

IZOTOPICKÁ SPEKTRÁLNÁ ANALÝZA OLOVA

ČASŤ II

A. N. ZAJDEJ, A. G. ŽIGLINSKIĽ, J. ČAJKO,¹⁾ Leningrad

Navrhuje sa niekoľko variantov izotopickej spektrálnej analýzy olova: metódy bez použitia štandardov, metódy s použitím štandardov a zmiššané analýzy sa berie vo forme I—4 mg jodidu olovnatého, ktorý sa chemicky vyčisťuje z horniny bez špeciálneho čistenia. Analýza sa robí na základe nasledky analýzy bez použitia štandardov sa odlišujú od výsledkov hmotovej spektrometrie nie viac ako na 5—7 % obsahu toho-ktorého izotopu. Pri použití výbojovej trubice s dutou katódou chladenou kvapalným vzduchom presnosť analýzy sa určuje len presnosťou štandardov. Všetky metódy sú vypracované pre oblasť koncentrácií izotopov olova, ktorá leží v hraniciach 10—100 %.

I. Úvod

V čase, keď sme už dosiahli a odoslali do tlače základné výsledky nášho výskumu [2—4], objavil sa článok amerických spektroskopistov J. K. Brodyho, M. Freda a F. S. Tomkina [5], v ktorom sa opisuje spektrálna metóda izotopickej analýzy olova. Aparatúra, ktorú uvedení autori používali v svojej práci, nelíšila sa v základoch skoro ničím od našej, ale podľa určitých príznakov mala značne menšiu citlivosť. Tak napríklad autori práce [5] pracovali za podmienok, pri ktorých sa prejavovala značná reabsorpcia a nedostatočná rozlišovacia schopnosť. Používali metódu bez štandardov a ne-dešifrovaní registragramov brali do úvahy všetky superpozície. Výsledky sa dodatočne zaťažovali chybou, spojenou s opravou na reabsorpciu, ktorá sa zavádzala, zdá sa, nedostatočne korektné. Autori na základe veľmi malej štatistiky určili parabolickú závislosť reabsorpcie od intenzity čiar a pri

¹⁾ Terajšie pracovisko — Ústav jadrovej fyziky ČSAV v Prahe.

vnúšani opráv túto závislosť museli extrapolovať, hoci zákonitosť takej extrapolácie presvedčivo nedokázali. Tieto okolnosti nás nútila prijať s určitou opatrnosťou výsledky práce [5], hoci ich súhlas s údajmi hmotovej spektrometrie je vo väčšine prípadov vyhovujúci.

Nám sa zdá spoľahlivejšie pracovať v takom režime, v ktorom je reabsorpcia odstránená. V I. časti našej práce, ako aj v článku [6] sme dokázali, že takéto podmienky je možné uskutočniť. V práci [4] a [6] sa poukazovalo aj na to, že pri ľubovoľných podmienkach zabezpečujú metódy analýzy s použitím štandardov väčšiu presnosť. Preto popri rozpracovaní metód bez štandardov sme venovali pozornosť aj metódam izotopickej spektrálnej analýzy so štandardmi. Okrem toho sme vyskúšali niekoľko spôsobov analýzy, v ktorých sa súčasne s využitím štandardov berie do úvahy vzájomná superpozícia zložiek izotopickej štruktúry.

II. Priprava vzorky pre analýzu

Separáciu olova z hornín s malým obsahom olova sme robili metódou G. I. Novikova a N. I. Čajkinovej [7]. 10—15 g rozomletej horniny sa nahrievalo v kremennej trubici v prúde elektrolytického vodíka na 1500 °C po dobu 4—6 hodín. Pri takejto teplote regenerované olovo a s ním celý rad iných kovov, ktoré majú dostatočne veľký tlak nasýtených pár, vyparuje sa a potom kondenzuje na chladičoch častiach trubice. Pri tom sa separuje 60—90 % olova, obsiahnutého v hornine. Táto metóda prakticky vyhladuje možnosť vnesenia olova z reaktívov do skúmaných vzoriek.

Usadená vrstva kovov sa zmyjeva z kremennej trubice kyselinou dusičnou, roztok sa vyparí a suchý ostatok sa znovu rozpúšťa v destilovanej vode. Olovo sa z roztoku vyzráža jodidom draselným. Usušená usadenina, hlavnou zložkou ktorej je jodid olovnatý, zakladá sa do dušej katódy.

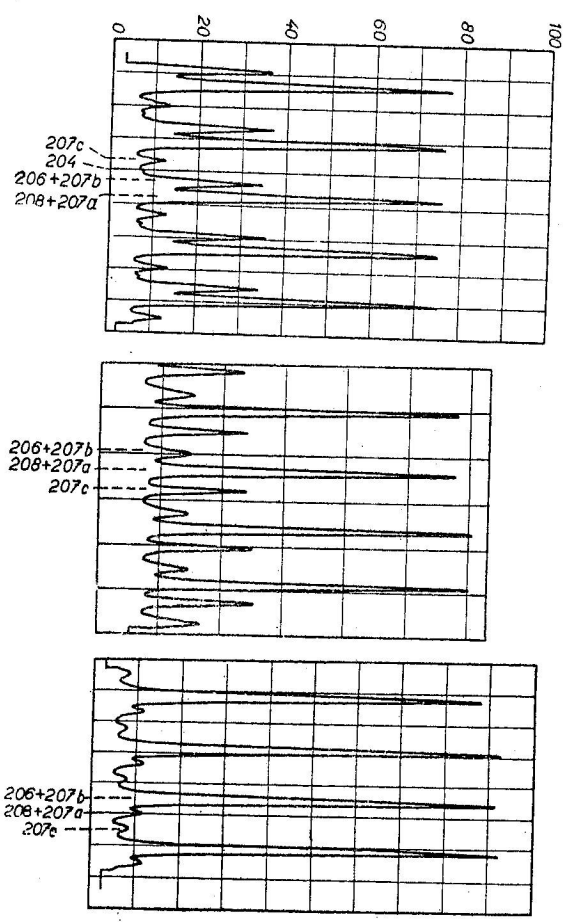
Vzorky, ktoré obsahovali asi 10 % olova, bezprostredne sa upravovali kyselinou dusičnou. Olovo sa z roztoku získavalo usadzovaním vo forme Pb₂. Vzorky s ešte väčším obsahom olova sa občas podarilo preanalýzovať bez predbežného chemického spracovania. Do dušej katódy v tomto prípade sa zakladal rozomletý minerál. Tento spôsob bezprostrednej izotopickej analýzy minerálov sa však ešte nemôže považovať za všeobecný.

III. Analýza

1. Metódy bez použitia štandardov

a) Spôsob úplného dešifrovania registragramov. Počas práce sme vyskúšali rozličné spôsoby výpočtov výsledkov analýzy na základe pozorovanej štruktúry

túry čiary Pbl 4058 Å. Na obr. 1 sú zobrazené registrogramy troch rôznych vzoriek olova, ktoré sme získali pri práci s dutou katódou ochladenou vodou, pri intenzite výbojového prúdu 80 mA. Pri týchto podmienkach sa reabsorpcia neprejavuje. Z obrázku vidno, že rozlíšenie zložiek h. j. š. je neúplné a veľkosť pozadia je porovnateľná s intenzitou jednotlivých zložiek štruktúry. Pri využití metódy bez štandardov je preto potrebné tieto okolnosti uvažovať.



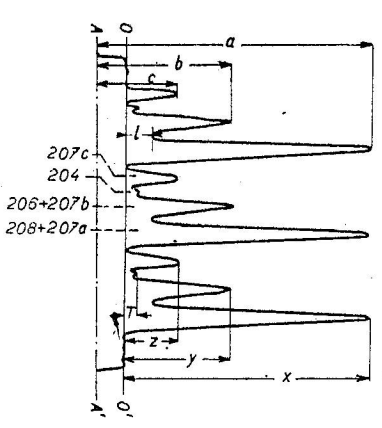
Obr. 1a. Registrogram vzoriek olova s prevažným obsahom izotopu Pb²⁰⁸.
 Obr. 1b. Registrogram vzoriek olova s prevažným obsahom Pb²⁰⁷.
 Obr. 1c. Registrogram vzoriek olova s prevažným obsahom Pb²⁰⁶.

Neúplné rozlíšenie bolo podrobne ocenené spôsobom, ktorý sme nazvali spôsobom úplného dešifrovania registrogramov.

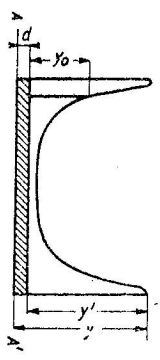
Zavedieme nasledovné označenie:

- a, b, c — lineárne vzdialenosti na registrograme od čiary AA' do maxim zložiek h. j. š. (obr. 2);
- a — vzdialenosť do maxima zložky 208 + 207a,
- b — vzdialenosť do maxima zložky 206 + 207b,
- c — vzdialenosť do maxima zložky 207c.

Čiara AA' prechádza na registrograme cez body, odpovedajúce intenzite pozadia, spôsobeného spojitým spektrom zdroja a rozptyleným svetlom v monochromátore. Poloha tejto čiary sa určovala pomocou zmerania intenzity na určitej vzdialenosti od analytickej čiary. Kvôli tomu sa hranol monochromátora otáčal do takých polôh, aby sa z výstupnej štrbiny monochromátora postupne vyviedli oblasti spektra $\lambda = 4024 \text{ Å}$ a $\lambda = 4107 \text{ Å}$. Stredná aritmetická hodnota intenzít v týchto oblastiach spektra udáva vzdialenosť čiary od osi úsečiek.



Obr. 2. Registrogram hyperjemnej štruktúry čiary Pbl 4058 Å (k výpočtom metód bez štandardov).



Obr. 3. Forma obrýsu čiary Pbl 4058 Å, kresleného Fabry—Perotovým etalónom.

k — pomer hodnoty intenzity pozadia od rozptyleného svetla I (obr. 3) k skutočnej intenzite všetkých zložiek h. j. š. Pod pojmom „skutočná intenzita zložky h. j. š.“ sa rozumie intenzita v maximu danej zložky mínus intenzita pozadia od rozptyleného svetla.

- x', y', z' — lineárne vzdialenosti na registrograme, odpovedajúce skutočným intenzitám zložiek h. j. š.,
- x'' — odpovedá skutočnej intenzite $I_{208+207a}$,
- y'' — odpovedá skutočnej intenzite $I_{206+207b}$,
- z'' — odpovedá skutočnej intenzite I_{207c} ,
- m — časť skutočnej intenzity y' zložky 206 + 207b v mieste, kde sa nachádza maximum zložky 208 + 207a,
- n — časť skutočnej intenzity z' zložky 207c v mieste maxima zložky 208 + 207a,
- p, r — časti skutočných intenzít x' a z' (resp.) zložiek 208 + 207a a 207c v mieste, kde sa nachádza maximum zložky 206 + 207b,
- s, t — časti skutočných intenzít x' a y' (resp.) zložiek 208 + 207a a 206 + 207b v mieste, kde sa nachádza maximum zložky 207c.

Je jasné, že

$$m = p, \quad n = s, \quad r = t. \quad (1)$$

Koeficienty m, n a r dostávame pomocou premerania obrýsu čiary, pri zostrojení ktorého sa berie do úvahy rozptylené svetlo v komore etalónu.

Vtedy môžeme napísať:

$$a = x' + my' + nz' + k(x' + y' + z'), \quad (2)$$

$$b = y' + mx' + rz' + k(x' + y' + z'), \quad (3)$$

$$c = z' + nx' + ry' + k(x' + y' + z'). \quad (4)$$

V ďalších úvahách sa kvôli úspore miesta ohraničíme len zložkou 208 + 207a. Prvý člen pravej strany rovnice (2) predstavuje skutočnú intenzitu zložky 208 + 207a, druhý a tretí člen odpovedajú intenzitám, ktoré vnášajú kom- člen reprezentuje intenzitu rozptyleného svetla.

Rovnice (2), (3) a (4) sú nevhodné pre výpočet intenzít zložiek h. j. š., lebo koeficient k , ktorý v nich figuruje, nedá sa pokusne určiť. Prejíšeme rovnicu (2) vo forme

$$a = (1 + k)x' + (m + k)y' + (n + k)z'. \quad (5)$$

Vychádzajúc z definície koeficientov k a m , na základe obr. 3 možno napísať:

$$k = \frac{d}{y'}, \quad m = \frac{y_0}{y'}, \quad k + m = \frac{d + y_0}{y'}. \quad (6)$$

Namiesto experimentálne nedefinovateľného koeficienta ($k + m$) zavedieme koeficient β :

$$\beta = \frac{d + y_0}{y}. \quad (7)$$

Z obrázku 3 vyplýva, že $y = y' + d = y' + ky' = (1 + k)y'$. Vtedy zo vzorca (7) dostaneme

$$\beta = \frac{d + y_0}{(1 + k)y'}. \quad (8)$$

Porovnávajúc (6) a (8), vidíme, že

$$k + m = (1 + k)\beta. \quad (9)$$

Podobný výraz môžeme odvodiť aj pre koeficient ($k + n$):

$$k + n = (1 + k)\gamma, \quad (10)$$

$$\gamma = \frac{d + z_0}{(1 + k)z'}.$$

Po dosadení výrazov (9) a (10) do rovnice (5) dostaneme:

$$a = (1 + k)x' + \beta(1 + k)y' + \gamma(1 + k)z'. \quad (11)$$

Zavedieme nový spôsob merania skutočných intenzít:

$$x' = \frac{x}{1 + k}, \quad y' = \frac{y}{1 + k}, \quad z' = \frac{z}{1 + k}. \quad (12)$$

Zákonnosť tejto transformácie sa potvrdzuje záverom, ktorý sme urobili na základe obr. 3: $y = (1 + k)y'$.

Dosadíme do rovnice (11) veľičiny x , y a z zo vzťahov (12). Dostaneme

$$a = x + \beta y + \gamma z. \quad (13a)$$

Ak vykonáme podobné operácie aj s rovnicami (3) a (4), dostaneme sústavu rovníc (13):

$$\begin{aligned} a &= x + \beta y + \gamma z, \\ b &= y + \beta x + \delta z, \\ c &= z + \gamma x + \delta y, \end{aligned} \quad (13)$$

v ktorej sa koeficienty β , γ , δ určujú pomocou obrysu čiary Pbl 4058 Å, kresleného Fabry-Perotovým interferometrom pri vzdialenosti platní 15 mm. Ich hodnoty sú zaradené v tab. I v I. časti tejto práce (pozri [1], str. 39).

Uvažujme napr. koeficient β . On predstavuje časť intenzity, ktorú vnáša zložka 206 + 207b do maxima zložky 208 + 207a. Jeho hodnotu nachádzame v prvom riadku tabulky: $\beta = 0,044$ (priom predpokladáme, že maximálna zložka 206 + 207b a 207a splyvajú s maximami zložiek 206 a 208).

Podobne dostávame koeficienty γ a δ : $\gamma = 0,031$, $\delta = 0,026$.

Po dosadení nájdených hodnôt β , γ a δ do rovnice (13) a po vyriešení sústavy rovníc vzhľadom na x , y a z dostávame novú sústavu

$$\begin{aligned} x &= 1,0025a - 0,0433b - 0,0300c, \\ y &= 1,0022b - 0,0433a - 0,0247c, \\ z &= 1,0013c - 0,0300a - 0,0247b, \end{aligned} \quad (14)$$

pomocou ktorej sa definitívne určujú veľičiny x , y a z . Veľičiny a , b , c sa merajú na registrograme. O ich meraní poznamenáme nasledovné:

1. Maximum zložky 208 nie je totožné s maximum 208 + 207a. Veľičina a sa preto musí merať ako poradnica registrogramu v mieste, kde sa nachádza zložka 208. Poloha poslednej sa môže určiť vzhľadom na niektorú inú zložku, ktorá nemá posunutú maximum, pri predpoklade, že poznáme vzdialenosť medzi touto zložkou a zložkou 208. O tom, či je maximum danej zložky skutočne neposunuté, môžeme sa presvedčiť pomocou grafického rozloženia jej obrysu. V našom prípade tejto podmienke najlepšie vyhovuje zložka 207c. Tieto úvahy sa tiež vzťahujú k meraniu komponentu 206.

2. Ak sa spektrom zapisuje pri neustálenom režime výboja v svetelnom zdroji, spravidla sa od rádu k rádu interferenčného obrazu pozoruje zmenšovanie intenzity zložiek h. j. š. Vtedy veľičiny a , b a c , ktoré patria k tomu istému rádu, musia sa merať v jednom mieste registrogramu. Ich poradnice sa určia pomocou spojivých hladkých kriviek, spájajúcich maximá zložiek h. j. š. (obr. 4).

Po určení veľičín x , y a z , ktoré odpovedajú intenzitám rozlíšených kom-

plexov zložiek 208 + 207a, 206 + 207b a 207c, musíme vypočítat intenzity jednotlivých zložiek: 208, 207 a 206. Pri výpočtoch použijeme známy pomer intenzít [8]:

$$I_{207a} : I_{207b} : I_{207c} = 9 : 1 : 5. \quad (15)$$

Vtedy intenzita I_{207} v ľubovoľných jednotkách bude

$$I_{207} = I_{207a} + I_{207b} + I_{207c} = 15. \quad (16)$$

Na registrograme meriame intenzitu zložky 207c. Zo vzťahov (15) a (16) dostávame

$$I_{207} = \frac{2}{5} 15 = 3z. \quad (17)$$

Aby sme vypočítali intenzitu I_{206} , musíme z veľčiny y odpočítať časť intenzity, ktorú vnáša do maxima I_{206} zložka 207b. V tab. 1 (l. časť) nachádzame pre túto časť hodnotu 32,6% I_{207b} . Pretože

$$I_{207b} = \frac{I_{207}}{15} = \frac{3z}{15} = \frac{z}{5},$$

$$I_{206} = y - 0,326 \frac{z}{5} \approx y - 0,065z. \quad (18)$$

Podobne určíme, že zložka 207a, ktorá sa na základe (15) a (16) rovná $9/5z$, vnáša 81% svojej maximálnej intenzity do maxima intenzity zložky 208 + 207a. Vtedy

$$I_{208} = x - 0,81 \frac{9}{5} z = x - 1,46z. \quad (19)$$

Dostali sme sústavu rovníc, z ktorej definitívne určíme skutočné intenzity zložiek 208, 207 a 206:

$$\begin{aligned} I_{207} &= 3z, \\ I_{206} &= y - 0,065z, \\ I_{208} &= x - 1,46z. \end{aligned} \quad (20)$$

Koncentrácie izotopov vypočítame zo vzorcov:

$$\begin{aligned} C_{208} &= \frac{100I_{208}}{I_{206} + I_{207} + I_{208}}, \\ C_{207} &= \frac{100I_{207}}{I_{206} + I_{207} + I_{208}}, \\ C_{206} &= \frac{100I_{206}}{I_{206} + I_{207} + I_{208}}. \end{aligned} \quad (21)$$

Opísaná metóda dešifrovania sa zvlášť osvedčuje v prípade nedostatočného rozlíšenia zložiek h. j. š., lebo umožňuje oceniť superpozíciu zložiek h. j. š. úplnejšie ako ktorákolvek z metód, o ktorých sa bude hovoriť ďalej.

Pomocou metódy úplného dešifrovania sme preanalýzovali sériu vzoriek. Výsledky analýzy sú umiestené v 4. stĺpci tab. 1. Každý konečný výsledok bol vypočítaný ako stredná hodnota výsledkov merania asi v tridsiatich rádoch interferenčného obrazu. Popri výsledkoch rôznych metód spektrálnej analýzy sú v tabuľke kvôli porovnaniu umiestené výsledky hmotovej spektrometrie (3. stĺpec). Pre každý izotop je ukázaná relatívna hodnota r odchýlky údajov spektrálnej analýzy od údajov hmotovej spektrometrie:

$$r = \frac{C_{\text{hm.sp.}} - C_{\text{spektr.an.}}}{C_{\text{hm.sp.}}}$$

Veľčina r charakterizuje chybu, ktorej sa dopúšťame pri spektrálnych metódach, pretože údaje hmotovej spektrometrie sú zatiaľčené chybou menšou ako r . (Výnimku tvorí metóda operného štandardu.)

Na základe získaných výsledkov možno urobiť záver, že maximálna chyba navrhnutých metód bez štandardov dosahuje 5—7% obsahu toho-ktorého izotopu vo vzorke.

b) *Metóda zjednodušeného dešifrovania.* Registrogramy s dobrým rozlíšením sa môžu dešifrovať jednoduchšou a rýchlejšou metódou. Pri tejto metóde sa vychádza z predpokladu, že zložka 207c je úplne rozlíšená. Meraním intenzít zložiek h. j. š. sú lineárne vzdialenosti X , Y a Z od čiar OO' do maxím od-povedajúcich zložiek (obr. 2). Časť intenzity, ktorá odpovedá minimám interferenčných kruhov, a pozadie od svetla rozptyleného v komore etalónu, neberie sa do úvahy. Intenzita každej zložky, ktorá sa počíta od čiar OO' , môže sa vyjadriť výrazom:

$$I = I_{\text{max}} - k_0 I_{\text{max}} - p_0 I_{\text{max}} = (1 - k_0 - p_0) I_{\text{max}}, \quad (22)$$

kde k_0 je pomer intenzity rozptyleného svetla k intenzite maxima (I_{max}) skúmanej zložky a p_0 je pomer intenzity v minimálnom obrýsu analytúckej čiar $Pb_{206}I$ 4058 Å k jej intenzite v maxime.

Z (22) vyplýva, že intenzity, merané od čiar OO' , líšia sa od skutočných intenzít zložiek h. j. š. koeficientom $(1 - k_0 - p_0)$.

Aby sme určili skutočné intenzity zložiek h. j. š., približne oceníme ich vzájomnú superpozíciu. O zložke 207c sme predpokladali, že je úplne rozlíšená, a preto pokladáme, že sa neprekrýva so susednými komponentmi. Jej intenzitu vyjadrujeme vzťahom, ktorý má taký istý tvar ako predtým:

$$I_{207} = 3Z. \quad (23)$$

Intenzita zložky 206 bude

$$I_{206} = Y - \alpha_1 X - \alpha_2 \frac{Z}{5}, \quad (24)$$

Kde α_1 a α_2 sú časti intenzít, ktoré sa vnašajú do maxima zložky 206 zložkami 208 a 207b (z pravidiel skladania intenzít vyplýva, že $I_{207b} = Z/5$). Intenzitu zložky 208 môžeme vyjadriť podobným výrazom:

$$I_{208} = \bar{X} - \alpha_1 1,8Z - \alpha_2 Y. \quad (25)$$

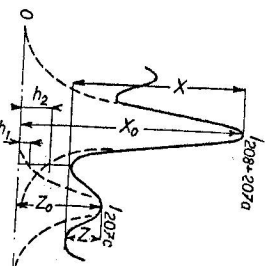
Koeficient α_3 je zlomok maximálnej intenzity zložky 207a, ktorá sa vnaša do maxima zložky 208 (z pravidiel skladania intenzít dostávame $I_{207a} = 1,8Z$), zložka 208.

Koeficienty α_1 , α_2 a α_3 sa určujú na základe známych vzdialeností medzi jednotlivými zložkami h. j. š. z obrysu analytúkej čiary, ktorý dáva Fabry-Perotov etalon pri vzdialenosti platní 15 mm. Ich hodnoty môžeme vypočítat z údajov tab. I v I. časti tejto práce (pozri [1], str. 39), ak vezmeme do úvahy, že minimum interferenčného obrazu má intenzitu rovnú 2,6 % maximálnej intenzity.

Po dosadení číselných hodnôt α_1 , α_2 a α_3 do rovníc (23), (24) a (25) dostaneme konečnú sústavu rovníc pre určenie intenzít zložiek 206, 207 a 208:

$$\begin{aligned} I_{207} &= 3Z, \\ I_{206} &= Y - 0,018X - 0,060Z, \\ I_{208} &= 0,97X - 1,41Z - 0,018Y. \end{aligned} \quad (26)$$

Obr. 5. K odvodu zjednodušenej metódy dešifrovania registrigramov.



Zložka 207c, o ktorej sme pri odvodení sústavy rovníc (26) predpokladali, že je úplne rozlíšená, je v skutočnosti rozlíšená neúplne a stupeň jej rozlíšenia závisí od veľkosti susedných komponentov h. j. š. Čiara *OO'* nemusí byť preto totožná s čiarou prechádzajúcou cez minimum interferenčného obrazu a hodnoty nameraných veľčín *X*, *Y* a *Z* musia byť opravené o veľkinnu *D*, ktorá sa rovná vzdialenosti medzi minimom pozorovaným pri neúplnom rozlíšení zložiek 207c a 208 + 207a a minimom medzi nimi v prípade úplného rozlíšenia. Hodnota *D* sa určuje pomocou vzťahu

$$D \approx \beta_1 Z_0 + \beta_2 X_0 \approx \beta_1 Z + \beta_2 X. \quad (27)$$

Koeficienty β_1 a β_2 sa môžu vyjadriť nasledovne (obr. 5):

$$\beta_1 = \frac{h_1}{Z_0}, \quad \beta_2 = \frac{h_2}{X_0}.$$

Tieto koeficienty sa určujú z obrysu čiary Pbl 4058 Å, kresleného Fabry-Perotovým interferometrom.

Presné ocenenie superpozície susedných zložiek h. j. š. na zložku 207c je

Tabuľka I

Vzorka č.	Izotop	VÝSLEDKY ANALÝZY (KONCENTRÁCIA [%])														
		3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15		
1	208 206	52,5 24,7	53,2 25,0	1,3 1,2												
2	208 206	28,2 16,5 54,6			30,4 17,5 52,0	7,8 6,1 4,8										
3	208 206	18,1 14,2 67,2	19,8 13,2 88,0	3,9 1,2 1,2	17,6 14,3 68,1	2,8 1,7 1,3										
7	208 206	51,7 25,0	53,2 25,8	2,9 3,2	52,0 25,8	0,6 3,2	52,0 25,4	0,6 1,6	52,6 25,3	1,7 1,2	53,4 24,5	3,3 2,0	51,9 25,0	0,2 0,0		
10	208 206	30,8 17,1 51,3	32,8 15,9 51,3	6,5 7,0 0,0	30,8 16,6 52,6	0,0 2,9 2,5	32,0 17,6 49,5	3,9 3,9 3,5								
11	208 206	42,3 19,7 36,9			41,5 21,0 37,5	1,9 6,6 1,6										
25	208 206	52,6 23,4 22,6			52,2 23,2 25,6	0,8 3,4 4,4										
37	208 206	61,9 21,5 25,2	52,4 21,3 26,3	1,0 0,9 4,4												
48	208 206	59,6 21,3 24,6			52,3 22,0 25,7	0,6 3,3 4,5										
60	208 206	3,8 11,3 84,9	3,9 10,6 85,8	6,2 1,1	3,4 11,5 85,5	1,8 0,7										
63	208 206	52,0 21,4 25,2			52,6 21,9 25,8	1,2 0,9 2,4										
67	208 206	0,2 9,8 90,0	0,4 9,7 89,3	1,2 0,1												
68	208 206	0,9 10,3 88,8	0,2 10,2 89,6	1,0 0,9	0,2 10,6 89,2	2,9 0,5	2,2 10,3 87,5	0,0 1,3	0,8 10,4 88,8	1,0 0,0	0,6 10,5 88,9	1,9 0,1				
147	208 206	35,3 67,6 7,2			32,7 61,5 6,8	7,4 7,0	34,8 64,4 8,9	1,4 1,9								

ťažké. Vo všetkých vzorkách (s výnimkou jednej), ktoré sme preanalýzovali, intenzita zložky 207c bola 10–30 ráz menšia ako intenzita susedných zložiek. Malá chyba v ocenení superpozície týchto zložiek na zložku 207c spôsobovala použitie metódy podrobného dešifrovania registrigramov.

Metóda zjednodušeného dešifrovania registrigramov si nevyžaduje meranie alebo oceňovanie pozadia. Táto okolnosť je zvlášť dôležitá pri analýzach malých množstiev vzorky alebo v prípade nedostatočne očistených vzoriek olova, keď pozadie má hodnotu porovnateľnú s intenzitami jednotlivých zložiek h. j. š. V tomto prípade použite metódy úplného dešifrovania nezvyšujú presnosť analýzy.

Pri použití Fabry–Perotovo interferometra s dostatočnou rozlišovacou schopnosťou zjednodušená metóda dešifrovania môže poskytnúť výsledky čo do presnosti nie omnoho horšie ako metóda úplného dešifrovania. Toto vyplýva z porovnania údajov v 4. a v 6. stĺpci tab. 1. Ako vidno, chyba analýzy pomocou metódy zjednodušeného dešifrovania neprevyšuje 6–8 % obsahu toho-ktorého izotopu vo vzorke.

Pri ochladení dutej katódy na teplotu kvapalného vzduchu v dôsledku zúženia šírky doplerovho obrusu čiary sa zlepšuje rozlíšenie zložiek h. j. š. Tento fakt umožňuje zaviesť ďalšie zjednodušenie do spracovania registrovaných údajov superpozície zložiek h. j. š. Jedinú výnimku tvoria zložky 208 a 207a, ktoré sú vzdialené od seba na 3,2 % spektrálnej oblasti etalónu. Veľkosť superpozície týchto zložiek sa určuje pomocou obrusu čiary Pb²⁰⁶I medzi platňami rovni 15 mm. (Pri pozorovaní obrusu sa používala tiež dutá katóda ochladzovaná tekutým vzduchom.) Týmto spôsobom sme určili, že zložka 207a vnáša do maxima I₂₀₈ 0,735 svojej maximálnej intenzity. Za mieru intenzit zložiek h. j. š. budeme pokladať lineárne vzdialenosti X, Y, Z a T od minima interferenčného obrazu do maxima odpovedajúcej zložky. Veľčina T odpovedá zložke 204 (pozri obr. 2).

Intenzitu I₂₀₈ môžeme vyjadriť nasledovným vzťahom:

$$I_{208} = X - 0,735I_{207a} \quad (29)$$

Použijeme známy vzťah: $I_{207a} = 9/5I_{207c}$. Pre výpočet intenzit zložiek h. j. š. dostaneme nasledovné rovnice:

$$\begin{aligned} I_{208} &= X - 0,735 \frac{9}{5} Z = X - 1,322Z, \\ I_{207} &= 3Z, \\ I_{206} &= Y - 0,048Z, \quad (30) \\ I_{204} &= T. \end{aligned}$$

*) Pri analýze prírodných vzoriek je tento člen zanedbateľne malý.

Z tabuľky 1 (stĺpec 3 a 8) vyplýva, že táto metóda výpočtu koncentrácií izotopov dáva výsledky, ktoré sa odchyľujú od údajov hmotovej spektrometrie nie viac ako na 4 % obsahu daného izotopu vo vzorke (v oblasti koncentrácie 10–100 %).

Pri ochladení dutej katódy kvapalným vzduchom sa zlepšuje rozlíšenie h. j. š. a vzrastá citlivosť analýzy. Vzniká možnosť analyzovať izotop Pb²⁰⁴, obsah ktorého v prírodných vzorkách býva asi 1 %. Je samozrejmé, že presnosť analýzy v tomto prípade bude menšia. V tabuľke 2 sú uvedené výsledky analýzy troch vzoriek na obsah Pb²⁰⁴, získané spektrálnou metódou a hmotovou spektrometriou.

Tabuľka 2

Vzorka č.	Výsledky analýzy [%]	
	Spektrálna metóda	Hmotová spektrometria
7	1,4	1,40
11	1,0	1,10
10	0,9	0,73

Analýza sa robila na základe merania intenzity zložky 204. Pritom sa brala do úvahy superpozícia susedných zložiek. V prípade, keď zložka 206 je veľmi intenzívna, zanedbanie superpozície môže zapríčiniť značnú chybu, lebo I₂₀₆ vnáša do maxima I₂₀₄ 2,19 % svojej maximálnej intenzity. Aby sa táto chyba zmenšila, zložka 204 sa nemerala od minima interferenčného obrazu, ale od minima medzi zložkami 207c a 204. Týmto sa fakticky už vylučovala časť intenzity zložky 206, ktorá sa nakladá na zložku 204 (lebo maximum I₂₀₆ je vzdialený od minima medzi I₂₀₄ a I_{207c} približne len na 4 % interferenčného rádu).

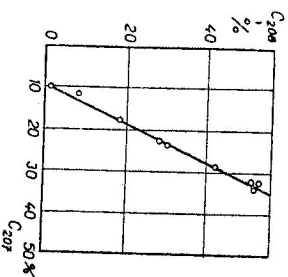
Zhoršenie výsledkov analýzy pri zmenšení koncentrácie Pb²⁰⁴ sa vysvetľuje okolnosťou, že vo vzorkách, ktoré sme analyzovali, so zmenšením koncentrácie izotopu Pb²⁰⁴ súčasne vzrastala koncentrácia Pb²⁰⁶, v dôsledku čoho vzrastala aj časť intenzity I₂₀₆, ktorá sa nakladá na maximum I₂₀₄. Tento fakt spôsobil napr. značné zvýšenie výsledku analýzy Pb²⁰⁴ v tretej vzorke.

2. Metódy analýzy s použitím štandardov

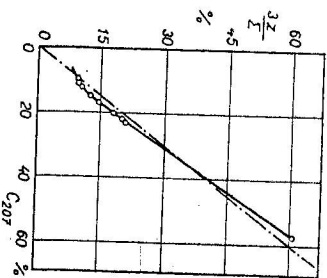
Hoci pri nízkej teplote dutej katódy presnosť analýz spravidla býva vyššia, hovújúca aj bez použitia štandardov, venovali sme tiež pozornosť metódam analýzy, ktoré sa zakladajú na použití štandardov.

a) *Kalibrácia aparátúry.* Na kalibráciu aparátúry sme použili 11 štandardov. Koncentrácie izotopov v siedmich štandardoch (č. 1, 7, 37, 60, 67, 68, 147) boli známe s presnosťou 1 % v relatívnych jednotkách (podľa údajov hmotovej spektrometrie). Ostatné štyri štandardy (č. 2, 3, 10, 11) boli pripravené váhovo vým spôsobom z uvedených siedmich štandardov. V dôsledku chyby váženého chýba v koncentraciách v posledných štandardoch sa zväčšuje na 2 %.

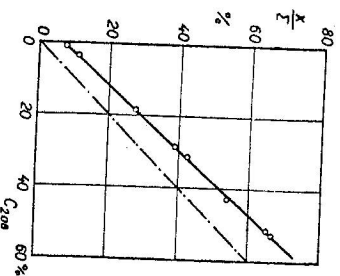
Kalibrčné grafy aparátúry sa zostrojovali nasledovne: na osu úsečiek sa nanášala koncentrácia izotopu C a na osu poradnic intenzita odpovedajúcej zložky (X , Y alebo $3Z$), vzťahovaná k súčtu intenzít všetkých zložiek (2). Vzorky olova sa volili tak, aby sa koncentrácia izotopu Pb^{208} lineárne menila so zmenou koncentrácie izotopu Pb^{207} (obr. 6).



Obr. 6. Súvis medzi koncentraciou izotopov Pb^{208} a Pb^{207} v používateľných štandardoch.



Obr. 7a. Kalibrčný graf aparátúry pri ochladzovaní dutej katódy vodou.



Obr. 7b. Kalibrčný graf aparátúry pri ochladzovaní dutej katódy vodou.

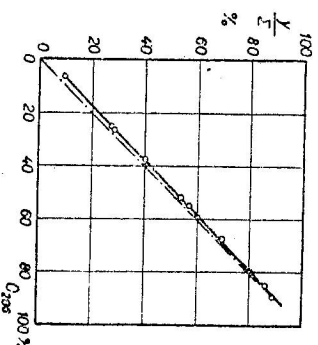
V prípade, keď je reabsorpcia v dutej katóde odstránená a rozlíšenie zložiek h. j. š. je úplné, kalibrčné grafy aparátúry musia byť priamkami, prechádzajúcimi cez začiatok súradnicovej sústavy pod uhlom 45° k osi úsečiek. Na obr. 7 vidno, že v prípade ochladenia dutej katódy do izbovej teploty sa kalibrčné grafy značne odchyľujú od takýchto priamok. Tento fakt možno vysvetliť superpozíciou zložiek h. j. š. Pri ochladzovaní dutej katódy tekutým vzduchom kalibrčné grafy (obr. 8) sa tiež odchyľujú od týchto priamok. Z toho vyplýva, že pre vytvorenie presnejšej metódy bezprostrednej kalibrácie aparátúry je nevyhnutné zostaviť nomogramy pre oboje vplyvy „treťích zložiek“. Výnimku tvorí analýza izotopu Pb^{208} .

Pretože pre zostavenie nomogramov je potrebný veľký počet spoľahlivých štandardov, rozpracovali sme iné metódy, ktoré nevyžadujú mnoho štandardov.

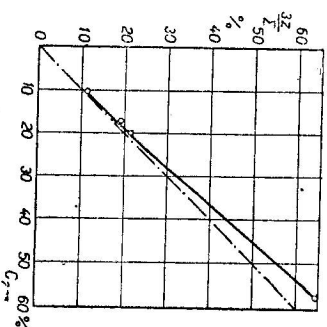
b) *Metóda konštantnej výpočtovej sústavy.* Sústavu rovníc, ktorú sme po-

užívali pri dešifrovaní registrogramov zjednodušenou metódou bez štandardov, napíšeme vo forme:

$$\begin{aligned} I_{207} &= 3k_1 Z, \\ I_{208} &= Y - k_2 X - k_3 Z, \\ I_{208} &= k_4 X - k_5 Y - k_6 Z. \end{aligned} \quad (31)$$



Obr. 7c. Kalibrčný graf aparátúry pri ochladzovaní dutej katódy vodou.

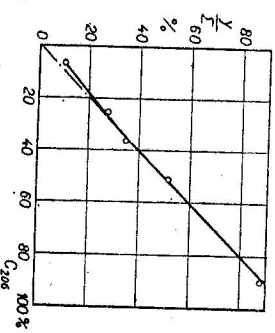


Obr. 8a. Kalibrčný graf aparátúry v prípade chladenia dutej katódy kvapalným vzduchom.

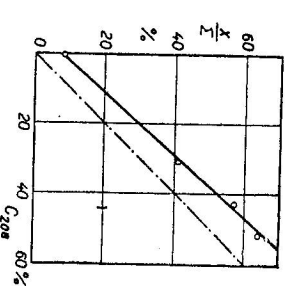
Číselné koeficienty k_i ($i = 1, 2, \dots, 6$) sú charakteristické pre danú úlohu a aparátúru (závisia od vzájomných vzdialeností zložiek h. j. š. a od formy obrusu analytickej čiary).

Rozdelíme druhú a tretiu rovnicu sústavy (31) prvou rovnicou. Dostaneme dve rovnice o šiestich neznámych $k_1, k_2, k_3, \dots, k_6$:

$$\begin{aligned} 3 \frac{I_{208}}{I_{207}} k_1 + \frac{X}{Z} k_2 + k_3 &= \frac{Y}{Z}, \\ 3 \frac{I_{208}}{I_{207}} k_1 + \frac{X}{Z} k_4 + \frac{Y}{Z} k_5 + k_6 &= 0. \end{aligned} \quad (32)$$



Obr. 8b. Kalibrčný graf aparátúry v prípade chladenia dutej katódy kvapalným vzduchom.



Obr. 8c. Kalibrčný graf aparátúry v prípade chladenia dutej katódy kvapalným vzduchom.

Prvé členy oboch rovníc reprezentujú pomery skutočných intenzít. Ak môžeme zanedbať reabsorpciu v duťej katóde, tieto pomery sa budú rovnat pomerom koncentrácií odpovedajúcich izotopov. Veľičiny X/Z a Y/Z sa určujú z registragramu.

Hodnoty koeficientov k_i môžeme určiť pomocou analýzy niekoľkých vzoriek (nie menej ako troch) so známym obsahom izotopov. Na tento účel sme použili vzorky č. 1, 3, 7, 37, 60, 68, koncentrácia izotopov v ktorých nám bola známa z údajov hmotovej spektrometrie. Na základe týchto údajov a výsledkov opracovania registragramov, odpovedajúcich vybraným štandardom, sme zostavili sústavu štrnástich rovníc o šiestich neznámych. Sústava sa riešila metódou najmenších štvorcov a pre koeficienty k_i ($i = 1, 2, \dots, 6$) boli nájdene hodnoty:

$$k_1 = 1,69, \quad k_2 = 1,73, \quad k_3 = -18,62, \\ k_4 = 0,91, \quad k_5 = 0,198, \quad k_6 = -3,95.$$

Po dosadení týchto hodnôt do sústavy (32) dosťávame sústavu rovníc (33), na základe ktorej určíme koncentrácie izotopov v iných vzorkách.

$$I_{207} = 5,06Z, \\ I_{206} = Y + 18,62Z - 1,73X, \\ I_{208} = 0,91X - 3,95Z - 0,20Y. \quad (33)$$

Vzorky, ktoré sa používali na odvodenie sústavy (33), obsahovali izotopy v širokom rozsahu koncentrácií. Preto je možné predpokladať, že sa odvodená sústava (33) môže používať na určenie obsahu izotopov v celom intervale koncentrácií, pre ktorý sa opisované metódy rozpracovávali (10–100 %). Výsledky analýzy niektorých vzoriek, získané pomocou sústavy (33), sú v 10. stĺpci tab. 1. Tabuľka obsahuje aj výsledky výpočtov koncentrácie izotopov vo vzorkách, na základe ktorých sa určovali koeficienty k_i sústavy (33). Pomocou týchto výsledkov možno demonštrovať hodnotu chyby, ktorej sa dopúšťame pri analýze podobných vzoriek pomocou opísanej metódy. Z tab. 1 vyplýva, že maximálna chyba metódy konštantnej výpočtovej sústavy je asi 6 % obsahu toho-ktorého izotopu (v oblasti koncentrácie 10 až 100 %).

3. Zmiešané metódy analýzy

Odhýľka výsledkov spektrálnej analýzy bez použitia štandardov od výsledkov hmotovej spektrometrie je podmienená systematickou chybou, ktorá vzniká hlavne preto, že nepoznáme presne obrys analytúkej čiary a vzdialenosť medzi jednotlivými zložkami jej hyperjemnej štruktúry. Táto chyba sa môže podstatne zmenšiť pomocou použitia malého počtu

štandardov. Metódy, ktoré sa na tomto zakladajú a o ktorých budeme hovoriť ďalej, nazývajú sme zmiešanými, lebo jednak sa v nich používajú štandardy a jednak sa pri výpočtoch koncentrácií izotopov berie do úvahy vzájomné prekrytie zložiek h. j. š.

a) *Metóda troch výpočtových vzorcov.* Sústava rovníc (26), ktorú sme používali v zjednodušenej metóde bez štandardov, bola odvodená za predpokladu, že hyperjemná štruktúra čiary PbI 4058 Å nie je úplne rozlíšená. Pre úplné rozlíšenie sme sa dopúšťali najväčšej chyby pri určovaní koncentrácie izotopu Pb^{207} . Chyba v určení I_{207c} sa odzrkadľuje aj na presnosti určenia koncentrácie izotopu Pb^{206} , lebo vzorec, na základe ktorého sa určuje I_{206} , obsahuje člen 1,41 I_{207c} . Okrem toho číselný koeficient 1,41 sa určuje z obrysu čiary tiež s určitou chybou. Preto je samozrejme, že výsledky analýzy obsahu Pb^{207} a Pb^{206} sú horšie ako výsledky analýzy koncentrácie Pb^{206} . Zdá sa rozumné spraviť pomocou štandardov predovšetkým výsledky analýzy obsahu Pb^{207} a Pb^{208} . Sústavu rovníc (26) prepíšeme vo forme:

$$I_{207} = 3Z', \\ I_{206} = Y' - 0,017X' - 0,057Z', \\ I_{208} = 0,97X' - 1,41Z' - 0,017Y', \quad (34)$$

$$\text{kde} \quad X' = aX, \quad Y' = Y, \quad Z' = bZ. \quad (35)$$

Koeficienty a a b sú opravivými koeficientmi chyby merania intenzít zložiek 207c a 207a, ktorá vzniká v dôsledku neúplného rozlíšenia zložky 207c a v dôsledku nepresného ohodnotenia obrysu čiary.

Dosadíme do rovníc (34) X' , Y' a Z' z (35) a v sústave, ktorú dostaneme, podelíme prvou rovnicou ostatné dve rovnice. Po malom zjednodušení dostaneme sústavu dvoch rovníc o dvoch neznámych a a b :

$$0,00567 \frac{X}{Z} a + \left(0,02167 + \frac{I_{206c}}{I_{207c}} \right) b = 0,333 \frac{Y}{Z}, \\ 0,3167 \frac{X}{Z} a + \left(0,4700 + \frac{I_{208}}{I_{207}} \right) b = 0,00567 \frac{Y}{Z}. \quad (36)$$

Na určenie neznámych stačí zmerať X , Y a Z na registragrame jednej vzorky so známou koncentráciou izotopov (za predpokladu, že pomer intenzít I_{206c}/I_{207c} a I_{208}/I_{207} sa rovná pomeru koncentrácií odpovedajúcich izotopov. (Tento predpoklad je správny, ak neexistuje reabsorpcia).

V našej práci sme použili 3 štandardy: č. 37, 2 a 60. Prvý štandard slúžil pri analýze vzoriek s prevládajúcou koncentráciou izotopu Pb^{208} (obvyčajné olovo). Druhý štandard sme používali pri analýze vzoriek, pri ktorých

$$C_{207} < C_{208} < C_{206}.$$

Pomocou tretieho štandardu sa určovali koeficienty a a b v prípadoch, keď

$$C_{208} < C_{207}.$$

Dostávame tri skupiny hodnôt a a b a tri skupiny rovníc:

1. pre analýzu obvyčajného olova:

$$\begin{aligned} I_{207} &= 3,519Z, \\ I_{206} &= Y - 0,018X - 0,076Z, \\ I_{208} &= 1,036X - 1,654Z - 0,017Y; \end{aligned} \quad (38)$$

2. pre analýzu vzoriek, pri ktorých $C_{207} < C_{208} < C_{206}$:

$$\begin{aligned} I_{207} &= 3,687Z, \\ I_{206} &= Y - 0,0175X - 0,080Z, \\ I_{208} &= X - 1,733Z - 0,017Y; \end{aligned} \quad (39)$$

3. pre analýzu olova, pri ktorom $C_{208} < C_{207}$:

$$\begin{aligned} I_{207} &= 3,315Z, \\ I_{206} &= Y - 0,018X - 0,072Z, \\ I_{208} &= 1,032X - 1,558Z - 0,017Y. \end{aligned} \quad (40)$$

Výsledky analýzy niektorých vzoriek, získané touto metódou, sú v 12. stĺpci tabulky 1.

b) *Metóda operného štandardu.* Pri analýze vzoriek, ktoré majú približne rovnaký obsah izotopov (keď sa koncentrácie tých istých izotopov v rôznych vzorkách nelíšia viac ako na 2 %), je potrebné zvýšiť presnosť analýzy. V tomto prípade chyba, napr. 5 %, je už nedopusť. Ak sa v skupine vzoriek nachádza aspoň jedna so známou koncentráciou izotopov, môžeme ju prijať za operný štandard a pomocou nej zmenšiť chybu analýzy na 1–3 % obsahu každého izotopu.

Zavedieme koeficient:

$$\gamma_i = \frac{C_{i, \text{skutočná}}}{C_{i, \text{zmeraná}}}. \quad (41)$$

C_i je koncentrácia i -tého izotopu, určená pomocou metódy bez štandardov a C_i je skutočná koncentrácia toho istého izotopu.

Je zrejmé, že koncentrácia toho istého izotopu v iných vzorkách sa bude určovať pomocou vzorca

$$C_i = C_i' \gamma_i. \quad (42)$$

Výpočty ukazujú, že pre vzorky, v ktorých sa koncentrácia určitého izotopu líši o 20 % v relatívnych jednotkách, prevodový násobiteľ medzi údajmi hmotovej spektrometrie a spektrálnej analýzy bude konštantný (s presnosťou do 2 %). Z toho vyplýva, že ak sa koncentrácia izotopu v analyzovanej vzorke

líši od koncentrácie toho istého izotopu v štandarde menej ako o 20 %, táto odchýlka nevniesie podstatnú chybu do analýzy.

Ak takýmto spôsobom vypočítame pre jednu zo vzoriek so známou koncentráciou izotopov osobitne pre každý izotop prevodový násobiteľ, môžeme pomocou týchto násobiteľov vypočítať koncentrácie izotopov v ostatných vzorkách skupiny.

Touto metódou bolo preanalyzované 5 vzoriek obvyčajného olova. Pre vzorky č. 1 a 7 operným štandardom slúžila vzorka č. 37. Pri analýze ostatných vzoriek za operný štandard sme zvolili vzorku č. 7. Hodnoty prevodových násobiteľov boli nasledovné:

$$\gamma_{206} = 1,048, \quad \gamma_{207} = 1,090, \quad \gamma_{208} = 0,946.$$

Výsledky analýzy sú umiestnené v 14. stĺpci tab. 1. Koncentráciu izotopu Pb²⁰⁸ sme pri výpočtoch považovali za rovnú 1,4 %. Chyba v určení koncentrácie izotopov okrem jedného prípadu je asi 1 % obsahu toho-ktorého izotopu vo vzorke.

IV. Posúdenie výsledkov

Výskum rôznych metód izotopovej spektrodnej analýzy olova dovoľuje urobiť konkrétne závery o jej možnostiach.

Výsledky výskumu reprodukovateľnosti analýzy zjednodušenou metódou bez štandardov pri ochladení dutej katódy do –180 °C sú uvedené v tab. 3.

Tabuľka 3

Vzorka č.	C_{206} %	$\frac{\Delta C_{206}}{C_{206}}$ %	C_{206} %	$\frac{\Delta C_{206}}{C_{206}}$ %	C_{207} %	$\frac{\Delta C_{207}}{C_{207}}$ %	C_{208} %	$\frac{\Delta C_{208}}{C_{208}}$ %
147	—	—	7,2	4,6	57,5	2,7	35,3	1,7
7	1,37	7,0	25,0	1,8	21,9	3,4	51,7	0,8
12	0,73	9,5	51,3	1,4	17,1	6,0	30,8	2,9
68	—	—	88,8	0,6	10,3	5,8	0,93	24,0

Z tabulky vyplýva, že so zmenšením koncentrácie izotopov sa reprodukovateľnosť analýzy zhoršuje a pri koncentracii asi 10 % dosahuje hodnotu 4–6 % v relatívnych jednotkách. Každá hodnota v tab. 3 bola získaná ako výsledok výpočtu relatívnej chyby koncentrácie približne v 30 rádoch interferenčného obrazu.

V tabuľke 4 sú dané odchýlky výsledkov spektrálnych metód od výsledkov analýzy pomocou hmotovej spektrometrie. Veľčina r_{max} udáva maximálnu hodnotu odchýlky pre všetky premerané vzorky. Pretože výsledky hmotovej

analýzy sú tiež zaťažené chybou asi 1 %, stredná chyba spektrálnej analýzy bude menšia ako r . Metóda operného štandardu, čo do presnosti, je porovnateľná s metódou hmotovej spektrometrie.

Tabuľka 4

Metóda analýzy	Izotop	r_{\max}	
úplného dešifrovania registragramov	206	4,4	
	207	7,0	
	208	6,5	
zjednodušeného dešifrovania registragramov	206	4,8	
	207	6,6	
	208	7,8	
zjednodušeného dešifrovania pri ochladení dušej katódy na -183°C	206	3,4	
	207	3,6	
	208	3,9	
kalibrácia aparatúry	Všetky izotopy	Chyba sa určuje chybou štandardu	
so štandardmi	konštantnej výpočtovej sústavy	206	4,4
		207	6,3
		208	6,1
troch výpočtových vzorcov		206	2,8
		207	3,6
		208	4,8
operného štandardu		206	1,2
		207	2,6
		208	1,0

Porovnanie rôznych metód spektrálneho určovania izotopického zloženia olova z hľadiska presnosti ukazuje, že najväčšiu presnosť analýzy možno dosiahnuť pri použití operného štandardu, ktorý je dostatočne spoľahlivo premeraný inou nezávislou metódou. Chyba analýzy v tomto prípade môže byť znížená na 1 % obsahu daného izotopu. Akiste ešte väčšiu presnosť možno dosiahnuť pri použití operného štandardu súčasne s dušou katódou ochladenou do -180°C . My sme nemali možnosť oceniť presnosť analýzy v tomto prípade, lebo sme nedisponovali vzorkami, ktoré by mali pre podobný výskum dostatočne presne známe izotopické zloženie.

V prípade, keď nie je spoľahlivý operný štandard a presnosť analýzy 2—3 % je dostatočná, najvýhodnejšie je robiť analýzu s použitím dušej katódy chladenej kvapalným vzduchom a výpočty robiť podľa opísanej zjednodušenej

metódy. Voľba tejto metódy analýzy sa určuje charakterom danej úlohy a podmienkami experimentu. Podľa možnosti, zvlášť ak práca s hlbokým ochladením je nežiadúca (spotreba kvapalného vzduchu je 2l/hod.), odporúča sa použiť metódu so štandardmi a robiť výpočty podľa niektorého z opísaných spôsobov. Uspokojivé výsledky možno dosiahnuť aj v prípade, ak nie sú k dispozícii štandardy a tekutý vzduch, ale spracovanie registragramov si bude vyžadovať veľmi starostlivý predbežný výskum parametrov celej aparatúry.

Všetky uvedené výsledky boli získané pri obsahoch izotopov, ktoré neboli menšie ako 10 %. Pri zmenšení koncentrácie presnosť analýzy padá a koncentráciu 1 % možno považovať za medzu citlivosti analýzy pri použití neochladenej dušej katódy. V prípade dušej katódy ochladzovanej kvapalným vzduchom, ako bolo už ukázané, možno robiť analýzy rozličných izotopov bude rôzna aj v prípade, keď ich koncentrácia je rovnaká. Presnosť bude závisieť tiež od obsahu iných izotopov vo vzorke. Táto okolnosť sa vysvetľuje tým, že rôzne zložky h. j. š. sa v dôsledku superpozície rôzne skresľujú. Napr. čiara izotopu Pb^{207} sa určuje podľa jednej zo zložiek h. j. š., intenzita ktorej sa rovná $1/3$ intenzity celej čiary. Najintenzívnejšia zložka čiary Pb^{207} (207a) sa prekrýva s čiarou izotopu Pb^{208} . Vo vzorkách s veľkým obsahom Pb^{207} a malým obsahom Pb^{208} izotop Pb^{208} sa bude preto určovať s menšou presnosťou ako v vzorkách, ktoré majú malý obsah Pb^{207} . Na druhej strane, malé koncentrácie Pb^{207} sa budú analyzovať vždy nepresnejšie ako také isté obsahy Pb^{208} . Pri používaní hoci ktorej metódy bez štandardov kvôli istote je nevyhnutné periodicky kontrolovať aparatúru pomocou spoľahlivo zmeraných vzoriek. Jednou z hlavných charakteristík aparatúry je jej produktivita. Doba na analýzu závisí od použitej metódy. V prípade analýzy pomocou metódy bez štandardov pri ochladzovaní dušej katódy kvapalným vzduchom sa táto doba skladá z nasledovných častí:

- zámerna vzorky v dušej katóde a vyčerpávanie zdroja (15—20 min.),
- „kalenie“ vzorky (10—15 min.),
- registrácia h. j. š. (20 min.),
- dešifrovanie registragramu (20 min.).

Pred analýzou bez použitia štandardov treba podrobne preskúmať obrys analytkej čiary, kreslený etalonom. Podobne pred analýzou s použitím štandardov je potrebné kalibrovať aparatúru pomocou štandardov. V oboch prípadoch si uvedené operácie vyžadujú 1—2 dni na prípravu aparatúry k práci. Počas práce je potrebné raz za mesiac kontrolovať kvalitu registragramov pomocou kontrolného registragramu. Takáto previerka dáva možnosť vyhnúť sa chybám, spôsobovaným rozjustovaním aparatúry.

- [1] Zaidel A. N., Żigliniski A. G., Čajko J.: Mat. fiz. čas. SAV IX (1959), 29 (1956), 3.
- [2] Ошеронич А. Л., Жиглинский А. Г.: Вестник Ленингр. Гос. Унив. № 4 (1956), 3.
- [3] Раггевельский Н. П., Чайка М. П.: Вестник Ленингр. Гос. Унив. № 4 (1956), 3.
- [4] Жиглинский А. Г.: Оптика и спектр. 3 (1957), 9.
- [5] Brody J. K., Fred M., Tomkins F. J.: Spectrochim. Acta 8 (1957), 329.
- [6] Жиглинский А. Г., Зайдель А. Н., Чайко Ю.: Оптика и спектр. 4 (1958), 152.
- [7] Новиков Г. И., Чайкина Н. И.: Информ. листок ВНИИ (ВСЕРЕН), № 2 (1955).
- [8] Steudel A.: Z. Phys. 133 (1952), 438.

Fyzikálny ústav Leninigradskej štátnej univerzity, Leningrad

ИЗОТОПНЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СВИНЦА ЧАСТЬ II

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

Выводы

В статье описываются различные приемы изотопного спектрального анализа свинца. При разработке этих методов была использована установка, описанная в первой части настоящей работы [1]. Анализ проводился по измерению интенсивностей компонент верхушечной структуры (с. т. с.) линии $Pb\ I\ 4057,8\ \text{Å}$. Мы работали в таких условиях эксперимента, при которых самопоглощение в источнике света практически отсутствовало. Это давало возможность разрабатывать безэталонные методы анализа. Однако, как показала дальнейшая работа, даже в этих условиях эталонные методы обеспечивают большую точность. Поэтому, наряду с безэталонными методами мы уделяли внимание эталонным методам и также методам, в которых одновременно с использованием эталонных препаратов учитывались взаимных наложений компонент с. т. с.

В соответствии с этим разработанные нами методы анализа можно разбить на 3 группы:

1. Безэталонные методы

а) *Плотный метод расщуровки регистрируемых.* Полностью учитывается наложение компонент с. т. с. и фон от рассеянного в камере эталона света. Этот метод особенно выгодно применять в случае плотного разрешения компонент с. т. с.

б) *Упрошенный способ расщуровки.* В случае хорошего разрешения компонент вступают в минимум интерференционных колец и рассеянный в камере эталона свет. При расчете интенсивностей компонент с. т. с. учитываются только их взаимное наложение.

в) *Упрощенный способ расщуровки при ослаблении нового канала жидкой вольфрама.* Вследствие уменьшения ширины концентратора контура линии разрешение настолько улучшается, что анализ можно проводить без учета взаимного перекрытия

компонентов с. т. с. (за исключением компонентов 208 и 207 α , расстояние между которыми составляет 3,2 % от постоянной эталона).

Первыми двумя методами можно проводить анализ, дающий расхождение с масс-спектрометрическими данными не более чем на 5—7%. При охлаждении полного катода до —180 °C эти расхождения могут быть уменьшены до 3—4%.

2. Эталонные методы анализа

а) *Градуировка установка.* Изучение градуировочных графиков показало, что для создания прецизионного метода непосредственной градуировки установка необходимо составлять номограммы для учета влияния „третьих компонентов“.

б) *Способ постоянной расчетной системы.* Интенсивности компонент с. т. с. вычисляются из системы уравнений, коэффициенты которой для данной задачи и установки являются постоянными. Эти коэффициенты находятся заранее путем обработки речистрограмм нескольких образцов с известным содержанием изотопов. Этот способ анализа дает максимальную ошибку около 6 % от содержания изотопа в образце.

3. Смешанные методы

Ошибку безэталонных методов анализа, обусловленную неочным знанием контура аналитической линии, рисунка эталона, и неочным знанием расстояний между отдельными компонентами с. т. с. этой линии, оказывается возможным существенно уменьшить при помощи небольшого числа эталон. На этом положении основаны следующие методы:

а) *Способ трех расчетных форм.* При помощи 1—2 эталонных исправляются результаты определения содержания изотопов $Pb\ 207$ и $Pb\ 208$, полученные безэталонным методом.

б) *Метод одностороннего эталона.* При помощи одного эталона можно существенно повысить точность анализа образцов, содержание изотопов в которых отличается от содержания тех же изотопов в эталоне не больше чем на 20 % в относительных единицах. Из сравнения разработанных различных приемов изотопного спектрального анализа свинца вытекает, что наибольшую точность обеспечивает метод одного опорного эталона. Ошибка анализа в этом случае может быть доведена до 1%.

Все методы анализа разработаны для области концентрации измеряемых изотопов в образцах 10—100 %.

ISOTOPIC SPECTRAL ANALYSIS OF LEAD

PART II

A. N. ZAIDEL, A. G. ŻIGLIŃSKI, J. ČAJKO

Summary

The paper describes different spectral methods for the determination of the isotopic composition of lead. Use was made of the apparatus described in [1]. Analysis was carried out by measuring the intensities of the different components of hyperfine structure (hfs) of the line $Pb\ I\ 4057,8\ \text{Å}$.

Since we worked under conditions for which the self-absorption was practically eliminated, we used the so-called method without standards. The measurements showed,

however, had under these conditions the methods using standards gives greater accuracy. Apart from the method without standards we therefore paid attention to methods with standards and also to methods where the overlapping of the hfs components with into consideration simultaneously with the use of a standard. Our methods of analysis can be thus divided into three groups:

1. Methods without Standards

a) *Complete method of interpreting spectrograms.* In this method attention is paid to the overlapping of the hfs components and the background produced by scattered light in the interferometer chamber. This method is particularly suitable when the components of hfs are badly resolved.

b) *Simplified method of interpretation.* In the case of good resolution of the hfs components the effect of the intensity of the minima of the interference fringes and the background caused by scattered light in the interferometer chamber can be neglected. In calculating the intensities of the hfs components only their mutual overlapping is taken into consideration.

c) *Simplified method of interpretation for liquid-air-cooled hollow cathode discharge tube.* As a result of the decrease in Doppler's broadening the resolution is so much improved that an analysis can be carried out without paying attention to the mutual overlapping of the hfs components (with the exception of the 208 and 207*a* components, the distance between which is 3.2 % of the spectral range of the interferometer).

By the first two methods analysis can be carried out with such a degree of accuracy that the measured values differ from the values obtained by mass spectroscopy by not more than 5—7 %. By cooling the hollow cathode to —180 °C these differences can be decreased to 3—4 %.

2. Methods with Standards

a) *Calibration of apparatus.* A study of the calibration graphs showed that in order to create an exact method of direct calibration of the apparatus, charts must be constructed which would show the effect of the third components.

b) *Method of constant system of calculations.* The intensity of the hfs components is calculated from a system of equations, the coefficients of which are constant for the given problem and apparatus. These coefficients are found from measuring the spectrograms of a number of samples with known content of isotopes. This method of analysis gives a maximum error of about 6 % in determining the content of the isotopes in the sample.

3. Mixed Methods

The error in methods without standards, caused by the fact that we do not know exactly the contour of the spectral line drawn by the interferometer and the distance between the different hfs components of this line, can be substantially decreased by means of a few standards. The following methods are based on this:

a) *Method of three calculation formulae.*
b) *Method of one standard.*

By comparing the different methods of the isotopic spectral analysis of lead it is seen that the greatest accuracy is given by the method of one standard. The error in analysis in this case can be decreased to 1 %.

All these methods of analysis are elaborated for a region of 10—100 % concentration of the measured isotope in the sample.