

Príspevok k analýze dvojzložkových systémov metódou odrazu β žiarenia

J. KLAS

*Katedra rádiochemie a radiačnej chémie Slovenskej vysokej školy technickej,
Bratislava*

Stanovenia metódou odrazu β žiarenia sú umožnené tým, že odraz β žiarenia od látok je podmienený predovšetkým stredným atómovým číslom odrážajúcich objektov. Stredné atómové číslo $\bar{Z}$ závisí od zloženia analyzovanej látky [1]. Závislosť intenzity odrazeného žiarenia od zloženia vzorky, vyjadreného vo váhových percentách alebo váhových zlomkoch, je lineárna [2], a to spravidla aspoň v intervale stanovení. V tomto prípade analyzovaný systém sa môže principiálne rozdeliť na dve odrážajúce zložky.

Doteraz zostala otvorená otázka, aká je presnosť a aké sú možnosti analýzy založenej na uvedenom princípe a do akej miery je táto metóda vhodná na stanovenie zloženia konkrétnych systémov. Účelom našej práce je prispieť k vyplneniu tejto medzery.

Teoretická časť

Dvojzložkový systém z hľadiska analýzy založenej na odraze β žiarenia sa môže graficky znázorniť diagramom závislosti zloženie—vlastnosť (obr. 1). Analytickým vyjadrením diagramu (obr. 1) môžu byť rovnice

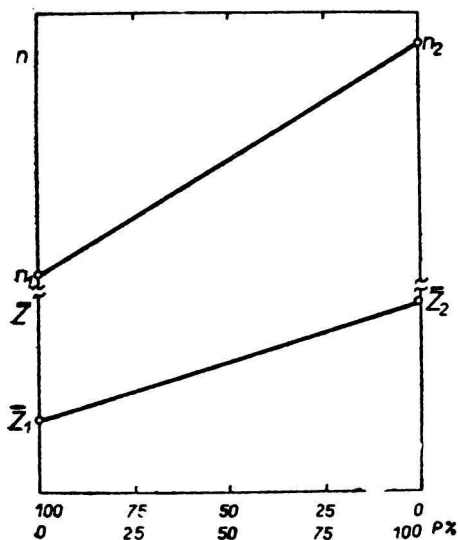
$$p = a \cdot n - b, \quad (1)$$

$$n = A \cdot \bar{Z} + B. \quad (2)$$

Označenia v rovniciach sú podľa obr. 1; a , b , A , B sú konštanty, ktoré sa rovnajú:

$$a = \frac{100}{n_2 - n_1}, \quad (3)$$

$$b = \frac{100 \cdot n_1}{n_2 - n_1}, \quad (4)$$



Obr. 1. Závislosť stredného atómového čísla $\bar{Z}$ a intenzity odrazeného β žiarenia n od váhového percenta zložiek p .

$$A = \frac{n_2 - n_1}{\bar{Z}_2 - \bar{Z}_1}, \quad (5)$$

$$B = n_1 - \frac{n_2 - n_1}{\bar{Z}_2 - \bar{Z}_1} \cdot \bar{Z}_1. \quad (6)$$

Vzťah medzi relatívnymi chybami merania intenzity odrazeného žiarenia (σ_n) a stanovovanej zložky (σ_p) v uvažovanom prípade sa vyjadruje výrazom

$$\frac{\sigma_n}{\sigma_p} = \frac{d \ln n}{d \ln p} \quad (7)$$

Na základe rovnice (7) sa môže zaviesť minimálne množstvo (m), stanovené s ľubovoľnou chybou σ_p nasledujúcim spôsobom:

$$m = \frac{\sigma_n}{\sigma_p} \cdot \left[\frac{d \ln n}{dp} \right]_{p=m}^{-1} \quad (8)$$

Množstvá väčšie než m sú stanovené s chybou menšou než σ_p .

Pre číselné vyjadrenie m je potrebné poznať funkciu závislosti intenzity odrazeného žiarenia, ako aj chybu merania intenzity odrazeného žiarenia. Pre prípad vyjadrený rovnicou (1) — so zreteľom na rovnicu (4) — minimálne stanoviteľné množstvo sa rovná:

$$m = b \cdot \left(\frac{\sigma_p}{\sigma_n} - 1 \right)^{-1} = 100 \cdot \left[\left(\frac{n_2}{n_1} - 1 \right) \cdot \left(\frac{\sigma_p}{\sigma_n} - 1 \right) \right]^{-1} \quad (9)$$

Vzťah (8) sa môže zovšeobecniť pre interval atómových čísiel 2 — 83. V tomto intervale sa nachádza prevažná časť anorganických systémov, ktoré prichádzajú do úvahy pre analýzy na základe odrazu β žiarenia. Každý zložke systému a jej percentuálnemu obsahu zodpovedá určité atómové, resp. stredné atómové číslo, čo umožňuje odvodiť m pre celý uvedený interval:

$$m = \frac{\sigma_n}{\sigma_p} \cdot \left[\frac{\bar{Z}}{\alpha} \cdot \frac{dp}{dZ} \right]_{p=m} \quad (10)$$

α je rozlišovacia schopnosť meracieho zariadenia, ktorá sa rovná podielu intenzity odrazeného žiarenia od stanovovanej zložky k celkovej registrovanej intenzite žiarenia.

Treba mať na zreteli, že závislosť intenzity odrazeného žiarenia v celom intervale atómových čísiel 2—83 nie je lineárna. Uvedený interval sa však môže rozdeliť na menšie intervaly ($\Delta \bar{Z}$), zodpovedajúce dvojzložkovým systémom, v ktorých závislosť sa môže považovať za priamkovú podľa rovnice (2).

Pre praktické použitie výrazy (8) a (10) z hľadiska zovšeobecnenia pre interval atómových čísiel 2—83 sa môžu upraviť na tvar

$$m(\bar{Z}, \Delta\bar{Z}) = \left(\frac{100 \sigma_n}{\sigma_p - \sigma_n} \right) \cdot \left(\frac{n(\bar{Z})}{A \cdot \Delta\bar{Z}} - 1 \right), \quad (11)$$

kde A je konštanta v jednotlivých intervaloch stanovenia.

Experimentálna časť

Pre určenie m binárnych zliatin sa merala intenzita odrazeného žiarenia od týchto kovov: hliníka, železa, zinku, cínu a olova. Vzorky mali kruhový tvar (priemer 10 cm) o hrúbke väčšej, než je hodnota nasýtenej vrstvy (60 mg/cm²). Meracie zariadenie je opísané v práci [3]. Merania sa uskutočnili s relatívnou strednou kvadratickou chybou 0,2 % a sú uvedené v tab. 1.

Použitie odvodených vzťahov sa ďalej aplikovalo na stanovenie koncentrácie roztokov na príklade glukonanu vápenatého. Analýza je opísaná v práci [3]. Intenzita odrazeného žiarenia je meraná s relatívnou strednou kvadratickou chybou 0,5 %. Namerané výsledky uvádzame v tab. 2.

Tabuľka 1

Intenzita odrazeného β žiarenia od kovov

Kov	Atómové číslo	n imp./min.
Al	13	3 175
Fe	26	5 570
Zn	30	6 491
Sn	50	9 182
Pb	82	11 810

Tabuľka 2

Intenzita odrazeného β žiarenia od roztoku glukonanu vápenatého

p % glukonanu vápenatého	n imp./min.
9,00	3679
9,50	3764
10,00	3878
10,50	4026
11,00	4103

Výsledky a diskusia

Minimálne stanoviteľné množstvá binárnych zliatin, určené s relatívnou strednou kvadratickou chybou 2,2 %, pre uvedené podmienky experimentálneho stanovenia intenzity odrazeného žiarenia sa vypočítali podľa rovnice

$$m = 10 \cdot \left(\frac{n}{A \cdot \Delta\bar{Z}} - 1 \right). \quad (12)$$

Hodnota A závisí od experimentálneho zariadenia a vypočítala sa pre každý interval atómových čísiel, na ktoré sa stanovenie vzťahovalo.

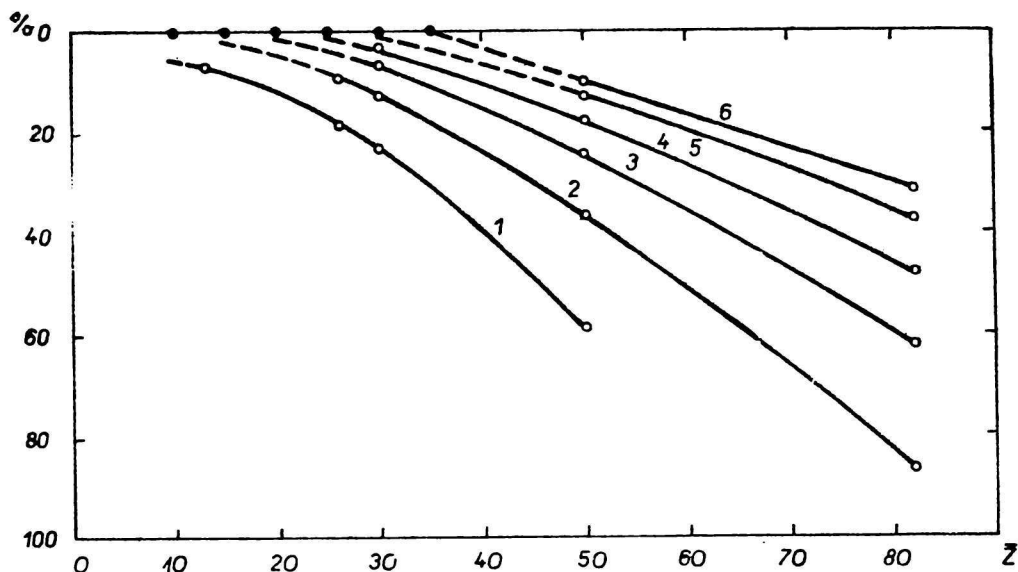
Minimálne stanoviteľné množstvá binárnych zliatin sú graficky znázornené na obr. 2. Závislosť koncentrácie glukonanu vápenatého (p) od počtu zaznamenaných imp./min.

(n) po spracovaní výsledkov merania (tab. 2) metódou najmenších štvorcov je vyjadrená rovnicou

$$p = 4,273 \cdot 10^{-3} \cdot n - 6,649. \quad (13)$$

Minimálne stanoviteľné množstvo glukonanu vápenatého s 1 % chybou (relatívnou strednou kvadratickou) podľa vzťahu (9) je:

$$m = 6,649 \cdot \left(\frac{1}{0,5} - 1 \right)^{-1} = (6,649 \pm 0,066) \% \quad (14)$$



Obr. 2. Minimálne stanoviteľné množstvá (%) binárnych zliatin v závislosti od atómových čísel zložiek $\bar{Z}$. Hodnoty $\bullet$ sú vypočítané z limitného prípadu $n = A \cdot \Delta \bar{Z}$.

Krivka 1: $\Delta \bar{Z} = 10$; 2: $\Delta \bar{Z} = 15$; 3: $\Delta \bar{Z} = 20$;

4: $\Delta \bar{Z} = 25$; 5: $\Delta \bar{Z} = 30$; 6: $\Delta \bar{Z} = 35$.

Ten istý výsledok (v rámci uvedenej chyby stanovenia) pre koncentráciu 6,649 % sa dostáva z hodnoty jej zodpovedajúceho merania intenzity odrazeného žiarenia $3114 \pm \pm 15,6$ imp./min. vypočítaním z rovnice (13), t. j. $6,687 \pm 0,066$ %.

Minimálne stanoviteľné množstvo s 0,85 % chybou podľa rovnice (9) je $9,50 \pm 0,08$ %. Teoretické množstvo glukonanu vápenatého 9,50 % je experimentálne určené na 9,43 % [3], t. j. je stanovené v rámci uvedenej chyby.

Ak citlivosť stanovenia považujeme za úmernú reciprokej hodnote m , z výrazov (10), (11), ako aj z nomogramu (obr. 2) vyplývajú známe skutočnosti, že citlivosť je tým väčšia, čím väčšia je rozlišovacia schopnosť prístroja a čím väčší je rozdiel medzi atómovými (strednými atómovými) číslami stanovovaných zložiek. Ďalej vyplýva, že citlivosť sa zväčšuje, ak interval stanovenia ($\Delta \bar{Z}$) sa nachádza v oblasti menších atómových čísel.

Pre jednotlivý prípad analýzy z rovnice (9) vyplýva, že presnosť stanovení je tým

väčšia, čím väčší je pomer medzi intenzitami jednotlivých zložiek (n_2/n_1). Táto alternatíva sa bežne uskutočňuje filtráciou, kompenzáciou alebo diskrimináciou odrazeného žiarenia. Podobný dôsledok má aj zvýšenie pomeru (σ_p/σ_n).

Súhrn

Odvodili sa rovnice pre minimálne stanoviteľné množstvo, na základe ktorých sa zistilo, že citlivosť a presnosť stanovení okrem iných faktorov závisí od oblasti atómových čísel, v ktorej sa stanovenie uskutočňuje, a to tak, že sa zvyšuje v oblasti nižších atómových čísel. Zostrojil sa nomogram minimálne stanoviteľných množstiev pre binárne zliatiny. Odvozené rovnice sa uplatnili pre stanovenie koncentrácie roztokov na príklade glukonanu vápenatého.

К АНАЛИЗУ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ МЕТОДОМ ОТРАЖЕНИЯ β ИЗЛУЧЕНИЯ

Я. Клас

Кафедра радиохимии и радиационной химии Словацкого политехнического института, Братислава

Работа дает разбор возможности и точности определения двухкомпонентных систем методом отражения β излучения.

Минимально определяемое количество вещества (m) с произвольной относительной ошибкой (σ_p) в зависимости от среднего атомного номера ($\bar{Z}$) определяемого компонента и интервала определения ($\Delta\bar{Z}$) выражается соотношением:

$$m(\bar{Z}, \Delta\bar{Z}) = \frac{100 \sigma_n}{\sigma_p - \sigma_n} \cdot \left(\frac{n(\bar{Z})}{A \cdot \Delta\bar{Z}} - 1 \right),$$

где $n(\bar{Z})$ = интенсивность излучения, отраженного от вещества с атомным номером ($\bar{Z}$),
 A = константа в интервале определения, зависящая от аппаратуры эксперимента,

σ_n = относительная ошибка измерения интенсивности отраженного β излучения.

На основе приведенного уравнения была построена номограмма для бинарных сплавов.

В случае, когда можно выразить зависимость процентного состава (p) от интенсивности отраженного излучения калибрационной кривой типа:

$$p = a \cdot n - b$$

минимально определяемое количество (m) дано соотношением:

$$m = \frac{b \cdot \sigma_n}{\sigma_p - \sigma_n},$$

которое было применено при определении концентрации растворов глюконата кальция.

BEITRAG ZUR ANALYSE VON ZWEIKOMPONENTENSYSTEMEN MITTELS DER METHODE DER REFLEXION VON β STRAHLEN

J. Klas

Lehrstuhl für Radiochemie und Strahlenchemie an der Slowakischen Technischen Hochschule, Bratislava

Die Arbeit befasst sich mit der Analyse der Möglichkeiten und der Genauigkeit der Bestimmung der einzelnen Komponenten von Zweikomponentensystemen mittels der Methode der Reflexion von β Strahlen.

Die minimale bestimmbare Menge eines Stoffes (m) mit beliebigem relativen Fehler (σ_p) in Abhängigkeit von der mittleren Atomzahl ($\bar{Z}$) der bestimmten Komponente und des Intervalls der Bestimmung ($\Delta\bar{Z}$) ist durch die Beziehung ausgedrückt:

$$m(\bar{Z}, \Delta\bar{Z}) = \frac{100 \sigma_n}{\sigma_p - \sigma_n} \cdot \left(\frac{n(\bar{Z})}{A \cdot \Delta\bar{Z}} - 1 \right),$$

wobei $n(\bar{Z})$ = die Intensität der reflektierten Strahlung vom Stoffe mit der Atomzahl ($\bar{Z}$),

A = die Konstante im Intervall der Bestimmung, die von der experimentalen Apparatur abhängig ist,

σ_n = relativer Messfehler der Intensität der reflektierten β Strahlung.

Auf Grund der angeführten Gleichung wurde ein Nomogramm für binäre Legierungen aufgestellt.

Im Falle, das es möglich ist die Abhängigkeit der prozentuellen Zusammensetzung (p) von der Intensität der reflektierten Strahlung mittels der Kalibrierungskurve des Typs

$$p = a \cdot n - b$$

festzustellen, ist die minimale bestimmbare Menge (m) durch die Beziehung

$$m = \frac{b \cdot \sigma_n}{\sigma_p - \sigma_n}.$$

gegeben, die bei der Bestimmung der Konzentration von Kalziumglukonatlösungen angewendet wurde.

LITERATÚRA

1. Müller R. H., *Phys. Rev.* **93**, 891 (1954).
2. Müller R. H., *Anal. Chem.* **29**, 969 (1957).
3. Tölgyessy J., Šaršúňová M., Klas J., *Chem. zvesti* **17**, 140 (1963).

Do redakcie došlo 27. 6. 1962
V revidovanej podobe 12. 3. 1963

Adresa autora:

Prom. chemik Ján Klas, Katedra rádiochemie a radiačnej chémie SVŠT, Bratislava, Kollárovo nám. 2.