

TORYUM MİNERALİNDE TORYUM MİKTARININ MUTLAK OLARAK ÖLÇÜLMESİ

J. JUNA* — H. ÖZYOL** — M. KIRBIYIK***

Özet

M.T.A. Enstitüsü tarafından sağlanan ve eser halde toryum ihtiva eden numuneler lâboratuvarımızda incelenmiştir.

Uygulanan metod iki kısımda mütalâa edilebilir:

a) Numuneler içinde toryumun ve diğer bir radyoaktif elementin mevcudiyeti, gamma-ışınları spektrumu analizi yardımıyla yapılmış, ve toryumun literatürden alınan gamma-ışınları spektrumu gözönünde tutularak, sadece toryumun ve bunun ürün elementlerinin bulunduğu gözlenmiştir.

b) Numuneler içindeki toryum miktarının mutlak tâyininde, bir G.M. sayma sistemi —yani, toplam sayma tekniği— kullanılmıştır.

Standart olarak kullanılan toryumun çeşitli miktarları numunelerden birisine ilâve edilerek aktiviteler ölçülmüş ve bu aktivitelerle standart toryum miktarları arasındaki kalibrasyon eğrisi çizilmiştir. Bu eğriden faydalanmak suretiyle diğer numunelerdeki toryum miktarları tâyin edilmiştir.

Nümunelerdeki toryum miktarı %0.015 ve %0.33 arasında bulunmuştur.

Abstract

The samples, provided by the M.T.A. Institute, containing trace amount of thorium were analyzed in our laboratory.

The applied method can be considered in two parts*

a) Investigation about the presence of thorium and another radioactive element in the samples was done by the gamma-rays spectrum analysis and taking the gamma-rays spectrum of thorium from the literature into account, the

(*) Dr. Fizikçi, Ankara Nükleer Araştırma Merkezi.

(**) Fizik Y. Müh., Ankara Nükleer Araştırma Merkezi.

(***) Fizik Y. Müh., Ankara Nükleer Araştırma Merkezi.

presence of only thorium and its daughter elements was observed.

b) In order to determine the absolute amount of thorium in the samples a G.M. counting system — i e a total counting technique— was used

The known amounts of a thorium used as a standard were added to one of the samples and the activities were measured. A calibration curve was plotted between these activities and the known amounts of the standard thorium. Using this curve the unknown amount of thorium in other samples was determined.

The thorium amount in the samples was found between the values of 0.015% and 0.33%.

Giriş

Bu çalışmaya, M.T.A. Enstitüsü tarafından sağlanan numuneler içinde toryum aramak maksadiyle girilmiştir. Çalışma Ankara Nükleer Araştırma Merkezi Reaktör ve Nötron Fiziği Lâboratuvarında bulunan imkânlarla geliştirilmiş ve basit bir metod kullanılmış olmasına rağmen sonuçlar iyi bir duyarlılıkla elde edilmiştir.

Çalışma, lâboratuvar imkânlarının, bir madde analizine büyük bir kolaylıkla yöneltileceğini belirtmek bakımından da önemlidir.

Çalışmada, tabii radyoaktif bir elementin analizi yapılmakla beraber, nötron aktivasyon analizi metodunu kullanmak suretiyle, aktif olmayan elementlerle ilgili analizlerin yapılması da mümkündür.

1. Teori

Biündüğü gibi, bir radyoaktif madde, radyoaktif bozunmayı veren

$$N = N_0 \exp(-\lambda t) \quad (1.1)$$

bağıntısına göre parçalanır. Burada;

N = t anındaki aktif çekirdek sayısı,

N_0 = Başlangıçtaki aktif çekirdek sayısı,

λ = Parçalanma sabiti,
t — Zamandır.

Birim zamandaki parçalanma hızı ise,

$$dN/dt = -\lambda N \quad (1.2)$$

şeklindedir.

Bir radyoaktif madde, herhangi bir sayma sisteminde sayıldığında, C sayma hızı aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$C = N \lambda \cdot \epsilon \cdot \eta \cdot S \quad (1.3)$$

Burada;

C = Sayma hızı,

E = Sayaç geometri faktörü,

S = Sayaç verimi,

η = Öz-soğurma (self-absorption) katsayısıdır.

Avogadro sayısı A_0 bahis konusu radyoaktif çekirdeğin kütle numarası A_0 ve radyoaktif maddenin gram cinsinden ağırlığı m ise, numunede mevcut çekirdek sayısı:

$$N = m \cdot a_0 / A_0 \quad (1.4)$$

ile verilir. Bu durumda (1.3) denklemi,

$$C = m (a_0/A_0) \cdot \lambda \cdot \epsilon \cdot \eta \cdot S \quad (1.5)$$

şeklinde yazılır. Ayrıca,

$$K = (a_0/A_0) \cdot \lambda \cdot \epsilon \cdot \eta \cdot S \quad (1.6)$$

olmak üzere,

$$C = K \cdot m \quad (1.7)$$

bulunur.

Şimdi, m kadar toryum ihtiva eden numunenin sayma hızı

$$d = K \cdot m \quad (1.8)$$

olduğuna göre, standart toryumdan, yaklaşıklikle C_1 saymasını

verecek kadar M miktar toryum alınır ve ilk numune içine ilâve edilirse bu durum için sayma hızı:

$$C_2 = K(m + M) \quad (1.9)$$

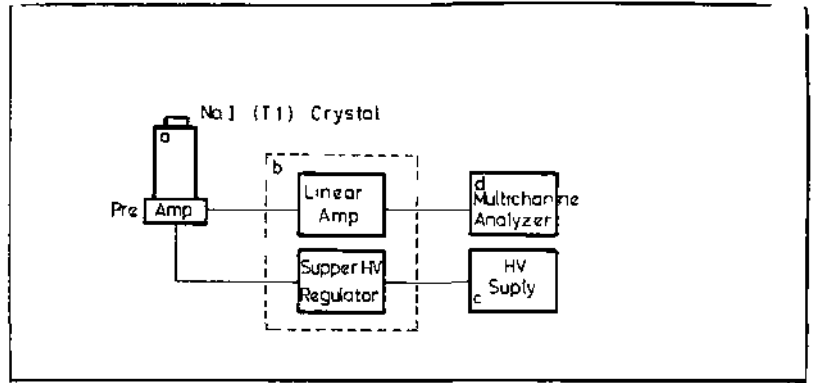
olur. İlâve edilen standart toryum miktarı numunenin miktarına göre çok az olduğundan, standarttan ileri gelen öz-soğurma nümuneninki yanında ihmal edilebilir. (1.8) ve (1.9) bağıntılarından,

$$m = (C_1 \cdot M) / (C_2 - C_1) \quad (1.10)$$

bulunur. Bu m değeri aranan toryum miktarını vermektedir. Diğer taraftan, sisteme ve aktif numuneye bağlı K sabiti tâyin edilebilirse, bilinmeyen bir numunenin kaç gram radyoaktif madde ihtiva ettiği de ayrıca bulunabilir.

2. Deney

Deneyde, toryumun mevcudiyetinin anlaşılması ve numunelerde toryumdan başka bir radyoaktif elementin bulunup bulunmadığının incelenmesi maksadıyla Şekil 1'de blok diyagramı verilmiş olan sistem geliştirilmiştir. Miktar tâyininde ise Şekil 2'de gösterilen G.M. sayma sistemi kullanılmıştır.

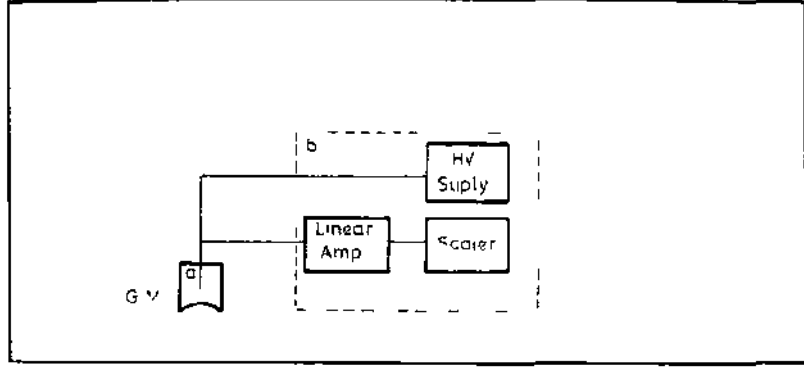


Şekil 1_1 y_Sayma sistemi

Bu denel düzende kullanılan cihazlar şunlardır:

- (a), "Scintillation detector, Nuclear Chicago Model DS5"
- (b), "Radiation analyzer, Nuclear Chicago Model 1810"

- (c), "Scaling unit, Nuclear Chicago Model 183B (HV Unit)"
 (d), "Multichannel analyzer, Laben Model 1024".



Şekil 2 β Sayma sistem

Bu denel düzenekte ise,

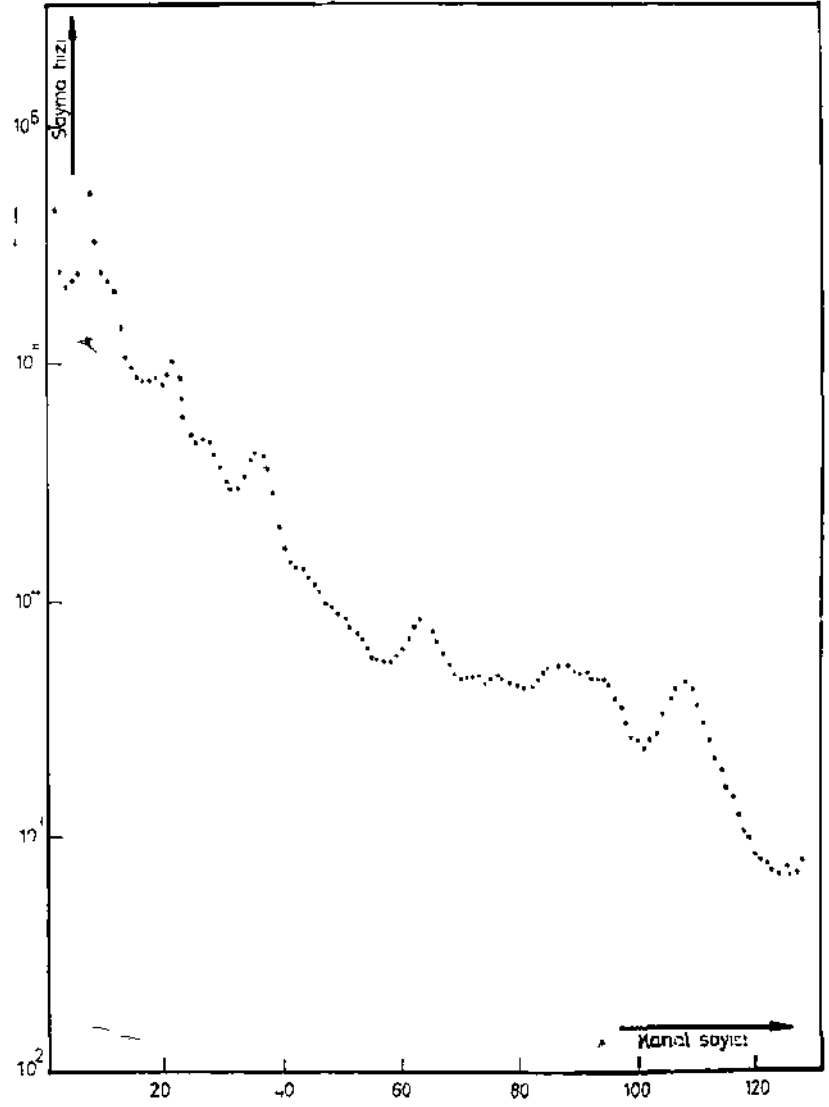
(a), "G.M. Counter, RCL Model 10105" ve

(b), "Decade Scaler, Nuclear Chicago Model 186" kullanılmıştır.

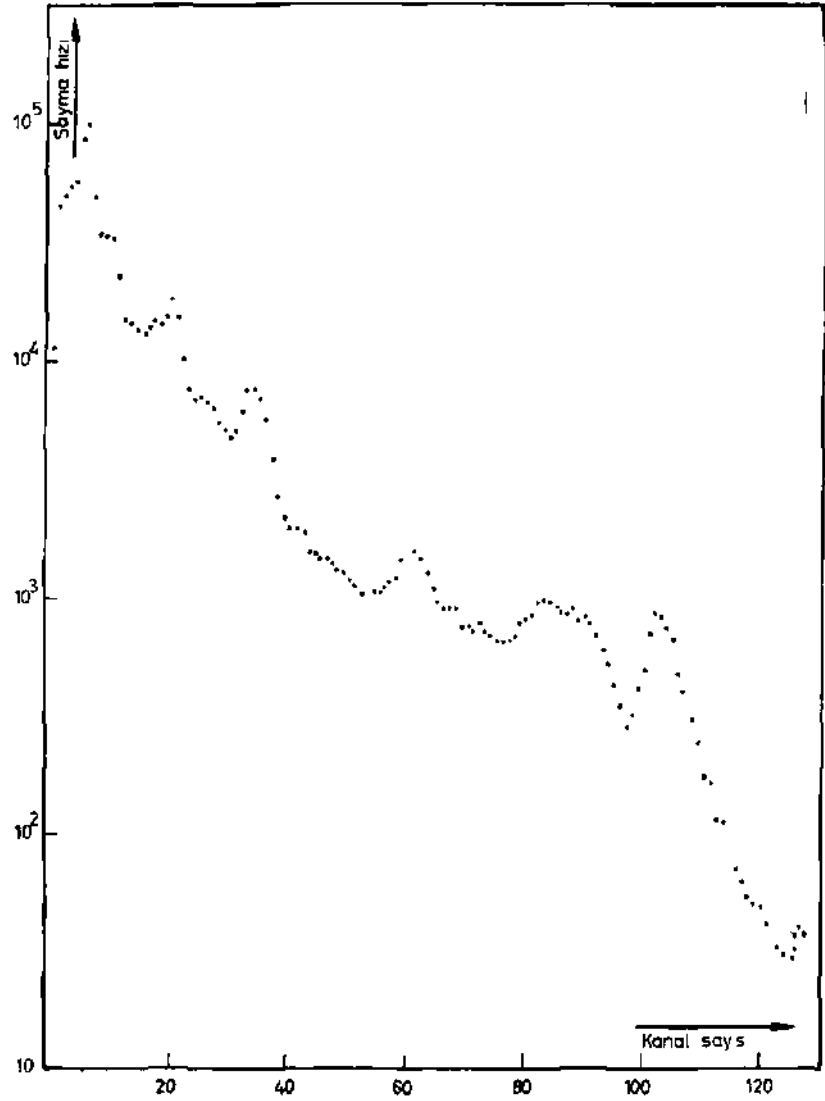
Blok diyagramı Şekil 1'de verilen denel düzenek kullanılarak, numune ve standardın gamma-ışınları spektrumları alınmıştır (Şekil 3 ve Şekü 4). Spektrumların karşılaştırılması, numunelerde toryum bulunduğunu ve bir başka radyoaktif madde bulunmadığını belirli bir şekilde göstermektedir. Numunelerin başka bir radyoaktif madde, özellikle uranyum ihtiva etmediğini ikinci bir defa araştırmak maksadıyla, iki bias seviyesi kullanılarak, numune ve standart ile zenginleştirilmiş numunenin verdiği toplam saymaların yine kendi aralarında oranlan teşkil edilmiş ve sonuçlar Tablo 1'de verilmiştir. Oranların aynı olmasından da anlaşılacağı gibi numunelerde uranyum bulunmamaktadır.

Tablo 1 — Bias Seviyesi

	SWde sayma hızı	1Wde sayma hızı	N_{1101}/N_{1101}
Numune	5663	35717	6 31
Standart ve Numune	7733	47821	618



Şekil - 3 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ nin γ Spektrumu



Şekil-4 Numunenin γ - Spektrumu

Toplam saymayı elde etmek için blok diyagramı Şekil 2'de verilen denel düzenek kullanıldı. Gerek numunelerde beta-aktivitesi gösteren başka aktif madde bulunmadığını belirtmek gerekse standart ile numunelerin aynı spektruma sahip olduklarını göstermek için 0.75 mm kalınlığında alüminyum kullanılarak, dört ayrı numune ve standart ile zenginleştirilmiş numune için, alüminyumlu ve alüminyumsuz ölçmeler yapılmıştır (Tablo 2). Tabloda verilen hatalar sadece Statistlik sapmadan ileri gelmektedir.

Öz-soğurma etkisinin ihmal edüebümesi için numuneler belirli kalmılıkta ve düzgün olarak hazırlanmış ve her numunenin miktarının aynı olmasına dikkat edilmiştir. Şekü 5'te görüldüğü gibi, öz-soğurma, madde miktarı ve dolayısıyla kalınlıkla artmaktadır. Bu bakımdan, öz-soğurma katsayısının sabit kalabilmesi için bütün ölçülerde numune miktarlarının hemen hemen aynı olması sağlanmıştır ki bu değerler, 1.0062 gr ile 1.0066 gr arasında değişmektedir.

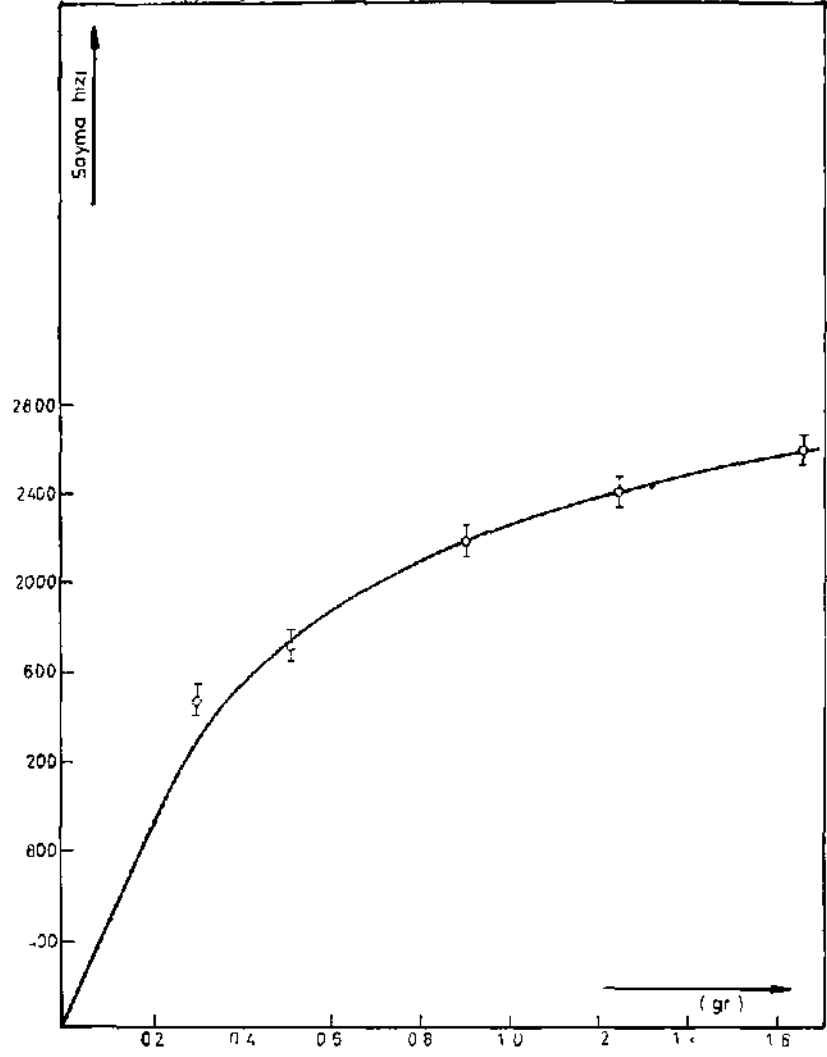
Bir numuneden alınan toplam sayma, yani numunenin aktifliğinin, içindeki toryum miktarı ile direkt orantılı olduğunu göstermek ve (1-6) denkleminde verilen K sabitini tâyin edebilmek için, herhangi bir numuneye dört ayrı seferde standart toryum üâve edilmiştir. Numunenin aktivasyonunun içindeki toryum miktarına (gram cinsinden) göre değişimi Şekil 6'da görülmektedir. Şekildeki doğrunun eğimi K orantı katsayısını vermektedir. Dolayısıyla, bu K değerinden faydalanarak her bir numune için toplam mutlak aktivitenin tâyini mümkün olmaktadır. Denel sonuçlardan, en küçük kareler metodu uygulanmak suretiyle doğrunun eğimi yam" K değeri hesaplanmış ve

$$K = (49.3 \pm 0.6) \times 10^f \text{ say.'dak. gr.}$$
 bulunmuştur.

Bu K sabiti yardımıyla hesaplanan, nümunelerdeki toryum yüzdeleri Tablo 3'te verilmiştir

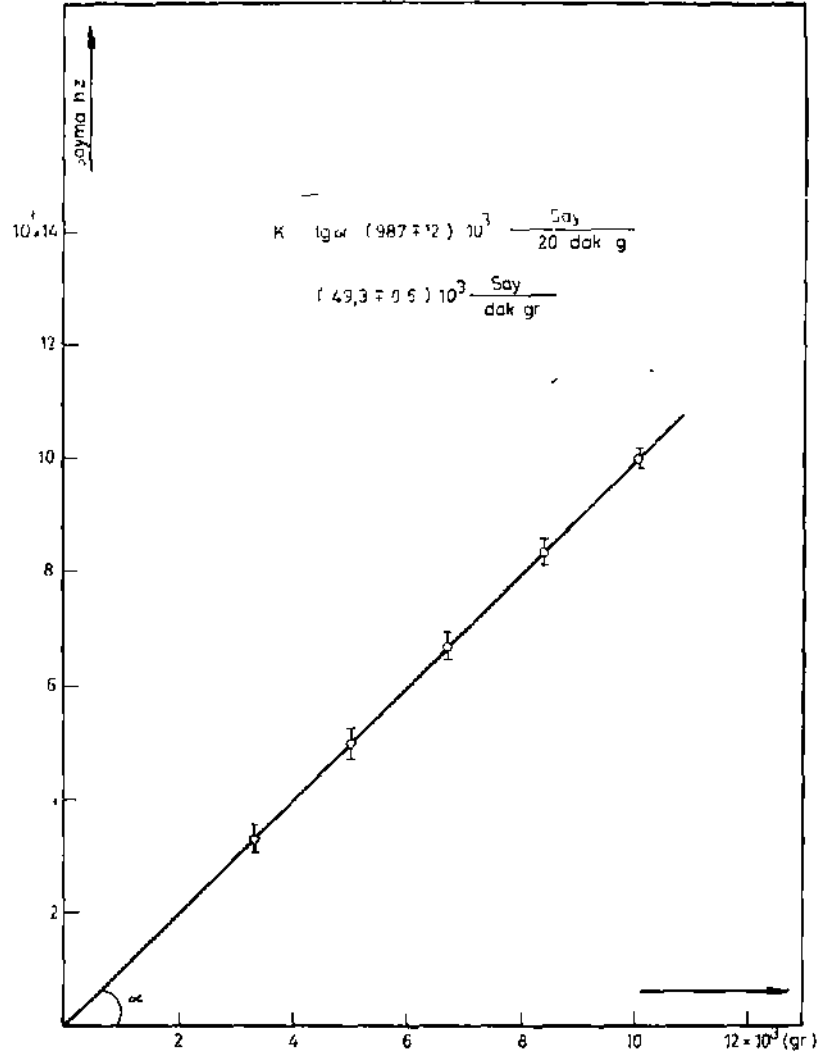
3. Münakaşa

Nümunelerdeki toryum miktarları, Şekü 6'dan tâyin edilen K sabiti yardımıyla bulunmuştur. Ölçmelerin sıhhatini an-



Şekil-5 Oz Soğurma eğrisi

lamak bakımından, **beş** ayrı numune için, standart toryum ilâve etmek ve (1.10) denklemini kullanmak suretiyle miktar tâ-yini yapılmış ve bu değerler, K sabitini kullanarak bulunan değerlerle karşılaştırılmıştır (Tablo 4). Ayrıca, bu değerlere korelasyon teorisi uygulanmış ve korelasyon katsayısı, $r_{x,y} = 0.994$



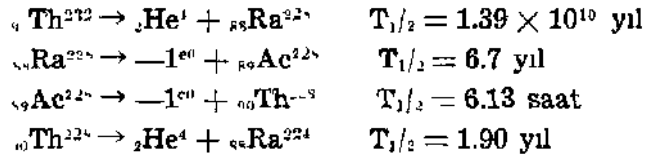
Şekil-6 Taryum miktar ile sayma hızının değişimi

bulunmuştur. Bu da sonuçların çok sıhhatli olduğunu göstermektedir.

Çalışmada, hataların numunenin tartımından da ileri gelebileceği düşünülmüştür. Numunelerin gramajları arasında maksimum 0.0004 gr'lık bir sapma görülmüş olup, numunelerin

ağırlığı 1 gr civarında olduğundan %0.04'lük bir izafi hata bulunmaktadır. Bu değer in Statistik hata limitleri içinde olduğu gözönüne alınarak, kütle farkından ileri gelen hata ihmal edilmiştir.

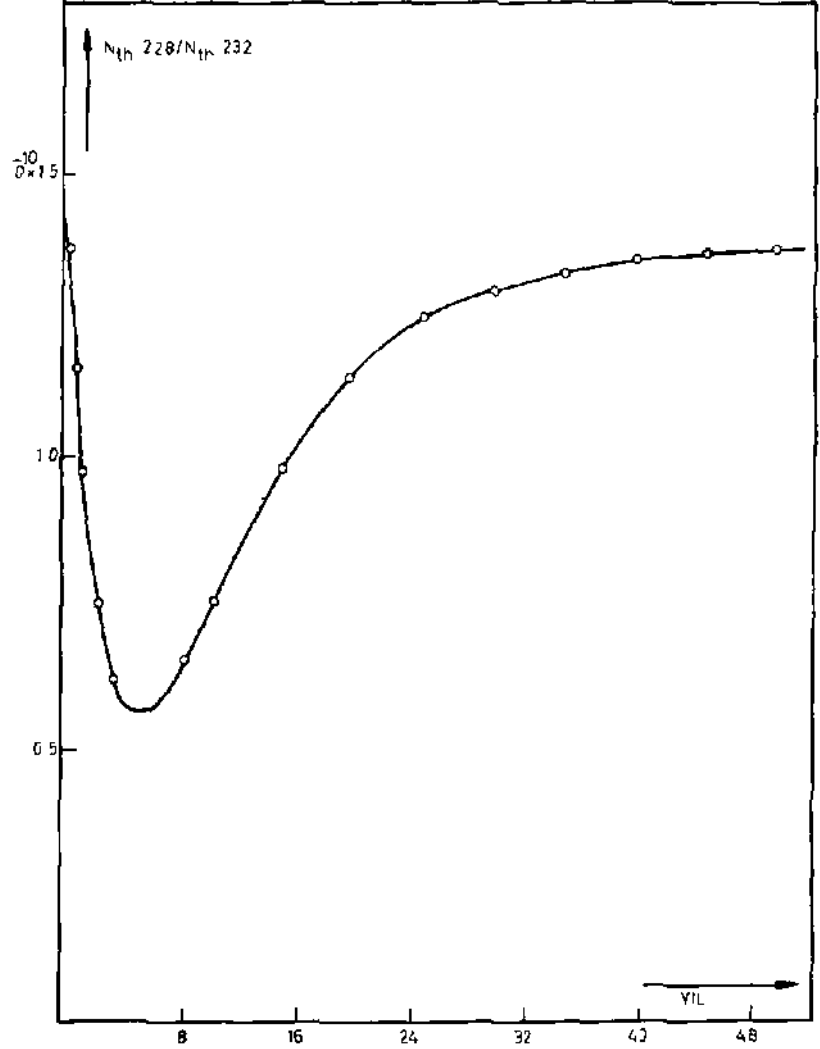
Tabii halde bulunan toryum, radyoaktif denge halindedir. Mukayese için hazırlanan standart toryum ise 1906 yılında $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ şeklinde hazırlanmıştır. O gün için numunelerin verdiği spektrum tabiatıyla farklı olacaktır. Bu ise sonuçlar üzerinde büyük hatalar getirecektir. Bu bakımdan, toryum serisinin ne kadar zaman sonra dengeye ulaşacağını incelemesi gerekmektedir :



Yukarıda görüldüğü gibi, uzun yarı-Ömürlü olarak, sadece Th^{232} , Ra^{228} ve Th^{228} gibi üç element vardır. Ra^{224} 'den sonra gelen diğer ürünlerin yarı-ömürleri çok kısa olduğundan bunlar denge halindedirler. Th^{228} ile Th^{232} arasındaki $\text{Th}^{228}/\text{Th}^{232}$ oranının zamana bağlı değişimi, radyoaktif elementlerin denge durumunu veren;

$$N_1 = N_1 \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \cdot \lambda_{1-1} \left[\frac{\exp(-\lambda_1 t)}{(\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_1)} + \frac{\exp(-\lambda_2 t)}{(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_2)} + \frac{\exp(-\lambda_3 t)}{(\lambda_1 - \lambda_3)(\lambda_2 - \lambda_3)} \right]$$

bağıntısından faydalanılarak elde edilmiş ve Şekil 7'de gösterilmiştir. Şekilden de görüleceği gibi, standart olarak kullanılan $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ancak 40-50 yıl sonra denge durumuna ulaşmaktadır. Bu sebepten, 1906 yılında hazırlanmış standardın bugün için denge durumuna ulaştığı ve numuneler içindeki toryum ile aynı şartlara sahip bulunduğu kabul edilebilir.



Şekil 7 Denge eğrisi

Yapılan deneylerdeki hata, sadece sayma sistemlerinin getirdiği Statistik hatadır. Bu da ≈ 5 civarındadır ve sonuçlarla birlikte verilmiştir.

Bu tarz deneylerde, numune içinde yalnız bir çeşit radyoaktif madde varsa G.M. sayma sistemiyle uygulanan mutlak

sayma metodu kullanılabilir. Birden fazla radyoaktif element bulunduğunda, bu elementlerin yüzde oranlarının tayıni gamma-spektrumlarının analiziyle mümkündür ki bu, biraz daha karışık bir durum gösterir.

Tablo 2

Numune No.	18380	18379	18405	18377
Numune Miktarı No.	1.0063	1.0063	10064	1.0065
Sayma Hızı, N [^] (Al yok)	2441	2376	1801	1966
Sayma Hızı, N ^{'₃} (Al var)	411	398	263	295
Eklene Standart Toryum Miktarı	0.0018 gr	0.0018 gr	0.0017 gr	0.0018 gr
Sayma Hızı, N, (Al yok)	4181	4190	3465	3790
Sayma Hızı, N ^{'_{,,}} (Al var)	749	735	532	645
N _j /N ^{'₃} ,	5.94-0.53	5.97-0.55	6.85-0.84	6.66-0.84
N/N ^{'₃}	5.58-0.32	5.70-0.33	6.51-0.46	5.88-0.37

Tablo 3

Numune No.	Toryum miktarı (#)	Numune No.	Toryum miktarı (%)
18435	0.33±0.02	18448	0.037±0.002
18389	0.31±0.02	18464	0.024±0.001
18377	0.20±0.01	18466	0.015±0.001
18378	0.22±0.01	18416	0.040±0.002
18379	0.23±0.01	18383	0.078±0.004
18405	0.18±0.01	18418	0.045±0.002
18404	0.18±0.01	18492	0.027±0.001
18432	0.15±0.01	18381	0.042±0.002
18439	0.19±0.01	18410	0.046±0.002
18454	0.18±0.01	18446	0.034±0.002
18402	0.24±0.01	18486	0.043±0.002
18387	0.24±0.01	18388	0.053±0.003
18380	0.24±0.01	18429	0.042±0.002
18384	0.11±0.01	18396	0.071±0.004
18406	0.12±0.01	18489	0.018±0.001

Tablo 4

Numune No.	x_i (mgr)	y_i (mgr)
18377	1.99	1.94
18405	1.82	1.84
18410	0.49	0.51
18379	2.41	2.32
18380	2.47	2.53

Bibliyografik Tanıtım

1. Nesmeyanov, A N.; Baranov, V. I.; Zaberenco, K. B.; Rudenko, N. P.; Priselkov, Yu. A.: Handbook of Radiochemical Exercises (1965).
2. Koch, R. C: Activation Analysis Handbook (1960).
3. Sciuti, S.; Prospero, D.: Proc. 2nd UN. Int Conf PUAE, 3, 568-74 (1958).
4. Rona, G.: Trans. Am. Geophys. Union, 38(5), 754 (1957).
5. Heath, R. L.: Scintillation Spectrometry Gamma-Ray Spectrum Catalogue, IDO-16880, 2nd edition (1964).
6. Price, W. J.: Nuclear Radiation Detection (1958).
7. Spiegel, M. R.: Theory and Problem of Statistics