



Waldemar SOBIERAJSKI*, Jarosław SMYŁA*, Marian GOLA*

Zastosowanie fluorescencji rentgenowskiej do szybkich oznaczeń składu pierwiastkowego substancji

Streszczenie: W artykule przedstawiono zagadnienia związane z wykorzystaniem fluorescencji rentgenowskiej do analizy jakościowej i ilościowej substancji. Opisano metodę pomiarową opartą na wspomnianym zjawisku oraz jej ograniczenia w stosowaniu, takie jak: efekt matrycy lub nakładanie się linii dyfrakcyjnych. Opisano możliwości zastosowania i wykorzystania fluorescencji rentgenowskiej w przemyśle, m.in. w hutnictwie czy przemyśle spożywczym. W dalszej części zaprezentowano opracowany w Instytucie EMAG analizator składu pierwiastkowego. Opisano jego genezę, budowę oraz możliwości identyfikacji pierwiastków. Zaprezentowano także zagadnienia związane z możliwością analizy składu substancji sypkich z wykorzystaniem opracowanego analizatora, w tym metody eliminacji efektów zakłócających. Przedstawiono również wyniki przeprowadzonych badań i pomiarów dla różnych materiałów, takich jak węgiel kamienny czy rudy metali. Sugerują one możliwość wykonywania szybkich i dość dokładnych oznaczeń parametrów jakościowych, takich jak zawartość popiołu i siarki w węglu, czy składu chemicznego rud metali (np. zawartość miedzi, wapnia, żelaza oraz cynku w rudach miedzi). Opisano perspektywy i możliwości zastosowania analizatora w aplikacjach przemysłowych.

Słowa kluczowe: miernik radiometryczny, analiza składu pierwiastkowego, zawartość popiołu w węglu, zawartość siarki

Application of X-ray fluorescence for fast determination of elemental composition of substances

Abstract: The paper presents issues related to the use of X-ray fluorescence for the qualitative and quantitative analysis of substances. It describes a method of measuring based on the mentioned phenomenon and its limitations in the application, such as matrix effects and overlapping of the diffraction lines. It also describes the applicability and use of X-ray fluorescence in the industry, including the metallurgy and food industry. In the subsequent part, it presents an analyzer of elemental composition of solids developed at the Institute EMAG. The paper describes the origin of the analyzer, its construction and the ability to identify elements. It also presents issues related to the ability to analyze the composition of solids using the developed analyzer, including the methods of elimination of distortive effects. It also presents the results of the tests and measurements for different materials,

* Mgr inż., Instytut Technik Innowacyjnych EMAG, Katowice;
e-mail: Waldemar.Sobierajski@ibemag.pl; Jaroslaw.Smyla@ibemag.pl; Marian.Gola@ibemag.pl

such as coal and metal ores. They suggest the ability to perform rapid and reasonably accurate measurements of quality parameters such as ash and sulfur content in coal or the chemical composition of ore (e.g. the copper, calcium, iron and zinc content in copper ores). The paper describes the prospects and possibilities of use of the analyzer in industrial applications.

Keywords: radiometric meter, elemental analysis, ash content in coal, sulfur content

Wprowadzenie

W celu określenia składu danego materiału oprócz laboratoryjnych metod bazujących na reakcjach chemicznych z powodzeniem wykorzystywane są metody instrumentalne. Wśród metod instrumentalnych szeroko rozpowszechnione są metody radiometryczne. Do zalet tego rodzaju metod należą m.in. szybkość i nieniszczący charakter pomiaru. Pozwalają także na zastosowanie w miernikach pracujących w bardzo trudnych warunkach w środowiskach przemysłowych (Sobierajski i in. 2013). Typowym przykładem takich urządzeń są mierniki przeznaczone do jakościowej kontroli węgla (Sikora i Czerw 2005; Sikora i Smyła 2012), gęstościomierze (Cierpisz i in. 2016), czy miernik zawartości części niepalnych (Sobierajski i in. 2014). W miernikach tych powszechnie wykorzystuje się absorpcję lub rozproszenie promieniowania gamma emitowanego przez zewnętrzne źródło promieniowania, a także pomiar naturalnej promieniotwórczości. Wyjątkiem jest miernik PYLOX przeznaczony pierwotnie do pomiaru zawartości części niepalnych w pyłach kopalnianych, w którym wykorzystano fluorescencję rentgenowską.

W niniejszej publikacji przedstawiono szerzej metodę rentgenowskiej analizy fluorescencyjnej XRF, którą zastosowano w najnowszym analizatorze składu materiałów sypkich opracowanym przez Instytut EMAG.

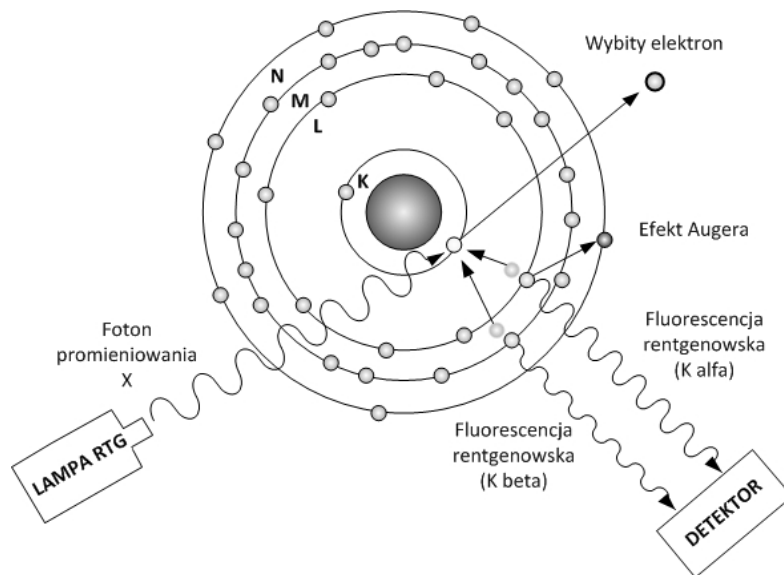
1. Metoda pomiarowa

Fluorescencja jest zjawiskiem fizycznym, polegającym na emisji promieniowania charakterystycznego przez atom przechodzący ze stanu wzbudzonego do stanu podstawowego. Wzbudzenie atomu następuje przez bombardowanie go cząstkami naładowanymi lub fotonami promieniowania elektromagnetycznego o dostatecznie wysokiej energii. W jego wyniku następuje wybitcie elektronu z powłoki wewnętrznej. Stan wzbudzony jest stanem nietrwałym. Powrót atomu do stanu podstawowego polega na przeskoku elektronu z poziomu wyższego na miejsce zwolnione przez wybity elektron (dziurę). Temu przeskokowi towarzyszy ubytek energii, który jest emitowany w postaci fotonu promieniowania elektromagnetycznego. Przejścia z wyższych poziomów energetycznych L, M, na poziom K tworzą serię K. Podobnie powstają serie L, M itd. (Dziunikowski 1978).

Graficznie zjawisko fluorescencji rentgenowskiej zinterpretowano na rysunku 1.

Energie własne poszczególnych poziomów w atomie są określone dla każdego atomu. A zatem energie emitowanych kwantów promieniowania fluorescencyjnego są charakterystyczne dla tych atomów.

Metody pomiarowe wykorzystujące fluorescencję rentgenowską mają jednak pewne ograniczenia. Jednym z nich jest nakładanie się linii dyfrakcyjnych, a nawet przekrywanie



Rys. 1. Graficzna interpretacja zjawiska fluorescencji rentgenowskiej

Fig. 1. Graphic interpretation of the X-ray fluorescence phenomenon

się linii tego samego rzędu pochodzących z różnych pierwiastków. Kolejnym ograniczeniem metody jest tzw. efekt matrycy (Oleś 1998).

2. Zastosowanie metody

Pomimo wymienionych ograniczeń, metody pomiarowe wykorzystujące fluorescencję rentgenowską pozwalają na stosunkowo dokładne i szybkie pomiary. Spektroskopia fluorescencji rentgenowskiej stosowana jest już m.in:

- w hutnictwie urządzenia bazujące na tej metodzie wykorzystywane są do pomiaru kontroli przeprowadzonego wytopu (Oleś 1998),
- do wykrywania pierwiastków i związków zakazanych w towarach konsumpcyjnych np.: ołów (Pb), rtęć (Hg), kadm (Cd), chrom sześciowartościowy (Cr⁶⁺), polibromowane bifenyle (PBB), polibromowane etery difenyłowe (PBDE) – stanowiące zagrożenie dla zdrowia i środowiska naturalnego (Bąk i in. 2014),
- w procesie przygotowania i produkcji cementu oraz mieszanek budowlanych,
- w celu oznaczenia zawartości siarki w paliwach stałych i płynnych; w przypadku paliw płynnych siarka negatywnie oddziałuje na elementy mechaniczne silników, a także w procesie spalania paliw płynnych i stałych dochodzi do emisji tlenków siarki do środowiska,
- do określania składu chemicznego/mineralnego skał.

Potencjalne zastosowanie analizatora składu pierwiastkowego substancji sypkich, opracowanego w Instytucie EMAG, jest bardzo szerokie. W standardowej wersji przewiduje się

miar składu materiałów sypkich. W trakcie opracowywania urządzenia koncentrowano się głównie na analizie składu surowców energetycznych, a także popiołów lotnych i rud miedzi.

Analiza składu pierwiastkowego węgla jest bardzo ważna ze względu na wymogi ochrony środowiska. Skłaniają one do stosowania węgla energetycznych o ściśle określonych parametrach, które pozwolą na ich efektywne wykorzystanie w kotłach energetycznych (Róg 2009). Dlatego duży nacisk kładzie się na rozwój czystych technologii, które nie ograniczają się tylko do poszukiwania odmiennego sposobu wykorzystania energii chemicznej węgla, ale także oferowania węgla wysokojakościowego, który nawet przy tradycyjnym wykorzystaniu będzie generował mniejsze obciążenie dla środowiska. Czyste technologie węglowe obejmują także jakość odpadów (Blaschke 2009).

Węgiel występuje w złożu w postaci pokładów o budowie warstwowej. W procesie eksploatacji pokładów skała płonna nieuchronnie wchodzi w skład urobku i po spaleniu węgla wraz z rodzimą substancją mineralną węgla tworzy popiół. Skład chemiczny popiołów jest bardzo zróżnicowany, co przedstawia tabela 1 (Lutyński 2010; Szpyrka 2010).

TABELA 1. Zakres zmienności zawartości popiołu w polskich węglach

TABLE 1. The range of variation of ash content Polish coals

	Jednostka	Wartość min.	Wartość maks.
SiO ₂	%	5	70
Al ₂ O ₃	%	2	40
Fe ₂ O ₃	%	1	60
CaO	%	1	50
MgO	%	0	10
Na ₂ O	%	0	5
K ₂ O	%	0	5
SO ₃	%	0	15
P ₂ O ₅	%	0	2

Siarka występuje w węglu w postaci związków organicznych i nieorganicznych, bardzo rzadko siarki elementarnej.

Szybki pomiar zawartości siarki całkowitej jest trudny ze względu na jej stosunkowo niewielką zawartość w paliwie, dla polskich węgla około 0,4–0,90%, w porównaniu np. do zawartości popiołu, która wynosi od 4 do ponad 27% (Blaschke 2009).

Opracowany w Instytucie EMAG miernik PYLOX wykorzystujący fluorescencję rentgenowską pozwalała na dość dokładne oznaczanie zawartości siarki w węglu. Ze względu na proporcjonalny licznik wykorzystywany jako detektor pomiar odbywał się na podstawie korelacji zawartości siarki z intensywności linii K żelaza promieniowania wzbudzonego.

Kolejnym ważnym zagadnieniem jest kontrola tzw. ubocznych produktów spalania (UPS). UPS muszą spełniać wszystkie istotne wymagania, w tym prawne, w zakresie produktu, ochrony środowiska oraz życia i zdrowia ludzi, a ich wykorzystanie nie doprowadzi do negatywnych oddziaływań na środowisko, życie lub zdrowie ludzi (Dz.U. 2013 poz. 21).

Zagospodarowanie takich surowców musi odbywać się w zgodzie z odpowiednimi normami z danego obszaru zastosowań (Smyła i in. 2015).

3. Analizator składu pierwiastkowego substancji sypkich

Pierwowzorem analizatora składu pierwiastkowego substancji sypkich jest wspomniany miernik PYLOX. Jego właściwości metrologiczne były dość ograniczone w dużej mierze ze względu na zastosowany jako detektor licznik proporcjonalny. Do wzbudzania promieniowania charakterystycznego wykorzystywano źródło Pu-238.

Analizator składu pierwiastkowego substancji sypkich został wyposażony w znacznie nowocześniejszy detektor półprzewodnikowy, a zamiast izotopu zastosowano generator promieniowania X.

Przeprowadzone badania miały pozwolić na ocenę jego właściwości metrologicznych, tj. możliwość identyfikacji pierwiastków, niepewność pomiaru oraz wpływ czynników zakłócających.

3.1. Wyniki pomiarów

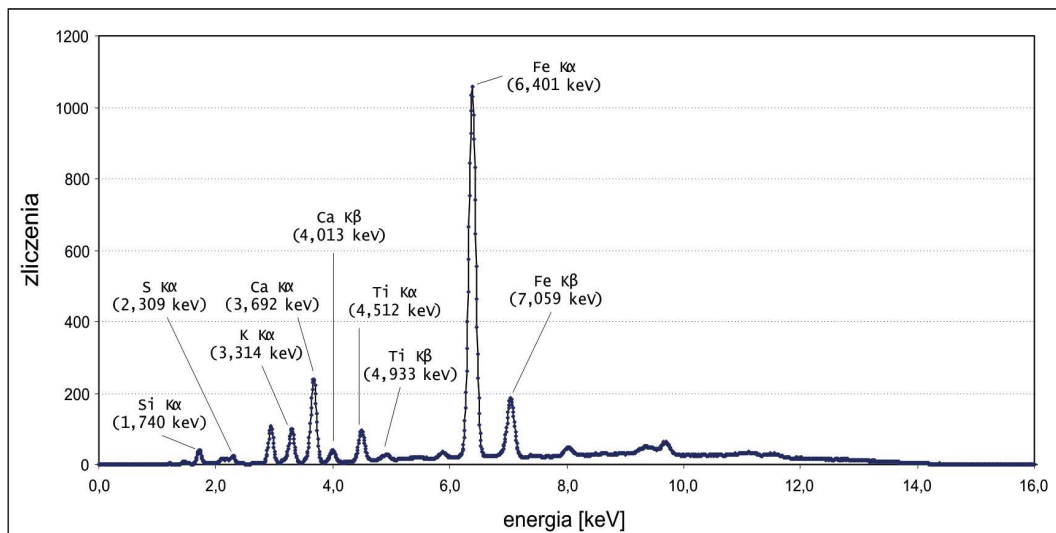
Ze względu na przewidywane zastosowanie – którym są analizy technologiczne, uzupełniające proces kontroli jakości wybranych sektorów – zdecydowano, że przygotowanie próbki powinno być stosunkowo szybkie i nieskomplikowane. Próbkę w stanie analitycznym należy nasypać do pojemnika, lekko wstrząsnąć i zgarnąć nadmiar wyrównując jednocześnie powierzchnię.

3.1.1. Ocena możliwości identyfikacji pierwiastków

Przed przystąpieniem do badań wykonano kalibrację energetyczną. Do tego celu posłużono się widmem wzbudzonego promieniowania ołowiu.

Ocenę możliwości identyfikacji pierwiastków przeprowadzono na podstawie widm mosiądzu, stali nierdzewnej i próbki węgla kamiennego. Widmo węgla kamiennego, jako materiału najbardziej złożonego pod względem składu pierwiastkowego, pokazano na rysunku 2.

Uzyskane wyniki potwierdziły bardzo dobrą zdolność rozdzielczą zastosowanego detektora, która pozwala zidentyfikować w węglu pierwiastki o energiach charakterystycznych nawet poniżej 4 keV tj. potas, chlor, siarka czy nawet krzem. Bardzo istotna jest możliwość wydzielenia widma pików siarki, pozwalającego na bezpośrednią ocenę zawartości siarki całkowitej.



Rys. 2. Widmo próbki węgla kamiennego

Fig. 2. Spectrum of a hard coal sample

TABELA 2. Porównanie wskazań analizatora składu pierwiastkowego z oznaczeniami laboratoryjnymi zawartości popiołu

TABLE 2. Comparison of the indication of the elemental composition analyzer with the chemical determination of ash content

Lp.	Aa_{est} [%]	Aa_{lab} [%]	$Aa_{lab}-Aa_{est}$ [%]
1.	25,15	25,30	0,15
2.	14,75	14,89	0,14
3.	29,01	28,98	-0,03
4.	27,88	27,95	0,07
5.	17,47	17,21	-0,26
6.	21,76	21,78	0,02
7.	22,27	22,23	-0,04
8.	27,79	27,80	0,01
9.	38,68	38,63	-0,05
Błąd standardowy			0,20

Aa_{lab} – oznaczenie laboratoryjne zawartości popiołu w stanie analitycznym.

Aa_{est} – zawartość popiołu w stanie analitycznym (wskazania analizatora).

3.1.2. Pomiary zawartości popiołu i siarki w węglu kamiennym

Pomiary zawartości popiołu i siarki w węglu kamiennym wykonano na podstawie analiz widm dziewięciu próbek o zróżnicowanej zawartości popiołu i siarki. Ze względu na złożony skład popiołu w analizie uwzględniono zakresy odpowiadające pikom glinu i krzemu (łącznie), potasu, wapnia, tytanu i żelaza. Wyniki zamieszczono w tabeli 2.

W przypadku oznaczeń zawartości rozpatrywano różne zakresy energetyczne, uwzględniające oprócz pikę siarki także piki żelaza i wapnia. Najlepszą korelację uzyskano odnosząc się tylko do pikę siarki (linia K). Wyniki zamieszczono w tabeli 3.

TABELA 3. Porównanie wskazań analizatora składu pierwiastkowego z oznaczeniami laboratoryjnymi zawartości siarki

TABLE 3. Comparison of the indication of the elemental composition analyzer with the chemical determination of sulfur content

Lp.	St _{est} [%]	St _{lab} [%]	St _{lab} -St _{est} [%]
1.	0,93	0,92	-0,03
2.	0,97	0,96	0,04
3.	0,84	0,83	0,03
4.	0,95	0,95	-0,03
5.	1,03	1,02	-0,04
6.	0,88	0,87	0,09
7.	0,76	0,76	-0,06
Błąd standardowy			0,06

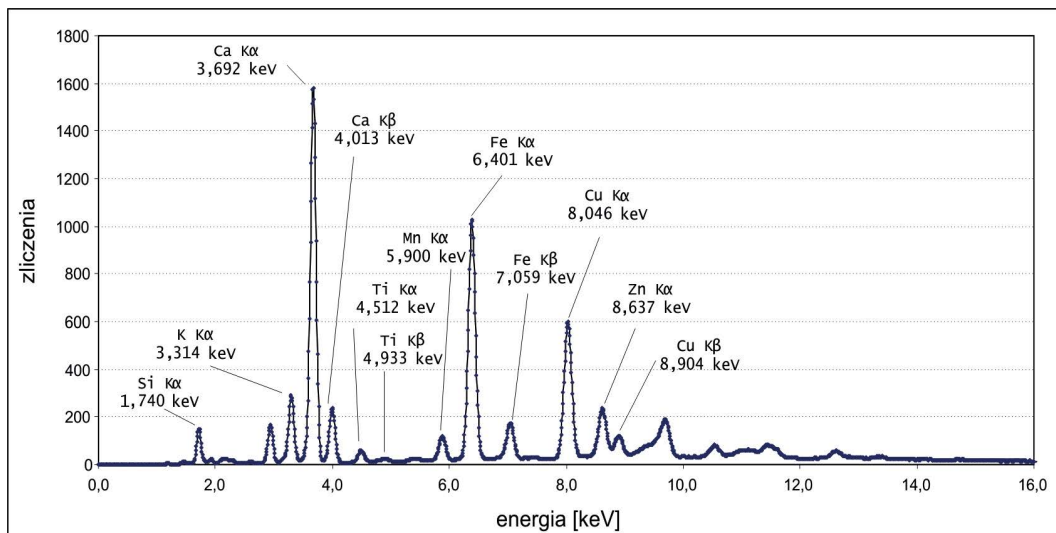
St_{lab} – oznaczenie laboratoryjne zawartości siarki całkowitej.

St_{est} – zawartość siarki całkowitej (wskazania analizatora).

3.1.3. Pomiary zawartości pierwiastków w rudach miedzi

Pomiary korelacyjne wykonano na podstawie oznaczonych chemicznie dwunastu próbek rud miedzi. Określono korelację między oznaczeniem laboratoryjnym Ca, Cu, Fe i Zn a natężeniem promieniowania wzbudzonego. Oprócz promieniowania charakterystycznego oznaczanego pierwiastka uwzględniano promieniowanie pochodzące od innych pierwiastków składowych w celu wyeliminowania efektu matrycy. Na rysunku 3 pokazano przykładowe widmo dla rudy miedzi. Wyniki pomiarów korelacyjnych zawarto w tabelach 4, 5, 6 i 7.

W przypadku oceny zawartości Ca, Fe i Cu posługiwano się fragmentami widm odpowiadającymi zakresom energetycznym pików wzbudzonego promieniowania charakterystycznego. W przypadku Zn, ze względu na jego niską zawartość w rudzie (31–600 ppm) oraz częściowe nakładanie się pikę Cu (linia K β) do określenia wielkości pikę Zn usunięto tło oraz przeszkadzający pik.



Rys. 3. Przykładowe widmo próbki rudy miedzi

Fig. 3. Example of the spectrum of copper ore sample

TABELA 4. Wyniki oznaczeń zawartości Ca w rudach miedzi z uwzględnieniem pików K K α , Ca K α , Mn K α , Fe K, Cu K α

TABLE 4. Determination results of calcium content in copper ore based on K K α , Ca K α , Mn K α , Fe K, Cu K α peaks

Lp.	Ca _{est} [%]	Ca _{lab} [%]	Ca _{lab} -Ca _{est} [%]
1.	6,96	7,08	0,12
2.	1,11	1,05	-0,06
3.	13,58	13,11	-0,47
4.	11,95	12,42	0,47
5.	8,03	7,84	-0,19
6.	3,96	3,78	-0,18
7.	1,57	1,84	0,27
8.	3,02	2,44	-0,58
9.	5,96	6,54	0,58
10.	0,73	0,76	0,03
Błąd standardowy			0,06

Ca_{lab} – oznaczenie laboratoryjne zawartości pierwiastka wapnia.

Ca_{est} – zawartość wapnia (wskazanie analizatora).

TABELA 5. Wyniki oznaczeń zawartości Fe w rudach miedzi z uwzględnieniem pików Mn K α , Fe K α , Fe K β

TABLE 5. Determination results of iron content in copper ore based on Mn K α , Fe K α , Fe K β peaks

Lp.	Fe _{est} [%]	Fe _{lab} [%]	Fe _{lab} -Fe _{est} [%]
1.	0,49	0,47	-0,02
2.	0,49	0,50	0,01
3.	0,23	0,27	0,04
4.	0,62	0,60	-0,02
5.	1,05	1,08	0,03
6.	0,34	0,35	0,01
7.	0,55	0,54	-0,01
8.	0,44	0,38	-0,06
9.	0,71	0,74	0,03
10.	0,42	0,46	0,04
Błąd standardowy			0,04

Fe_{lab} – oznaczenie laboratoryjne zawartości żelaza.

Fe_{est} – zawartość żelaza (wskazanie analizatora).

TABELA 6. Wyniki oznaczeń zawartości Cu w rudach miedzi z uwzględnieniem pików K K α , Cu K α , Mn K α , Fe K, Cu K α

TABLE 6. Determination results of copper content in copper ore based on K K α , Cu K α , Mn K α , Fe K, Cu K α

Lp.	Cu _{est} [%]	Cu _{lab} [%]	Cu _{lab} -Cu _{est} [%]
1.	0,31	0,27	-0,04
2.	0,62	0,61	-0,01
3.	0,08	0,04	-0,04
4.	1,45	1,48	0,03
5.	0,39	0,37	-0,02
6.	0,09	0,09	0,00
7.	0,57	0,55	-0,02
8.	0,04	0,09	0,05
9.	0,22	0,30	0,08
10.	0,93	0,90	-0,03
Błąd standardowy			0,06

Cu_{lab} – oznaczenie laboratoryjne zawartości miedzi.

Cu_{est} – zawartości miedzi (wskazanie analizatora).

TABELA 7. Wyniki oznaczeń zawartości Zn w rudach miedzi z uwzględnieniem piku Zn (po odjęciu promieniowania tła i piku Cu K β)

TABLE 7. Determination results of zinc content based on Zn peak (after elimination of background and Cu K β peak)

Lp.	Zn _{est} [ppm]	Zn _{lab} [ppm]	Zn _{lab} -Zn _{est} [ppm]
1.	1 369,1	1 387	17,9
2.	1 268,5	1 280	11,5
3.	1 767,8	1 735	-32,8
4.	210,4	216	5,6
5.	577,9	598	20,1
6.	137,4	118	-19,4
7.	200,7	188	-12,7
8.	31,4	31	-0,4
9.	1 113,9	1 124	10,1
Błąd standardowy			19,3

Zn_{lab} – oznaczenie laboratoryjne zawartości cynku.

Zn_{est} – zawartość cynku (wskazanie analizatora).

Uzyskane wyniki pokazują, że możliwe jest dostatecznie precyzyjne określanie składu substancji także w przypadku niewielkiej zawartości pierwiastka (np. Zn w rudach miedzi). Jednak w tym przypadku konieczne jest zastosowanie złożonej obróbki widma.

Prace badawcze mające na celu określenie możliwości oznaczania zawartości chloru w węglu i składu popiołów, jak również określenie granic wykrywalności pierwiastków są w trakcie.

Wnioski

Wyniki przeprowadzonych pomiarów pozwalają na wyciągnięcie następujących wniosków:

1. Zastosowany detektor posiada bardzo dobrą zdolność rozdzielczą, pozwalającą rozróżnić nawet bardzo blisko leżące piki promieniowania charakterystycznego (np. linie Cl K α i Cl K β lub linie Fe K β i Ni K α).
2. Zakres rejestrowanych przez detektor energii jest dość szeroki. Możliwe jest efektywne wykrywanie energii poniżej 2 keV (np. linia Si K) do ponad 20 keV.
3. Generator promieniowania X z lampą rentgenowską ze względu na niskie energie emitowanego promieniowania pozwala efektywnie wzbudzać promieniowanie charakterystyczne nawet poniżej 2 keV (np. linia Si K α , Al K α).
4. Energie emitowanego przez generator X promieniowania pozwalają na wzbudzenie promieniowania charakterystycznego o energiach od około 1 keV do kilkunastu keV.

- Dzięki temu, oraz dobrej rozdzielczości detektora, możliwa jest identyfikacja pierwiastków wchodzących w skład nawet bardzo złożonych substancji, np. rud metali lub węgla kamiennego. Możliwy jest pomiar siarki całkowitej na podstawie pików S K α , zamiast posługiwania się korelacją między zawartością żelaza a zawartością siarki.
5. Pomiar zawartości popiołu w węglu jest zagadnieniem złożonym, wymagającym uwzględnienia wszystkich pierwiastków składowych. Podobnie jest w przypadku rud miedzi, gdyż może zachodzić tam efekt matrycy, polegający na utrudnionym określeniu zawartości danego pierwiastka tylko na podstawie pików jego promieniowania charakterystycznego.
 6. Zastosowanie technik przetwarzania widma (eliminacja tła, pików sąsiadujących itp.) pozwala na dość dokładny pomiar nawet stosunkowo niewielkich zawartości pierwiastków (np. cynk w rudach miedzi). Zakres pomiarowy może zaczynać się już od kilkudziesięciu ppm, błąd pomiaru σ może osiągać wartości poniżej 20 ppm.

Literatura

- Bąk i in. 2014 – Bąk, M., Czapliska, M. i Jaworek, K. 2014. Oznaczanie wybranych PBB oraz PBDE w sprzęcie elektrycznym i elektronicznym. Materiały konferencyjne EKO-DOK'14.
- Blaschke, W. 2009a. Czyste technologie węglowe: nowe podejście do problemu. *Przegląd Górniczy* nr 10(1043), t. 65.
- Blaschke, W. 2009b. *Przeróbka węgla kamiennego – Wzbogacanie grawitacyjne*. Kraków: Wyd. IGSMiE PAN.
- Cierpisz i in. 2014 – Cierpisz, S., Kryca, M., Sobierajski, W. i Gola, M., 2016. Radiometryczne metody monitoringu procesu rozdziału produktów w pulsacyjnej osadzarni węgla. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management* t. 32, z. 2.
- Dziunikowski, B. 1978. *Podstawy rentgenowskiej radioizotopowej analizy fluorescencyjnej*. AGH Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie.
- Lutyński, A. i Szyrka, J. 2010. Zagospodarowanie drobnoziarnistych odpadów ze wzbogacania węgla kamiennego. *Górnictwo i Geoinżynieria* z. 4/1.
- Oleś, A. 1998. *Metody doświadczalne fizyki ciała stałego*. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne.
- Róg, L. 2009. Stężenie naturalnych nuklidów promieniotwórczych w węglach kamiennych o zróżnicowanym składzie petrograficznym i chemicznym. *Prace Naukowe Głównego Instytutu Górnictwa* nr 876.
- Sikora, T. i Czerw, B. 2005. Urządzenia kontrolno-pomiarowe i systemy sterowania dla zakładów mechanicznej przeróbki węgla w działalności EMAG. *Rozwój i stan obecny. Mechanizacja i Automatyzacja Górnictwa* 5(412).
- Sikora, T. i Smyła, J. 2012. Zastosowanie technologii pomiaru naturalnej promieniotwórczości gamma węgla. Nowoczesne rozwiązania z zakresu procesów technologicznych przeróbki węgla. Materiały konferencyjne.
- Smyła i in. 2015 – Smyła, J., Kozłowski, A., Kryca, M., Róg, L. i Michalik, B. 2015. Technologiczny pomiar zawartości popiołu w węglu surowym – popiolomierz RODOS-EX. *Przegląd Górniczy* nr 12.
- Sobierajski i in. 2013 – Sobierajski, W., Natkaniec, H. i Walasz, R. 2013. Zastosowanie metody absorpcji promieniowania gamma do oznaczania zawartości części palnych w popiołach lotnych. *Polityka Energetyczna – Energy Policy Journal* t. 16, z. 3.
- Sobierajski i in. 2014 – Sobierajski, W., Kryca, M. i Kozłowski, A. 2014. Application of X-ray Fluorescence to Determine Qualitative Parameters of Coal. *Recent Advances in Automation, Robotics and Measuring Techniques*. Springer.

