ternary Ni-Fe-V alloys.
J.Phys. F: Met. Phys. 15, 675 (1985).
14. J.Krok, S.Juazczyk, J.Warczewski, T. Mydlarz, W.Szamraj, A.Bombik,
P.Byszewski
Helimagnetism of $Cu_xZn_{1-x}Cr_2Se_4$; Phase Transition 3, 105 (1985).
15. A.Oleś, J.Kulka, J.Szpuner, R.Wawszczak - "Texture Determinations
by Neutron Diffraction" w "Neutron Scattering in the Nineties", IAEA
Vienna, (1985).

INNOWACJE W ANALIZIE IZOTOPOWEJ PIERWIASTKÓW LEKKICH

Stanisław Hałas

Instytut Fizyki UMCS; 20-031 Lublin

W referacie dokonano przeglądu nowych metod oraz przyrządów wprowadzonych do analizy izotopowej w pracowni UMCS /układ dozujący, mikroanaliza izotopowa; spektrometr cykloidalny/. Zostały także opisane, na podstawie najnowszej literatury, metoda jednoczesnej analizy D i ^{18}O w wodach oraz preparatyka minerałów skał osadowych do analizy izotopowej za pomocą lasera.

1. Ekonomiczny układ dozujący spektrometru mas

Swoją pozycję w analizie izotopowej pierwiastków lekkich pracownia UMCS zawdzięcza w dużym stopniu wynalezieniu układu dozującego [1,2], wykazującego cały szereg zalet: (1) jest prosty w budowie i obsłudze, (2) trwały, (3) łatwy do zautomatyzowania, (4) znajduje zastosowanie w analizie bardzo małych ilości gazu, od 1 mikromola do kilkudziesięciu nanomoli. W najprostszej wersji /rys.1/ układ dozujący składa się z trzech zaworów próżniowych, podwójnego zaworu pneumatycznego, służącego do wprowadzania próbki lub wzorca do źródła jonów poprzez stalowe kapilary o średnicy wewn. 0,1 mm i długości 40 cm. W skład układu wchodzi jeszcze: mieszek do regulacji ciśnienia próbki oraz zbiornik wzorca o objętości 0,5 - 1 litr.

Analizę izotopową przy zastosowaniu takiego układu dozującego przeprowadza się w sposób następujący. Poprzez wejście, w miejscu, gdzie na schemacie jest dołączony zbiornik próbki, wprowadzamy najpierw gaz wzorcowy do ciśnienia 20 do 30 Tr. W razie potrzeby korzystamy przy tej czynności z wyrażarki typu "zimny palec", zainstalowanej przy zaworze próżniowym, służącym do odcinania kanału wzorca od reszty układu. W podobny sposób wprowadza się gaz próbki do objętości mieszka, służącego do regulacji ciśnienia, i zaworu próżniowego z wyrażarką. Następnie, na przemian, komory zewnętrzne podwójnego zaworu pneumatycznego łączymy z atmosferą lub próżnią, wytwarzaną za pomocą pompy rotacyjnej, poprzez trójdrożny zawór

elektromagnetyczny. Wylot kapilary próbki lub wzorca jest otwarty w momencie wytworzenia próżni w komorze zewnętrznej, ponieważ umieszczona w komorze wewnętrznej sprężyna odpycha membranę od wylotu kapilary. Drożność obydwu kapilar jest ustalana i wyrównywana za pomocą ceramicznych ściskaczy, zainstalowanych przy ich wylotach. Ceramika została tu zastosowana w celu elektrycznego odizolowania wylotów kapilar od masy układu. Dzięki temu można kapilary wygrzewać, przepuszczając przez nie prąd elektryczny z transformatora bezpieczeństwa /max. 24 V/ zasilanego z sieci poprzez autotransformator.

2. Analiza izotopowa nanomolowych ilości gazu

Ten sam układ doszujący po dodaniu mikrosbiornika, czyli kapilary o średnicy wewnętrznej 0,5 mm i długości 50 cm, dołączonej do wlotu kapilary próbki, wraz z zaworem na jego wejściu, doskonale nadaje się do analizy izotopowej gazów kondensowalnych /CO₂, SO₂, SF₆/ w ilościach od 100 do 10 nanomoli [3]. Zamiast zaworu na wejściu mikrosbiornika stosujemy urządzenie opisane w pracach [4,5], w cel szybkiego napełniania mikrosbiornika gazem kondensowalnym. Schemat dodatkowego wyposażenia układu doszującego do mikroanalizy izotopowej przedstawiono na rys.2.

Istota mikroanalizy izotopowej polega w tym przypadku na napełnieniu mikrosbiornika z kapilarą badanym gazem, a następnie wypchnięciu tego gazu innym gazem, pod identycznym ciśnieniem jak ciśnienie wzorca. Oczywiście, tego rodzaju tózek gazowy wykazuje rozmycie w czasie wskutek dyfuzji. Jednakże przy użyciu chemicznie identycznego, lecz różnego izotopowo tłożka gazowego można stosować ekstrapolację mierzonej wartości delta do chwili rozpoczęcia pomiaru. Wartość ekstrapolowana jest właśnie szukaną wartością delta próbki. Przykład takiej mikroanalizy izotopowej jest pokazany na rys.3.

3. Analiza izotopowa wodoru za pomocą spektrometru cykloidalnego

W pracy [7] opisano prostej konstrukcji spektrometr cykloidalny, służący do analizy izotopowej wodoru. W przyszłości planowana jest budowa tego typu spektrometrów do analizy ³He/⁴He i H₂¹⁸O/H₂¹⁶O. Nazwa spektrometru pochodzi od cykloidalnej trajektorii cząstki

naładowanej, poruszającej się w jednorodnych skrzyżowanych polach - elektrycznym i magnetycznym [8, 9]. W omawianym spektrometrze pole magnetyczne jest wytwarzane przez znajdujący się na zewnątrz komory próżniowej magnes stały, zaś pole elektryczne przez uzwojenie z cienkiego drutu wolframowego, nawinięte na cztery słupki ceramiczne. Schemat układu elektrod spektrometru przedstawia rys.4.

Najważniejsze dane techniczne spektrometru cykloidalnego są zebrane poniżej:

$$E = 2450 \text{ V/m}$$

$$B = 0,125 \text{ T}$$

$$\text{skok cykloidy } 2\pi Em/eB^2 = \begin{cases} 2 \text{ cm dla } H_2^+ \\ 3 \text{ cm dla } HD^+ \text{ i } H_3^+ \end{cases}$$

rozpiętość pola E /odległość między skrajnymi płytami/ = 43,5 mm ,

napięcie przyspieszające jony = 80 V ,

szerokość szczeliny wejściowej = 0,2 mm ,

szerokości szczelin wyjściowych = 0,5 mm ,

zdolność rozdzielcza $M/\Delta M = 20$.

Niewątpliwą zaletą spektrometru cykloidalnego jest to, że nie stosujemy wysokiego napięcia.

4. Podwójny spektrometr mas do jednoczesnej analizy D i ^{18}O w wodach

Pod koniec lat 70 Robert Hageman i współpracownicy z C.E.A. w Saclay koło Paryża opracowali automatyczny układ do jednoczesnego pomiaru D i ^{18}O w wodach naturalnych [10]. Pomysł ten zrodził się po zautomatyzowaniu dwu spektrometrów służących do oddzielnych analiz wodoru i tlenu. Po kilku latach eksploatacji tego układu, produkcję podwójnego spektrometru automatycznego rozpoczęła angielska firma VG Isogas. Z uwagi na duże znaczenie analizy izotopowej wody w hydrogeologii i medycynie warto temu układowi poświęcić chwilę uwagi.

Schemat klasycznej metody analizy D i ^{18}O w wodzie jest przedstawiony na rys.5. W metodzie tej zarówno redukcja wody na cynku [11], jak też wymiana izotopowa tlenu między CO_2 a wodą [12] nie

nadają się do automatyzacji. W 1968 r. z zespołem współpracownicy wrócili do klasycznej metody redukcji pary wodnej w piecu uranowym /600°C/, zaś w przypadku tlenu zdecydowali się mierzyć skład izotopowy bezpośrednio na parze wodnej wprowadzanej do spektrometru. Usunięto w ten sposób jeszcze jedną niedogodność metody klasycznej, jaką jest znaczna ilość próbki niezbędnej do reakcji wymiany z CO₂, kosztem konieczności korekcji wyników na nakładanie się wiązek jonowych H₃¹⁷O⁺ oraz H₂D¹⁶O⁺ na wiązkę H₂¹⁸O⁺. Korekcja ta jest przeprowadzana w podobny sposób jak korekcja na wiązkę jonów H₃⁺ nakładających się na wiązkę HD⁺ podczas analizy D/H [13]. W tym celu bada się zależność mierzonego stosunku natężeń prądów jonowych / m/e = 20 do m/e = 18 / jako funkcję ciśnienia, które z kolei jest wprost proporcjonalne do natężenia prądu jonów głównej wiązki / m/e = 18 /. Wartość ekstrapolowana tego stosunku do ciśnienia równego zeru jest nieobciążoną błędem systematycznym wartością ¹⁸O/¹⁶O.

Schemat metody jednoczesnego pomiaru składu izotopowego wodoru i tlenu H₂O jest pokazany na rys. 6. Ocenę dokładności i przydatności tej metody przeprowadzili ostatnio Wong i współpracownicy [14]. Jej niewątpliwie wielką zaletą jest to, że próbki wody do analizy nie muszą być oczyszczane, np. do badań medycznych stosuje się mocz i krew.

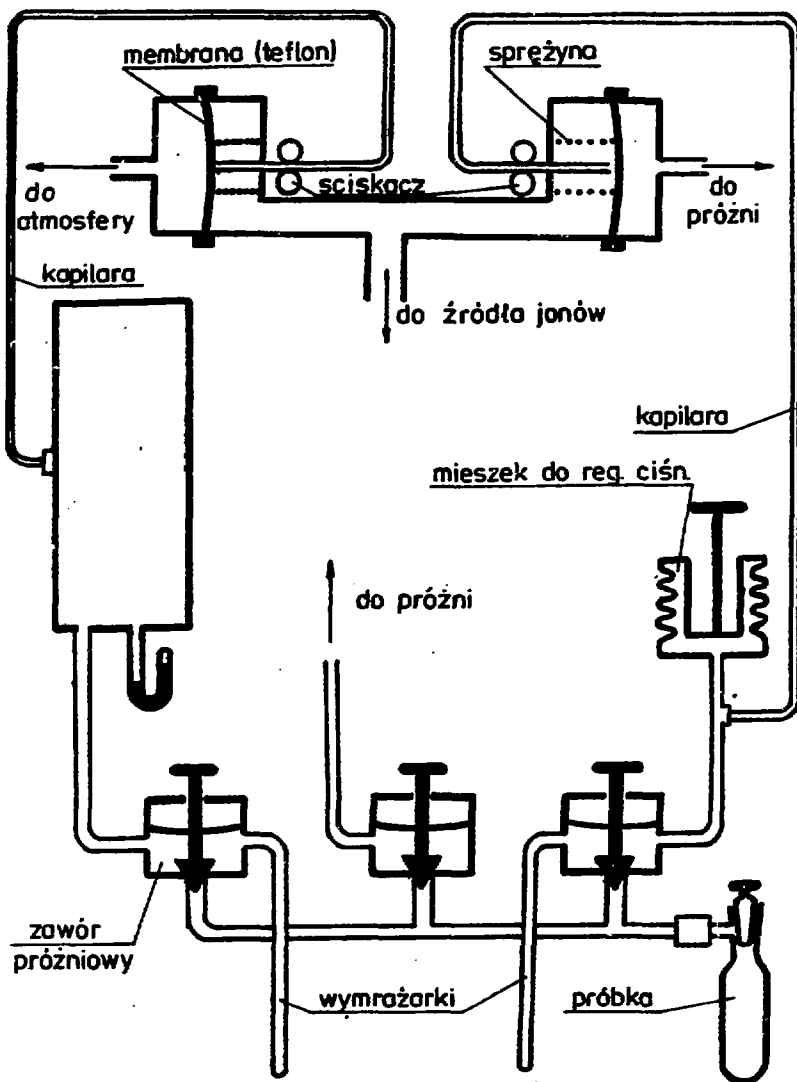
5. Zastosowanie lasera w analizie izotopowej węglanów i siarczków skał osadowych

Ostatnio pani Jones ze współpracownikami [15] zreferowała na międzynarodowej konferencji sedymentologów wyniki doświadczeń, w których użyto impulsowego lasera Nd-YAG do wydzielania CO₂ z węglanów i SO₂ z minerałów siarczkowych występujących w skałach osadowych. Dotychczas mikrosonda laserowa była używana do wydzielania gazów szlachetnych ze skał ogniowych. Zaletą lasera jest to, że może on odparować badany minerał z niewielkiej objętości, pozostawiając resztę w stanie niezmiennym. Zatem istnieje możliwość badania składu izotopowego węgla, tlenu i siarki w pojedynczych ziarnach, mikroskamieniałościach, przerostach oraz w cementach. Ma to z kolei istotne znaczenie w programach badawczych poszukiwania ropy naftowej. Badania pani Jones i współpracowników wykazały,

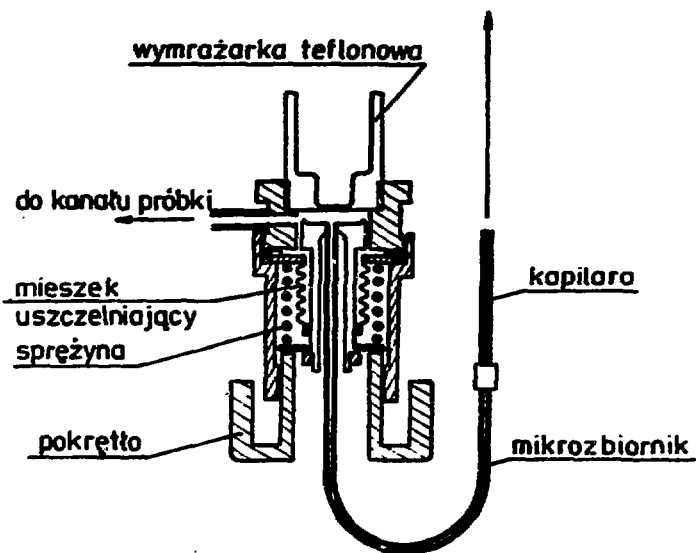
że CO₂ wydzielony z węgla za pomocą lasera ma identyczny skład izotopowy węgla i tlenu jak ten węgiel rozłożony termicznie. W celu otrzymania SO₂ z siarczków do odpompowanego naczynia szklanego, w którym jest umieszczony badany okruch skalny, dodaje się nieco tlenu. Skład izotopowy siarki w SO₂ uzyskanym tym sposobem jest identyczny jak w SO₂ uzyskiwanym metodą standardową, tj. przez wygrzewanie siarczku z CuO w próżni w temperaturze 800°C.

L i t e r a t u r a

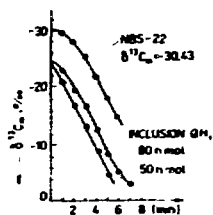
- 1 S.Hałas, J.Phys. E. Sci. Instrum. 12 1979 418 .
- 2 S.Hałas, Opis patentowy 106 824 1982 .
- 3 S.Hałas i H.R.Krouse, Rev.Sci.Instrum. 54 1983 437 .
- 4 S.Hałas, Precyzyjna analiza izotopowa nano-molowych ilości gazu metodą tłoka gazowego, rozprawa habilitacyjna, Wydział Mat.Fiz.Chem., UMCS Lublin 1982 .
- 5 S.Hałas i H.R.Krouse, Rev.Sci.Instrum. 55 1984 1160 .
- 6 S.Hałas, Isotopenpraxis 21 1985 86 .
- 7 S.Hałas, Int.J.Appl.Rad.Isotopes, w druku .
- 8 W.Hleakney and T.A.Hipple, Phys.Rev. 53 1938 521 .
- 9 W.Żuk, Spektrometr trochoidalny, w: Spektrometria mas i elektromagnetyczna separacja izotopów pod red. W.Żuka, PWN Warszawa 1980 , str. 37.
- 10 R.Hageman and Y.Lopez, Adv. Mass Spectrom. 7A 1978 504 .
- 11 M.Coleman, Anal.Chem. 54 1982 993.
- 12 J.McCrea, Chem.Phys. 18 1950 849 .
- 13 I.Friedman, Geochim.Cosmochim.Acta 4 1953 89 .
- 14 W.W.Wong, M.P.Cabrera and P.D.Klein, Anal.Chem., w druku.
- 15 L.M.Jones; A.R.Taylor, D.L.Winter, S.D.Hurst and W.Keen, Int. Conf. "Isotopes in the Sedimentary Cycle", Obernai, France July 1-5 , 1985 , str. 44.



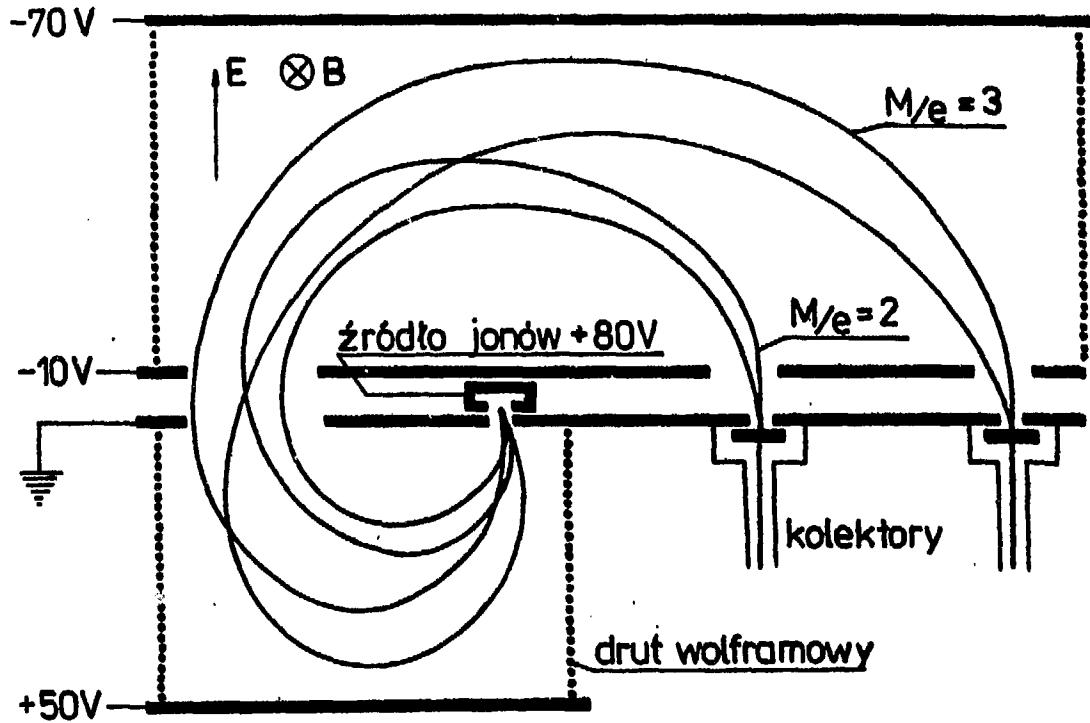
Rys. 1. Schemat układu dozującego spektrometru mas.



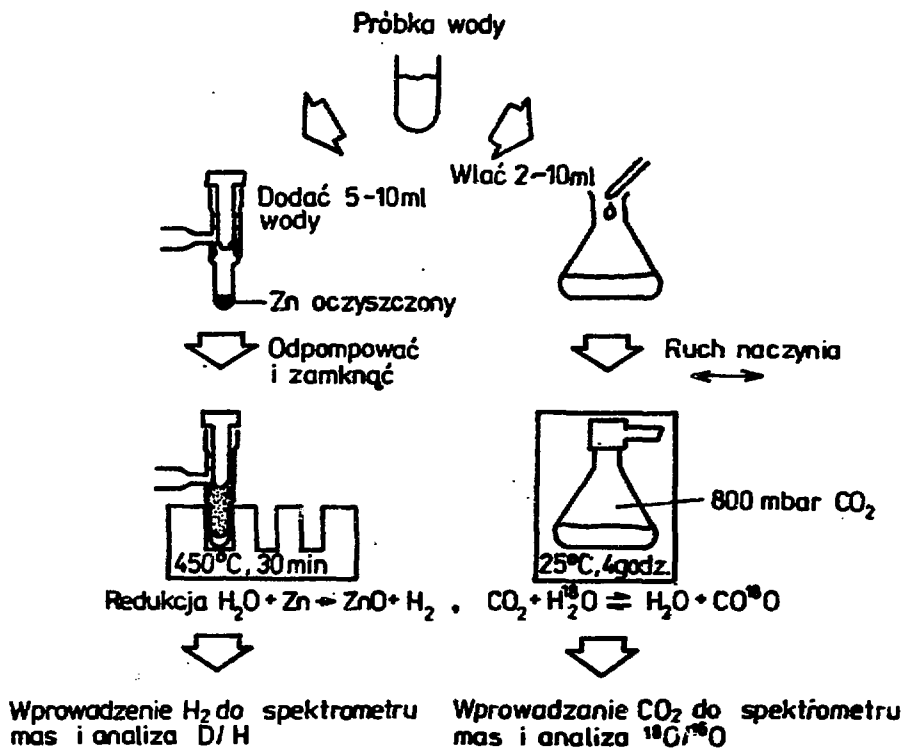
Rys. 2. Dodatkowe wyposażenie układu dozującego do mikroanalizy izotopowej.



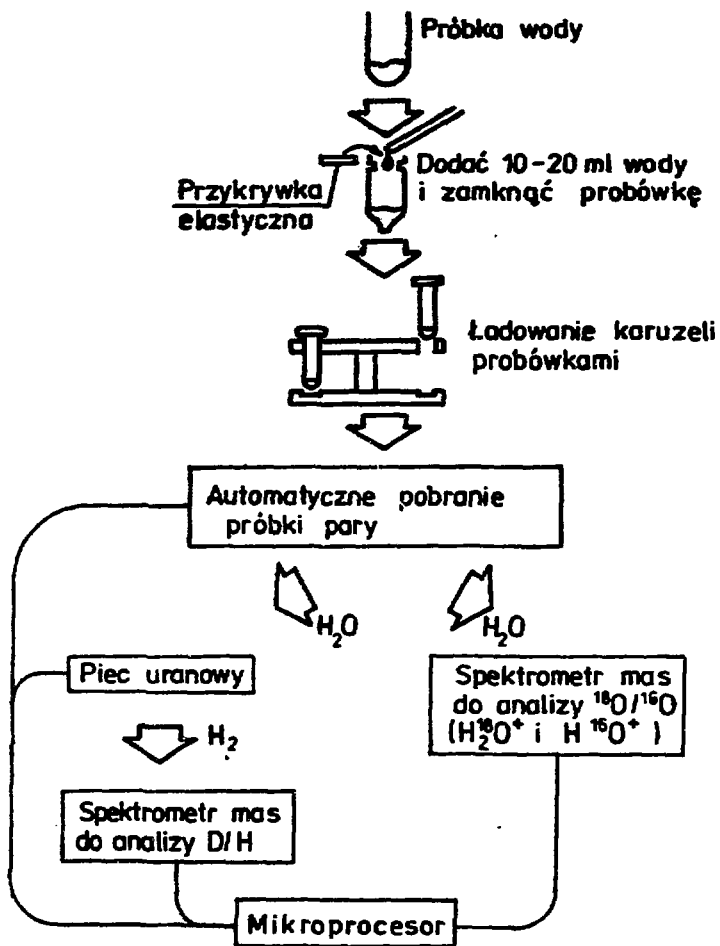
Rys. 3. Przykład mikroanalizy izotopowej zaczerpnięty z pracy [6].



Rys. 4. Schemat układu elektrod spektrometru cykloidalnego.



Rys. 5. Schemat metody konwencjonalnej analizy izotopowej wody.



Rys. 6. Schemat metody jednoczesnego pomiaru składu izotopowego wodoru i tlenu w H_2O .

POMIARY RADIOWĘGLA W PRÓBKACH ORGANICZNYCH I ATMOSFERYCZNYCH

Tadeusz Kuc

Międzyresortowy Instytut Fizyki i Techniki Jądrowej
Akademia Górniczo-Hutnicza Al. Mickiewicza 30
30-059 Kraków

Wstęp

Jednym z najważniejszych pierwiastków w świecie materii ożywionej jest węgiel, którego jedyny naturalnie występujący promieniotwórczy izotop o masie atomowej 14, zwany popularnie radiowęgłem, stał się obiektem zainteresowania dla przedstawicieli licznych dyscyplin naukowych. Ważniejsze z nich to: archeologia, geologia, paleogeografia, biologia czy nauki związane z badaniem współcześnie zachodzących w przyrodzie zmian o zasięgu lokalnym oraz ogólnoziemskim.

Oprócz tradycyjnego datowania, aplikacja tego izotopu do takiej dziedziny, jak ochrona naturalnego środowiska przyrodniczego, w aspekcie szeroko rozumianego badania poszczególnych ekosystemów i ich przemian, zarówno naturalnych, jak i antropogenicznego pochodzenia, otwiera nowe możliwości przed radiowęgłem. Zagadnienie to nabiera szczególnego znaczenia, ze względu na narastanie skażeń związanych z szybkim wzrostem konsumpcji tradycyjnych surowców energetycznych oraz postępującego rozwoju energetyki jądrowej.

Aktualnie rozwijana w Zakładzie Fizyki Środowiska MIFiJT AGH metodyka pomiaru ^{14}C ma na celu istotne rozszerzenie możliwości pomiarowych na różnego rodzaju i wielkości próbki, przy zapewnieniu jak najlepszych parametrów technicznych, zbliżonych do tych, jakimi dysponują przodujące w tej dziedzinie kraje europejskie.

Datowanie obiektów archeologicznych i paleogeograficznych

Datowanie radiowęglowe ma już za sobą prawie 40-letnią historię i uznane jest powszechnie za podstawową metodę określania wieku obiektów materialnych pochodzenia organicznego, a także niektórych utworów węglanowych, w zastosowaniu do badań archeologicznych, geologicznych i paleogeograficznych. Metoda opiera się na dwu podstawowych

założeniach: 1 - znanej wartości stałej /koncentracji/ izotopu ^{14}C w momencie "obumarcia"; 2 - izotopowej izolacji badanego układu, co jest równoważne zmianom koncentracji ^{14}C jedynie na drodze rozpadu promieniotwórczego. Pierwsze - ze względu na zachodzące fluktuacje w naturalnej produkcji ^{14}C , wymagało stworzenia odpowiednich krzywych kalibracyjnych [1], opracowanych na bazie materiału dendrologicznego. Drugie założenie, ze względu na dużą trwałość związków organicznych typu celulozy, jest prawie zawsze spełnione, wyjątek stanowią próbki węglanowe oraz kości, dla których mogą występować zaburzające efekty uboczne.

Procedura datowania wymaga wstępnego wyodrębnienia badanej frakcji /fragmenty roślinne lub zwierzęce/, a następnie, poprzez traktowanie standartowymi odczynnikami chemicznymi, uzyskanie grupy związków najbardziej reprezentatywnych dla określenia wieku /np. celuloza, kolagen/. Dalszy etap to doprowadzenie węgla znajdującego się w próbce do postaci CO_2 bez frakcjonowania izotopowego. W tym celu w Z.F.S. AGH zostały opracowane i wdrożone dwie techniki: 1 - spalanie w systemie przepływowym pod ciśnieniem atmosferycznym; 2 - ciśnieniowe spalanie w czystym tlenie [2]. Stosowane próżniowo-kriogeniczne linie preparacyjne, obejmujące stopień wstępnego oczyszczania CO_2 od gazów towarzyszących, pokazuje rys.1.

W zależności od techniki pomiarowej, CO_2 jest przetwarzany do formy benzenu [3] - pomiar LSC /Liquid Scintillation Counting/, albo podlega dokładnemu oczyszczaniu - pomiar GPC /Gas Proportional Counting/.

Próbne datowanie metodą LSC próbki dębu /prawdopodobnie Quercus robur L./ ze starorzecza Wisły wykazało wiek radiowęglowy 1800 lat, co daje, po zastosowaniu kalibracji dendrologicznej, rok kalendarzowy około 200 A.D.

Antropogeniczne zmiany ^{14}C w środowisku naturalnym

Oprócz naturalnych fluktuacji aktywności właściwej atmosferycznego ^{14}C , które wynikają ze zmian w produkcji tego izotopu przez promieniowanie kosmiczne, działalność człowieka spowodowała zaburzenia o skutkach zmiernych w dwóch przeciwnych kierunkach:

- obniżenia koncentracji ^{14}C poprzez znaczne zrzuty wolnego od radiowęglu CO_2 , pochodzącego ze spalania paliw kopalnych /efekt Suessa/
- gwałtowne podwyższenie koncentracji ^{14}C w atmosferze w rezultacie próbnych wybuchów broni jądrowej i termojądrowej oraz lokalne, bardzo niewielkie podwyższenie w pobliżu pracujących reaktorów jądrowych i zakładów przeróbki paliwa.

Efekt Suessa, zmierzony dla Krakowa i okolicy na podstawie naturalnego bioindykatora /liście buka - *Fagus silvatica* L./, wykazał do około 5% fosylnego CO_2 w dwutlenku atmosferycznym w centrum aglomeracji miejskiej [4]. Trzeba zaznaczyć, że aktywność biologiczna roślin zielonych w bardzo istotny sposób wpływa na zmienność stężenia i składu izotopowego dwutlenku węgla w atmosferze.

Posłużenie się jedynie stosunkiem trwałych izotopów węgla $\delta^{13}\text{C}$ w badaniach nad rozkładem CO_2 wzdłuż ciągów komunikacyjnych wykazało typowy, dzwonowy kształt rozkładu, zarówno $\delta^{13}\text{C}$, jak i stężenia w przekroju poprzecznym do osi drogi [5].

Od prawie 3 lat jest prowadzony pomiar ^{14}C , ^{13}C i stężenia atmosferycznego CO_2 dla aglomeracji Krakowa, a wyniki [6], w porównaniu z rezultatami uzyskanymi z terenów "czystych" na podstawie bioindykatorów potwierdziły około 7% udział antropogenicznego /fosylnego/ CO_2 , przy czym koncentracja ^{14}C za lata 1983 - 1984 osiągnęła praktycznie stałą wartość $\delta^{14}\text{C} = 210$ ‰, natomiast wyraźnie zaznaczyła się tendencja spadku wartości $\delta^{13}\text{C}$, wynosząca - 0,31 ‰/rok, przy czym dla stycznia 1983 roku $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} = -9,30$ ‰ /rys.2./. Poziom uzyskanych wartości oraz charakter fluktuacji pozostają w zgodności z wynikami badań globalnych trendów na półkuli północnej [7].

Zapoczątkowane zostały również pilotujące badania typu ekosystemowego, ze względu na izotopy węgla na terenie przyszłej elektrowni jądrowej w Żarnowcu, a wstępne pomiary ^{14}C w materiale biologicznym wykazały poziom właściwy dla terenów czystych, natomiast aktywność radiowęgla węglanów rozpuszczonych w wodzie jeziora była charakterystyczna dla typowych wód powierzchniowych /Tabela 1./. Planuje się sukcesywne powtarzanie powyższych pomiarów.

Ostatnio zainteresowanie paleoklimatologów zwróciło się w kierunku metody dendrologicznej, dla której wielce przydatne jest stworzenie odpowiednich ciągów dendrologicznych, z wykorzystaniem radiowęgla do identyfikacji i datowania kopalnych pni drzew. Osobną korzyścią z posiadania dobrze wydatowanego dendrologicznie materiału jest możliwość wykreślenia krzywej kalibracyjnej dla obszaru Polski.

Wstępne prace poczynione w Z.F.S. AGH nad wdrożeniem pomiarów ^{14}C w rocznych przyrostach drzew zaowocowały "dendrologicznym" odtworzeniem krzywej przebiegu aktywności atmosferycznego radiowęgla za ostatnie 60 lat dla rejonu Babiej Góry i Podtatrza. Uzyskane wyniki dla pnia świerka / *Pinus silvestris* L. /, z pomiarów w przedziałach

5- i 2-letnich, pokazuje rys.3., na którym zamieszczono dla porównania krzywą atmosferycznej aktywności ^{14}C na półkuli północnej [8].

Preparatyka i dalsza procedura do uzyskania CO_2 z próbek organicznych były takiesame, jak przy tradycyjnym datowaniu, z niewielkimi uproszczeniami w części chemicznego przygotowania. Spalanie w czystym tlenie przeprowadzono metodą naczyń ciśnieniowego. Do zebrania próbek CO_2 atmosferycznego posłużono się skonstruowanym próbnikiem /rys.4./, pracującym na podst. selektywnej sorpcji na sicie molekularnym, a pozwalającym, oprócz parametrów izotopowych, określić średnią koncentrację CO_2 w powietrzu. Pomiary ^{14}C przeprowadzono metodą LSC w spektrometrze firmy Packard Int./TRI-CARB model 3320/, z zastosowaniem optymalnych parametrów pomiarowych [2], oraz naczynek teflonowo-miedzianych [9], natomiast $\delta^{13}\text{C}$ zmierzono względem standardu PDB w spektrometrze masowym Micromass 602 C.

Modernizacja techniki pomiarowej

Aktualne wymogi badawcze, związane z pomiarami radiowęglu dla różnych celów, stawiają współczesne laboratorium przed koniecznością dysponowania możliwością mierzenia dużej ilości próbek w szerokim zakresie ich wielkości, od subminiaturowych /masa rzędu miligramów/ do dużych /pojedyncze gramy/, z zachowaniem dobrej dokładności pomiarowej. Najbardziej odpowiednia wydaje się tu być metoda GPC, z zastosowaniem przynajmniej kilku liczników o różnych objętościach, pracujących równocześnie, przy zapewnieniu maksymalnego niskiego tła pomiarowego.

Rozpoczęta modernizacja aparatury pomiarowej pozwoliła na skonstruowanie osłony biernej - czterokomorowego domku ołowianego z warstwą absorbującą neutrony /parafina z borem/ oraz wykładziną wewnętrzną z niskoaktywnego ołowiu [10]. Powstała ponadto osłona czynna na bazie płaskich liczników pomiarowych tworzących komorę pomiarową o wymiarach 240 x 240 x 680 mm. Wymagane parametry gazu pomiarowego ma zapewnić zbudowana linia próżniowo-kriogeniczna do dokładnego oczyszczania CO_2 /rys.5./.

Część elektroniczna, którą stanowi mikrokomputerowy system sterowania pomiarami i gromadzenia danych pochodzących z bloku wielolicznikowego, jest w trakcie konstrukcji, a uruchomienie przewiduje się w połowie roku 1986.

Literatura

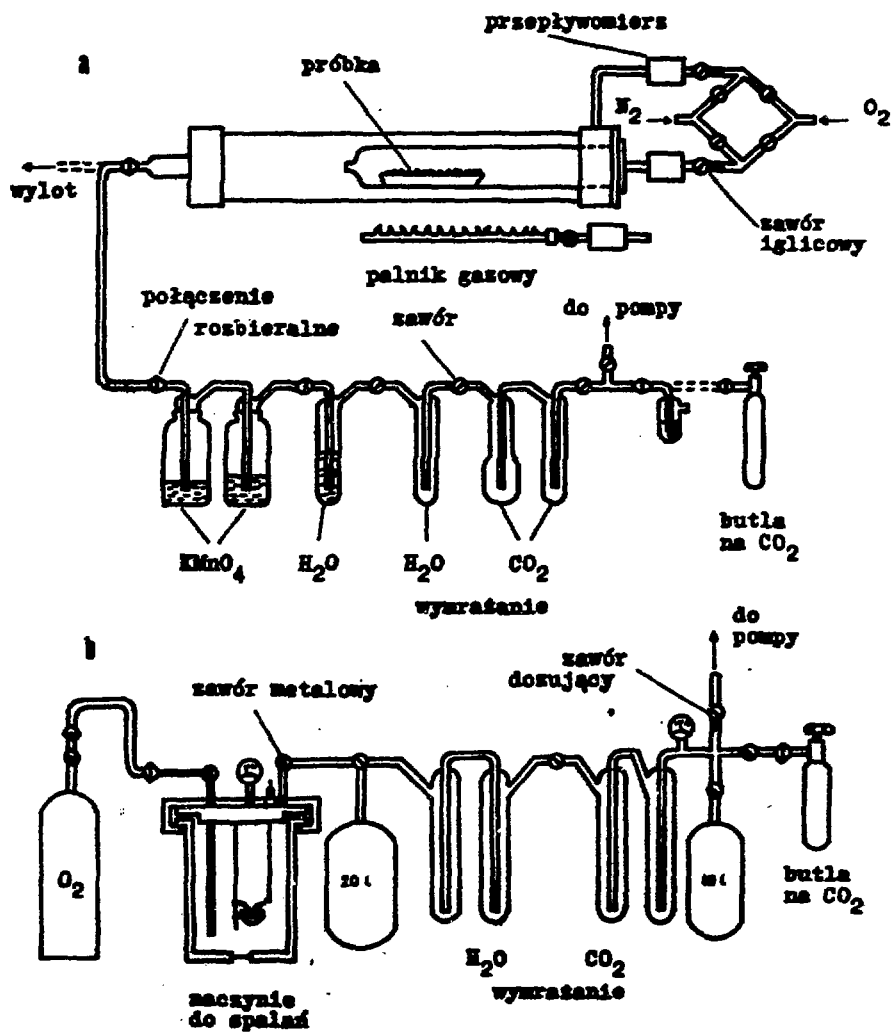
- [1] - J. Klein, J.C. Lerman, P.E. Damon, E.K. Ralph: "Calibration of Radiocarbon Dates", Radiocarbon, vol. 24, no. 2, 1982, str. 103 - 150.
- [2] - J. Grabczak, T. Kuc, K. Róžański, M. Chmiel: "Liquid scintillation counting for C-14 dating", Freiburger Forschungshefte, C 388, Geowissenschaften Mineralogie-Geochemie, 1983, str. 169 - 178.
- [3] - T. Florkowski, J. Grabczak, T. Kuc, K. Róžański: "Determination of Radiocarbon in Water by Gas or Liquid Scintillation Counting", Nukleonika, vol. 20, no. 11-12/75, 1975, str. 1053-1066.
- [4] - T. Florkowski, T. Kuc: "Carbon Isotopes and Sulphur Content as Indicators of Atmospheric Pollution from Burning Fossil Fuels", Environment International, vol. 2, 1979, str. 431-435.
- [5] - J. Grabczak, T. Kuc, K. Pudo: "Concentration and ¹³C Variation of Atmospheric Carbon Dioxide Near Car Traffic Routes", Nukleonika, vol. 25, no. 5/80, 1980, str. 667-676.
- [6] - T. Kuc: "Carbon Isotopes In Atmospheric CO₂ of Krakow Region: Two Years Record", The 12Th International Radiocarbon Conference, Trondheim, June 24 - 28, Norway, przeznaczone do opublikowania w materiałach konferencji, Radiocarbon, 1986.
- [7] - W. Mook, M. Koopmans, A. Carter, C. Keeling: "Seasonal, Latitudinal, and Secular Variation in the Abundance and Isotope Ratios of Atmospheric Carbon Dioxide 1. Results From Land Stations", J. Geophys. Res., vol. 88, no. C15, 1983, str. 10915-10933.
- [8] - R. Nydal, K. Lovseth: "Tracing Bomb ¹⁴C in the Atmosphere 1962 - 1980", J. Geophys. Res., vol. 88, no. C6, 1983, str. 3621 - 3642.
- [9] - T. Kuc, K. Róžański: "A Small Volume Teflon-Copper Vial for ¹⁴C Low Level Liquid Scintillation Counting", Int. J. Appl. Rad. and Isotopes, vol. 20, 1979, str. 452 - 454.
- [10] - Praca magisterska: M. Wojciechowski: "Problemy metodyki gazowego pomiaru naturalnej promieniotwórczości węgla ¹⁴C", Wydział Elektrotechniki, Automatyki i Elektroniki AGH, 1984.

Tabela 1. Pomiary izotopów węgla na obszarze EJ Żarnowiec i Beskidu Wyspowego

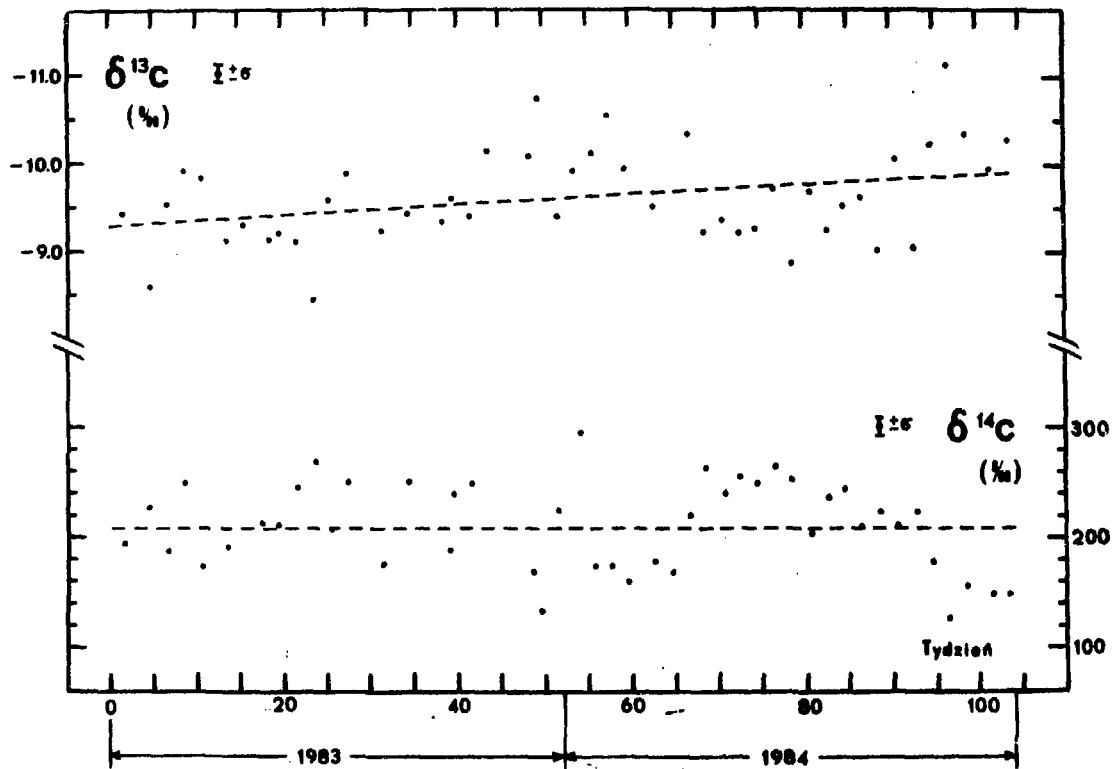
| Próbka /data/ | Opis | Izotopy trwałe | | | | ¹⁴ C pmc |
|------------------------|---|-----------------------|-------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------------|
| | | Woda + | | Dwutlenek węgla ! | | |
| | | $\delta^{18}O$ /‰/ | δD /‰/ | $\delta^{18}O$ /‰/ | $\delta^{13}C$ /‰/ | |
| Z1 - PNW /07.1984/ | Woda, kanał odpływowy, 50 m na płn od jeziora | -7.7 | -57. | -11.0 | -5.0 | - |
| Z2 - PDW /07.1984/ | Woda, powierzchnia jeziora, płd część, w pobliżu EJ | -8.2 | -58. | - 9.7 | -6.3 | 83.9 ±0.8 |
| Z1 - PNL /07.1984/ | CORYLUS AVELLANA L., 100 m na płn od kanału wypływowego | - | - | - | -28.4 | 121.8 ±1.1 |
| Z1 - PNK /07.1984/ | CHENOPODIUM ALBUM L., wokół kanału wypływowego | - | - | - | -28.1 | 121.3 ±1.1 |
| Z2 - PDL /07.1984/ | CORYLUS AVELLANA L., 100 m na płd od EJ | - | - | - | -27.8 | 119.6 ±1.1 |
| Z2 - PDK /0.7.1984/ | CHENOPODIUM ALBUM L., płd część jeziora, na brzegu | - | - | - | -27.8 | 121.3 ±1.1 |
| Bw - 33 /09.1983/ | FAGUS SILVATICA L., Beskid Wys- powy, Węglówka - Kobielnik | - | - | - | -28.9 | 121.1 ±1.0 |

+ / względem SMOW

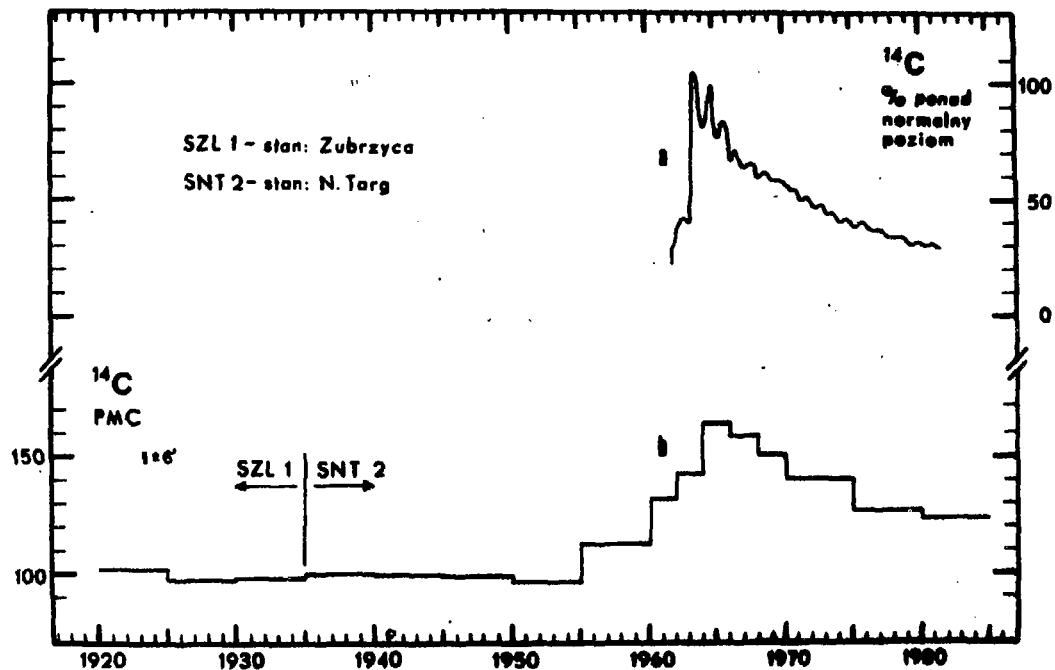
! / względem PDB



Rys. 1. Linie do spalenia próbek organicznych wraz ze stopniem wstępnego oczyszczania:
 a - w systemie przepływowym,
 b - w ciśnieniowym naczyniu



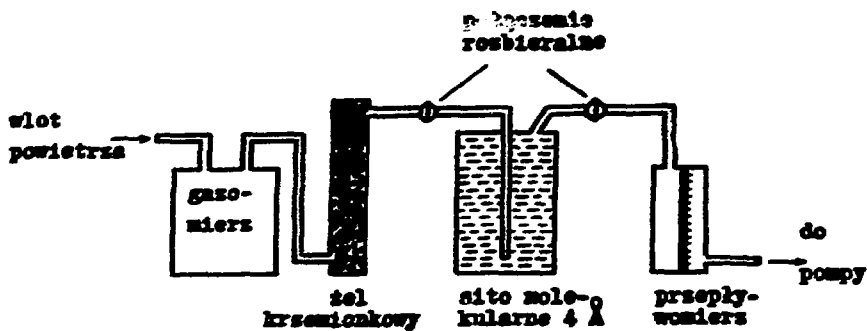
Rys. 2. Przebieg zmian ^{14}C i ^{13}C w atmosferycznym CO_2 dla aglomeracji Krakowa



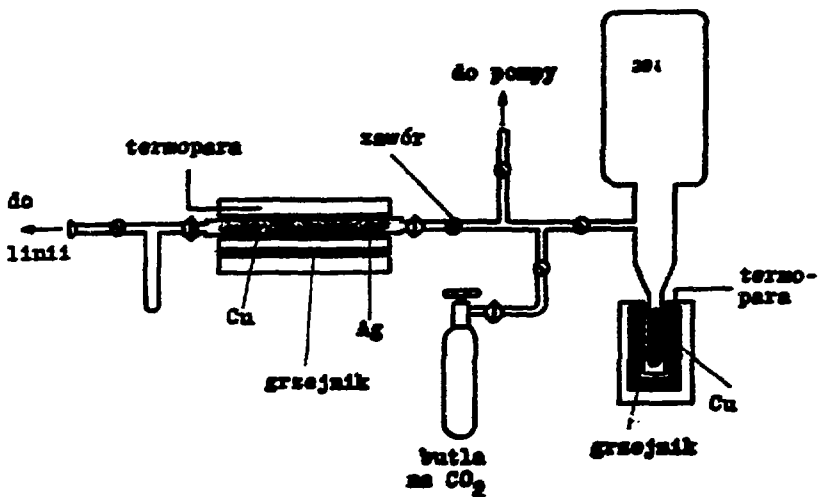
Rys. 3. Zmiany atmosferycznego ^{14}C na półkuli północnej:

a - pomiar CO_2 atmosferycznego, według [8] ,

b - pomiar ^{14}C w rocznych przyrostach drzew rejonu N.Targ - Zubrzyca



Rys. 4. Próbnik do pobierania CO_2 atmosferycznego



Rys. 5. Linia próżniowo-kriogeniczna dokładnego oczyszczenia CO_2

STANOWISKA POMIAROWE Z LICZNIKAMI PROPORCJONALNYMI W LABORATORIUM ^{14}C W GLIWICACH

A. Pasdur, M.F. Pasdur, A. Walasus

Instytut Fizyki Politechniki Śląskiej, ul. Krzywoustego 2,
44-100 Gliwice

1. WSTĘP

W Laboratorium ^{14}C w Gliwicach, od początku lat siedemdziesiątych, wykonywane są oznaczenia wieku metodą radiowęglową, obecnie w liczbie ok. 250 pomiarów rocznie. Pomiarów dokonuje się na potrzeby archeologii, geochronologii czwartorzędu oraz geochemii. Naturalne, występujące w przyrodzie koncentracje radiowęglu mierzone są za pomocą gazowych liczników proporcjonalnych wypełnionych dwutlenkiem węgla. Aktualnie Laboratorium dysponuje czterema stanowiskami pomiarowymi, w skład których wchodzi liczniki proporcjonalne o różnych parametrach /objętość, tło, zasięg datowania/, co umożliwia osiągnięcie żądanej precyzji oznaczania wieku próbek różnych wielkości i o różnym wieku. Najmniejsza ilość węgla w próbce, w której naturalną koncentrację izotopu ^{14}C daje się wyznaczyć z zadowalającą dokładnością, wynosi ok. 0,3 g.

2. Otrzymywanie CO_2 do pomiaru koncentracji ^{14}C

Stosowana metoda uzyskiwania wystarczająco czystego CO_2 do wypełnień liczników jest stosunkowo czasochłonna [1,2]. Poszczególne etapy tej metody obejmują:

- preparatykę wstępną próbek, zależną od rodzaju próbki,
- zwęglanie próbek w atmosferze gazu obojętnego /azotu/,
- spalanie w temperaturze ok. 1000°C w atmosferze tlenu,

- oczyszczanie w układzie próżniowym, zawierającym piece z Ag i Cu oraz pałeczki do oczyszczania CO₂ chłodzone mieszaniną alkoholu i suchego lodu.

3. Liczniki proporcjonalne

Podstawowe parametry liczników proporcjonalnych Gliwickiego Laboratorium przedstawione są w tabeli:

| Nr | B | S ₀ | $\frac{S_0}{\sqrt{B}}$ | $\frac{G_s}{S}$ | L | P | ϕ | l | $\frac{B}{S_k}$ | A _N | B _N | V _e | mat. |
|----|-----|----------------|------------------------|-----------------|-----|-----|--------|----|----------------------|----------------|----------------|----------------|------|
| | cpm | cpm | cpm | % | cpm | MPa | cm | cm | cpm cm ⁻² | cpm | cpm | % | |
| 1 | 7,0 | 36 | 13 | 0,4 | 210 | 0,2 | 9 | 32 | 7,8 | 16,2 | 5,7 | 82 | Fe |
| 2 | 6,0 | 52 | 21 | 0,3 | 300 | 0,2 | 10 | 50 | 3,9 | 23,6 | 4,9 | 92 | Cu |
| 3 | 1,9 | 10 | 7 | 0,7 | 165 | 0,1 | 8 | 30 | 2,5 | 10,0 | 1,9 | 99 | Cu |
| 4 | 2,4 | 12 | 13 | 0,6 | 100 | 0,4 | 4 | 50 | 4,2 | 3,2 | 2,0 | 95 | Cu |

Znaczenie symboli jest następujące: B - szybkość zliczeń impulsów tła; S₀ - szybkość zliczeń od standardu aktywności współczesnej; S₀/√B - tzw. factor of merit, wielkość bezpośrednio związana z maksymalnym możliwym do wydatowania wiekiem próbki; G_s/S - względna dokładność pomiaru koncentracji ¹⁴C w próbce współczesnej w standardowym dwudobowym pomiarze; L - szybkość zliczeń impulsów od mionów promieniowania kosmicznego; p - ciśnienie gazu wypełniającego licznik; φ i l - rozmiary wewnętrzne licznika; B/S_k - ilość impulsów tła na jednostkę powierzchni katody; A_N - ilość impulsów standardu aktywności, znormalizowana do ciśnienia CO₂ równego 0,1 MPa; B_N - tła znormalizowane do takiego samego ciśnienia /wg empirycznej zależności tła od ciśnienia w tego typu licznikach: 0,2°/100Tr⁻¹ [3] /; V_e - objętość krywna /efektywna/ względem geometrycznej; mat. - materiał katody.

Omnivierne detektory pracują w osłonach antykoincydencyjnych z liczników Geigera-Müllera i w osłonach materiałowych z żelaza o niskiej radioaktywności, starożytnego, selektywnego ołowiu i rtęci /licznik 3/ [4,5]. Grubość osłony materiałowej wynosi ok. 0,2 kg cm⁻². Licznik 4 składa się z trzech identycznych liczników proporcjonalnych umieszczo-

nych w jednej osłonie antykoincydencyjnej i pracujących w antykoincydencji /parametry z tabeli dotyczą pojedynczego licznika/ [6]. Liczniki 2 i 3 pracują w poziomie, a 1 i 4 w pionie. Wszystkie zestawy licznikowe umieszczone są w piwnicy czteropiętrowego budynku, ok. 0,5 m poniżej powierzchni gruntu.

4. Aparatura elektroniczna

Aparatura elektroniczna Gliwickiego Laboratorium ^{14}C jest całkowicie krajowa, w zdecydowanej większości produkcji ZZZJ "Polon". Jej podstawowe elementy to: wzmacniacze z filtrami aktywnymi CAMAC 1101, układy analizy czasowej i amplitudowej /produkcji własnej/, przeliczniki CAMAC 401, procesor autonomiczny CAMAC 131 [7], oraz, przerobione na wyższe napięcia, zasilacze wysokiego napięcia ZWN-42. Ponadto w torze zasilania wysokiego napięcia zastosowano układ stabilizacji wzmocnienia gazowego [8]. Do kasy CAMAC, zawierającej przeliczniki, podłączony jest za pomocą wykonanego w Laboratorium interfejsu mikrokomputer Sinclair ZX 81.

5. Analiza statystyczna zarejestrowanych szybkości zliczeń

Mikrokomputer ZX 81 z pamięcią 64 K mieści stosunkowo obszerny program analizy poprawności pomiaru.

Ilości zliczeń z piętnastu przeliczników czytywane są co 3 minuty do mikrokomputera, gdzie obliczanych jest, dla każdego zestawu licznikowego ok. 20 statystyk i parametrów kontrolnych [9,10], oraz prowadzone jest odrzucanie zaburzonych pomiarów cząstkowych [11,12]. Otrzymane wartości parametrów kontrolnych analizowane są dalej w celu redukcji zawartej w nich informacji do jednobitowej sygnalizacji: poprawny - niepoprawny [9,13]. Końcowy wynik pomiaru to szybkość zliczeń antykoincydencji i jej błąd Poissonowski oraz klasyfikacja poprawności pomiaru.

Literatura

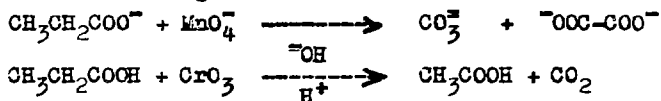
1. A. Pazdur, R. Awiuk, T. Goslar, M.F. Pazdur: Spalenie próbek organicznych i oczyszczanie CO_2 przeznaczonego do pomiarów radiowęgla, Zesz. Nauk. Pol. Śl. seria Mat-Fiz, Geochronometria, w druku.

2. M.F. Pazdur, R. Awiuk, A. Bluszcz, S. Hałas, A. Pazdur, A. Walamus, A. Zastawny: Preliminary results of the study of isotopic fractionation during chemical purification of carbon dioxide for radiocarbon dating, *Radiochem. Radioanal. Letters* **22/2** /1979/ 157-168.
3. W.G. Mook: International comparison of proportional gas counters for ^{14}C activity measurements, *Radiocarbon* **25/2** /1983/ 475-484.
4. W. Mościcki, A. Zastawny: New proportional counter assembly in Gliwice ^{14}C Laboratory, *Proc. Int. Conf. Low-Radioactivity Meas. Appl. 1975 High Tatras, Czechosłowacja*, 91-92.
5. A. Pazdur, E. Kestkiewicz, W. Mościcki, W. Pomykała, A. Zastawny: Pomieszczenia i wyposażenie Laboratorium C-14. Osłony i licznik pomiarowy, *Zesz. Nauk. Pol. Śl.* **23** /1974/ 3-14.
6. A. Pazdur, A. Walamus: Trójlicznikowy zestaw pomiarowy w Laboratorium ^{14}C w Gliwicach, *Zesz. Nauk. Pol. Śl. seria Mat-Fiz, Geochronometria*, w druku.
7. A. Bluszcz, A. Walamus: Zestaw do amplitudowej i czasowej analizy impulsów z zespołów licznikowych służących do pomiaru naturalnych aktywności izotopu węgla ^{14}C , *Mat. Konf. Informatyczne Syst. Pom. o Skupionej i Rozłożonej Inteligencji w Syst. CAMAC, Warszawa 1980*, 53-54.
8. A. Walamus, A. Wybraniec: A simple electronic device for the stabilization of gas amplification in measurements of low radioactivities, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* **228** /1985/ 374-376.
9. A. Walamus: praca doktorska, *Pol. Śl.* 1983.
10. M.F. Pazdur: Counting statistics in low-level radioactivity measurements with fluctuating counting efficiency, *Int. J. Appl. Radiation Isotopes* **27** /1976/ 179-184.
11. A. Walamus: A Monte Carlo study of the effect of the rejection of outliers on the estimated mean value and standard deviation in the case of undisturbed measurements, *Nucl. Instr. Meth.* **158** /1979/ 307-309.
12. A. Walamus: Outliers rejection as a method of long term stability of short term instabilities inspection, *Proc. Int. Conf. Low-Radioactivities'85, Bratysława 1985*, w przygotowaniu.
13. A. Walamus: ^{14}C electronics with the microcomputer, *Proc. 12-th Radiocarbon Conf. Trondheim 1985*, w druku.

Badania Efektów Izotopowych Węgla-14 i Trytu oraz Badania Wymian
 Izotopowych Trytu w Reakcjach Utleniania Znakowanych Propionianów
 Mieczysław Zieliński

Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, Pracownia Izotopowa, UJ
 30-060 Kraków ul. M. Karasia 3

Kwas propionowy P.A., jest, obok kwasu octowego, A.A., jednym z głównych produktów degradacji znakowanych izotopowo, złożonych połączeń biochemicznych, których strukturę, sposób powstawania w komórce oraz rolę, jaką pełnią w przemianach warunkujących istnienie zamkniętych układów biologicznych, próbuje się wyjaśnić. Po wydzieleniu fragmentu zawierającego dwa lub trzy atomy węgla trzeba wyznaczyć procentową zawartość poszczególnych izotopów węgla w pozycjach 1, 2 i 3 w badanej cząsteczce P.A. W latach trzydziestych sądzono, że kolejne atomy węgla w cząsteczce P.A. można ilościowo "odbudować", utleniając propionian nadmanganianem w środowisku zasadowym lub kwas propionowy chromem sześciowartościowym w środowisku kwasu siarkowego:

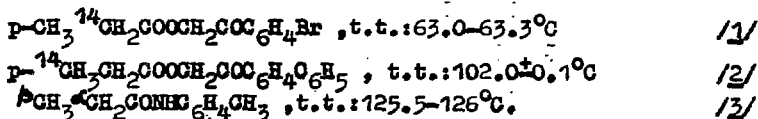


Niestety, dość szczegółowe badania izotopowe mechanizmu utleniania propionianu nadmanganianem [1, 2] wykazały, że węglan pochodzi zarówno od węgla grupy karboksylowej, jak i od węgla grupy metylowej. Aktywności właściwe węglanów i szczawianów powstałych z propionianów znakowanych węglem-14 w pozycji 1 lub 3 zależą od stężenia zasady, przy czym nawet w kilkunasto-normalnym KOH statystycznie tylko w około 80. cząsteczkach P.A. na sto ulega rozzerwaniu wiązanie między węglem alfa i węglem beta [2]. Autor niniejszego referatu wykazał, że również przy całkowitym utlenieniu P.A. do A.A. i CO₂ w środowisku kwaśnym liczba milimoli kwasu octowego, powstałego w reakcji P.A. z chromem sześciowartościowym, jest mniejsza od liczby milimoli wyjściowego kwasu propionowego, gdyż około 20% cząsteczek P.A. ulega całkowitemu utlenieniu do dwutlenku węgla, nawet jeśli reakcję prowadzić w środowisku kwasu orto-fosforowego w temperaturze pokojowej [3]. Z punktu widzenia zastosowań radioanalitycznych obie reakcje utleniania mają istotne wady i nie nadają się do dokładniejszych oznaczeń wskaźnikowych z ¹⁴C. Układy te są jednak interesujące z punktu widzenia badań podstawowych z cząsteczkami znakowanymi izotopowo. Trudności natury metodycznej spowodowały, że badania kinetycznych ze znakowanymi cząsteczkami kwasu propionowego w środowisku odczynnym nie prowadzono lub wyniki nie przekazywano do druku, ograniczając się do uwag ogólnych, niejednoznacznych. Nie podjęwano

tym bardziej badań izotopowych dotyczących "aktu elementarnego" reakcji utleniania propionianu nadmanganianem w środowisku alkalicznym. Nie zachęcał specjalistów z zakresu efektów izotopowych do zajęcia się tym problemem złożony, wielokierunkowy schemat degradacji utleniającej kwasu propionowego nadmanganianem alkalicznym, zaproponowany w latach czterdziestych [17].

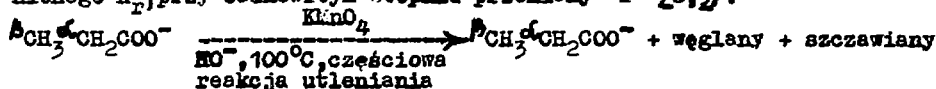
1. Kinetyczny efekt izotopowy ^{14}C

Współczesne metody scyntylatorów ciekłych pozwalają wyznaczyć bardzo dokładnie aktywność właściwą tych złożonych krystalicznych cząsteczek organicznych, które rozpuszczają się dobrze w toluenie lub dioksie, są bezbarwne i nie wygaszają scyntytacji. Ciekłe alifatyczne kwasy karboksylowe nie spełniają wszystkich wymagań stawianych przy badaniach efektów izotopowych węgla-14 metodą scyntylatorów ciekłych. Aby np. względnie dokładnie wyznaczyć aktywność właściwą kwasu mrówkowego, $\text{H}[^{14}\text{C}]\text{OOH}$, trzeba otrzymać jego pochodną krystaliczną, t.j. ester p-bromofenacylowy [4]. Jednakże w czasie syntezy pochodnej kwasu mrówkowego bromek p-bromofenacylowy ulega częściowej hydrolizie. Trzeba stosować rozdział chromatograficzny i rekrytalizować ester aż do osiągnięcia stałej aktywności właściwej, co bardzo wydłuża czas pojedynczego pomiaru. Niemniej była to jedyna metoda zalecana przy dokładnych badaniach wskaźnikowych. Zastosowano ją również przy oznaczaniu aktywności właściwej kwasu octowego, wydzielonego przy degradacji utleniającej metodą Kuhn-Roth'a ważnego antybiotyku przeciwrzybiczego o nazwie "Griseofulvin" [5]. Mając na uwadze nieprzyjemne aspekty natury zdrowotnej, jakie pojawiają się przy pracy z bromkiem p-bromofenacylowym, jest to środek szkodliwy, powodujący przy bezpośrednim zetknięciu z naskórkiem wypryski uczuleniowe na rękach, przeprowadziłem w organicznym laboratorium izotopowym prof. A. Fry w Uniwersytecie stanu Arkansas oprócz syntezy połączenia [1] syntezę innych pochodnych krystalicznych kwasu propionowego [6, 7] przydatnych przy pomiarach aktywności propionianów. Krystaliczny ester p-fenyllofenacylowy kwasu propionowego [2] o punkcie topnienia $102.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$, wyższym od temperatury topnienia estru p-bromofenacylowego, można łatwiej wyizolować z roztworu i otrzymać w czystej postaci. Najbardziej przydatny przy dokładnych pomiarach aktywności propionianów okazał się p-toluid kwasu propionowego.



Surowy stały produkt [3], praktycznie bezbarwny, można pozbawić wszystkich polarnych i niepolarnych zanieczyszczeń w czasie kolejnych dwu rekrytalizacji z roztworu wodno-metanolowego lub wodno-etanolowego oraz dwu re-

krystalizacji/wytrąceń/ z roztworu CH_2Cl_2 /pentan i wysuszeniu bezbarwnych krystalów/3/pod próżnią. Kinetyczny efekt izotopowy ^{14}C można wyznaczyć metodą scyntylatorów ciekłych/E.S.R./, mierząc aktywność właściwą R_0 propionianu wyjściowego oraz aktywność właściwą propionianu nieutlenionego R_P , przy całkowitym stopniu przemiany "r" [8,9]:



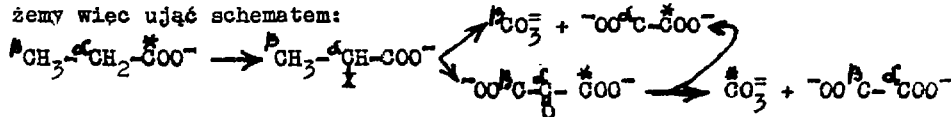
$$k_{12}/^d k_{14} \text{ lub } (k_{12}/^B k_{14}) = \ln \left[\frac{(1-r)(R_0+1)}{(R_P+1)} \right] / \ln \left[\frac{R_P(1-r)(R_0+1)}{R_0(R_P+1)} \right]$$

Praktycznie stopień przereagowania "r" kontrolowano stosując określoną ilość KMnO_4 . Nieprzereagowany kwas propionowy wydzielano z mieszaniny poreakcyjnej metodą destylacji z parą wodną. Po dokonaniu miareczkowania otrzymaną sól sodową P.A. przeprowadzano do postaci p-toluidu i mierzono jej aktywność, korzystając z urządzenia Beckmana, typ DPM-100. Stosowano "koktail" na bazie diokseny, zawierający w 1 litrze diokseny 6 g 2,5-dwufenylooksaolu, 0,2 g 1,4-bis[2-(4-metylo-5-fenylooksaocilo)] benzenu oraz 100 g naftalenu czystości spektroskopowej. Pomiar R_0 kwasu propionowego, wykonane po przeprowadzeniu P.A. do postaci estrów p-bromo- i p-fenylofenacylowych, dały taki sam wynik, w granicach błędu $\pm 0,2\%$.

W czasie syntezy pochodnej p-toluidowej P.A. ulegają zmianie wiązania chemiczne przy węglu grupy karboksylowej, co ogranicza zakres stosowalności metody scyntylatorów ciekłych badania efektów izotopowych ^{14}C .

Określono więc tylko, dozwolone metodycznie:

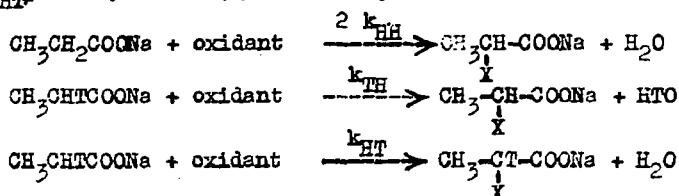
kinetyczny efekt izotopowy ^{14}C przy węglu alfa $(k_{12}/^d k_{14}) = 1,046 \pm 0,003$ oraz K.E.I. ^{14}C przy węglu beta $(k_{12}/^B k_{14}) = 1,006 \pm 0,003$ w zakresie 0,22-14,3 M NaOH w $100,5^\circ\text{C}$. Ten wynik pomiarów oznacza, że w etapie kontrolującym szybkość utleniania propionianu nadmanganianem następuje wyraźne osłabienie wiązań przy węglu alfa oraz praktycznie nie ma zmian, lub są b.male, przy węglu beta. Z wcześniejszych obliczeń modelowych efektu ^{14}C wynika, że stopień przeniesienia wodoru, /x/ od wiązania $\alpha\text{-H}$ powinien być większy od 0,5, lecz nie przekraczać wartości $x=0,75$ lub $x=0,65$, przy malej krzywiznie wału potencjału [10]. Przebieg utleniania propionianu możemy więc ująć schematem:



"X" oznacza centrum wolnorodnikowe, pochodną tlenową lub karbanion. Produkty przejściowe są utleniane w tych samych warunkach fizykochemicznych o wiele szybciej niż sam niepodstawiony propionien.

2. Kinetyczny efekt izotopowy trytu w utlenianiu propionianu, znakowanego trytem w pozycji alfa, nadmanganianem i benzoniem w roztworach wodnych NaOH.

Uzyskana liczbowo wartość kinetycznego efektu izotopowego ^{14}C w reakcji utleniania $\text{CH}_3[^{14}\text{C}]\text{H}_2\text{COO}^-$ nadmanganianem, w temp. $100,5^\circ\text{C}$, w ca 3 M NaOH — sugerowała możliwość istnienia znacznego kinetycznego efektu izotopowego trytu. Badania takie należało wykonać przed podaniem pełnej interpretacji teoretycznej zmierzonych efektów ^{14}C . W tym celu przeprowadziliśmy w pierwszej kolejności syntezę propionianu, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{T})\text{COO}^-$, znakowanego pojedynczo trytem w pozycji alfa, wyznaczyłem parametry kinetyczne charakteryzujące wymianę trytu między trytowanym propionianem a wodą w roztworach wodnych KOH i NaOH przy różnych stężeniach zasady, w dużym zakresie temperatur [11], oraz zmierzyłem stosunek $(k/^*k)$ stałych szybkości reakcji utleniania cząsteczek P.A. zawierających wodór o naturalnym składzie izotopowym $k=2k_{\text{HH}}$ i cząsteczek P.A. znakowanych pojedynczo trytem $k^*=(k_{\text{HH}} + k_{\text{HT}})$ metodą konkurujących reakcji izotopowych:



Mierząc aktywność wody trytowej otrzymanej przy różnych stopniach przereagowania "f" propionianu trytowanego, wyznaczamy od razu stosunek $\eta = (k/^*k)$ bez potrzeby wydzielenia z mieszaniny poreakcyjnej nieprzereagowanego propionianu trytowanego oraz syntezy jednej z jego pochodnych krystalicznych, której aktywność można określić dokładnie metodą scyntylatorów ciekłych. Stosowany zazwyczaj w takich warunkach doświadczalnych wzór /2a/, słuszny przy śladowej zawartości substratu znakowanego w reagującej mieszaninie cząsteczek izotopowych, gdy produkt nie jest rozcieńczony izotopowo przez środowisko reakcji:

$$\eta = (k/^*k) = \ln(1-f) / \ln(1-f \cdot A_t/A_{\infty}) \quad /2a/$$

upraszcza się do postaci:

$$\eta = (k/^*k) = \ln(1-f) / \ln(1- A_t^0/A_{\infty}^0) \quad /2b/$$

We wzorze /2a/ "f" oznacza stopień przereagowania propionianu, A_t i A_{∞} — aktywności właściwe produktu reakcji zebranego przy stopniu przereagowania $f=f$ oraz $f=1$, gdy produkt reakcji nie jest rozcieńczony izotopowo.

We wzorze /2b/ A_t^0 oznacza aktywność właściwą wody trytowej (powstałej z utlenienia części "f" cząsteczek propionianu) rozcieńczonej wodą, t.j. labilnymi wodorami ze środowiska reakcji o naturalnym składzie izotopowym, A_{∞}^0 — jest aktywnością wody trytowej, powstałej z całkowitego utlenie-

and:

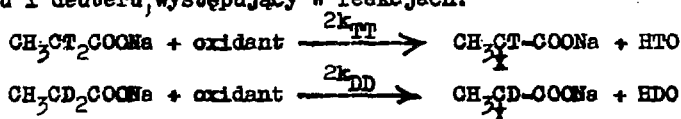
Tritium isotope effect in the oxidation of the propionate, $\text{CH}_3\text{CH}_2[\text{T}]\text{COO}^-$, singly labelled with tritium at C-2 position, with alkaline permanganate and alkaline manganate in water solutions of sodium hydroxide.

| Temp. °C | Conc. of NaOH in M | Degree of oxidation "f" | A_f/A_{∞} | $\eta = (k/k^*)$ |
|-----------------------------------|--------------------|-------------------------|------------------|-------------------|
| oxidant: KMnO_4 | | | | |
| 101,6 | 3,0 | 0,4949 | 0,2978 | 1,932 |
| 93,0 | 3,0 | 0,2409 | 0,1255 | 2,091 |
| 93,0 | 3,0 | 0,5225 | 0,3072 | 2,014 |
| 93,0 | 0,70 | 0,7739 | 0,3961 | <u>2,024</u> |
| | | | | $2,000 \pm 0,011$ |
| 53,0 | 3,0 | 0,4829 | 0,2594 | 2,196 |
| 53,0 | 3,0 | 0,2326 | 0,1099 | 2,275 |
| 53,0 | 12,0 | 0,5011 | 0,2623 | <u>2,286</u> |
| | | | | $2,252 \pm 0,040$ |
| 27,5 | 0,70 | 0,2938 | 0,1456 | 2,211 |
| oxidant: K_2MnO_4 | | | | |
| 93,0 | 12,0 | 0,4976 | 0,2948 | 1,571 |
| 93,0 | 3,0 | 0,2574 | 0,1342 | 2,065 |
| 93,0 | 3,0 | 0,5000 | 0,2918 | <u>2,009</u> |
| | | | | $2,037 \pm 0,040$ |
| 93,0 | 1,396 | 0,2525 | 0,1301 | 2,088 |
| 93,0 | 1,396 | 0,5131 | 0,2966 | 2,043 |
| 93,0 | 1,396 | 0,7364 | 0,4814 | <u>2,031</u> |
| | | | | $2,055 \pm 0,030$ |
| 53,0 | 3,0 | 0,2582 | 0,1297 | 2,150 |
| 53,0 | 3,0 | 0,5238 | 0,2839 | 2,222 |
| 53,0 | 3,0 | 0,5016 | 0,2786 | <u>2,132</u> |
| | | | | $2,166 \pm 0,043$ |
| 27,0 | 0,70 | 0,2365 | 0,1094 | 2,329 |

nia wszystkich cząsteczek kwasu propionowego, rozcieńczonej taką samą ilością wody/labilnymi wodorami/ze środowiska reakcji, jak przy pomiarze $A\beta$. Wyniki oznaczeń stosunku $\eta = (k/^k)$, zawarte w tabelicy Nr I, wskazują, że utlenianie propionianu trytowanego przy węglu alfa nadmanganianem i manganianem zachodzi z dużym kinetycznym efektem izotopowym. Uzyskane wartości $\eta > 2.0$ sugerują ponadto istnienie wtórnego efektu izotopowego trytu. Z relacji $\eta = (k/^k) = 2k_{HH}/(k_{HH} + k_{HT})$ wynika, że liczbową wartość kinetycznego efektu izotopowego trytu, obliczona z zależności /3/

$$k_{HH}/k_{TH} = \eta / (2 - \eta) \quad /3/$$

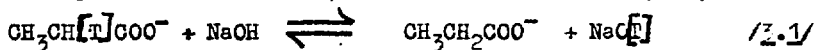
zależy od stosunku $s = k_{HT}/k_{HH}$, tj. od wtórnego efektu izotopowego trytu. Ostatnio zakłada się w badaniach doświadczalnych kinetycznego efektu izotopowego deuteru /12/, że w granicach błędu pomiaru $\pm 10\%$ $s = k_{HD}/k_{HH} = 1$ w temperaturze 298°K. , dokładniejszych pomiarach wcześniejszych /13, 14/ uzyskano dla stosunku $(k_{HH}/k_{HT}) = s^{-1}$ średnią wartość 1.097 ± 0.060 w temperaturze $25 \pm 1^\circ\text{C}$. Wtórny efekt izotopowy deuteru i trytu jest zależny od temperatury. Wyznaczyć go można, jeśli określi ponadto pierwotny efekt trytu i deuteru, występujący w reakcjach:



Przeliczając zmierzony w temperaturze 93°K stosunek $\eta = (k/^k) = 2,042$, wyznaczony w reakcji pojedynczo znakowanego trytem propionianu z nadmanganianem i manganianem w 3 M NaOH na kinetyczny efekt izotopowy trytu, przyjmując kolejno dla parametru s^{-1} wartości 1,1 oraz 1,2, otrzymujemy odpowiednio $(k_{HH}/k_{TH}) = 14,2$ oraz 6,8. Brak danych dotyczących wtórnego efektu izotopowego trytu uniemożliwia dokładne wyliczenie pierwotnego efektu izotopowego trytu w badanej reakcji utleniania i jego zależności temperaturowej. Niemniej, mimo dużego błędu, jakim obarczone są tego rodzaju przeliczenia, wartości stosunku podane w kolumnie szóstej tabelicy I potwierdzają z wystarczającą pewnością wniosek, jaki nasuwa się przy interpretacji kinetycznego efektu ^{14}C , że w stanie przejściowym wiązanie węgiel-wodór w pozycji drugiej propionianu ulega znacznemu osłabieniu /w ramach terminologii modelu "trzech centrów"/lub jest całkowicie zerwane/w przybliżeniu energii punktu zerowego modelu "pojedynczego wiązania"/. Zagadnieniu efektu tunelowego w przenoszeniu atomu wodoru od wiązania $\text{C}_\alpha\text{-H}$ do tlenu utleniającego wymaga dodatkowych badań z kwasem propionowym, zawierającym w pozycji alfa dwa atomy deuteru lub dwa atomy trytu.

3. Wymiana izotopowa trytu między propionianem trytowanym w pozycji alfa a roztworami wodnymi NaOH.

Zarówno interpretacja kinetyczna efektów izotopowych ^{14}C , jak i strona metodyczna badania efektów izotopowych trytu w reakcji utleniania propionianów w środowisku alkalicznym, wiążą się z problemem wymian izotopowych deuteru i trytu między propionianami a roztworami wodnymi zasad alkalicznych. Badania wymian w roztworach wodnych KOH wykazały, że stała szybkości reakcji wymiany zależy nieliniowo od stężenia zasady, wzrastając szczególnie szybko wraz ze stężeniem KOH w zakresie 5-12 M [17]. Należało więc liczyć się z koniecznością uwzględnienia procesu przechodzenia trytu z pozycji alfa propionianu do wody, przy długich czasach reakcji utleniania oraz dużych stężeniach NaOH , na drodze wymiany izotopowej:



Wymiana trytu przy niskich stężeniach zasady zachodzi bardzo powoli w zakresie 25-100°C i można ją zaniedbać przy pomiarach efektów izotopowych trytu. W celu wyznaczenia parametrów kinetycznych, charakteryzujących reakcję izotopową /3.1/ w szerokim zakresie stężeń NaOH, wymianę prowadziłem w zakresie temperatur 80-200°C, początkowo w naczyniach szklanych, zatopionych pod próżnią, później w naczyniach miedzianych, umieszczonych w zatopionych pod próżnią naczyniach szklanych, oraz w zamkniętych naczyniach miedzianych, umieszczonych wewnątrz szczelnych stalowych naczyń reakcyjnych. Stronę metodyczną badań opisałem szczegółowo w pracy [17]. Wyniki uzyskane w roztworach wodnych NaOH zawarte są w tablicy II. Wynika z nich, że katalizowana alkaliem wymiana izotopowa trytu zachodzi z mierzalną szybkością dopiero w zakresie 100-200°C, z uwagi na dość wysoką energię aktywacji, porównywalną z energią aktywacji wymiany między octanami trytowanymi a wodą [15] oraz z powodu niskiego czynnika przedwykładniczego/niesprzyjających warunków sterycznych/. Energia aktywacji wymiany trytu, obliczona z zależności temperaturowej doświadczalnych stałych szybkości reakcji k , odpowiadających procesowi rozerwania wiązania C-T w propionianie trytowanym, wynosi 23 kcal/mol.

$$\ln(k) = 23,1063 - 11,5698(10^3/T) \quad ; \quad \text{correll.} = 0,9999$$

$$(k) = 1,084 \cdot 10^{10} e^{-22983/RT} \quad [\text{min}^{-1}]$$

Stała szybkości reakcji wymiany k wzrasta wraz ze wzrostem siły jonowej. Stałe szybkości wymiany trytu k_0 , zredukowane do zerowej siły jonowej za pomocą wzoru :

$$\log(k_0) = \log(k) - 2k_t z_A z_B \sqrt{I} / (1 + \sqrt{I}) \quad , \quad \text{w którym } k_t = 1,825 \cdot 10^6 / (\epsilon_{tT})^{3/2}$$

ϵ_{tT} jest stałą dielektryczną dla temperatury reakcji, T-temperaturą bezwzględną w °K, "I"-siłą jonową roztworu, zależą nadal nieliniowo od stężenia

Table II

Tritium exchange between alpha tritiated potassium propionate and water solutions of sodium hydroxide in: glass reaction vessels sealed under vacuum /a/; copper reaction vessel located inside glass reaction vessel sealed under vacuum /b/; copper reaction vessel located inside tight stainless steel external vessel /c/.

| /1/ | /2/ | /3/ | /4/ | /5/ | /6/ | /7/ | /8/ | /9/ |
|----------------------|------|--------|--------|--------|--------|---------|---------|--------|
| 80,2 ^{a/} | 360 | 0,4645 | 11,634 | 0,1599 | 4,84 | 4,46 | 9,60 | 1,20 |
| 100,1 | 90 | 0,4458 | 11,634 | 0,2585 | 33,23 | 29,39 | 65,93 | 7,33 |
| 100,1 | 390 | 0,4422 | 5,818 | 0,1712 | 4,82 | 4,23 | 9,57 | 1,27 |
| 129,6 ^{b/} | 660 | 0,4506 | 2,909 | 0,6909 | 18,14 | 16,22 | 36,00 | 4,84 |
| 149,7 | 180 | 0,4506 | 2,909 | 0,7293 | 72,6 | 64,91 | 144,05 | 16,86 |
| 170,4 | 45 | 0,4506 | 2,909 | 0,6768 | 251,0 | 224,42 | 498,05 | 49,60 |
| 170,1 ^{c/} | 30,5 | 0,4506 | 2,909 | 0,5418 | 255,9 | 228,80 | 507,77 | 50,56 |
| 129,5 ^{c/} | 40 | 0,4574 | 11,636 | 0,6461 | 259,7 | 235,66 | 515,2 | 45,80 |
| 129,5 | 40 | 0,4467 | 11,636 | 0,6568 | 267,3 | 236,97 | 530,45 | 47,15 |
| 150,05 ^{c/} | 300 | 0,4479 | 0,698 | 0,2345 | 8,91 | 7,92 | 17,68 | 3,18 |
| 150,05 | 120 | 0,4458 | 1,396 | 0,2380 | 22,66 | 20,04 | 44,95 | 6,65 |
| 150,05 | 120 | 0,4393 | 2,909 | 0,5826 | 72,81 | 63,48 | 144,50 | 16,74 |
| 150,05 | 20 | 0,4372 | 5,818 | 0,4056 | 260,1 | 225,70 | 516,24 | 48,19 |
| 150,05 | 20 | 0,4592 | 11,63 | 0,9432 | 1434,4 | 1306,60 | 2845,38 | 216,01 |

/1/ Temperature, °C. /2/ Tritium exchange time in minutes. /3/-/4/ No of moles of: potassium propionate /3/, sodium hydroxide in dm³ of water solution /4/. /5/ Exchange degree "F", Exchange constant "r·10⁴" in min⁻¹ calculated with the use of Mc Kay relation $\ln(1-F)/k=rt$, where t is time of the tritium exchange /6/. /7/ Tritium exchange rates " $\alpha \cdot R \cdot 10^4$ ", expressed in mole/(dm³min) at ionic strength equal "I", calculated with the relation $r=R[(\alpha a + \beta b)/2ab]$, where "a" is total concentration of labile hydrogens of water and sodium hydroxide corresponding to H₂O, b = [CH₃CH₂COO⁻] is the concentration of propionate used, α and β are isotope effects. /8/ Tritium exchange rate constants " $\alpha k \cdot 10^4$ ", expressed in min⁻¹ at I=I calculated with relation $k=(\alpha R/b)$. /9/ Tritium exchange rate constants " $\alpha k_0 \cdot 10^4$ " extrapolated to zero ionic strength with the use of the equation: $\log(\alpha k_0) = \log(\alpha k) - 2A_t z_A z_B \sqrt{I} / (1 + \sqrt{I})$, where $A_t = 1,825 \cdot 10^6 / (\epsilon_t \cdot T)^{3/2}$, " ϵ_t " is the dielectric constant at given reaction temperature, T is absolute temperature, $I = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2$ mole/dm³ is the ionic strength of the solution, z_A and z_B are charges of reacting CH₃CH₂COO⁻ and HO⁻ ions respectively.

molarnego NaOH. Czynność zależność liniową można interpretować jako przejaw wpływu stopnia solwatacji cząsteczek zasady (NaOH) na jej zdolność do odrywania protonów z pozycji alfa propionianu. Z podobnym zjawiskiem spotykali się również inni badacze zajmujący się wpływem zasad na szybkość reakcji chemicznych w dużych zakresach stężeń KOH, NaOH i LiOH [16, 17, 18]. Aby uzyskać zależności liniowe, wprowadzono tzw. skalę zasadowości H_1 i H_2 dla KOH. Skali zasadowości H_2 dla NaOH i LiOH nie podano [18]. Przeprowadziłem przeto wstępną korelację między doświadczalnymi stałymi szybkości wymiany trytu k_0 , podanymi w kolumnie /8/ tablicy II, oraz ekstrapolowanymi wartościami k_0 a wartościami H_1 "obserwowanymi" w NaOH w temperaturze 25°C [18]. Nachylenie prostej we współrzędnych "log k_0 versus wartości H_1 " dla 0,7-5,8 M zakresu NaOH wynosi 0,96) lecz współczynnik korelacji równa się tylko 0,99, przy czym przejawia się tutaj pewna tendencja do zakrzywienia prostej. Punkt odpowiadający 11,63 M NaOH odchyła się bardzo od wykresu liniowego. Nachylenie prostej we współrzędnych "log k_0 versus wartości H_1 " wynosi 1,02 w zakresie 0,7-1,4 M NaOH, lecz 0,92 w zakresie 0,7-2,9 M NaOH i 0,77 w zakresie 0,7-5,8 M NaOH /correl. 0,994/. Punkt odpowiadający 11,63 M NaOH odchyła się od prostej w większym stopniu niż punkt odpowiadający 5,8 M NaOH. Występujące przy dużych stężeniach NaOH odstępstwa od liniowości między logarytmami stałych szybkości wymiany trytu i zasadowością " H_1 " skłaniają do wysunięcia przypuszczenia o istnieniu w badanym układzie specyficznych oddziaływań, które nie występują w opracowanych wcześniej układach "wskaźnik zasadowości-NaOH", dla których sporządzono skalę zasadowości H_1 . Mogą to być nakładające się na oddziaływania bezpośrednie oddziaływania z grupą karboksylową, które pośrednio zwiększają "kwasowość" wodorów alfa i tym samym szybkość wymiany trytu. Innym typem oddziaływań wpływających na szybkość wymiany trytu mogą być bardziej efektywne oddziaływania bezpośrednie między wodorami w pozycji alfa i dwoma cząsteczkami NaOH/grupami HO^- , zwiększające szybkość wymiany deuteru i trytu. Konkludując powyższe należy podkreślić, że badania wymian izotopowych deuteru i trytu, katalizowanych zasadami alkalicznymi, są nową kinetyczną metodą izotopową, pozwalającą wnikać w oddziaływania między rozpuszczalnikiem i silnymi zasadami, przy dużych stężeniach zasad, metodą poszerzającą możliwości badania oddziaływań stężonych zasad z C-H kwasami sprzężonymi z grupą funkcjonalną, np. karboksylową, która znacznie zwiększa rozpuszczalność niepolarnych węglowodorów w układach silnie polarnych, jonowych.

Odnosniki bibliograficzne.

- [1]. P. Nahinsky, C. N. Rice, S. Ruben, M. D. Kamen, J. Am. Chem. Soc., **64**, 2299/1942/.
- [2]. M. Zieliński, Radiochem. Radioanal. Lett., **47**, 193 /1981/.
- [3]. M. Zieliński, Radiochem. Radioanal. Lett., **56**, 45 /1982/.

- [4] O. Gabriel, Analytical Biochemistry, **10**, 143 /1965/.
- [5] T. J. Simpson and J. S. E. Holker, Phytochemistry, **16**, 229 /1977/.
- [6] M. Zieliński and A. Fry, " ^{14}C kinetic isotope effects in the oxidation of /3- ^{14}C / and /2- ^{14}C / propionates with permanganate in NaOH water solutions", 188th ACS National Meeting, Philadelphia August 1984.
- [7] M. Zieliński and A. Fry, "Search for the C-14 isotope effects in the alkaline permanganate oxidation of carbon-14 labeled sodium propionates", Doroczny Zjazd Naukowy PTCh i SIiTECh w Kielcach, Kielce, 19-22. 09. 1984.
- [8] J. I. Tong, P. E. Yankwich, J. Phys. Chem., **61**, 540 /1957/.
- [9] M. Zieliński, "Efekty Izotopowe w Chemii", P. W. N. Warszawa, 1979, str. 13-38, 102-112.
- [10] N. A. Bergman, W. H. Saunders Jr. and L. Melander, Acta Chem. Scand., **26**, 1130/1972/.
- [11] M. Zieliński, "Tritium exchange between alpha tritiated potassium propionate and water solutions of potassium hydroxide", praca przyjęta do druku w Zeszytach Naukowych UJ w roku 1985.
- [12] S. Fukuzumi, N. Nishizawa and T. Tanaka, J. Org. Chem., **49**, 3571 /1984/.
- [13] A. K. Colter, G. Saito, F. J. Sharom, A. P. Hong, J. Am. Chem. Soc., **98**, 7833 /1976/.
- [14] A. K. Colter, G. Saito, F. J. Sharom, Can. J. Chem., **55**, 2741 /1977/.
- [15] M. Zieliński, J. of Radioanal. Chem., **80**, 237 /1983/.
- [16] G. Yagil and M. Anbar, J. Am. Chem. Soc., **85**, 2376 /1963/.
- [17] M. Anbar, M. Bobtelsky, D. Samuel, B. Silver and G. Yagil, J. Am. Chem. Soc., **85**, 2380/1963/.
- [18] G. Yagil, J. Phys. Chem., **71**, 1045 /1967/.

Praca była częściowo finansowana przez Instytut Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie.

A. Korus
Międzyresortowy Instytut Fizyki
i Techniki Jądrowej
Akademii Górniczo-Hutniczej,
Kraków

J. Lasa
Instytut Fizyki Jądrowej,
Kraków

PORÓWNIANIE IZOTOPOWYCH I NIEIZOTOPOWYCH METOD JONIZACJI GAZÓW W DETEKTORACH CHROMATOGRAFICZNYCH

Wśród instrumentalnych metod analizy chemicznej chromatografia gazowa zajmuje wyjątkową pozycję, ze względu na rozpowszechnienie i możliwości metody. Charakterystyczną cechą analizy prowadzonej metodą chromatografii gazowej jest uzyskanie na wyjściu kolumny chromatograficznej mieszanki dwuskładnikowej, składającej się z gazu nosnego i kolejnych składników analizowanej próbki. Umieszczony na wyjściu kolumny detektor chromatograficzny powinien szybko i dokładnie sygnalizować obecność składnika w gazie nośnym. Wybór określonego zjawiska fizycznego jako podstawy działania detektora, oraz dobranie warunków pracy eksponujących to zjawisko pozwala na konstrukcję detektorów selektywnych. Do tej właśnie grupy należą detektory radiojonizacyjne, w których wykorzystano oddziaływanie promieniowania β z materią.

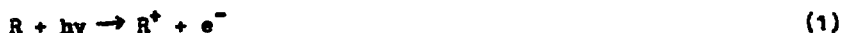
Są one komorami jonizacyjnymi, zawierającymi wewnątrz źródło promieniowania β , którym może być Ni-63 lub H-3. Rozdział próbki na kolumnie chromatograficznej może być prowadzony w temperaturze do 700 K, a \bar{U}_0 wynosi około 1 cm³. Warunki te narzucają niektóre parametry detektora, a tym samym źródła promieniotwórczego. Źródło promieniowania powinno być odporne na temperaturę 700 K i mieć dużą aktywność właściwą, aby w objętości detektora rzędu 0,5 cm³ wygenerowany został duży (ok. 10⁻⁸ A) prąd jonizacyjny. Ponieważ brak źródeł promieniowania spełniających jednocześnie te warunki, trwają poszukiwania innych źródeł (lub metod) promieniotwórczych, wydajnie jonizujących gaz w małych objętościach detektorów chromatograficznych. Jedną z możliwości jest fotojonizacja.

Detektor fotojonizacyjny należy do grupy detektorów selektywnych i nie-destrukcyjnych. Stosowanie go w zestawie chromatograficznym daje znaczące korzyści w porównaniu z innymi detektorami np.: detektorem promieniotwórczo-jonizacyjnym, detektorem argonowym. Możemy do nich zaliczyć:

- dobrą czułość (ok. 0,1 C/g dla C₆H₆),
- szeroki zakres liniowy,

- selektywność,
- możliwość zmiany selektywności,
- prostotę pracy (chromatograf z zastosowanym detektorem fotojonizacyjnym wymaga do zasilania jedynie energii elektrycznej i gazu nośnego).

Zasada działania detektora oparta jest na zjawisku fotojonizacji, które zachodzi zgodnie z równaniem (1)



gdzie: R - związek wymywany z kolumny chromatograficznej,
 $h\nu$ - energia kwantu promieniowania,
 R^+ , e^- - produkty fotojonizacji.

Proces fotojonizacji jest możliwy dla związków o potencjale jonizacji niższym niż energia kwantu promieniowania, tzn. detektor "widzi" wyłącznie związki, dla których spełniony jest warunek:

$$IP < h\nu \quad (\text{selektywność})$$

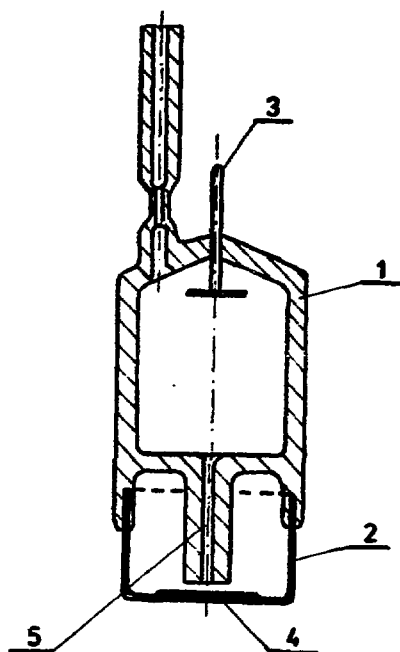
Sygnal detektora opisany jest przez równanie (2)

$$i = I^0 \cdot F \cdot \sigma_1 \cdot N \cdot L \cdot [AB] \quad (2)$$

gdzie: I^0 - natężenie promieniowania,
 F - stała Faradaya,
 L - długość drogi, na której występuje oddziaływanie pomiędzy $h\nu$ i R,
 $[AB]$ - stężenie związku R,
 N - liczba Avogadro,
 σ_1 - przekrój czynny na fotojonizację.

Wymienione korzyści są możliwe do osiągnięcia pod warunkiem, że w detektorze zostanie zastosowane stabilne źródło promieniowania o energii $h\nu$.

Jako źródło promieniowania o energii 10,2 eV zostało wykorzystane ciągle wyładowanie elektryczne w H_2 pod obniżonym ciśnieniem. Wyładowanie ma miejsce w zamkniętej lampie, której konstrukcja jest przedstawiona na rys. 1. Korpus lampy 1 wykonany jest ze szkła. W czasie pracy do elektrod 2 i 3 przyłożone jest napięcie 1,5 kV pod wpływem którego następuje ciągle wyładowanie elektryczne przez kapilarę 5, której celem jest ukierunkowanie wyładowania. Tworzone w czasie wyładowania kwanty promieniowania o energii 10,2 eV są "wyprowadzane" na zewnątrz lampy przez okienko 4 wykonane z LiF. (Granica przepuszczalności dla LiF wynosi 11,9 eV).



Rys. 1. Lampa - źródło promieniowania UV

Detektor jest przepływową komorą jonizacyjną, o objętości około $0,5 \text{ cm}^3$, umieszczoną pod okienkiem (LiF) lampy, do którego doprowadzony jest gaz nośny i związek R wymywany aktualnie z kolumny chromatograficznej.

Przeprowadzone pomiary wskazują na pełną przydatność detektora fotojonizacyjnego do chromatografii gazowej. Jako gaz nośny w przypadku PID, mogą być stosowane wszystkie gazy o potencjale jonizacji wyższym niż $10,2 \text{ eV}$ (np. gazy szlachetne, azot, a nawet powietrze). W pewnych przypadkach detektor może być stosowany zamiast detektora płomieniowo-jonizacyjnego, eliminując stosowanie wodoru podczas pracy.

Podstawowe dane techniczne detektora fotojonizacyjnego przedstawione są w tabeli 1.

Dane techniczno-eksploatacyjne detektora fotojonizacyjnego

| | |
|--------------------------|--|
| Liniiowość | 10^6 |
| czułość | 0,1 C/g. |
| szumy prądu podstawowego | 10^{-13} A |
| prąd podstawowy | 10^{-11} A |
| przepływ gazu nośnego | 20 - 100 cm ³ /min. |
| wykrywalność | 5 pg dla C ₆ H ₆ |
| temp. pracy | do 500 K |
| rodzaj pracy | niedestrukcyjny |
| charakter odpowiedzi | stężeniowy |

Literatura

1. A. Korus, J. Lasa: Aparatura Naukowa i Dydaktyka 2 (1984) 13.
2. P. Verner, J. Chrom: 300 (1984) 249.
3. J.N. Driscoll, J. Chrom: 134 (1977) 48.

Ireneusz Tomza, Irena Pluta
Główny Instytut Górnictwa,
Katowice

METODA OZNACZANIA IZOTOPÓW URANU I RADU W WODACH PODZIEMNYCH TECHNIKĄ CIEKŁYCH SCYNTYLATORÓW

WSTĘP

W warunkach naturalnych w przyrodzie występują trzy izotopy uranu, tj. ^{238}U , ^{235}U , ^{234}U , oraz cztery izotopy radu, tj. ^{226}Ra z rodziny uranu - 238, ^{223}Ra z rodziny uranu - 235 oraz ^{228}Ra i ^{224}Ra z rodziny toru - 232.

Udział izotopu ^{235}U w uranie naturalnym wynosi zaledwie 0,72% i jest stały. Z tego powodu, oznaczając aktywność uranu naturalnego oznacza się tylko dwa jego izotopy: ^{238}U i ^{234}U . Do pominięcia jest również produkt rozpadu uranu - 235, tj. ^{234}Ra .

W wielu przypadkach w przyrodzie stwierdzono naruszenie równowagi promieniotwórczej pomiędzy izotopami uranu oraz radu [1 - 4]. Badania tego zjawiska pozwoliły wyjaśnić wiele problemów geologicznych i hydrogeologicznych.

Celem pracy jest przedstawienie możliwości niezależnego oznaczania izotopów ^{238}U i ^{234}U oraz ^{226}Ra , ^{228}Ra i ^{224}Ra techniką ciekłych scyntylatorów.

TEORETYCZNE PODSTAWY METODY

Oznaczanie izotopów uranu

Izotop ^{238}U , otwierający szereg uranowo - radowy, oraz jeden z jego produktów rozpadu, ^{234}U , rozpadają się, emitując promieniowanie alfa. Aktywności ^{238}U , jak i ^{234}U praktycznie nie ulegają zmianie ze względu na ich bardzo długie okresy połowicznego rozpadu ^{238}U ($T_{1/2} = 4,51 \times 10^9$ lat) ^{234}U ($T_{1/2} = 2,48 \times 10^5$ lat).

Jednakże ^{238}U rozpada się na stosunkowo krótkożyłowe beta promieniotwórcze izotopy: ^{234}Th ($T_{1/2} = 24,1$ dnia) i $^{234\text{m}}\text{Pa}$ ($T_{1/2} = 1,17$ minuty). W rezultacie, z upływem czasu od chwili oddzielenia izotopów uranu od pozostałych izotopów promieniotwórczych, oprócz promieniowania alfa o stałej aktywności, pojawia się zmienne w czasie promieniowanie beta powodowane powstawaniem izotopów ^{234}Th i ^{234}Pa . Aktywność promieniowania beta osiąga maksymalną wartość stałą po 250 dniach, kiedy ustali się stan równowagi promieniotwórczej między ^{238}U a ^{234}Th . Stan równowagi pomiędzy ^{234}Th a

^{234m}Pa ustala się już po kilkunastu minutach. Rozpad ^{234}U na ^{230}Th nie ma wpływu na zmianę aktywności, ze względu na długi okres rozpadu tego izotopu, równy $8,0 \times 10^4$ lat. Analizując aktywność uranu łącznie z powstającymi produktami jego rozpadu, tj. ^{234}Th i ^{234m}Pa , można niezależnie oznaczyć aktywności ^{238}U i ^{234}U .

Aktywność początkowa A_0 uranu jest sumą aktywności izotopów ^{238}U i ^{234}U :

$$A_0 = A_{^{238}\text{U}} + A_{^{234}\text{U}} \quad (1)$$

We wszystkich wzrach pominięto ^{235}U , gdyż jego aktywność nie przekracza 2% aktywności ^{238}U i ^{234}U . Maksymalny błąd oznaczenia aktywności ^{238}U i ^{234}U , spowodowany nie uwzględnieniem obecności ^{235}U , również nie przekracza 2%. Ponieważ oba izotopy emitują cząstki alfa, które w liczniku na ciekłe scyntylatory mierzone są ze 100% wydajnością [5 - 6] można napisać:

$$I_0 = A_{^{238}\text{U}} + A_{^{234}\text{U}} \quad (2)$$

gdzie: I_0 - częstości zliczeń impulsów w chwili $t = 0$.

Aktywność promieniowania beta produktów rozpadu ^{238}U jest zmienna w czasie:

$$A\beta(t) = A_{^{234}\text{Th}}(t) + A_{^{234m}\text{Pa}}(t) \quad (3)$$

Po ustaleniu równowagi promieniotwórczej między ^{234}Th i ^{234m}Pa , uwzględniając prawo rozpadu promieniotwórczego można napisać:

$$A\beta(t) = 2A_{^{238}\text{U}} (1 - e^{-\lambda_2 t}) \quad (4)$$

gdzie: λ_2 - stała rozpadu ^{234}Th .

Częstość zliczeń promieniowania beta będzie:

$$I\beta(t) = 2A_{^{238}\text{U}} (1 - e^{-\lambda_2 t}) \cdot \varepsilon \quad (5)$$

gdzie: ε - wydajność pomiaru cząstek beta.

Całkowita liczba zliczeń w jednostce czasu jest sumą niezmiennej w czasie liczby zliczeń promieniowania alfa I_0 oraz liczby zliczeń promieniowania beta produktów rozpadu ^{238}U :

$$I(t) = A_{^{238}\text{U}} \left[1 + 2\varepsilon (1 - e^{-\lambda_2 t}) \right] + A_{^{234}\text{U}} \quad (6)$$

Znając współczynnik wydajności ϵ oraz wykonując dwukrotnie pomiar częstości zliczeń w różnym czasie po przygotowaniu próbki można na podstawie wzoru (6) niezależnie oznaczyć aktywności izotopów ^{238}U i ^{234}U . Dokładność oznaczenia zależy od czasu, w którym mierzy się częstość zliczeń $I(t)$. Najdokładniejszy wynik uzyska się, przeprowadzając pierwszy pomiar w krótkim czasie po wydzieleniu i oczyszczeniu uranu, kiedy praktycznie nie ma jeszcze produktów rozpadu ^{238}U , oraz drugi pomiar po długim okresie czasu (kilkanaście, kilkadziesiąt dni).

Wyznaczenie współczynnika wydajności ϵ

W celu wyznaczenia współczynnika niezbędna jest wzorcowa próbka uranu o znanym stosunku aktywności $A_{234\text{U}}/A_{238\text{U}} = k$. Znajomość całkowitej aktywności próbki nie jest wymagana. Na podstawie wzorów (2) i (6) można napisać:

$$\epsilon = \frac{I(t) - I_0 (1 + k)}{2 I_0 (1 - e^{-\lambda_2 t})} \quad (7)$$

Z wzoru (7) wynika, że do wyznaczenia współczynnika wydajności ϵ promieniotwórczości beta niezbędna jest znajomość początkowej częstości zliczeń I_0 . Wartość tę można otrzymać, wykonując możliwie szybko pomiar po spreparowaniu próbki wzorcowej, kiedy praktycznie nie ma jeszcze produktów rozpadu ^{238}U , lub dokładniej wykonując systematyczne pomiary częstości zliczeń $I(t)$ w przeciągu kilku dni po przygotowaniu próbki, ekstrapolując wyniki pomiarów do czasu $t = 0$. W celu otrzymania dokładnej wartości pomiar $I(t)$ powinien być przeprowadzony po kilkadziesiąt dniach, tak by różnica $I(t) - I_0$ była jak największa.

W praktyce jako wzorzec autorzy wykorzystali azotan uranylu, w którym metodą spektrometrii alfa oznaczono stosunek $A_{234\text{U}} : A_{238\text{U}}$ który wynosił 1 : 3.

Oznaczanie izotopów radu

Do oznaczenia izotopów radu wykorzystuje się również różnice w narastaniu i zaniku aktywności pochodnych każdego izotopu. Rozwiązując równania Bathemana otrzymujemy:

Dla ^{226}Ra :

$$F_1(t) = \frac{A(t)}{A_0} = 6,000 e^{-\lambda_1 t} - 5,024 e^{-\lambda_2 t} + 0,001 e^{-\lambda_3 t} +$$

$$+ 0,017 e^{-\lambda_4 t} - 0,024 e^{-\lambda_5 t} \quad (8)$$

gdzie: A_{01} - aktywność początkowa czystego ^{226}Ra ,
 $A_1(t)$ - aktywność całkowita wszystkich pochodnych łącznie z ^{226}Ra ,
 $\lambda_1 \dots \lambda_5$ - stałe rozpadu odpowiednio ^{226}Ra , ^{222}Rn , ^{218}Po , ^{214}Pb
 1 ^{214}Bi .

Dla ^{228}Ra :

$$F_2(t) = \frac{A_2(t)}{A_{02}} = 11,500 e^{-\lambda_1 t} - 1,000 e^{-\lambda_2 t} - 10,536 e^{-\lambda_3 t} + \\ + 0,036 e^{-\lambda_4 t} \quad (9)$$

gdzie: A_{02} - aktywność początkowa czystego ^{228}Ra ,
 $A_2(t)$ - aktywność całkowita wszystkich pochodnych jednakże bez udziału ^{228}Ra ,
 $\lambda_1 \dots \lambda_4$ - stałe rozpadu odpowiednio ^{228}Ra , ^{228}Ac , ^{228}Th , ^{224}Ra .

Dla ^{224}Ra :

$$F_3(t) = \frac{A_3(t)}{A_{03}} = 6,444 e^{-\lambda_4 t} - 2,002 e^{-\lambda_5 t} + 0,003 e^{-\lambda_6 t} - \\ - 3,662 e^{-\lambda_7 t} + 0,217 e^{-\lambda_8 t} \quad (10)$$

gdzie: A_{03} - aktywność początkowa czystego ^{224}Ra ,
 $A_3(t)$ - aktywność całkowita wszystkich pochodnych łącznie z ^{224}Ra ,
 $\lambda_4 \dots \lambda_8$ - stałe rozpadu odpowiednio ^{224}Ra , ^{220}Rn , ^{216}Po , ^{212}Po ,
 ^{212}Pb , ^{212}Bi i ^{208}Tl .

We wzorze (9) w funkcji $A_2(t)$ został pominięty udział ^{228}Ra . Spośród wszystkich izotopów radu tylko ^{228}Ra jest beta promieniotwórczy o maksymalnej energii promieniowania 55 keV. Ze względu na to, że scyntylicacje od cząstek beta o tak niskiej energii łatwo ulegają gaszeniu, przy pomiarach ustawiono próg dyskryminacji na takim poziomie, by cząstki te w ogóle nie były zliczane.

Częstość zliczeń mierzona przez licznik od trzech izotopów radu będzie:

$$I(t) = A_{01} \cdot F_1(t) \cdot \varepsilon_1(t) + A_{02} \cdot F_2(t) \cdot \varepsilon_2(t) + A_{03} \cdot \\ \cdot F_3(t) \cdot \varepsilon_3(t) \quad (11)$$

gdzie: $\epsilon_1(t)$, $\epsilon_2(t)$, $\epsilon_3(t)$ - odpowiednio, wydajności pomiaru pochodnych izotopów radu.

Znając te wydajności można na podstawie wzoru (11) oznaczyć niezależnie ^{226}Ra , ^{228}Ra i ^{224}Ra , wykonując pomiary $I(t)$ w trzech dobranych interwałach czasowych po oczyszczeniu próbki od pochodnych oraz rozwiązując układ trzech równań.

Można również niezależnie oznaczyć ^{226}Ra i ^{228}Ra , wykonując pomiar tylko dwukrotnie. W tym celu, po oczyszczeniu próbki od pochodnych, należy odczekać do rozpadu ^{224}Ra ($T_{1/2} = 3,64$ dnia), ponownie oczyścić próbkę od pochodnych, a następnie wykonać dwukrotnie pomiar.

Wyznaczenie wydajności $\epsilon(t)$

Wydajność pomiaru cząstek beta emitowanych przez pochodne izotopów radu jest stała. Z uwagi na to, że stosunek pochodnych alfa promieniotwórczych do pochodnych beta promieniotwórczych zmienia się w czasie, więc również całkowita wydajność pomiaru jest zmienna w czasie. Do wyznaczenia wydajności pochodnych danego izotopu w określonym czasie niezbędne są próbki wzorcowe ^{226}Ra oraz próbka $^{228}\text{Ra} + ^{224}\text{Ra}$ o znanym stosunku tych izotopów. Znajomość aktywności próbek nie jest wymagana.

W celu otrzymania wydajności $\epsilon_1(t)$ radu-226 oczyszczamy próbkę od pochodnych i systematycznie mierzymy $I_1(t)$, którą to wartość dzielimy przez $A_1(t)$

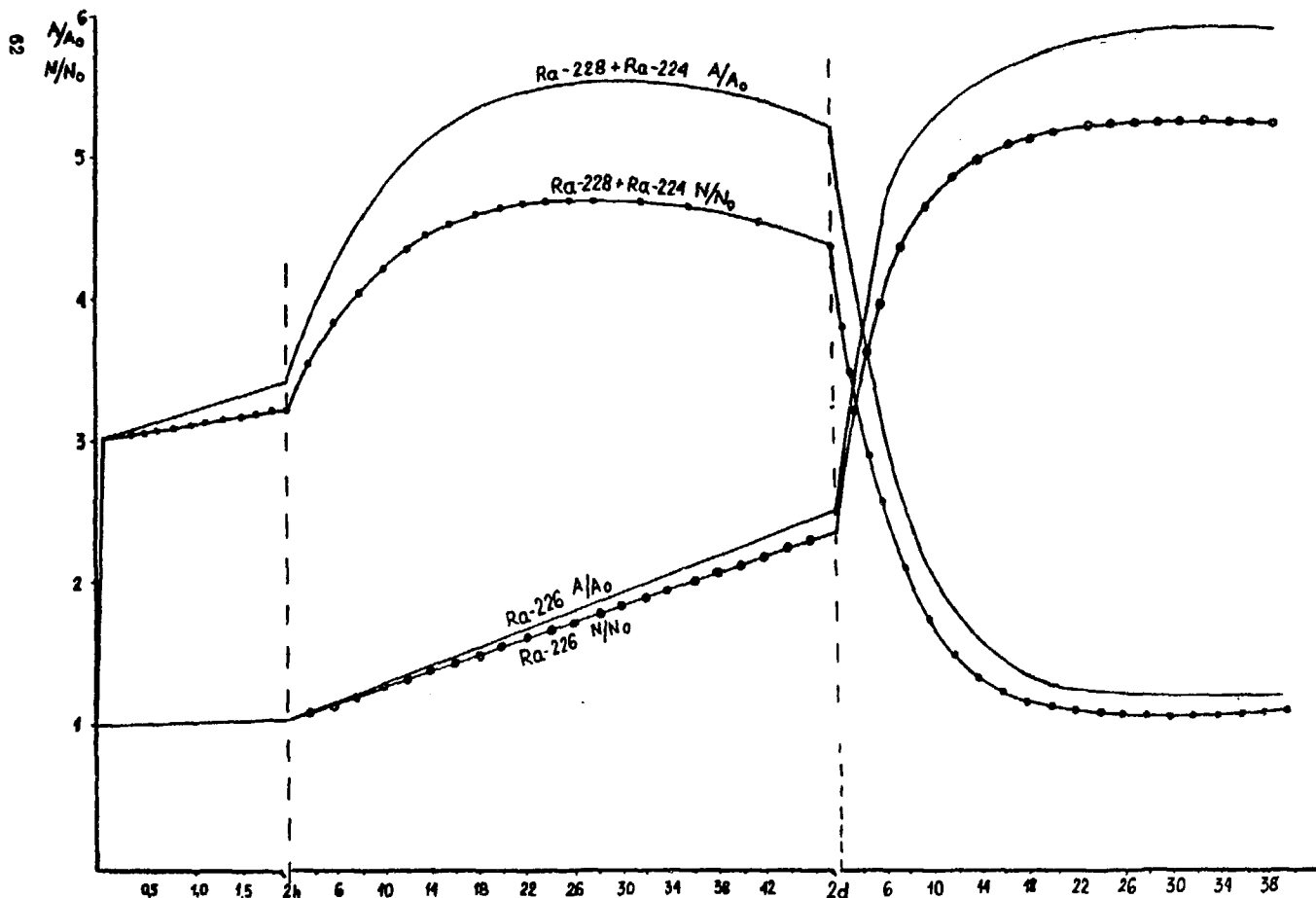
$$\epsilon_1(t) = \frac{I_1(t)}{A_1(t)} \quad (12)$$

Wartość $A_1(t)$ otrzymujemy z funkcji $F_1(t) = \frac{A_1(t)}{A_{01}(t)}$.

Aktywność początkową A_{01} otrzymujemy podobnie jak dla uranu, ekstrapolując wyniki pomiarów do chwili $t = 0$, gdzie $I_0 = A_0$.

W praktyce wykorzystano jako próbkę wzorcową ^{226}Ra w postaci RaCl_2 dostarczaną przez firmę Amersham z Wielkiej Brytanii.

Do wyznaczenia wydajności ϵ_2 i ϵ_3 wykorzystuje się ^{228}Ra , któremu zawsze towarzyszy ^{224}Ra . Po oczyszczeniu tych izotopów od ich pochodnych wykonuje się pomiary $I(t)$. Ekstrapolacja pomiarów wykonanych po czasie większym niż 10 minut do chwili $t = 0$ daje wartość $3 A_0$ radu-224. Dzieje się tak dlatego, ponieważ równowaga promieniotwórcza między ^{224}Ra , ^{220}Rn i ^{216}Po ustala się w ciągu kilku minut, a wszystkie te izotopy są alfa promieniotwórcze a ich promieniowanie mierzone jest ze 100% wydajnością (rys. 1).



Rys. 1. Zmiana w czasie aktywności $A(t) : A_0$ i częstości zliczeń $N(t) : N_0$ w preparatach radu-226 i radu-228 + radu-224. $A_0^{228Ra} = A_0^{224Ra}$

Wydajność pomiaru ϵ_2 i ϵ_3 wszystkich pochodnych izotopów ^{228}Ra i ^{224}Ra określa się w pierwszych dniach po spreparowaniu próbki. Po miesiącu określa się wydajność pomiaru ϵ_2 promieniowania beta ^{228}Ac , ponieważ wszystkie inne pochodne rozpadły się, a promieniowanie beta ^{228}Ra nie jest mierzone (wysoki próg dyskryminacji). Korzystając z tego można niezależnie określić wydajności ϵ_2 i ϵ_3 . W pomiarach praktycznych autorzy jako wzorzec użyli bardzo starego (ponad 35 lat) chlorku toru, z którego wydzielono izotopy radu-228 i radu-224. Izotopy te były już w równowadze promieniotwórczej.

WYDZIELANIE URANU I RADU Z WÓD

Opracowana metoda oznaczania izotopów radu i uranu w wodach polega na chemicznym wydzieleniu z tej samej próby najpierw radu w postaci siarczanu radowego z nośnikiem - siarczanem barowym, a następnie uranu w postaci dwuuranianu amonowego, z wodorotlenkiem żelaza jako nośnikiem. Oba osady oczyszcza się od innych pierwiastków promieniotwórczych, stosując w przypadku siarczanu radowego:

- rozpuszczenie osadu w roztworze wersenianu dwusodowego zalkalizowanego amoniakiem i ponowne strącenie za pomocą kwasu octowego, przy pH równym 4,5. W tych warunkach wytrącają się tylko siarczany baru i radu, podczas, gdy wszystkie inne radioizotopy pozostają w roztworze. Procedurę tę można wielokrotnie powtarzać.

W przypadku osadu dwuuranianu amonowego stosuje się:

- chromatografię jonizową na anionicie Dowex 1 x 8 w roztworze kwasu solnego, uprzednio przeprowadzając uran w postaci anionowych kompleksów chlorków. W tej postaci uran jest zatrzymywany na anionicie, natomiast radioizotopy, jak tor i aktyn, usuwane.

- ekstrakcję uranu do fazy organicznej - TBP lub TIOA w toluenie albo ksylenie.

Po oczyszczeniu osad siarczanu radowo - barowego przenosi się do typowych fiołek pomiarowych, mieszając z ciekłym scyntylatorem żelującym tak, by był zawieszony w całej objętości scyntylatora.

W przypadku uranu ekstrakt ze skompleksowanym przez TBP lub TIOA uranem umieszcza się w fiołkach pomiarowych, dodając luminofory organiczne w postaci stężonego roztworu, zawierającego PPO i dwumetylo-POPOP w toluenie. Pomiar wykonywano licznikiem na ciekłym scyntylatorze Rack-beta II, firmy LKB.

WYKRYWALNOŚĆ I MIERZALNOŚĆ URANU I RADU

Wykrywalność i mierzalność uranu i radu zależna jest od wielu czynników, takich jak: objętość próbek wody, z których wydziela się te pierwiastki, czasu pomiaru, naturalnego tła promieniowania oraz od stosunku izotopów w próbce.

Stosując kryteria opracowane przez Currie [7], przy 100 minutowym pomiarze i biegu własnym licznika wynoszącym około 20 imp/min, otrzymano następujące wartości:

- najmniejszą wykrywalną ilość uranu z poziomem ufności 0,95 1,5 μg ,
- najmniejszą ilość mierzoną, z błędem 10%, przy poziomie ufności 0,95 4,8 μg .

Stosując próbkę wody o objętości 10 dm^3 , przy odzysku uranu wynoszącym 85% otrzymamy:

- najmniejszą wykrywalną ilość uranu z poziomem ufności 0,95 0,18 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$
- najmniejszą ilość mierzoną z błędem 10%, przy poziomie ufności 0,95 0,56 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$

Powyższe wyniki otrzymano dla próbki wzorcowej, w której stosunek izotopów $A_{234}\text{U} : A_{238}\text{U} = 1 : 3$. W przyrodzie spotyka się zazwyczaj wody

wzbogacone w uran-234. W takim przypadku wykrywalność i mierzalność uranu wzrastają.

Przy oznaczaniu radu-226 w tych samych warunkach pomiarowych, lecz przy odzysku radu z próbki wynoszącym 98% otrzymujemy:

- najmniejszą wykrywalną aktywność właściwą, z poziomem ufności 0,95 $7 \times 10^{-4} \text{ Bq}/\text{dm}^3$
- najmniejszą ilość mierzoną, z błędem 10%, przy poziomie ufności 0,95 $1 \times 10^{-3} \text{ Bq}/\text{dm}^3$

Zbliżone wartości otrzymujemy dla ^{224}Ra , natomiast dla ^{228}Ra wykrywalność i mierzalność są o rząd wielkości gorsze.

ZASTOSOWANIE METODY

Opisaną metodę oznaczania izotopów uranu i radu zastosowano do badań wód występujących w kopalniach węgla kamiennego Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. Wody te charakteryzują się bardzo wysoką promieniotwórczością właściwą, powodowaną głównie obecnością radu i jego pochodnych. Stwierdzono, że stosunek aktywności uranu-234 do aktywności uranu-238 waha się w granicach od 1 do 10.

Maksymalna zawartość uranu znaleziona dotychczas wynosiła 3 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Maksymalne stężenie radu-226, stwierdzone w kopalni "Marcel", wynosiło

270 kBq/m³. Stężenie radu-228 jest na ogół o rząd wielkości niższe od stężenia radu-226 w badanej próbce. Wykryto również wody, w których stosunek radu-226 do radu-228 osiągnął wartość 3 : 1.

LITERATURA

1. Cherdynsew W.W., Chalow P.T., Khaidorow, Transation of the third session of the committee for determination of absolute ages of geological formations, Idr.Akad.Nauk.SSSR, (1955).
2. Baranow W.I., Surkow Y.A., Vitenski W.D., Geochemistry No 5 (1958) 591.
3. Dooley J.R., Granger H.C., Rosholt J.N., Econ.Ged. 51 (1966) 1362.
4. Kigoski, Science, 173 (1971) 47.
5. Stoicovici S., Uray I., Nucl. Instr. and Meth., 51 (1967) 25.
6. Horrocks D.L., Nucl. Instr. and Meth. 117 (1974) 589.
7. Currie L.A., Anal. Chem. 40 (1968) 586.

WYZNACZANIE WARTOŚCI OPALOWEJ WĘGLA POPRZECZ POMIAR KONCENTRACJI ^{12}C
PRZY UŻYCIU TECHNIKI KORELACYJNEJ.

Teresa Cywicka-Jakiel

Instytut Fizyki Jądrowej w Krakowie

31 - 342 Kraków, ul. Radzikowskiego 152

Streszczenie

W niniejszym opracowaniu, opartym na pracy Pracowni Jądrowych Metod Poszukiwawczych IFJ [5], przedstawiono metodę oznaczania ^{12}C w węglu poprzez pomiar kwantów γ o energii 4,43 MeV z nieelastycznego rozpraszania neutronów prędkich na jądrach ^{12}C .

Zastosowana w pomiarach technika korelacyjna pozwala wyznaczyć funkcję korelacji Φ , która jest wskaźnikiem współzależności między neutronem ze źródła Pu-Be a kwantem γ o energii 4,43 MeV - skutkiem zadziałania neutronu na jądro ^{12}C . Znajomość funkcji korelacji Φ pozwala wnioskować o ilości jąder ^{12}C wzbudzonych w jednostkowym czasie τ , a stąd o koncentracji ^{12}C . Zaletą techniki korelacyjnej jest niezależenie pomiaru od istniejącego tła, tzw. tła nieskorelowanego. Pomiary Φ wykonano dla 6 próbek o różnej zawartości ^{12}C . Pomiary te stanowią wstępny etap dalszych opracowań, uwzględniających wpływ zmieniającej się wilgotności i gęstości próbek węgla na wartość funkcji korelacji.

1. Wstęp

Duże znaczenie węgla dla gospodarki narodowej skłania do poszukiwań szybkich, precyzyjnych i tanich metod bezpośredniego wyznaczenia najważniejszego parametru tego surowca - wartości opalowej Q . Znane są z literatury formuły empiryczne pozwalające wyznaczyć Q na podstawie znajomości koncentracji głównych pierwiastków węgla takich jak : węgiel, wodór, tlen, azot, siarka.

Według Dulonga [1]

$$Q = 81,37 C + 345 \left(H - \frac{O+N-1}{8} \right) + 22,2 S \quad (\text{kcal}) \quad (1)$$

Grummel, Davies [2] podają :

$$Q = (3,635 H + 235,9) \frac{C}{3} + H - \frac{O-S}{3} \quad (\text{kcal}) \quad (2)$$

W niniejszym opracowaniu założono :

$$Q = a_1 C + a_0 \quad (3)$$

i, zaniebując udział pozostałych pierwiastków węgla, sprawdzono tę zależność dla węgla amerykańskich [3], uwzględniając wśród nich kilka polskich węgla brunatnych.

Sprawdzono również jak dla tych danych przedstawia się związek korelacyjny między wartością opałową Q a zawartością popiołu (% Ash).

Wyniki przedstawiono na rysunkach (1 i 2).

Wysoki współczynnik korelacji liniowej w przypadku równania korelacyjnego (3) $R = 0,9966$ na tle słabej korelacji między Q a zawartością popiołu ($R = -0,25$) przedstawia problem uniwersalnej kalibracji :

$Q = Q(\% \text{ash})$ jako niemożliwy do osiągnięcia, podczas gdy w przypadku $Q = Q(\% C)$ rokowania są bardziej pomyslnie. Porównanie wypada mniej drastycznie, gdy dotyczy węgla z konkretnego zagłębia węglowego czy kopalni, przykładem są tu przedstawione na rysunkach (3 i 4) związki korelacyjne $Q = Q(\% C)$ i $Q = Q(\% \text{Ash})$ dla węgla Bytomskiego Zagłębia Węglowego, ale i tu widać przewagę związku korelacyjnego między Q a C . Rozważania powyższe mają podkreślić większą precyzję oznaczania jakości węgla na podstawie znajomości zawartości ^{12}C niż, jak to ma miejsce do tej pory ze znajomości zawartości popiołu.

2. Technika korelacyjna dla oznaczania ^{12}C w węglu

W.I. Gołdański i M.I. Podgorecki [4] wykazali, że badanie związków korelacyjnych występujących w łańcuchach promieniotwórczych może (niekiedy z lepszym skutkiem niż metody koincydencyjne) dostarczyć informacji o stanach jąder tworzących ten łańcuch, o charakterze ich rozpadu, a także o innych parametrach charakteryzujących jądro.

W przypadku jądra A , rozpadającego się ze stałą rozpadu λ , wystąpienie takiej zależności korelacyjnej powoduje, że średnia wartość iloczynu liczby aktów rozpadu w izolowanych przedziałach czasowych τ jest różna od iloczynu ich średniej wartości :

$$\overline{m_k m_n} \neq \overline{m_k} \overline{m_n} \quad (4)$$

Różnica $\overline{m_k m_n} - \overline{m_k} \overline{m_n} = \sigma_{m_k m_n}$ nosi nazwę funkcji korelacji, występuje ona w wyrażeniu na dyspersję sumy wzajemnie związanych wielkości :

$$D_{m_k + m_n} = \overline{[m_k + m_n - \overline{m_k} - \overline{m_n}]^2} = D_{m_k} + D_{m_n} + 2 \sigma_{m_k m_n} \quad (5)$$

W łańcuchu promieniotwórczym złożonym z 3 jąder : $A \rightarrow B \rightarrow C$ i spełnionym warunku: $1/\lambda \ll \tau$, gdzie λ stała rozpadu jądra B, zaś τ - długość czasowego przedziału próbkowania, funkcja korelacji Φ jest równa średniej liczbie rozpadów jąder A, w ślad za którymi następują genetycznie związane z nimi rozpadły jąder B:

$$\Phi = \overline{m_{kn}} = \overline{m} \quad (6)$$

Przypadek ten może być uogólniony na reakcję, którą badamy :

$^{12}\text{C}(n, n' \gamma)^{12}\text{C}$. Jądro ^{12}C naświetlane neutronami ze źródła (Pu-Be) emituje kwanty γ o energii 4,43 MeV z pierwszego wzbudzonego poziomu energetycznego ^{12}C (rys. 5). Rejestrując kwanty γ 4,43 MeV stowarzyszone z neutronami ze źródła (zdarzenie X) oraz kwanty γ 4,43 MeV z nieelastycznego rozpraszania neutronów na węglu (zdarzenie Y), wyznacza się funkcję korelacji Φ :

$$\Phi = \overline{XY} - \overline{X} \overline{Y} \quad (7)$$

Czas rozdzielający zdarzenia X, Y wynosi od kilku do kilkunastu nanosekund [5], podczas gdy minimalna długość przedziału próbkowania $\tau = 1 \mu\text{s}$. Jest zatem spełniony warunek: $1/\lambda \ll \tau$ i funkcja korelacji

$$\Phi = \epsilon_x \epsilon_y \overline{m} \quad (8)$$

gdzie ϵ_x, ϵ_y są wydajnościami detekcji detektorów X i Y.

Eksperymentalne wyznaczenie funkcji korelacji z zależności (7) pozwala nam wnioskować o średniej liczbie rozpadów (\overline{m}) jąder ^{12}C w czasie próbkowania τ , które są następstwem nieelastycznych rozproszeń neutronów na węglu.

3. Opis eksperymentu.

Eksperyment przeprowadzono w geometrii cylindrycznej. Aluminiowy zbiornik pomiarowy o wymiarach : $\phi = 50$ cm, $h = 50$ cm posiadał wewnątrz zamocowaną centrycznie rurę aluminiową o średnicy wewnętrznej 13 cm, wewnątrz której umieszczone były dwie sondy scyntylicyjne.

Detektory były typu NaI(Tl) o wymiarach:

detektor X : $\phi 40 \times 40$ mm

detektor Y : $\phi 3'' \times 3''$

Obydwa detektory oddzielone były ekranem ołowianym o grubości 18 cm.

Sonda X rejestrowała kwanty γ 4,43 MeV stowarzyszone z neutronami ze źródła Pu-Be o wydajności $1,02 \times 10^6$ n/s, sonda Y zaś kwanty 4,43 MeV z nieelastycznych rozproszeń neutronów na węglu. Próbki węgla o zawartościach ^{12}C od 21 % do 56 % uzyskano mieszając węgiel z popiołem.

W pomiarach zachowywała się stała, tj. σ_{eff} i ich gęstość zmieniła się od 0,67 do 0,82 g/cm³. Granulacja węgla wynosiła około 5 μ m.

Dla każdej próbki wykonano po dwie analizy chemiczne na oznaczenie ¹²C. Typowy układ elektroniczny systemu CAMAC (rys. 6, wzmacniacze liniowe, analizatory jednokanałowe) został wzbogacony o jednokanałowy korelator o zmiennej długości czasowego przedziału próbkowania wykonany w IFJ [6]. Korelator podawał na wyjściu: N - liczbę przedziałów próbkowania, $\sum_{i/1}^N x_i$, $\sum_{i/1}^N y_i$, $\sum_{i/1}^N x_i y_i$ - sumy po N przedziałach próbkowania: ilości impulsów z detektora X i Y oraz iloczynów liczb impulsów detektorów X, Y, odpowiednio. Z tych danych liczono \bar{X} , \bar{Y} , \overline{XY} oraz σ .

4. Wyniki i wnioski końcowe

Dla każdej próbki wykonano po kilka pomiarów σ , biorąc czas próbkowania 1, 5, 10 μ s i zmieniając czas pomiaru od 10000 s do 20000 s, co pozwoliło oszacować względne odchylenie standardowe wyznaczonej funkcji korelacji σ . Wyniki przedstawiono w tabeli II oraz na rysunku (7). Prosta dopasowana do wyników σ/τ daje wysoki współczynnik korelacji $R = 0,98$.

Czas pomiarów może być skrócony, jeśli zastosować źródło o większym wydatku neutronów lub zwiększyć wydajności detekcji detektorów. Planuje się użyć źródło (Am-Be), dostarczające $7,4 \times 10^6$ n/s, oraz zwiększyć wydajność detekcji sondy Y, stosując kryształ NaJ(Tl) $\phi 51 \times 51$ mm, który jest obecnie wykorzystywany w innym eksperymencie. Spodziewamy się, że pozwoli to skrócić czas pomiaru około 15 razy, przy zachowaniu tej samej wielkości odchylenia standardowego σ/τ . Inne ulepszenia techniczne pozwolą zapewne skrócić czas pomiaru do około 300 s. Wszystkie pomiary przeprowadzono na próbkach powietrznie suchych. Nie badano wpływu zmian wilgotności i gęstości próbek na wartość σ/τ .

Literatura.

1. P. Dulong, Fuel 12, (1933) 199.
2. G.W. Himus, Fuel Testing, London 1946.
3. C.D. Hodgeman, R.C. Weast, S.M. Selby. Handbook of Chemistry and Physics, Chemical Rubber Publishing Co, Cleveland (1955) 1773.
4. W.I. Gołdański, M.I. Podgorecki, JSTP 29 (1955) 559.
5. T. Cywicka-Jakiel, J. Bogacz, J.A. Czubek, J.M. Dąbrowski, J. Loskiewicz, J.M. Zazula, Raport IFJ (1982) No 1187/AP i Int. J. Appl. Radiat. Isot. 35 (1984) 7.
6. S. Kolber, Raport IFJ (1984) No 1254/E.

Opisy rysunków.

- Rys. 1. Korelacja pomiędzy wartością opałową węgla a wagową zawartością pierwiastka węgla. (Węgla amerykańskie i polskie węgle brunatne).
- Rys. 2. Korelacja pomiędzy korelacją opałową węgla a zawartością popiołu (węgle amerykańskie).
- Rys. 3. Korelacja pomiędzy wartością opałową węgla Bytomskiego Zagłębia Węglowego a wagową zawartością pierwiastka węgla.
- Rys. 4. Korelacja pomiędzy wartością opałową węgla Bytomskiego Zagłębia Węglowego a wagową zawartością popiołu.
- Rys. 5. Widmo kwantów γ z nieelastycznego rozpraszania neutronów ze źródła Pu-Be 1.02×10^6 n/s na graficie.
- Rys. 6. Układ pomiarowy.
- Rys. 7. Zależność funkcji korelacji Φ/τ od koncentracji pierwiastka ^{12}C w mierzonych próbkach węgla.

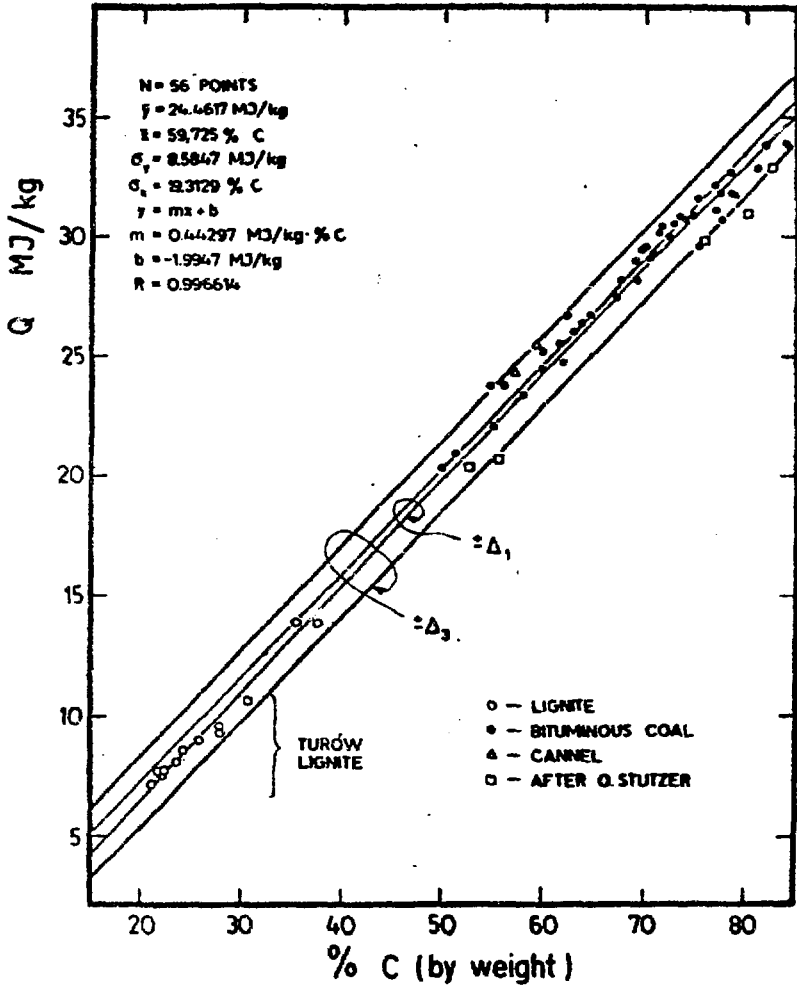


Fig. 1.

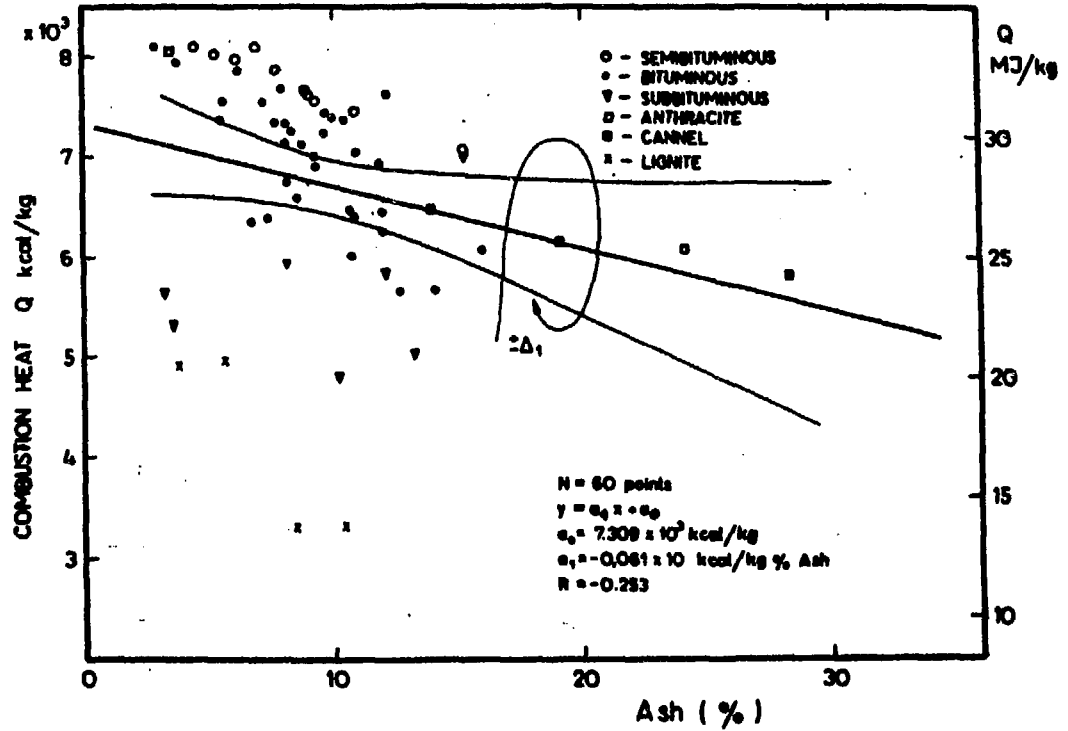


Fig. 2

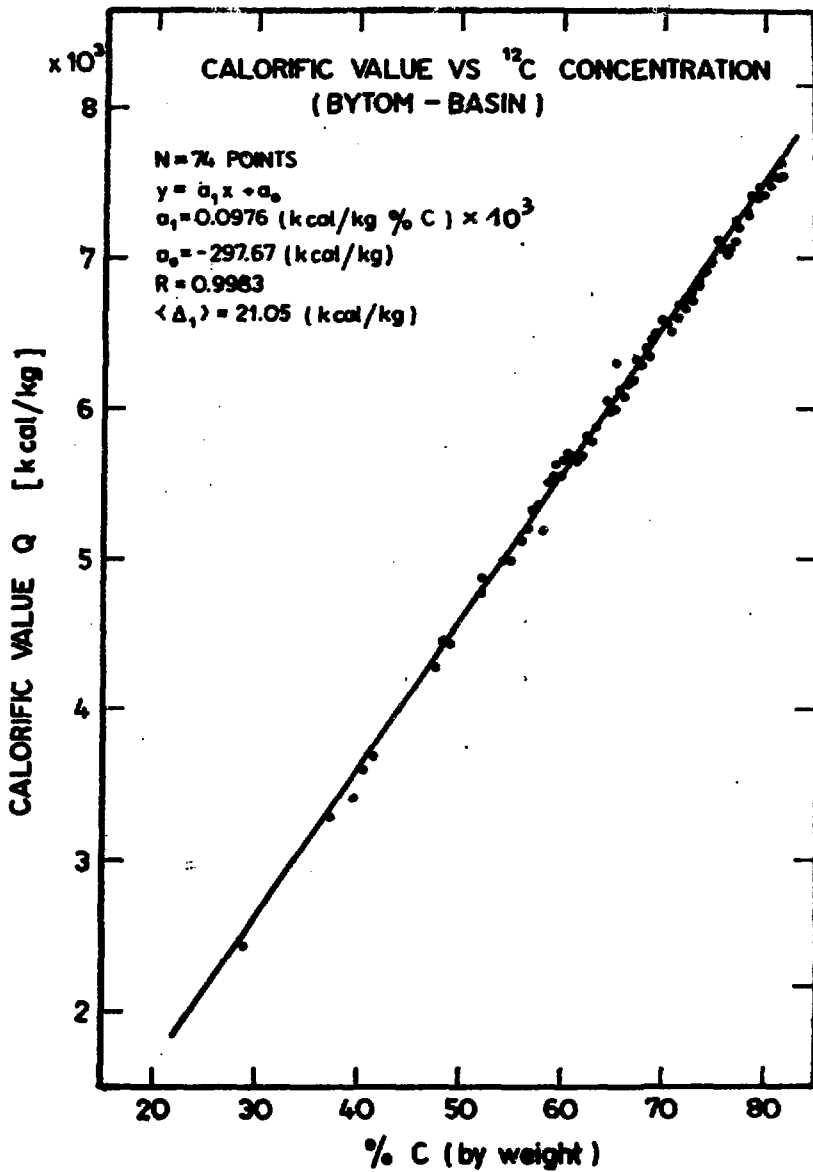


Fig. 3

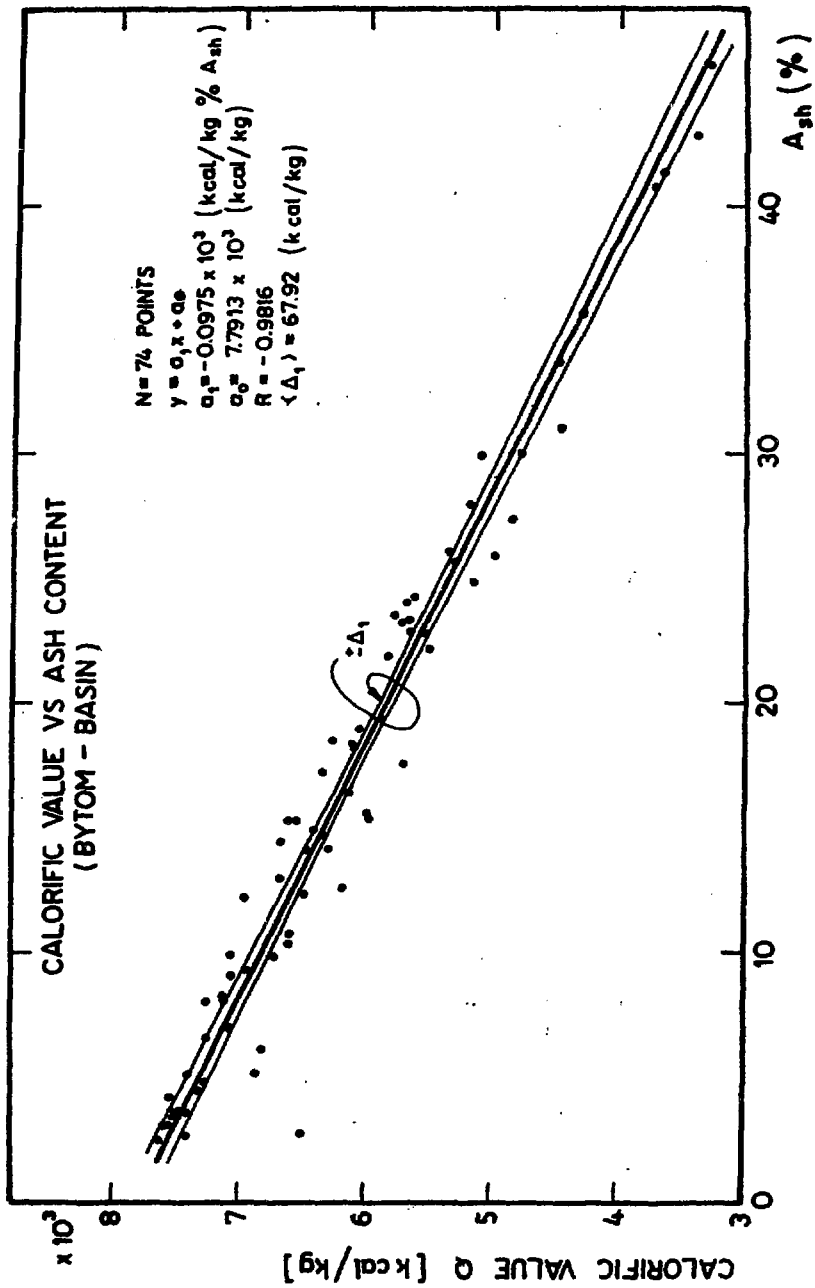


Fig.4

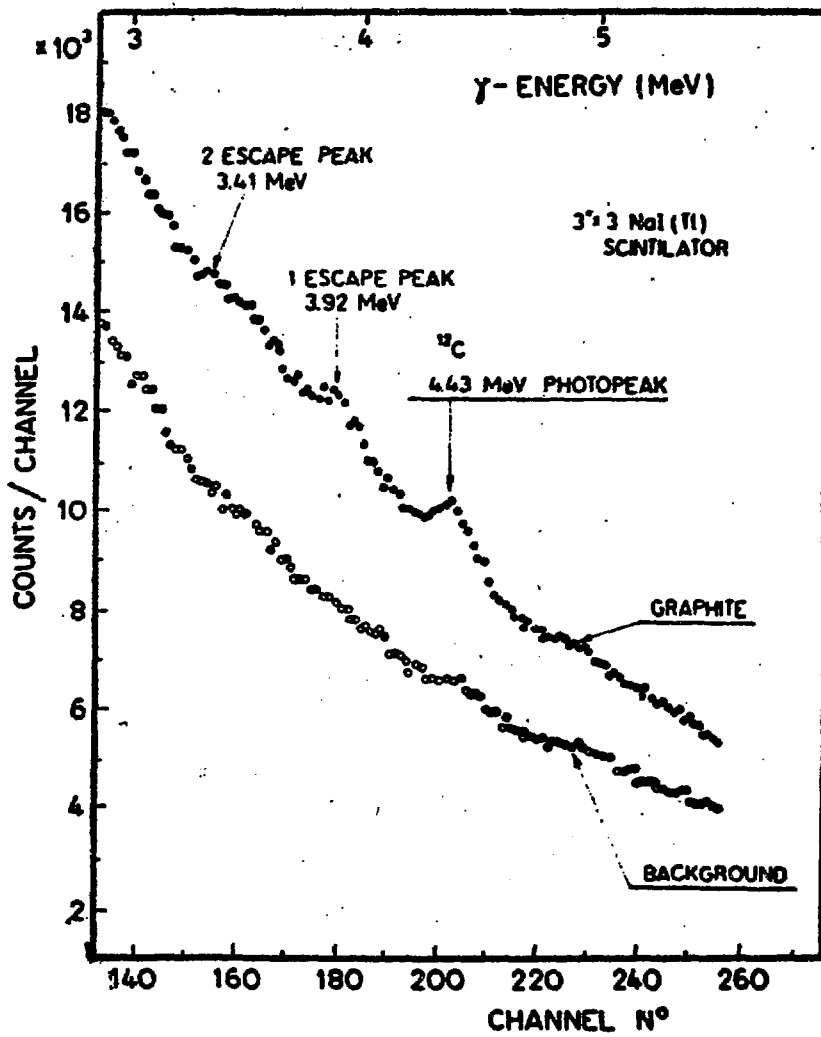


Fig. 5

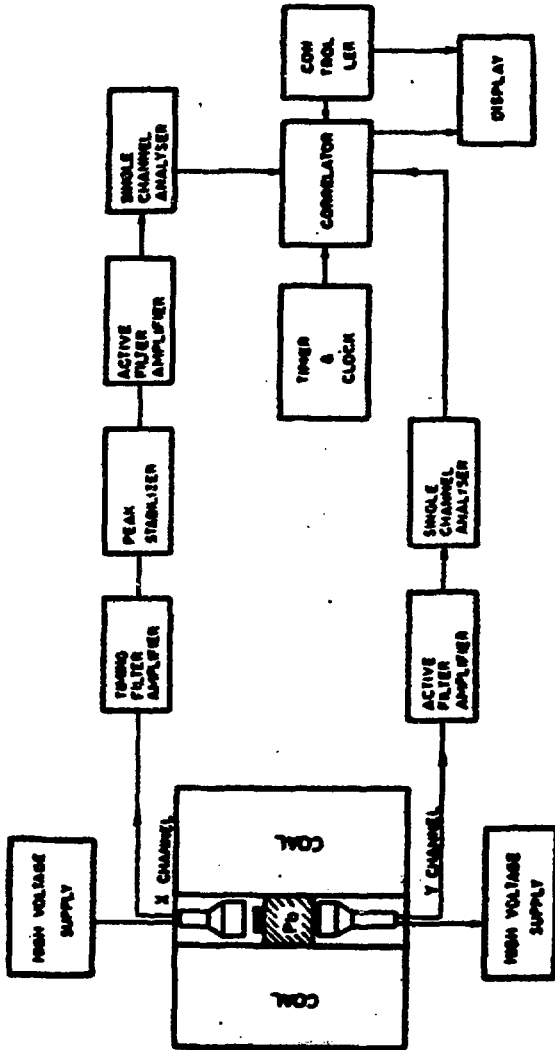


Fig. 6

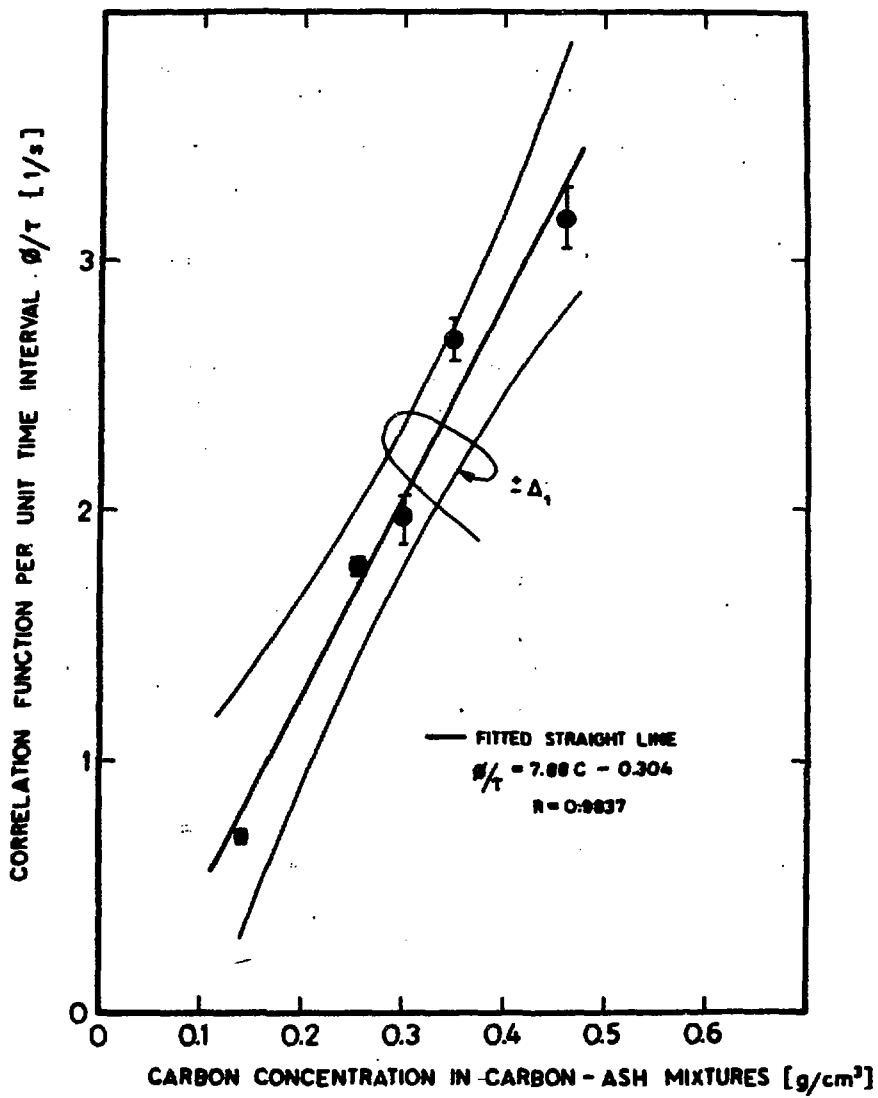


Fig. 7

Table I

The results of chemical analyses of coal + ash mixtures

| Sample No | Carbon content % | Ash % | Moisture % | Volatiles all % | parts H % |
|-----------|------------------|-------|------------|-----------------|-----------|
| 1 | 57,08 | 16,87 | 6,18 | 19,87 | 3,16 |
| | 56,25 | 16,85 | 5,97 | 20,93 | |
| 2 | 56,15 | 25,22 | 5,03 | 13,60 | 3,91 |
| | 56,01 | 25,40 | 5,08 | 13,51 | |
| 3 | 45,33 | 39,45 | 4,31 | 10,91 | 1,65 |
| | 44,74 | 39,47 | 4,31 | 11,48 | |
| 4 | 39,71 | 45,91 | 4,11 | 10,27 | 2,12 |
| | 39,70 | 45,86 | 4,07 | 10,37 | |
| 5 | 33,68 | 52,28 | 3,71 | 10,33 | 1,26 |
| | 34,09 | 52,19 | 3,56 | 10,16 | |
| 6 | 21,01 | 75,93 | 2,66 | 0,40 | 0,28 |
| | 21,17 | 75,21 | 2,79 | 0,83 | |

Table II

The results of measurements of correlation function on coal + ash mixtures

| Sample No | Carbon content kg/dm ³ | Sample density kg/dm ³ | Average φ/t value | Estimated of φ/t value | Significance % |
|-----------|-----------------------------------|-----------------------------------|---------------------------|--------------------------------|----------------|
| 1 | 0,458 | 0,8173 | 3,17 | 0,130 | 4,1 |
| 2 | 0,431 | 0,769 | 3,01 | 0,093 | 3,1 |
| 3 | 0,347 | 0,7714 | 2,69 | 0,088 | 3,3 |
| 4 | 0,298 | 0,7517 | 1,97 | 0,086 | 4,4 |
| 5 | 0,255 | 0,7528 | 1,79 | 0,024 | 1,3 |
| 6 | 0,140 | 0,6675 | 0,70 | 0,029 | 4,1 |

POMIARY ZAWARTOŚCI AUSTENITU SZCZĄTKOWEGO W STALACH ŁOŻYSKOWYCH METODĄ SPEKTROSKOPII EFEKTU MÖSSBAUERA

M. Łukasiak[†], J. Suwalski[†], Z. Kucharski[†], W. Luty^{**}

[†]Instytut Energii Atomowej, 05-400 Otwock, Świerk

^{**}Instytut Mechaniki Precyzyjnej, ul. Duchnicka 3, 00-967 Warszawa

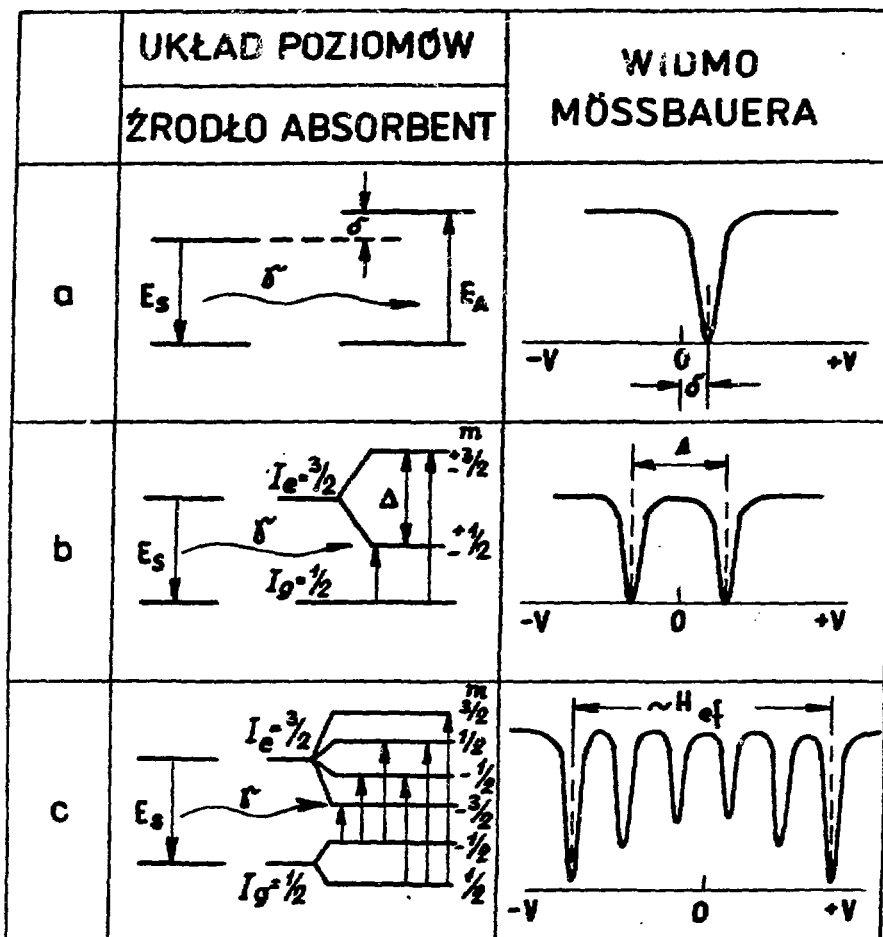
1. WPROWADZENIE

Z mechanizmu oraz zakresu temperatur przemiany austenitu w martenzyt podczas hartowania wynika, że przemiana ta nigdy nie przebiega do końca. W zależności od składu chemicznego stali, a także od parametrów technologicznych obróbki cieplnej zawartość austenitu w stalach łożyskowych waha się w granicach od kilku do około 20%. Jest rzeczą zrozumiałą, że różnice w składzie fazowym mają istotny wpływ na szereg własności mechanicznych stali, a w tym na stabilność wymiarową. Ponadto, zawartość austenitu może ulegać zmianie pod wpływem czasu, temperatury i czynników eksploatacyjnych.

Wśród kilku znanych metod określania zawartości austenitu szczątkowego najczęściej stosowana jest metoda rentgenograficzna. Ma ona jednak wiele niedogodności oraz ograniczeń, co powoduje, że może być stosowana wyłącznie w laboratoriach naukowych. Tymczasem niektóre precyzyjne wyroby, takie jak: pewne rodzaje narzędzi, łożyska toczne, części urządzeń pomiarowych wymagają dużej stabilności wymiarowej, a więc kontroli zawartości austenitu. Z tego względu każda inna metoda pomiaru spotyka się ze zrozumiałym zainteresowaniem metaloznawców i technologów. W ostatnich latach metodą nową i rokującą duże nadzieje szerszego zastosowania w produkcji jest metoda oparta na wykorzystaniu zjawiska znanego w fizyce pod nazwą efektu Mössbauera. Wykorzystanie tej metody do określania zawartości austenitu szczątkowego w stalach łożyskowych stanowi przedmiot niniejszej pracy.

2. ISTOTA EFEKTU MÖSSBAUERA

Efekt Mössbauera polega na zjawisku rezonansowego pochłaniania i rozpraszania promieniowania γ emitowanego przez jądra atomowe określonego izotopu. Podczas emisji lub absorpcji kwantu γ przez swobodne jądro atomowe energia promieniowania elektromagnetycznego zostaje zmniejszona o energię odrzutu jądra. Jednakże w przypadku, gdy jądro atomowe znajduje się w sieci krystalicznej, istnieje niezzerowe prawdopodobieństwo zajęcia procesu bezodrzutowego. To zjawisko



Rys.1. Układ poziomów energetycznych, dozwolonych przejść jądro-
wych i widna absorpcyjne EM dla żelaza ^{57}Fe .

jest wykorzystywane w spektroskopii efektu Mössbauera.

Każde jądro atomowe w sieci krystalicznej oddziałuje z powłoką elektronową atomu macierzystego, a także z elektronami sąsiednich atomów. Oddziaływania te, zwane nadsubtelnymi, prowadzą do zmiany stanu energetycznego jądra. Własności tych oddziaływań, badane metodą spektroskopii mössbauerowskiej, dostarczają informacji o zachowaniu atomów mössbauerowskich w różnych materiałach, a więc i o własnościach tych materiałów.

Metodą spektroskopii EM bada się trzy główne parametry oddziaływania jądra atomowego z otoczeniem:

- przesunięcie izomeryczne,
- rozszczenie kwadrupulowe,
- rozszczenie magnetyczne.

Rysunek 1. przedstawia schematy jądrowych poziomów energetycznych, dozwolone przejścia i typowe widma absorpcyjne izotopu ^{57}Fe . W spektroskopii mosebauerowskiej dostrojenie energii kwantów γ do rezonansu uzyskuje się, wykorzystując efekt Dopplera. Zmiana energii ΔE , wyrażona w jednostkach prędkości względnej źródła i absorbenta, wynosi $v = \Delta E \cdot c / E$, gdzie E jest energią fotonów, c prędkością światła. Widmo mosebauerowskie jest to zależność ilości kwantów γ przechodzących /technika transmisyjna EM/ lub rozproszonych /technika rozproszeniowa EM/ od prędkości względnej źródła promieniowania γ i badanej próbki.

Przesunięcie izomeryczne zależy od gęstości elektronów wnikaających w obszar jądra atomowego

$$\delta = \text{const} \{ |\psi(0)|_S^2 - |\psi(0)|_A^2 \}$$

i jest proporcjonalne do różnicy gęstości elektronów w punkcie jądra, w źródle i absorbencie. W widmie mosebauerowskim przejawia się różnym położeniem linii rezonansowej lub środka geometrycznego widma, gdy linii jest więcej. Daje ono unikalną informację o stopniu kowalencyjności wiązań atomowych.

Rozszczenie kwadrupulowe jest wynikiem oddziaływania momentu kwadrupolowego jądra z gradientem pola elektrycznego. Gradient pola elektrycznego może być wytworzony zarówno przez rozkład ładunków otoczenia o symetrii niższej niż kubiczna, a także przez elektrony niezapełnionych powłok atomu macierzystego, jak w przypadku jonów Fe^{2+} . W widmie mosebauerowskim ^{57}Fe rozszczenie kwadrupulowe zaznacza się obecnością charakterystycznego dubletu lub różnicami odległości linii w sekście, w przypadku istnienia także oddziaływania magnetycznego.

Jeżeli na jądro atomowe działa pole magnetyczne wytworzone przez moment magnetyczny atomu macierzystego, atomów sąsiednich lub przyłożone z zewnątrz, wówczas poziomy jądrowe o spinie $I > 0$ ulegają rozszczeniu /jądrowy efekt Zeemana/. W widmie mosebauerowskim izotopu ^{57}Fe pojawia się w tym przypadku charakterystyczny układ sześciu linii rezonansowych. Odległości pomiędzy skrajnymi liniami w sekście są proporcjonalne do wartości efektywnego pola magnetycznego działającego w punkcie jądra mosebauerowskiego.

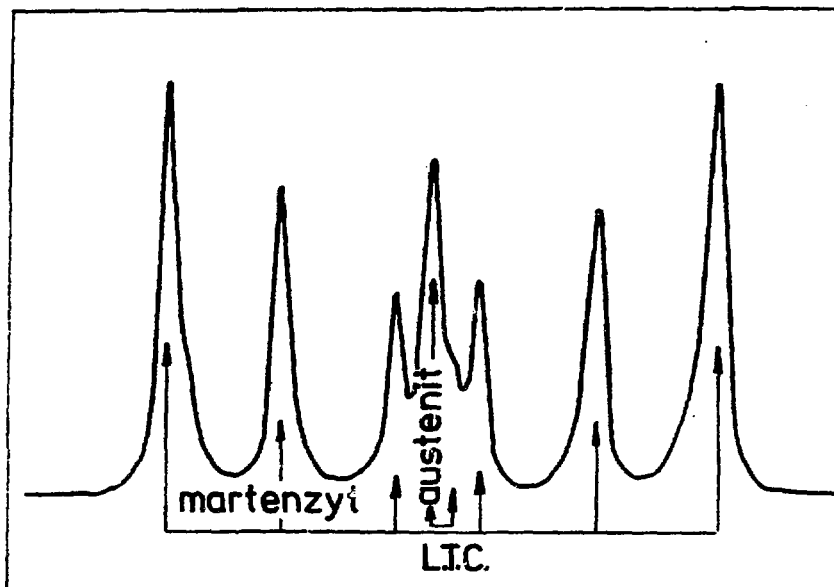
Badając stosunki intensywności linii w sekście zeemanowskim można otrzymać informację na temat tekstury magnetycznej badanego materiału. Dla widm mössbauerowskich izotopu ^{57}Fe , otrzymanych w technice transmisyjnej, intensywności kolejnych linii absorpcyjnych są proporcjonalne

$$I_{1,6} \sim 3(1 + \cos^2 \theta)$$

$$I_{2,5} \sim 4(1 - \cos^2 \theta)$$

$$I_{3,4} \sim 1(1 + \cos^2 \theta)$$

gdzie θ jest średnim kątem pomiędzy kierunkiem efektywnego pola magnetycznego działającego w punkcie jądra a kierunkiem padania promieniowania γ . Dla materiałów, w których kierunki domen magnetycznych są przypadkowe, stosunek intensywności kolejnych linii sekstetu wynosi 3 : 2 : 1 : 1 : 2 : 3.



Rys.2. Widmo mössbauerowskie hartowanej stali żelazkowej 15Kh15 otrzymane techniką rozproszeniową w temperaturze pokojowej.

3. WIDMA EM STALI A ICH SKŁAD FAZOWY

Widmo Mössbauerowskie zahartowanej stali żelazkowej, otrzymane w temperaturze pokojowej techniką rozproszeniową, przedstawiono na rysunku /rys.2/. Charakterystyczny układ sześciu linii rezonansowych odpowiada atomom żelaza w magnetycznej fazie martenzytu, zaś środkowa część widma związana jest z paramagnetycznym w tej temperaturze austenitem.

Poszerzenie linii zewnętrznych w sekstecie martenzytu wskazuje na istnienie wielu nierównoważnych pozycji żelaza, charakteryzujących się różnymi wartościami efektywnego pola magnetycznego. O wielkości pola magnetycznego działającego na jądra żelaza decyduje obecność zarówno dodatków stopowych, takich jak chrom czy nikiel, jak również atomów węgla. Ponadto w tym obszarze widma obserwuje się zewnętrzne linie rezonansowe odpowiadające magnetycznym węglikom, np. Fe_3C .

Interpretacja centralnej części widma EM, w zakresie prędkości $\pm 0,86$ mm/s, została podana przez Christa i Gilesa [1] i przedstawiono ją na rys.3. W środkowej części widma obserwuje się zarówno linie rezonansowe pochodzące od innych, poza austenitem, faz magnetycznych /środkowe linie sekstetów/, jak i niemagnetycznych. Dlatego też przyjmuje się [1], że z widm EM realne jest oznaczenie zawartości austenitu szczątkowego powyżej 3%.

4. OGÓLNA ZAWARTOŚCI WZGLĘDNEJ AUSTENITU SZCZĄTKOWEGO Z WIDM EM STALI

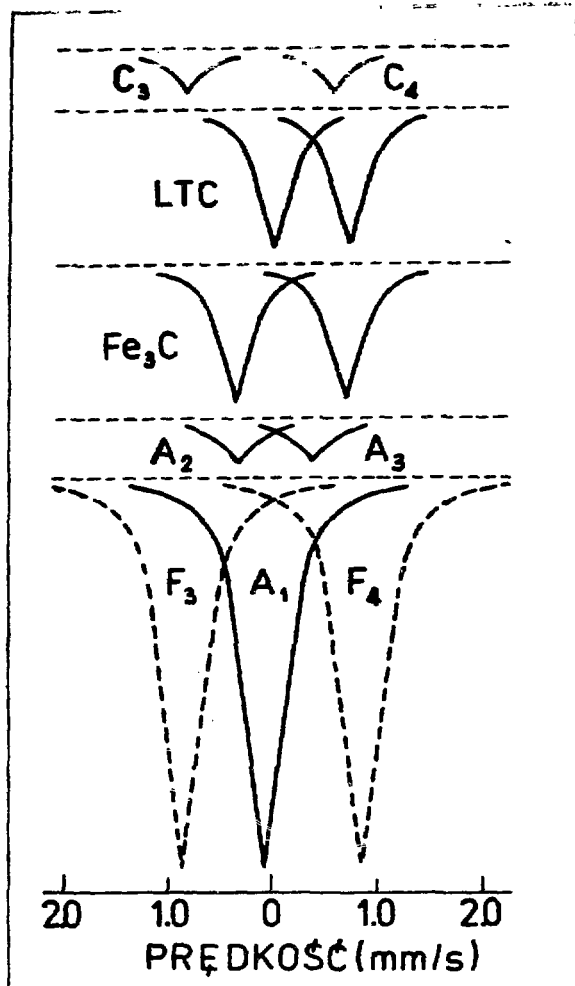
Względną zawartość austenitu w stali otrzymuje się przez porównanie natężenia linii rezonansowych, odpowiadających części magnetycznej /sekstet Zeemana/ i części centralnej widma.

$$A = \frac{\text{Pole (linii centralnej)}}{\text{Pole (linii centralnej)} + \text{Pole (sekstetu Zeemana)}} \quad / 4.1 /$$

Niektórzy autorzy wprowadzają dodatkowo fenomenologiczne czynniki korekcyjne, wyznaczone porównawczo przy użyciu spektroskopii EM i innych metod. Współczynniki te mają uwzględniać różnice w czynniku bezodrzutowej absorpcji pomiędzy fazą martenzytu i austenitu, a także występowanie w badanych stalach innych faz. Schwartz [2], a za nim wielu innych autorów, przyjmuje za właściwy wzór:

$$A = \frac{P_A}{P_A + 0,86 P_Z} \quad / 4.2 /$$

W przypadku stali żelazkowych połówkowe szerokości linii rezonansowych w widmie okazują się prawie identyczne. Stąd, w celu obliczenia zawartości austenitu, można wykorzystać po prostu stosunki intensywności



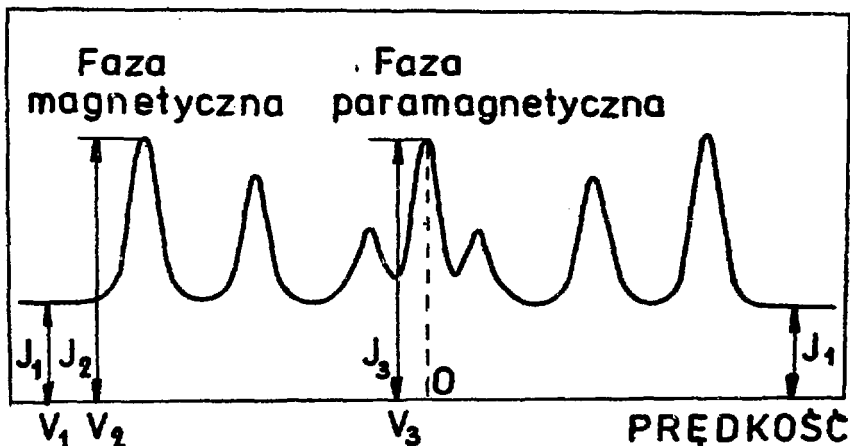
Rys.3. Linie rezonansowe obserwowane w środkowej części widm EM stali żelazkowej [1].

Fe_3C - środkowe linie sekstetu cementytu ; C_3, C_4 - środkowe linie sekstetu zeemanowskiego, odpowiadające klastronom węgla w fazie martenzytu; F_3, F_4 - środkowe linie martenzytu; A_1 - główna linia austenitu; A_2, A_3 - boczne linie austenitu związane z obecnością węgla w sąsiedztwie atomów żelaza; LTC - dublet węglików niskotemperaturowych.

linii rezonansowych martenzytu i austenitu:

$$A = \frac{J_A}{J_A + c J_Z} \quad / 4.3 /$$

s czynnikiem korekcyjnym c różnym od 1 i stałym dla danego typu stali.



Rys.4. Zasada pomiaru zawartości austenitu szczątkowego metodą trójpunktową

Przy ocenie zawartości austenitu według formuły 4.2 można nie rejestrować całego widma EM. Jak to pokazano na rys.4, wystarczy wyznaczyć widmo dla trzech wartości prędkości v_1 , v_2 , v_3 . Procentową zawartość austenitu określa wtedy formuła:

$$A (\%) = \frac{J_3 - J_1}{(J_3 - J_1) + c_1 (J_2 - J_1)} \times 100 \quad / 4.4 /$$

Czynnik korekcyjny c_1 uwzględnić w tym przypadku także stosunki intensywności linii rezonansowych w zakresie martenzytu / $c_1 = 4c$ w przypadku niewystępowania tekstury magnetycznej w badanym materiale /.

5. METODYKA EKSPERYMENTÓW

W celu sprawdzenia metody efektu Kössbauera jako metody oznaczania zawartości austenitu szczątkowego wykonano pomiary rentgenowskie oraz kössbauerowskie szeregu próbek stali 2H-15. Badano zarówno próbki wzorcowe, wytworzone specjalnie do tych badań, jak i pierścienie łożyskowe, otrzymane bezpośrednio z produkcji lub też poddawane dodatkowej obróbce cieplnej w celu zwiększenia zawartości austenitu. Szczegóły dotyczące przygotowania próbek podano w [3].

5.1. Pomiary rentgenowskie

Rentgenowskie pomiary zawartości austenitu szczątkowego w próbkach wczesowych wykonano w AGH-Kraków, a w Łodzi na Politechnice Łubelskiej i w IBJ [4]. Zawartość austenitu szczątkowego określano, porównując natężenia refleksów (200) γ austenitu i refleksów (200) α i (211) α martenzytu. Natężenia refleksów obliczano drogą aproksymacji do krzywych:

$$y = \frac{1}{(1 + kx^2)^2}$$

przy użyciu komputera.

Wyniki pomiarów rentgenowskich przedstawiono w tabeli I.

5.2. Eksperymenty Mössbauerowskie

Widma Mössbauerowskie badanych próbek stali żelazkowych otrzymano techniką rozproszeniową, w temperaturze pokojowej. Ta metoda pomiarów jest niezastąpiona w badaniach EM gotowych wyrobów metalurgicznych, jako metoda nie niszcząca i nie wymagająca specjalnego przygotowania próbek, ich powierzchni i rozmiarów.

Na tym etapie badań mierzono widma EM w pełnym zakresie prędkości. Zawartość austenitu szczątkowego w badanych próbkach oceniano, korzystając z wyników obróbki numerycznej widm w oparciu o formułę 4.1.

Ponadto wykonano serię pomiarów przy użyciu uproszczonego spektrometru skonstruowanego w IBJ w Swierku, zwanego "gammarezometrem" [5]. Przyrząd ten pozwala na zliczanie impulsów tylko w trzech wybranych punktach widma Mössbauerowskiego badanego materiału. W tym przypadku względną zawartość austenitu szczątkowego określono z intensywności linii rezonansowych według wzoru 4.4 / $c_1 = 4$ /. Wyniki pomiarów EM zawartości austenitu szczątkowego w badanych próbkach stali ŻH-15 przedstawiono w tabeli I.

6. DYSKUSJA WYNIKÓW I WNIOSKI

Wyniki przedstawione w tabeli I wskazują, że zgodność oceny zawartości austenitu szczątkowego metodą rentgenowską i analizy pełnego widma EM jest zadowalająca. Niemniej, należy podkreślić, że spektroskopia Mössbauerowska, jako metoda nieniszcząca, nie wymaga specjalnego przygotowania powierzchni badanej próbki, gdy tymczasem, jak wynika z pracy [6], jakość powierzchni może decydować o wyniku pomiaru zawartości austenitu metodą dyfrakcji promieni X.

Tabela I. Porównanie wyników analizy ilościowej austenitu szczątkowego w pierścieniach żołądkowych i płytkach wzorcowych metodami dyfrakcji rentgenowskiej i spektroskopii mössbauerowskiej

| PRÓBKA | | PROCENTOWA ZAWARTOŚĆ AUSTENITU SZCZĄTKOWEGO | | | |
|-----------------------|---------|---|--------------------|-----------------------------|---------------------|
| | | z pomiarów rentgenowskich | | z pomiarów mössbauerowskich | |
| | | Wyniki AGH | wyniki innych lab. | pełne widmo EK | pomiar trójpunktowy |
| PIERŚCIENIE ŻOŁĄDKOWE | FLT 2-3 | 19,3 | 11,7 \pm 1,0 | 14,9 \pm 2,9 | 18 |
| | FLT 1 | | 17,0 \pm 0,5 | 11,2 \pm 1,9 | 17 |
| | FLT 8 | | 12,5 \pm 0,5 | 9,0 \pm 2,6 | 12 |
| | FLT V | | 9,8 \pm 0,5 | 10,2 \pm 1,3 | 12 |
| | FLT XIX | | 15,8 \pm 0,5 | 10,5 \pm 4,1 | 15 |
| PŁYTKI WZORCOWE | IMP 19 | 4,6 | 6 | 5,6 \pm 1,6 | 10 |
| | IMP 49 | 10,1 | 8 | 11,7 \pm 2,7 | 14,5 |

Inne zalety spektroskopii mössbauerowskiej to:

- wyniki są niezależne od wielkości ziarna,
- stekstrowanie materiału nie wpływa na wynik pomiaru,
- informacja zbierana jest z powierzchni kilku cm² i uśredniona na tym obszarze - nie zależy więc od przypadkowych, lokalnych fluktuacji zawartości austenitu,
- pomiar nie wymaga specjalnych uchwytów i w zasadzie nie ogranicza wielkości badanego przedmiotu.

Przy rejestracji pełnych widm, zarówno rentgenowskich, jak i mössbauerowskich, czasy pomiarów i obliczeń numerycznych są porównywalne, co w dużym stopniu ogranicza możliwość zastosowania tych metod bezpośrednio w produkcji.

Inaczej jest jednak w przypadku stosowania uproszczonej metody trójpunktowej EK. W tym przypadku czas pomiaru zależy przede wszystkim od aktywności użytego źródła mössbauerowskiego i wynosi od kilku do kilkunastu minut. Porównanie zawarte w tabeli I, wyników pomiarów meto-

dą trójpunktową i dokładną metodą EM, wskazują ponadto, że w przypadku pierścieni żelazkowych zgodność wyników jest dobra, lepsza niż pomiędzy dwoma niezależnymi pomiarami rentgenowskimi. Uwzględnienie dobranej doświadczalnie czynnika korekcyjnego c_1 , mogłoby tę zgodność jeszcze poprawić, co pozwoliłoby na zastosowanie tej metody bezpośrednio w produkcji.

Podsumowując, można stwierdzić, że przeprowadzone badania wykazały przydatność spektroskopii EM, jako metody oceny zawartości austenitu szcążkowego w stalach żelazkowych. Ponadto, wyniki otrzymane uproszczoną metodą trójpunktową, w której czas pomiaru wynosi kilkanaście minut, wskazują na potencjalne możliwości zastosowania jej w przemysłowej kontroli produkcji.

BIBLIOGRAFIA

1. Christ B. W., Giles P. M., Trans. AIME 242, 1915 (1968)
2. J. Suwałski i inni, Metaloznawstwo i Obróbka Ciepła, 67,7 (1984)
3. Schwarts L. H. ; Inter. Jour. Nondestr. Testing, 1, 353 (1970)
4. Autorzy wyrażają podziękowanie zespołowi z AGH-Kraków, Politechnice Łubelskiej i Instytutowi Badań Jądrowych za wykonanie rentgenowskich pomiarów austenitu szcążkowego.
5. Mundkowski R. i inni, Raport IBJ Nr: 1869/II/PS/B (1980)
6. Karp J. i inni, Hutnik Nr6, 253 (1979)

WNIOSKI I SPOSTRZEŻENIA Z SYMPOZJUM

p.t. "ROZWÓJ I ZASTOSOWANIE METOD IZOTOPOWYCH W TECHNICE" zebrane przez zespół w składzie: prof. dr hab. T. Florkowski /przewodniczący Komitetu Organizacyjnego/, prof. dr J. Minczewski /przewodniczący Rady d.s. Atomistyki/, prof. dr hab. Jan Turkiewicz /kierownik problemu O4.3/, doc. dr hab. M. Wasilewska-Radwańska /sekretarz Komitetu Organizacyjnego/.

W Sympozjum wzięło udział 99 osób, reprezentujących 29 różnych ośrodków /12 instytutów uczelnianych, 1 instytut PAN, 4 instytuty podległe PAA, 3 instytuty innych resortów, 1 ośrodek badawczo-rozwojowy, 5 przedsiębiorstw przemysłowych i 2 instytucje centralne/. Wygłoszono 60 komunikatów z 62 zakwalifikowanych przez komitet naukowy sympozjum /łącznie zgłoszono 85 komunikatów/.

Większość komunikatów dotyczyła tematyki objętej problemem wężelowym O4.3 i była finansowana z tego problemu.

W toku dyskusji, poza sprawami merytorycznymi związanymi z wygłoszonymi komunikatami, poruszono również liczne sprawy dotyczące organizacji prac, planowania, wdrożeń, zaopatrzenia w radioizotopy i aparaturę, z których najistotniejsze, zgłoszone i akceptowane przez uczestników sympozjum, są następujące.

1. Przegląd całości prac referowanych na sympozjum, jak również głosy w dyskusji wskazują, że:

- problem O4.3, przynajmniej w jego części zastosowań technik jądrowych, rozwija się prawie bez zakłóceń, osiągnął cele przewidziane na lata 1981-85, co przyjąć należy z satysfakcją, biorąc pod uwagę bardzo trudny okres lat 1982-83, trudności zaopatrzeniowe i sytuację aparaturową w pracowniach uczestniczących w problemie;
- uczestnicy sympozjum powszechnie stwierdzili, że zainteresowanie technikami jądrowymi przemysłu, które dość znacznie osłabło w latach 1982-83, zaczyna wzrastać; nie zawsze możliwe jest zaspokojenie konkretnych zamówień przemysłu i innych odbiorców, ze względu na trudności rzeczowe i formalne w zwiększaniu lub podejmowaniu produkcji aparatury niezbędnej do wdrożeń przemysłowych.

2. Podniesiono sprawę trudności dopasowania do istniejących schematów i aktów wdrożeń dotyczących prac z zakresu technik jądrowych nie dających w wyniku bezpośrednio produkcji, ale będących usługami naukowo-technicznymi, wpływającymi pośrednio na produkcję i inne parametry w kierunkach, nota bene, dziś bardzo podkreślanych, mianowicie poprawy jakości produkcji, oszczędności materiałowej i wydajności procesów. Dotyczy to w szczególności obliczania efektów ekonomicznych, sprawozdawczości GUSu w części dotyczącej wdrożeń i in.
3. Metody planowania są ciągle zbyt sztywne i nie dopuszczają prac rozpoznawczych, o których nie wiadomo, czy dadzą na pewno pozytywny wynik. Wydaje się, że zakładanie 100% wdrożeń w stosowanych pracach badawczych jest nieuzasadnione, jeżeli prace te nie mają się ograniczać do wyłącznie odtwarzania znanych już rzeczy. Również wymaganie, aby wdrożenie planowanej pracy nastąpiło w czasie nie dłuższym niż 3-5 lat, jest nieuzasadnione, szczególnie, jeżeli przedmiotem pracy jest poważniejsza aparatura użytkowa, np. dla przemysłu, którą trzeba zaprojektować, wykonać przy poważnych brakach materiałowych i często wykonać parę modeli, zanim ociągnie się prototyp. Jeżeli dodać do tego cały skomplikowany cykl zatwierdzania komisyjnego poszczególnych faz, zanim aparat wejdzie do produkcji w zakładzie przemysłowym - okres 3-5 lat jest niewystarczający.
4. Podniesiono liczne sprawy szczegółowe, dotyczące produkcji aparatury jądrowej i radioizotopów. Ważniejsze są następujące:
 - brak produkcji liczników Geigera-Müllera, które były w swoim czasie w Polsce produkowane; uruchomienie tej produkcji wydaje się zupełnie niezbędne;
 - na półkach zakładów naukowych (oraz w postaci pojedynczych egzemplarzy) jest znaczna liczba opracowanej aparatury jądrowej, która czeka na uruchomienie małoseryjnej produkcji. Nie mogą tego podjąć zakłady doświadczalne instytutów ze względu na brak mocy produkcyjnych, nie widać również możliwości lokowania takich krótkich na ogół serii w POLONie, który, jak niestety stwierdzono na sympozjum, ma raczej tendencje zmniejszania produkcji na kraj, rozszerzając eksport, na pewno znacznie lepiej opłacalny. Postulowano w związku z tym konieczność pilnego zwiększenia mocy produkcyjnych zakładów doświadczalnych instytutów oraz np. wskrzeszenia zakładu doświadczalnego POLONU, który w swoim czasie dawał i podejmował tego typu produkcję;

- podniesiono sprawę trudności formalnych, jakie mają instytuty i ich zakłady doświadczalne z produkowaniem krótkich serii "na skład", mając np. zamówienie tylko na pojedynczą sztukę. Podraża to koszty tej pojedynczej sztuki, a także uniemożliwia posiadanie przez instytut niejako "na składzie" pewnej ilości swoich produktów, które mógłby on dostarczać odbiorcom od ręki;
- podniesiono sprawę wysokich cen na izotopy promieniotwórcze i związki znaczone, co uniemożliwia często zakładom naukowym podejmowanie prac usługowych, a jest również sygnalizowane ze sfer medycznych, jako stanowiące często barierę stosowania w szpitalach. Były głosy w dyskusji wiążące sprawę cen na radioizotopy z przejęciem przez b. OPiDI reaktorów, przekształcenia się w ORIFI i obciążenia całości kosztów reaktorów wyłącznie produkcją izotopów. Sprawa ta wymaga wyjaśnienia. Podnoszono również rozważenie możliwości dotowania produkcji izotopów promieniotwórczych i związków znaczonych dla medycyny przez budżet, na takiej samej zasadzie, na jakiej dotowana jest produkcja leków.

5. Wszyscy uczestnicy sympozjum podnosili sprawę niedostatecznej informacji o technikach jądrowych, opracowaniach z tej dziedziny w przemyśle i innych zainteresowanych środowiskach, a nawet między Ośrodkami pracującymi w tej dziedzinie. Apelowano, aby wzięły to pod uwagę same ośrodki i wydawały ulotki informacyjne rozsyłane wśród potencjalnie zainteresowanych.
6. Podnoszono sprawę rozbicia tematyki atomistyki w tworzoną teraz planie na lata 1986-90. W części dotyczącej technik jądrowych podkreślono dodatnie strony połączenia ich z pracami podstawowymi w dotychczasowym problemie O4.3, uważając to za jedną z przyczyn powstania tego problemu w okresie ostatnich 10 lat. Rozdzielenie problemu O4.3 na dwie, a nawet może na trzy części i pozostawienie w CPRB dotyczącym technik jądrowych prawie wyłącznie badań wyraźnie stosowanych nie wydaje się na dłuższą metę sprzyjać rozwojowi tej tematyki, a w szczególności ułatwić przepływu zupełnie nowych odkryć nauk podstawowych do techniki. Można tylko mieć nadzieję, że środowisko atomistyczne jest tak dobrze zżyte ze sobą, że ten formalny rozdział nie odbije się na dalszej współpracy.

7. Uznając korzyści wyikane z tego typu sympozjum, zebrani postulują organizację następnego sympozjum w 1988 roku. Powinno ono, tak jak obecne, nie być ściśle ograniczone do wymienionych w tytule "technik izotopowych", ale obejmować wszystkie techniki jądrowe, łącznie z ich bezpośrednim zapleczem badawczym.

Na zakończenie sympozjum prof. Minczewski podziękował w imieniu Kierownictwa Państwowej Agencji Atomistyki, które reprezentował, prof. dr. hab. Kazimierzowi Przewłockiemu za inicjatywę zwołania tego sympozjum oraz prof. dr. hab. Tadeuszowi Florkowskiemu - przewodniczącemu Komitetu Organizacyjnego, i doc. Marcie Wasilewskiej-Radwańskiej, sekretarzowi naukowemu tego Komitetu, i na ich ręce wszystkim jego członkom, za wzorowe zorganizowanie spotkania.