

ИЗОТОПИЧЕСКАЯ СПЕКТРАЛЬНАЯ АНАЛИЗА ОЛОВА

ЧАСТЬ I

A. N. ZAJDEL, A. G. ŽIGLINSKIĬ, J. ČAJKO,¹⁾ Ленинград

Opisuje sa aparatura, ktorá bola vyvinutá pre analýzu izotopického zloženia olova, separovaného z geologických vzoriek. Svetelným zdrojom bola výbojová trubica s dutou katódou chladenou vodou alebo kvapalným vzduchom. Ako prístroj vysokej rozlišovacej schopnosti sa používal Fabry—Perotov etalón s mnohovrstvovými dielektrickými zrkadlami. Etalón bol umiestnený v tlakovej komore a postupný výber zložiek hyperjemnej štruktúry spektrálnej čiary olova PbI $4057,8 \text{ \AA}$ sa uskutočňoval pomocou zmeny tlaku medzi platňami interferometra. Hyperjemná štruktúra analytickej čiary sa registrovala fotonásobitcom chladeným kvapalným vzduchom. Skutočná rozlišovacia schopnosť aparatury bola asi 1 000 000. Na opisanej aparatúre sa skúmala možnosť izotopической спектральной аналýзы олова без использования стандартов, при которой одновременно следовали все́ты поручы интензита зложек изотопической штрктурь, способенé светелньм здроюм а регистрачьнм зариаденйм. Подобне бола прескуманá мо́жност аналýзы с поужитйм штандардов.

I. Úvod

Metódy izotopической аналýзы мо́žeme rozdeliť на две группы: 1. приаме метóды а 2. неприяме метóды. До првей группы зариадьяме метóды заложене на меранй специфических влостностей (атомовá хмотá, фреквенция вьзарованého светла, характеристические ядерové реакцией) рóзных изотопов ядерého а того истého прывку. Сем пáтрй хмотовá спектрометрия, изотопическá спектрáльна аналýза, заложенá на вьскуме атомовьх а молекуловьх спектер а активаченá аналýза. При неприяньх метóдах изотопической аналýзы са небернй до úвалы специфической влостности данého изотопу. Аналýза са робй помощю индикачие змнен целковьх влостностей изотопической змеси в зáвислостй од její изотопического зложения.

¹⁾ Теряжие рацовиско — Устáв ядерovej fyziky ЧСАВ в Прахе.

Napr. sa skúma zmena hustoty (denzitometrická metóda), zmena indexu lomu (refraktometrická metóda) alebo zmena tepelnej vodivosti zmesi.

Nepriame metódy v porovnaní s priamymi vykazujú dva nedostatky: 1. nedovoľujú určiť izotopické zloženie zmesi, ktorá sa skladá z viac ako dvoch izotopov, 2. vlastnosti, na základe ktorých sa robí analýza, nezávisia len od relatívneho obsahu izotopov, ale aj od prítomnosti cudzích prísad. Kládrom väčšiny nepriamych metód je ich pomerná jednoduchosť.

Najrozšírenejšou metódou určovania izotopického zloženia prvkov ostáva dodnes metóda hmotovej spektrometrie, ktorá je obvyčajne dostatočne presná, citlivá a prakticky univerzálna. Napriek veľkým jej kládum vzniká záujem o rozvoj iných metód, pretože hmotová spektrometria vyžaduje pomerne drahé a málo dostupné zariadenia. Okrem toho samotná analýza a príprava vzorky vyžadujú často neúnosne veľký čas.

Vzhľadom na tieto fakty sa v poslednom čase venuje veľká pozornosť rozpracovaniu spektrálnych metód izotopického zloženia, v ktorých sa vychádza z posuvov spektrálnych čiar, vznikajúcich v atómových a molekulových spektrách.

Podarilo sa vypracovať spektrálne metódy izotopického zloženia vodíka [1—4], lítia [5—7], uránu [8—10] a niektorých iných prvkov. Podrobný súpis prác, vykonaných v tejto oblasti do r. 1955, je obsiahnutý v prehľade [11]. Izotopické spektrálnej analýze olova je doposiaľ venované niekoľko prác. My sa vraciamе znova k tejto problematike, pretože staršie práce [12—14] majú len historickú cenu a posledná práca J. K. Brodyho a F. J. Tomkinsova [10], ktorá bola uverejnená po odoslani základných výsledkov nášho výskumu [15—17] do tlače, nie je zbavená určitých nedostatkov. Túto prácu prediskutujeme v II. časti.

Úloha vypracovať metódu izotopickéj spektrálnej analýzy olova vznikla pre nevyhnutnosť podrobiť analýze veľké množstvo vzoriek, analýza ktorých metódou hmotovej spektrografie by si vyžiadala veľmi mnoho času. Okrem toho bolo žiadúce vypracovať takú metódu analýzy, ktorá by umožňovala určovať izotopické zloženie olova na základe iných vlastností než tých, ktoré ležia v základe hmotovej spektrometrie. Taká metóda by bola nezávislá vzhľadom na hmotovú spektrometriu a v sporných prípadoch by mohla slúžiť ako kontrolná metóda.

Spektrálna izotopická analýza sa zakladá na meraní relatívnych intenzít jednotlivých zložiek izotopickéj štruktúry spektrálnej čiary. Vo všeobecnom prípade sa pomer koncentrácie izotopov vo vzorke nemusí rovnáť pomeru intenzít odpovedajúcich zložiek hyperjemnej štruktúry (h. j. š.). Okolnosti, ktoré zapríčínujú túto odchýlku, môžeme rozdeliť na dve skupiny: 1. príčný spojené so svetelným zdrojom, 2. príčný spojené so zvoleným spôsobom merania intenzít.

V našom prípade sa k prvej skupine vzťahujú hlavne poruchy intenzít

spôsobené reabsorpciou v zdroji spektra a superpozíciou obryssov jednotlivých zložiek h. j. š. Ďalšia komplikácia, spojená s dodatočnou superpozíciou obryssov, je spôsobená elektromagnetickou hyperjemnou štruktúrou nepriameho izotopu Pb^{208} , ktorá má šírku rádovo takú veľkú ako izotopická štruktúra. K druhej skupine patria skreslenia, ktoré závisia od konečnej šírky aparátneho obryssov čiary, od rozptyleného svetla v aparatúre, od zotrvačnosti registrujúcej schémy a pod. K tomu sa ešte pripočítavajú chyby zavinené časovou nestabilitou celého zariadenia, pretože sme si zvolili najjednoduchšiu jednolúčovú schému registrácie, v ktorej sa jednotlivé zložky h. j. š. registrujú v rôznych okamžikoch výboja v svetelnom zdroji.

Všetky tieto okolnosti musíme brať do úvahy pri prechode od nameraných hodnôt intenzít ku koncentráciám izotopov. Toto sa môže uskutočniť niekoľkými spôsobmi:

1. Najpriradenejšia cesta spočíva v kontrole a odstránení všetkých skreslujúcich faktorov. Ale takéto kontroly nebývajú vždy jednoduché a obvyčajne zafázuje meranie celým radom dodatočných náhodných a systematických chýb. Toto sa predovšetkým vzťahuje na kontrolu reabsorpcie, aparátneho obryssov čiary, spojitého spektra svetelného zdroja a na superpozíciu obryssov.

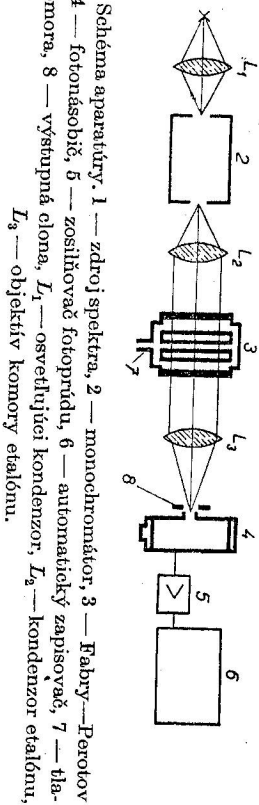
2. Pri druhom spôsobe sa zostavia kalibračné grafy na základe štandardov so známym izotopickým zložením, podobne ako v obvyčajnej spektrálnej analýze. Po zastavení grafu, na jednu os ktorého nanášame hodnoty maxim zložiek h. j. š. a na druhú koncentráciu izotopu, a pri podmienke, že pracujeme za tých istých experimentálnych režimov, nemúsime sa starať o skreslenie, ktoré daný režim vnáša do vzťahov medzi maximami. Pre množstvo sústav, akou je napríklad olovo, tento spôsob však nie je najvýhodnejší, pretože kvôli kontrole „tretích zložiek“ by bolo potrebné zostaviť celý súbor kalibračných grafov.

3. Nakoniec je možná tretia cesta: treba nájsť také podmienky pre experiment, pri ktorých skreslenie intenzít zložiek h. j. š. bude nepatrné. Vtedy skreslenie možno alebo zanedbať, alebo sa možno obmedziť na vnesenie malých opráv, ktoré aj v prípade ich malej presnosti nezatažia konečné výsledky značnými chybami. Tento spôsob bol s úspechom využitý pri rozpracovaní metód izotopickéj spektrálnej analýzy vodíka [4].

V prvom a v poslednom prípade hovoríme o metódach analýzy bez použitia štandardov a v druhom prípade o štandardnej metóde. Výhody metód bez štandardov sa určujú tým, že odpadá nutnosť mať spoľahlivé štandardy, ktoré v uvedenom prípade nie je vždy jednoduché získať. Na druhej strane metódy s použitím štandardov zabezpečujú obvyčajne väčšiu presnosť analýzy. V našej práci sa skúmala možnosť robiť izotopickú analýzu olova všetkými spomenutými metódami.

II. Aparatúra

Pri výskume hyperjemnej štruktúry spektrálnych čiar rozhodnú úlohu hrá voľba svetelného zdroja a spektrálneho prístroja. Svetelné zdroje (obľúbené a iskrový výboj a plameň), ktoré sa používajú v obyčajnej spektrálnej analýze, spravidla sa pre tento účel nehodia, pretože vyžarujú spektrálne čiary rozšírené a ľahko náležlyne k vlastnej inverzii. Tieto zjavy spôsobujú skreslenie hyperjemnej štruktúry. Pri výskume h. j. š. treba vzbudzovať spektrum v zdroji, ktorý dáva úzke, ale dostatočne intenzívne spektrálne čiary. V sú-



Obr. 1. Schéma aparatury. 1 — zdroj spektra, 2 — monochromátor, 3 — Fabry—Perotov etalón, 4 — fotónsobič, 5 — zosilňovač fotoprúdu, 6 — automatický zapisovač, 7 — tlaková komora, 8 — výstupná clona, L_1 — osvetľujúci kondenzor, L_2 — kondenzor etalónu, L_3 — objektív komory etalónu.

časnej dobe najrozšírenejším zdrojom, vyhovujúcim týmto podmienkam a používajúcim sa v cieľoch spektroskopie vysokého rozlíšenia, je výbojová trubica s dutou katódou.

Výskum h. j. š. si vyžaduje použitie prístroja vysokej rozlišovacej schopnosti. My sme použili najbezpečnejší a najosvednenejší typ takéhoto prístroja: Fabry—Perotov interferometer.

Popri vhodnom svetelnom zdroji a spektrálnom prístroji vysokej rozlišovacej sily je nevyhnutné pracovať s citlivým prijímačom, ktorý by bol schopný zaregistrovať všetky zložky h. j. š. a neznížovať rozlišovaciu schopnosť celej sústavy. My sme registrovali h. j. š. pomocou fotónsobiča s postupným zosilnením fotoprúdu a s automatickým zápisom spektra.

Schéma našej aparatury, jednotlivé časti ktorej rozpracovali predtým N. I. Kalitejevskij, M. P. Čajka [16], A. G. Žiglinskij a A. L. Ošerovič [15], je zobrazená na obr. 1.

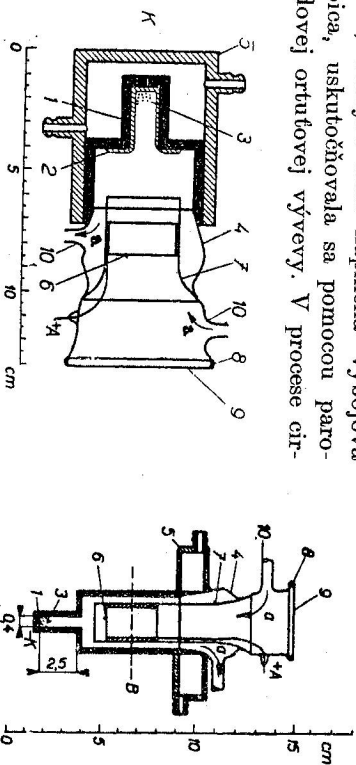
1. Zdroj svetla

Konstrukcie výbojových trubíc s dutou katódou, ktoré sme používali, znázorňuje obr. 2 a 3. Základná časť trubice (obr. 2) je železná dutá katóda, v dutine ktorej sa umiestňuje železná čiarka so skúmanou vzorkou. Dutá katóda s chladicím je spojená zábrusom so sklenenou trubicou. Niklová anóda trubicovitého tvaru je vložená do kremennej trubice, ktorá je stmelená so skle-

nenou trubicou. Na obr. 3 je schéma výbojovej trubice chladenej kvapalným vzduchom.

Využitie železnej čiarky umožnilo skrátiti dobu potrebnú na výmenu analyzovanej vzorky na päť minút. Výmena vzorky spočívala len v zámene predbežne pripravenej čiarky so vzorkou, čím sme sa vyhlížili čistšiu celú trubicu od zvyškov predošlej vzorky.

Výbojová trubica bola spojená s cirkulačnou vakuovou sústavou, ktorá sa skladala z olejovej rotačnej vývevy a ortuťovej difúznej vývevy. Cirkulačná trubica, uskutočňovala sa pomocou paroprúdovej ortuťovej vývevy. V procese cir-



Obr. 2. Výbojová trubica s dutou katódou chladenou vodou. 1 — železná dutá katóda, 2 — železná čiarka, 3 — analyzovaná látka, 4 — stmelená trubica, 5 — durajový chladič, 6 — niklová anóda, 7 — kremenná trubica, 8 — píseň, 9 — ostenko pre pozorovanie, 10 — výbežky trubice napojenie k cirkulačnej sústave, a — smer cirkulácie plynu.

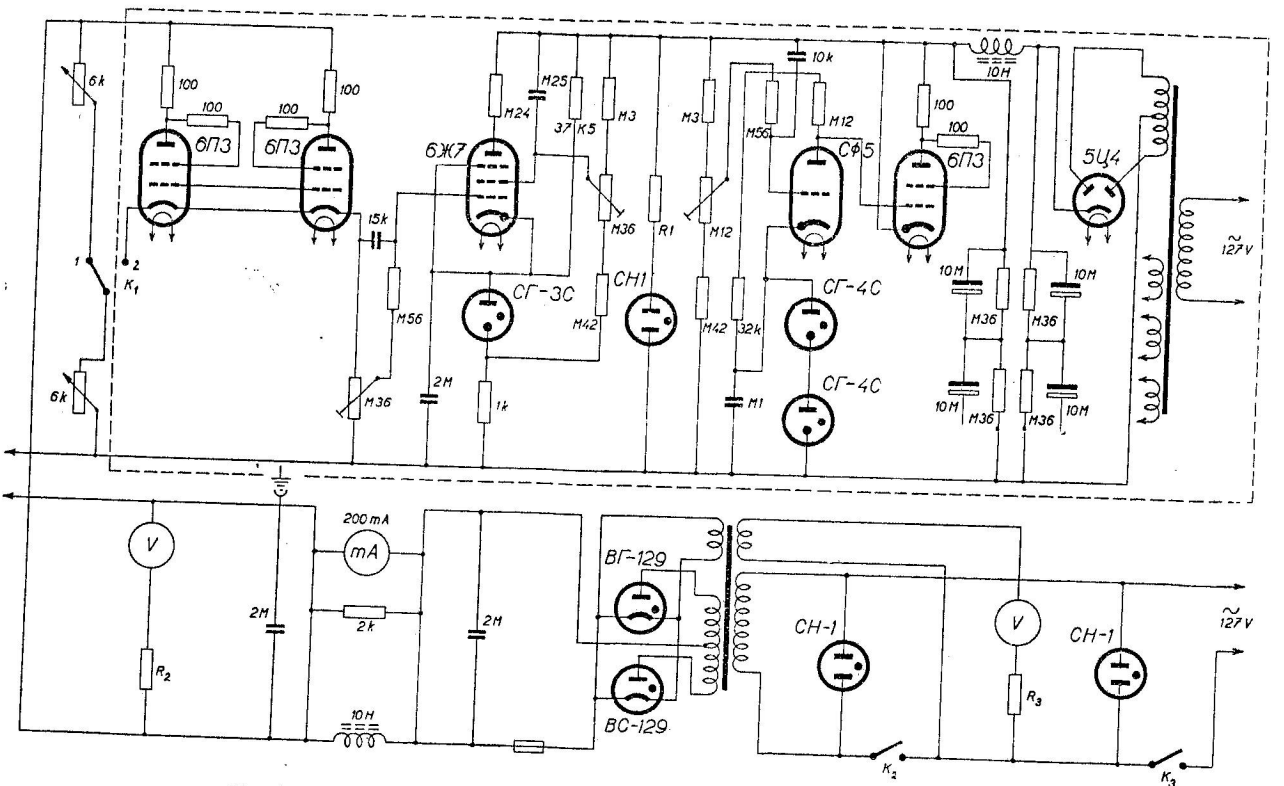
Obr. 3. Výbojová trubica s dutou katódou chladenou kvapalným vzduchom. B — úroveň, do ktorej sa trubica pri práci ponorovala do tekutého vzduchu. Ostatné označenie je to isté ako na obr. 2.

kuácie argón prechádzal cez vymrazovačky s kvapalným vzduchom kvôli oisteniu od ortuťových pár a cez draslíkový zberač, v ktorom sa odstraňovali prímesi molekúlárnych plynov. Tlak argónu v cirkulačnej sústave sa meral olejovým manometrom. Pri niektorých pokusoch sme popri argóne používali aj hélium alebo zmes týchto plynov. Hélium sa čistilo pomocou aktivovaného uhlíka, chladeného kvapalným vzduchom.

Pri zámene vzorky sa vakuom narušovalo len vo výbojovej trubici, ktorá sa odpojovala od ostatnej vakuovej sústavy pomocou dvoch kohútov. Táto úprava značne znížila dobu odčerpávania sústavy po každej výmene vzorky.

2. Napájanie dutej katódy

Napájacím zdrojom výbojovej trubice s dutou katódou slúžil vysokonapäťový usmerňovač, zostrojený na gazotrónoch VG-129. Výbojový prúd sa



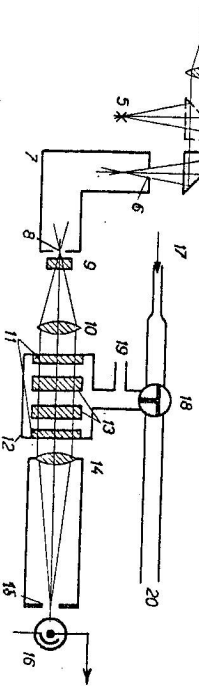
Obr. 4. Schéma napájacieho zdroja výbojovej trubice s dutou katódou. Polohy prepínača K_1 : 1 — usmerňovač, 2 — stabilizátor prúdu.

stabilizoval stabilizátorom prúdu, ktorý mal koeficient stabilizácie vzhľadom na zaťažujúci odpor rovný 150. Pri použití stabilizátora fluktuácie výbojového prúdu boli menšie ako 0,1 mA. Rozsah stabilizovaných prúdov: 50—100 mA. Schéma napájacieho zdroja je zobrazená na obr. 4 (schéma stabilizátora je čiarkovane orámovaná).

3. Optická časť aparatury

Pre predbežný rozklad spektra sa používal jednohranový sklenený monochromátor s Broca-Pellinovým hranolom. Monochromátor mal v oblasti spektra $\lambda = 4000 \text{ \AA}$ lineárnu disperziu 15 \AA/mm .

Parametre všetkých prvkov optickej sústavy (obr. 5) sme volili tak, aby bol úplne využitý svetelný tok, vychádzajúci z monochromátora.



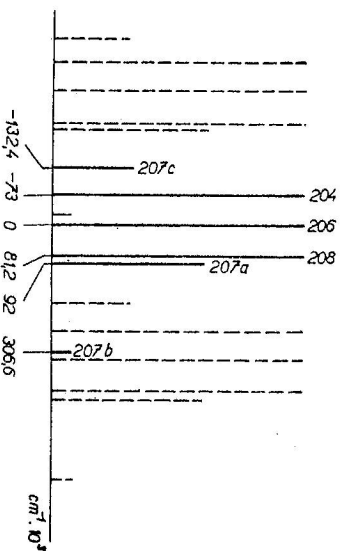
Obr. 5. Schéma optickej časti aparatury. 1 — svetelný zdroj, 2 — osvetľujúci kondenzor, 3 — odčízajúci hranol, 4 — hranol totálneho vnútorného odrazu, 5 — ortuťová výbojka, 6 — vstupná štrbina monochromátora, 7 — monochromátor, 8 — výstupná štrbina monochromátora, 9 — šošovka, 10 — kondenzor etalónu, 11 — sklenené okná tlakovej komory, 12 — tlaková komora, 13 — Fabry-Perotov etalón, 14 — objektív komory etalónu, 15 — výstupná clona aparatury, 16 — fotonasobič, 17 — ihlový ventil, 18 — trojcestný kohút, 19 — k tlakovému čidlu, 20 — k rotačnej výveve.

Ohnisková vzdialenosť šošovky 14 sa rovnala 1300 mm. Táto vzdialenosť určovala lineárne rozmery clony 15, ktorá vydelovala z centrálneho kruhu interferenčného obrazu, poskytovaného etalónom, časť o spektrálnej šírke δ , veľkosť ktorej závisela od rozlišovacej schopnosti aparatury. Zmenšenie ohniskovej vzdialenosti šošovky 14 odpovedá zmenšeniu priemeru clony 15, ktoré zaťažuje jej adjustáciu. Zväčšenie ohniskovej vzdialenosti povedie ku zväčšeniu rozmerov celej aparatury, až nakoniec priemer clony prevyší rozmery fotokatódy fotonasobča.

Pri zvolenej ohniskovej vzdialenosti priemer výstupnej clony bol asi 2 mm a clona sa mohla adjustovať s dostatočnou presnosťou.

Fabry-Perotov etalón. Vzdialenosť medzi platňami etalónu sme volili podľa možnosti čo najväčšiu. Spektrálna oblasť etalónu bola pri tom menšia

ako šírka hyperjemnej štruktúry analytúkej čiary olova a susedné rády interferenčného obrazu sa čiastočne prekrývajú. Pri vzdialenosti 15 mm rozlíšenie zložiek h. j. š. bolo plne vyhovujúce pre štúdium ich intenzít (obr. 6). Etalón vzor IT-17 s invarovými separátormi mal mnohovrstvové dielektrické zrkadlá, ktoré mali v spektrálnej oblasti $\lambda = 4000 \text{ \AA}$ koeficient odrazu 89 % a koeficient absorpcie 6 %. Zväčšenie koeficientu odrazu nad túto hodnotu nemalo význam, lebo by sa pre nedokonalosť povrchu zrkadiel pri tom zmenšil svetelný potok, ktorý etalón prepúšťa, a reálna rozlišovacia schopnosť by sa nezväčšila. Reálna rozlišovacia sila, ktorá sa približne rovnala 1 000 000, bola určená pomocou zmerania obrýsu čiary $\text{Pb}^{206}\text{I } 4058 \text{ \AA}$.



Obr. 6. Obráz hyperjemnej štruktúry čiary $\text{PbI } 4058 \text{ \AA}$, získaný pomocou etalónu o hrúbke 15 mm.

Kraje zrkadiel etalónu sa clonili tak, že z celkovej plochy zrkadiel o priemer 50 mm sa vydavovala len centrálna časť o priemere 30 mm. Etalón bol uzavretý v tlakovej komore, v ktorej sa menil tlak v medziach 1 atmosféry. Tento zmena tlaku odpovedala zmene optúkej hrúbky etalónu o 17 rádov.

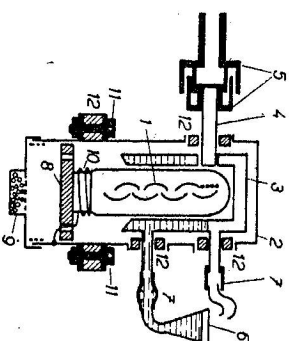
Postupné zaostrovanie jednotlivých zložiek h. j. š. na výstupnú clonu aparátúry sa uskutočňovalo pomocou vypúšťania vzduchu cez kapiláru do tlakovej komory, ktorá sa prebežne odberpávala olejovou rotačnou výverou. Rýchlosť natiekania vzduchu sa regulovala ihlovým ventilom podľa časovej konštanty registračnej schémy.

Pri takomto usporiadaní tlak v tlakovej komore je exponenciálnou funkciou času. Táto okolnosť všeobecne spôsobuje skreslenie obrazu h. j. š. Pre kontrolu skreslenia aparátúra bola opatrená dotýkovým manometrom, ktorý zaznamenával zmenu tlaku v tlakovej komore na páske automatického zapisovača súčasne s registračnou h. j. š. Výskum však ukázal, že prvých 5–6 rádov interferenčného obrazu je skreslených veľmi nepatrne, a preto v prípade, ak sa ohraničíme zápisom týchto prvých rádov, súčasná kontrola tlaku pri re-

gistrácii je nepotrebná, pretože vtedy nelineárna zmena tlaku v tlakovej komore prakticky nevyplýva na tvar obrýsu čiary a nevznáša chyby do analýzy.

4. Registračné zariadenie

Fotoelektrická registrácia hyperjemnej štruktúry spektrálnych čiar, ktorú prvýkrát použil Ch. Dufour a P. Jacquinet [18] vo Francii a S. F. Rodionov a A. L. Ošerovič [19] v SSSR, bola v poslednom čase s úspechom využitá v izotopúkej spektrálnej analýze [1–8, 10, 17, 20].



Obr. 7. Konštrukcia zariadenia pre chladenie fotonasobíča kvapalným vzduchom. 1 — fotonasobíč, 2 — hermetický plášť, 3 — bronzový chladič, 4 — svetlovod, 5 — dvojitý tieniaci valec, 6 — lievik pre napájanie chladiča kvapalným vzduchom, 7 — spojovacia gumová trubička, 8 — pántica fotonasobíča, 9 — silikagel pre vysušenie vzduchu vnútri plášťa, 10 — kovový územenný krúžok, 11 — závitové spoje vrchnej a spodnej časti plášťa, 12 — tesniace gumové krúžky.

Naše fotoelektrické zariadenie bolo podobné aparátúre, opísanej v [15]. Používali sme fotonasobíč FEU-17 s antimonocesiumovou fotokatódou, ktorý mal tieto parametre: citlivosť $\gamma = 42 \text{ A/lumen}$ pri napätí $U_{fna} = 800 \text{ V}$, prúd za tmy $I_{tm} = 3 \cdot 10^{-10} \text{ A}$ pri napätí U_{fna} , odpovedajúcom citlivosti 1 A/lumen.

Hodnota šumov fotonasobíča, a teda aj pomer signál/šum sa určuje veľkosťou fluktuácií prúdu za tmy. Kvôli zníženiu týchto fluktuácií sme ochladzovali fotonasobíč kvapalným vzduchom. Schéma chladenia fotonasobíča je ukázaná na obr. 7.

Svetlo z výstupnej komory etalónu sa privádza na fotokatódu prostredníctvom svetlovodu z organického skla. Svetlovod má formu valca s dôkladne vyhladeným obalom. S výstupnou clonou sa spája pomocou dvojitých cloniacich trubic. Premeranie koeficientu prepúšťania svetlovodu ukázalo, že svetelný potok, vychádzajúci z výstupnej clony, oslabuje sa v ňom o 1,5 ráz. Toto oslabenie bolo nepodstatné, lebo v dôsledku ochladenia fotonasobíča pomer signál/šum vzrástol 12 ráz.

Fotoprúd sa zosilňoval zosilňovačom stejnosmerného prúdu, ktorý bol

skonstruovaný na lampe 6F5 podľa mostovej schémy [21]. Základné vlastnosti zosilňovača boli nasledovné: koeficient zosilnenia prúdu $K_p = 10^4$, posuv nulý 1 $\mu\text{A}/\text{hod}$, lineárnosť do 150 μA , fluktuácie výstupného prúdu neprevyšovali 0,1 μA , časová konštanta vstupu 0,5—1 sec. Zosilňovač sa napájal anódovými batériami a kyselinovým akumulátorom.

Fotopriúd sa registroval automatickým zapisovačom EPP-09. Vstup zapisovača bol zašuntovaný drôtkovým potenciometrom, na ktorom sa volil taký odpor, aby údaje zapisovača odpovedali údajom mikroampérmetra na zosilňovači. Zapisovač mal stupnicu na 100 μA . Doba, za ktorú prešiel celou stupnicou jazdec s perom, rovnala sa 1 sec.

III. Výber analytíckej čiary

Spektrálna čiara, ktorá sa volí pre izotopickú analýzu, musí byť dostatočne intenzívna, musí málo podliehať reabsorpcii v svetelnom zdroji a musí mať dostatočne širokú izotopickú štruktúru. Okrem toho sa nesmie prekrývať s druhými čiarami a podľa možnosti sa má čím najďalej nachádzať od ostatných čiar, vyžarovaných zdrojom. My sme obmedzili svoj výskum viditeľnou oblasťou spektra a vybrali sme čiaru Pbl 4057,8 Å, ktorá najviac vyhovovala všetkým vytýčeným podmienkam.

Hyperjannná štruktúra tejto čiary sa v minulosti neraz skúmala [12, 22—27], ale výsledky rôznych autorov sa nezhodujú. Pri dešifrovaní registrovanov sme používali údaje, ktoré uverejnil r. 1952 A. Steudel [27] a ktoré sa zdajú najviac spoľahlivé. Tieto údaje demonštruje obr. 6.

Obrys analytíckej čiary. Aby sme mohli určiť intenzitu určitej zložky h. j. š., musíme presne vedieť, aké časti intenzity vnašajú do jej maxima susedné zložky h. j. š. Preto okrem vzdialeností medzi jednotlivými zložkami h. j. š. musíme poznať aj obrys analytíckej čiary.

Obrys analytíckej čiary Pbl 4058 Å sme skúmali pomocou čiary ArII 4053 Å. Vzdialenosť medzi platňami etalónu sa pritom volila tak, aby pomer dopplerovej šírky čiary ArII 4053 Å k spektrálnej oblasti etalónu bol rovný pomeru dopplerovej šírky čiary Pbl 4058 Å k spektrálnej oblasti etalónu, ktorý má hrúbku 15 mm. Meraním sa potvrdilo, že pološírka čiary ArII 4053 Å, ktorá bola zaregistrovaná pri hrúbke etalónu zvolenej podľa stanovenej podmienky, rovnala sa pološírke čiary Pbl 4058 Å, získanej s etalónom o hrúbke 15 mm.

Pri použití výbojovej trubice s dutou katódou chladenou kvapalným vzduchom bezpečostredne sme skúmali obrys čiary Pb²⁰⁸I 4058 Å.

Na základe výskumu obrysu analytíckej čiary sme stanovili hodnoty vzájomnej superpozície zložiek h. j. š. Tieto hodnoty sú dané v tab. 1.

Tabulka 1

Zložky hyperjannej štruktúry	Superpozícia zložiek [%]
206—208	4,4
208—207c	3,1
206—207b	2,6
206—207b	32,6
208—207a	81,1

IV. Výskum svetelného zdroja

Výskum rôznych režimov výboja v trubici s dutou katódou mal za cieľ určiť najvýhodnejšie podmienky pre analýzu. Študovali sme: 1. vplyv rôznych parametrov výboja na intenzitu čiary Pbl 4058 Å, 2. časové zmeny jasú výboja pri rôznych množstvách analyzovanej látky a pri rôznych intenzitách výbojového prúdu, 3. stupeň reabsorpcie pri rôznych podmienkach.

Analýzovaná vzorka sa vkladala do dutej katódy buď ako kovové olovo, alebo ako jodid olovnatý. Pokusy ukázali, že analýzy rovnako dobre možno robiť v oboch prípadoch, avšak použítie PbI₂ bolo výhodnejšie, lebo metódy analýzy sa rozpracovávali za účelom určenia izotopického zloženia olova separovaného zo vzoriek hornín a regenerácia čistého olova by vyžadovala dodatočné chemické operácie. Preto sme väčšinu výskumu robili s jodidom olovnatým. Váha vzorky v dutej katóde sa menila od niekoľkých desiatok do niekoľkých desiatich miligramu.

1. Jas výboja

Výskum zmien jasú v procese výboja v dutej katóde ukázal, že výboj je zo začiatku nestabilný a jeho jas značne kľíše. Potom nastáva perióda stabilného výboja, počas ktorej sa jas prakticky nemení. Táto doba je dostatočne veľká na vykonanie potrebného merania.

Doba potrebná na ustálenie výboja závisí od množstva vzorky. Pre množstvo PbI₂ približne 1 mg je táto doba asi 5—7 minút a v prípade váhy 10 mg nestabilný výboj trvá asi polhodinu. Táto okolnosť zjednodušuje analýzu pri použití malých množstiev analyzovanej vzorky. Okrem toho doba nestabilného výboja závisí od rýchlosti cirkulácie a kvality čistenia plynu a od spôsobu prípravy vzorky. (Znečistenie vzorky vodou a inými prechovými prímiesami akiste tiež zväčšuje dobu nestálosti výboja.) Pred analýzou je preto nevyhnutné určiť dobu vzorku v dutej katóde „kalit“. Táto doba sa určuje pokusne. Pre našu aparatúru pri váhach vzorky niekoľko miligramov a pri výbojových prúdoch asi 50 mA doba „kalenia“ trvala 10—20 minút.

Po kalení sa jas výboja asi hodinu mení len veľmi nepatrne a pomaly. Potom jas klesá v dôsledku zmenšenia množstva olova v dutej katóde.

Výskum závislosti intenzity čiary Pbl 4058 Å na tlaku argónu umožnil určit optimálny tlak, rovný 0,3 mm Hg.

2. Reabsorpcia

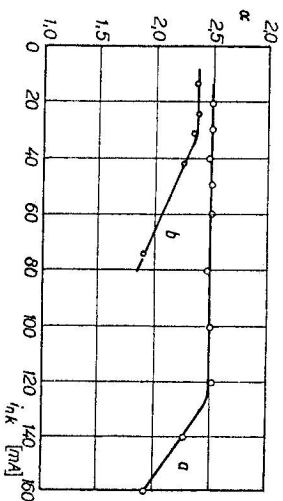
Reabsorpcia je jedným z hlavných faktorov, ktoré narušujú správny pomer intenzít elektromagnetickej a izotopickej hyperjemnej štruktúry. Popri reabsorpcii, zdá sa, existujú ešte druhé zjavy, ktoré vplyvajú na rozdelenie intenzít v zložkách h. j. §. vo výboji v dutej katóde, ako to pozoroval v prípade tália J. I. Turkin [28].

Vplyv reabsorpcie sa vždy prejavuje vo zväčšení relatívnej intenzity slabých zložiek, v dôsledku čoho v limite dochádza k vyrovnaniu intenzít slabých a silných zložiek h. j. §.

Pri metódach analýzy bez použitia štandardov kontrola reabsorpcie a zavedenie príslušných opráv sú ťažké a môžu spôsobiť v konečných výsledkoch značné chyby. Pri použití štandardov ľubovoľne veľká reabsorpcia vždy znižuje presnosť analýzy (pre zmenšenie sklonu kalibračných grafov) a v prípade olova zapríčňuje nevyhnutnosť použitia veľkej sady štandardov. Tieto okolnosti si vynucujú voľbu takých podmienok pre analýzu, pri ktorých bude reabsorpcia zanedbateľne malá. Hodnota reabsorpcie vzrastá so vzrastom hustoty výbojového prúdu a hustoty absorpčných centier vo výboji. Súčasne však so vzrastom týchto veľičín rastie aj intenzita zaujímavých nás čiar. Preto podmienky optimálne v zmysle reabsorpcie nebudú optimálne v zmysle jasú výboja a voľba pracovných podmienok sa bude určovať konkurenciou týchto dvoch faktorov.

Zvlášť dôležité bola reabsorpcia preskúmaná v dutej katóde pri izbovej teplote, ako aj v dutej katóde chladenej kvapalným vzduchom. V oboch prípadoch sa skúmala závislosť reabsorpcie od intenzity výbojového prúdu a od množstva vzorky, ako aj časové zmeny reabsorpcie počas doby výboja.

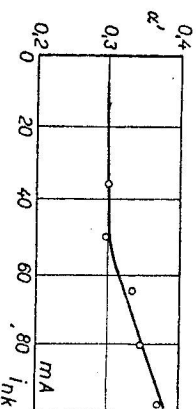
Hodnota reabsorpcie sa môže charakterizovať pomocou pomeru maxim ľubovoľných dvoch zložiek h. j. §, ktoré majú dostatočne odlišnú intenzitu. V našom prípade takýmto boli zložky 206+207b, 207c a 208+207a v štruktúre obyčajného olova. Pri podmienkach, keď sa prejavuje reabsorpcia, pomer maxim týchto zložiek sa bude meniť. Ak sa reabsorpcia neprejavuje, tento pomer bude stály. Typické krivky závislosti reabsorpcie od intenzity výbojového prúdu sú nanesené na obr. 8. Z krivky „a“ vyplýva, že pri výbojových prúdoch menších ako 120 mA a pri váhe analyzovanej vzorky 5 mg Pbl₂ v dutej katóde opisanej konštrukcie sa reabsorpcia prakticky neprejavuje. Zväčšenie váhy vzorky zapríčňuje vzrast reabsorpcie (krivka „b“). Tento fakt tiež



Obr. 8. Závislosť reabsorpcie analytickkej čiar v dutej katóde chladenej vodou od intenzity výbojového prúdu. Na osi ordinát je nanesená veľičina $\alpha = (I_{206+207a}) : (I_{206+207b})$. Krivka „a“ bola získaná pri váhe olova 5 mg, krivka „b“ — pri váhe 50 mg. (Krivky odpovedajú dvom rôznym vzorkám.)

a pri teplote chladiacej vody asi 20 °C optimálna intenzita výbojového prúdu bude asi 100 mA.

V prípade dutej katódy chladenej kvapalným vzduchom podobný výskum priviedol k záveru, že optimálna intenzita výbojového prúdu bude 50 mA



Obr. 9. Závislosť reabsorpcie čiar Pbl 4058 Å v dutej katóde chladenej kvapalným vzduchom od intenzity výbojového prúdu. Na osi ordinát je nanesená veľičina $\alpha' = (I_{206+207b}) : (I_{208+207a})$. Váha olova sa rovnala 5 mg.

(obr. 9). Rôzne hodnoty optimálnej intenzity prúdu pravdepodobne súvisia s odlišnými rozmermi výbojových trubic, so zmenou charakteru výboja a možno aj so zmenou hustoty atómov olova pri rôznych teplotách katódy.

V. Pozadie

Intenzita spektra v intervaloch medzi zložkami h. j. §. nebude nulová ani v ideálnom prípade dokonalého rozlíšenia. Zvyšková intenzita alebo pozadie,

ktoré sa pri meraní intenzít pripravava k intenzitám čiar, vzniká v dôsledku niekoľkých príčin.

1. Zdroj spektra vyžaruje spolu s čiarovým spektrom aj spektrom spojité, z ktorého monochromátor vydeľuje úsek o spektrálnej šírke väčšej, ako je spektrálna oblasť etalónu, a preto zložka pozadia, pochádzajúca zo spojitého spektra zdroja, je prakticky konštantná pre všetky zložky hyperjemnej štruktúry. Pokusne bolo zistené, že relatívny jas tejto časti spojitého spektra sa zväčšuje so zmenšením množstva analyzovanej vzorky. Najvýhodnejšie bolo vykonávať analýzu pri váhach 2—5 mg PbJ₂, avšak táto hodnota nepredstavuje nižnú hranicu váhy vzorky, s ktorou ešte možno robiť analýzu.

2. Ďalším zdrojom pozadia je svetlo rozptylené v monochromátore. Vhodné rozloženie elón umožnilo zmenšiť túto časť pozadia na nepatrnú veľkosť. Kvôli dôslednému potlačeniu rozptyleného svetla je však žiaduce použiť dvojité monochromátory, ak, pravda, toto opatrenie nesúvisí s podstatným zmenšením svetelnosti aparatury.

3. Napokon zdrojom pozadia je Fabry—Peretov etalón. Táto časť pozadia vzniká v dôsledku rozptylu svetla vnútri samotného etalónu a v tlakovej komore, ako aj preto, že minimom interferenčného obrazu, ktorý dáva etalón, má nennulovú intenzitu, ktorá sa určuje koeficientom odrazu zrkadiel. Posledná časť pozadia sa líši od ostatných častí tým, že pri rôznych zložkách h. j. š. spôsobuje nerovnaké skreslenie.

Pri dešifrovaní registrogramov nebolo prakticky možné uskutočniť úplné rozdelenie pozadia na jednotlivé zložky. Pozadie sa preto oceňovalo len približne. Predbežný výskum aparatury však umožnil nájsť také pracovné podmienky, pri ktorých pozadie nepresahovalo hodnotu 3—5 % z celkovej intenzity všetkých zložiek h. j. š. čiaru PbI 4058 Å a po predbežnom „kalení“ vzorky bolo počas analýzy konštantné.

VI. Záver

Výskum opísanej aparatury pre izotopickú spektrálnu analýzu olova umožňuje zistiť a prípadne odstrániť príčiny, ktoré spôsobujú skreslenie intenzít zložiek h. j. š. analytickej čiaru. Rekaribučné získané výsledky, môžeme ukázať podmienky, pri ktorých tieto príčiny budú alebo odstránené, alebo ich vplyv bude zanedbateľne malý.

1. Aby sme sa vyhnili deformácii obrusu analytickej čiaru, ktorú spôsobuje nelineárna zmena tlaku medzi pláškami interferometra, musíme registrovať len prvých 5—6 interferenčných rádov, začínajúc z okamžiku vprustenia vzduchu do tlakovej komory.

2. Štúdiom časových zmien jasů výboja a jeho závislosti od množstva analyzovanej vzorky a výskum pozadia ukázalo, že najvýhodnejšia váha

jodidu olovnatého pre analýzu je 2—5 mg. Pred analýzou treba vzorku podrobiť „kaleniu“ po dobu 10—20 minút.

3. Výskum závislosti intenzity analytickej čiaru od tlaku argónu vo výbojovej trubici umožnil určiť optimálny tlak, ktorý sa rovnal 0,3 mm Hg.

4. Pri výskume závislosti reabsorpcie od váhy vzorky a od výbojového prúdu sa zistilo, že v prípade použitia duätej katódy chladenej vodou pre odstránenie reabsorpcie pri váhe PbJ₂ asi 5 mg sa analýza musí robiť pri intenzitách výbojového prúdu asi 100 mA. Pri práci s dutou katódou chladenou kvapalným vzduchom, pri takom istom množstve vzorky, výbojový prúd nesmie presahovať 50 mA.

LITERATURA

- [1] Broida H. P., Meyer I. W.: J. Opt. Soc. Amer. 42 (1952), 37.
- [2] Broida H. P., Morovitz H. J., Selgin M.: J. Res. Nat. Bur. Stand. 52 (1954), 293.
- [3] Вейнберг Г. В., Зайдель А. Н., Петров А. А.: Оптика и спектр. 1 (1956), 972.
- [4] Зайдель А. Н., Петров А. А., Вейнберг Г. В.: Спектрально-изотопный метод определения изотопов в металлах. Издат. Ленинград. Гос. Унив. 1957.
- [5] Stulckenbroeker G. L., Smith D. D., Werner G. K., Mc Nally J. R.: J. Opt. Soc. Amer. 42 (1952), 383.
- [6] Brody J. K., Fred M., Tompkins F. J.: Spectrochim. Acta 6 (1954), 383.
- [7] Werner G. K., Smith D. D., Owenshine S. J., Ruddlelph O. B., Mc Nally J. R.: J. Opt. Soc. Amer. 45 (1955), 202.
- [8] Brody J. K.: J. Opt. Soc. Amer. 42 (1952), 408.
- [9] Стриганова А. Р., Гаврилов Ф. Ф., Ефремов С. П.: Атомная энергия 2 (1957), 337.
- [10] Brody J. K., Fred M., Tompkins F. J.: Spectrochim. Acta 8 (1957), 329.
- [11] Стриганова А. Р.: Ученый физ. наук 58 (1956), 365.
- [12] Schuler H., Jones E. G.: Z. Phys. 75 (1932), 563.
- [13] Rose J. L., Stranathan R. K.: Phys. Rev. 49 (1936), 916.
- [14] Rose J. L., Stranathan R. K.: Phys. Rev. 50 (1936), 729.
- [15] Ошерович А. Л., Жиглинский А. Г.: Вестник Ленингр. Гос. Универс. № 4 (1956), 3.
- [16] Фалитевский Н. И., Чайка М. П.: Вестник Ленингр. Гос. Универс. № 4 (1956), 9.
- [17] Жиглинский А. Г.: Оптика и спектр. 3 (1957), 9.
- [18] Dufour Ch., Jacquinet P.: J. Resch. CNRS 6 (1948), 91.
- [19] Ошерович А. Л., Павлова Е. П., Родионов С. Ф., Финикова Л. М.: ЖЭТФ 19 (1949), 2.
- [20] Жиглинский А. Г., Зайдель А. Н., Чайко Ю.: Оптика и спектр. 4 (1958), 152.
- [21] Бавверхийн Э. Ш., Ошерович А. Л., Родионов С. Ф.: Изв. АН СССР серия геофиз. 3 (1952).
- [22] Корфелман Н.: Z. Phys. 75 (1932), 363.
- [23] Schuler H., Jones E. G.: Naturwiss. 10 (1932), 171, Z. Phys. 76 (1932), 14.
- [24] Rose J. L., Granath L. P.: Phys. Rev. 40 (1932), 760.
- [25] Murakawa K., Suwa S.: J. Phys. Soc. Japan 5 (1950), 382.
- [26] Manning T. E., Anderson C. E.: Phys. Rev. 78 (1950), 417.
- [27] Stuedel A.: Z. Phys. 133 (1952), 438.
- [28] Туркин Ю. И.: Оптика и спектр. 2 (1957), 290.

ИЗОТОПНЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СВИНЦА

ЧАСТЬ I

А. Н. ЗАЙДЕЛЬ, А. Г. ЖИГЛИНСКИЙ, Ю. ЧАЙКО

Выводы

Разработана установка для анализа изотопного состава свинца, выделенного из геологических образцов. Источником света служила разрядная трубка с полым катодом, охлаждаемым водой или жидким воздухом. В качестве прибора высокой разрешающей силы применялся эталон Фабри—Перо с многослойными диэлектрическими покрытиями. Эталон помещался в барокамеру и сканирование линии свинца Рb1 4057,8 Å осуществлялось путем изменения давления между пластинами интерферометра. Сверхтонкая структура аналитической линии регистрировалась фотоумножителем, охлаждаемым жидким воздухом. Реальная разрешающая способность установки около 1 000 000.

Исследование описанной установки позволяет учесть все причины, приводящие к искажению интенсивностей компонент сверхтонкой структуры (с. т. с.) аналитической линии. Резко выражены полученные результаты, можно указать условия, при которых эти причины устранены или их влияние пренебрежимо мало.

1. Для того, чтобы избежать искажения формы контура аналитической линии, вызванного нелинейными изменениями давления между пластинами интерферометра, регистрация с. т. с. следует вести в пределах первых 5—6 интерференционных порядков, начиная с момента выпуска воздуха в барокамеру.

2. Изучение изменения яркости разряда со временем, ее зависимости от навески анализируемой пробы, и также изучение фона показали, что наиболее выгодно проводить анализ при навесках чистого свинца 2—5 миллиграмм. Перед анализом на веску пробы необходимо подвергнуть обжигу в течение 10—20 минут.

3. Исследование зависимости интенсивности аналитической линии от давления аргона в полном катоде позволило определить оптимальное давление, равное 0,3 мм Hg. 4. Изучая самопоглощение при различных навесках анализируемой пробы в зависимости от разрядного тока, мы пришли к выводу, что для устранения самопоглощения при навесках Рb1 ~ 5 мг необходимо работать при разрядных токах около 100 мА в случае полного катода, охлаждаемого проточной водой. При работе с полым катодом, охлаждаемым жидким воздухом разрядные токи не должны превышать 50 мА.

ISOTOPIC SPECTRAL ANALYSIS OF LEAD

PART I

A. N. ZAJDEL, A. G. ZIGLINSKI, J. ČAJKO

Summary

An apparatus was developed for analysing the isotopic composition of lead separated from geological samples. The light source was a water-cooled or liquid-air-cooled hollow cathode discharge tube. The high-resolution apparatus was a Fabry—Perot dielectric multilayer interferometer which was located in a pressure chamber and the scanning of isotope structure of the lead line Рb1 4057,8 Å was realized by varying the pressure between the interferometer plates. The hyperfine structure of the spectral line was recorded by a photo-multiplier cooled by liquid air. The real resolving power of the apparatus was about 1 000 000.

An analysis of the described apparatus enables us to consider all the sources of errors on the intensities of components of hyperfine structure of the spectral line. The data give us the condition at which these sources of errors are either completely removed or their influence is negligibly small.

1. In order to avoid the deformation of the contours of the spectral line resulting from the non-linear changes in the pressure between the interferometer plates, the recording of the hyperfine structure must be limited to the first five or six interference orders, beginning at the moment which the air enters into the pressure chamber.

2. An analysis of the changes of brightness of the light source and its dependence on the quantity of the tested sample and the background intensity showed that the analysis is best carried out with samples of 2—5 mg lead iodide. Before analysing the sample must be annealed 10—20 minutes.

3. A study of the dependence of the intensity of spectral line on the pressure of argon in a hollow cathode discharge tube enabled the determination of the optimum pressure, which was 0,3 mm Hg.

4. By studying the self-absorption for various quantities of the tested sample as a function of the discharge current we came to the conclusion that in order to eliminate the self-absorption for amounts about 5 mg Рb1, it is necessary to work at discharge currents up to 100 mA in the case of a water-cooled hollow cathode discharge tube and up to 50 mA for a liquid-air-cooled hollow cathode discharge tube.