Kőzetek réz- és cinktartalmának meghatározása roncsolásmentes neutronaktivációs analízissel

RENNER JÁNOS

A módszer alapjainak elméleti kifejtése és a kiértékelési eljárás ismertetése után beszámol a szerző a kisérleti mérésekről és azok kiértékeléséről. Bemutatja néhány kőzetminta Cu- és Zn – koncentrációértékét, összehasonlítva az eredményeket ugyanazon kőzetminták nedves kémiai elemzésével nyert adatokkal,

После изложения теоретических основ рассматриваемого метода и описания методики интерпретации обсуждаются проведенные опытные работы и результаты интерпретации полученных данных. Приводятся примеры определения содержания меди и цинка некоторых образцов горных пород и дается их сопоставление с данными химического анализа.

Nach einer Entwicklung der theoretischen Grundlagen der Methode und Beschreibung des Auswertungsfahrens werden die angestellten Versuchsmessungen und deren Auswertung beschrieben. Es werden die Cu- und Zn-Konzentrationswerte einiger Gesteinsproben vorgeführt und mit den Angaben vergliechen, die mittels des konventionellen chemischen Nässe-Verfahrens gewonnen wurden.

1. Bevezetés

A fent említett kőzetalkotó komponensek kimutatását a roncsolásmentes neutronaktivációs analitika segítségével kívánjuk elvégezni. A módszer alapja: gyorsneutron besugárzással a vizsgálandó anyag atomjainak egy részét radioaktívvá alakítjuk át, majd megfelelő méréstechnika segítségével meghatározzuk a radioaktív mag gamma sugárzásának minőségét és intenzitását, mely az anyag mennyiségi és minőségi összetételére ad felvilágosítást.

A mérés kiértékelésére az ún. „*relatív*" módszert alkalmaztuk. Lényege, hogy a vizsgálandó mintával azonos besugárzási és mérési körülmények között ismert koncentrációjú etalonsorozatot aktiválunk, majd mérünk. Az így nyert hitelesítési paraméterek (*P*, *R*, *S*, *T* konstansok) ismeretében az ismeretlen koncentrációértékek meghatározhatók.

2. Elméleti alapok

A felaktivált kőzetminták gamma-energiaspektrumában jól érzékelhetően *3* fotocsúcs jelentkezik: *0,51, 0,84, 1,78 MeV* értékekkel *(1. ábra)*.

A *0,51 MeV* fotocsúcs értelmezése és felhasználása biztosítja a feladat megoldását. A pozitron sugárzást nyújtó és annihilációs gamma sugárzás révén detektálható aktív termékek (*n*, *2n*) magreakcióval jönnek létre. Jellemző adatok az ércminták komponenseire nézve:

1. táblázat – таблица – Tabelle

Anyaizotóp	Izotóp gyak.	Befogási hat. ker.	Aktív izotóp	Felezési idő	Észlelési küszöb [1]
CU – 63	69,1%	550 mb	Cu – 62	9,9 min	0,05 mg
Zn – 64	48,9%	200 mb	Zn – 63	38,0 min	0,77 mg
Fe – 54	5,8%	15 mb	Fe – 53	8,5 min	
K – 39	13,0%	4 mb	K – 38	7,7 min	3,40 mg
Mo – 92	15,9%	190 mb	Mo – 91	15,5 min	1,00 mg

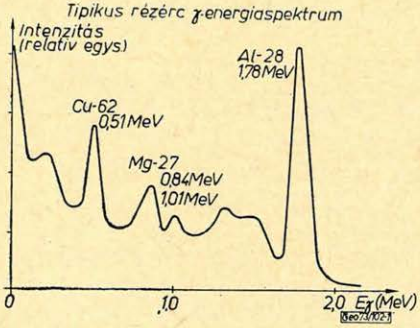
Látható, hogy a fotocsúcs kialakításában számottevően csak a *Cu* és *Zn* játszik szerepet.

Az irodalomban a kőzetek *Cu*- és *Zn*-tartalmának meghatározására két mérési metodikai elv ismeretes [2, 3, 4]: spektrális mérési metodika és koincidencia technikával történő mérés. Spektrális mérés esetén elvégezzük a minta teljes gamma-energiaspektrumának felvételét sokcsatornás analizátorral, majd a kapott impulzuseloszlást kiértékelve jutnak el a nyers észlelési adatokhoz. Koincidencia-mérés esetén két egymással szemben elhelyezett detektor érzékeli a radioaktívvá tett anyag sugárzását és a létrejövő koincidenciák számát hozzuk kapcsolatba a meghatározandó elemek mennyiségével.

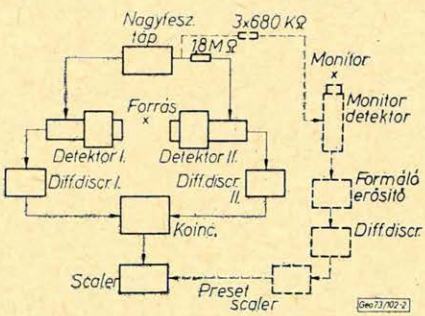
Mindkét mérési elvet az adott konkrét feladatra kidolgoztuk és kritikai vizsgálat tárgyává tettük. Megállapítottuk, hogy a mérési pontosságon és reprodukálhatóságon kívül egyéb paramétereket is figyelembe véve (a mérések eszközigénye, automatizálhatósága, a mérés lefolytatásához szükséges idő, a kiértékelés időigénye, automatizálhatósága stb.) a koincidenciás mérési metodika alkalmazása látszik előnyösebbnek üzemszerűen végzendő sorozatméréseknél.

3. *A kísérlet leírása*

A porított és inaktív tubusba töltött 10 g súlyú ércminták aktiválása a téma keretében felújított Na – 3 típ. neutrongenerátor segítségével történt. A lejátszódó neutrontermelő reakció $T\ (d, n)\ 4\ He$, amely *14 MeV*-es monoenergetikus neutronnyalábot szolgáltat. A berendezés neutronhozama *1 mA* target áram mellett $2{,}5 \times 10^{10}$ *n/sec*.



1. ábra — рис. — Abbildung



2. ábra — рис. — Abbildung

A mérőberendezés elrendezési vázlata a *2. ábrán* látható. Detektorként *2 db* módosított *ND 204 típusú*, szcintillációs mérőfejben elhelyezett, 75×50 *mm* méretű *NaJ(Tl)* kristályt alkalmaztunk. A detektorok homlokfelületének egymástól való távolsága *20 mm*. A detektorok jeleit *NK 215/B* típusú differenciál-diszkriminátorokra vezetjük, amelyek időzítő diszkriminátorait „*átmenet*" üzemmódban használjuk. A differenciál-diszkriminátorok alsó szintjét, ill. a csatornaszélességeket úgy állítottuk be, hogy a réz, ill. cink *0,51 MeV*-es annihilációs sugárzásának megfelelő fotocsúcsot teljes egészében érzékelje. A differenciál-diszkriminátorok kimenő jeleit *N1 202/1* típusú koincidencia-egység két bemenő csatornájára csatlakoztatjuk: a koincidencia-berendezés névleges felbontóképessége *0,1 μsec*, a bemenő érzékenység *30 mV*. A koincidencia-berendezés kimenő jeleit házi gyártmányú *10 MC* számlálási sebességű,

presetálható számlálóval számláltuk. A detektorok nagyfeszültségű tápegysége *NB 215/1* típusú.

A mérés során az aktiválást végző neutronfluxust $CuCO_3$ vegyszerből készített monitorokkal mérjük. A monitorok beütésszámát *38×25 mm* méretű *NaJ(T1)* szcintillációs kristállyal detektáljuk. A mérőfejet *3 cm* falvastagságú ólomhengerbe helyeztük a háttér csökkentése érdekében.

A monitor-mérő szcintillációs mérőfej jelei ugyancsak *NK 215/B* differenciál-diszkriminátorra kerülnek, melynek kimenő impulzusait – *TF01* típusú differenciáló és fázisfordító erősítőn keresztül a házi gyártmányú *10 MC* számlálási sebességű presetálható számlálóval kívánjuk mérni. A differenciál-diszkriminátorral – a háttér csökkentése érdekében – a monitor által kibocsájtott *0,51 MeV*-energiájú annihilációs sugárzás fotocsúcsát mérjük. A monitor-mérőfej nagyfeszültségű tápegysége ugyanaz, mint a koincidencia-mérőfejeké, de a monitor-mérőfejben levő fotosokszorozó nagyobb erősítése miatt a túlvezérlés elkerülése érdekében a nagyfeszültségű csatlakozó elé, az elosztó táblán *0×680 K = 2,04 M* értékű feszültségcsökkentő ellenállást kapcsoltunk.

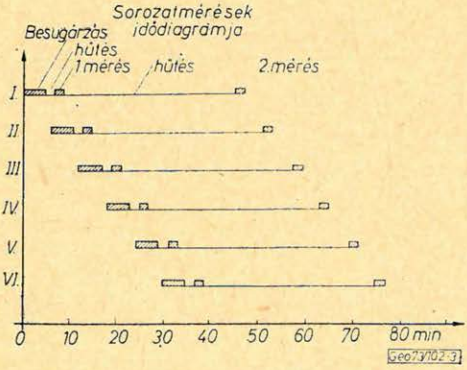
A minta és a monitor aktiválását az *NA – 3* neutrongenerátor targetlemezének külső oldalára erősített csőposta-végállomásban végezzük. A minta és a monitor egymás mögött helyezkedik el, a homogén besugárzás biztosítása érdekében a rendszert a hossztengelye körül forgatjuk. A minták továbbítását a mérőhelyiségből és vissza automatikus pneumatikus csőpostarendszer segítségével végezzük.

A mérőrendszer tartozéka egy házi gyártmányú vezérlő automatika, mely az előre beállított programnak megfelelően elvégzi az impulzus-számlálás indítását, a mérési eredmény rögzítését, a mintatovábbító pneumatikus csőpostarendszer vezérlését.

Laboratóriumunkban a szcintillációs detektorok háttérviszonyait vizsgálva azt tapasztaltuk, hogy a *0,51 MeV*-es fotocsúcsban detektálva a természetes háttérből származó sugárzás az oldalcsatornákban *2312 cpm*, ill. *2338 cpm*. A koincidencia-csatornákban a háttér-véletlen koincidenciák száma *10 cpm*. Ez az eredmény azt mutatja, hogy koincidencia-mérés esetén a természetes háttér elhanyagolható és a nyers mérési adatokból levonása nem szükséges.

Az aktiválást *300 sec*-ig végeztük, a minták első mérése előtt *120 sec* hűtést alkalmaztunk. A második mérés előtt *40 perc* volt a hűtési idő. A neutronfluxus ingadozásából adódó hiba elkerülésére a méréseket a monitor-impulzusszámra presetáljuk, azaz a mérési idő a mindenkori neutronfluxus függvénye. A berendezés mérési állandóit (*P, R, S, T* konstansok) *6* db kémiailag elemzett standard kőzetminta segítségével határozzuk meg. A mérési módszer ellenőrzésére ismételt mérésekkel határozzuk meg a reprodukciós pontosságot.

A sorozatmérések idődiagramját a *3. ábrán* tüntettük fel.



3. ábra – рис. – Abbildung

4. Mérési eredmények kiértékelése

Relatív méréseket végeztünk.

A mérendő mintával azonos besugárzási és mérési körülmények között a vizsgálandó elem ismert mennyiségét (standard) aktiváljuk, majd mérjük. Az így nyert aktivitásértéket a mérendő minta aktivitásával összehasonlítva a meghatározandó elem mennyisége számítható.

$$m = \frac{I}{I_{st}} \cdot m_{st}, \tag{1}$$

ahol

m a meghatározandó elem mennyisége (g),
I a meghatározandó elemből keletkező radioizotóp intenzitása,
m_{st} a „*standard*" mennyisége (g),
I_{st} a „*standard*" intenzitása.

Ha az A és B elemekből a különböző magreakciók révén keletkező aktív termékek gamma sugárzásának az energiája megegyezik, de a felezési idők különbözők, akkor szétválasztásukat a minta aktivitásának két különböző időpontban történő mérésével végezzük. Rövidebb hűtésnél az N impulzusszám kialakulásában a rövidebb felezési idejű aktív termék dominál, a hosszabb felezési idejű szerepe kisebb, hosszabb hűtésnél viszont a szerepkörök felcserélődnek.

$$N_{1i} = x A_i + y B_i \qquad x > y,$$
$$N_{2i} = u A_i + v B_i \qquad u < v, \tag{2}$$

ahol

N_{1i} és N_{2i} az i-edik mintán a különböző időpontokban mért impulzusszámok.

Az x, y, u, v konstansok meghatározása ismert összetételű ($A\%$, $B\%$ ismert) standard mintasorozatok segítségével történik [5].

Bevezetve a

$$P = \frac{v}{xv - yu}$$
$$R = \frac{y}{xv - yu} \tag{3}$$
$$S = \frac{x}{xv - yu}$$
$$T = \frac{u}{xv - yu}$$

jelölést, az ismeretlen összetételű minta $A\%$, $B\%$ súlyszázalékára megadva.

$$A\% = PN_{1i} - RN_{2i},$$
$$B\% = SN_{2i} - TN_{1i}. \tag{4}$$

5. *A mérési eredmények bemutatása*

A következő táblázat néhány kőzetminta *Cu*- és *Zn*-koncentrációértékét tartalmazza. A hibahatár jellemzésére a koncetrációértékek standard deviáció-ját tüntettük fel. Összehasonlításképp feltüntettük ugyanezen kőzetminták nedves kémiai elemzéssel nyert mérési adatait.

2. táblázat – таблица – Tabelle

Minta sz.	Cu % (kém.)	Cu % (akt. anal.)	Zn % (kém.)	Zn % (akt. anal.)
6526	3,46	3,52±0,17	0,06	0,00±0,42
6525	0,32	0,33±0,02	6,12	5,75±0,36
6524	0,32	0,37±0,02	7,64	7,22±0,34
6523	5,90	5,83±0,23	8,88	9,65±0,50
6521	0,55	0,59±0,07	0,06	0,00±0,07

A vizsgált rézércek réztartalmának koincidenciás mérési technikával történő meghatározása esetén a mérések relatív hibája *±5–10%*, a kőzetek *Cu*- és *Zn*-tartalmától függően. A fentemlített határon belül hibával való kimutathatóság alsó határa *0,1%* réztartalom abszolút értékben.

IRODALOM

[1] *Cuypers – Cuypers:* Gamma ray spectra and sensitivities for 14 MeV neutron activation analysis. (Jour. of Rad. Chem. Vol. 1. (1968) pp. 243–264)

[2] *H. P. Dibbs:* The application of neutron activation analysis to the determination of copper in minerals (Research Report R 205 1969. ápril.)

[3] *L. Gorski:* Fast-neutron activation analysis for determination of copper content of lower silesian copper deposits (Talanta, 11/1964) pp. 1135–42)

[4] *L. V. Navalikhin:* Simultaneous determination of lead, copper, and zinc in multimetal ores and their processed products by activation analysis. (Jour. of Rad. Chem. Vol. 11 1972. pp. 257–264)

[5] *Tatár J.:* Bauxitminták *Al, Si*-tartalmának meghatározása. (ELGI Intézeti jelentés 1963.)