

(19)



República Argentina  
Ministerio de Economía y Producción  
Secretaría de Industria, Comercio y de la  
Pequeña y Mediana Empresa  
Instituto Nacional de la Propiedad Industrial

(11) No de Publicación:

AR 014671 A1

(41) Fecha de Publicación:

28.03.2001

(51) Int. Cl:

G01N23/202;

(12)

## Solicitud de Patente Independiente

(21) No de Solicitud: **P990100871**

(71) Solicitantes: **COMISION NAC DE EN ATOMICA CNEA  
[AR]**

(22) Fecha de Solicitud: **02.03.1999**

(30) Prioridad/es: **1999P100871 AR 02.03.1999**

(72) Inventor/es:

(54) **Título:**

**MÉTODO NEUTRÓNICO PARA DETERMINAR BAJAS  
CONCENTRACIONES DE HIDRÓGENO Y EQUIPO MEDIDOR  
DE HIDRÓGENO PARA REALIZARLO.**

(57) **Resumen:**

La invención consiste en un Método neutronico para determinar la concentracion de hidrogeno y un equipo medidor de hidrogeno para efectuar dichométodo. Las sucesivas etapas del método de la invencion, son: a)hacer incidir el haz neutroni co de unafuente pulsada, previamente filtrado, sobre lamuestra. b)Definir un tiempo de retardo (To) entre la emision de los neutrones y el principio de la medicion. c)Detectar los neutrones simultáneamente en dossistemas detectores, dispersados a un ánguloentre 45 y 65 grados. -el primer sistema detector capta el total de la senal dispersada. -el segundo sistemadetector detecta solamente las interacciones neutron-metal. d)Realizar el cociente entre ambas senales detectadas, a fin de obtener unnumero indicativodel contenido de hidrogeno.

e) Con el cociente obtenido ingresar en la curva de calibracion del sistema detector, para determinar el contenido de hidrogeno en la muestra. El equipo medidor de hidrogeno de la invencion posee unafuente pulsada de neutrones, un filtro neutronico de Cadmio antes de incidir sobre la muestra, poseyendo luego dos medios detectores de los neutrones dispersados por la muestra, poseyendo luego medios detectores de los neutrones dispersados por lamuestra en un ángulo fijo. El primer grupo detector posee los detectores desnudos (capta el total de senal dispersada) y en el segundo grupo detector,los detectores son recubiertos con cadmio (detecta solamente la interacciones neutron-metal). Laaplicacion de la presente invencion es la determinacion de bajas concentraciones de hidrogeno en metales, o del contenido de hidrocarburos o de humedad en muestras minerales.

País ARGENTINA

(21) N° de Solicitud: P 990100871

(12) Tipo de Solicitud:

- Invención (A)
- Primaria (1)
- Adicional (2)  
(Perfeccionamiento)  
a la Patente N°:

(11) N° de Patente: \_\_\_\_\_

(72) Inventor: **Leonardo BENNUN - Javier SANTISTEBAN**  
**Rolando GRANADA - Roberto MAYER**

(74) Agente: \_\_\_\_\_

(19) <u>PH</u>	(12) <u>Δ1 v</u>	(41) Disp.	D	M	A	<u>60114 23/202 v</u>
(21)		(22) Sol.	<u>02</u>	<u>03</u>	<u>99</u>	
(11)		(24) Vig.				
(30) <input type="checkbox"/> Prioridad			D	M	A	
País N°:						

(71) Solicitante: **Comisión Nacional de Energía Atómica** ✓ (CNEA)  
Dirección: Av. del Libertador 8250, Capital Federal ✓ País: República Argentina ✓

(54) Título: "MÉTODO NEUTRÓNICO PARA DETERMINAR BAJAS CONCENTRACIONES DE HIDRÓGENO Y EQUIPO MEDIDOR DE HIDRÓGENO PARA REALIZARLO"

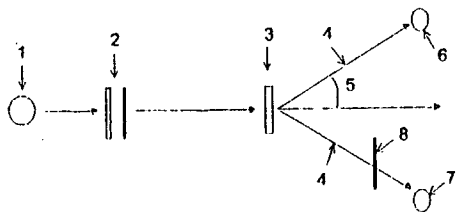
(57) Resumen o palabras clave y dibujo o fórmula: **RESUMEN**

La invención consiste en un Método neutrónico para determinar la concentración de hidrógeno y un equipo medidor de hidrógeno para efectuar dicho método. Las sucesivas etapas del método de la invención, son:

- a) Hacer incidir el haz neutrónico de una fuente pulsada, previamente filtrado, sobre la muestra.
- b) Definir un tiempo de retardo ( $T_0$ ) entre la emisión de los neutrones y el principio de la medición.
- c) Detectar los neutrones simultáneamente en dos sistemas detectores, dispersados a un ángulo entre 45 y 65 grados.
  - el primer sistema detector capta el total de la señal dispersada.
  - el segundo sistema detector detecta solamente las interacciones neutrón-metal.
- d) Realizar el cociente entre ambas señales detectadas, a fin de obtener un número indicativo del contenido de hidrógeno.
- e) Con el cociente obtenido ingresar en la curva de calibración del sistema detector, para determinar el contenido de Hidrógeno en la muestra.

El equipo medidor de Hidrógeno de la invención posee una fuente pulsada de neutrones, un filtro neutrónico de Cadmio antes de incidir sobre la muestra, poseyendo luego dos medios detectores de los neutrones dispersados por la muestra en un ángulo fijo. El primer grupo detector posee los detectores desnudos (capta el total de señal dispersada) y en el segundo grupo detector, los detectores son recubiertos con cadmio (detecta solamente las interacciones neutrón-metal).

La aplicación de la presente invención es la determinación de bajas concentraciones de hidrógeno en metales, o del contenido de hidrocarburos o de humedad en muestras minerales.



*Fig 1 - Perich*

*09.01.07*

*C1 MMH*

Documentos citados:

  
ACCEPT  
FIG 1  
10/6/99

E-2 D  
PRMOB/D  
(Muro) 4  
2-3-00

REPUBLICA ARGENTINA  
(AR)



I.N.P.I.

SECRETARÍA DE COMERCIO  
Y TURISMO  
SECRETARÍA DE LEGISLACIÓN  
Y TÉCNICA  
**SOLICITUD DE**

PATENTE DE INVENCION:

CERTIFICADO DE MODELO DE UTILIDAD

I.N.P.I.  
-2 MAR 1999 11 31  
MESA DE FIRMAS  
Fecha de Presentación

**I. Solicitante:**

1) Apellido y Nombre/Denominación o Razón Social:

**Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA)**

2) Documento de Identidad:

Estado Civil:

Nupcias:

Nombre del Cónyuge:

3) Caja de Jubilacion o AFJP:

Nº de CUIL o CUIT:

IVA:

4) Inscripto en el Registro Industrial de la Nación (Decreto-Ley 19.971/72) Nº

5) Domicilio Real: Av. del Libertador Nº 8250, Capital Federal, República Argentina

Legal: el mismo.

Acta Nº:  
P 99 01 00871

INSTITUTO NACIONAL DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

SOLICITUD DE: PATENTE DE INVENCION TRAMITE: -----

FECHA: ( 2/03/1999 HORA: 11:31

RESP: Particular

CODIGO DE BARRAS DEL EXPEDIENTE



31999010087102031131

P19990100871

BUSQUEDA COLA TRABAJO



P19990100871

**II. Objeto**

6) Titulo de la Invención: **"MÉTODO NEUTRÓNICO PARA DETERMINAR BAJAS CONCENTRACIONES DE HIDRÓGENO Y EQUIPO MEDIDOR DE HIDRÓGENO PARA REALIZARLO"**

7) Carácter de la Patente:

a) Definitiva, por el término de 20 años

b) Adicional a la Patente Nº

8) Ley 17.011 Fecha Prioridad:

Pais

Nº

**III. Documentación acompañada**

9) Se acompaña:

a) Comprobante pago servicio requerido

b) Formulario anexo en duplicado

c) Carátula en duplicado

MINISTERIO DE ECONOMÍA  
SECRETARÍA DE COMERCIO Y TURISMO  
SECRETARÍA DE LEGISLACIÓN Y TÉCNICA  
DELEGACION DON ESTABLECIMIENTO  
INDUSTRIAL  
02/03/99  
11:31  
P19990100871  
INDUSTRIAL

- d) Memoria descriptiva en duplicado
- e) Reivindicaciones en duplicado firmadas
- f) 2 copias de la 1° reivindicación - Resúmen
- g) Dibujos en triplicado
- h) Número de planchas
- i) Reducciones
- j) Copia certificada (Ley 17.011)
- k) Documento de Cesión
- l) Dibujos informales

**IV. Sociedades**

10) Sociedad, representada por: Ing. Jorge Aníbal FERNÁNDEZ

quién declare bajo juramento que inviste el caracter de Representante

que su mandato se encuentra vigente y que la Sociedad se halla inscrita en

Fecha	N°	F°	Lib.	T°
-------	----	----	------	----

**V. Mandato**

11) Poder inscripto en: Resolución CNEA N° 60/96 Registrado en el INPI bajo N°.

Otro Registro: N°:

12) En este acto, se autoriza a:

13) Se acompaña poder - Resolución CNEA N° 60/96

14) Caja Jubilación o AFJP . N° CUIL O CUIT:

**VI. Declaración:**

16) A los efectos del Decreto sin número del 7 de Junio de 1901 (sobre patentabilidad en el extranjero) manifiesta que el invento no ha sido patentado en el extranjero

**VII. Observaciones:**

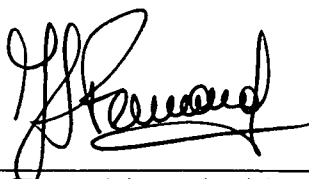
---



---

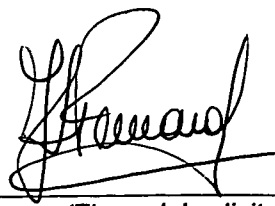


---



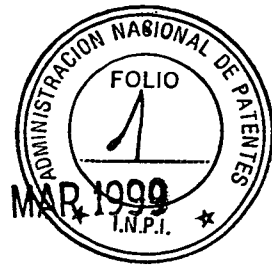
(Firma del autorizado)

Ing. Jorge Anibal FERNÁNDEZ  
Responsable de Patentes - CNEA



(Firma del solicitante)

Ing. Jorge FERNÁNDEZ



# **Memoria Descriptiva de la Patente de Invención**

denominada

**“MÉTODO NEUTRÓNICO PARA DETERMINAR BAJAS  
CONCENTRACIONES DE HIDRÓGENO Y EQUIPO  
MEDIDOR DE HIDRÓGENO PARA REALIZARLO”**

Solicitada por

**Comisión Nacional de Energía Atómica, residente en  
Av. del Libertador 8250, Capital Federal, República Argentina.**

**Inventor: Leonardo BENNUN  
Javier SANTISTEBAN  
Rolando GRANADA  
Roberto MAYER**

Por el plazo de 20 años



La presente invención se refiere a un Método neutrónico para determinar la concentración de hidrógeno, especialmente se trata de un Método neutrónico para la determinación de bajas concentraciones de hidrógeno en metales, y un equipo medidor de hidrógeno para efectuar dicho método que se realiza mediante la aplicación de técnicas neutrónicas en tiempo de vuelo para la determinación del contenido de hidrógeno en materiales.

Dicho método neutrónico para la determinación de bajas concentraciones de hidrógeno en metales (del orden de las decenas de ppm) en muestras masivas, está basado en la dispersión de neutrones epitérmicos (de energías ligeramente mayores a 1 eV) en combinación con filtros de cadmio conteniendo resonancias nucleares de absorción que conforman los espectros neutrónicos antes y después de interactuar con la muestra. La determinación es sencilla, directa, no destructiva y eficiente para definir la señal de interés, y está orientado a la realización de un sistema transportable para la realización de los análisis en los lugares requeridos.

El método de la invención se realiza mediante un equipo medidor de hidrógeno con una nueva configuración de arreglos de dichos filtros de cadmio que contienen resonancias nucleares de absorción, y de detectores de neutrones. Esta disposición conforma adecuadamente al flujo neutrónico incidente para que la presencia de hidrógeno se manifieste con una mayor sensibilidad, y a su vez posibilita una obtención sencilla y directa de la señal investigada, mediante técnicas de detección en tiempo de vuelo.

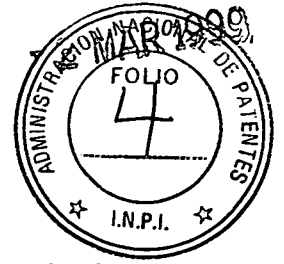
Las técnicas para la determinación de hidrógeno en metales de mayor uso en la actualidad son la *extracción por fusión en vacío* y *extracción por difusión en vacío*. En el primer método la detección de hasta 30 ppm atómicas es posible, pero el análisis resulta, por supuesto, destructivo. En el proceso de extracción por difusión en vacío, aunque la



muestra no es fundida, se emplean altas temperaturas para desgrasar el material. En este método, para lograr tiempos de desgase cortos, precisa que las muestras sean relativamente delgadas. También en este caso el límite de detección es de aproximadamente 30 ppm atómicas.

Las técnicas no destructivas orientadas a muestras masivas se basan generalmente en experimentos de transmisión y dispersión de neutrones. Estas determinaciones resultan especialmente indicadas para muestras masivas, debido a que los neutrones penetran profundamente en la materia, por lo que la señal obtenida integra la información del total de la muestra, que puede ser de grandes dimensiones. Detallamos a continuación sus características principales:

- Técnicas de transmisión de neutrones: En este caso la muestra es colocada frente a un haz colimado de neutrones y un detector ubicado a la salida contabiliza los neutrones que emergen de la muestra sin interactuar. Debido a la alta sección eficaz del hidrógeno en comparación con casi cualquier otro nucleido, la transmisión de los neutrones varía en forma apreciable aún para variaciones pequeñas de la concentración de hidrógeno. Debido al aumento de la sección eficaz del hidrógeno a bajas energías los experimentos se realizan con espectros termalizados (neutrones de bajas energías).
- Técnicas de dispersión de neutrones: hacen uso de la apreciable pérdida de energía de los neutrones que han interactuado con núcleos de hidrógeno, en contraste con el carácter esencialmente elástico de la dispersión con átomos de masas atómicas elevadas. Entre estas técnicas se encuentra una desarrollada en el Centro Atómico Bariloche de la CNEA, que aprovecha la técnica de tiempo de vuelo para resolver estas diferencias. En combinación con el análisis de rayos gamma se ha reportado una sensibilidad  $\approx 0.4$  ppm en peso. Existe una técnica basada en este tipo de mediciones[1] patentada en Estados Unidos de Norteamérica. Más adelante precisaremos las diferencias entre la



técnica propuesta y la ya patentada.

Las técnicas utilizadas actualmente presentan los siguientes inconvenientes:

- 1) Las más difundidas (*extracción por fusión en vacío y extracción por difusión en vacío*) son técnicas destructivas, precisan equipamiento sofisticado, personal calificado. Precisan patrones para cada tipo de muestra a analizar. Presentan inconvenientes desde el punto de vista económico.
- 2) Las técnicas neutrónicas de transmisión están orientadas, en su mayoría, a la determinación de concentraciones de hidrógeno apreciables (miles de ppm). Las técnicas orientadas a la determinación de bajas concentraciones requieren de un conocimiento preciso del sistema bajo estudio.
- 3) Las técnicas neutrónicas de dispersión en tiempo de vuelo, si bien presentan mayor sensibilidad, precisan de un monitoreo minucioso del flujo neutrónico incidente sobre la muestra. La determinación requiere de mediciones diferenciales que aumentan el tiempo necesario para obtener resultados confiables. La determinación requiere de un posterior procesamiento de los datos experimentales. El equipamiento asociado a la técnica de tiempo de vuelo es sofisticado lo que reduce su aplicación a sistemas portables o móviles.
- 4) La técnica patentada utiliza una fuente de neutrones continua que degrada notablemente su sensibilidad, lo que no permite determinar bajas concentraciones de H.

La ventaja principal del método de la invención respecto a otras técnicas basadas en mediciones neutrónicas se encuentra en la simplicidad del método propuesto, lo que permite su posible aplicación a fuentes pulsadas transportables; y su gran sensibilidad, que permite determinar concentraciones muy bajas.



2 MAR 1999

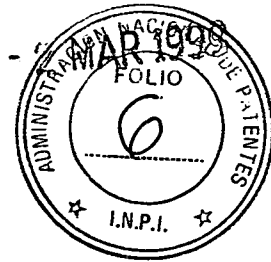
La diferencia con otras técnicas no neutrónicas reside en el carácter no destructivo de la determinación y su posible aplicación a muestras masivas. Una ventaja adicional que puede mencionarse es que la señal a determinar depende esencialmente del carácter inelástico de la interacción neutrón-H, por lo que los posibles procesos de alteración de la muestra (corrosión, oxidación, etc) no afectan significativamente la determinación.

El equipo medidor de Hidrógeno para efectuar el método de la invención utiliza un conjunto precisamente ubicado de filtros neutrónicos de cadmio y de detectores de neutrones que permite determinar en forma no destructiva bajas concentraciones de hidrógeno en materiales (del orden de 5 ppm).

Entre las aplicaciones del método de la invención se encuentra el control de calidad en lo referido al contenido inicial de hidrógeno presente en aleaciones de uso industrial (entre ellos podemos mencionar la concentración inicial admisible de hidrógeno disuelto en Zircaloy-IV, fijada por norma ASTM B-352 en 25 ppm en peso).

Las sucesivas etapas del método a realizar para determinar el contenido de Hidrógeno, de la invención, en una muestra son las siguientes:

- a) Hacer incidir el haz neutrónico de una fuente pulsada, previamente filtrado, sobre la muestra ubicada en el sistema detector.
  - b) Definir un tiempo de retardo ( $T_0$ ) entre la emisión de los neutrones y el principio de la medición, dependiendo de la distancia entre la fuente pulsada y la muestra; y de la distancia muestra sistema detector. Este tiempo de retardo  $T_0$  varía entre 20 y 400 microsegundos.
  - c) Detectar luego del tiempo de retardo definido  $T_0$  los neutrones dispersados a un ángulo de entre 45 y 65 grados. Esta señal se analiza simultáneamente en dos sistemas detectores.
- el primer sistema detector posee los detectores desnudos, para captar



el total de la señal dispersada.

- en el segundo sistema detector, los detectores son recubiertos con cadmio (el que filtra las interacciones neutrón-Hidrógeno en el haz dispersado) para detectar solamente las interacciones neutrón-metal.
- d) Realizar el cociente entre ambas señales detectadas, a fin de obtener un número que sea indicativo del contenido de hidrógeno en la muestra.
- e) Con el cociente obtenido ingresar en la curva de calibración del sistema detector, a fin de determinar el contenido de Hidrógeno en la muestra estudiada.

En el equipo medidor de Hidrógeno de la invención un haz de neutrones atraviesa un filtro de Cd antes de incidir sobre la muestra a analizar. Los neutrones dispersados en un ángulo fijo son contados luego de un tiempo de retardo  $T_0$  por dos grupos de detectores, uno de los cuales se halla enmascarado por un segundo filtro de Cd. El cociente entre las cuentas registradas en ambos detectores es una magnitud directamente proporcional al contenido de hidrógeno presente en la muestra. Luego de una etapa de calibración del dispositivo a través de muestras patrón el mismo puede ser empleado para la caracterización de muestras desconocidas.

Los ámbitos técnicos de aplicación de la invención son, entre otros:

- 1) Control de calidad. En la industria metalúrgica, para asegurar el cumplimiento de las normas respecto a los requerimientos sobre el contenido admisible de hidrógeno.
- 2) Mantenimiento predictivo y preventivo. Para la evaluación en planta de posibles piezas afectadas por procesos de hidruración.
- 3) En laboratorios. En el estudio de la evolución de procesos de hidruración, ya que la determinación es no destructiva.
- 4) En la determinación del contenido de hidrocarburos en muestras



2 MAR 1999

minerales.

5) En la determinación del contenido de humedad en muestras minerales.

El objetivo principal del método de la invención es la determinación de bajas concentraciones de hidrógeno en metales, en forma sencilla.

Un segundo objetivo del método de la invención es que permite la utilización de fuentes transportables.

Un tercer objetivo del método de la invención es su aplicación a sistemas que pueden sufrir posibles procesos de alteración de la muestra (corrosión, oxidación, etc.) que no afectan significativamente la determinación del hidrógeno.

Un objetivo adicional de la invención es obtener un equipo medidor de hidrógeno para efectuar dicho método, con un conjunto precisamente ubicado de filtros neutrónicos de cadmio conteniendo resonancias nucleares de absorción y detectores de neutrones, que posibilita una obtención sencilla y directa de la señal investigada.

Otro objetivo adicional del equipo de la invención es determinar en forma no destructiva bajas concentraciones de hidrógeno en materiales

Una aplicación de la presente invención es su utilización en el control de calidad en lo referido al contenido inicial de hidrógeno presente en aleaciones de uso industrial.

Otra aplicación es su utilización en la evaluación en planta de posibles piezas afectadas por procesos de hidruración, la evolución de procesos de hidruración y en la determinación del contenido de hidrocarburos o del contenido de humedad en muestras minerales.

A fin de una mejor comprensión de la presente invención y mayor entendimiento de las ventajas comentadas, más las que los entendidos en la especialidad podrán agregar, se realiza a continuación la descripción detallada de un ejemplo preferido de realización de la presente invención,

en base a los dibujos adjuntos, en los cuales:

La figura N° 1 muestra una vista del arreglo de medición de un ejemplo preferido de realización del equipo medidor de Hidrógeno de la invención.

La figura N° 2 muestra el diagrama explicativo del método de tiempo de vuelo.

La figura N° 3 muestra los espectros en tiempo de vuelo colectados por los detectores 1 (---, desnudos) y por los detectores 2 (-----, bajo cadmio). Para mejor entender se agrega una impresión en color de la misma.

La figura N° 4 muestra una curva de calibración del sistema analizado.

La figura N° 5 muestra la integral de un espectro típico (como los de la Figura 3) desde los canales térmicos hacia los más rápidos.

La figura N° 6 muestra las distribuciones de contaje previstas para un método integral y el método diferencial en el caso que la muestra no posea hidrógeno (líneas continuas), y distribuciones de contaje de ambos métodos si la muestra posee un contenido de H igual al límite de detección, LLD (líneas de punto).

La figura N° 7 muestra los efectos no considerados en el análisis, que redundarían en una mejora de sensibilidad del método propuesto, respecto del ya patentado.

En las figuras, a iguales números de referencia corresponden iguales o equivalentes elementos de la invención.

El arreglo de medición del equipo medidor de Hidrógeno propuesto se muestra en la Figura 1. Un haz de neutrones moderados provenientes de una fuente de neutrones (1) (Plasma focus, LINAC, Aceleradores de Deuterio-Tritio, etc.) es conformado por un filtro de Cd (2) que remueve los



2 MAR 1999

neutrones de energía térmica. Los neutrones dispersados por la muestra (3) en un ángulo fijo  $\theta$  (5) son registrados por dos conjuntos de detectores (6) y (7). Las señales producidas en los detectores son amplificadas, discriminadas y contadas por electrónica NIM convencional.

Debido a la gran diferencia de masas, los neutrones serán dispersados en forma cuasi-elástica por los átomos del metal, por lo que su distribución de energías no se verá modificada. En contraste, los neutrones que interactúen con los átomos de hidrógeno pueden ceder gran parte de su energía en la colisión, por lo que su distribución de energías se modificará notablemente hacia energías más bajas. El conjunto de detectores (6) registra directamente el haz de neutrones dispersados por la muestra (3), que cuenta con las contribuciones provenientes del metal y de los átomos de hidrógeno. El conjunto de detectores (7), en cambio, posee un filtro de Cd (8) encargado de remover los neutrones de baja energía, que corresponden a aquellos que fueron dispersados por el hidrógeno. De esta forma, el cociente entre las cuentas registradas en los detectores (6) y (7) es una magnitud altamente sensible al contenido de hidrógeno presente en la muestra, especialmente si se utilizan detectores de  $^3\text{He}$  que poseen su máxima eficiencia de detección para energías menores que 0.01eV.

El ángulo  $\theta$  (5) puede variar en forma útil entre los 45 y 65 grados.

Se determina como un compromiso entre:

- la transferencia de energía del neutrón en función del ángulo con que emerge, luego de la interacción con el hidrógeno. Esta transferencia de energía es creciente en función del ángulo.
- la sección eficaz de dispersión del hidrógeno en función del ángulo.
- el ángulo sólido subtendido por los detectores para un ángulo azimutal fijo.



2 MAR 1999

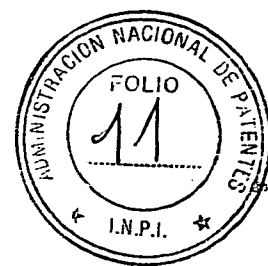
Para mayor aclaración de la presente invención, y la manera que la misma ha de ser llevada a la práctica, se explican a continuación un ejemplo de realización de la invención:

El método propuesto ha sido probado empleando una fuente pulsada de neutrones basado en un Linac de 25 MeV y como moderador una placa de polietileno. El banco de detección consistió de 6 detectores Texlum de  $^3\text{He}$  de 6 pulgadas de longitud activa en un arreglo hexagonal subtendiendo un ángulo de  $55^\circ$  con la dirección del haz incidente. Las señales producidas en los detectores fueron amplificadas con un preamplificador sensible a carga de entrada FET y registradas con electrónica NIM convencional. Los dos arreglos de detectores fueron simulados colocando y retirando alternativamente un filtro de Cd a la salida de la muestra. La muestra metálica permitía la inserción de discos de polietileno ( $\text{CH}_2$ ) a fin de simular cantidades calibradas de hidrógeno presente en la misma.

Para la comprobación del método se realizaron 4 series de mediciones.

En la primer serie se realizó el procedimiento descrito (etapas continuas para realizar el análisis) para la muestra metálica, a fin de determinar la señal obtenida en caso que la muestra no posea hidrógeno. El resultado obtenido se muestra en el primer punto de la Figura 4.

Para cada una de las restantes tres series se agregaron cantidades conocidas de polietileno en la muestra (a fin de simular la presencia de hidrógeno), y el cociente de entre las cuentas registradas en cada caso permite determinar la curva de calibración mostrada en la Figura 4. Dicha figura muestra el cociente de entre las cuentas registradas (para un retardo de 80 microsegundos luego de efectuado el disparo del Linac) con ambas configuraciones de filtros, en función del contenido de hidrógeno presente en la muestra.



2 MAR 1999

Para observar con mayor claridad las ventajas del método de la invención se puede realizar la comparación de Sensibilidades entre el método propuesto de la invención y un método Integral ya conocido.

El esquema para realizar la determinación de Hidrógeno es el que se muestra en la Figura 1.

En este sistema los neutrones producidos por la fuente disminuyen su energía luego de interactuar con el moderador, luego son removidos los neutrones térmicos mediante un filtro de cadmio y finalmente el remanente incide sobre la muestra. La única posibilidad de aparición de neutrones térmicos en el espectro emergente es debida a la presencia de hidrógeno en la misma, mientras que la interacción de los neutrones con cualquier otro elemento no modifica perceptiblemente su distribución energética.

La única diferencia entre los esquemas del método integral ya patentado y el diferencial propuesto (no hacemos mención aquí al tipo de fuente utilizada) es la presencia del primer filtro de cadmio. Este filtro incrementa la sensibilidad del método, ya que elimina los neutrones térmicos del espectro incidente y posibilita determinar pequeñas apariciones de dichos neutrones en el espectro emergente, produciendo un importante aumento de contraste.

Los dos métodos que estamos comparando determinan la presencia de Hidrógeno mediante una comparación entre el contaje del detector 6 (desnudo) y el detector 7 (bajo cadmio). En el caso del método ya patentado la fuente de neutrones propuesta es continua en el tiempo, es decir, que los neutrones se emiten permanentemente, lo que imposibilita a los detectores discriminar la energía de los mismos. En el caso del método que proponemos, el uso de fuentes pulsadas permite realizar esta discriminación mediante la utilización de la técnica de tiempo de vuelo.

Técnica de Tiempo de Vuelo: El uso de una fuente pulsada de neutrones permite emplear la técnica de tiempo de vuelo para discriminar la energía de los neutrones que arriban a los detectores. En la Figura 2 mostramos una representación esquemática de esta técnica. Una fuente de neutrones emite pulsos con una periodicidad  $\tau$ , en los cuales los neutrones tienen una cierta

distribución de energías  $\Phi(E)$ . A una distancia  $L_0$  de la fuente se encuentra la muestra y a una distancia  $L_1$  se encuentra el sistema detector. En el caso de una interacción (los neutrones dispersados no intercambian energía) un neutrón de energía  $E$  demorará un tiempo

$$t = (L_0 + L_1) \sqrt{\frac{m}{2E}}$$

en arribar al detector. La distribución temporal  $\varphi(t)$  de los neutrones que llegan al detector al tiempo  $t$ , medido desde el tiempo  $t=0$  de emisión del pulso, se corresponde con la distribución  $\Phi(E)$  a través de

$$\Phi(E)dE = \varphi(t)dt,$$

lo que nos permite discriminar en energía la detección de los neutrones, mediante la habilitación en tiempo de los detectores.

El diagrama explicativo del método de tiempo de vuelo se observa en la Figura 2, en la cual se puede observar: fuente de neutrones (1), muestra (3) y detectores (6).

#### Espectros Obtenidos por la Técnica de Tiempo de Vuelo:

De acuerdo a la Figura 1, luego de la interacción con la muestra, los espectros colectados por el detector 6 y por el detector 7 se muestran en la Figura 3. Como se observa, estos espectros manifiestan diferencias por encima del canal 500, correspondiendo esta zona a los neutrones de baja energía.

En la Figura 3 se observan los espectros colectados por los detectores 6 (—, desnudos) y por los detectores 7 (—, bajo cadmio).

Por simplicidad subdividiremos los espectros totales, para acentuar las diferencias entre los métodos considerados. Al contaje total entre los canales 0 y 500 (neutrones de alta energía) los llamaremos  $C_{6A}$  y  $C_{7A}$ , donde 6 implica el detector 6 (desnudo) y el 7 (bajo Cd) mientras que A es la primer zona del espectro. Idénticamente,  $C_{6B}$  y  $C_{7B}$  representan el contaje en el detector 6 (desnudo) y 7 (bajo Cd) en la zona térmica o zona B del espectro (canales mayores al canal 500, neutrones de baja energía).

Resumiendo las definiciones:



$C_{6A}$  y  $C_{6B}$  son los contajes con el detector desnudo (6) en la zona rápida y térmica del espectro.

$C_{7A}$  y  $C_{7B}$  son los contajes con el detector bajo cadmio (7) en idénticas zonas.

Las relaciones entre los contajes son:

$$C_{6A} \approx C_{7A} \quad (1)$$

$$C_{7A}/100 \approx C_{7B} \quad (2)$$

$$C_{6B} \approx 1.5 * C_{7B} \quad (3) \quad (\text{En el caso que la muestra no posea Hidrógeno})$$

Estas relaciones entre contajes se obtienen, por ejemplo, integrando espectros típicos, como los de la Figura 5, desde los canales más térmicos (canales de mayor tiempo de vuelo) hacia los más rápidos. Como se muestra en la Figura 5, la zona térmica representa del orden de 1/100 de la rápida.

En la Figura 5 se observa la Integral de un espectro típico desde los canales térmicos hacia los más rápidos.

Consideraciones Estadísticas: El contaje en cada canal y el total de cuentas detectadas obedecen a una distribución de Poisson. El error asignado a cada contaje  $N$  es  $\sqrt{N}$ .

La señal procesada por el método Integral es la siguiente:

$$f_I(H) = (C_{6A} + C_{6B}) - (C_{7A} + C_{7B}) \quad (4)$$

La desviación estándar de esta función es la siguiente:

$$[\Delta f_I(H)]^2 = \Delta(C_{6A} + C_{6B})^2 + \Delta(C_{7A} + C_{7B})^2 \quad (5)$$

Dado que el error en cada contaje es la raíz de las cuentas, la ecuación 5 finalmente queda:

$$\Delta f_I(H) = \sqrt{C_{6A} + C_{6B} + C_{7A} + C_{7B}} \quad (6)$$

De las relaciones entre contajes (ecuaciones 1,2 y 3):

$$\Delta f_I(H) \approx \sqrt{100C_{7B} + C_{7B} + 100C_{7B} + C_{7B}} \approx \sqrt{200C_{7B}} \quad (7)$$

De donde obtenemos finalmente:

$$\Delta f_I(H) \approx 14 \sqrt{C_{7B}} \quad (8)$$

Si en el contaje podemos discriminar el espectro térmico (como es en el caso de



los experimentos por tiempo de vuelo), la función a analizar es la siguiente:

$$f(H) = C_{6B} - C_{7B} \quad (9)$$

Cuya desviación estándar es:

$$\Delta f(H) \approx \sqrt{C_{6B} + C_{6B}} \approx \sqrt{2.5 * C_{7B}} \approx 1.6 \sqrt{C_{7B}} \quad (10)$$

En la Figura 6 se observan las distribuciones de contejo previstas para un método integral y el método diferencial en el caso que la muestra no posea hidrógeno (líneas continuas), y distribuciones de ambos métodos si la muestra posee un contenido de H igual al límite de detección (líneas de punto).

La interpretación de estas magnitudes se describe a continuación.

En línea llena, centrados en  $x = 40$  se muestran las funciones gaussianas correspondientes al contejo del método integral ( $\sigma = 10$ ) y al diferencial ( $\sigma = 1$ ) en el caso que la muestra estudiada no posea hidrógeno. En líneas de puntos se indican las correspondientes distribuciones en el caso que el sistema en estudio presente un contenido de hidrógeno igual al límite de detección.

Consideramos al límite de detección como la cantidad de Hidrógeno que incrementa el contejo en  $\Delta C = 3\sigma_{\text{background}}$ .

#### Tipos de fuentes utilizadas.

El método ya patentado protege el uso de las fuentes de neutrones continuas conocidas como fuentes "radioactivas". Estas fuentes pertenecen principalmente a dos tipos de familias:

- 1) La mezcla de emisores alfa con elementos livianos. La interacción de la partícula alfa con cierto tipo de núcleos livianos produce a emisión de neutrones (Ej.: Fuentes de Am-Be, Po-Be, Am-Li, etc.)
- 2) Fuentes de neutrones de fisión espontánea. En el proceso de fisión se liberan neutrones, y se utilizan como fuentes compuestos químicos de alta tasa de fisión espontánea (Ej. Cf-252).

Estas fuentes continuas de neutrones, tienen una producción del orden de los  $10^6$ - $10^7$  neutrones/segundo. Cada incremento en dicho ritmo de producción trae aparejado un incremento de la dosis por radiación que producen (tanto neutrónica como gamma) por lo que resulta complicado su manejo si su



producción es mayor a  $10^7$  neutrones/segundo.

Las fuentes de neutrones pulsadas (fuentes de deuterio-tritio, aceleradores de protones o electrones, plasma-focus) tienen producciones de neutrones del orden  $10^8$ - $10^{13}$  neutrones/segundo. Tienen la particularidad de funcionar como sistemas eléctricos, es decir, luego de utilizadas, persiste una mínima actividad gamma que no presenta complicaciones en el manejo ni es posible que contribuyan significativamente a dosis por radiación.

El error relativo en un conteo está definido como el error propio de la magnitud considerada sobre el valor absoluto de dicha magnitud. En nuestro caso tenemos:

$$Er \approx \frac{\sqrt{N}}{N} \Rightarrow \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (11)$$

Si realizamos una comparación entre los errores relativos entre los métodos considerados, tenemos:

$$\frac{E_I}{E} \approx \frac{\sqrt{N}}{\sqrt{N_I}} \quad (12)$$

Conociendo la producción típica de neutrones de las fuentes descritas, tenemos:

$$\frac{E_I}{E} \approx \frac{\sqrt{N}}{\sqrt{N}} \approx \frac{\sqrt{10^6}}{\sqrt{10^{10}}} \approx \frac{1}{100} \quad (13)$$

De las ecuaciones 8 y 10 concluimos que a igual conteo el método propuesto, a igual intensidad de fuente, presenta un límite de sensibilidad menor del orden de 10. Por otro lado, considerando la utilización de fuentes más intensas (que posibiliten la utilización de la técnica de tiempo de vuelo), **el error relativo en cada determinación es del orden de 100 veces menor.**

Tenemos ahora que acotar que el cálculo que proponemos ha sido conservativo debido a:

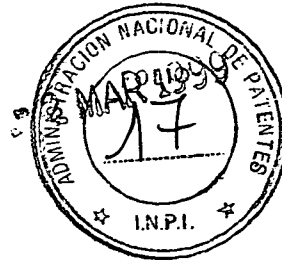
- 1) En nuestro caso en particular proponemos la remoción de los neutrones térmicos incidentes (primer filtro de cadmio), con el objeto de manifestar con mayor claridad la aparición de neutrones de baja energía, siendo esta aparición debida a la presencia de hidrógeno.



- 2) Nuestro sistema no posee información adecuada del espectro rápido. Esto implica que en el cálculo del método ya patentado deberíamos considerar una mayor cantidad de neutrones rápidos que los indicados en la Figura 5. Esta contribución, que no se considerará, disminuye la proporción entre la señal utilizada (que nos da información sobre la presencia del hidrógeno) respecto de la señal total. (Ver Figura 7).
- 3) A diferencia del método patentado, el sistema que proponemos no permite contribuciones directas de la fuente a los distintos detectores. Esto se manifiesta aumentando la proporción de los neutrones que interactuaron con el hidrógeno respecto de los neutrones totales. (Ver Figura 7).

En la Figura 7 se observan los efectos no considerados en el análisis, que redundarían en una mejora de sensibilidad del método propuesto, respecto del ya patentado.

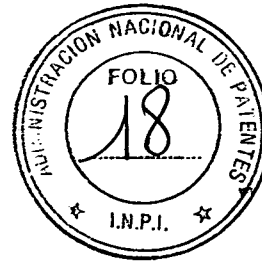
Siguen 16 reivindicaciones en página 17.



## REIVINDICACIONES

Habiendo descrito y determinado la naturaleza y alcance de la presente invención, y la manera que la misma ha de ser llevada a la práctica, se declara lo que se reivindica como invención y de propiedad exclusiva:

1. Método neutrónico para la determinación de bajas concentraciones de hidrógeno, mediante la utilización de una fuente pulsada de neutrones, caracterizado por las siguientes etapas para determinar el contenido de Hidrógeno en una muestra:
  - a) Hacer incidir el haz neutrónico, previamente filtrado, sobre la muestra ubicada en el sistema detector.
  - b) Definir un tiempo de retardo ( $T_0$ ) entre la emisión de los neutrones y el principio de la medición.
  - c) Detectar, luego del tiempo de retardo  $T_0$ , los neutrones dispersados a un ángulo fijo, simultáneamente en dos sistemas detectores.
  - d) Realizar el cociente entre ambas señales, a fin de obtener un número que sea indicativo del contenido de hidrógeno en la muestra.
  - e) Con el cociente obtenido ingresar en la curva de calibración del sistema detector, a fin de determinar el contenido de Hidrógeno en la muestra estudiada.
  
2. Método neutrónico para la determinación de Bajas concentraciones de hidrógeno según la reivindicación 1, caracterizado porque en dicha etapa de detección el ángulo fijo de dispersión de neutrones tiene un valor entre 45 y 65 grados, y de los dos detectores, el primer sistema detector posee los detectores desnudos, para captar el total de la señal dispersada y en el segundo sistema detector, los detectores son recubiertos con cadmio (el que filtra las interacciones neutrón-Hidrógeno en el haz dispersado), para detectar solamente las interacciones neutrón-metal.
  
3. Método neutrónico para la determinación de Bajas concentraciones de hidrógeno según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque dicho



tiempo de retardo  $T_0$  depende de la distancia entre la fuente pulsada y la muestra y tiene un valor entre 20 y 400 microsegundos.

4. Equipo medidor de hidrógeno para realizar el método neutrónico para determinar bajas concentraciones de Hidrógeno de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque posee una fuente pulsada de neutrones que emite un haz de neutrones moderados, atravesando este haz un filtro neutrónico antes de incidir sobre la muestra a analizar, poseyendo luego dos o más medios detectores de los neutrones dispersados por la muestra en un ángulo fijo  $\theta$ .
5. Equipo medidor de hidrógeno, según la reivindicación 4, caracterizado porque dicho filtro neutrónico es de Cadmio o está enmascarado en cadmio
6. Equipo medidor de hidrógeno, según la reivindicaciones 4 y 5, caracterizado porque dichos dos o más medios detectores de los neutrones dispersados por la muestra en un ángulo fijo  $\theta$ , son dos grupos de detectores, el primer grupo detector posee los detectores desnudos, capaz de captar el total de la señal dispersada y en el segundo grupo detector, los detectores son recubiertos con cadmio, capaz de detectar solamente las interacciones neutrón-metal.
7. Equipo medidor de hidrógeno, según las reivindicaciones 4 a 6, caracterizado porque dicho ángulo fijo  $\theta$  tiene un valor entre los 45 y 65 grados.
8. Equipo medidor de hidrógeno, según las reivindicaciones 4 a 7, caracterizado porque dicho tiempo de retardo  $T_0$  tiene un valor entre 20 y 400 microsegundos.
9. Equipo medidor de hidrógeno, según las reivindicaciones 4 a 8, caracterizado porque dicha fuente de neutrones es del tipo plasma focus.



2 MAR 1999

10. Equipo medidor de hidrógeno, según las reivindicaciones 4 a 8, caracterizado porque dicha fuente de neutrones es del tipo Aceleradores de Deuterio-Tritio
11. Equipo medidor de hidrógeno, según las reivindicaciones 4 a 8, caracterizado porque dicha fuente de neutrones es del tipo de aceleradores de protones o electrones (LINAC).
12. Equipo medidor de hidrógeno, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque tiene un medio electrónico NIM capaz de amplificar, discriminar y contar las señales producidas en los detectores.
13. Equipo medidor de hidrógeno, según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, caracterizado porque dicha fuente puede ser transportable.
14. Equipo medidor de hidrógeno, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dichos detectores son de Helio-3.
15. Equipo medidor de hidrógeno, según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 14, caracterizado porque es utilizado para determinar bajas concentraciones de hidrógeno en metales
16. Equipo medidor de hidrógeno, según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 14, caracterizado porque es utilizado en la determinación del contenido de hidrocarburos o del contenido de humedad en muestras minerales

Ing. Jorge Anibal FERNÁNDEZ  
Responsable de Patentes  
Comisión Nacional de Energía Atómica

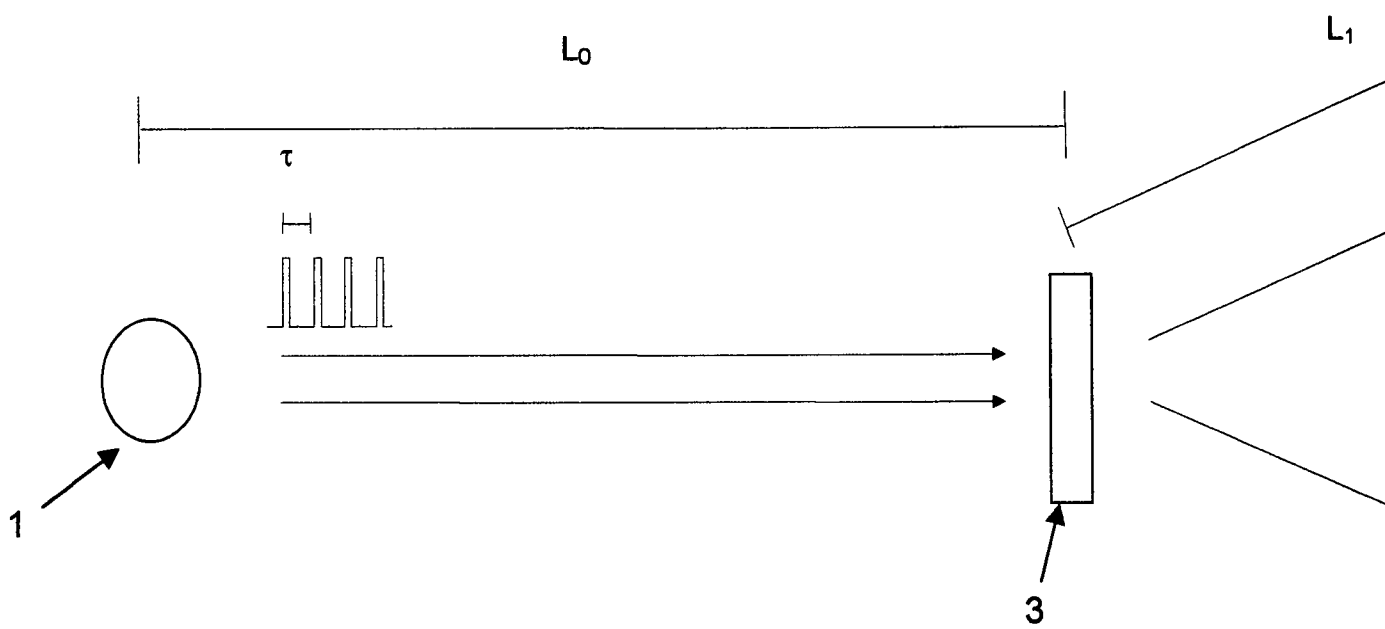


Figura 2

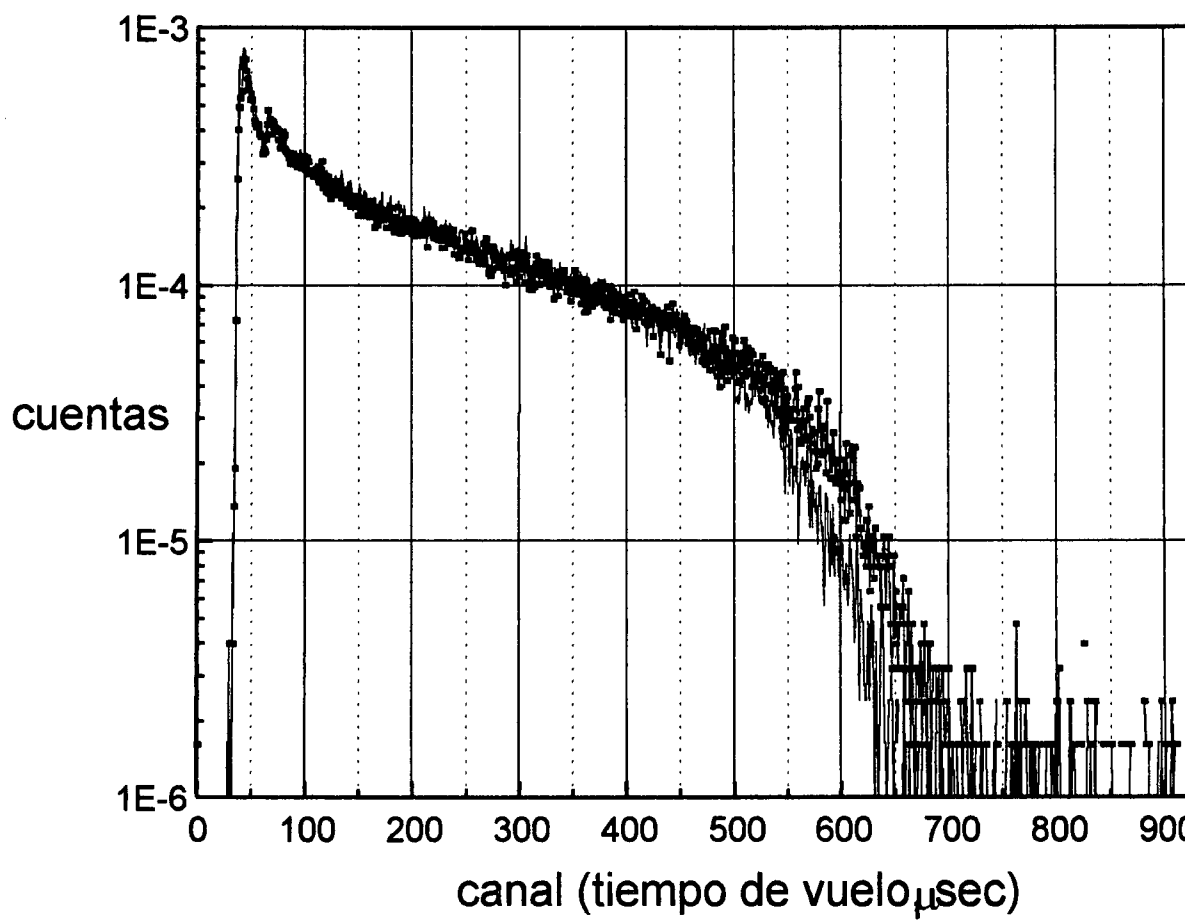


Figura 3

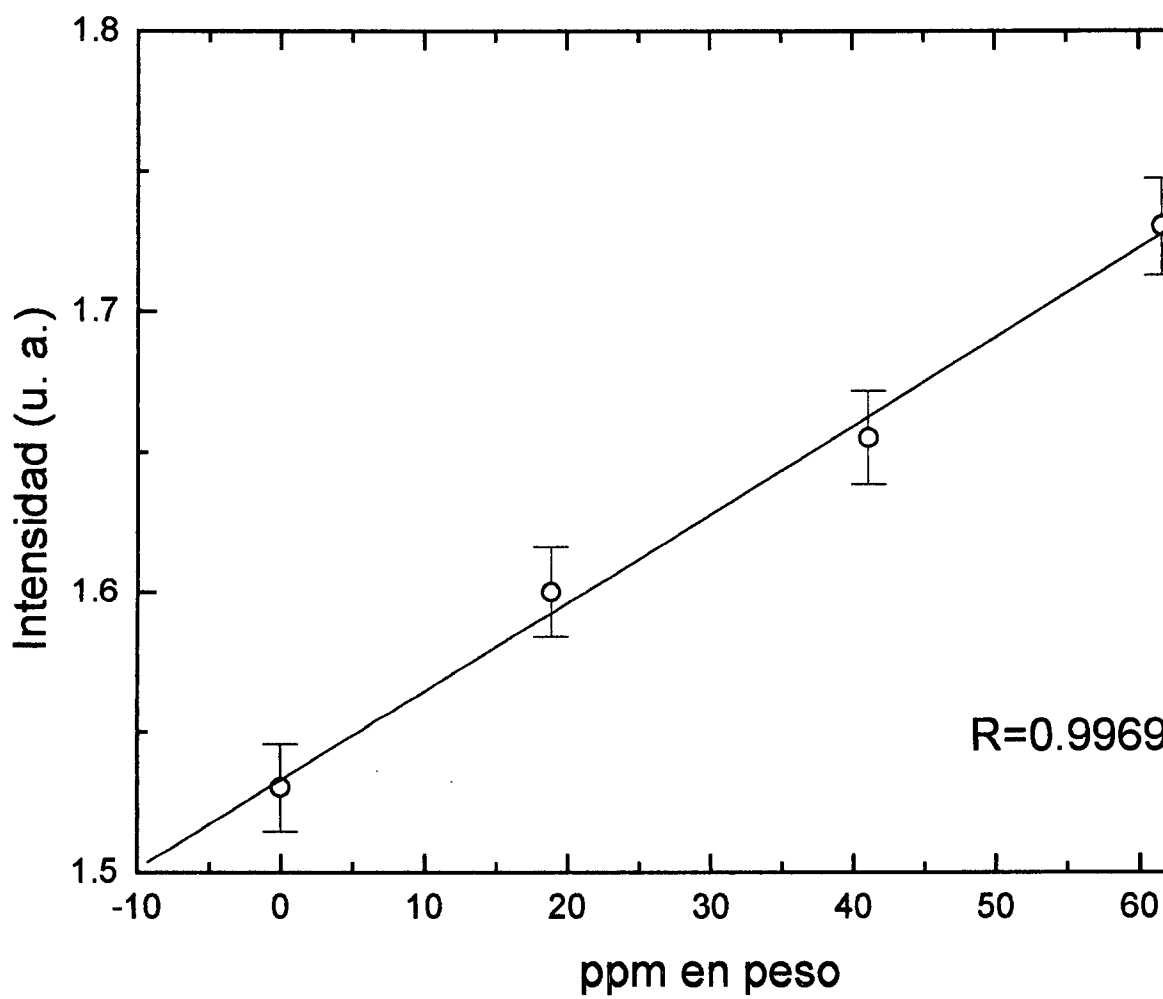


Figura 4

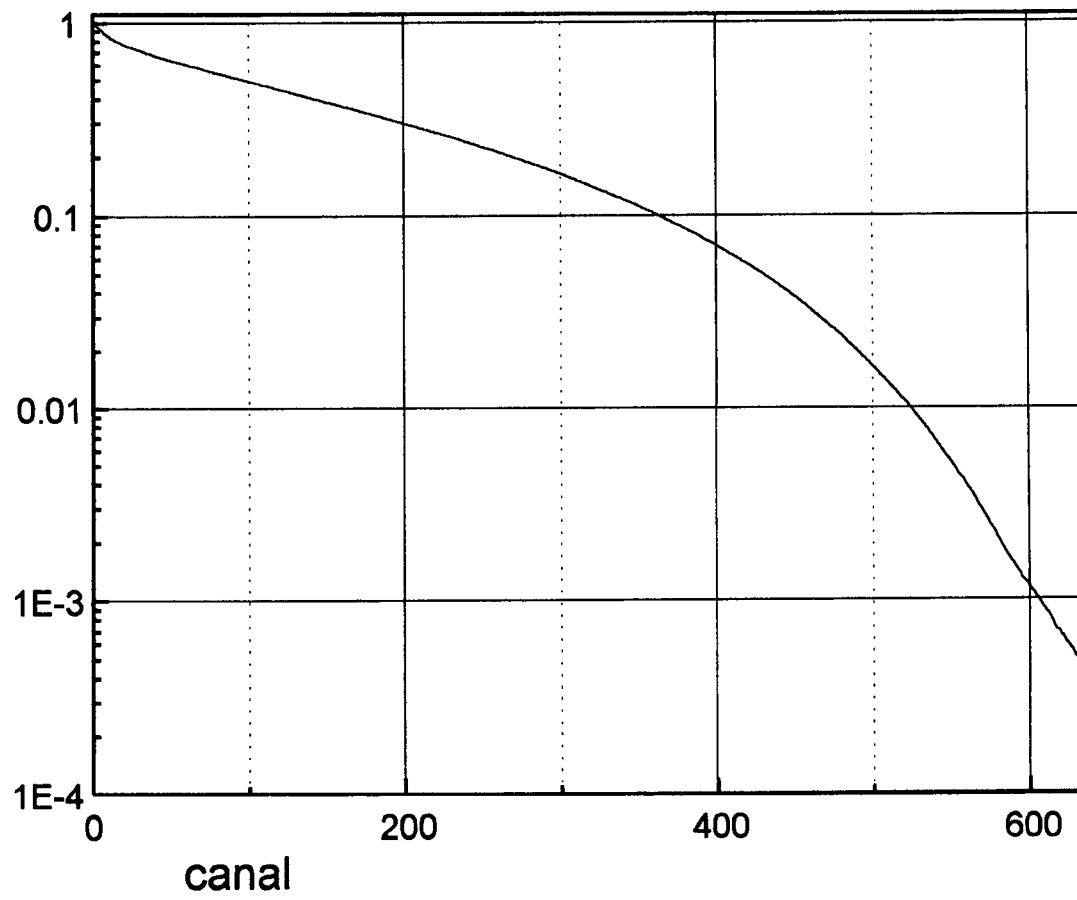


Figura 5

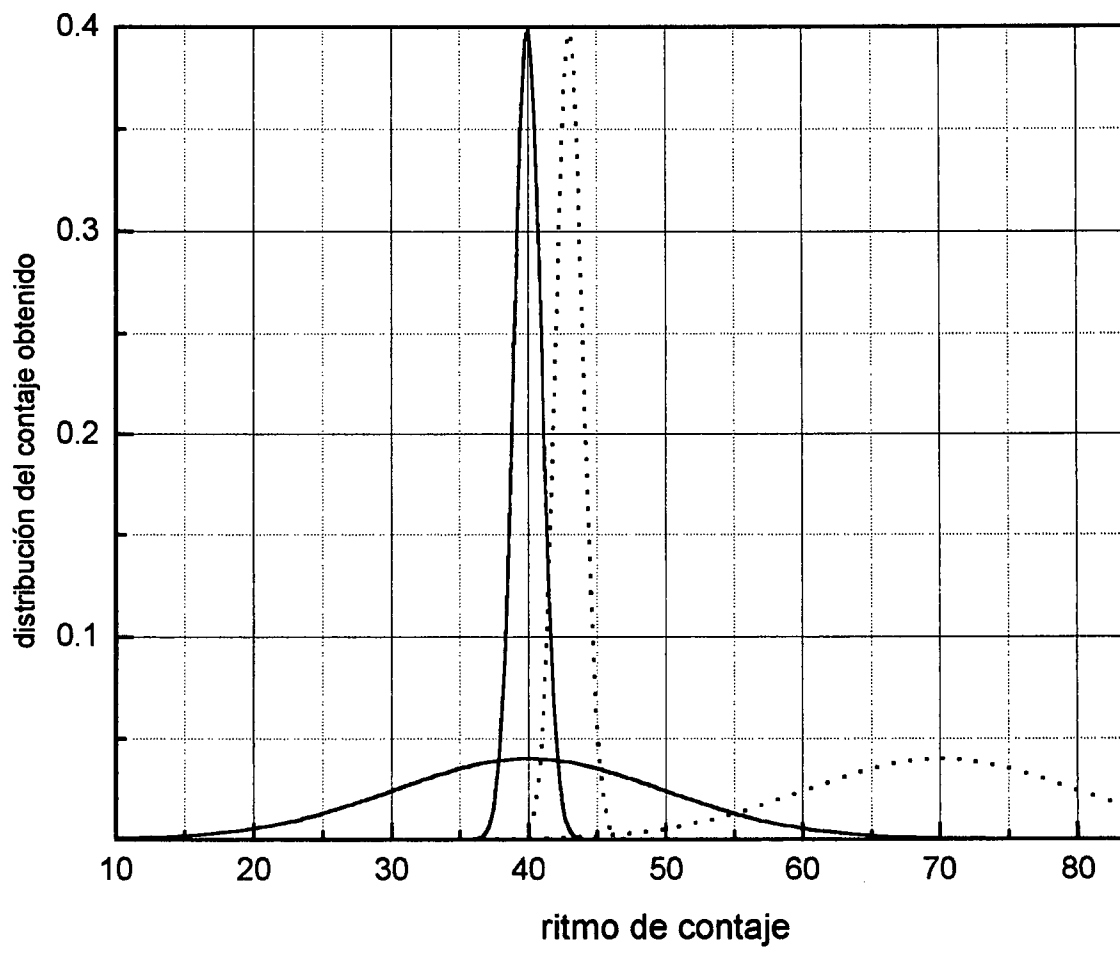


Figura 6

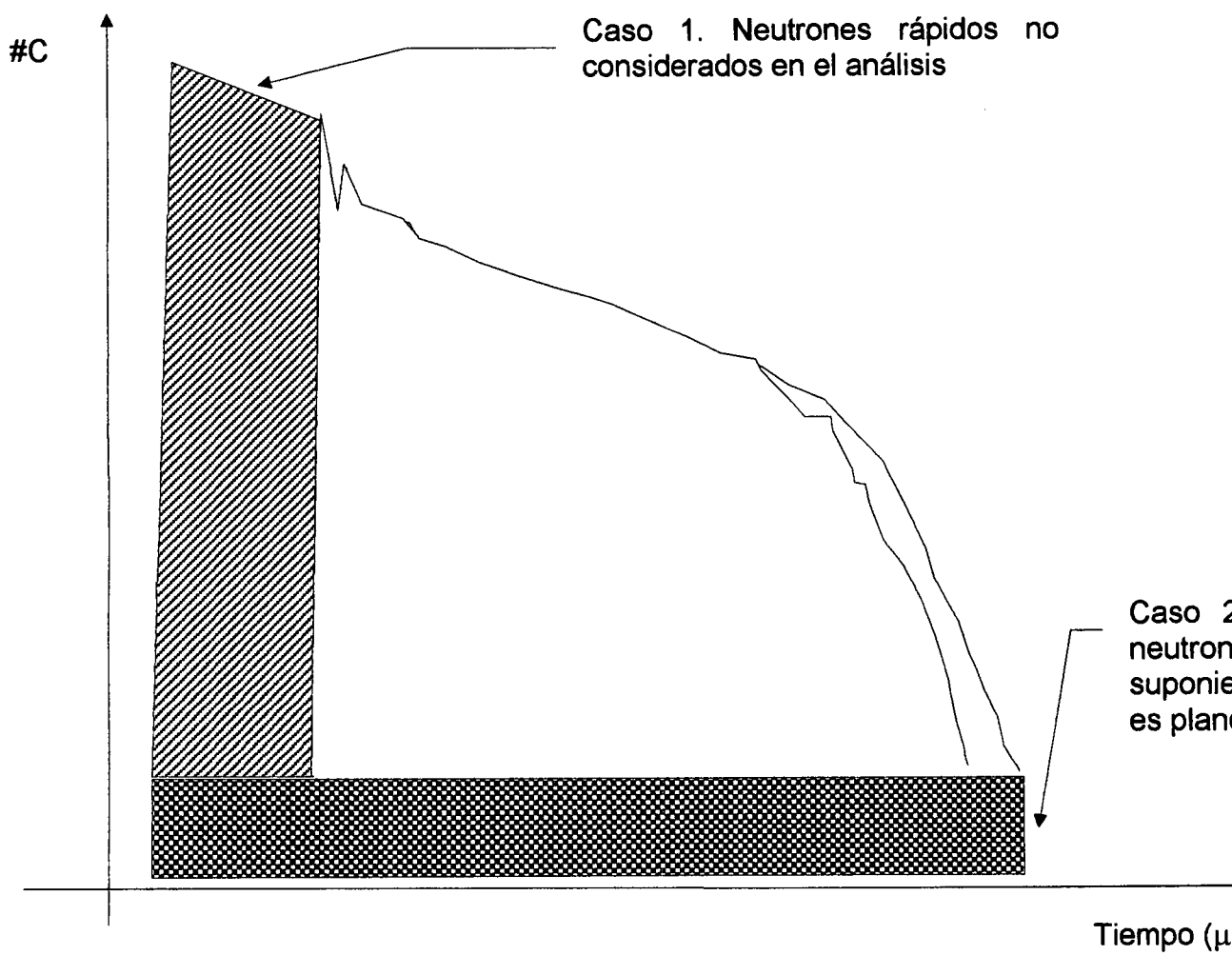


Figura 7



## RESUMEN

La invención consiste en un Método neutrónico para determinar la concentración de hidrógeno y un equipo medidor de hidrógeno para efectuar dicho método. Las sucesivas etapas del método de la invención, son:

- a) Hacer incidir el haz neutrónico de una fuente pulsada, previamente filtrado, sobre la muestra.
- b) Definir un tiempo de retardo ( $T_0$ ) entre la emisión de los neutrones y el principio de la medición.
- c) Detectar los neutrones simultáneamente en dos sistemas detectores, dispersados a un ángulo entre 45 y 65 grados.
  - el primer sistema detector capta el total de la señal dispersada.
  - el segundo sistema detector detecta solamente las interacciones neutrón-metal.
- d) Realizar el cociente entre ambas señales detectadas, a fin de obtener un número indicativo del contenido de hidrógeno.
- e) Con el cociente obtenido ingresar en la curva de calibración del sistema detector, para determinar el contenido de Hidrógeno en la muestra.

El equipo medidor de Hidrógeno de la invención posee una fuente pulsada de neutrones, un filtro neutrónico de Cadmio antes de incidir sobre la muestra, poseyendo luego dos medios detectores de los neutrones dispersados por la muestra en un ángulo fijo. El primer grupo detector posee los detectores desnudos (capta el total de señal dispersada) y en el segundo grupo detector, los detectores son recubiertos con, cadmio (detecta solamente las interacciones neutrón-metal).

La aplicación de la presente invención es la determinación de bajas concentraciones de hidrógeno en metales, o del contenido de hidrocarburos o de humedad en muestras minerales.