

## Stanovení obsahu vodíku v uhlovodících založené na interakci neutronového záření s látkou

M. KOVÁR, A. HYNŠT (†), F. KOZA

*Vojenská akademie Antonína Zápotockého, Brno*

Byla vypracována metoda ke stanovení vodíku v uhlovodících na základě zpomalování a rozptylu neutronů. V zkonstruovaném experimentálním zařízení byl použit Ra—Be (50 mg Ra) neutronový zdroj. Měřena byla intenzita sekundárně vzniklého protonového záření běžnou GM počítací trubicí.

Metody stanovení obsahu vodíku v různých látkách pomocí neutronů jsou založeny na zpomalování a rozptylu neutronů. Proto ke stanovení vodíku v těchto látkách lze využít buď měření poklesu intenzity rychlých neutronů, nebo zvýšení toku pomalých neutronů. Podstata těchto metod je všeobecně známa a je i s některými praktickými aplikacemi popsána v literatuře [1—4].

Užším problémem, stanovením vodíku v uhlovodících, resp. stanovením poměru C/H pomocí neutronů se zabývalo rovněž několik autorů [5—8]. V jejich pracích šlo převážně opět o měření toku termických neutronů, kterého intenzita byla přímo úměrná koncentraci vodíku ve zkoumaných látkách. Na základě těchto měření byly vypracovány vztahy mezi koncentrací vodíku a četností impulsů a nalezena empirická funkce mezi koncentrací vodíku a hustotou měřeného uhlovodíku. Detektory neutronů, které při těchto pracích autoři používali, byly většinou speciální typy proporcionálních počítačů, plněných BF<sub>3</sub>.

Při analýze látek obsahujících vodík pomocí neutronů je možno však využít nejen speciálních detektorů neutronů, ale za určitých podmínek i běžných samozhášečích okénkových GM trubic. Je to umožněno tím, že při průchodu neutronů analysovanou látkou, ve které dochází k pružným srážkám neutronů s jádry vodíku, se nejen zeslabuje intenzita rychlých neutronů a vzrůstá tok pomalých neutronů ale souběžně vzniká i tok jader vodíku, protonů, jež ze zkoumané látky vychází a může být registrován. Intenzita protonů je rovněž přímo úměrná koncentraci vodíku v látce. Vyplývá to z následující úvahy. Celková energie  $W_H$ , kterou při pružných srážkách s neutrony převezmou jádra vodíku za jednotku času, je [9]:

$$W_H = N \cdot n_H \cdot \sigma_H \cdot \bar{E}_H, \quad (1)$$

kde  $N$  = počet neutronů, které vstoupí do zkoumaného objemu látky za vteřinu,

$n_H$  = počet atomů vodíku v látce,

$\sigma_H$  = účinný průřez pro rozptyl atomu vodíku,

$\bar{E}_H$  = střední energie jádra vodíku, kterou obdrží po srážce s neutronem.

Množství pružných srážek a následkem nich pohybujících se jader vodíku  $Q$  je:

$$Q = \frac{W_H}{\bar{E}_H} = N \cdot n_H \cdot \sigma_H. \quad (2)$$

Je vidět, že při použití zdroje s konstantním tokem neutronů  $N$  je počet pohybujících se protonů závislý pouze na počtu atomů v látce  $n_H$ , jelikož účinný průřez  $\sigma_H$  je rovněž konstantní.

Hlavně tohoto poznatku jsme využili při našich měřeních s uhlovodíky a obešli jsme tak nutnost použití speciálních počítačů neutronů.

## Experimentální část

### Chemikálie a přístroje

Byly použity tyto uhlovodíky: benzen, toluen, *m*-xylen, cyklohexan, *n*-hexan, 1,2,3,4-tetrahydronaftalen a methylcyklohexan. Látky byly připraveny laboratorně; jejich čistota byla kontrolována stanovením indexu lomu a pomocí infračervených spekter.

Z přístrojové techniky bylo v konečné úpravě měřícího zařízení použito dekadického reduktoru impulsů typu FH 49 (výrobce Frieseke—Hoepfner, NSR).

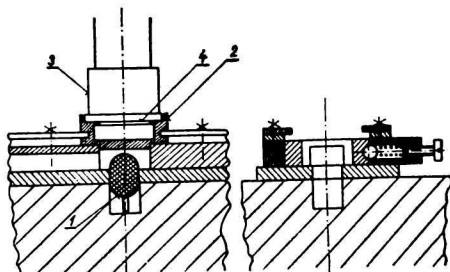
### Zařízení a pracovní postup

Při pokusu byl použit zdroj, zhotovený z 50 mg Ra a 250 mg Be. Neutronový tok je tedy cca  $5,26 \cdot 10^5$  n/s [10]. Spektrální průběh [10] se vyznačuje tím, že má širší pásmo v oblasti středních energií a maximální energie neutronů dosahuje hodnoty 14 MeV.

Neutrony z RaBe zdroje 1 (obr. 1) přecházejí kyvetou 2, ve které je zkoumaná látka. Jádra atomů vodíku, která mají větší doběh, nežli je vzdálenost od povrchu zkoumané látky k detektoru, opustí ji a mohou vstoupit do detektoru protonů 3, který je indukuje.

Celé zařízení je stíněno vrstvou olova (ochrana obsluhy před  $\gamma$  zářením) a vrstvou parafinu (ochrana obsluhy před neutronovým zářením).

Jako prvního detektoru bylo použito koaxiálně uspořádané ionizační komory vlastní konstrukce plněné vzduchem za normálního tlaku. Ionizační proud byl měřen Wulfovým jednovláknovým elektrometrem. S tímto detektorem však nebylo dosaženo dobrých výsledků, jelikož pozadí způsobené  $\gamma$  zářením bylo mnohem větší nežli ionizační proud od protonů, které vnikly do ionizační komory.



Obr. 1. Schema pokusu.

1. neutronový zdroj; 2. kyveta; 3. detektor;  
4. clonka.

Aby bylo měření úspěšné, je nutno pozadí způsobené  $\gamma$  zářením eliminovat. Bylo by možné použít například dvou ionizačních komor v můstkovém zapojení. Pomocí jedné z nich by se měřil proud způsobený  $\gamma$  zářením ( $i_1$ ), pomocí druhé proud způsobený  $\gamma$  zářením a protony ( $i_2$ ). Proudová změna  $\Delta i = i_2 - i_1$  by byla mírou množství protonů, vniknuvších do ionizační komory. Avšak ani tento způsob by neposkytoval dostatečně přesná měření pro velkou chybu, která by vznikala měřením malého rozdílu dvou velkých hodnot.

Nejvýhodnějším se ukázalo použití Geiger—Müllerovy počítací trubice s malou hmotou okénka. Byla použita GMT typu FHZ plněná argonem s příměsí organického zhašedla. Aby bylo pozadí eliminováno od  $\gamma$  záření, bylo měřeno v proporciónální oblasti.

Kyveta k měření byla zhotovena z hliníku. Jelikož docházelo ke vzlínání kapaliny, a tím ke zvětšování tloušťky měřené látky, byla kyveta uvnitř opatřena clonkou (4).

Nad kyvetou byla umístěna počítací trubice (3) s předsunutým zesilovačem impulsů a diskriminátorem.

Před započítáním měření byly stanoveny optimální pracovní parametry počítače: byly měřeny závislosti četnosti impulsů při prázdné kyvetě a kyvetě obsahující uhlovodík na pracovním napětí P/T a stupni diskriminace; z těchto závislostí byl zvolen pracovní bod. Při přímém vyhodnocování se však ukázalo, že výsledky jsou zatíženy velkou chybou, způsobenou jednak tím, že během měření není možno udržet pracovní napětí počítací trubice na stejné výši, jednak změnami vlastností trubice samotné. Proto k eliminování těchto změn bylo nutno pro další měření použít srovnávací metodu. Za standardní, srovnávací látku byl zvolen parafin. (Jeho přesné složení není pro tato relativní měření rozhodující.)

Počet impulsů za minutu zaznamenaných z kyvety naplněné parafinem byl cca 300. Proto za základní srovnávací číslo (standard) bylo zvoleno  $S_0 = 300$  imp/min. Údaj od měřené látky  $I$  je pak stanoven podle vztahu

$$I = \frac{S_0}{S} \cdot I_n, \quad (3)$$

kde  $S_0 = 300$  imp/min,

$$S = \frac{S_1 + S_2}{2} \cdot \text{imp/min},$$

$S_1 =$  údaj od standardu před měřením látky,

$S_2 =$  údaj od standardu po měření látky,

$I_n =$  četnost impulsů od měřené látky.

### Výsledky a diskuse

Výsledky měření je možno vyjádřit dvěma způsoby:

a) poměrem hmoty vodíku ke hmotě uhlíku,

b) procentickým obsahem vodíku.

Sledujme dále druhý způsob. Četnost impulsů různých látek  $I$  závisí však nejen na množství vodíku v jednotce objemu těchto látek, ale také na síle vrstvy měřeného vzorku. Vznikne-li proton ve větší hloubce, než je jeho doběh, absorbuje se v látce samotné, nepronikne do vnějšího prostředí a tudíž nemůže být ani zaregistrován. Registrovány jsou pouze ty protony, které vznikly

ve vrstvičce (obrácené k detektoru), jejíž tloušťka je menší než jejich doběh. Proto zvětšujeme-li tloušťku vzorku, zpočátku četnost zaregistrovaných impulsů roste, avšak od určité tloušťky je četnost konstantní. Je to právě tloušťka odpovídající doběhu nejrychlejších protonů, tzv. „nasyčená tloušťka“.

Charakteristické hodnoty jednotlivých látek a jejich četnosti při „nasyčených tloušťkách“ za uvedených experimentálních podmínek jsou shrnuty v tab. 1.

Tabulka 1

Název látky	Četnost $I$ (imp/min)	Měrná hmotnost ( $\text{kg m}^{-3}$ )	Obsah vodíku (%) ●
benzen	$180 \pm 2,4$	878,6	7,73
toluen	$196 \pm 2,5$	866,5	8,75
<i>m</i> -xylen	$210 \pm 1,8$	864,1	9,49
cyklohexan	$296 \pm 2,2$	778,1	14,37
<i>n</i> -hexan	$330 \pm 3,1$	659,4	16,37
1,2,3,4-tetrahydronaftalen	$203 \pm 2,1$	970,2	9,15
methylcyklohexan	$295 \pm 2,8$	769,2	14,37

Tloušťka měřených látek v kyvetě byla ve všech případech 4,43 mm (objem 1  $\text{cm}^3$ ). S každou látkou bylo provedeno 10 měření, z nichž byl vypočítán průměr a chyba podle vztahu [11]:

$$\varepsilon = \pm \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=n} (\bar{I} - I_i)^2}{n(n-1)}} \quad (4)$$

Závislosti četnosti  $I$  na tloušťce vzorku  $x$  jsou uvedeny na obr. 2.

Vyneseme-li nyní závislost procentického obsahu vodíku v měřených uhlovodících na četnosti  $I$  při tloušťkách větších, než je nasycená tloušťka, obdržíme závislost (obr. 3), ze které je zřejmé, že četnost  $I$  je lineární funkcí obsahu vodíku v měřeném preparátu.

Tato závislost vyjádřena matematicky ukazuje, že procentuální obsah vodíku v libovolném uhlovodíku je roven:

$$H (\%) = I \cdot 0,0567 - 2,39, \quad (5)$$

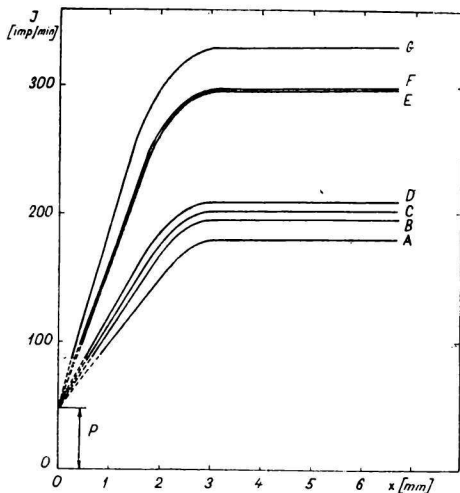
kde  $I$  je četnost impulsů, zjištěná při měření neznámého uhlovodíku.

Pro praktické ověření této metody bylo provedeno několik dalších měření, a to jak s čistými uhlovodíky, tak i s jejich směsemi. Velikost chyby ve všech případech závisela pouze na době měření, jelikož při stanovení četnosti  $I$  jde o děj statistické povahy.

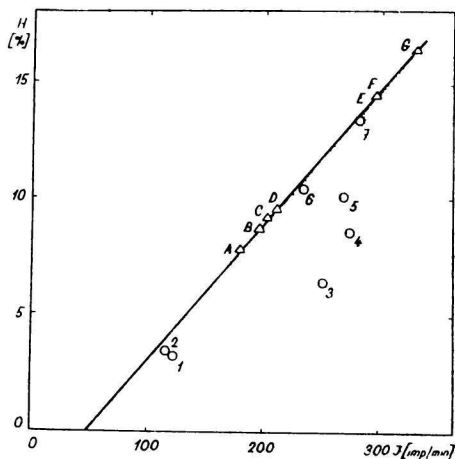
Metoda stanovení obsahu vodíku v uhlovodících pomocí neutronů má

velkou výhodou v tom, že na hodnotu četnosti nemají různé měrné hmotnosti uhlovodíků znatelný vliv.

Jinak je tomu však u látek, které kromě vodíku a uhlíku obsahují i jiné prvky, zejména těžší, jak je naznačeno na obr. 3. Byly proměřeny tyto látky: ethylendiamin, aceton, dibutyldicyklohexylcín, tetraethylcín, tributylcín-



Obr. 2. Závislost četnosti  $I$  na tloušťce vzorku  $x$  pro benzen (A); toluen (B); 1,2,3,4-tetrahydronaftalen (C); *m*-xylen (D); cyklohexan (E); methylecyklohexan (F); *n*-hexan (G); P — pozadí.



Obr. 3. Závislost obsahu vodíku  $H$  na četnosti  $I$  pro uhlovodíky (přímka  $\overline{AG}$ ) a pro látky: brombenzen (1); bromnaftalen (2); tributylcínchlorid (3); tetraethylcín (4); dibutyldicyklohexylcín (5); aceton (6); ethylendiamin (7).

chlorid, bromnaftalen, brombenzen. Naměřené četnosti jsou sice v zásadě úměrné obsahu vodíku v látkách, jelikož však atomy jiných, zvláště těžších prvků mají podstatný vliv na zmenšení váhového obsahu vodíku v těchto látkách, vycházejí naměřené hodnoty mimo kalibrační přímku uhlovodíků. Mění-li se dokonce vzájemný poměr tří nebo více prvků ve zkoumaných látkách, jsou sledované závislosti ještě mnohem složitější a není možno pro ně podobnou závislost jako pro uhlovodíky stanovit.

Další výhodou této metody je také to, že vzorek se při měření nespotřebuje ani neznehodnotí a lze ho vrátit k dalšímu použití.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВОДОРОДА В УГЛЕВОДОРОДАХ С ПОМОЩЬЮ НЕЙТРОНОВ

М. Ковар, А. Гиншт (†), Ф. Коза

Военная академия им. А. Запотоцкого,  
Брно

Разработан метод определения содержания водорода в углеводородах с помощью облучения нейтронами из радий—бериллиевого источника; измеряется интенсивность протонов, покидающих вещество после взаимодействия нейтронов с ядрами атомов водорода. Содержание водорода вычисляется по выведенному линейному соотношению, или с помощью калибровочной кривой. Мерная масса анализированного углеводорода не оказывает влияние на измеряемую величину интенсивности, так что измерение проще, чем например при радиометрическом определении водорода измерением поглощения *beta*-излучения. Для измерения надо приблизительно 10 мг образца; длительность измерения 15 минут; относительная ошибка меньше чем 2 %. При присутствии других элементов, кроме углерода и водорода, приведенные соотношения для вычисления содержания водорода неприменимы.

Описанным методом можно существенно упростить анализ жидких углеводородов, как например жидких горючих и смазочных масел. Дана возможность применить этот метод и для непрерывных измерений.

*Preložil M. Fedoroňko*

## BESTIMMUNG DES WASSERSTOFFGEHALTES VON KOHLENWASSERSTOFFEN MIT HILFE DER NEUTRONENSTRAHLUNG

М. Kovár, А. Hynšt (†), F. Koza

Militärakademie A. Zápotocký's,  
Brno

Es wurde eine Methode zur Bestimmung des Wasserstoffgehaltes von Kohlenwasserstoffen mit Hilfe der Neutronenstrahlung einer Radium—Beryllium-Quelle ausgearbeitet; es wird die Intensität der Protonen gemessen, die den zu untersuchenden Stoff nach der Interaktion der Neutronen mit den Wasserstoffatomen verlassen. Der Wasserstoffgehalt wird auf Grund einer abgeleiteten linearen Beziehung errechnet, oder einer Kalibrationslinie entnommen. Der gemessene Intensitätswert wird durch das spezifische Gewicht des untersuchten Kohlenwasserstoffs nicht beeinflusst, so daß die Messung in einer einfacheren Weise erfolgt als z. B. bei der radiometrischen Wasserstoffbestimmung mittels Absorptionsmessung der  $\beta$ -Strahlung. Bei der Messung werden etwa 10 ml Probe verwendet und cca 15 Min. in Anspruch genommen, wobei der relative Fehler unterhalb von 2 % liegt. Bei Anwesenheit anderer Elemente als C und H ist die angeführte Beziehung zur Ermittlung des Wasserstoffgehaltes nicht direkt anwendbar.

Die beschriebene Methode kann zu einer beträchtlichen Vereinfachung der Analyse flüssiger Kohlenwasserstoffe (Brennstoffe, Schmieröle) führen und ist auch für kontinuierliche Messungen anwendbar.

*Preložil M. Liška*

## LITERATURA

1. Tölgyessy J., *Jadrové žiarenie v chemickej analýze*, 76—94. Slovenské vydavateľstvo technickej literatúry, Bratislava 1962.
2. Broda E., Schönfeld T., *Radiochemische Methoden der Mikrochemie (Handbuch der mikrochemischen Methoden)*. Springer-Verlag, Wien 1955.
3. Voříšek V., *Jaderná energie* 3, 258 (1957).
4. Radizikovski, — *Jaderná energie* 6, 317 (1960).
5. Martinelli P., Ricci H., *Comm. energie at. (France)*, Rapport No. 1785, 7 p., 1960.
6. Finston H. L., Yellin E., *ACS Meeting at Chicago*, September 3—8, 1961.
7. Finston H. L., Yellin E., BNL — 5814, 1961, Contract (AT/30-2)-Gen-16.
8. Tornau R., Waechter K. H., *Chem. Ing. Techn.* 34, 35 (1962).
9. Rhody R. B., Hopkins J. I., *Radiation Research* 2, 527 (1955).
10. Vejss K. F., *Radioaktivnyje standartnyje preparaty*. Fizmatzig, Moskva 1958 (překlad z němčiny).
11. Spicyn V. I., *Metody práce s radioaktivními indikátory*. Nakladatelství ČSAV, Praha 1957 (překlad z ruštiny).

Do redakcie došlo 3. 5. 1965

*Adresa autorů:*

*Inž. Milan Kovár, František Koza, Vojenská akademie Antonína Zápotockého, Brno.*