

STANOVOVANIE KREMÍKA VO VZORKÁCH MAGNEZITU POMOCOU 14 MEV NEUTRÓNŮV

DUŠAN KAFKA, JÁN TURÁN, PETER SALZER

Ústav rádiokológie a využitia jadrovej techniky, 040 01 Košice, Komenského 9

Došlo 22. 10. 1978

Metóda neutrónovej aktivačnej analýzy môže byť jedným z výhodných postupov na sledovanie obsahu kremíka vo vzorkách magnezitu. V práci sú uvedené experimentálne výsledky stanovenia Si touto metódou vo vzorkách z technológie výroby magnezitu. Ožarovalo sa 14 MeV neutrónmi z neutrónového generátora NA3C s hustotou neutrónového toku $1 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, stanovované množstvá Si vo vzorkách sa pohybovali od 0,0758 × do 0,3596 g. Na stanovenie Si sme využili meranie gama žiarenia o energii 1,78 MeV rádionuklidu ^{28}Al vznikajúceho jadrovou reakciou $^{28}\text{Si}(n, p)^{28}\text{Al}$. Interferencia od fosforu (gama žiarenie rádionuklidu ^{31}P) vzhľadom k jeho malým obsahom bola zanedbateľná.

ÚVOD

Pri technológii výroby magnezitových produktov je sledovanie obsahu kremíka jedným z veľmi dôležitých faktorov ovplyvňujúcich ich kvalitu. Kremík je možné stanovovať rôznymi analytickými metódami, z ktorých každá má svoje klady a zápory. Pri väčšine „klasických“ metód (nie aktivačných) je stanovenie zdĺhavé a je nutná deštrukcia vzorky. Kremík je možné stanovovať neutrónovou aktivačnou analýzou s 14 NeV neutrónmi z neutrónového generátora s dostatočnou citlivosťou, nedeštruktívne a relatívne rýchle. Stanovenie Si pomocou neutrónov z neutrónových generátorov je pomerne rozšírené ako vo výskume, tak aj v bežnej technickej praxi. Všeobecne o metodikách sa pojednáva napr. v [1], [2], konkrétne výsledky prác sú zhrnuté v [3] a výsledky analýz vo vzorkách minerálov je možné nájsť v [4],[5], [6], [7], v lit. ČSSR je to napr. [8].

POPIS METODIKY STANOVENIA KREMÍKA

V prírode se kremík nachádza vo forme troch izotopov, a to ^{28}Si , ^{29}Si a ^{30}Si . Pri ožarovaní kremíka 14 MeV neutrónmi prebieha niekoľko jadrových reakcií. Základné údaje týchto reakcií sú uvedené v tabuľke I.

Najvhodnejšou reakciou pre analytické účely je reakcia č. 3 (tab. I).

Vznikajúci rádionuklid ^{28}Al vyžaruje gama žiarenie o energii 1,78 MeV. Toto gama žiarenie je možné merať buď pomocou mnohokanálového analyzátora, alebo tiež aj použitím jednokanálového analyzátoru s vhodne nastaveným energetickým oknom. Interferujúco pôsobia dve reakcie (tab. II).

Z nukleárnych údajov interferenčných reakcií vidíme, že reakcia č. 1 (tab. II) má slabý vplyv na celkovú intenzitu žiarenia gama v píku 1,78 MeV. Preto sme túto interferenciu zanedbali. Interferenčná reakcia č. 2 (tab. II) môže spôsobiť v prípade zrovnateľných koncentrácií P a Si pomerne silnú interferenciu. Krivan [9] uvádza, že pomer aktivít vznikajúceho ^{28}Al pri reakciách č. 3 (tab. I) a č. 2 (tab. II) je 2,14 pre 14,1 MeV neutróny. Preto je nutné v prípade výskytu fosforu v merateľných množstvách vykonať korekciu pri stanovovaní kremíka. V našich vzorkách sme našli fosfor v merateľných množstvách, takže sme jeho interferenčný vplyv neuvažovali.

Tabuľka I

Základné jadrové údaje pre stanovenie kremíka

Číslo	Jadrová reakcia	Izotopový výskyt [%]	Účinný prierez [fm ²]	Polčas rozpadu [min]	Energia gama žiarenia [MeV]	Interferenčné reakcie
1	³⁰ Si(n, α) ²⁷ Mg	3,05	4,59	9,50	0,84	²⁷ Al(n, p) ²⁷ Mg
2	²⁹ Si(n, p) ²⁹ Al	4,68	10,00	6,60	1,28	²⁶ Mg(n, γ) ²⁷ Mg
3	²⁸ Si(n, p) ²⁸ Al	92,27	23,50	2,31	1,78	³¹ P(n, ³ He) ²⁹ Al
4	³⁰ Si(n, p) ³⁰ Al	3,12	6,00	0,05	2,23	²⁷ Al(n, γ) ²⁸ Al ³¹ P(n, α) ²⁸ Al

Tabuľka II

Základné údaje interferenčných jadrových reakcií pre stanovovanie kremíka

Číslo	Jadrová reakcia	Izotopový výskyt [%]	Účinný prierez [fm ²]	Polčas rozpadu [min]	Energia gama žiarenia [MeV]
1	²⁷ Al(n, γ) ²⁸ Al	100,00	0,05	2,31	1,78
2	³¹ P(n, α) ²⁸ Al	100,00	15,00	2,31	1,78

EXPERIMENTÁLNE VÝSLEDKY

Stanovovanie kremíka sme vykonávali na zariadení laboratória neutrónovej aktivačnej analýzy (výrobok KFKI Budapest). Na analytické účely sme využili reakciu č. 3 (tab. I). Ožarovali sme 14 MeV neutrónmi z neutrónového generátora NA3C s priemernou hustotou neutrónového toku vo vzorke $1.10^7 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Vzorky boli dopravované k ožarovaciemu zdroju vzduchovou pošťou v polyetylénových púzdach vo forme valčekov s vnútorným rozmerom $\varnothing 10 \times 50 \text{ mm}$. Meranie sme robili metódou súčasného ožarovania a merania vzorky a štandardu. Vznikajúce gama žiarenie o energii 1,78 MeV sme detekovali NaJ (Tl) scintilačnými detektormi pripojenými k jednonábovým analyzátorom. Okná jednonábových analyzátorov sme nastavili v rozsahu 1,6—2,0 MeV. Pri stanovovaní indukovanej aktivity sme vychádzali zo známeho vzťahu (viď [1]):

$$A = DCN_B \tau_B \Phi \left[1 - \exp \left(\frac{-0,693 t_i}{T_{1/2}} \right) \right] \left[\exp \left(\frac{-0,693 t_d}{T_{1/2}} \right) \right],$$

kde

 A — merná aktivita po čase t_d [imp/s], D — účinnosť emisie gama žiarenia, C — účinnosť detektora N_B — počet atomov terčika ožarovaných lúčom neutrónov, τ_B — účinný prierez pre aktiváciu [cm²], Φ — hustota neutrónového toku [cm⁻² s⁻¹],

- t_i — ožarovacia doba,
 t_d — vymieracia doba,
 $T_{1/2}$ — polčas rozpadu vznikajúceho rádionuklidu.

Ako štandard sme použili presné navážky zmesi SiO_2 a MgO čistoty p. a., ktorého aktivitu sme porovnávali s aktivitou vzorky, meraním na jedнокanálových analyzátoroch. Podmienky merania sme stanovili takto: ožarovanie 30 s — vymieranie 60 s — meranie 60 s. Pri stanovení ožarovacej doby sme vychádzali z minimalizácie celkovej doby merania, vzhľadom na množstvá kremíka nachádzajúce sa vo vzorkách sme už pri 30 s ožarovaní dostávali dobre merateľné aktivity. Vymieraciu dobu sme nastavili tak, aby sme odstránili možné interferencie od kyslíka a sodíka. Kyslík ruší vysokým comptonovským kontinuum spektra ^{16}N a sodík tým, že z jeho izotopu ^{23}Na (100 %) vzniká krátkodobý rádionuklid ^{20}F ($T_{1/2} = 11,4$ s), ktorý emituje gama žiarenie s energiou 1,63 MeV. Keď zvolíme dostatočne dlhú dobu vymierania, potom sú tieto interferencie zanedbateľné. Pri dobe vymierania 60 s je možné interferenciu kyslíka celkom zanedbať a kremíkový ekvivalent sodíka je podľa [8] 0,027. Meracia doba 60 s je postačujúca na získanie dostatočnej četnosti impulzov. Citlivosť metódy je 174 imp./(mg Si)/min, pri pozadí 20 imp./min.

Merali sme vzorky úletov a vzorky materiálov z rôznych technologických uzlov výroby magnezitových produktov. Celkom bolo zmeraných 17 rôznych druhov vzoriek. Na dosiahnutie pomerne reprezentatívneho štatistického súboru sme z každého druhu vzorky vybrali po 15 reprezentantov. Hmotnosti navážok boli v rozmedzí od 3,2 do 6,1 g. Každú vzorku sme merali 10krát. Výsledky merania sme štatisticky spracovali a v tab. III sú uvedené zistené priemerné hodnoty.

Tabulka III

Stanovenie obsahu kremíka vo vzorkách magnezitu

Druh vzorky	Pomenovanie	m_{st} [g]	σ_{Tst} [%]	m_{st} [% z navážky]
1	úlet	0,1071	5,1	2,48
2	oceliarsky slinok	0,2235	5,5	3,68
3	tehliarsky slinok	0,1565	4,3	3,25
4	koncentrát z I rozdružovania v ťažkých suspenziách	0,0933	6,1	2,12
5	odpad z rozdružovania v ťažkých suspenziách	0,3596	6,2	10,25
6	flotačný koncentrát	0,0758	5,3	1,79
7	II prečistka — flotácia	0,0890	5,4	1,87
8	I prečistka — flotácia	0,0939	5,7	1,89
9	odpad — flotácia	0,3111	6,1	7,95
10	podanie do rozdružovania v ťažkých suspenziách	0,1280	6,2	3,79
11	základná flotácia	0,0812	5,7	2,23
12	koncentrát z II rozdružovania v ťažkých suspenziách	0,0991	4,9	2,97
13	flotácia — podanie	0,2255	6,3	5,59
14	koncentrát hydrocyklónový	0,1444	6,2	2,93
15	odpad z hydrocyklónov	0,2966	6,3	9,10
16	vratné vody — flotácia	0,1885	6,2	4,91
17	podanie hydrocyklónov	0,2156	5,7	6,28

ZÁVER

Dosiahnuté výsledky ukazujú, že stanovovanie kremíka metódou neutrónovej aktivačnej analýzy pomocou 14 MeV neutrónov z neutrónového generátora môže byť vhodnou pomôckou technológia, (vzhľadom na pomernú rýchlosť stanovenia — celkový čas jednej analýzy je asi tri minúty) využiteľnou priamo vo výrobnom procese pri sledovaní kvality magnezitových produktov. Metóda je dostatočne citlivá a presnosť stanovenia je vyhovujúca. Výhodou je tiež nedeštruktívne stanovenie, takže tie isté vzorky sa dajú použiť aj na iné analytické účely.

Literatúra

- [1] Nargowalla S. S., Przybylowicz, E. P.: *Activation analysis with neutron generators*. John Wiley and Sons, New York 1973.
- [2] De Soete D., Gijbels R., Hoste, J.: *Neutron activation analysis*, John Wiley and Sons, London 1972.
- [3] Van Grieken R., Hoste J.: *Annotated bibliography on 14 MeV neutron activation analysis*, Eurisotop Office 65—68, 1972.
- [4] Oldham G., Mathur S. C.: *The use of 14 MeV neutrons in activation analysis of minerals*, Nucl. Energy, 1969.
- [5] Janczyszyn J., Kwiecinski S., Loska L., Pohorecki W., Taczanowski J.: *J. Radioanal. chemistry*, 31, 325, (1976).
- [6] Santos G. G., Wainerdi R. E.: *J. Radioanal. Chemistry*, 1, 509, (1968).
- [7] Waterson J. I. W., Faure P. K., Steele T. W.: *Research Report*, N. 236, 10, (1967).
- [8] Bartošek J., Kašparec I., Mašek, J.: *Interná správa*, Geofyzika, Brno 1971.
- [9] Krivan V., Krivan K.: *J. Radioanal. Chemistry*, 29, 145, (1976).

Душан Кафка, Ян Туран, Петер Салзер

Образование кремния в образцах магнезита с помощью 14 MeV нейтронов

*Научно-исследовательский институт радиозкологии
и использования ядерной техники, Кошице*

В предлагаемой статье рассматриваются методы нейтронного активационного анализа при определении кремния в пробах, отобранных при технологии производства магнезитовых продуктов. Пробы активировали 14 Мэв нейтронами из нейтронного генератора N АЗС с плотностью нейтронного тока $1 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$. Определяемое количество Si в пробах находилось в пределах от 0,0758 до 0,3596 г, навеска проб в пределах от 3,2 до 6,1 г. Для аналитических целей использовали измерение гамма-излучения энергией 1,78 Мэв радиокулида ^{28}Al , образовавшегося в результате ядерной реакции $^{28}\text{Si}(n, p)^{28}\text{Al}$. Гамма-излучение определяли NaJ (Гл) детекторами, сопряженными с моноканальным анализатором с пригодно установленной энергетической целью. Вследствие низкого количества фосфора его интерференцию не учитывали, в то время как интерференцию кислорода и фосфора исключали пригодным подбором условий измерения. Измерения проводили методом одновременных иррадиации и измерения пробы и стандарта. В качестве стандарта использовали точную навеску смеси SiO_2 и Mg чистой д. а. Чувствительность метода составляет 174 имп./мг \cdot с; мин., при фоне 20 имп./мин. Всего измеряли 17 разных видов проб, для получения условно представленного комплекта подбирали из каждого вида пробы по 15 представителям. В работе приводятся статистически обработанные результаты рассматриваемых измерений.

DETERMINATION OF SILICON IN MAGNESITE SAMPLES BY MEANS
OF 14 MeV NEUTRONS

Dušan Kafka, Ján Turán, Peter Salzer

Institute of Radioecology and Applied Nuclear Technique, Košice

The paper deals with the utilization of neutron activation analysis in the determination of silicon content in samples taken from the manufacture of magnesite refractories. The samples were irradiated by 14 MeV neutrons from the NA3C neutron generator producing a neutron flux density of $1 \times 10^7 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. The amounts of Si determined in the samples were in the range from 0.0758 to 0.3596 g. The sample weights were in the range from 3.2 to 6.1 g. For the analytical purposes use was made of measuring gamma radiation of 1.78 MeV energy produced by the ^{28}Al radionuclide produced by the nuclear reaction $^{28}\text{Si}(n, p)^{28}\text{Al}$. The resulting gamma radiation was detected by NaI(Tl) detectors connected to single-channel analysers with a suitably adjusted energy window. The interfering effects of phosphorus were not considered owing to its very low content and the interference of oxygen and sodium was eliminated by suitable selection of measuring conditions. The measurements were carried out by simultaneous irradiation and measurement of sample and standard. Precise weighed amounts of mixtures of SiO_2 and MgO of A. R. purity were used as standards. The sensitivity of the method amounted to 174 c/mg_{Si} min at a background of 20 c/min. Altogether 17 various types of samples were measured and 15 representants were chosen from each type of samples for the purpose of obtaining a relatively representative set. The paper presents statistically processed results of these measurements.

WINSTON E. KOCK: THE CREATIVE ENGINEERT, HE ART OF INVENTING (Tvořivý inženýr, Umění vynalézat). 385 str., cena 25 US \$. Plenum Press, New York and London 1978.

Tvořivost (kreativita) je víc než náhlá intuice — je to syntéza imaginativních schopností efektivně proměněná v užitečný produkt. Winston E. Kock, ředitel Laboratoře pro základní a aplikovaný výzkum univerzity v Cincinnati, USA, známý vynálezce v oboru akustiky, optiky a elektroniky (autor 235 patentů), ukazuje ve své knize dobrodružství vynalézání na základě svých vlastních objevů a inovací. Uvádí příklady aplikace inženýrských principů v medicíně, biologii a jiných oborech a zdůrazňuje nutnost interdisciplinárních znalostí pro vznik nových myšlenek. Popisuje vývoj několika významných technických objevů, na kterých se sám podílel, a ukazuje na nich povahu a význam tvořivého myšlení.

V jednotlivých kapitolách je popsán vývoj tranzistoru, elektronické hudby, laseru, vlnodů, komunikačních satelitů, holografie aj. Ve zvláštních statích se autor zabývá možnostmi stimulace tvořivosti ve vlastní práci i při výchově mládeže. Text je doplněn četnými grafy a schématy i historicky zajímavými dokumenty.

Kniha je napsána velmi přístupnou formou; je zajímavá pro široký okruh čtenářů, zejména inženýrských a vědeckých pracovníků, od nichž se vyžaduje tvořivá práce a schopnost nové objevy aplikovat jako nové impulsy pro rozvoj moderní techniky.

J. Hlaváč