Uniwersytet Warszawski Wydział Fizyki

Zespołowy projekt studencki II Neutronowa analiza aktywacyjna Raport

Anna Dominika Abramuk, nr indeksu: 361960 Małgorzata Jabłońska, nr indeksu: 358247 Paweł Kowalski, nr indeksu: 347084 Gabriela Saworska, nr indeksu: 367504

> Projekt wykonany pod kierunkiem dr. hab. Krzysztofa Miernika Instytut Fizyki Doświadczalnej Zakład Fizyki Jądrowej

Cel projektu

Fizyczne metody badania materiałów oferują możliwość niedestrukcyjnego określenia składu próbki. Ma to niebagatelne znaczenie w przypadku drogocennych i unikatowych przedmiotów, w przypadku których pobranie nawet niewielkiego fragmentu do badania, wiązało by się z nieodwracalną utratą wartości przedmiotu. Do tego typu obiektów należą m.in. numizmaty. Celem niniejszego projektu była analiza jakościowa oraz ilościowa monet, zarówno historycznych, jak i współczesnych, wykonanych ze srebra o różnych próbach. Do badania wykorzystano metodę fluorescencji rentgeneowskiej oraz neutronową analizę aktywacyjną.

1. Wstęp teoretyczny

1.1 Neutronowa analiza aktywacyjna

Badanie próbki za pomocą neutronowej analizy aktywacyjnej NAA opiera się na wytworzeniu promieniotwórczych izotopów w wyniku bombardowania substancji wiązką neutronów [6, 12]. Na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego znajduje się źródło neutronowe. Jest to stop zawierający proszek berylowy zmieszany ze źródłem cząstek α izotopem ²³⁹Pu. Źródło znajduje się w moderatorze wykonanym z parafiny, który spowalnia neutrony do energii termicznej (0.025 eV), a strumień wytwarzanych neutronów to około 2000 $\frac{n}{\text{cm}^2 \text{s}}$. Powstałe w reakcji wychwytu neutronu (1) radioaktywne jądra rozpadają się m.in. na drodze przemiany β^- emitując przy tym charakterystyczne promieniowanie γ (2), którego energię rejestrujemy. Na podstawie pomiarów wyznaczamy także czas połowicznego rozpadu jądra. Umożliwia to identyfikację konkretnego izotopu (analiza jakościowa) oraz ustalenie zawartości procentowej danego nuklidu w próbce (analiza ilościowa).

$${}^{1}_{0}\mathbf{n} + {}^{A}_{Z}X \to {}^{A+1}_{Z}Y + \gamma \tag{1}$$

$${}^{A}_{Z}X \to {}^{A}_{Z+1}Y + e^{-} + \tilde{\nu_{e}}$$

$$\tag{2}$$

Ze względu na fakt, że neutrony są cząstkami bardzo przenikliwymi, substancja jest badana w całej swojej objętości. Metoda opiera się na reakcji jądrowej, więc postać chemiczna próbki nie ma wpływu na wyniki doświadczenia. Głównym ograniczeniem metody NAA jest przekrój czynny izotopu na reakcję wychwytu neutronu, który musi być wystarczająco duży, żebyśmy byli w stanie zarejestrować to konkretne zjawisko w gąszczu innych reakcji jądrowych. Znaczenie ma także czas połowicznego rozpadu oraz rodzaj rozpadu promieniotwórczego (musi mu towarzyszyć promieniowanie γ , które jest rejestrowane przez detektory półprzewodnikowe).

1.2 Neutronowa analiza aktywacyjna w obliczeniach

Szybkość zmian ilości jąder radioaktywnego izotopu w próbce po włożeniu jej do źródła neutronów jest proporcjonalna do natężenia strumienia neutronów ϕ , przekroju czynnego na wychwyt neutronu σ i od liczby jąder na jednostkę objętości próbki n [12]. Jednostką przekroju czynnego jest barn b = 10^{-24} cm². Przekrój czynny na wychwyt neutronu jest silnie zależny od energii neutronów. W poniższym równaniu opisującym szybkość zmian ilości jąder uwzględniono również proces rozpadu promieniotwórczego, któremu podlega, każdy radionuklid:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{mN_A}{M}\phi\sigma - \lambda N,\tag{3}$$

gdzie λ to stała rozpadu, a N to liczba jąder izotopu, M to masa molowa, N_A to liczba Avogadro $(N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ 1/mol})$, a m to masa danego izotopu w próbce.

Rozwiązujac równanie 3 oraz po uwzględnieniu czasu naświetlania próbki t_1 , czasu transportu próbki do detektora t_2 , czasu pomiaru t_3 , intensywności linii I_{γ} , wydajności detektora ϵ otrzymujemy równanie informujące o rejestracji liczby zliczeń N:

$$N = \frac{mN_A\phi\sigma\epsilon I_\gamma}{M\lambda}(1 - e^{-\lambda t_1})e^{-\lambda t_2}(1 - e^{-\lambda t_3}).$$
(4)

Przekształcenie tego wzoru pozwala na obliczenie minimalnej masy izotopu m_{min} , która musi być w próbce (limitu detekcji), aby można było go wykryć metodą NAA (dla minimalnej liczby zliczeń N_{min}):

$$m_{min} = \frac{N_{min}M\lambda}{N_A\phi\sigma\epsilon I_\gamma(1-e^{-\lambda t_1})e^{-\lambda t_2}(1-e^{-\lambda t_3})}.$$
(5)

1.3 Fluorescencja rentgenowska

Promieniowanie rentgenowskie, jest promieniowaniem elektromagnetycznym i zakres jego energii częściowo pokrywa się z zakresem niskoenergetycznego promieniowania γ . Jest ono generowane w skutek wyhamowania elektronów w polu elektrycznym jąder atomów materiału anody w lampie rentgenowskiej (promieniowanie hamowania - widmo ciągłe) lub podczas przejść elektronów w atomie między stanami energetycznymi (promieniowanie charakterystyczne - widmo dyskretne)[10].

Każdy atom składa się z jądra, które zawiera Z protonów i A-Z neutronów oraz Z elektronów, które poruszają się wokół jądra po orbitach pogrupowanych w powłoki według energii elektronów, które się na nich znajdują. Najbliżej jądra jest powłoka K (największa energia wiązania), potem L, M, N, itd. (każda z nich ma określoną liczbę orbitali). Elektrony z wiązki produkowanej w lampie przy uderzeniu w materię mogą wybić elektrony z wewnętrznych powłok [4] [9]. Dochodzi wtedy do jonizacji i wzbudzenia jądra, w wyniku którego elektrony z dalszych powłok przechodzą na wewnętrzne emitując nadmiar energii w postaci fotonu. Należy pamiętać o tym, że ta metoda bada tylko powierzchnię materiału. W przypadku srebra promieniowanie wnika maksymalnie na głębokość d = 0,079 cm^a.

Przejście z orbitalu powłoki L o najniższej energii na powłokę K będziemy oznaczać $K_{\alpha 1}$ (K - elektron przechodzi na tę powłokę, α - z powłoki o jeden wyższej, jeden - z jej najniższego orbitalu). Energię fotonu $E_{K_{\alpha 1}}$ emitowanego przy takim przejściu opisuje wzór:

$$E_{K_{\alpha 1}} = E_{L_1} - E_K,\tag{6}$$

gdzie E_{L_1} to energia elektronu na powłoce L, a E_K to energia elektronu wybitego z powłoki K.

1.4 Zawartość pierwiastków w srebrnych monetach

Przedmiotem badań projektu są srebrne monety. Srebro posiada dwa naturalnie występujące izotopy, które da się aktywować w źródle neutronów. Są to $^{107}\mathrm{Ag}$ i $^{109}\mathrm{Ag}$. Ich wybrane właściwości zamieszczono w Tabeli nr 1.

W Tabeli nr 2 umieszczono niektóre właściwości wybranych izotopów innych pierwiastków, które mogą się znaleźć w srebrnych monetach. Dla starszych okazów są to złoto Au, ołów Pb i bizmut Bi, dla współczesnych numizmatów miedź Cu, chrom Cr, fosfor P, nikiel Ni i Wolfram W [3]. W Tabeli nie umieszczono informacji na temat trzech z nich ponieważ izotopy do których można by aktywować te naturalnie występujące nie mają w swoim rozpadzie promieniowania γ (Pb, Bi i P). Wielkości zaznaczone na czerwono w obu Tabelach są czynnikami, które mogą sprawić, że nie zobaczymy linii od tych izotopów w widmie.

^aObliczono ze wzoru: $d = \frac{ln(\frac{N}{N_0})}{-\mu}$, gdzie za $\frac{N}{N_0}$ przyjęto liczbę prawie równą zero - 10⁻²⁰, współczynnik μ wyznaczona z pomocą liniowego współczynnika osłabienia dla powłoki K dla srebra [2].

Tabela 1: Niektór	e właściwośći	wybranych	izotopów	srebra	[1]	
1000010 11 100000	0 1110001110001		Hotopon	0100100	-	

Reakcja wychwytu neutronu:	$^{107}\mathrm{Ag}(\mathrm{n},\gamma)^{108}\mathrm{Ag}$	$^{109}\mathrm{Ag}(\mathrm{n},\gamma)^{110}\mathrm{Ag}$
Zawartość w naturze [%]:	51,839	48,161
Przekrój czynny na wychwyt neutronu σ [b]:	37,6	91,12
Czas połowicznego zaniku $T_{1/2}$ jądra córki:	2,382 m	24,6 s
Najsilniejsza linia w widmie:	E = 632.98 keV, i = 1,76 %	E = 657.5 keV, i = 4.5 %
Rozpad jądra córki:	$egin{array}{lll} eta^- & { m y} \ 97,15 \ \% \ { m do} \ { m ^{108}Cd} \ (T_{ m 1/2} > 1018 \ { m y}) \end{array}$	$\begin{array}{c} \beta^{-} \le 99.7 \ \% \ \mathrm{do} \ ^{110}\mathrm{Cd} \\ (\mathrm{stabilny}) \end{array}$

Tabela 2: Niektóre	właściwośći	wybranych	izotopów	innych	pierwiastków	[1]	1.
10000100 =. 1010010010	11 1000111 00001		10000000		p101 // 1000 0110 //	-	1.

Reakcja	Zawartość w	σ [b]·	$T_{1/2}$ jądra	Najsilniejsza linia	Rozpad jądra
wychwytu:	naturze [%]:		córki:	w widmie:	córki:
$197 \Lambda_{11}(n_{2}, \alpha)$ 198 Λ_{11}	100	08 7	260 4	E = 411,8 keV,	$\beta^- \le 100~\%$ do
Au(II, Y) Au	100	90,1	2,09 u	$i = 95,\!62 \%$	198 Hg (stabilny)
$63Cu(n a)^{64}Cu$	60.15	4 470	19 701 h	E = 1345,77 keV,	WE w 61,5 % do
$\operatorname{Cu}(\mathbf{n},\gamma)$ Cu	09,15	4,470	12,701 11	$i = 0,475 \ \%$	64 Ni (stabilny)
$65Cu(n-a)^{66}Cu$	20.85	9148	5 19 m	E = 1039,2 keV,	$\beta^- \le 100~\%$ do
$\operatorname{Ou}(\Pi,\gamma)$ Ou	30,85	2,140	5,12 111	i = 9,23 %	⁶⁶ Zn (stabilny)
50Cn(n-a) $51Cn$	4.95	15.02	977 d	E = 320.1 keV,	WE w 100 $\%$ do
$\Gamma(\mathbf{n},\gamma)$ or	4,50	10,92	27,7 u	i = 9,91 %	^{51}V (stabilny)
$54 C_{\rm m} (m_{\rm c}) 55 C_{\rm m}$	9.97	0.26	25.00	E = 1528,0 keV,	$\beta^- \le 100~\%$ do
$\operatorname{Cr}(\mathbf{n},\gamma)$ or	2,37	0,50	5,5 m	$i=0{,}037~\%$	55 Mn (stabilny)
$55Mn(n-a)^{56}Mn$	100	12/1	2 5780 h	E = 846,76 keV,	$\beta^- \le 100~\%$ do
$1 \times 111(11, \gamma) = 1 \times 111$	100	10,41	2,5769 11	i = 98,85 %	56 Fe (stabilny)
$64N;(n-\alpha)65N;$	0.02	1 5 1	9 59 h	E = 1481, 84 keV,	$\beta^- \le 100~\%$ do
$1 1 1 (11, \gamma) 1 1 1$	0,92	1,51	2,52 11	i = 23,59 %	65 Cu (stabilny)
$184W(n_{1})185W$	20.64	1 75	75.1.d	E = 125,36 keV,	$\beta^- \le 100~\%$ do
$\mathbf{v}\mathbf{v}(\mathbf{n},\gamma) \mathbf{v}\mathbf{v}$	30,04	1,75	75,1 d	i=0,019~%	185 Re (stabilny)
$186W(n_{2})187W$	28.42	27 46	24 h	E = 685,81 keV,	$\beta^- \le 100~\%$ do
$\mathbf{v}\mathbf{v}(\mathbf{n},\gamma)$ $\mathbf{v}\mathbf{v}$	20,40	57,40	24 II	i = 33,2 %	187 Re (stabilny)

2. Przebieg eksperymentu

2.1 Przedmiot badań - monety i numizmaty

W trakcie projektu zbadano skład sześciu monet. Podstawowe informacje na ich temat umieszczono w Tabeli nr 3), na Rysunku nr 1 umieszczono ich zdjęcia.

	Grawerunek:		Próba	
	Grawerunek.	wybicia:	Ag:	
	Polska moneta kolekcjonerska:			
Moneta nr 1	awers - Gen. broni Stanisław	2003	925	
	Maczek; nominał 10 zł			
Monoto nr 2	Niemiecka marka: awers - Paul von	1027	625	
Moneta III 2	Hindenburg; nominał 2 mk	1937	025	
Moneta nr 3	Amerykański orzeł; nominał 1 \$	2018	999	
Monoto nr 4	Kanadyjski liść klonowy;	2018	000.0	
	nominał 1 \$	2018	999,9	
Monoto nr 5	Trojak Ryski - wizerunek	1505	[8] 000	
moneta nr 5	Zygmunta III Wazy	1999	900 [0]	
Moneta nr 6	Amerykański orzeł; nominał 1 \$	2000	999	

Tabela 3: Wybrane informacje na temat badanych monet i numizmatów.



(a) Moneta nr 1 - awers.



(e) Moneta nr 3 - awers.



(i) Moneta nr 5 awers.



(b) Moneta nr 1 - rewers.



(f) Moneta nr 3 rewers.



(j) Moneta nr 5 rewers.



(c) Moneta nr 2 - awers.



(g) Moneta nr 4 awers.



(k) Moneta nr 6 awers.



(d) Moneta nr 2 - rewers.



(h) Moneta nr 4 - rewers.



(l) Moneta nr 6 rewers.

Rysunek 1: Zdjęcia sześciu monet badanych w eksperymencie.

2.2 Przebieg pomiarów - fluorescencja rentgenowska

Pomiary w tej części eksperymentu wykonywano za pomocą spektrometru promieniowania X Amptek Experimenter's XRF Kit (Rysunek 2) wraz z dołączonymi do niego programami do analizy danych - XRS-FP2 do analizy jakościowej i Amptek-XRS do analizy ilościowej. Detektor był wyposażony w lampę z anodą wykonaną ze srebra. Pracę z urządzeniem rozpoczęto od schłodzenia go do temperatury T = 209 K, ustawiono napięcie w obwodzie U = 30 kV (nie zaobserwujemy przejść o energiach wyższych od 30 keV) i natężenie prądu I = 10 µA. Następnie z pomocą źródeł: miedzi Cu, tytanu Ti, niklu Ni, żelaza Fe, srebra Ag, cyny Sn, cyrkonu Zr, złota Au i ołowiu Pb dokonano kalibracji. Pomiary trwały cztery dni - pierwszego dnia wykonano pomiar dla dwóch pierwszych okazów, kolejnego dla czterech następnych - były to pomiary służące do analizy jakościowej,



Rysunek 2: Detektor promieniowania X.

a następnego dnia pomiar wszystkich sześciu służący do analizy ilościowej metodą fundamentalną, a ostatniego pomiar służący do analizy ilościowej z użyciem wzorców (każdego dnia wykonywano osobną kalibrację). W pierwszej z metod do urządzenia wpisujemy tylko kalibrację, w drugiej także pomiary wykonane dla źródeł wzorcowych.

2.3 Przebieg pomiarów - neutronowa analiza aktywacyjna

Pomiary w drugiej części eksperymentu wykonywano za pomocą detektora germanowego wysokiej czystości (HPGe) chłodzonego ciekłym azotem. Detektor był połączony z zasilaczem wysokiego napięcia i wzmacniaczem liniowym, z którego sygnał był przenoszony do wielokanałowego analizatora amplitudy podłączonego do komputera. W celu akwizycji i analizy danych dostarczanych z detektora korzystano z programu Tukan8k.

Pierwszego dnia zmierzono widmo promieniowania izotopu europu ¹⁵²Eu. Aktywność źródła w chwili pomiaru wynosiła $A = (5191,68 \pm 149,87)$ Bq^b. Żywy czas trwania pomiaru wynosił $t_l = 1055$ s.

Próbki przed pomiarami w detektorze HPGe poddano procesowi aktywacji w plutonowoberylowym źródle neutronów o strumieniu ϕ około 2000 $\frac{1}{\text{cm}^2\text{s}}$. Umieszczono je w źródle 14 maja o godzinie 11:20. Czasy t_2 przenoszenia próbek z detektora do źródła i godziny rozpoczęcia pierwszych cykli pomiaru dnia 16 maja umieszczono w Tabeli nr 4. Pomiar "szybki" widma składał się z dziesięciu cykli trwających t = 29 s, z jednosekundową przerwą. W trakcie dokonywania pomiarów dla próbek zapisano także pomiar "pusty", który zawierał widmo promieniowania tła (trwał tyle samo czasu co pomiary dla próbek).

Nr próbki:	1	2	3	4	5	6
Czas t_2 [s]:	12.7	6.9	6.2	6.8	10	6.3
Godzina						
rozpoczęcia	14:05:29	14:12:05	14:25:27	14:18:37	14:31:58	14:51:28
pomiaru:						

Tabela 4: Wybrane dane techniczne pomiarów.

Dla trzech wybranych próbek (nr 1, 5 i 6) wykonano także pomiary "długie". W ich przypadku jeden cykl trwał t = 3590 s z przerwą trwającą 10 s. Te pomiary będą wykorzystane w celu głębszej analizy jakościowej próbek - wykrycia izotopów długożyciowych, które się aktywowały.

Pod koniec tej części ćwiczenia dokonano pomiarów średnicy, grubości i masy dla wszystkich sześciu monet. Wyniki umieszczono w Tabeli nr 5 wraz z wyznaczonymi na ich podstawie masami

^bWielkość obliczono z prawa rozpadu, za aktywność początkową A_0 przyjęto 20 kBq (zmierzone w dniu 30.06.92), niepewność obliczono z pomocą propagacji

srebra w monetach.

	Średnica	Grubość	Próba		Masa [g]:	
	[cm]:	[cm]:	i ioba.	Pomiar (masa	Pomiar (masa	Literatura
				monety):	srebra) ^c :	Literatura.
Moneta nr 1	$3,21~\mathrm{cm}$	0,23 cm	925	$14,21 \pm 0,019$	$13,\!144 \pm 0,\!018$	14,14
Moneta nr 2	$2,51~\mathrm{cm}$	0,21 cm	625	$7,985 \pm 0,019$	$4,991 \pm 0,012$	8
Moneta nr 3	$4{,}058~{\rm cm}$	0,296 cm	999	$31,145 \pm 0,019$	$31,114 \pm 0,019$	31,1
Moneta nr 4	$3,8~\mathrm{cm}$	$0,308 \mathrm{~cm}$	999,9	$31,110 \pm 0,019$	$31,\!107\pm0,\!019$	31,1
Moneta nr 5	$2,1 \mathrm{~cm}$	0,09 cm	900	$2,425 \pm 0,019$	$2,183 \pm 0,018$	2,44
Moneta nr 6	$3{,}981~{\rm cm}$	0,322 cm	999	$28,485 \pm 0,019$	$28{,}457 \pm 0{,}019$	31,1

Tabela 5: Pomiar średnicy, grubości i mas badanych monet.

^cMasa monety z pomiaru pomnożona przez próbę z Tabeli nr 3.

3. Analiza wyników i wnioski

3.1 Fluorescencja rentgenowska

Analizę danych rozpoczęto od dopasowania funkcji Gaussa do wybranych linii w widmie (posłużono się funkcją minimize z biblioteki obliczeniowej lmfit z programu python 3.6 z zaimplementowanym algorytmem Levenberga-Marquardta). Jednym z parametrów dopasowania był numer kanału k, w którym znajdowało się maksimum funkcji. Następnie z pomocą kalibracji energetycznej wykonanej przez program obsługujący detektor XRS-FP2, korzystając ze wzoru $E_p = ak + b$ obliczono energię przejścia E_p . Wyniki zamieszczono w Tabeli 6 wraz z zidentyfikowanymi na ich podstawie pierwiastkami.

Na Rysunku 3 umieszczono znormalizowane widma promieniowania X po przejściu przez próbki (normalizacji dokonano logarytmując liczbę zliczeń) wraz z zaznaczonymi zidentyfikowanymi liniami. Należą one do srebra $_{47}$ Ag, miedzi $_{29}$ Cu, niklu $_{28}$ Ni, ołowiu $_{82}$ Pb i żelaza $_{26}$ Fe.

	Energia przejścia E_p [keV]:		Tablicowa energia	Drasiácios	
	Moneta nr 1	Moneta nr 2	przejścia E_{pt} [keV]:	r rzejscie:	
1	$3,063 \pm 0,005$	$3,063 \pm 0,004$	$2,984;\ 3,151$	$_{47}$ Ag $L_{\alpha 1,\beta 1}$	
2	$7,462 \pm 0,005$	$7,476 \pm 0,009$	7,478; 7,461	$_{28}$ Ni $K_{\alpha 1,\alpha 2}$	
3	$8,034 \pm 0,001$	$8,035 \pm 0,001$	8,048; 8,028	$_{29}$ Cu $K_{\alpha 1,\alpha 2}$	
4	$8,899 \pm 0,002$	$8,899 \pm 0,002$	8,905	$_{29}$ Cu $K_{\beta 1,\beta 3}$	
5	$9,706 \pm 0,008$	$9{,}68 \pm 0{,}01$	rozproszenia od	47Ag	
6	$20,57 \pm 0,02$	$20,58 \pm 0,02$	rozproszenia od	47Ag	
7	$22,\!1352\pm0,\!0005$	$22,1340 \pm 0,0004$	22,163; 21,990	$_{47}$ Ag $K_{\alpha 1,\alpha 2}$	
8	$24,960 \pm 0,001$	$24,962 \pm 0,002$	24,943; 24,912	$_{47}$ Ag $K_{\beta 1,\beta 3}$	
9	$25,447 \pm 0,002$	$25,443 \pm 0,004$	$25,\!455$	$_{47}\mathrm{Ag}\;K_{\beta2}$	
	Moneta nr 3	Moneta nr 4			
1	$3,087 \pm 0,006$	$3,088 \pm 0,006$	$2,984;\ 3,151$	$_{47}$ Ag $L_{\alpha 1,\beta 1}$	
2	$7,470 \pm 0,005$	$7,469 \pm 0,005$	7,478; 7,461	$_{28}$ Ni $K_{\alpha 1,\alpha 2}$	
3	$9,714 \pm 0,007$	$9,717 \pm 0,007$	rozproszenia od	l Ag	
4	$20,54 \pm 0,02$	$20,54 \pm 0,01$	rozproszenia od	47Ag	
5	$22,107 \pm 0,001$	$22,109 \pm 0,001$	$22,163;\ 21,990$	$_{47}$ Ag $K_{\alpha 1,\alpha 2}$	
6	$24,926 \pm 0,001$	$24,928 \pm 0,001$	24,943; 24,912	$_{47}$ Ag $K_{\beta 1,\beta 3}$	
7	$25{,}406 \pm 0{,}003$	$25{,}391 \pm 0{,}003$	$25,\!455$	$_{47}\mathrm{Ag}\;K_{\beta2}$	
	Moneta nr 5	Moneta nr 6			
2; 3	$7,473 \pm 0,005$	$7,477 \pm 0,002$	7,478; 7,461	$_{28}$ Ni $K_{\alpha 1,\alpha 2}$	
3; 4	$8,049 \pm 0,001$	$8,0473 \pm 0,0004$	8,048; 8,028	$_{29}$ Cu $K_{\alpha 1,\alpha 2}$	
4; 5	$8,911 \pm 0,002$	$8,903 \pm 0,003$	8,905	$_{29}$ Cu $K_{\beta 1,\beta 3}$	
8; 6	$20,56 \pm 0,01$	$20,56 \pm 0,02$	rozproszenia od	47Ag	
9; 7	$22,109 \pm 0,001$	$22,12 \pm 0,01$	$22,163;\ 21,990$	$_{47}$ Ag $K_{\alpha 1,\alpha 2}$	
	Monet	a nr 5			
1	3,087 =	± 0,005	$2,984;\ 3,151$	$_{47}$ Ag $L_{\alpha 1,\beta 1}$	
5	9,71 =	± 0,01	rozproszenia od	47Ag	
6	$10,557 \pm 0,004$		$10,\!551$	$_{82}$ Pb $L_{\alpha 1}$	
7	$12,630 \pm 0,005$		12,641	$_{82}\mathrm{Pb}\;L_{\beta1}$	
10	$24,928 \pm 0,001$		24,943; 24,912	$_{47}$ Ag $K_{\beta 1,\beta 3}$	
11	25,381	$\pm 0,005$	$25,\!455$	$_{47}\mathrm{Ag}\;K_{\beta2}$	
	Monet	a nr 6			
1	6,4065 =	± 0,0003	$6,404;\ 6,391$	$_{26}$ Fe $K_{\alpha 1,\alpha 2}$	
2	7,048 =	± 0,002	7,058	$_{26}$ Fe $K_{\beta 1,\beta 3}$	

Tabela 6: Identyfikacja pierwiastków na podstawie energii przejść (pochodzących ze źródła [5]).

W Tabeli nr 7 umieszczono wyniki drugiego pomiaru próbek metodą fluorescencji rentgenow-



Rysunek 3: Widma fluorescencyjne - program do analizy jakościowej.

skiej - obliczone przez program służący do analizy ilościowej badanych okazów. Widać, że Tabele nr 6 i 7 są ze sobą zgodne w kwestii analizy jakościowej próbek, jednak program do analizy ilościowej podaje wyraźnie zaniżone wartości względem tego czego się spodziewano. Postanowiono sprawdzić skład próbek także za pomocą metody analizy z użyciem wzorców. Wyniki zamieszczono w Tabeli nr

8. Są one zgodne z poprzednimi Tabelami w kwestii analizy jakościowej i bardziej zgodne w kwestii analizy ilościowej. Tą metodą udało się także wykryć złoto $_{79}$ Au.

Tabela 7: Procentowa zawartość pierwiastków w srebrnych monetach (analiza ilościowa fundamentalna).

Moneta:	1	2	3	4	5	6		
Próba:	925	625	999	999,9	900	999		
	Zawartość pierwiastka w monecie [%]:							
47Ag	$94,71 \pm 0,47$	$89,93 \pm 0,46$	$99,67 \pm 0,42$	$99,76 \pm 0,41$	$94,82 \pm 0,41$	$0{,}33\pm0{,}03$		
₂₈ Ni	$0,230 \pm 0,031$	-	$0,247 \pm 0,021$	$0,241 \pm 0,021$	$0,213 \pm 0,023$	$4{,}97\pm0{,}15$		
$_{29}\mathrm{Cu}$	$5,002 \pm 0,087$	$10{,}07\pm0{,}13$	-	-	$4,660 \pm 0,073$	$54,09 \pm 0,28$		
$_{26}$ Fe	-	-	-	-	-	$40,61 \pm 0,20$		
₈₂ Pb	-	-	-	-	$0,300 \pm 0,023$	-		

Tabela 8: Procentowa zawartość pierwiastków w srebrnych monetach (analiza ilościowa z użyciem wzorców).

Moneta:	1	2	3	4	5	6		
Próba:	925	625	999	999,9	900	999		
Zawartość pierwiastka w monecie [%]:								
$_{47}\mathrm{Ag}$	$91{,}6\pm0{,}5$	$84,0\pm0,4$	$99,5\pm0,4$	$99,6 \pm 0,4$	94 ± 1	$0{,}22\pm0{,}02$		
₂₈ Ni	$0{,}38\pm0{,}05$	$0{,}36\pm0{,}06$	$0{,}38\pm0{,}03$	$0,\!37\pm0,\!03$	$0{,}36\pm0{,}01$	$5,0\pm0,2$		
$_{29}\mathrm{Cu}$	$8{,}0\pm0{,}1$	$15{,}6\pm0{,}2$	$0{,}12\pm0{,}02$	$0,\!05\pm0,\!02$	$5{,}32\pm0{,}08$	$53{,}0\pm0{,}3$		
$_{26}\mathrm{Fe}$	-	-	-	-	-	$41,7\pm0,2$		
₈₂ Pb	-	$0,\!05\pm0,\!02$	-	-	$0{,}34\pm0{,}01$	-		
₇₉ Au	-	-	-	-	$0{,}25\pm0{,}01$	-		

Podsumowując analizę za pomocą fluorescencji rentgenowskiej we wszystkich monetach wykryto srebro, najmniej w monecie 6, bo tylko 0,22% chociaż wg próby powinno to być ok 99%. Największa zawartość srebra była w monecie 3 i 4, co zgadzałoby się z ich próbami. Dużym zaskoczeniem jest moneta nr 2, której próba wynosi 625, a według analizy zawartość srebra jest równa 84%. Oprócz srebra, w monetach o dużej zawartości głównego metalu, w drugiej kolejności pojawiał się nikiel, chociaż jego zawartość nie przekracza 0,38%. Wyjątek stanowi moneta 6, w której nikiel stanowi 5%. W monetach 1,2 i 5 jest duża zawartość miedzi, w tych monetach jest to drugi metal po srebrze. W monecie 6 miedź stanowi ponad połowę składu, a drugim głównym metalem,jest żelazo, które nie występuje w żadnej innej monecie. W monecie 2 i 5 wykryto również ołów. We wszystkich widmach są niezidentyfikowane linie ok. 9,7 i 20,55, są to linia pochodzące od rozproszeń srebra, tzw. zjawiska Comptona (linie te występują także przy pomiarze źródła kalibracyjnego srebra). Zawartości procentowe srebra wyszły mniejsze od prób prawdopodobnie dlatego, że fluorescencja rentgenowska bada tylko powierzchnię próbki.

3.2 Neutronowa analiza aktywacyjna

Jeszcze przed rozpoczęciem analizy danych tej części eksperymentu obliczono korzystając ze wzoru nr 5 minimalne masy izotopów (Tabela nr 2), które muszą być w monetach, aby mogły one być wykryte metodą NAA. Wybierano linie o największej intensywności.

Poplain		Masa m_{min} [g]	Masa m_{min} [g]
neakoja	Abundancja:	(dla strumienia	(dla strumienia
wychwytu:		$\phi = 2000 \ \frac{1}{\text{cm}^2 \text{s}}$):	$\phi = 859,17 \frac{1}{\text{cm}^2\text{s}}$:
54 Fe $(n, \gamma)^{55}$ Fe	5,845	19 mg	45 mg
58 Fe $(n, \gamma)^{59}$ Fe	0,282	12 ng	28 ng
64 Ni $(n, \gamma)^{65}$ Ni	0,925	162 µg	377 μg
63 Cu(n, γ) 64 Cu	69,15	303 µg	705 µg
65 Cu(n, γ) 66 Cu	30,85	$152 \mathrm{~mg}$	$354 \mathrm{~mg}$
$^{184}W(n,\gamma)^{185}W$	30,64	7,3 μg	17 μg
$^{186}W(n,\gamma)^{187}W$	28,43	113 ng	263 ng
55 Mn(n, γ) ⁵⁶ Mn	100	2,4 µg	5,7 µg
107 Ag(n, γ) 108 Ag	51,839	$177 \mathrm{~mg}$	$413 \mathrm{mg}$
109 Ag(n, γ) 110 Ag	48,161	232 mg	$540 \mathrm{~mg}$
197 Au $(n, \gamma)^{198}$ Au	100	$2,7 \mathrm{ng}$	6,2 ng
196 Hg(n, γ) 197 Hg	0,15	$97~\mathrm{pg}$	$226 \mathrm{pg}$
202 Hg(n, γ) 203 Hg	29,86	2,1 ng	4,9 ng
204 Hg(n, γ) 205 Hg	6,87	2,5 g	$5,9~{ m g}$
27 Al(n, γ) ²⁸ Al	100	$319 \mathrm{~mg}$	$742 \mathrm{~mg}$
50 Cr(n, γ) 51 Cr	4,345	2,6 ng	6,2 ng
$^{54}\mathrm{Cr}(\mathrm{n},\gamma)^{55}\mathrm{Cr}$	2,365	482 g	$1,1 \mathrm{~kg}$

Tabela 9: Obliczone minimalne masy m_{min} potrzebne do wykrycia izotopu metodą NAA (dla $N_{min} = 100, t_1 = 2 \text{ d}, t_2 = 10 \text{ s}, t_3 = 290 \text{ s}$).

Pierwszym krokiem analizy danych w tej części pomiarów było zrobienie kalibracji energetycznej. Skorzystano w tym celu z pomiaru widma źródła ¹⁵²Eu. Do siedmiu linii o największej intensywności dopasowano funkcje Gaussa, a następnie wyznaczono numer kanału k, w którym znajdowało się jej maksimum. Następnie do zależności energii E od numeru kanału k dopasowano (ponownie z pomocą biblioteki lmfit w pythonie) liniową krzywą kalibracyjną E = ak + b. Następnie dopasowano funkcje Gaussa do linii odznaczających się od tła dla pomiarów "szybkich" sześciu badanych monet i pomiaru "długiego" monety nr 6^d (w przypadku pozostałych dwóch pomiarów - dla monet nr 1 i 5, nie zaobserwowano linii wyrastających ponad tło). Z wyznaczonych parametrów k funkcji z pomocą krzywej kalibracyjnej obliczono energie linii E.

Kolejnym krokiem analizy danych było zsumowanie liczby zliczeń dla tych samych linii w poszczególnych cyklach pomiarowych (od poszczególnych sum odejmowano tło, za jego wartość przyjęto średnią z tego samego zakresu kanałów w pomiarze "pustym" i tła obok linii) i dopasowanie do wykresu zależności sumy liczby zliczeń N od czasu t funkcji eksponencjalnej $N = N_0 e^{\frac{tln(2)}{T_{1/2}}}$, gdzie N_0 jest początkową liczbą zliczeń (przed pomiarem), a $T_{1/2}$ to czas połowicznego zaniku.

Wyznaczone energie E i czasy połowicznego zaniku $T_{1/2}$ wraz z zidentyfikowanymi na ich podstawie izotopami umieszczono wraz z niepewnościami obliczonymi metodą najmniejszych kwadratów w Tabeli nr 10. Na Rysunku nr 4 umieszczono widma promieniowania dla poszczególnych monet wraz z pomiarem "pustym" (normalizacji liczby zliczeń dokonano dzieląc przez czas żywy trwania pomiaru t = 290 s). Zaznaczono na nich linie pochodzące od obu izotopów srebra (dla monet 1-5), linię pochodzącą od izotopu manganu (moneta 6), linię anihilacyjną o energii 511 keV i linię z tła pochodzącą od izotopu potasu ⁴⁰K. Linie zaznaczone gwiazdkami przy pomiarze monety nr

^dW przypadku pomiarów "szybkich" dopasowania dokonano dla sumy wszystkich dziesięciu cykli pomiaru, w przypadku pomiaru "długiego" dla sumy dwóch cykli, ponieważ wtedy linia była dobrze widoczna.

5 są wyraźnie wyższe od tła (okolice 520 i 778 keV), jednak ze względu na ich grubość uznano je za szum statystyczny. W widmach pierwszych pięciu próbek znajduje się też linia w okolicach 1408 keV. Podejrzewano, że pochodzi od źródła kalibracyjnego (izotopu europu ¹⁵²Eu), które musiało się znajdować w pobliżu detektora w trakcie pomiaru, jednak linia jest tylko przy tych pięciu pomiarach (nie ma jej przy pomiarze dla tła i dla próbki nr 6) i w żadnym z nich nie występują linię 344 i 121 keV (które w rozpadzie europu ¹⁵²Eu mają większe intensywności od linii 1408 keV). Brak wyżej wymienionych linii mógł być spowodowany wycięciem ich przez cegły ołowiane znajdujące się wokół detektora, jednak zrobiono pomiar z samym źródłem i cegłą i wycięte zostały wszystkie linie bez wyjątku. Wykluczono, że jest to linia od źródła kalibracyjnego. Wykluczono także, że jest ona tzw. "pikiem ucieczki". Warto zauważyć, że linia ta występuję tylko dla próbek, które zawierają srebro.

	Energia kwantu γE_{γ} [keV] i $T_{1/2}$:		Wartości tablicowe	Izotop:
	Moneta nr 1	Moneta nr 2	E_t [keV] i $T_{1/2}$:	
1	$633,09 \pm 0,26$	$633,06 \pm 0,31$	632,98	108 A g
1	$(3,19 \pm 0,93)$ m	$(2,10 \pm 0,39)$ m	2,382 m	Ag
9	$658,02 \pm 0,22$	$658,39 \pm 0,45$	657,5	110 A g
	$(25,91 \pm 1,41)$ s	$(22,19 \pm 2,34)$ s	24,6 s	Ag
	Moneta nr 3	Moneta nr 4		
1	$632,92 \pm 0,23$	$633,\!25\pm 0,\!22$	632,98	108 A g
1 I	$(1,70 \pm 0,19)$ m	$(2,29 \pm 0,41)$ m	2,382 m	лg
9	$657,\!65\pm 0,\!19$	$658,29 \pm 0,15$	$657,\!5$	110 A g
	$(25,26 \pm 0,43)$ s	$(24,49 \pm 0,79)$ s	24,6 s	Ag
	Moneta	nr 5		
1	632,33 ±	= 0,29	632,98	108 A g
	$(1,46 \pm 0)$,45) m	2,382 m	Ag
9	658,28 ±	= 0,21	$657,\!5$	110 A g
	$(34,04 \pm$	8,23) s	24,6 s	Ag
	Moneta	nr 6		
	846,89 ±	= 0,22	846,76	
1	846,85 ±	: 0,20 ^e	846,76	$^{56}\mathrm{Mn}$
	$(2,66 \pm 0)$,28) h ^f	2,5789 h	

Tabela 10: Identyfikacja pierwiastków na podstawie energii kwantów γ i czasów połowicznego zaniku (pochodzących ze źródła [1]).

Kolejnym krokiem analizy danych było wykonanie kalibracji wydajnościowej. W tym celu ponownie posłużono się pomiarem dla widma europu ¹⁵²Eu. Zsumowano liczby zliczeń dla tych samych linii, których użyto przy kalibracji energetycznej (tło wyznaczano tak jak poprzednio) z wyjątkiem jednej, która wprowadzała zbyt dużą niepewność. Przy obliczaniu wydajności ϵ skorzystano ze wzoru:

$$\epsilon = \frac{N}{AI_{\gamma}t_l},\tag{7}$$

gdzie N to liczba zliczeń w linii, A to aktywność źródła, I_{γ} to intensywność linii, a t_l to czas żywy trwania pomiaru. Następnie do wykresu zależności wydajności ϵ od energii linii E, który widzimy na Rysunku nr 5, dopasowano funkcję $\epsilon = e^{aln(E)+b}$.

Posłużono się nią do obliczenia wydajności dla obu zidentyfikowanych linii srebra, która jest potrzebna do analizy ilościowej. Następnie wyznaczono liczbę zliczeń N w linii tak jak w przypadku wyznaczania czasu połowicznego zaniku dla sumy widm wszystkich cykli pomiaru "szybkiego". Następnie z pomocą przekształconego wzoru nr 4 (uwzględniono, że oba izotopy nie ulegają rozpadowi β^- w 100 % mnożąc intensywność linii I_{γ} przez intensywność rozpadu z Tabeli nr 1) obliczono masy m poszczególnych izotopów srebra dla pięciu monet, które je zawierało. Ich suma dla każdej z

^eDopasowanie dla pierwszych dwóch cykli pomiaru długiego.

^fDopasowanie dla pierwszych pięciu cykli pomiaru długiego.



Rysunek 4: Fragmenty widm promieniowania dla poszczególnych monet wraz ze zidentyfikowanymi liniami - program do analizy jakościowej.

nich okazała się jednak dwukrotnie mniejsza niż się spodziewano. Może być to spowodowane tym, że przeszacowano wartość strumienia neutronów. Wielkość 2000 $\frac{1}{\text{cm}^2\text{s}}$ to oszacowanie maksymalne, dla położenia próbki na samym końcu kanału tuż przy źródle. Monety wkładano do przegródek, które są w odległości kilku centymetrów od tego końca. Dlatego pomiar linii pochodzącej z rozpadu ¹¹⁰Ag dla monety nr 3 potraktowano jako pomiar kalibracyjny i wyznaczono na jego postawie wartość strumienia neutronów ϕ . Skorzystano w tym celu z przekształcenia tego samego wzoru, za masę izotopu podstawiono zmierzoną masę monety z Tabeli nr 5 pomnożoną przez jej próbę i abundancję izotopu



Rysunek 5: Kalibracja wydajnościowa.

z Tabeli nr 1. Wyznaczony w ten sposób strumień ϕ wynosił 859,17 $\frac{1}{\text{cm}^2\text{s}}$ (był ponad dwukrotnie mniejszy niż początkowo zakładano). Obliczone z jego pomocą masy izotopów srebra w poszczególnych monetach umieszczono w Tabeli nr 11. W przypadku monety nr 6 w taki sam sposób obliczono masę manganu. W przypadku pomiaru "szybkiego" wynosiła ona (0.063 ± 0.027) g (0,22 % masy monety^g) w przypadku pierwszych pięciu cykli pomiaru "długiego"^h (0.090 ± 0.035) g (0,32 % masy monety).

	Masa	Masa	Stosunek	Całkowita	Masa z	Masa -
Moneta:	izotopu	izotopu	\max	masa srebra	masa z	literatura ^j
	107 Ag [g]:	109 Ag [g]:	izotopów:	[g]:	pomaru [g]:	[g]:
1	$6,0 \pm 2,5$	$6,9 \pm 2,8$	$0,88 \pm 0,51$	$12,9\pm3,7$	$13,\!144 \pm 0,\!018$	13,08
					$4,991 \pm 0,012$	
2	$5,4\pm2,3$	$6,0 \pm 2,4$	$0{,}90\pm0{,}52$	$11{,}5\pm3{,}3$	$(6,707 \pm$	5,0
					$0,016^{\rm k})$	
3	$13,9 \pm 5,4$	14,98 (kalib)	$0,\!93\pm0,\!51$	$28,9\pm7,9$	$31,\!114 \pm 0,\!019$	31,1
4	$14,3 \pm 5,5$	$13,0 \pm 5,1$	$1,10 \pm 0,60$	$27{,}3\pm7{,}5$	$31,\!107\pm0,\!019$	31,1
5	$2,6 \pm 1,2$	$1,58 \pm 0,88$	$1,6 \pm 1,2$	$4,1 \pm 1,5$	$2,\!183\pm 0,\!018$	2,2

Tabela 11: Wyznaczone masy izotopów srebra i całkowita masa srebra w monetach.

Widać, że wszystkie uzyskane wartości są zgodne z tym czego się spodziewano, jednak głównie dzięki znaczącym niepewnościom pomiarowym wynikającym z niepewności propagowanej z parametrów krzywej wydajnościowej. Przy następnym eksperymencie tego typu należy pamiętać o pomiarze tła przed pomiarem kalibracyjnym, ponieważ tło po pomiarze dla źródła może być przez chwilę zawyżone. W tym przypadku nie uwzględniono niepewności strumienia neutronów, która też jest znacząca. Przed kolejnym pomiarem należy postarać się o dokładniejsze określenie strumienia, najlepiej z pomocą próbki, która ma tylko jeden izotop występujący w naturze. W Tabeli przedstawiono

^gPatrz Tabela nr 5.

 $^{^{\}rm h}{\rm Za}\ t_2$ przyjęto 10 s, pierwszy cykl
 pomiaru rozpoczął się o 14:58:12 tego samego dnia co pomiary "szybkie".

ⁱPatrz Tabela nr 5

 $^{^{\}rm j}$ Wartość masy monety podawana w literaturze - Tabela nr 5 pomnożona przez jej teoretyczną próbę.

^kPrzy pomiarze ilościowym - analiza przy użyciu wzorca, zawartość srebra okazała się wyższa od literaturowej, drugą masę obliczono biorąc pod uwagę zawartość srebra z Tabeli 8 (84 % zamiast 62,5 %).

także wartość stosunku mas izotopów, dla abundancji podanych w Tabeli nr 1 wynosi on 1,08, czyli izotopu ¹⁰⁷Ag powinno być w próbkach więcej niż ¹⁰⁹Ag, tymczasem dla pierwszych trzech monet jest odwrotnie. Dla monety nr 5 stosunek znacznie odbiega od jedności. Może to być spowodowane zebraniem zbyt małej statystyki. Dla próbek o tak małej masie w przyszłości lepiej będzie stosować cykliczną analizę aktywacyjną. Pomiar cykliczny pozwoli także uniknąć szumu statystycznego (linii takich jak te oznaczone gwiazdką przy pomiarze monety nr 5 na Rysunku nr 4). W Tabeli widać także, że wyznaczone masy w przypadku monet nr 1, 3 i 4 są mniejsze od wartości literaturowych, a w przypadku monet 2 i 5 jest odwrotnie. Te monety mogły znajdować się bliżej końca kanału niż moneta nr 3, której pomiar posłużył do wyznaczenia strumienia i w ich przypadku był on większy. Kolejną przyczyną może być to, że monety nr 2 i 5 mają najmniejsze wymiary (Tabela nr 5), a przy obliczaniu strumienia nie uwzględniono samoabsorpcji promieniowania w monecie, co spowodowało zawyżenie wyników. Liczbę kwantów γ usuniętych z wiązki po przejściu przez absorbent o grubości d opisuje wzór:

$$N_0 - N = N_0 (1 - e^{-\mu d}) = N_0 k, \tag{8}$$

gdzie N_0 to początkowa liczba cząstek, μ to liniowy współczynnik osłabienia $\left[\frac{1}{cm}\right]$, a *d* to grubość absorbenta. Liniowe współczynniki osłabienia dla dwóch energii kwantów γ pochodzacych od izotopów srebra obliczono z pomocą interpolacji [2]. Wyznaczone na ich podstawie parametry *k* dla naszych pięciu próbek umieszczono w Tabeli nr 12. Następnie uwzględniono go w obliczeniach poprzez mnożenie strumienia przez stosunek parametru *k* dla pomiaru kalibracyjnego do parametrów *k* dla poszczególnych monet. Obliczone w ten sposób masy monet zamieszczono w Tabeli nr 13. Strumień po uwzględnieniu osłabienia wynosił 1093,07 $\frac{1}{cm^2s}$.

		Osłabienie k:		
		Linia o energii	Linia o energii	
	Średnica d [cm]:	$657,5 { m ~keV}$	$632,98 { m ~keV}$	
		$(^{110}Ag):$	$(^{108}Ag):$	
Moneta nr 1	0,23	0,171	0,174	
Moneta nr 2	$0,\!21$	$0,\!157$	0,160	
Moneta nr 3	0,296	0,214	0,218	
Moneta nr 4	0,308	0,222	0,226	
Moneta nr 5	0,09	0,071	0,072	

Tabela 12: Osłabienia k dla poszczególnych monet.

Tabela 13: Wyznaczone masy izotopów srebra i całkowita masa srebra w monetach po uwzględnieniu samoabsorpcji.

	Masa	Masa	Stosunek	Całkowita	Masa z	Masa -
Moneta:	izotopu	izotopu	mas	masa srebra	nomiaru [g].	literatura
	107 Ag [g]:	109 Ag [g]:	izotopów:	[g]:	pointar u [g].	[g]:
1	$4,9 \pm 2,0$	$5,5 \pm 2,2$	$0,90 \pm 0,52$	$10{,}4\pm3{,}0$	$13,\!144 \pm 0,\!018$	13,08
2	$4,1 \pm 1,7$	$4,4 \pm 1,8$	$0,92 \pm 0,53$	$8,5 \pm 2,5$	$4,991 \pm 0,012$	5,0
					$(6,707 \pm 0,016^{\rm l})$	
3	$14,2 \pm 5,5$	14,98 (kalib)	$0,95 \pm 0,52$	$29{,}2\pm8{,}0$	$31,114 \pm 0,019$	31,1
4	$15,1 \pm 5,8$	$13,5 \pm 5,2$	$1,12 \pm 0,61$	$28{,}5\pm7{,}8$	$31,107 \pm 0,019$	31,1
5	$0,86 \pm 0,41$	$0,52 \pm 0,29$	$1,7 \pm 1,2$	$1,38 \pm 0,50$	$2,\!183 \pm 0,\!018$	2,2

Widać, że wyznaczone masy stały się bliższe wartościom literaturowym w przypadku wszystkich próbek z wyjątkiem pierwszej. W przypadku próbki nr 2 wartość wciąż jest zawyżona, w przypadku reszty zaniżona. Przyczyną może być to, że strumień dla wszystkich pomiarów nie był stały.

¹Przy pomiarze ilościowym - analiza przy użyciu wzorca, zawartość srebra okazała się wyższa od literaturowej, drugą masę obliczono biorąc pod uwagę zawartość srebra z Tabeli 8 (84 % zamiast 62,5 %).

4. Podsumowanie

Z pomocą dwóch metod: fluorescencji rentgenowskiej i neutronowej analizy aktywacyjnej udało się dokonać analizy jakościowej i ilościowej sześciu próbek (srebrnych monet).

Obie metody pozwoliły na ocenę, które monety naprawdę wykonano ze srebra (próbka nr 6 okazała się falsyfikatem) i czy próba zgadza się z tą podaną przez producenta (w przypadku monety nr 2 próba okazałą się znacznie większa od wartości literaturowej - ok. 80 % zamiast 62,5 %). W przypadku analizy ilościowej wykonanej z pomocą fluorescencji rentgenowskiej metodą fundamentalną zawartości srebra we wszystkich próbkach okazały się zaniżone (metoda jest bardzo czuła na zabrudzenie próbki np. zwykłe zostawienie smugi po dotknięciu palcem). Lepsza w tym wypadku okazała się metoda z użyciem wzorca. W widmach próbek ze srebra oprócz linii pochodzących od efektu fotoelektrycznego obserwowano także linie pochodzące od rozproszeń srebra (efekt Comptona) o energii ok. 9,7 i 20,5 keV. W przypadku neutronowej analizy aktywacyjnej udało się wyznaczyć masy srebra w monetach jednak ich niepewność była znacząca (gł. z powodu strumienia i wydajności detektora). We wszystkich widmach próbek zawierających srebro występowała linia o energii ok. 1408 keV, której nie udało się zidentyfikować.

Fluorescencja rentgenowska pozwoliła na wykrycie w próbkach niklu Ni, miedzi Cu, ołowiu Pb, żelaza Fe i złota Au. W przypadku dwóch współczesnych monet (z Kanady i USA) drugim w kolejności pierwiastkiem o największej zawartości po srebrze okazał się nikiel. W starszych monetach (dwóch polskich i jednej niemieckiej) była nim miedź. Oba pierwiastki występowały zarówno w oryginalnych monetach jak i falsyfikacie. W przypadku najstarszej badanej monety (prawie pięćsetletniego polskiego trojnaka) udało się wykryć także ołów i złoto. W przypadku monety podrobionej metoda pozwoliła na wykrycie znaczącej ilości żelaza.

W przypadku neutronowej analizy aktywacyjnej w "szybkim" pomiarze (czas całkowity t = 290 s) udało się zidentyfikować dwa izotopy srebra (¹⁰⁸Ag i ¹¹⁰Ag). Przy pomiarze "długim" (suma dwóch cykli t = 7180 s) linie od srebra okazały się niewiele wyższe od tła. Na przyszłość w przypadku pomiarów dla próbek o wadze nie przekraczającej 20 g zaleca się wykorzystanie cyklicznej analizy aktywacyjne CAA w celu zwiększenia statystyki. Strumień neutronów ze źródła znajdującego się na Wydziale Fizyki okazał się za mały by wykryć miedź. W przypadku monety fałszywej zarówno przy pomiarze "szybkim" jak i "długim" udało się wykryć izotop manganu ⁵⁶Mn. Najprawdopodobniej do zrobienia fałszywej monety posłużono się stopem miedzi zawierającym mangan lub, na co wskazuje wykrycie żelaza w monecie, użyto rdzenia ze stali, pokrytego stosunkowo cienką wartstwą mosiądzu, a następnie posrebrzonego. W tym przypadku fałszerze mogli posłużyć się taką techniką dla obniżenia ceny produkcji falsyfikatu.

Bibliografia

- [1] National Nuclear Data Center baza ENSDF. https://www.nndc.bnl.gov/, Kwiecień 2017.
- [2] NIST baza danych Physical Measurment Laboratory. https://physics.nist.gov/ PhysRefData/XrayMassCoef/ElemTab/z47.html, Maj 2018.
- B. Nowak. Fałszerstwa monet na szkodę kolekcjonera. http://www.tamprawo.org/images/ dokumenty/konkurs-s3/Bartlomiej%20Nowak%2C%20I%20miejsce.pdf. Online, 23 Maj 2012.
- [4] E. P. Bertin. Introduction to X-Ray Spectrometric Analysis. Plenum Press, New York, 1978.
- [5] S. Y. Frank Chu (CD-ROM) and C. M. Baglin, editors. *Table of Isotopes CD ROM*, University of California. Lawrence Berkeley National Laboratory.
- [6] G. Deconninck. Introduction to radioanalytical physics. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1978.
- [7] Jun-ichi Katakura Hiroyuki Koura, Takahiro Tachibana and Futoshi Minato. Chart of the nuclides. Japanese Nuclear Data Commitee and Nuclear Data Center Japan Atomic Energy Agency, Japan, 2014.
- [8] T. Iger. Katalog trojaków polskich. Warszawa, 2008.
- [9] Zenon Janas. Podstawy fizyki subatomowej, Wykład 13 2015/16.
- [10] P. Jaracz. *Promieniowanie jonizujące w środowisku człowieka*. Wydawnictwa Uniwersytetu Warszawskiego, Warszawa, 2001.
- [11] B. Keisch. *The Atomic Fingerprint: Neutron Activation Analysis*. United States Atomic Energy Research and Development Administration Technical Information Center, Oak Ridge, 1972.
- [12] R. C. Koch. Activation analysis handbook. Academic Press, New York and London, 1960.
- [13] A. Strzałkowski. Wstęp do fizyki jądra atomowego. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1978.



Ten utwór jest dostępny na licencji Creative Commons Uznanie autorstwa - Na tych samych warunkach 4.0 Międzynarodowe. Więcej na temat licencji tutaj https://creativecommons.org/ licenses/by-sa/4.0/deed.pl