

# Matematicko-fyzikálny časopis

---

A. N. Zajdeľ; A. G. Žiglinskij; J. Čajko  
Izotopická spektrálna analýza olova; časť II

*Matematicko-fyzikálny časopis*, Vol. 9 (1959), No. 1, 46--68

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/126934>

## Terms of use:

© Mathematical Institute of the Slovak Academy of Sciences, 1959

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

# IZOTOPICKÁ SPEKTRÁLNA ANALÝZA OLOVA

## ČASŤ II

A. N. ZAJDEE, A. G. ŽIGLINSKIĽ, J. ČAJKO,<sup>1)</sup> Leningrad

Navrhuje sa niekoľko variantov izotopickej spektrálnej analýzy olova: metódy bez použitia štandardov, metódy s použitím štandardov a zmiešané metódy. Použité experimentálne zariadenie bolo opísané v [1]. Vzorka pre analýzu sa berie vo forme 1–4 mg jodidu olovnatého, ktorý sa chemicky vyčisťuje z horniny bez špeciálneho čistenia. Analýza sa robí na základe merania intenzít zložiek hyperjemnej štruktúry (h. j. š.) čiary PbI 4058 Å. Výsledky 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 možno tieto odchýlky zmenšiť na 3–4 %. V prípade použitia štandardov 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. Tomkinsa [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 pri dešifrovaní registrogramov brali do úvahy všetky superpozície. Výsledky sa dodatočne zaťažovali chybou, spojenou s opravou na reabsorpciu, ktorá sa zavádzala, zdá sa, nedostatočne korektne. Autori na základe veľmi malej štatistiky určili parabolickú závislosť reabsorpcie od intenzity čiary a pri

<sup>1)</sup> Terajšie pracovisko — Ústav jadrovej fyziky ČSAV v Prahe.

vnášani opráv túto závislosť museli extrapolovať, hoci zákonitosť takej extrapolácie presvedčivo nedokázali. Tieto okolnosti nás nútia prijímať 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. Príprava 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 chladných častiach trubice. Pri tom sa separuje 60–90 % olova, obsiahnutého v hornine. Táto metóda prakticky vylučuje možnosť vnesenia olova z reaktívov do skúmaných vzoriek.

Usadená vrstva kovov sa zmyva 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 dutej katódy.

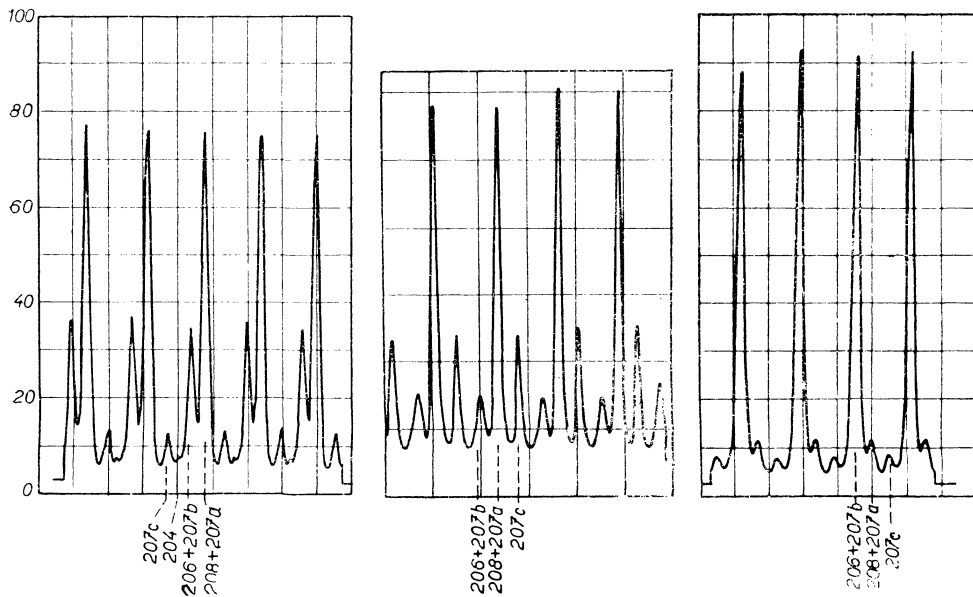
Vzorky, ktoré obsahovali asi 10 % olova, bezprostredne sa opracovávali kyselinou dusičnou. Olovo sa z roztoku získavalo usadzovaním vo forme  $PbJ_2$ . Vzorky s ešte väčším obsahom olova sa občas podarilo preanalyzovať bez predbežného chemického spracovania. Do dutej katódy v tomto prípade sa zakladal 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 registrogramov.* Počas práce sme vyskúšali rozličné spôsoby výpočtov výsledkov analýzy na základe pozorovanej štruk-

túry čiary  $PbI$  4058 Å. Na obr. 1 sú zobrazené registrogramy troch rôznych vzoriek olova, ktoré sme získali pri práci s dutou katódou chladenou 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 uvážiť.



Obr. 1a. Registrogram vzoriek olova s prevažným obsahom izotopu  $Pb^{208}$ .

Obr. 1b. Registrogram vzoriek olova s prevažným obsahom  $Pb^{207}$ .

Obr. 1c. Registrogram vzoriek olova s prevažným obsahom  $Pb^{206}$ .

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  $208 + 207a$ ,

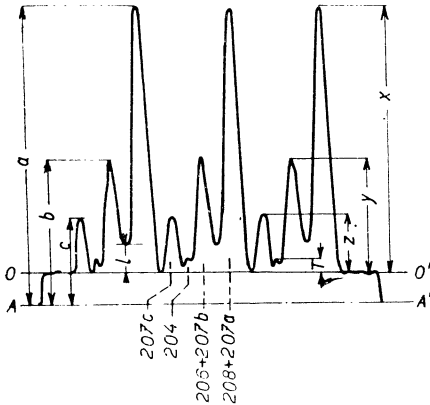
$b$  — vzdialenosť do maxima zložky  $206 + 207b$ .

$c$  — vzdialenosť do maxima zložky  $207c$ .

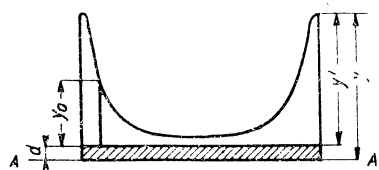
Čiara  $AA'$  prechádza na registrograme cez body, odpovedajúce intenzite pozadia, spôsobeného spojitým spektrom zdroja a rozptýleným svetlom v monochromátore. Poloha tejto čiary sa určovala pomocou zmerania intenzity na určitej vzdialenosti od analytickej čiary. Kvôli tomu sa hranol mono-

chromátora otáčal do takých polôh, aby sa z výstupnej štrbiny monochromátora postupne vyviedli oblasti spektra  $\lambda = 4024 \text{ \AA}$  a  $\lambda = 4107 \text{ \AA}$ . Stredná aritmetická hodnota intenzít v týchto oblastiach spektra udáva vzdialenosť čiar od osi úsečiek.

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



Obr. 2. Registrogram hyperjemnej štruktúry čiar PbI 4058 Å (k výpočtom metód bez štandardov).



Obr. 3. Forma obrysu čiar PbI 4058 Å. kresleného Fabry—Perotovým etalónom.

$x'$ ,  $y'$ ,  $z'$  — 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 obrysu čiar, pri zostrojení ktorého sa berie do úvahy rozptýlené 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 vnašajú komponenty  $206 + 207b$  a  $207c$  do maxima intenzity zložky  $208 + 207a$ . Štvrtý člen reprezentuje intenzitu rozptýleného 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.

Prepíšeme 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  $\beta$ :

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

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  $(k + n)$ :

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

kde

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

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) veličiny  $x$ ,  $y$  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  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  určujú pomocou obrysu čiary PbI 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  $\beta$ . On predstavuje časť intenzity, ktorú vnáša zložka  $206 + 207b$  do maxima zložky  $208 + 207a$ . Jeho hodnotu nachádzame v prvom riadku tabuľky:  $\beta = 0,044$  (prítom predpokladáme, že maximá zložky  $206 + 207b$  a  $208 + 207a$  splyvajú s maximami zložiek 206 a 208).

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

Po dosadení nájdených hodnôt  $\beta$ ,  $\gamma$  a  $\delta$  do rovníc (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 veličiny  $x$ ,  $y$  a  $z$ . Veličiny  $a$ ,  $b$ ,  $c$  sa merajú na registrograme. O ich meraní poznamenáme nasledovné:

1. Maximum zložky 208 nie je totožné s maximom  $208 + 207a$ . Veličina  $a$  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 posunuté 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 spektrum zapisuje pri neustálenom režime výboja v svetelnom zdroji, spravidla sa od rádu k rádu interferenčného obrazu pozoruje zmenšovanie intenzity zložiek h. j. š. Vtedy veličiny  $a$ ,  $b$  a  $c$ , ktoré patria k tomu istému rádu, musia sa merať v jednom mieste registrogramu. Ich poradnice sa určia pomocou spojitých hladkých kriviek, spájajúcich maximá zložiek h. j. š. (obr. 4).

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

plexov zložiek 208 + 207a, 206 + 207b a 207c, musíme vypočítať 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

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

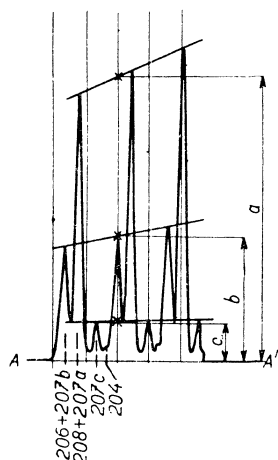
Na registrograme meriame intenzitu z zložky 207c. Zo vzťahov (15) a (16) dostávame

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

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

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

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



Obr. 4. Zápis h. j. š. čiary PbI 4058 Å pri pomalých zmenách jasů svetelného zdroja.

Podobne určíme, že zložka 207a, ktorá sa na základe (15) a (16) rovná  $9/5 z$ , 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 ktorákoľvek z metód, o ktorých sa bude hovoriť ďalej.

Pomocou metódy úplného dešifrovania sme preanalyzovali 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:

$$r = \frac{C_{hm.sp.} - C_{sp.ktr.a.v.}}{C_{hm.sp.}}.$$

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

Na základe získaných výsledkov možno urobiť záver, že maximálna chyba navrhutej metódy 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. Mierami intenzít zložiek h. j. š. sú lineárne vzdialenosti  $X$ ,  $Y$  a  $Z$  od čiary  $OO'$  do maxim odpovedajúcich zložiek (obr. 2). Časť intenzity, ktorá odpovedá minimám interferenčných kruhov, a pozadie od svetla rozptýleného v komore etalónu, neberie sa do úvahy. Intenzita každej zložky, ktorá sa počíta od čiary  $OO'$ , môže sa vyjadriť výrazom:

$$I = I_{\max} - k_o I_{\max} - p_o I_{\max} = (1 - k_o - p_o) I_{\max}, \quad (22)$$

kde  $k_o$  je pomer intenzity rozptýleného svetla k intenzite maxima ( $I_{\max}$ ) skúmanej zložky a  $p_o$  je pomer intenzity v minime obrysu analytickej čiary  $Pb^{206}I$  4058 Å k jej intenzite v maxime.

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

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  $\alpha_1$  a  $\alpha_2$  sú časti intenzít, ktoré sa vnášajú do maxima zložky 206 zložkami 208 a 207b (z pravidla skladania intenzít vyplýva, že  $I_{207b} = Z/5$ ).

Intenzitu zložky 208 môžeme vyjadriť podobným výrazom:

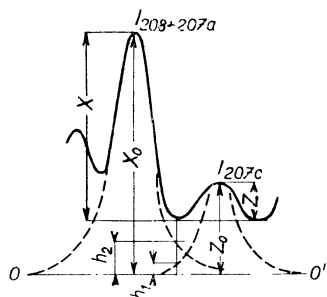
$$I_{208} = \tilde{X} - \alpha_3 I_{207a} - \alpha_1 Y. \quad (25)$$

Koeficient  $\alpha_3$  je zlomok maximálnej intenzity zložky 207a, ktorá sa vnáša do maxima zložky 208 (z pravidla skladania intenzít dostávame  $I_{207a} = 1,8Z$ ). Ordinátu  $\tilde{X}$  meriame v tom mieste zložky 208 + 207a, kde sa nachádza zložka 208.

Koeficienty  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  a  $\alpha_3$  sa určujú na základe známych vzdialeností medzi jednotlivými zložkami h. j. š. z obrysu analytickej čiary, ktorý dáva Fabry-Perotov etalón pri vzdialenosti platní 15 mm. Ich hodnoty môžeme vypočítať z údajov tab. I v I. časti tejto práce (pozri [1], str. 39), ak vezmeme do úvahy, že minimum interferenčného obrazu má intenzitu rovnú 2,3 % maximálnej intenzity.

Po dosadení číselných hodnôt  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  a  $\alpha_3$  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 odvodeniu zjednodušenej metódy dešifrovania registrogramov.

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 minimá interferenčného obrazu a hodnoty nameraných veličín  $X$ ,  $Y$  a  $Z$  musia byť opravené o veličinu  $D$ , 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  $\beta_1$  a  $\beta_2$  sa môžu vyjadriť nasledovne (obr. 5):

$$\beta_1 = \frac{h_1}{Z}, \quad \beta_2 = \frac{h_2}{\tilde{X}}.$$

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

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

Tabuľka 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
VÝSLEDKY ANALÝZY (KONCENTRÁCIA [%])														
Vzorka č.	Izotop	Hmotová spektrometria	Metóda bez štandardov (tuplná)	r %	Metóda bez štandardov (zjednodušená)	r %	Metóda bez štandardov (zjednodušená, pri ochlad. do -183 °C)	σ % r	Metóda konštantnej výpočtovej sústavy	r %	Metóda troch výpočtových vzorcov	r %	Metóda operného štandardu	r %
1	208	52,5	53,2	1,3					53,8	2,5	53,8	2,5	52,4	0,2
	207	21,4	21,8	1,9					22,2	3,7	21,9	2,3	21,4	0,0
	206	24,7	25,0	1,2					24,0	2,8	24,8	1,6	24,9	0,8
2	208	28,2			30,4	7,8			26,8	5,7				
	207	16,5			17,5	6,1			16,5	0,0				
	206	54,6			52,0	4,8			53,7	1,7				
3	208	18,1	18,8	3,9	17,6	2,8			18,1	0,0	17,9	1,1		
	207	14,2	13,2	7,0	14,3	0,7			14,1	0,7	14,7	3,5		
	206	67,2	68,0	1,2	68,1	1,3			67,8	0,9	67,4	0,3		
7	208	51,7	53,2	2,9	52,0	0,6	52,0	0,6	52,6	1,7	53,4	3,3	51,9	0,2
	207	21,9	21,0	4,1	22,2	1,4	21,1	3,6	22,1	0,9	22,1	0,9	21,7	0,9
	206	25,0	25,8	3,2	25,8	3,2	25,4	1,6	25,3	1,2	24,5	2,0	25,0	0,0
10	208	30,8	32,8	6,5	30,8	0,0	32,0	3,9						
	207	17,1	15,9	7,0	16,6	2,9	17,6	2,9						
	206	51,3	51,3	0,0	52,6	2,5	49,5	3,5						
11	208	42,3			41,5	1,9			42,6	0,7	43,2	2,1		
	207	19,7			21,0	6,6			19,8	0,5	20,1	2,0		
	206	36,9			37,5	1,6			37,6	1,9	36,7	0,5		
25	208	52,6			52,2	0,8			55,8	6,1	53,8	2,3	52,1	1,0
	207	23,4			24,2	3,4			22,6	3,4	23,7	1,3	24,0	2,6
	206	22,6			23,6	4,4			21,6	4,4	22,5	0,4	22,5	0,4
37	208	51,9	52,4	1,0					53,0	2,1				
	207	21,5	21,3	0,9					22,1	2,8				
	206	25,2	26,3	4,4					24,9	1,2				
48	208	52,6			52,3	0,6							52,2	0,8
	207	21,3			22,0	3,3							21,5	0,9
	206	24,6			25,7	4,5							24,9	1,2
60	208	3,8	3,9	—	3,4	—			3,9	—				
	207	11,3	10,6	6,2	11,5	1,8			11,2	0,9				
	206	84,9	85,8	1,1	85,5	0,7			84,9	0,0				
63	208	52,0			52,6	1,2					54,5	4,8	52,4	0,8
	207	21,4			21,9	0,9					21,0	1,9	21,2	0,9
	206	25,2			25,8	2,4					24,5	2,8	25,0	0,8
67	208	0,2	0,4	—					0,8	—				
	207	9,8	9,7	1,2					10,4	6,3				
	206	90,0	89,9	0,1					88,8	1,3				
68	208	0,9	0,2	—	0,2	—	2,2	—	0,8	—	0,6	—		
	207	10,3	10,2	1,0	10,6	2,9	10,3	0,0	10,4	1,0	10,5	—	1,9	
	206	88,8	89,6	0,9	89,2	0,5	87,5	1,5	88,8	0,0	88,9	0,1		
147	208	35,3			32,7	7,4	34,8	1,4						
	207	57,5			61,5	7,0	56,4	1,9						
	206	7,2			5,8	—	8,9	—						

ťažké. Vo všetkých vzorkách (s výnimkou jednej), ktoré sme preanalyzovali, intenzita zložky 207c bola 10–30 ráz menšia ako intenzita susedných zložiek. Malá chyba v ocenení superpozície týchto zložiek na zložku 207c spôsobovala značnú chybu v určení obsahu izotopu Pb<sup>207</sup>. Táto okolnosť hrá úlohu aj pri použití metódy podrobného dešifrovania registrogramov.

Metóda zjednodušeného dešifrovania registrogramov 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 použitie metódy úplného dešifrovania nezvyší presnosť analýzy.

Pri použití Fabry–Perotovho interferometra s dostatočnou rozlišovacou schopnosťou zjednodušená metóda dešifrovania môže poskytovať 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 ochladiení dutej katódy na teplotu kvapalného vzduchu v dôsledku zúženia šírky dopplerovho obrysu čiary sa zlepšuje rozlíšenie zložiek h. j. š. Tento fakt umožňuje zaviesť ďalšie zjednodušenie do spracovania registrogramov bez podstatných strát v presnosti. Tak napr. vznikla možnosť nebrať do úvahy superpozíciu 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 obrysu čiary Pb<sup>208</sup>I 4058 Å, kresleného Fabry–Perotovým interferometrom, ktorý má vzdialenosť medzi platňami rovnú 15 mm. (Pri pozorovaní obrysu sa používala tiež dutá katóda ochladzovaná tekutým vzduchom.) Týmto spôsobom sme určili, že zložka 207a vnáša do maxima  $I_{208}$  0,735 svojej maximálnej intenzity.

Za mieru intenzít zložiek h. j. š. budeme pokladať lineárne vzdialenosti  $X, Y, Z$  a  $T$  od minima interferenčného obrazu do maxima odpovedajúcej zložky. Veličina  $T$  odpovedá zložke 204 (pozri obr. 2).

Intenzitu  $I_{208}$  môžeme vyjadriť nasledovným vzťahom:

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

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

$$\begin{aligned} I_{208} &= X - 0,735 \frac{9}{5} Z = X - 1,322Z, \\ I_{207} &= 3Z, \\ I_{206} &= Y - 0,048Z,^2) \\ I_{204} &= T. \end{aligned} \quad (30)$$

<sup>2)</sup> 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 ochladiení dutej katódy kvapalným vzduchom sa zlepšuje rozlíšenie h. j. š. a vzrastá citlivosť analýzy. Vzniká možnosť analyzovať izotop  $\text{Pb}^{204}$ , 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  $\text{Pb}^{204}$ , 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  $I_{206}$  vnáša do maxima  $I_{204}$  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  $I_{204}$  je vzdialený od minima medzi  $I_{204}$  a  $I_{207c}$  približne len na 4 % interferenčného rádu).

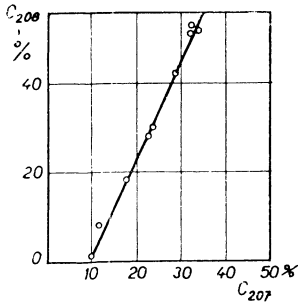
Zhoršenie výsledkov analýzy pri zmenšení koncentrácie  $\text{Pb}^{204}$  sa vysvetľuje okolnosťou, že vo vzorkách, ktoré sme analyzovali, so zmenšením koncentrácie izotopu  $\text{Pb}^{204}$  súčasne vzrastala koncentrácia  $\text{Pb}^{206}$ , v dôsledku čoho vzrastala aj časť intenzity  $I_{206}$ , ktorá sa nakladá na maximum  $I_{204}$ . Tento fakt spôsobil napr. značné zvýšenie výsledku analýzy  $\text{Pb}^{204}$  v tretej vzorke.

## 2. Metódy analýzy s použitím štandardov

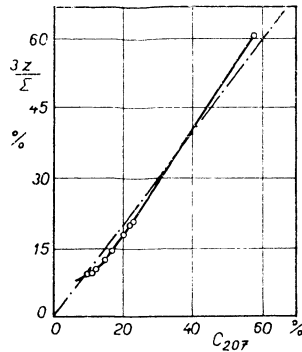
Hoci pri nízkej teplote dutej katódy presnosť analýz spravidla býva vyhovujúca aj bez použitia štandardov, venovali sme tiež pozornosť metódam analýzy, ktoré sa zakladajú na použití štandardov.

a) *Kalibrácia aparátúry.* Na kalibráciu aparátúry sme použili 11 štandardov. Koncentrácie izotopov v siedmych 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 váhovým spôsobom z uvedených siedmych štandardov. V dôsledku chyby váženia chyba v koncentráciách v posledných štandardoch sa zväčšuje na 2 %.

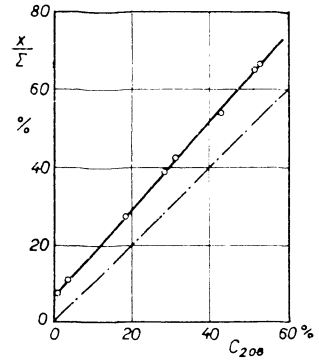
Kalibračné grafy aparátúry sa zostrojovali nasledovne: na osu úsečiek sa nanášala koncentrácia izotopu  $C$  a na osu poradnic intenzita odpovedajúcej zložky ( $X, Y$  alebo  $3Z$ ), vzťahovaná k súčtu intenzít všetkých zložiek ( $\Sigma$ ). Vzorok olova sa volili tak, aby sa koncentrácia izotopu  $Pb^{208}$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



Obr. 6. Súvis medzi koncentraciami izotopov  $Pb^{208}$  a  $Pb^{207}$  v používaných štandardoch.



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



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

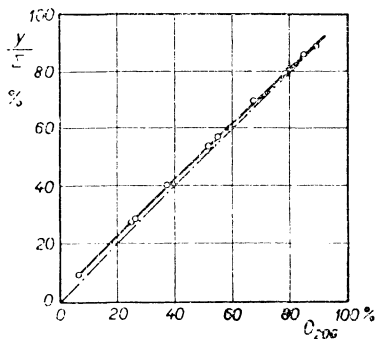
V prípade, keď je reabsorpcia v dutej katóde odstránená a rozlíšenie zložiek h. j. š. je úplné, kalibračné grafy aparátúry musia byť priamkami, prechádzajúcimi cez začiatok súradnicovej sústavy pod uhlom  $45^\circ$  k osi úsečiek. Na obr. 7 vidno, že v prípade ochladenia dutej katódy do izbovej teploty sa kalibračné grafy značne odchyľujú od takýchto priamok. Tento fakt možno vysvetliť superpozíciou zložiek h. j. š. Pri ochladzovaní dutej katódy tekutým vzduchom kalibračné grafy (obr. 8) sa tiež odchyľujú od týchto priamok. Z toho vyplýva, že pre vytvorenie precíznej metódy bezprostrednej kalibrácie aparátúry je nevyhnutné zostaviť nomogramy pre ocenenie vplyvu „tretích zložiek“. Výnimku tvorí analýza izotopu  $Pb^{206}$ .

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

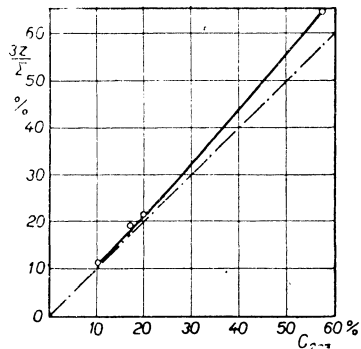
b) *Metódu konštantnej výpočtovej sústavy.* Sústavu rovníc, ktorú sme po-

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

$$\begin{aligned} I_{207} &= 3k_1Z, \\ I_{206} &= Y - k_2X - k_3Z, \\ I_{208} &= k_4X - k_5Y - k_6Z. \end{aligned} \tag{31}$$



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

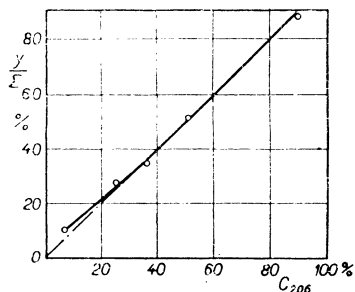


Obr. 8a. Kalibračný graf aparátúry v prípade chladenia dutej katódy kvapalným vzduchom.

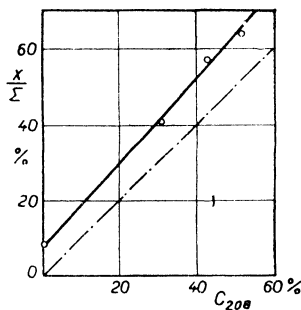
Číselné koeficienty  $k_i$  ( $i = 1, 2, \dots, 6$ ) sú charakteristické pre danú úlohu a aparátúru (závisia od vzájomných vzdialeností zložiek h. j. š. a od formy obrysu analytickej čiary).

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

$$\begin{aligned} 3 \frac{I_{206}}{I_{207}} k_1 + \frac{X}{Z} k_2 + k_3 &= \frac{Y}{Z}, \\ 3 \frac{I_{208}}{I_{207}} k_1 + \frac{X}{Z} k_4 + \frac{Y}{Z} k_5 + k_6 &= 0. \end{aligned} \tag{32}$$



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



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

Prvé členy oboch rovníc reprezentujú pomery skutočných intenzít. Ak môžeme zanedbať reabsorpciu v dutej katóde, tieto pomery sa budú rovnať pomerom koncentrácií odpovedajúcich izotopov. Veličiny  $X/Z$  a  $Y/Z$  sa určujú z registrogramu.

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 registrogramov, odpovedajúcich vybraným štandardom, sme zostavili sústavu štrnástich rovníc o šiestich neznámých. Sústava sa riešila metódou najmenších štvorcov a pre koeficienty  $k_i$  ( $i = 1, 2, \dots, 6$ ) boli nájdené hodnoty:

$$\begin{aligned} k_1 &= 1,69, & k_2 &= 1,73, & k_3 &= -18,62, \\ k_4 &= 0,91, & k_5 &= 0,198, & k_6 &= -3,95. \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} I_{207} &= 5,06Z, \\ I_{206} &= Y + 18,62Z - 1,73X, \\ I_{208} &= 0,91X - 3,95Z - 0,20Y. \end{aligned} \tag{33}$$

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 koncentrácie, 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

Odhýlka výsledkov spektrálnej analýzy bez použitia štandardov od výsledkov hmotovej spektrometrie je podmienená systematickou chybou, ktorá vzniká hlavne preto, že nepoznáme presne obrys analytickej čiary a vzdialenosti 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, nazvali 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 neúplné rozlíšenie sme sa dopúšťali najväčšej chyby pri určovaní koncentrácie izotopu Pb<sup>207</sup>. Chyba v určení  $I_{207c}$  sa odzrkadľuje aj na presnosti určenia koncentrácie izotopu Pb<sup>208</sup>, lebo vzorec, na základe ktorého sa určuje  $I_{208}$ , obsahuje člen  $1,41 I_{207c}$ . Okrem toho číselný koeficient 1,41 sa určuje z obrysu čiary tiež s určitou chybou. Preto je samozrejmé, že výsledky analýzy obsahu Pb<sup>207</sup> a Pb<sup>208</sup> sú horšie ako výsledky analýzy koncentrácie Pb<sup>206</sup>. Zdá sa rozumné spresniť pomocou štandardov predovšetkým výsledky analýzy obsahu Pb<sup>207</sup> a Pb<sup>208</sup>.

Sústavu rovníc (26) prepíšeme vo forme:

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

kde

$$X' = aX, \quad Y' = Y, \quad Z' = bZ. \quad (35)$$

Koeficienty  $a$  a  $b$  sú opravnými koeficientmi chyby merania intenzít zložiek 207c a 208 + 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  $b$ :

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

Na určenie neznámych stačí zmerať  $X$ ,  $Y$  a  $Z$  na registrorame jednej vzorky so známou koncentráciou izotopov (za predpokladu, že pomer intenzít  $I_{208}/I_{207}$  a  $I_{206}/I_{207}$  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<sup>208</sup> (obyčajné 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 obyčajného 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 tabuľky 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 nedopustná. 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:

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

$C'_i$  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 obyčajného 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 umiestené v 14. stĺpci tab. 1. Koncentráciu izotopu  $Pb^{211}$  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 izotopickej spektrálnej analýzy olova dovoľuje urobiť konkrétne závery o jej možnostiach.

Výsledky výskumu reprodukovateľnosti analýzy zjednodušenou metódou bez štandardov pri ochladení dutej katódy do  $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$  sú uvedené v tab. 3.

Tabuľka 3

Vzorka č.	$C_{201}$ %	$\frac{\Delta C_{201}}{C_{201}}$ %	$C_{205}$ %	$\frac{\Delta C_{205}}{C_{205}}$ %	$C_{207}$ %	$\frac{\Delta C_{207}}{C_{207}}$ %	$C_{208}$ %	$\frac{\Delta C_{208}}{C_{208}}$ %
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 tabuľky vyplýva, že so zmenšením koncentrácie izotopov sa reprodukovateľnosť analýzy zhoršuje a pri koncentrácii 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. Veličina  $r_{\max}$  udáva maximálnu hodnotu odchýlky pre všetky premerané vzorky. Pretože výsledky hmotovej

analýzy sú tiež zatažené 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	$r_{\max}$
bez štandardov	úplného dešifrovania registrogramov	206	4,4
		207	7,0
		208	6,5
	zjednodušeného dešifrovania registrogramov	206	4,8
		207	6,6
		208	7,8
	zjednodušeného dešifrovania pri ochladení dutej katódy na $-183^{\circ}\text{C}$	206	3,4
		207	3,6
		208	3,9
so štandardmi	kalibrácia aparatúry	Všetky izotopy	Chyba sa určuje chybou štandardu
	konštantnej výpočtovej sústavy	206	4,4
		207	6,3
		208	6,1
	zmiešaná	troch výpočtových vzorcov	206
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 dutou katódou ochladenou do  $-180^{\circ}\text{C}$ . 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 dutej katódy chladenej kvapalným vzduchom a výpočty robiť podľa opísanej zjednodušenej

metódy. Voľba tej-ktorej 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 registrogramov si bude vyžadovať veľmi starostlivý predbežný výskum parametrov celej aparatury.

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 dutej katódy. V prípade dutej katódy ochladzovanej kvapalným vzduchom, ako bolo už ukázané, možno robiť analýzy aj pri menších koncentráciách. Je samozrejmé, že presnosť 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  $Pb^{27}$  sa určuje podľa jednej zo zložiek h. j. š., intenzita ktorej sa rovná  $1/3$  intenzity celej čiary. Najintenzívnejšia zložka čiary  $Pb^{27}$  ( $207a$ ) sa prekrýva s čiarou izotopu  $Pb^{28}$ . Vo vzorkách s veľkým obsahom  $Pb^{27}$  a malým obsahom  $Pb^{28}$  izotop  $Pb^{28}$  sa bude preto určovať s menšou presnosťou ako vo vzorkách, ktoré majú malý obsah  $Pb^{27}$ . Na druhej strane, malé koncentrácie  $Pb^{27}$  sa budú analyzovať vždy nepresnejšie ako také isté obsahy  $Pb^{28}$ .

Pri používaní hociktorej metódy bez štandardov kvôli istote je nevyhnutné periodicky kontrolovať aparaturu pomocou spoľahlivo zmeraných vzoriek.

Jednou z hlavných charakteristík aparatury je jej produktivita. Doba na analýzu závisí od použitej metódy. V prípade analýzy pomocou metódy bez štandardov pri ochladzovaní dutej katódy kvapalným vzduchom sa táto doba skladá z nasledovných častí:

- a) zámena vzorky v dutej katóde a vyčerpanie zdroja (15—20 min.),
- b) „kalenie“ vzorky (10—15 min.),
- c) registrácia h. j. š. (20 min.),
- d) dešifrovanie registrogramu (20 min.).

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

## LITERATŪRA

- [1] Zajdel A. N., Žiglinskij A. G., Čajko J.: Mat. fyz. čas. SAV IX (1959), 29
- [2] Ошерович А. Л., Жиглинский А. Г.: Вестник Ленингр. Гос. Универ. № 4 (1956), 3.
- [3] Калитеевский Н. П., Чайка М. П.: Вестник Ленингр. Гос. Универ. № 4 (1956), 9.
- [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. П., Чайко Ю.: Оптика и спектр, 4 (1958), 152.
- [7] Новиков Г. П., Чайкина Н. П.: Информ. листок ВНИИП (ВСФЕИ), №2 (1955).
- [8] Steudel A.: Z. Phys. 133 (1952), 438.

*Fyzikálny ústav Leníngradskej štátnej univerzity, Leningrad*

## ИЗОТОПНЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СВИНЦА ЧАСТЬ II

А. П. 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 компонентнаверхтонкой структуры (с. т. с.) линии  $Pb I 4057,8 \text{ \AA}$ .

Мы работали в таких условиях эксперимента, при которых самопоглощение в источнике света практически отсутствовало. Это давало возможность разрабатывать безэталонные методы анализа. Однако, как показало исследование, 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 эталонов производится учет взаимных наложений компонентов с. т. с.

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

### 1. Безэталонные методы

а) *Полный метод расшифровки регистрограмм.* Полностью учитывается наложение компонент с. т. с. и фон от рассеянного в камере эталона света. Этот метод особенно выгодно применять в случае плохого разрешения компонентов с. т. с.

б) *Упрощенный способ расшифровки.* В случае хорошего разрешения компонентов с.т.с. оказывается возможным не принимать во внимание часть интенсивности, соответствующую минимумам интерференционных колец и рассеянный в камере эталона свет. При расчете интенсивностей компонентов с. т. с. учитывается только их взаимное наложение.

в) *Упрощенный способ расшифровки при охлаждении полюса катода жидким азотом.* Вследствие уменьшения ширины доплеровского контура линии разрешение настолько улучшается, что анализ можно проводить без учета взаимного перекрытия

компонентов с. т. с. (за исключением компонентов 208 и 207a, 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 полого катода до  $-180^{\circ}\text{C}$  эти расхождения могут быть уменьшены до 3–4%.

## 2. Эталонные методы анализа

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

б) *Способ постоянной расчетной системы.* Интенсивности компонентов с. т. с. вычисляются из системы уравнений, коэффициенты которой для данной задачи и установки являются постоянными. Эти коэффициенты находят заранее путем обработки регистрограмм 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 неточным знанием контура аналитической линии, рисуемого эталоном, и неточным знанием расстояний между отдельными компонентами с. т. с. этой линии, оказывается возможным существенно уменьшить при помощи небольшого числа эталонов. На этом положении основаны следующие методы:

а) *Способ трех расчетных формул.* При помощи 1–2 эталонов исправляются результаты определения содержания изотопов  $\text{Pb}^{207}$  и  $\text{Pb}^{208}$ , полученные безэталонным методом.

б) *Метод опорного 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 концентраций измеряемых изотопов в образцах 10–100%.

# ISOTOPIIC SPECTRAL ANALYSIS OF LEAD

## PART II

A. N. ZAJDEL, A. G. ŽIGLINSKI, 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  $\text{PbI } 4057.8 \text{ \AA}$ .

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, that 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 are taken 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  $-180^{\circ}\text{C}$  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 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.