



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono. 01.IV.1963 (P 101 240)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 10.VI.1965

Kl. 42 1, 3/09

MKP G 01 n 23/02

UKD

Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Bohdan Dziunikowski, dr inż. Tadeusz Florkowski

Właściciel patentu: Akademia Górniczo-Hutnicza (Instytut Techniki Jądrowej), Kraków (Polska)

Sposób szybkiego oznaczania zawartości ołowiu w próbkach rud cynkowo-ołowiowych

1

Wynalazek dotyczy sposobu szybkiego oznaczania zawartości ołowiu w próbkach rud cynkowo-ołowiowych za pomocą selektywnej absorpcji promieniowania gamma lub X, bez potrzeby używania jakichkolwiek odczynników chemicznych, pozwalający na otrzymanie wyniku w czasie około 5 minut z próbki o masie rzędu kilkuset gramów.

Procesy eksploatacji oraz wzbogacania rud wymagają pobierania dużej ilości próbek i dokonywania na nich kontrolnych analiz chemicznych. Klasyczne metody analityczne, jakkolwiek wystarczająco dokładne, wymagają długiego czasu, wynoszącego kilku godzin, pracochłonnych czynności laboratoryjnych oraz zużywania odczynników chemicznych.

Masy analizowanych próbek nie przekraczają na ogół kilku gramów w związku z czym ilość potrzebnych analiz musi być odpowiednio duża jeśli chce się otrzymać właściwy pogląd na średnią zawartość odnośnego składnika w danej partii rudy.

Znana jest absorpcyjna metoda oznaczania pierwiastków, cięższych od tak zwanej matrycy próbki czyli podłoża, w którym znajduje się oznaczany pierwiastek. Ta metoda może być stosowana tylko w przypadku, gdy matryca ma stały skład chemiczny, zawodzi jednak wówczas gdy matryca wykazuje zmienny skład chemiczny, jak na przykład w rudach cynkowo-ołowiowych. W tym ostatnim przypadku oprócz zawartości ołowiu, którą należy oznaczyć występują zawsze zmienne koncentracje

2

cynku i żelaza, co uniemożliwia oznaczenie zawartości ołowiu tą metodą.

Niedogodności znanych metod usuwa sposób szybkiego oznaczania zawartości ołowiu w próbkach rud cynkowo-ołowiowych według wynalazku, który polega na dwukrotnym prześwietleniu próbki promieniowaniem X o dwóch różnych energiach i interpretacji wyników w oparciu o odpowiednio opracowany nomogram zastępujący znaną krzywą cechowania. Energię promieniowania dobiera się przy tym tak, aby jedna energia promieniowania X leżała powyżej tak zwanego fotoelektrycznego progu absorpcji ołowiu, a druga — poniżej tego progu.

Na rysunku fig. 1 przedstawia krzywe absorpcji promieniowania X powyżej progu absorpcji ołowiu, fig. 2 — krzywe absorpcji ołowiu, fig. 3 — nomogram do oznaczania zawartości ołowiu, wykonany sposobem według wynalazku oraz fig. 4 — geometrię pomiaru stosowaną w sposobie według wynalazku.

Dla oznaczenia zawartości ołowiu sposobem według wynalazku wykorzystano znane w fizyce zjawisko selektywnej absorpcji promieniowania gamma lub X w warstwie absorbenta złożonego z lekkiej matrycy z domieszkami pierwiastka ciężkiego. W przypadku rud cynkowo-ołowiowych matrycę stanowi skała płona w postaci wapienia lub dolomitu. Mierzac natężenie No wiązki promieniowania gamma lub X, przechodzącej przez warstwę

absorbenta złożonego z czystej matrycy czyli pozabawionej pierwiastka ciężkiego, a następnie natężenie N promieniowania po przejściu przez absorbent zawierający domieszkę pierwiastka ciężkiego można tą drogą wyznaczyć koncentrację k danego pierwiastka ciężkiego. Zachodzi tu bowiem jednoznaczna zależność funkcyjna między tymi wielkościami $\frac{N}{N_0}$ i k , która istnieje tylko wówczas, gdy matryca ma stały skład chemiczny.

W przypadku rud cynkowo-ołowiowych nie można przyjmować stałego składu chemicznego matrycy, a to z tego względu, że w rudach oprócz ołowiu występuje w zmiennych ilościach cynk i żelazo, a ponadto mogą to być rudy siarczkowe lub węglanowe. W związku z tym osłabienie wiązki promieni gamma lub X przy przejściu przez próbkę zależy w tym przypadku nie tylko od koncentracji ołowiu lecz równocześnie od rodzaju rudy oraz od ilości zawartego w niej żelaza i cynku.

Przykładowo objaśnia to fig. 1, na której uwidoczniło doświadczenie otrzymaną rodzinę krzywych absorpcji promieniowania X o energii wyszającej około 100 KeV, czyli powyżej progu absorpcji ołowiu, w próbkach zawierających różne zawartości ołowiu i cynku. Jak się okazuje wpływ obecności cynku w matrycy jest tu tak znaczny, że oznaczenie zawartości ołowiu staje się praktycznie niemożliwe.

Oznaczenie zawartości ołowiu w próbkach rud cynkowo-ołowiowych sposobem według wynalazku polega na poddaniu badanej próbki dwukrotnemu kolejnemu prześwietleniu promieniowaniem X o dwóch różnych energiach. Energie promieniowania należy tak dobrać, aby jedna z nich leżała powyżej fotoelektrycznego progu absorpcji ołowiu wynoszącego 88 KeV a druga poniżej tego progu. W tym celu stosuje się źródło promieniowania typu $\beta - X$, w którym emiterym cząstek β jest na przykład izotop $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$ na podwójnym targecie, najlepiej uranowo-ołowiowym.

Źródło takie emituje równocześnie dwie linie energetyczne oznaczane jako $UK\alpha$ (100 KeV) oraz $PbK\alpha$ (75 KeV), wyraźnie odznaczające się na tle ciągłego widma promieniowania hamowania. Na fig. 2 pokazano rodzinę krzywych absorpcji otrzymaną przy prześwietlaniu próbek standartowych fotonami o energii 75 KeV ($PbK\alpha$).

W oparciu o otrzymane krzywe absorpcji (fig. 1 i 2) wykreśla się na płaszczyźnie XY nomogram (fig. 3). Punkty na płaszczyźnie XY, odpowiadające próbkom o różnych koncentracjach ołowiu bez domieszek cynku lub żelaza, układają się na jednej regularnej linii głównej a . Natomiast próbkom zawierającym cynk, żelazo lub inne pierwiastki cięższe od właściwej matrycy, którą stanowi skała płona odpowiadają punkty leżące poniżej linii a . Nomogram służy do interpretacji wyników dwukrotnego prześwietlenia analizowanej próbki. Dla odczytania zawartości ołowiu należy otrzymany na płaszczyźnie XY punkt P sprowadzić równoległe do linii pomocniczych b na linię główną a , której punkty odpowiadają już jednoznacznie określonym koncentracjom ołowiu w próbce niezależnie od składu chemicznego jej matrycy, to znaczy niezależnie od zmiennej zawartości cynku, żelaza lub

innych pierwiastków cięższych od właściwej matrycy.

Cechowanie aparatury i wykreślenie nomogramu stanowi czynność jednorazową, którą należy wykonać przed przystąpieniem do oznaczeń sposobem według wynalazku.

Do oznaczania zawartości ołowiu sposobem według wynalazku wykorzystuje się znaną aparaturę laboratoryjną. Ponieważ do oznaczania zawartości ołowiu wymagane jest wydzielanie z widma energetycznego określonych linii energetycznych promieniowania X lub γ stosuje się do tego celu znany jednokanałowy spektrometr promieniowania gamma z licznikiem scyntylacyjnym lub proporcjonalnym.

Cechowanie aparatury polega na dwukrotnym prześwietleniu próbek standartowych o różnych zadanych koncentracjach ołowiu i cynku w obu kanałach energetycznych. Cechowanie przeprowadza się dla wymaganego zakresu koncentracji ołowiu.

Schemat geometrii pomiaru sposobem według wynalazku przedstawia fig. 4.

Przykład: suchą sproszkowaną rudę odważa się w standartowym pojemniku 3. Po odważeniu 200 g pojemnik 3 wraz z rudą 4 wstawia się między źródło promieniowania 7 a detektor promieniowania 1, zaopatrzony w kolimator ołowiany 2. Źródło 7 jest zabezpieczone osłoną żelazną 6 i ołowianą 5. Następnie włącza się przelicznik elektronowy impulsów, który rejestruje częstość zliczeń impulsów $\left(\frac{N}{N_0}\right)$ dla promieniowania X o energii nad progiem absorpcji ołowiu po czym przestawia się kanał analizatora i ponownie włącza się przelicznik, otrzymując znowu wartość $\frac{N}{N_0}$ dla promieniowania X o energii pod progiem absorpcji ołowiu. Otrzymane wartości pomiarowe wyznaczają na płaszczyźnie XY monogramu punkt P (fig. 3), który sprowadza się równoległe do linii pomocniczych b na linię główną a , której punkty odpowiadają już jednoznacznie określonym koncentracjom ołowiu. Z linii a odczytuje się procentową zawartość ołowiu w badanej próbce.

Oznaczenie zawartości ołowiu sposobem według wynalazku daje dokładny wynik; bezwzględny średni błąd kwadratowy oznaczenia wynosi $\delta = \pm 0,05\%$ Pb, w zakresie koncentracji ołowiu od 0 do 3%.

Całkowity czas pomiaru sposobem według wynalazku nie przekracza 5 minut.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób szybkiego oznaczania zawartości ołowiu w próbkach rud cynkowo-ołowiowych za pomocą selektywnej absorpcji promieniowania X, **znamienny tym**, że próbkę rudy prześwietla się dwukrotnie promieniowaniem X o dwóch różnych energiach, z których jedna energia leży powyżej fotoelektrycznego progu absorpcji ołowiu, druga zaś energia leży poniżej tego progu, przy czym jako źródło promieniowania X stosuje się przetwornik $\beta - X$ z podwójnym tarcetem, najlepiej $(^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}) / (\text{U} + \text{Pb})$.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w oparciu o krzywe absorpcji (fig. 1 i 2) uzyskane doświadczalnie na próbkach standartowych,

sporządza się nomogram (fig. 3), na którym punkty odpowiadające próbkom o różnych koncentracjach ołowiu bez domieszek cynku i żelaza układają się na jednej głównej linii (a),

z której odczytuje się koncentrację ołowiu, zawartego w badanej próbce niezależnie od zmiennej zawartości cynku, żelaza i innych pierwiastków, cięższych od właściwej matrycy.

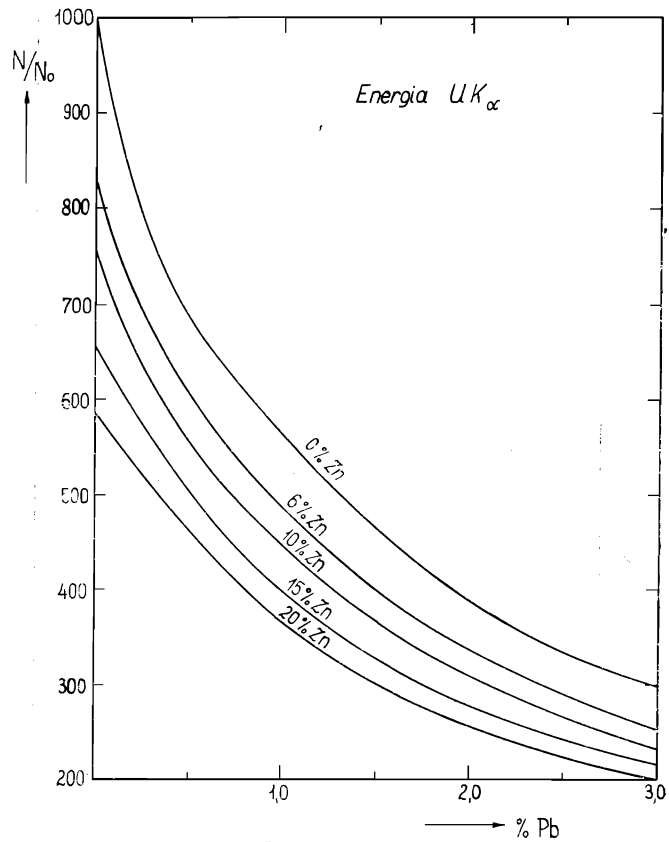


Fig. 1

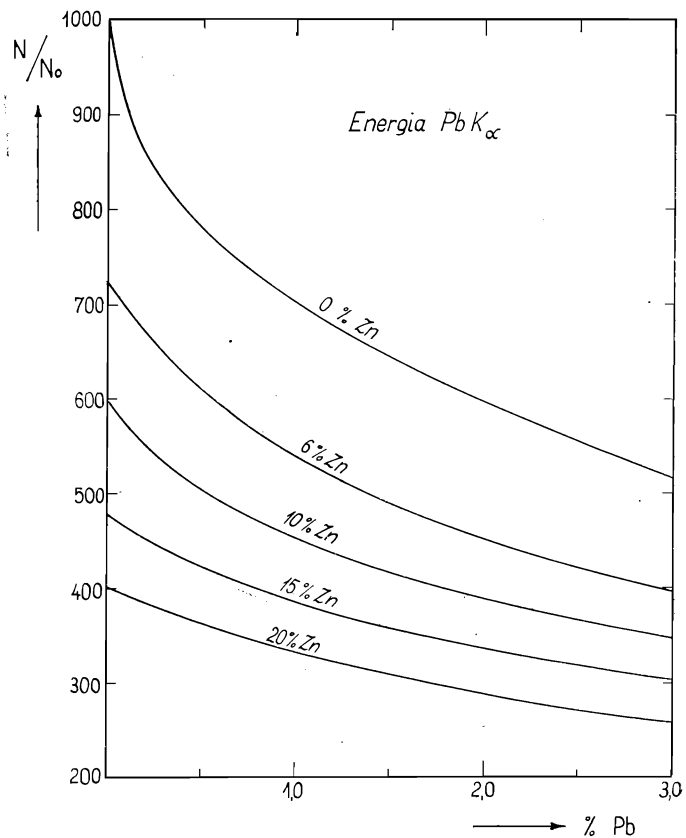


Fig. 2

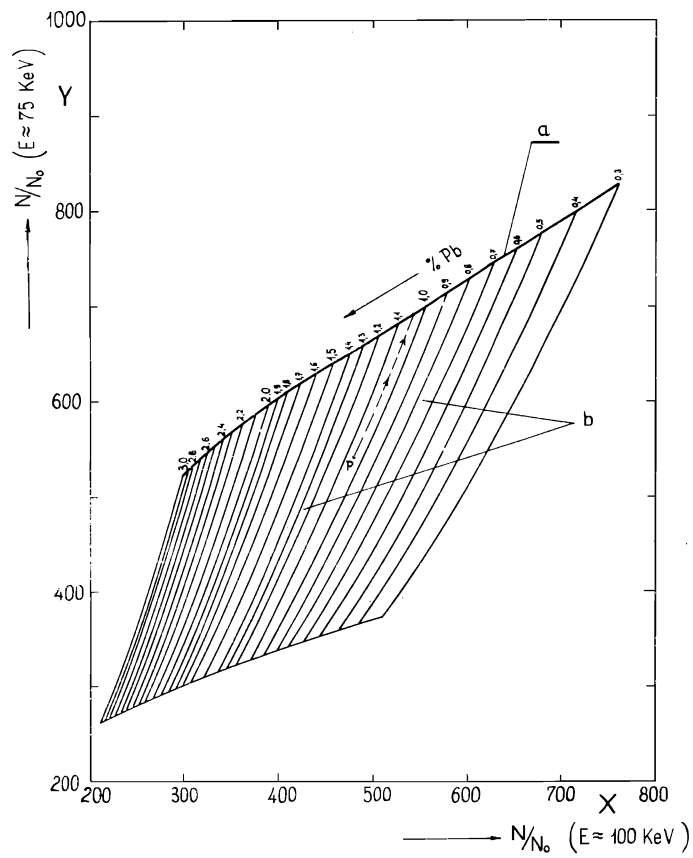


Fig.3

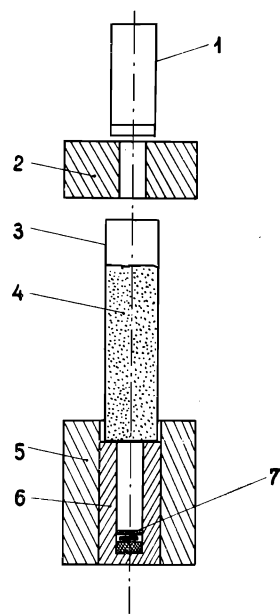


Fig.4