



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 235 723

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 08 01 82
(21) PV 180-82

(51) Int. Cl.³ G 01 N 23/221

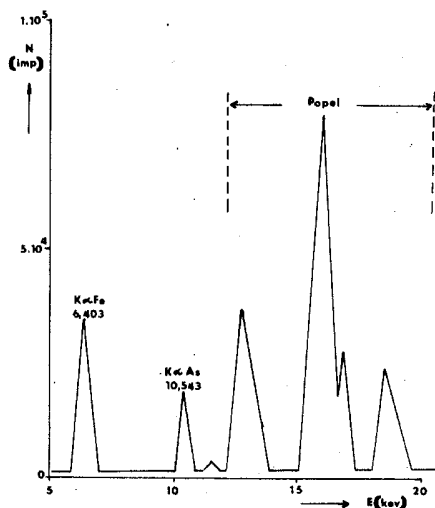
(40) Zveřejněno 17 09 84
(45) Vydáno 01 12 86

(75)

Autor vynálezu ŠIMON LIBOSLAV ing.,
ČECHÁK TOMÁŠ ing.CSc.,
HALLY JAN ing.CSc.,
BARCALOVÁ LIBUŠE, PRAHA

(54) Způsob současného stanovení obsahu arzenu a pyritické síry, případně i obsahu popela v uhlí

Vynálezem je způsob současného stanovení obsahu arzenu a pyritické síry, případně i obsahu popela v uhlí. Metoda dovoluje současné stanovení As, pyritické síry a popela v uhlí. Současné stanovení se provádí spektrální izotopovou rentgenfluorescenční analýzou za použití proporcionálního detektoru, jehož konstrukce je prostá železa. Stanovení pyritické síry se provádí nepřímým stanovením obsahu železa. K odlišení jednotlivých složek se používá Rossovy filtrů a propustností 5,98 až 6,57 keV pro železo a 10,5 až 11,1 keV pro arsen. Měření lze provádět jedno- a vícekanálovým spektrometrem. Vynález je určen pro využití v provozních podmínkách.



Vynález se týká současného stanovení obsahu arzenu a pyritické síry, případně i obsahu popela včetně pyritické síry v uhlí, a to jak v laboratoři, tak v terénu, tj. u těžebních mechanismů nebo ve vrtech, a řeší problém rychlého stanovení složek.

V hornictví, v geologickém průzkumu uhelných ložisek i přímo v těžebních vrtech, právě tak i v úpravárnách uhlí se používají v současné době rozličné typy radiometrických a spektrometrických analyzátorů pro zjišťování popela v uhlí. Jiná metoda, kromě izotopové rentgenfluorescenční analýzy, zvláště pomocí její spektrální modifikace, nesplňuje možnost stanovení výše uvedených nerostných složek vedle sebe a současně. Z ČS autorského osvědčení č.

232 406 je známo současně stanovit vedle sebe pyritickou síru a obsah popela. Uvedený vynález používá jako detektoru scintilačního počítače, takže umožňuje stanovit pyritickou síru nepřímo přes železo podle rentgenfluorescenčního spektra železa v pyritu a podle spektra rozptýleného záření gama též obsah popela v uhlí. Uvedeným způsobem však nelze stanovit pyritickou síru a arsen vedle sebe.

V současné době se používá jako detektorů záření jednak scintilačních počítačů pro excitované charakteristické záření X pro prvky s atomovým číslem $Z - 16$ čili pro síru, tj. pro záření X o velmi malé energii fluorescenčního záření 6,4 keV čáry železa, resp. pro záření I o vlnové délce - 0,54 nm až do - 0,85 nm, tedy pro velmi malé energie záření X při normálním tlaku, které se již absorbuje vzduchem. Dále se používají polovodičové detektory, které mají i při nejlepším energetickém rozlišení zatím omezené možnosti svého použití v terénu. Proto se uplatňují jen v laboratořích jako stacionární detektory. Proporcionální počítače s beryliovým okénkem, jimiž lze zjišťovat atomově lehké prvky, včetně arzenu, mají přednost v tom, že jsou teplotně nezávislé, takže lze je možno používat i v provozních podmínkách.

Nevýhodou scintilačních, polovodičových a stávajících proporcionálních detektorů je omezená oblast jejich použití v terénu. Ani jeden z uvedených způsobů neumožňuje v současné době stanovit pyritickou síru a arzén, případně ještě obsah popela v uhlí, současně a vedle sebe přímo v terenních podmínkách, např. v provozu úpraven či přímo u těžebních mechanismů nebo přímo ve vrtu. Metodu spektrální isotopové rentgenfluorescenční analýzy lze použít jen v případě speciální úpravy vlastního proporcionálního detektoru.

Uvedené nedostatky zmenšuje způsob stanovení obsahu arzenu, síry a popřípadě popela v uhlí rentgenfluorescenční analýzou podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že vzorek uhlí se ozáří energeticky měkkým zářičem gama, následně se detekuje a stanoví pomocí proporcionálního detektoru, jehož konstrukce je prostá železa, hodnota, charakterického vybuzeného záření arzenu za použití Rossovy^{ch} filtrů o propustnosti 10,5 až 11,1 keV, hodnota vybuzeného charakterického záření železa za použití Rossovy^{ch} filtrů o propustnosti 5,98 až 6,57 keV a popř. hodnota rozptýleného záření gama, přesahujícího energii 12 keV, načež se nalezená hodnota charakteristického záření arzenu porovná s předem stanovenými regresivními křivkami obsahu arzenu v uhlí, nalezená hodnota charakteristického záření železa porovná s předem stanovenými regresivními křivkami obsahu pyritické síry v uhlí a popřípadě hodnota rozptýleného záření gama s regresivními křivkami obsahu popela v uhlí a zjistí obsah arzenu, síry a popřípadě popela.

Způsob stanovení lze uskutečnit též tak, že vzorek uhlí se měří jednokanálovým spektrometrem a že stanovení arzenu, železa a popela se provádí postupně po výměně Rossovy^{ch} filtrů.

Výhodou způsobu podle vynálezu je jednoduchost a rychlost stanovení v podstatě až tři nerostných složek vedle sebe současně přímo v terenních podmínkách. Další předností je, měří-li se stále stejný druh uhlí z určitého ložiska, kde obsah železa je malý nebo je vedle arzenu jediným těžším prvkem, že lze upustit od použití Rossovy^{ch} filtrů o propustnosti 5,98 až 6,57 keV.

Na připojeném výkresu je znázorněno charakteristické rentgenfluorescenční spektrum uhlí. Počtem impulsů N detektoru

v závislosti na propustnosti uváděné v KeV vynikají vrcholy K Fe železa, K As arzenu a rozptýlené záření o energii nad 12 keV, odpovídající obsahu popela.

Vlastní měření se provádí tak, že vzorek uhlí, zpravidla předupravený, se umístí v měřicím systému a ozáří měkkým zářičem gama, například izotopem plutonia ^{238}Pu . Nejdříve se stanoví obsah pyritické síry nepřímo přes železo s použitím Cr-Mn Rossova filtru, potom obsah arsenu s použitím dvojice filtrů Ga-Ge. Měřicí rentgenfluorescenční sonda může být konstruována i pro použití ve vrtech, v tomto případě je vlastní měřicí systém napojen na nejméně dvoukanálový spektrometr, jehož jeden energetický kanál je energeticky nastaven na fluorescenční spektrum, jeho spektrální vrchol železa a druhý energetický kanál je nastaven na spektrální vrchol rozptýleného spektra záření gama použitého zářiče, čili na rozptýlené spektrum popeloviny v uhlí, takže s použitím dříve naměřených regresních křivek lze vyhodnotit obsah pyritické síry nepřímo přes železo a zároveň obsah popela v uhlí. Po výměně dvojice filtrů Cr-Mn, jimiž se provedla selekce $K_{\alpha}\text{Fe}$ v pyritu za dvojici filtrů Ga-Ge, provede se tímto způsobem stanovení obsahu arzenu podle $K_{\alpha}\text{As}$.

Operace způsobem podle vynálezu jsou časově nenáročné a umožňují v rozmezí 40 minut stanovit obsah pyritické síry a arzenu, popř. obsah popela současně, včetně předpřípravy vzorku, tzn. semletí vzorku uhlí pod 0,2 mm a jeho vysušení pod 6 % vody. Vlastní měření nepřesáhne dobu jedné minuty, v případě malých koncentrací arzenu pět minut a lze takto měřit celé série vzorků.

Po odebrání vzorku uhlí, např. u výchozu dopravního pásu u těžební mechanizmu spočívá příprava vzorku pro měření v následující předúpravě; v předsušení v libovolné analytické sušárně pod 6 % obsahu vody, tj. cca 30 minut a v semletí v přenosném mlýnku na zrnitost pod 0,2 mm, tj. cca 15 až 20 sec. Takto upravený vzorek se vloží do měřicího systému pro rentgenfluorescenční měření, kde detektor je proporciální počítač.

Jako Rossova filtru s propustností 5,98 až 6,57 keV se obvykle používá Cr-Mn filtru, jako filtru o propustnosti 10,5 až 11,1 keV se obvykle používá filtru Ga-Ge.

V případě použití Cr-Mn filtrů zjistíme spektrální levý vrchol fluorescenčního záření K železa čili obsah pyritické

síry a podle pravého spektrálního vrcholu rozptýleného záření gama ^{238}Pu celkový obsah popela.

Při použití vícekanálového spektrometru je možné z naměřených četností impulsů z jednoho kanálu a z druhého kanálu odečíst obsah pyritické síry a obsah arzénu v uhlí podle předem zjištěné regresní křivky pro daný druh naměřeného uhlí; tak např. u tříkanálového spektrometru lze odčítat postupně pyritickou síru z prvního kanálu, pak arzén z druhého a nakonec obsah popela z třetího energetického kanálu.

Účinky vynálezu lze seznat z tabulky výsledků analýzy uhlí provedené klasickou chemickou analýzou a metodou podle vynálezu.

Příklad

Metodou podle vynálezu byl obsah arzénu srovnán s výsledky chemické analýzy u šesti vzorků hnědých uhlí, podobně obsahu síry a obsahu popela, jak vyznačuje tabulka:

vzorek uhlí	chemická analýza As (%)	metoda podle vynálezu As (%)
1	0,0510	0,0617
2	0,1330	0,1413
3	0,2050	0,2175
4	0,3170	0,3035
5	0,4090	0,4258
6	0,5305	0,5623
	S _{pyrit} (%)	S _{pyrit} (%)
1	1,75	1,60
2	2,10	2,25
3	1,30	1,45
4	3,40	3,05
5	2,70	2,65
6	4,15	3,90

	popel (%)	popel (%)
1	25,45	26,03
2	29,67	29,15
3	34,72	34,17
4	30,65	31,24
5	28,45	29,05
6	29,16	29,95

Ze srovnání vyplývá, že pro koncentrace arzenu v uhlí nad 0,1 % nepřesahuje procentická chyba ± 10 % váhových a pro koncentraci do 0,1 % arzenu nepřesáhne chyba stanovení ± 20 % váhových metodou podle vynálezu. Způsob podle vynálezu slouží k rychlému stanovení arzenu, pyritické síry a popř. popela v uhlí. Je výhodný k použití především v provozních podmínkách.

Předmět vynálezu

235 723

1. Způsob současného stanovení obsahu arzenu a pyritické síry a popřípadě popela v uhlí rentgenofluorescenční analýzou, při níž se vzorek uhlí ozáří energeticky měkkým zářičem gama, vyznačený tím, že se detekuje a stanoví pomocí proporcionálního detektoru, jehož konstrukce je prostá železa, hodnota charakteristického vybuzeného záření arzenu za použití Rossovyých filtrů o propustnosti 10,5 až 11,1 keV, hodnota vybuzeného charakteristického záření železa za použití Rossovyých filtrů o propustnosti 5,98 až 6,57 keV a popř. hodnota rozptýleného záření gama, přesahujícího energii 12 keV, načež se nalezená hodnota charakteristického záření arzenu porovná s předem stanovenými regresními křivkami obsahu arzenu v uhlí, nalezená hodnota charakteristického záření železa porovná s předem stanovenými regresními křivkami obsahu pyritické síry v uhlí a popřípadě hodnota rozptýleného záření gama s regresními křivkami obsahu popela v uhlí a zjistí obsah arzenu, síry a popřípadě popela.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že při použití jednokanálového spektrometru se záření detekuje a stanovuje postupně za výměny Rossovyých filtrů.

