

## ANALIZATOR TERMOLUMINESCENCJI JAKO SPEKTROMETR FILTROWY

UKD 549.742+552.54.08:535.345.67

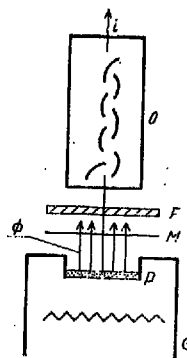
W trakcie końcowych prac związanych z budową prototypu polskiego analizatora termoluminescencji minerałów i skał w Katedrze Elektrotermii Politechniki Warszawskiej (dr M. Hering, mgr M. Lipowski), wynikiem sprawy znajomości widm emisyjnych badanych skał węglanowych. Łączyło się to z wyznaczeniem energetycznej lub fotometrycznej jednostki promieniowania. W literaturze dotyczącej analizy rozkładów widmowych termoluminescencji fluorytów (3, 5) skaleni (2), kalcytów (1) opisano ogólnie pomiary widma w trakcie trwania zjawiska, bez uwzględnienia charakterystycznych dla niego maksimumów świecenia.

Problem wyznaczenia zmian widma emisyjnego w czasie trwania zjawiska, jak też stwierdzenia czy widma kalcytów mają jednakowy charakter, pozostawał otwarty. Próba pomiaru spektrofotometrycznego za pomocą monochromatora w Instytucie Fizyki PW nie mogła być przeprowadzona, ze względu na niewielką jasność badanych źródeł oraz ogromne trudności praktycznego wykonania eksperymentu. Ostatecznie seria pomiarów została wykonana — dzięki cennym radom i życzliwemu udostępnieniu wąskopasmowych filtrów interferencyjnych przez dr Saksową z Katedry Fizyki Ogólnej Instytutu Fizyki PW — posiadającym analizatorem termoluminescencji. Niewielka przeróbka analizatora, pozwalająca na montowanie filtrów interferencyjnych w zespoleniu przetwornikowym uczyniła z niego swego rodzaju spektrofotometr filtrowy (ryc. 1).

Taki sposób pomiarów widm emisyjnych termoluminescencji minerałów i skał za pomocą posiadanego zestawu jest nowatorski, nie spotykany w stosowanych dotychczas aparatach do pomiaru termoluminescencji. Zestaw filtrów interferencyjnych użytych do wydzielenia wiązek promieniowania pseudomonochromatycznego ujęto w tabeli I. O wyborze materiałów do pomiarów widmowych zadecydowała barwa i stosunkowo wysokie amplitudy intensywności termoluminescencji, kształt krzywych świece-

nia oraz znajomość ogólnego składu chemicznego próbek. Są to trzy próbki czystych wapieni krystalicznych (CaO 52—55%): marmur „Biała Marianna”, marmur z Carrary oraz wapień techniczny z Szewców.

Eksperyment polegał na dwukrotnym, kolejnym pomiarze termoluminescencji każdym z filtrów, skały sproszkowanej do frakcji 0,2—0,1 mm, masa próbki wynosiła 0,4 g; wszystkie pomiary odniesiono do najwyższego, tj. dwunastego stopnia napięcia zasi-

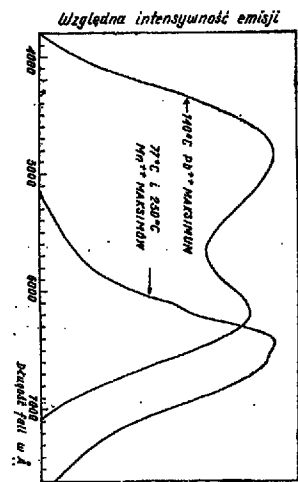


Ryc. 1. Układ optyczny uzyskanego spektrofotometru filtrowego.

O — fotopowielacz, F — filtr interferencyjny, M — przesłona mikowa, P — próbka termoluminująca, G — grzejnik,  $\phi$  — badany strumień świetlny, i — prąd wyjściowy.

Fig. 1. Optical pattern of filter spectrophotometer obtained.

O — photoduplicator, F — interference filter, M — mica diaphragm, P — thermoluminescent sample, G — heater,  $\phi$  — light beam analysed, i — output current.



Ryc. 4. Widma emisyjne głównych maksimów termoluminescencji związanych z Mn<sup>++</sup> i Pb<sup>++</sup> w kalcycie (4).

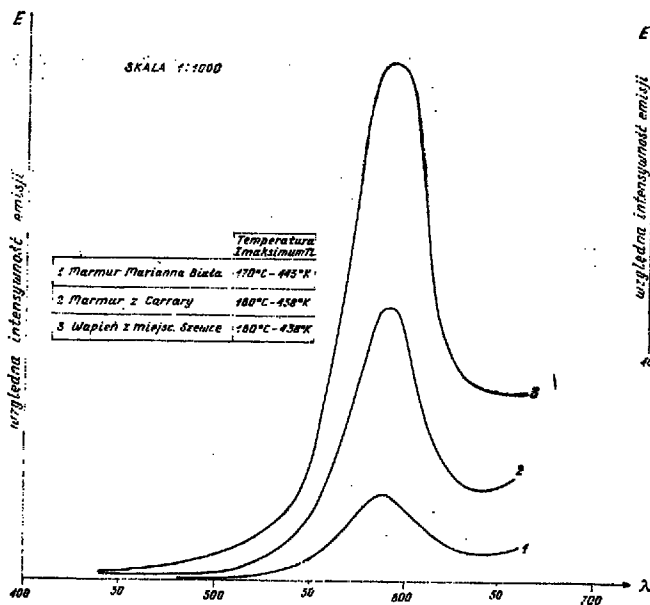
Fig. 4. Emissional spectra of principal maxima of thermoluminescence related to Mn<sup>++</sup> and Pb<sup>++</sup> present in calcite.

Tabela I

λ max. stosowanych filtrów interf. w nm (nanometrach)	Szerokość połow-kowa (SP) w nm (nanometrach)	SP jako współcz. do przeliczeń ΔA	Przypuśczałość widmowa τλ max.	Czułość widmowa fotopowiel. S dla danej dl. fali λ — Sλ	Mianownik do wzoru (1) Iw φλ = Sλ · τλΔλ
441	8,0	1,06	0,432	0,99	0,4533
461	8,9	1,2	0,433	0,95	0,4936
481	10,0	1,33	0,317	0,87	0,3668
501	7,5	1	0,383	0,76	0,2911
520	9,7	1,3	0,392	0,65	0,3312
542	9,5	1,3	0,412	0,5	0,2678
567	8,0	1,06	0,380	0,41	0,1651
582	8,8	1,17	0,342	0,20	0,0800
592	6,0	0,8	0,380	0,16	0,0486
594	9,0	1,2	0,27	0,12	0,0388
622	7,8	1,04	0,338	0,06	0,0211
632	8,0	1,06	0,300	0,03	0,0095
661	7,8	1,04	0,273	0,025	0,0071
681	8,6	1,2	0,308	0,02	0,0073

Tabela II

λ Max stosowanych filtrów interf. nm	Szewce				Biała Marianna				Marmur z Carrary				Uwagi	
	Amplituda maksimów intensywności TL-J		Względna intensywność sywność emisji		Amplituda maksimów intensywności TL		Względna intensywność emisji		Amplituda maksimów intensywności TL		Względna intensywność emisji			
	w 160°C	w 230°C	w 160°C	w 230°C	w 165°C	w 220°C	w 160°C	w 220°C	w 165°C	w 220°C	w 165°C	w 220°C		
401	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
441	133,0	86,0	—	—	—	—	—	—	—	45,0	—	—	—	—
461	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
481	171,5	102,0	—	9,0	24,53	32,71	—	—	—	25,0	—	—	—	—
502	207,0	141,5	—	18,0	61,83	60,11	—	—	—	36,5	—	—	—	—
520	368,3	261,8	—	53,0	160,02	129,83	—	—	—	147,5	—	—	—	—
542	535,5	384,1	—	104,0	388,83	272,59	—	—	—	282,0	—	—	—	—
557	787,6	479,6	—	132,0	799,51	499,697	—	—	—	400,68	—	—	—	—
582	1033,32	540,6	—	166,5	2081,2	1250,0	—	—	—	42,40	—	—	—	—
592	—	—	—	—	—	—	—	—	—	498,2	—	—	—	—
504 kontr.	531,9	287,7	—	88,0	2268,04	1314,43	—	—	—	279,8	—	—	—	—
622	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
632	105,0	50,0	—	14,0	717,94	461,54	—	—	—	50,0	—	—	—	—
661	35,5	20,5	—	6,0	845,07	560,08	—	—	—	19,0	—	—	—	—
681	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
														wykluczony pomiar
														wykluczony pomiar
														brak reakcji odbiornika



Ryc. 2. Widma emisyjne niskotemperaturowego maksimum TL wapieni krystalicznych.

Fig. 2. Emissional spectra of low-temperature maxima TL of crystalline limestones.

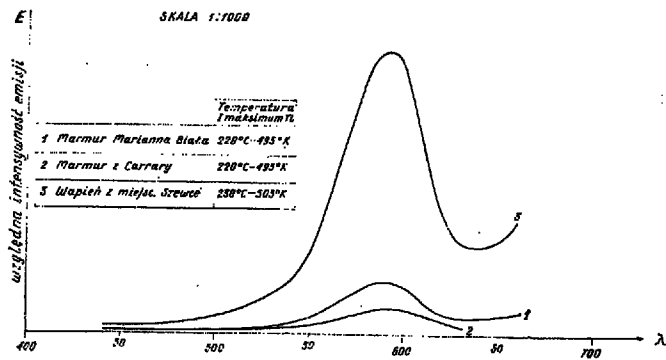
lającego fotopowielacz FEU13A, tj. 1650 V. Większość pomiarów wykonana została na tym właśnie stopniu zasilania, ze względu na niewielką wydajność źródła światła oraz przepuszczalność filtrów w granicach od 30,8 do 43,3%.

Zastosowana stała prędkość grzania wynosiła 60°C/min., wahania jej wynosiły od 1 do 2°C. Parametry eksperymentalne ustalono na podstawie najczęściej praktykowanych w pomiarach termoluminescencji. Interpretację pomiarów — wyznaczenie widmowego rozkładu — wykonano dla dwóch maksimumów świecenia termoluminescencyjnego, niskiego i wysokotemperaturowego. Wyznaczona amplituda maksimum świecenia odpowiada maksymalnemu prądowi wyjściowemu odbiornika —  $I_w$  (w jednostkach umownych: cm lub mm). Znając natężenie prądu wyjściowego czułość widmową fotopowielacza  $S\lambda$  oraz przepuszczalność maksymalną  $\tau\lambda$  i szerokość półwzrostową  $\Delta\lambda$  filtra, można było wyznaczyć względną intensywność emisji  $\phi\lambda$ , w zależności od długości fali, według wzoru:

$$\phi\lambda = \frac{I_w}{S\lambda \tau\lambda \Delta\lambda} \quad (1)$$

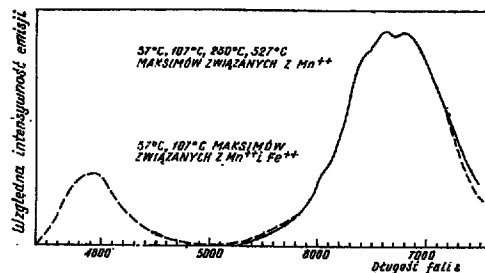
w obszarze przepuszczalności filtra. Wartość mianownika równania podana jest w tabeli I; wyniki obliczeń zestawiono w formie tabel i wykresów oddzielnie dla wysoko i niskotemperaturowych maksimumów termoluminescencji (tab. II, oraz ryc. 2 i 3).

Uzyskane wykresy przedstawiają względną intensywność emisji TL badanych próbek w funkcji długości fali. Temperatury maksimumów termoluminescencji poszczególnych próbek zaznaczono na wykresach. Jednolity charakter widm emisyjnych (maksyma około 6000 Å) jest wyraźny. Załączone wykresy sugerują istnienie dalszego ciągu widma w bliskiej podczerwieni, jednak posiadany fotopowielacz umożliwiał wykonywanie pomiarów jedynie do 6500 Å. Próby z filtrem o  $\lambda_{max}$  równej 6800 Å nie dały już żadnych rezultatów. Już po wykonaniu badań doszły pewne dane (4) na temat widm emisyjnych różnych minerałów.



Ryc. 3. Widma emisyjne wysokotemperaturowego maksimum TL wapieni krystalicznych.

Fig. 3. Emissional spectra of high-temperature maxima TL of crystalline limestones.



Ryc. 5. Widma emisyjne głównych maksimumów termoluminescencji związanych z  $Mn^{++}$  w dolomicie.

Fig. 5. Emissional spectra of principal maxima of thermoluminescence related to  $Mn^{++}$  present in dolomite.

Uzyskane krzywe rozkładów widmowych porównano z wynikami pomiarów dla widm poszczególnych maksimumów temperaturowych termoluminescencji węglanów otrzymanych przez W. L. Medlina. Wykresy widm kalcytów i dolomitów według tego autora przedstawiają trzy typy rozkładów widmowych, dwa z nich mają maksima zlokalizowane w pobliżu 6500 Å oraz 7000 Å (ryc. 4 i 5). Z analizy przedstawionych wykresów wynika, że istnieje zmienność widm emisyjnych termoluminescencji skał węglanowych. Rezultatem tego wniosku była decyzja o korelacji krzywej czułości widmowej fotopowielacza do nieselektywnej.

Koncepcja pomiarów termoluminescencji w zastosowaniu do badań geologicznych w jednostkach energetycznych promieniowania została przedstawiona do opatentowania.

#### LITERATURA

- Iimori S. — The thermoluminescence spectrum of calcite. Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokio, 1933, vol. 20, no 419.
- Iimori S., Iwase E. — Spektrographische Untersuchung über die Thermolumineszenz des Feldspates. Ibidem, 1935, vol. 28, no. 610—612.
- Iwase E. — Studies on the thermoluminescence spectra of fluorites. Ibidem, 1933, 1934, vol. 22, no. 461, vol. 23, no. 473, 479.
- Medlin W. L. — Emission centers in thermoluminescent calcite, dolomite, magnesite, aragonite and anhydrite. Jour. of the Optical Soc. of Am. 1963, vol. 53, no. 11.
- Steinmetz H., Brüll E. — Über die Thermolumineszenz des Fluorites. Neues Jb. Miner. Mh, 1967, H. 11. A. 5.

## SUMMARY

Results of measurements of emission spectra of calcium carbonate thermoluminescence are presented in the paper. The measurements were made by means of an apparatus called a thermoluminescence analyzer, with the use of interferential filters. The results obtained were compared with those of W. L. Medlin (1963). Because of the existence of differentiated spectrum distributions of calcium carbonate and of other minerals, thermoluminescence measurements for geological interpretations should be made by the use of photomimeographs, whose curves of spectrum sensitivity should be corrected to non-selective ones.

## РЕЗЮМЕ

Представлены результаты определений спектров испускания термолюминесценции карбонатов кальция. Определения производились с помощью аппарата, наз. анализатором люминесценции, с применением интерференционных фильтров.

Полученные данные сопоставлялись с данными исследований В. Л. Медлина (1963). Наличие дифференцированных спектров карбонатов кальция и других минералов создает необходимость производить замеры термолюминесценции для целей геологической интерпретации с помощью фотоанализаторов, кривые спектральной чувствительности которых следует корректировать с неселективными кривыми.