

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

130 470



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 80 12 18 (P. 228618)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 82 06 21

Opis patentowy opublikowano: 1987 07 31

Int. Cl.³ G01N 23/22

Twórcy wynalazku: Stanisław Szymczyk, Józef Kajfosz

Uprawniony z patentu: Instytut Fizyki Jądrowej, Kraków (Polska)

Sposób analizy śladowych zawartości pierwiastków

Przedmiotem wynalazku jest sposób analizy śladowych zawartości pierwiastków poprzez wzbudzanie wiązką protonów charakterystycznego dla każdego pierwiastka promieniowania rentgenowskiego promieniowania X, mający zastosowanie zarówno w badaniach procesów i produktów współczesnej technologii – w metalurgii elektronice, gazyfikacji węgla, jak i w badaniach biologicznych i medycznych oraz badaniach zagadnień skażenia środowiska naturalnego.

Znany jest sposób analizy śladowych zawartości pierwiastków za pomocą wzbudzania wiązką protonów charakterystycznego promieniowania X zwany w nomenklaturze angielskiej od słów "Proton Induced X Ray Emission" metodą PIXE. Rysunek na fig. 1 przedstawia schemat koncepcyjno-blokowy układu, w oparciu o który opisuje się znaną metodę.

W metodzie tej wiązkę protonów z komory cyklotronu 4 wprowadza się przez jonowód 3 do próżniowej komory pomiarowej 1, gdzie wiązka bombarduje tarczę 2 z umieszczoną na niej badaną próbką powodując wybijanie z próbki elektronów, czemu towarzyszy emisja promieniowania X o energii charakterystycznej dla każdego pierwiastka zawartego w próbce. Układ detekcyjny i rejestrujący 5 dokonuje detekcji wzbudzonego promieniowania, jego rejestracji z wyznaczeniem energii, a więc daje końcową analizę składu pierwiastkowego próbki. Metoda charakteryzuje się wysoką czułością, umożliwia analizę zawartości wielu pierwiastków od fosforu do najcięższych. Jest to poza tym metoda, która nie niszczy próbek. Fakt, że substancja może być analizowana bez żadnej obróbki chemicznej, spalania, rozpuszczania w kwasach itp. ma podstawowe znaczenie dla badań na poziomie śladowym, bowiem wiadomo, że każda taka ingerencja prowadzi do zniekształcenia wyników pomiaru i niestety nie istnieją odczynniki całkowicie czyste.

Wadą znanej metody jest to, że próżnia panująca w komorze pomiarowej 1 wpływa niekorzystnie na badanie materiałów izolacyjnych. Pod wpływem bombardowania protonami w próżni komory pomiarowej 1 tarczy 2 z próbką o charakterze izolacyjnym następuje lokalne ładowanie się tarczy 2 z badaną próbką i na skutek hamowania przyciąganych z otoczenia elektronów tworzy się coś w rodzaju lampy rentgenowskiej. Powoduje to powstawanie dużego tła pomiarowego, nadmiernie obciążającego detektor, a w niektórych przypadkach uniemożliwienie analizy. Próbek o charakterze izolacyjnym jest bardzo wiele: drewno, kości, wysuszona tkanka, krew, sole, suche materiały pokarmowe, materiały stosowane w elektronice, wyżej wspomniana wada zaś ogranicza stosowanie metody PIXE w wielu dziedzinach o dużym znaczeniu gospodarczym jak na przykład w rolnictwie, medycynie, gospodarce wodnej, elektronice.

Drugi znany sposób analizy śladowych zawartości pierwiastków wyjaśniony jest w oparciu o schemat koncepcyjno-blokowy układu przedstawionego na rysunku na fig. 2. W sposobie tym zwanym metodą PIXE z wiązką zewnętrzną, wiązkę protonów z komory cyklotronu 4 wprowadza się poprzez jonowód 3, w którym panuje próżnia cyklotronowa i przez dodatkowe okienko odgraniczające 6 z folii berylowej do komory pomiarowej 1, w której panuje normalne ciśnienie atmosferyczne. W komorze pomiarowej 1 wiązka bombarduje tarczę 2 z badaną próbką, zaś wyemitowane promieniowanie jest analizowane przez układ detekcyjny i rejestrujący 5. W zasadzie komora pomiarowa staje się tu zbędna. Wprowadzenie normalnego ciśnienia atmosferycznego do komory pomiarowej 1 lub inaczej: użycie wiązki zewnętrznej ułatwia rozładowywanie się tarczy 2 z próbką i jej chłodzenie, ale ma szereg wad: degradowe w znacznym stopniu energię wiązki protonów, wprowadza do pomiaru linie argonu, co utrudnia rejestrację innych pierwiastków, gdyż impulsy od linii argonu stanowią główne obciążenie detektora oraz stwarza niebezpieczeństwo zapowietrzenia cyklotronu wobec istnienia jedynie bardzo cienkiej folii pomiędzy jonowodem 3 a komorą pomiarową 1. Zastosowanie berylowego okienka odgraniczającego 6 na wyjściu wiązki protonów powoduje ponadto w pomiarze szkodliwe tło neutronowe z reakcji proton–neutron.

W sposobie analizy według wynalazku usunięto wyżej wymienione wady znanych dotychczas odmian metody PIXE przez zastosowanie w komorze pomiarowej resztkowego ciśnienia, pośredniego między wysoką próżnią cyklotronową a normalnym ciśnieniem atmosferycznym. Przed wprowadzeniem wiązki protonów do komory pomiarowej „odcina się” końcówkę jonowodu od cyklotronu, a następnie równocześnie obustronnie odpompowuje się powietrze z komory pomiarowej i końcówki jonowodu, aż do uzyskania ciśnienia $5 \div 10$ hektopascali, po czym otwiera się końcówkę jonowodu, wprowadza wiązkę protonu z cyklotronu przez jonowód i foliowe okienko odgraniczające do komory pomiarowej. Dalsza część analizy przebiega w znany sposób: wiązka protonów bombarduje tarczę z badaną próbką powodując wybijanie elektronów, czemu towarzyszy emisja promieniowania X o energii charakterystycznej dla każdego pierwiastka zawartego w próbce. Układ detekcyjny i rejestrujący dokonuje detekcji wzbudzonego promieniowania oraz jego rejestracji z wyznaczeniem energii, a więc prowadzi do analizy składu pierwiastkowego badanej próbki.

Dzięki zastosowaniu równoczesnego obustronnego odpompowania możliwa była zamiana materiału okienka odgraniczającego. W miejsce folii berylowej powodującej powstawanie szkodliwego tła neutronowego z reakcji proton – neutron w sposobie według wynalazku stosuje się cienką folię aluminiową nie powodującą powstawania szkodliwego tła neutronowego, a wytrzymałą ciśnienie pośrednie, a zarazem bez specjalnych wymagań wytrzymałościowych.

Ciśnienie pośrednie zastosowane w sposobie według wynalazku jest wystarczające dla ciągłego rozładowywania się tarczy z badaną próbką, wobec czego nie powstaje tło hamowania od elektronów przyciąganych do ładującej się tarczy; pozostałe resztki powietrza nie degradują wiązki protonów w znaczącym stopniu; linie argonu utrudniające pomiar przy wprowadzeniu wiązki do pełnej atmosfery zostają praktycznie wyeliminowane; chłodzenie tarczy jest wystarczające, a znacznie lepsze niż w próżni. Także niebezpieczeństwo zapowietrzenia cyklotronu na skutek pęknięcia cienkiej folii okienka odgraniczającego właściwie nie istnieje, dzięki zabezpieczeniu w postaci komory pomiarowej z ograniczoną ilością powietrza. Zastosowanie w sposobie według wynalazku układu pomiarowego z ciśnieniem pośrednim w komorze pomiarowej rozszerza zakres badanych substancji na próbki o charakterze izolacyjnym, a więc praktycznie na wszelkie substancje. Sposób analizy według wynalazku eliminuje więc wady znanych dotychczas sposobów i układów do ich stosowania, a zachowuje wszystkie ich zalety.

Rysunek na fig. 3 przedstawia ogólny schemat koncepcyjno-blokowy układu realizującego sposób według wynalazku, a fig. 4 ukazuje schemat funkcjonalny układu pomiarowego dla przykładu sposobu według wynalazku, zaś na fig. 5 – wykres widma energetycznego uzyskanego z analizy próbki wysuszonego liścia bzu czarnego sposobem analizy według wynalazku.

Sposób analizy według wynalazku zgodnie z fig. 3 przebiega następująco: wiązka protonów z komory cyklotronu 4 wprowadzana jest przez jonowód 3 oraz okienko odgraniczające 6 z folii aluminiowej do komory pomiarowej 1. Pompa 7 obustronnie równocześnie odpompowuje powietrze z komory pomiarowej 1 oraz końcówki jonowodu 3, to znaczy z obu stron okienka odgraniczającego 6. Wiązka protonów bombarduje w komorze pomiarowej 1 tarczę 2 z badaną próbką powodując wybijanie z próbki elektronów, czemu towarzyszy emisja promieniowania o energii charakterystycznej dla każdego pierwiastka zawartego w próbce. Układ detekcyjny i rejestrujący 5 dokonuje detekcji wzbudzonego promieniowania, jego rejestracji z wyznaczeniem energii, a więc prowadzi do analizy składu pierwiastków badanej próbki.

Na fig. 4 opisana jest przykładowa analiza sposobem według wynalazku realizowana w układzie pomiarowym. Badaną próbkę stanowi wysuszony liść bzu czarnego. Jest to próbka o charakterze izolacyjnym. Badaną próbkę umieszcza się na tarczy 2 w komorze pomiarowej 1. Zamyka się zawór 9 odcinając w ten sposób końcówkę jonowodu 3 od komory cyklotronu 4. Zawory 10 i 11 są otwarte. Równocześnie obustronnie odpompowywanie powietrza z komory pomiarowej 1 oraz końcówki jonowodu 3 uzyskuje się za pomocą pompy rotacyjnej 7. Wielkość ciśnienia w trakcie odpompowywania kontroluje się membranowym ciśnieniomierzem 8. Pompa rotacyjna 7 odpompowuje powietrze równocześnie z komory pomiarowej 1 i z końcówki

jonowodu 3 – to znaczy z części jonowodu 3 między okienkiem odgraniczającym 6 z folii aluminiowej a zamkniętym zaworem 9 – do ciśnienia pośredniego rzędu $5 \div 10$ hektopascali, po czym zamyka się zawory 10 i 11. Następnie otwiera się zawór 9 i w końcówce jonowodu 3 ciśnienie wyrównuje się do wysokiej próżni cyklotronowej. Wiązkę protonów z komory cyklotronu 4 wprowadza się przez jonowód 3 i okienko odgraniczające 6 z folii aluminiowej o grubości rzędu 2,5 mikrona do komory pomiarowej 1 z tarczą 2 z badanym liściem bzu czarnego. Wiązka protonów bombarduje tarczę 2 z liściem i powoduje wybijanie z liścia elektronów, czemu towarzyszy emisja promieniowania X o energii charakterystycznej dla każdego zawartego w liściu bzu pierwiastka.

Powstała wiązka promieniowania X przechodzi z komory pomiarowej 1 do detektora 12 z krzemu dyfundowanego litem. Uzyskane widmo wzmacniane jest przez elektroniczny przedwzmacniacz oraz układ wzmacniaczy 13 i poddawane jest analizie w wielokanałowym analizatorze amplitudy 14 z monitorem umożliwiającym bezpośrednie śledzenie widma. Analizator 14 połączony jest z rejestratorem 15 zapisującym widmo. Zarejestrowane widmo przekazuje się do elektronicznej maszyny cyfrowej w celu opracowania wyników.

Widmo na fig. 5 przedstawia skład energetyczny promieniowania X – dla liścia bzu czarnego – gdzie poszczególnym numerom kanałów analizatora przyporządkowane są energie emitowanego promieniowania jednoznacznie określające pierwiastek, zaś liczby zliczeń są proporcjonalne do zawartości pierwiastków w próbce. Poszczególne piki czyli zagęszczenia ilościowe impulsów w wybranych kanałach, oznaczone są symbolami chemicznymi odpowiednich pierwiastków, a ponadto standardową nomenklaturą – α , $k\beta$, $l\alpha$... – poszczególnych linii rentgenowskich.

Po analizie matematycznej widma stwierdza się między innymi zawartość w próbce: 140 ppm – parts per million – dla cynku – Zn; 31 ppm – dla ołowiu – Pb; 25 ppm – dla bromu – Br.

Stosunek pików charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego do tła wskazuje na wysoką jakość widma.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób analizy śladowych zawartości pierwiastków polegający na tym, że wprowadza się z komory cyklotronu poprzez jonowód i okienko odgraniczające wiązkę protonów do komory pomiarowej, gdzie wiązka bombarduje tarczę z umieszczoną na niej próbką, a wyemitowane promieniowanie X poddaje się detekcji i rejestracji z wyznaczeniem energii charakterystycznej dla pierwiastków zawartych w próbce, z n a m i e n n y t y m, że przed wprowadzeniem wiązki protonów z komory cyklotronu (4) do komory pomiarowej (1) odcina się końcówkę jonowodu (3) od komory cyklotronu (4), a następnie równocześnie obustronnie odpompowuje pompą (7) powietrze z komory pomiarowej (1) i końcówki jonowodu (3), aż do uzyskania ciśnienia pośredniego między wysoką próżnią cyklotronową a normalnym ciśnieniem atmosferycznym, po czym odłącza się pompę (7), otwiera się końcówkę jonowodu (3), wprowadza wiązkę protonów z komory cyklotronu (4) poprzez jonowód (3) i okienko odgraniczające (6) z folii aluminiowej do komory pomiarowej (1), w której panuje ciśnienie pośrednie i gdzie wiązka bombarduje tarczę (2) z umieszczoną na niej próbką, a wyemitowane promieniowanie X podlega w układzie detekcyjnym i rejestrującym (5) wyznaczeniu energii charakterystycznej dla pierwiastków zawartych w próbce.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że ciśnienie pośrednie w komorze pomiarowej (1) wynosi $5 \div 10$ hektopascali.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że folia aluminiowa, z której wykonane jest okienko odgraniczające (6) ma grubość mniejszą niż 3 mikrony.

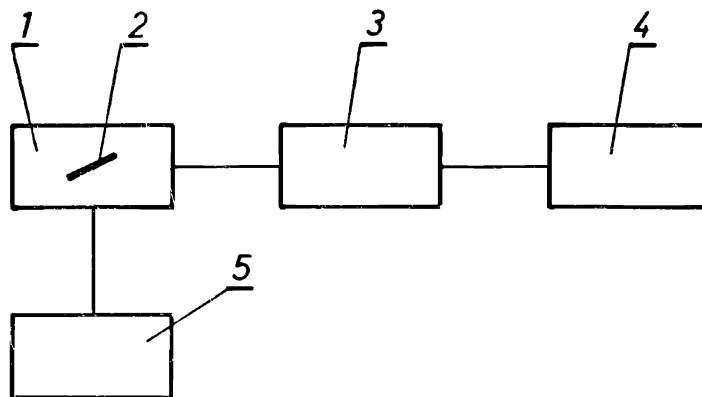


fig. 1

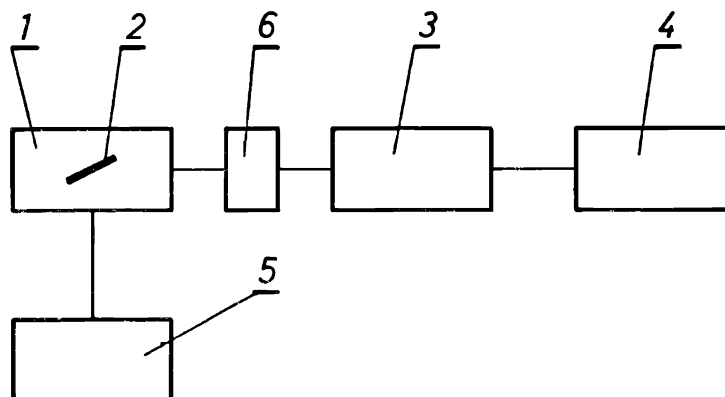


fig. 2

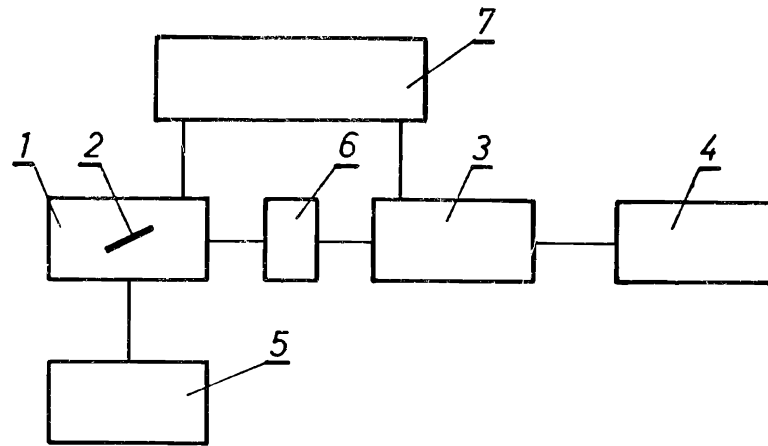


fig. 3

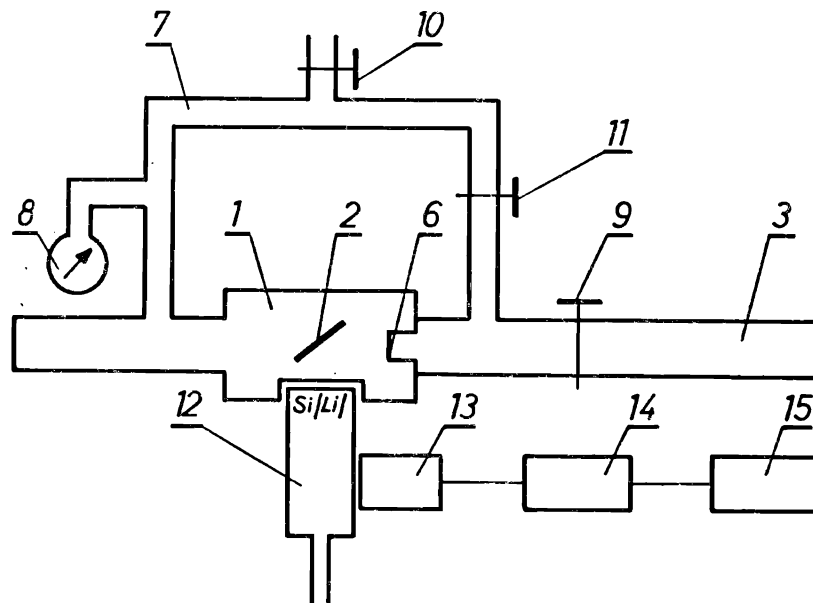


fig. 4

