



Patent dodatkowy \_\_\_\_\_  
do patentu

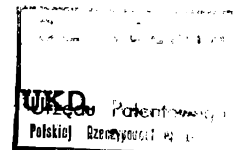
Zgłoszono: 16.X.1965 (P 111 232)

Pierwszeństwo: \_\_\_\_\_

Opublikowano: 30.III.1967

Kl. 42 I, 3/09

MKP G 01 n 23/02



Współtwórcy wynalazku: dr inż. Bohdan Dziunikowski, mgr Kazimierz  
Jeleń, dr Kazimierz Ostrowski

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

**Sposób oznaczania zawartości pierwiastków w materiale o stałym  
w przybliżeniu składzie jakościowym**

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób szybkiego oznaczania zawartości pierwiastków, występujących w środowiskach o stałym w przybliżeniu składzie jakościowym między innymi w piaskach żelazistych i w próbkach rud żelaza, za pomocą pomiaru natężenia rozproszonego i częściowo absorbowanego w próbce, miękkiego promieniowania gamma lub X, bez potrzeby używania odczynników chemicznych.

Racjonalna eksploatacja piasków żelazistych i rud żelaza wymaga pobierania dużej ilości próbek i dokonywania kontrolnych analiz chemicznych. Klasyczne metody analizy wymagają długiego czasu, wielu pracochłonnych czynności laboratoryjnych oraz zużywania odczynników chemicznych.

Znana jest metoda oznaczania pierwiastków ciężkich za pomocą rozproszonego promieniowania gamma jako tak zwany selektywny karotaż gamma — gamma, stosowany w geofizyce jądrowej. W tej metodzie stosuje się źródła promieniowania o energii rzędu kilkuset keV w postaci na przykład izotopów  $^{203}\text{Hg}$ ,  $^{75}\text{Se}$  i innych, umieszczonych w odległości kilkudziesięciu centymetrów od detektora, którym jest licznik Geigera—Müllera lub licznik scyntylacyjny. Ta metoda nadaje się do oznaczania w skałach pierwiastków ciężkich takich jak ołów, rtęć, bizmut, uran i innych, natomiast nie nadaje się do oznaczania pierwiast-

2

ków lżejszych jak żelazo, miedź, cynk i inne. Powodem tego jest zbyt mała czułość tej metody w przypadku zastosowania jej do oznaczania pierwiastków o niewysokich liczbach atomowych.

5 Inna metoda, znana pod nazwą analizy fluorescencyjnej polega na pomiarze natężenia charakterystycznego promieniowania X oznaczonego pierwiastka, wzbudzonego za pomocą pierwotnego promieniowania gamma lub X ze źródła izotopowego, którym nasświetla się badaną próbkę. Ta metoda zastosowana do oznaczania pierwiastków o średnich liczbach atomowych jest na ogół mało dokładna z powodu występowania między innymi tak zwanych efektów matrycy, obniżających znacznie dokładność oznaczenia. Jest to związane z niską energią charakterystycznego promieniowania X oznaczanych pierwiastków o niezbyt wysokich liczbach atomowych jak na przykład żelaza, w związku z czym absorpcja w próbce rejestrowanego promieniowania w dużym stopniu zależy od zmian składu chemicznego matrycy oraz stanu fizycznego badanej próbki.

25 Wady znanych metod analitycznych usuwa sposób oznaczania zawartości pierwiastków, występujących w środowiskach o stałym w przybliżeniu składzie jakościowym, według wynalazku, polegający na pomiarze natężenia promieniowania gamma rozproszonego w badanej próbce przy użyciu źródeł pierwotnego promieniowania gam-

ma o energii kilkudziesięciu keV oraz detektora, przy czym wzbudzone charakterystyczne promieniowanie X oznaczanego pierwiastka ekranuje się odpowiednim filtrem lub przy pomocy aparatury elektronowej.

W sposobie według wynalazku wykorzystano znane w fizyce zjawisko rozpraszania kwantów gamma lub X oraz zjawisko selektywnej absorpcji tych fotonów przez atomy pierwiastków o średnich i dużych liczbach atomowych.

Celem bliższego wyjaśnienia sposobu według wynalazku posłużono się przykładowym rysunkiem, na którym fig. 1 przedstawia zasadniczą geometrię pomiaru, to jest wzajemne usytuowanie próbki, źródła i detektora a fig. 2 — krzywą cechowania, używaną do przeliczenia bezpośredniego wyniku pomiaru na zawartość procentową oznaczanego pierwiastka.

Jako źródła pierwotnego promieniowania gamma o energii rzędu kilkudziesięciu keV używa się na przykład izotopu kadmu  $^{109}\text{Cd}$ , ameryku  $^{241}\text{Am}$  lub innych. Detektor może stanowić rentgenowski licznik Geigera — Müllera lub licznik proporcjonalny względnie scyntylacyjny. Wzbudzone charakterystyczne promieniowanie X oznaczanego pierwiastka ekranuje się za pomocą filtra, na przykład aluminiowego o grubości około 1 mm. W przypadku stosowania licznika scyntylacyjnego lub proporcjonalnego, charakterystyczne promieniowanie X oznaczanego pierwiastka można oddyskryminować przy pomocy aparatury elektronowej. Przy oznaczaniu zawartości pierwiastków w piaskach żelazistych matrycę stanowi krzemionka, jako środowisko złożone z pierwiastków lekkich w porównaniu z żelazem. W celu oznaczenia zawartości żelaza w badanej próbce piasku mierzy się częstość zliczeń impulsów  $N$  pochodzących z detektora do aparatury rejestrującej co jest wielkością proporcjonalną do natężenia promieniowania padającego na licznik. Promieniowanie przechodząc od źródła przez badaną próbkę ulega rozproszeniu i częściowo absorpcji przez obecne w próbce atomy żelaza. Mając zmierzoną częstość zliczeń impulsów  $N$  odczytuje się szukaną zawartość żelaza z krzywej cechowania, którą wyznacza się uprzednio na podstawie pomiarów na próbkach wzorcowych o dokładnie znanych różnych koncentracjach oznaczanego później pierwiastka. Do przeprowadzenia oznaczenia wykorzystuje się znaną aparaturę laboratoryjną złożoną z typowego zasilacza, przelicznika impulsów i okienkowego rentgenowskiego licznika Geigera — Müllera. W przypadku stosowania licznika proporcjonalnego lub scyntylacyjnego

lacyjnego potrzebny jest ponadto liniowy wzmacniacz impulsowy.

Oznaczanie zawartości pierwiastków sposobem według wynalazku objaśnia rysunek. Suchą sproszkowaną próbkę 1 rudy lub piasku żelazistego o masie około 50 g wysypuje się do standardowego pojemnika 2 z dnem berylowym 3 (fig. 1). Pojemnik 2 ustawia się na stoliku 4 nad okienkiem 5 detektora 6. Źródło promieniowania 7 jest umieszczone na ekranującej ołowianej podstawie 8, dzięki czemu promieniowanie padające bezpośrednio ze źródła 7 nie jest rejestrowane. Okienko 5 detektora 6 jest przykryte filtrem 9, który absorbuje promieniowanie charakterystyczne atomów żelaza wzbudzonych przez promieniowanie źródła 7. Po ustawieniu pojemnika 2 na stoliku 4 włącza się przelicznik elektronowy impulsów, który rejestruje częstość zliczeń impulsów  $N$ . Znając wartość  $N$  odczytuje się koncentrację żelaza z krzywej cechowania (fig. 2). Zaznaczone na krzywej błędy równe są podwójnemu standartowemu odchyleniu. Oznaczanie zawartości żelaza w piaskach żelazistych w przypadku nieobecności pierwiastków tak zwanych przeszkadzających jak na przykład Mn, Cr, Ca, Ni, daje dokładny wynik. Względny średni błąd kwadratowy w zakresie koncentracji 1—40% Fe wynosi około  $\pm 3\%$ .

W przypadku obecności pierwiastków przeszkadzających jak na przykład Mn, Cr, Ni, Ca uzyskuje się oznaczenie łącznej koncentracji tych pierwiastków razem z żelazem, przy czym wpływ Ca na dokładność analizy jest mały. Całkowity czas pomiaru sposobem według wynalazku nie przekracza 5 minut.

#### Zastrzeżenie patentowe

Sposób oznaczania zawartości pierwiastków w materiale o stałym w przybliżeniu składzie jakościowym, przy użyciu źródła pierwotnego promieniowania gamma, detektora, zasilacza i przelicznika impulsów **znamienny tym**, że badaną próbkę naświetla się miękkim promieniowaniem gamma o energii kilkudziesięciu keV, najlepiej izotopem kadmu  $^{109}\text{Cd}$  o aktywności około  $10\mu\text{C}$ , rejestrując równocześnie natężenie promieniowania rozproszonego i częściowo zaabsorbowanego w próbce przy czym wzbudzone charakterystyczne promieniowanie X oznaczanego pierwiastka ekranuje się filtrem względnie oddyskryminowuje za pomocą aparatury elektronowej zarejestrowaną zaś częstość zliczeń impulsów ( $N$ ) porównuje się z krzywą cechowania celem ustalenia wyniku oznaczenia.

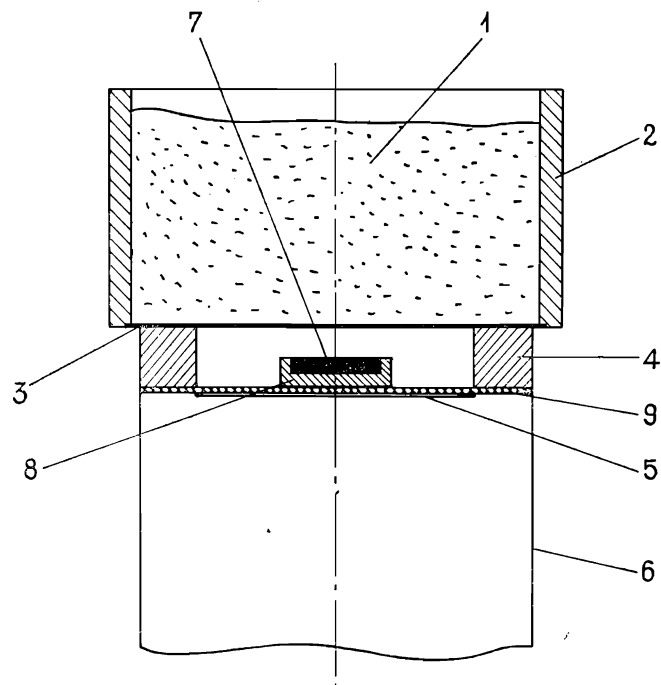


Fig. 1

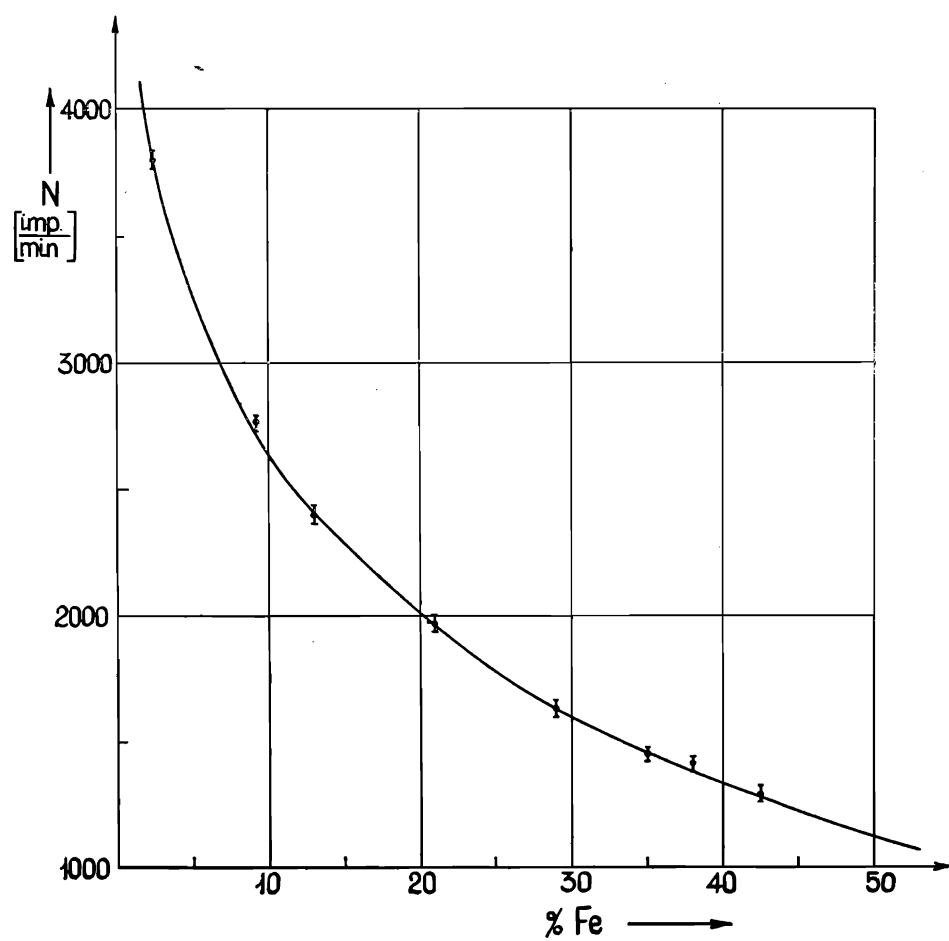


Fig. 2