

# СПЕЦИАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА СТАБИЛЬНЫХ ИЗОТОПОВ

Г. Мюллер  
К. Майерсбергер  
Х. Шпринц







Г. Мюллер,  
К. Майерсбергер,  
Х. Шпринц

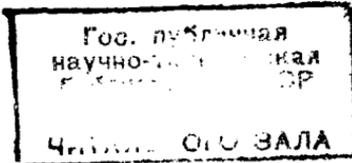
# СПЕЦИАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА СТАБИЛЬНЫХ ИЗОТОПОВ

Перевод с немецкого  
канд. хим. наук  
В. И. МОСИЧЕВА



МОСКВА АТОМИЗДАТ 1974

УДК 621.039.3



44  
22171

74-10247

G. Muller, K. Mauersberger, H. Sprinz  
ANALYSE ISOTOPE DUREN  
SPEZIELLE METHODEN

Akademie — Verlag,  
Berlin, 1969

Мюллер Г., Майерсбергер К., Шпринц Х. Специальные методы анализа стабильных изотопов. Пер. с нем. М., Атомиздат, 1974, 416 с.

В предлагаемой монографии впервые систематически рассмотрен весь комплекс разнообразных немасс-спектрометрических методов изотопного анализа, получивших развитие, достаточное для практического применения этих методов, например, к контролю технологических процессов разделения изотопов, в физико-химических исследованиях, для определения изотопного состава меченых соединений.

В общедоступной форме описаны теоретические основы, аппаратура и техника изотопного анализа путем измерения различий теплопроводности, плотности, электрохимического поведения, вязкости, эффузии, упругости паров и температуры замерзания изотопных разновидностей анализируемого вещества. Подробно рассмотрены методы оптической спектроскопии, ядерного магнитного резонанса, газовой хроматографии и активационного анализа, применяемые для определений изотопного состава веществ. При переводе книга дополнена анализом возможностей оптической спектроскопии как общего метода определений изотопного состава и заново написан раздел, посвященный ИК-спектроскопии изотопозамещенных соединений. Во всех случаях приведены примеры практического применения.

Особенностями специальных методов изотопного анализа являются в большинстве случаев простота применяемой аппаратуры и аналитических процедур, экспрессность, экономичность выполнения серийных анализов и довольно высокая точность получаемых результатов при сравнимом содержании изотопов.

Рисунков 105, таблиц 65, библиографии 1182 наименования.

М 0256—093  
034(01)—74 76—73

## ПРЕДИСЛОВИЕ К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ

Стабильные изотопы и соединения, приготовленные на их основе, широко используются в различных целях. Успехи изотопной технологии и исследований, основанных на применении изотопных веществ, неразрывно связаны с усовершенствованием методов изотопного анализа этих веществ. Наибольшего развития и распространения достиг масс-спектрометрический метод. Однако независимо от его достоинств и недостатков значительный интерес представляют и другие возможности определений изотопного состава. Эти возможности заложены почти во всех аналитических методах, допускающих прецизионное измерение тех или иных физико-химических констант элементов или их соединений. В ряде случаев такие методы позволяют определить изотопный состав более простыми по сравнению с масс-спектрометрией средствами, а иногда заключают в себе и более полную информацию об изотопном составе анализируемого вещества (например, пространственное расположение изотопов внутри молекулы).

Несмотря на обилие экспериментальных работ в области изотопного анализа, полное систематическое описание методов до сих пор отсутствовало. Этот пробел до некоторой степени восполнен появлением монографии «Специальные методы изотопного анализа», изданной в ГДР в 1969 г. В этой монографии авторами впервые систематически рассмотрен весь комплекс методов изотопного анализа, получивших развитие, достаточное для их практического применения: катаро-, денси-, рефракто-, электро-, эффузио-, вискози-, тензо- и криометрия, газовая хроматография, оптическая спектроскопия, ядерный магнитный резонанс, методы активационного анализа. В сравнительно небольшой по объему книге авторам удалось достаточно полно описать принципиальные особенности перечисленных методов изотопного анализа и проиллюстрировать возможности методов примерами их практического применения. Обращает на себя внимание целенаправленность монографии — дать в руки исследователей и практиков, связанных в своей работе с применением изотопов и изотопных соединений, практическое руководство по изотопному анализу. Поэтому, предлагая вниманию

советского читателя перевод книги Г. Мюллера, К. Майерсбергера и Х. Шпринца, можно надеяться, что она стимулирует дальнейшее развитие немасс-спектрометрических методов изотопного анализа и принесет пользу всем, кто интересуется этим разделом аналитической химии.

Значительная группа немасс-спектрометрических методов основана на эффекте изотопии в оптических спектрах атомов и молекул. Большинство этих методов довольно подробно изложено в монографии Г. Мюллера и др. Тем не менее некоторые вопросы остались неосвещенными, и поэтому при переводе книги было решено дополнить ее гл. 12 и 13, где рассмотрены возможности оптической спектроскопии как общего метода изотопного анализа, а также более подробно осветить особенности изотопного анализа по ИК-спектрам многоатомных молекул. В результате из оптических методов остался нерассмотренным только метод анализа по спектрам комбинационного рассеяния, хотя его возможности весьма перспективны, особенно в сочетании с лазерными источниками возбуждения спектров. Вероятно, в ближайшее время можно ожидать появления аналитических работ такого рода.

В русское издание книги не включена глава об оценках погрешностей анализа, так как по этому вопросу уже имеются как оригинальные, так и переводные монографии, рассчитанные на читателей самой разной квалификации.

*В. Мосичев*

## ПРЕДИСЛОВИЕ К НЕМЕЦКОМУ ИЗДАНИЮ

В предлагаемой монографии авторами предпринята попытка достаточно полного изложения, а также критического рассмотрения и объективного сравнения многочисленных методов анализа стабильных изотопов, которые развиваются наряду с методом масс-спектрометрии. Хотя масс-спектрометрия применима для определения изотопного состава любого элемента и отличается высокой точностью получаемых результатов, недостижимой другими методами, с самого начала применения стабильных изотопов развивались другие методы изотопного анализа, свободные от недостатков масс-спектрометрии, — высокой стоимости аппаратуры и трудоемкости аналитических операций.

Эти методы можно объединить общим названием «Специальные методы анализа стабильных изотопов», так как в противоположность масс-спектрометрии они применимы к анализу лишь узкого круга элементов или даже только одного элемента. Однако во многих случаях это ограничение не является достаточно серьезным препятствием для широкого применения стабильных изотопов как средства научных исследований, поскольку изотопы одного и того же элемента могут быть использованы для приготовления самых различных меченых соединений. Использование в научной работе соединений, меченных даже изотопами только одного элемента, позволяет извлекать необходимую информацию о существе изучаемых явлений и рационально планировать процесс научных исследований. В качестве примера можно упомянуть, что применение соединений, меченных стабильным изотопом азота  $^{15}\text{N}$ , уже привело к значительному прогрессу в биохимических исследованиях и имеет большое значение для исследовательских работ в этой области, которой предрекают выдающуюся роль в будущем.

По форме и содержанию настоящая монография весьма удачно соответствует своей основной задаче: облегчить применение стабильных изотопов в научных исследованиях и технике путем выбора наиболее подходящего метода изотопного анализа. При этом имеются в виду не только требования к точности получаемых результатов и материальные затраты, но и трудоемкость аналитических процедур.

Наряду с известными методами изотопного анализа авторы рассматривают и находящиеся в начальной стадии развития, но совершенно необходимые для практики методы изотопного анализа сложных молекул без их разрушения, позволяющие получать сведения не только о степени изотопного замещения, но также о местоположении определенных элементов в молекуле.

В заключение можно выразить пожелания и надежды, что данная монография окажется полезным руководством по применению стабильных изотопов.

*Ю. Мюлленфурдт*

## ВВЕДЕНИЕ

Гипотеза Прута (1815 г.), по которой все высшие атомы построены из атомов водорода, долгое время находилась в противоречии с экспериментальными данными, свидетельствовавшими о том, что атомные массы некоторых химических элементов отклоняются от целых чисел, если относить их к водороду как веществу с атомной массой, равной единице. Теперь известно, что отклонения атомных масс от целочисленных значений обусловлены наличием у большинства элементов нескольких изотопов, соотношение между которыми варьирует в природе лишь в незначительной степени.

Понятие об изотопах впервые введено Содди в 1910 г. после того, как супругами Кюри, начиная с 1898 г., было открыто более десяти радиоактивных веществ. Некоторые из них оказались новыми элементами. Однако часть вновь открытых веществ по своим химическим и физическим свойствам (за исключением ядернофизических) ничем не отличалась от уже известных элементов и представляла собой их радиоактивные изотопы.

В то время как новые радиоактивные изотопы были идентифицированы по их излучению, вопрос о наличии у элементов стабильных изотопов оставался открытым. Первые доказательства существования стабильных изотопов были получены с помощью параболического спектрографа Томсона ( $^{20}\text{Ne}$ ,  $^{22}\text{Ne}$ , 1912 г.). К этому же времени в результате точных химических измерений атомной массы было установлено, что свинец из различных радиогенных источников должен иметь отличающийся друг от друга изотопный состав (Рихардс, 1914 г., Хенигшмидт, 1927 г.). Однако следует заметить, что определение истинной атомной массы и отсюда относительного содержания изотопов свинца принципиально невозможно с помощью химических ме-

тодов. Некоторые примеры гравиметрического изотопного анализа, с помощью которого, например, была определена степень изотопной чистоты разделенных изотопов хлора (Хенигшмидт, 1939 г.), основывались уже на известной массе изотопов и были ограничены в своем применении только бинарными смесями изотопов.

Масс-спектрограф, изобретенный Астоном, сделал возможным определение изотопного состава элементов, изотопы которых имели относительно высокую распространенность (например, изотопы хлора, аргона, криптона и ксенона). Однако вследствие малой «светосилы» приборов этого типа единственным методом открытия редких стабильных изотопов на первом этапе исследований была оптическая спектроскопия. С помощью этого метода в 1927—1929 гг. впервые были обнаружены мало распространенные изотопы углерода ( $^{13}\text{C}$ ), азота ( $^{15}\text{N}$ ) и кислорода ( $^{18}\text{O}$  и  $^{17}\text{O}$ ). Точное значение относительной распространенности всех известных ныне 240 стабильных изотопов удалось установить позднее с помощью методов масс-спектрометрии, достигших к тому времени значительного прогресса.

История анализа стабильных изотопов тесно связана с историей их разделения и применения в практических целях. Так, открытие Юри, который в 1932 г. путем испарения большого количества жидкого водорода природного изотопного состава смог получить в остаточной фракции значительное количество редкого изотопа водорода — дейтерия и затем подтвердил его существование с помощью метода оптической спектроскопии, оказало решающее влияние на интенсификацию изотопных исследований. В последующие 10 лет для разделения изотопов были применены некоторые ранее известные способы и разработаны новые. К важнейшим из них относятся: электролиз (Вашбурн и Юри, 1932 г.), диффузия (Герцц, 1932 г.), противоточная дистилляция (Кеезом, 1934 г.), химический обмен (Юри, 1935 г.), термодиффузия (Клюзиус и Дикель, 1938 г.), электромагнитное разделение и ультрацентрифугирование (Хартек и Грот, 1942 г.). Работы последующих лет касаются в основном технического развития этих методов. В настоящее время стабильные изотопы, соответственно элементы и соединения, меченные стабильными изотопами, являются специальными химикатами, имеющимися в распоряжении почти любой современной научной лаборатории.

В первые годы работ по изотопам масс-спектрометр, который безусловно наиболее универсален и удобен для изотопного анализа, был крайне мало распространенным и дорогостоящим научным инструментом. Поэтому пионеры в области изотопных исследований применяли в своей работе большей частью специальные физические методы. В настоящее время масс-спектрометрические приборы различных типов более доступны, но их стоимость еще настолько высока, что не каждый институт или лаборатория имеет средства для их приобретения, особенно когда требуется одновременно проводить большое число измерений изотопного состава, для чего необходимо несколько масс-спектрометрических приборов. Именно поэтому в настоящей книге последовательно изложены теоретические и методические основы важнейших более или менее простых немасс-спектрометрических методов анализа стабильных изотопов. Следует заметить, что ни один из рассматриваемых в книге методов не позволяет анализировать все элементы, но в отличие от масс-спектрометрии изотопный состав в большинстве случаев можно определять более простыми средствами.

Так как эффекты изотопии, положенные в основу специальных методов изотопного анализа, тем больше, чем выше отношение масс изотопов, то для легких элементов имеется соответственно больше возможностей для применения таких методов. Определение содержания дейтерия в водороде и некоторых его соединениях возможно, например, уже с помощью аналитических весов, рефрактометра, осмометра или катарометра, т. е. приборов, имеющих в любой лаборатории. Изотопный состав более тяжелых элементов можно определять спектроскопическими методами.

Решение отдать предпочтение масс-спектрометрии или какому-нибудь специальному методу зависит от характера изотопно-аналитической задачи. В настоящее время немасс-спектрометрические методы лишь в редких случаях столь же точны и чувствительны, что и методы масс-спектрометрии. Однако приборы, применяемые для этой цели, значительно дешевле масс-спектрометров. Оба вида методов не конкурируют, а удачно дополняют друг друга, и их совместное применение наиболее целесообразно и оптимально. Совместное сосуществование обоих видов методов даже до некоторой степени необходимо, поскольку для практического применения некоторых немасс-спектрометри-

ческих методов требуется предварительная калибровка измерений с помощью образцов сравнения, изотопный состав которых устанавливается предварительно методами масс-спектрометрии.

Основа методов изотопного анализа — существование подающихся измерению различного рода изотопных эффектов, которые являются следствием неодинакового числа нейтронов в ядрах одного и того же элемента. От числа нейтронов в ядре зависят его масса, магнитный момент, объем и устойчивость ядер.

Классифицируя методы изотопного анализа по происхождению изотопного эффекта, их можно разделить на четыре основных группы.

1. Большая группа методов основана на различии масс ядер, которое проявляет себя как изотопный эффект в плотности, вязкости, теплопроводности, показателе преломления, давлении паров, положении энергетических уровней в атомных и молекулярных спектрах.

2. Различие магнитных свойств изотопов используется в методах изотопного анализа с помощью спектроскопии ядерного и электронного резонансов. При этом характерно, что часто изотопы одного и того же элемента различаются по своим гиромагнитным отношениям более сильно, чем нуклиды разных элементов.

3. Различие объема ядер влияет на положение энергетических термов в атомных спектрах. Изотопическое смещение вследствие этого эффекта особенно велико в спектрах тяжелых элементов. Поэтому объемное изотопическое смещение оказывается хорошим дополнением к смещению, обусловленному совместным движением ядра и электронной оболочки (эффект массы) и имеющему заметное значение только в спектрах легких элементов.

4. Различие в стабильности или ядернофизической активности ядер атомов, особенно их способности к поглощению нейтронов, лежит в основе активационного метода изотопного анализа.

Первая группа методов относительно велика, но они применяются все же только для анализа легких элементов, так как изотопный эффект зависит от отношения разности масс определяемых изотопов к их средней массе. Наоборот, другие группы

включают в себя сравнительно мало методов, но область их применения более разнообразна. С практической точки зрения в настоящее время можно рассматривать около тридцати различных методов, которые уже применяются или потенциально могут быть использованы для изотопного анализа, и разделять их по своей специфичности.

К неспецифичным методам анализа относятся все методы, в основе которых лежит измерение коллективных (интегральных) свойств вещества, например, плотности, вязкости, теплопроводности, т. е. измерение характеристик, зависящих не только от изотопного состава исследуемой системы, но также от химической чистоты пробы и внешних условий (например, температуры и давления). Часто неспецифичная характеристика  $Y$  в первом приближении линейно изменяется с вариацией содержания  $C_i$  отдельных изотопов. В общем виде это условие можно сформулировать следующим образом:

$$Y = f(C_1, C_2, \dots, C_n; B_1, B_2, \dots, B_m),$$

где  $B_i$  — условия опыта. Если условия опыта в ходе эксперимента сохраняются постоянными, то измеряемая величина

$$Y = Y_0 + a_1 C_1 + a_2 C_2 + \dots + a_n C_n,$$

где  $Y_0$  и  $a_i$  — константы. При этом константа  $Y_0$  может быть равна нулю. Следует иметь в виду, что неспецифичные методы принципиально пригодны для определения изотопного состава только бинарных смесей. Для многокомпонентных систем вследствие того, что

$$C_1 + C_2 + \dots + C_n = 1,$$

измерение величины  $Y$  уже не может дать однозначного ответа об изотопном составе пробы.

В случае бинарной изотопной системы между измеряемой величиной  $Y$  и содержанием одного из изотопов в первом приближении сохраняется линейная зависимость вида

$$Y = Y_0 + aC_1.$$

К специфическим относятся методы изотопного анализа, в которых величина  $Y_i$  может быть измерена для какого-либо конкретного изотопа или же для всех присутствующих в пробе изотопов в отдельности. Отношение сигналов, которые свидетельствуют о наличии в пробе отдельных изотопов, при этом

пропорционально отношению концентрации этих изотопов. Кроме того, при постоянном изотопном составе измеренное отношение сигналов не зависит или слабо зависит от условий опыта и наличия химических примесей, т. е.

$$C_1:C_2: \dots :C_n = Y_1:Y_2: \dots :Y_n.$$

Специфические методы основаны либо на раздельном измерении сигналов от отдельных составляющих изотопной смеси (например, метод дисперсионной спектрофотометрии), либо на предварительном разделении изотопных компонентов друг от друга и от химических примесей с последующим применением к этим разделенным компонентам неспецифических методов. Наглядным примером такого рода измерений является изотопный анализ с помощью газовой хроматографии, который состоит из газохроматографического разделения изотопов и их последующего определения, например, измерением теплопроводности.

В дополнение к приведенной выше классификации методов представляет интерес рассмотреть процесс изотопного анализа с другой точки зрения. До сих пор речь шла лишь о принципах изотопного анализа без учета характера изотопно-аналитических задач. На практике же только в редких случаях требуется определять изотопный состав веществ, находящихся в атомарном состоянии. Важнейшее преимущество применения изотопов заключается, наоборот, в «неразличимости» веществ с разным изотопным составом в химическом смысле, т. е. в применении для исследований меченых соединений.

В большинстве случаев необходимо такое меченое соединение прежде всего перевести с помощью определенных химических реакций в более простую форму ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$  и т. д.), а затем определить содержание интересующего нас элемента. Для этой цели разработаны специальные методики и, по-видимому, все такого рода подготовительные операции можно кратко называть химической подготовкой пробы.

Если исследуемый элемент входит в состав исходного соединения в количестве, большем чем один атом, то после подготовительных операций молекулярный состав вещества оказывается измененным и задача анализа распадается на две: а) определение изотопного состава отдельных структурных частей молекулы (например, изотопного состава функциональных групп); б) определение среднего содержания изотопов данного

элемента в исходном веществе. Последний вид изотопного анализа реализуется, например, в методиках, предусматривающих предварительное сжигание проб. В номенклатуре органической химии этот вид определения изотопного состава получил название элементного изотопного анализа.

Задача изотопного анализа, однако, становится значительно сложнее, когда требуется установить содержание всех возможных изотопных молекул. Под изотопными молекулами здесь и в дальнейшем будем понимать все возможные молекулы с одинаковой химической структурой, в которых отдельные атомы представляют собой разные изотопы одного элемента. Определение содержания изотопных молекул, которое возможно только при локализации изотопов внутри молекулы, часто называют молекулярным, а более правильно — структурным изотопным анализом. Структурный изотопный анализ может быть реализован различными путями.

Один из таких путей — химическое разложение исходного соединения по определенным связям на достаточно малые составные части и определение их изотопного состава. Сюда же относится и непосредственный изотопный анализ всех видов ионов, образующихся в ионном источнике масс-спектрометра.

Другой способ структурного изотопного анализа заключается в сочетании количественного разделения изотопных молекул (например, с помощью газовой хроматографии) со специфичными или неспецифичными методами количественного химического анализа (например, с применением метода катарометрии).

Третий способ структурного изотопного анализа состоит в применении неразрушающих методов, в которых возможно раздельное измерение сигналов, соответствующих различным изотопным молекулам (ЯМР-, микроволновая, ИК-спектроскопия).

Конечно, затраты на проведение структурного изотопного анализа гораздо больше, нежели в случае элементного изотопного анализа. Однако эти затраты окупаются более высоким качеством и количеством информации, содержащейся в получаемых результатах. Когда ни один из перечисленных выше способов неприменим, часто может оказаться успешной разумная комбинация нескольких методов.

Возможность применения того или иного метода зависит от агрегатного состояния, химической устойчивости и имеющегося в распоряжении количества вещества. В большинстве случаев структурный изотопный анализ необходим для определения содержания в молекуле изотопов только одного или в крайнем случае двух элементов. Для решения задач органической химии, например, имеются определенные реакции химического разложения, позволяющие нужным образом выделять из молекулы гетероатом (особенно азот) или углерод кольца и затем исследовать его изотопный состав. Газохроматографический способ пока еще применяется только для разделения изотопозамещенных по водороду соединений.

Микроволновая и ИК-спектроскопия высокого разрешения пригодна для анализа большого числа соединений. Необходимыми условиями успешного применения этих методов являются способность исследуемых веществ испаряться без химического разрушения и наличие у вещества давления паров, достаточного для надежных абсорбционных измерений.

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса высокой разрешающей силы обладает самыми большими возможностями для получения количественных данных по изотопному составу химически эквивалентных групп молекулы в растворе и определения местоположения изотопной метки.

Само собой очевидно, что точность структурного изотопного анализа в среднем ниже, чем точность элементного изотопного анализа.

**1.1. Изотопный эффект в теплопроводности**

Катарометрический изотопный анализ основан на измерении теплопроводности в зависимости от изотопного состава анализируемого вещества. Обычно этот метод применим только для анализа газообразных веществ, так как изотопный эффект в газовой фазе имеет максимальное значение.

Элементарная классическая кинетическая теория газов приводит к следующему выражению для коэффициента теплопроводности  $\lambda$  идеального газа:

$$\lambda = f\eta c_V = (f/3)\omega\Lambda\rho c_V/M, \quad (1.1)$$

где  $f$  — постоянная, зависящая от структуры молекул ( $f = 1,5 \div 2,5$ );  $\eta$  — множитель, учитывающий вклад в теплоемкость колебательного движения атомов в молекуле;  $c_V$  — молярная теплоемкость при постоянном объеме;  $\omega$  — средняя скорость поступательного движения молекул;  $\Lambda$  — средняя длина свободного пробега молекул;  $\rho$  — плотность газа;  $M$  — молекулярная масса.

В интервале температур  $T = 200 \div 700^\circ \text{K}$  молярная теплоемкость  $c_V$  для большинства одно- и двухатомных газов остается постоянной. Исключение составляет молекула водорода, обладающая малым моментом инерции, так как уже при температуре примерно  $60^\circ \text{K}$  вращательная теплоемкость молекулы водорода близка к нулю. При температуре около  $400^\circ \text{K}$ , которую можно считать типичной для большинства ячеек теплопроводности, отношение вращательных теплоемкостей молекул  $\text{D}_2$  и  $\text{H}_2$   $C_r(\text{D}_2)/C_r(\text{H}_2) = 0,89$ .

Коэффициент теплопроводности, определяемый формулой (1.1), не зависит от давления. Так как  $\rho \sim M$  и  $\omega \sim M^{-1/2}$ , то результирующий изотопный эффект в теплопроводности, обусловленный различием масс,

$$\lambda \sim M^{-1/2}. \quad (1.2)$$

В случае водорода экспериментальное значение отношения коэффициентов теплопроводности изотопных молекул при  $400^\circ \text{K}$  равно 1,33, что меньше расчетного 1,41. Расхождение обусловлено упомянутым выше квантовым эффектом в теплоемкости,

а также несколько меньшим различием диаметров столкновений и межмолекулярных потенциальных функций [ $\eta(D_2)/\eta(H_2) = = 1,396$ ].

Для некоторых полярных многоатомных газов, например паров воды (по отношению к парам тяжелой воды  $D_2O$ ), изотопный эффект в теплопроводности также значительно ниже, чем можно было бы ожидать из различий средних скоростей молекул, обусловленных разностью масс изотопных разновидностей воды [1, 2]. Причина этого состоит в частичной компенсации различий в поступательном движении изотопных молекул колебательным изотопическим эффектом в молярной теплоемкости.

Согласно современным представлениям газокинетической теории коэффициент теплопроводности для идеального газа в первом приближении выражается формулой [3—5]

$$\lambda_1 = \frac{15}{4} \cdot \frac{R}{M} \eta_1 \left( \frac{4}{15} \cdot \frac{c_V}{R} + \frac{3}{5} \right), \quad (1.3)$$

где  $\eta_1$  — вязкость; с той же степенью приближения

$$\eta_1 = 266,63 \cdot 10^{-7} \sqrt{MT}/\sigma^2 \Lambda^{(2,2)}; \quad (1.4)$$

$R$  — универсальная газовая постоянная;  $T$  — абсолютная температура;  $\sigma$  — газокинетический диаметр столкновений;  $\Lambda^{(2,2)}$  — интеграл столкновений, величина которого зависит от межмолекулярного потенциала и приведенной температуры  $T^* = kT/\epsilon$ ;  $\epsilon$  — параметр потенциальной функции [3]. Выражение в скобках в формуле (1.3) представляет собой поправочный множитель Эйкена.

Большинство методов изотопного анализа по теплопроводности основано на использовании изотопного эффекта в поступательном движении молекул. При низких температурах может наблюдаться повышенный изотопный эффект в теплопроводности вследствие различий во вращательной энергии изотопных молекул. Методы изотопного анализа, основанные на этом эффекте, разработаны и описаны Фаркашем [6, 7].

В области низких давлений, когда средняя длина свободного пробега молекул сравнима или даже превосходит размеры сосуда, в котором заключен газ, его теплопроводность сильно зависит от давления. Это свойство в сочетании с изотопическим эффектом в упругости паров использовано Хартеком для определения содержания дейтерия в воде [8]. Метод Хартека будет подробно рассмотрен в гл. 6.

Коэффициент теплопроводности пробы, состоящей из смеси изотопов А и В и находящейся при температуре выше  $0^\circ C$  и нормальном давлении, определяется формулой

$$\lambda_{AB} = C_A(\lambda_A - \lambda_B) + \lambda_B = \lambda_B + C_A \Delta\lambda, \quad (1.5)$$

где  $\lambda_A$  и  $\lambda_B$  — коэффициенты теплопроводности компонентов А и В соответственно;  $C_A$  — содержание компонента А. Справедливость этого соотношения подтверждается линейным характером зависимости между теплопроводностью и изотопным составом пробы, наблюдаемым почти во всех катарометрических методах изотопного анализа.

## 1.2. Катарометрия в потоке газа при атмосферном давлении

Разность коэффициентов теплопроводности при атмосферном давлении измеряется специальными приборами, называемыми катарометрами. Основными узлами их являются ячейка теплопроводности и устройство для измерения изменений электрического сопротивления. Рассмотрим подробнее принцип их действия.

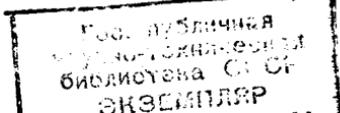
### Ячейка теплопроводности

В начальный период развития катарометрии в потоке газов, предложенной впервые еще Шлейермахером в 1888 г. [9], использовались большей частью ячейки лабораторного изготовления. В настоящее время вследствие бурного развития методов газовой хроматографии, где эти ячейки нашли применение в качестве детекторов, их многочисленные типы выпускаются приборостроительной промышленностью. Конструкции ячеек теплопроводности описаны, например, в работах [10—12].

Принципиальное устройство. Ячейка теплопроводности представляет собой полый сосуд, стенки которого изготовлены из хорошо проводящего тепло материала и находятся при постоянной температуре. Внутри сосуда размещен электрический нагреватель. Обычно нагреватель располагают коаксиально и конструируют его таким образом, чтобы обеспечить по возможности максимальную передачу тепла через газ от нагревателя к стенкам. Температура нагревателя выше температуры стенок камеры. При постоянной мощности питания нагревателя его температура будет тем больше, чем ниже теплопроводность газа. Следовательно, изменение теплопроводности газа вызывает изменение температуры нагревателя. Если при этом нагреватель изготовлен из материала с достаточно большим температурным коэффициентом электрического сопротивления, то изменение его температуры обусловит изменение сопротивления.

Для изготовления нагревателей применяются тонкие проводочки из различных металлов или сплавов (табл. 1.1). Для тех же целей могут служить термисторы, изготовленные из специальных керамических материалов.

Для того чтобы сопротивление нагревателя было по возможности максимальным, а теплоемкость — минимальной, применя-



## Параметры материалов для нагревателей

Материал	Удельное сопротивление, $10^{-6}$ ом.см	Температурный коэффициент сопротивления, $10^{-3}$ град $^{-1}$	Материал	Удельное сопротивление, $10^{-6}$ ом.см	Температурный коэффициент сопротивления, $10^{-3}$ град $^{-1}$
90% Au—10% Ag	6,3	3	90% Pt—10% Rh	21	1,3
80% Pt—20% Ir	31	4,46	Pt	10	3
Ag	1,63	3,8	W	5,5	4,5
Au	2,44	3,4	Ni	6,8	6
90% Pt—10% Ir	24	1,2	Fe	10	6,2

ются проволоочки диаметром от 0,03 до 0,1 мм. Поскольку тепловой поток пропорционален поверхности источника тепла, то применение нагревателей в виде полосок с прямоугольным поперечным сечением менее предпочтительно по сравнению с проволочками.

Все существующие виды ячеек можно объединить в две группы: проточные и диффузионные (рис. 1.1). Обе группы предназначены для измерения разности коэффициентов теплопроводности в потоке газов. Исходя из опыта газовой хроматографии, а также опыта собственно катарометрии, проточные методы получили наибольшее применение, особенно при определении содержания дейтерия. Исключение составляют катарометрические методы измерения давления паров, которые будут рассмотрены в гл. 6.

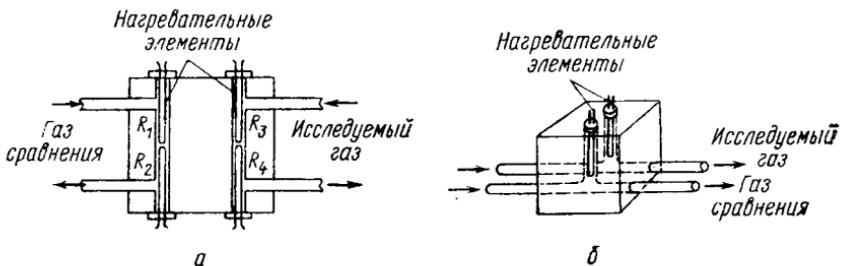


Рис. 1.1. Схемы проточной (а) и диффузионной (б) ячеек.

В проточной ячейке исследуемый газ непосредственно соприкасается с нагревательным элементом. Диффузионная же ячейка устроена таким образом, что нагреватель не соприкасается непосредственно с газом, и изменения его температуры определяются диффузионным процессом. Поэтому такая ячейка непригодна для измерения быстрых изменений теплопроводности и может применяться только при достаточно большом объеме анализируемой пробы по сравнению с объемом ячейки.

Основное преимущество диффузионной ячейки — малая чувствительность к флуктуациям скорости потока, что особенно важно при анализе газов с высокой молекулярной массой или большой теплоемкостью. Об этом нетрудно судить по уравнению баланса тепла, рассеиваемого нагревательным элементом в результате проводимости, конвективных процессов и излучения:

$$Q = k_1 \lambda \Delta T_1 [1 + (k_2/k_1)(c_p/\lambda)v] + k_3(T_1^4 - T_0^4), \quad (1.6)$$

где  $k_1$ ,  $k_2$  и  $k_3$  — константы, зависящие от геометрии ячейки и характеристик материала, из которого она изготовлена;  $v$  — линейная скорость потока;  $T_1$  и  $T_0$  — температуры нагревательного элемента и стенок камеры соответственно;  $\Delta T_1 = T_1 - T_0$ .

Теория ячейки теплопроводности. Чтобы получить наглядные и практически полезные соотношения для оценки чувствительности катарометра, достаточно принимать во внимание только часть тепла, отводимого от нагревателя. Поправки, учитывающие потери тепла вследствие конвекционных и излучательных процессов, можно ввести непосредственно в конечный результат.

Рассмотрим работу проточной ячейки (см. рис. 1.1, а) с четырьмя нагревательными элементами, имеющими сопротивления  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  и  $R_4$ . Эти сопротивления включены в измерительную схему по принципу мостика Уитстона (рис. 1.2) так, что сопротивления измерительной камеры и камеры сравнения образуют противоположные диагонали моста\*. На практике обычно применяют нагревательные элементы с одинаковым сопротивлением, так как при этом отклонения нуля моста в результате флуктуаций скорости потока и колебаний силы тока проявляются в наименьшей степени. Сопротивления потенциометров  $R_5$  и  $R_6$  служат только для практического удобства работы (для установки нуля схемы) и по своей величине значительно меньше сопротивлений нагревателей. При оценке чувствительности схемы их величиной можно пренебречь.

При выводе уравнения катарометра обычно предполагают, что сопротивления плечей моста равны [11—17]:  $R_1 = R_2 = R_3 =$

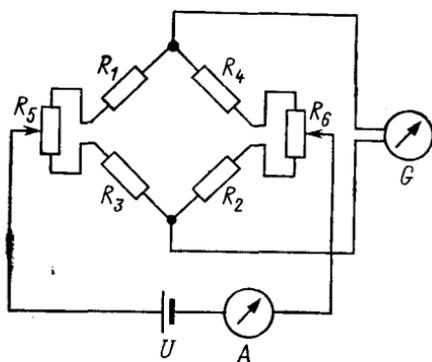


Рис. 1.2. Расположение нагревателей в схеме мостика Уитстона.

\* Различные практические варианты мостика Уитстона рассмотрены в книге Волохова В. А., Ошер И. Н. Мосты постоянного и переменного тока. М., Госэнергиздат, 1951. — *Прим. перев.*

$=R_4=R_0$ , когда газ сравнения находится в обеих ячейках. Кроме того, считают, что  $R_5=R_6=0$ , а изменения сопротивления измерительных камер одинаковы  $\Delta R_1=\Delta R_2=\Delta R_0$ . При этом к мосту приложено постоянное питающее напряжение  $U$ . Так как  $\Delta R \ll R_0$ , напряжение на гальванометре  $G$ , возникающее при нарушении равновесия моста,

$$u = U\Delta R_0/2R_0. \quad (1.7)$$

С другой стороны, поскольку  $\Delta R_0 = \alpha R_0 \Delta T$ , где  $\Delta T$  — изменение разности температур ( $T_1 - T_0$ ) вследствие изменения теплопроводности при замене в измерительной камере исследуемого газа на газ сравнения, можно записать

$$u = U\alpha\Delta T/2, \quad (1.8)$$

где  $\alpha$  — температурный коэффициент электрического сопротивления нагревателя.

Из уравнения теплопроводности нетрудно получить следующее выражение для изменения температуры нагревателя:

$$\Delta T = \frac{(I + \Delta I)^2 (R_0 - \Delta R_0)}{k'_1 (\lambda + \Delta \lambda')} - \frac{I^2 R_0}{k'_1 \lambda}, \quad (1.9)$$

где  $k'_1$  — постоянная, определяемая геометрией ячейки;  $I$  — сила тока через ветви моста;  $\Delta \lambda'$  — разность коэффициентов теплопроводности исследуемого газа и газа сравнения.

Пренебрегая членами высоких степеней в выражениях для  $\Delta R$  и  $\Delta I$  и полагая, что  $\lambda(\lambda + \Delta \lambda') \approx \lambda^2$ , а  $U \approx 2R_0 I$ , получаем:

$$u = \frac{\alpha}{8k'_1} \cdot \frac{U^3}{R_0} \cdot \frac{1}{1 + \beta} \cdot \frac{\Delta \lambda}{\lambda^2} \Delta C; \quad (1.10)$$

$$\beta = \frac{\alpha U^2}{4R_0 \lambda k'_1} = \frac{\alpha \Delta T_1}{4}; \quad (1.11)$$

$$\Delta \lambda' = C \Delta \lambda, \quad (1.12)$$

где  $\Delta \lambda$  — разность коэффициентов теплопроводности изотопно чистых газа сравнения, например 100%  $H_2$ , и определяемого компонента, например  $D_2$ ;  $\Delta C$  — разность содержаний определяемого компонента в пробе и газе сравнения. Так как в большинстве практических случаев постоянную  $k'_1$  можно определить только экспериментально, а с целью достижения наибольшего сигнала целесообразно работать при максимально возможной избыточной температуре, для достаточно малых значений коэффициента  $\beta$  можно объединить множитель  $1/(1 + \beta)$  с постоянной  $8k'_1$  и представить их в виде новой постоянной  $K_1$ . Тогда уравнение (1.10) сведется к виду

$$u = \frac{U^3}{R_0} \cdot \frac{\alpha}{k_1 \lambda} \cdot \frac{\Delta \lambda}{\lambda} \Delta C = U\alpha\Delta T_1 \frac{\Delta \lambda}{\lambda} \Delta C. \quad (1.13)$$

Чувствительность ячейки теплопроводности. Из уравнения (1.13) видно, какими параметрами определяется чувствительность катарометра  $\Delta u/\Delta C$ . Прежде всего отметим, что чувствительность возрастает с увеличением напряжения. Однако оно ограничено прочностью тонких проволочек, и поэтому более целесообразно принимать во внимание не напряжение, а максимальную температуру, до которой можно нагревать проволочку без нарушения ее целостности. Ниже этого предела при оценке чувствительности необходимо принимать во внимание другие факторы и только после учета их можно сравнивать чувствительности обнаружения изотопов разных элементов в соответствующих им изотопных смесях.

Так как  $\Delta T_1 = \text{const}$ , а  $\lambda \sim M^{-1/2}$ , из уравнения (1.13) следует простое соотношение для чувствительности обнаружения изотопного компонента А с молекулярной массой  $M_A$  в газе-носителе В с молекулярной массой  $M_B$ :

$$\frac{\Delta u}{\Delta C_A} \sim \left( \sqrt{\frac{M_B}{M_A}} - 1 \right) \sqrt{\lambda_B}. \quad (1.14)$$

Из этого соотношения следует, что чувствительность ячейки падает с увеличением молекулярной массы анализируемой пробы. Падение чувствительности обусловлено двумя причинами: а) с увеличением молекулярной массы отношение масс изотопов стремится к единице; б) теплопроводность химически различных газов падает с увеличением их молекулярной массы.

В табл. 1.2 приведены оценочные значения относительной чувствительности обнаружения различных изотопов, а также нижняя граница обнаружения  $\Delta C_A$  в рассматриваемых смесях в предположении, что минимально определяемая концентрация дейтерия в смеси с  $H_2$  составляет  $\sim 0,001$  ат.%. При расчете использованы данные по теплопроводности газов при  $100^\circ C$  из работы [18].

Таблица 1.2

Относительная чувствительность катарометра и нижняя граница обнаружения для различных изотопных смесей

Изотопная смесь		$\left( \frac{\Delta u}{\Delta C_A} \right)_{\text{отн}}$	$(\Delta C_A)_{\text{мин}}$ , ат. %
А	В		
$D_2$	$H_2$	1,0	0,001
HD	$H_2$	0,53	0,002
$^{22}Ne$	$^{20}Ne$	0,060	0,016
$^{18}O_2$	$^{16}O_2$	0,055	0,018
$^{15}N_2$	$^{14}N_2$	0,033	0,030
$C^{18}O_2$	$C^{16}O_2$	0,015	0,064
$^{13}CO_2$	$^{12}CO_2$	0,008	0,12

Практическое применение катарометрии к изотопному анализу смесей, приведенных в табл. 1.2, осложняется необходимостью подвергать анализируемые пробы и образцы сравнения предварительной химической очистке от примесей. При этом требования к чистоте газа крайне высоки. Тем не менее для изотопов водорода нижняя граница обнаружения, приведенная в таблице, уже фактически достигнута. Более подробные данные по чувствительности обнаружения изотопов водорода будут приведены ниже.

### 1.3. Катарометрическое определение содержания дейтерия

Примеры практического применения катарометрии для изотопного анализа, описанные в литературе, сводятся в основном к определению содержания изотопов водорода. При этом получили распространение три метода катарометрии в потоке газа: непрерывный, метод плато и пиковый.

Непрерывный метод часто применяется для контроля работы электролитических ванн при промышленном получении тяжелой воды  $D_2O$ : через одну из камер ячейки теплопроводности пропускают водород из ванны, обогащенный дейтерием, а через другую — водород с природным изотопным составом, служащий в качестве газа сравнения.

Метод плато используется для измерения изотопного состава отдельных проб газа. Его сущность состоит в том, что в водород, который одновременно играет роль газа сравнения и газа-носителя, дозируется определенное количество исследуемой газообразной пробы. Объем пробы должен быть значительно больше объема измерительной камеры ячейки теплопроводности. Благодаря этому на выходных зажимах измерительного моста возникает разность потенциалов, которая остается постоянной в течение некоторого времени. На диаграмме напряжение — время эта постоянная разность потенциалов имеет вид плато. Разность потенциалов относительно нулевой линии, т. е. высота плато, определяется различиями теплопроводности неразбавленной пробы и газа сравнения и является мерой содержания дейтерия в пробе относительно газа-носителя.

Таким образом, непрерывный метод и метод плато отличаются друг от друга только объемом пробы, расходуемой на анализ.

При измерениях изотопного состава пиковым методом объем пробы, дозируемой в измерительную камеру, может быть сравнимым с ее объемом. В этом случае регистрограмма напряжения имеет форму пика. Площадь пика является мерой различий содержаний дейтерия между анализируемой пробой и газом-носителем. В отличие от первых двух методов высота пика не достигает максимального значения разности потенциалов. Причины занижения высоты пиков состоят в следующем:

а) при дозировке малых по объему проб в подводящей системе и самой измерительной камере проба в той или иной степени разбавляется газом-носителем;

б) каждая ячейка теплопроводности характеризуется постоянной времени, что также приводит к снижению высоты пика;

в) в любой ячейке теплопроводности в каждый момент времени может быть измерено только среднее значение теплопроводности конечного объема газа.

При этом контур теплопроводности пробы в направлении потока отличается от контура теплопроводности, обусловленного только инжекционным и диффузионным процессами. Если принять, что контур имеет вид резонансной кривой, то связь между истинным  $\lambda_{\text{макс}}$  и измеряемым  $\lambda'_{\text{макс}}$  значениями максимума теплопроводности можно описать соотношением

$$\frac{\lambda'_{\text{макс}}}{\lambda_{\text{макс}}} = \frac{H}{V} \arctg \frac{V}{H}, \quad (1.15)$$

где  $H$  и  $V$  — половинные значения объема пробы и действующего объема измерительной камеры. Под половинным понимается объем газа, внутри которого разность теплопроводностей в потоке газа больше или равна половине ее максимального значения.

Из уравнения (1.15) следует, что при  $H/V=1$  максимум занижен по сравнению с истинным значением на 22%, при  $H/V=2$  — на 8%. Снижение потерь сигнала до величины случайной погрешности измерений требует увеличения объема пробы до двух — четырех действующих объемов измерительной камеры.

### Непрерывный метод

Метод непрерывного определения концентрации дейтерия в водороде подробно описан Сильвестри и Адорни [19]. Авторы этой работы воспользовались способом, впервые предложенным Вейтцелем и Уайтом [20], которые применяли катарометрический метод для определения содержания параводорода в жидком водороде путем его испарения из сосуда Дьюара с последующим пропусканием газа через измерительную ячейку катарометра.

Сильвестри и Адорни в своей работе преследовали цель непрерывного контроля за процессом обогащения воды дейтерием при электролитическом методе получения тяжелой воды. Теплопроводность анализируемого газа измеряли относительно водорода обычного изотопного состава, получаемого также электролитическим способом.

На рис. 1.3 показана схема применявшейся установки. Предварительно газ очищался от паров воды (путем вымораживания), углекислого газа (с помощью адсорбции) и кислорода (по

реакции с избыточным водородом на палладиевом контакте с последующей адсорбцией образовавшейся воды). Очистка проб от азота не применялась, хотя его присутствие может приводить к ошибочным результатам, если концентрации азота в сравниваемых потоках различны. Пробы от азота можно очищать испарением водорода при низкой температуре ( $-196^{\circ}\text{C}$ ) в вакуум через разогретое

до  $350^{\circ}\text{C}$  молекулярное сито (например, типа 5А). Однако при этом не следует допускать заметного снижения адсорбционной способности молекулярного сита. Кроме того, требуется снабдить сосуд Дьюара, применяемый для охлаждения водорода, автоматическим устройством для заполнения его жидким азотом.

Устройство, в котором очищается водород, связано системой кранов с обеими камерами ячейки теплопроводности. Эта система позволяет при необходимости менять ролями измерительную камеру и камеру сравнения.

При работе ячейки, рассчитанной на непрерывное измерение теплопроводности, крайне важ-

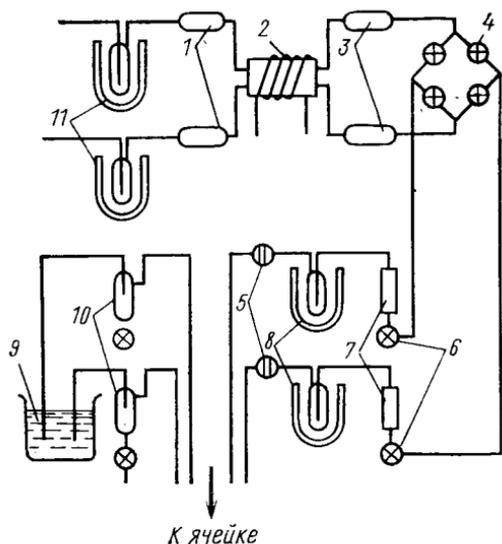


Рис. 1.3. Схема очистки газов при непрерывном катарометрическом определении дейтерия [20]:

1 — адсорбенты для улавливания  $\text{CO}_2$ ; 2 — печь для сжигания кислорода; 3 — осушительные колонки; 4 — краны; 5 — стеклянные фильтры; 6 — игольчатые вентили; 7 — измерители скорости потока; 8, 11 — ловушки с сухим льдом; 9 — водяной затвор; 10 — ловушки.

на защита разогретых проволочек от термической перегрузки. С этой целью мостик Уитстона, составленный из разогретых проволочек, включают в качестве одного из плеч второго моста, составленного из постоянных (нерегулируемых) сопротивлений. При нормальной работе первого моста второй мост не сбалансирован, и ток разбаланса питает электронное реле. При повышении сопротивлений измерительного моста происходит уравновешивание второго моста и реле отключает источник питания.

Чувствительность катарометрических измерений изотопного состава с применением стандартной проточной ячейки теплопроводности (фирмы GOW — MAC) составляет  $5,2 \text{ мВ}$  при разности содержаний дейтерия в сравниваемых потоках, равной 1 ат. %. Чувствительность аппаратуры к внешним условиям следующая:

а) изменение напряжения питания моста на  $\pm 0,01$  в при номинальном значении 6 в приводит к смещению нулевой линии на  $\pm 0,02$  мв и соответственно к погрешности результатов анализа  $\pm 0,5\%$ ;

б) изменение температуры корпуса ячейки на  $\pm 1^\circ\text{C}$  при номинальном значении  $15^\circ\text{C}$  вызывают дрейф нулевой линии на  $\pm 0,3$  мв и обуславливают погрешность измерений  $\pm 0,7\%$ ;

в) изменение атмосферного давления в пределах  $\pm 3$  мм рт. ст. не оказывает заметного влияния;

г) изменение объемной скорости на  $\pm 5\%$  вызывает тот же эффект, что и изменение температуры корпуса ячейки в пределах  $\pm 1^\circ\text{C}$ .

Градуировочная кривая в области содержаний дейтерия 0,015—2,5 ат.%, построенная с помощью образцов водорода известного изотопного состава, имеет прямолинейный вид в координатах разность содержаний дейтерия в сравниваемых потоках — разность потенциалов на выходе измерительного моста.

Метод градуировки аппаратуры, описанный в работе [19], основан на измерении изотопного состава образцов воды с различным содержанием дейтерия, приготовленных весовым методом. При практическом применении метода градуировку, вероятно, можно упростить, если время от времени дозировать в ячейку теплопроводности газ с известным содержанием дейтерия из достаточно большого объема и измерять его состав по методу плато.

### Метод плато

Принцип. Метод плато впервые описан Монке [21]. На рис. 1.4 приведена схема пропускания газов через измерительную ячейку. Эта схема в основных чертах одинакова для измерений теплопроводности методом плато и пиковым методом.

Газ-носитель из металлического баллона пропускают через дозирующую систему. Снижение давления газа до необходимой величины и нужный расход газа устанавливают прецизионным игольчатым вентилем. Проба анализируемого газа, находящаяся в дозирующей системе, вместе с газом-носителем поступает в камеру сравнения ячейки теплопроводности, а затем пропускается через газохроматографическую разделительную колонку и измерительную камеру. Объемная скорость газа на выходе из ячейки контролируется измерителем динамического давления.

Необходимый для анализа объем пробы составляет 30—40 см<sup>3</sup> при нормальных условиях. При дозировке такого объема необходимо добиться минимального перемешивания пробы с газом-носителем, неизбежного в таких случаях. Перемешивание газов можно уменьшить, если шлюз для ввода пробы имеет форму трубки, диаметр которой совпадает с диаметром входного отверстия катарометра. В этом случае проба поступает в

катарометр в виде струи внутри потока газа-носителя и перемешивание ее с носителем происходит на конце струи.

Дозирующая система. Известны два типа дозирующих устройств. Система дозирования, описанная Монке [21], состоит из двух одинаковых U-образных трубок (рис. 1.5, а). Через одну трубку постоянно протекает газ-носитель, а в дру-

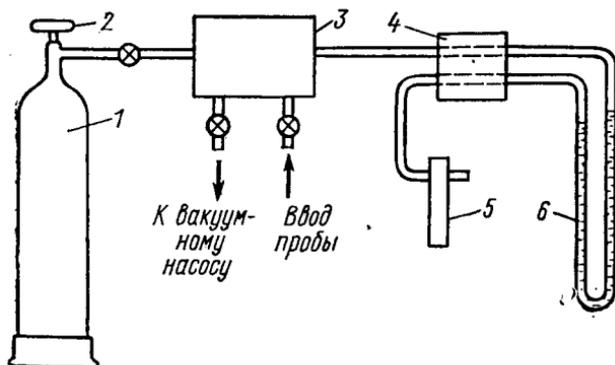


Рис. 1.4. Схема пропускания газов через измерительную ячейку при измерении теплопроводности методом плато и пиковым методом:

1 — баллон с газом-носителем; 2 — регулирующий вентиль; 3 — система дозирования; 4 — ячейка теплопроводности; 5 — измеритель скорости потока; 6 — разделительная колонка.

гую через трехходовой кран впускается необходимый объем пробы. Затем одновременным поворотом двухходовых кранов пробу и газ-носитель направляют в катарометр. Во второй системе (рис. 1.5, б), используемой обычно в газовой хроматографии [22], применяются два двухходовых крана (А и В) более сложной конструкции. Эта конструкция позволяет дозировать пробу в катарометр одним краном В. Основную часть дозирующего объема составляет спиральная трубка.

По своим рабочим характеристикам обе системы дозирования примерно равноценны. Меньшее удобство в обращении с системой первого типа частично компенсируется большей простотой ее деталей и соответственно легкостью изготовления, а также возможностью выравнивать сопротивление потоку газа в обеих U-образных трубках путем симметричного их расположения.

Газохроматографическая разделительная колонка. Назначение колонки — удаление из анализируемой пробы примесей. При анализе водород-дейтериевых смесей очистка от посторонних примесей осуществляется довольно легко, поскольку они (за исключением гелия и неона) адсорбируются на молекулярных ситах (цеолитах) значительно сильнее, чем водород. Адсорбция на сите настолько эффективна, что выделенные примеси, например  $N_2$ ,  $O_2$ , Ar, можно сразу же

после изотонного анализа вводить в ячейку теплопроводности и идентифицировать. Такая простая очистка анализируемых проб является преимуществом метода плато по сравнению с непрерывным методом измерения теплопроводности.

Разделительная U-образная колонка, описанная Монке [21], работает при расходе газа-носителя около  $2000 \text{ см}^3/\text{ч}$  и имеет

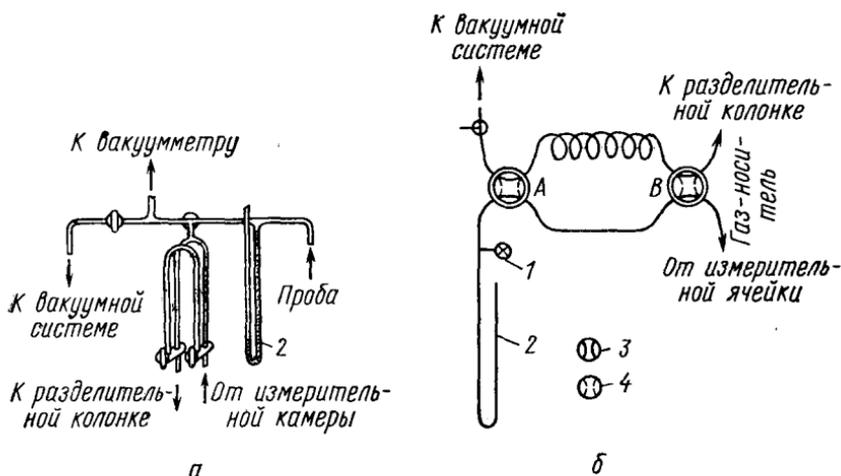


Рис. 1.5. Системы дозирования проб при измерениях теплопроводности методом плато:

1 — вакуумметр; 2 — манометр; 3 и 4 — положения кранов при заполнении ячейки и дозировке пробы соответственно.

внутренний диаметр 4 мм. Длина колонки 140 см. Колонка заполнена цеолитом с размером зерен 0,2—0,3 мм и диаметром пор 5 Å. При использовании промышленных цеолитов их необходимо предварительно перевести в кальциевую форму для достижения единообразного размера пор. С этой целью желативно обработать адсорбент 1—2 М раствором  $\text{CaCl}_2$  при комнатной температуре, промыть дистиллированной водой, высушить и осторожно прогреть до температуры 300—350°С. Колонки, рассчитанные на длительную работу, следует заполнять в сухой атмосфере, а в процессе работы регенерировать цеолит прогреванием его в вакууме до температуры 300—350°С.

Газ-носитель должен иметь чистоту не хуже 99,5 об.%. Если чистота газа составляет 95—97 об.%, то обычно на диаграмме напряжение — время после плато наблюдаются выбросы противоположного знака, вследствие чего нулевая линия устанавливается значительно позднее. Этот эффект снижает точность измерений.

Электрическая схема измерений. Электрическая схема катарометра приведена на рис. 1.6. В левой части рисунка показана схема стабилизированного источника питания моста,

обеспечивающего постоянство напряжения на выходе 5—7 в с погрешностью не хуже  $\pm 0,1\%$  при флуктуациях напряжения сети  $\pm 10\%$  и постоянный ток через ячейки теплопроводности в пределах 200—250 *ма*. Нуль устанавливается с помощью прецизионных потенциометров. Сила тока через ячейки измеряется прецизионным миллиамперметром с зеркальной шкалой и воспроизводимостью измерений  $\pm 1$  *ма*. В работе [21] сигнал моста

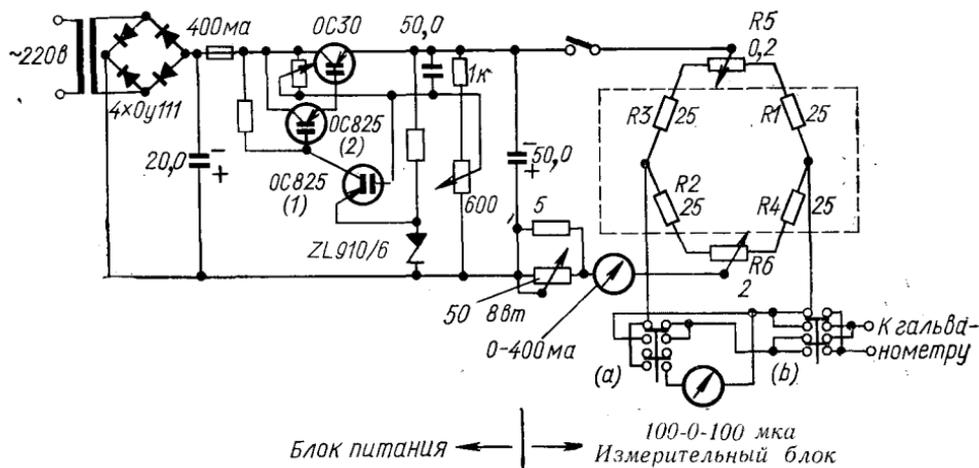


Рис. 1.6. Электрическая схема катарметра для измерений теплопроводности методом плато [21].

измерялся с помощью шкального гальванометра (8 *мв* на полное отклонение, 1000 делений шкалы, внутреннее сопротивление 1000 *ом*).

Градуировка и измерения. Разбаланс моста измеряется по отклонению стрелки гальванометра от нулевого положения или высота плато определяется непосредственно из записи сигнала разбаланса на компенсационном самописце. Для определения концентрации дейтерия по высоте плато необходима градуировка прибора с помощью образцов известного изотопного состава. Градуировка производится при тех же условиях, что и сам анализ (например, расход газа-носителя  $2000 \pm 100$  *см<sup>3</sup>/ч*, сила тока через ячейку  $200 \pm 0,1$  *ма*), при использовании в обоих случаях газа-носителя с одним и тем же содержанием дейтерия и примесей. Градуировочная кривая в координатах отклонение стрелки в делениях шкалы — содержание дейтерия в атомных процентах лишь незначительно отклоняется от прямой линии. Типичные результаты градуировки приведены в табл. 1.3.

Эти данные получены при силе тока через ячейку 200 *ма*, расходе газа-носителя 2000 *см<sup>3</sup>/ч* и температуре корпуса ячейки теплопроводности 25°С. Деление шкалы гальванометра соот-

## Результаты градуировки измерений

Номер пробы	Содержание дейтерия, ат. % (м.-сп. анализ)	Показания гальванометра, дел. шкалы
1	$0,925 \pm 0,005$	$102,2 \pm 0,5$
2	$1,79 \pm 0,02$	$199,4 \pm 1,4$
3	$2,59 \pm 0,05$	$292,6 \pm 2,0$

ветствует  $0,008$  мв. Граница обнаружения при данных условиях составляет  $\sim 0,02$  ат. % D (минимально обнаруживаемая разность содержаний дейтерия в пробе и газе-носителе).

Пути повышения чувствительности измерений. Чувствительность описанного выше катарометра можно повысить путем применения ячейки теплопроводности усовершенствованной конструкции [23]. Благодаря более рациональной геометрии автору работы [23] удалось увеличить внутреннее сопротивление ячейки теплопроводности до  $200$  ом. Объем измерительной камеры при этом возрос лишь незначительно. Чувствительность увеличилась примерно в 20 раз, что позволяет определять содержание дейтерия в области его природных концентраций с погрешностью  $\pm 10\%$ . Однако следует отметить, что при таком большом внутреннем сопротивлении ячейки требуется более жесткая стабилизация температуры корпуса и силы тока через ячейку (соответственно не хуже  $\pm 0,01^\circ\text{C}$  и  $\pm 0,01$  ма). Кроме того, при химической подготовке проб для анализа (восстановление воды до водорода и т. п.) не должно происходить заметного разделения изотопов водорода.

Температуру корпуса стабилизировали с помощью термостата, снабженного контактным термометром с ценой делений  $0,01^\circ\text{C}$  и электронным реле. Стабилизация силы тока через ячейку основывалась на сравнении падения напряжения на постоянном сопротивлении ( $\sim 3$  ом) с опорным напряжением от кремниевого элемента. В качестве нуль-индикатора при компенсационном методе измерений служил описанный выше гальванометр.

Вопросы химической подготовки проб будут рассмотрены ниже.

### Пиковый метод

Пиковый метод описан в работах [22, 24—27]. Принцип метода во всех работах почти один и тот же и состоит в следующем (рис. 1.7).

Проба водорода постоянного объема ( $1\text{--}20$  см<sup>3</sup> при нормальных условиях в зависимости от концентрации дейтерия и размеров измерительной камеры) дозируется в поток водорода

и вместе с ним попадает в катарометр. Перед этим пробу пропускают через газохроматографическую колонку для удаления из нее всех химических примесей ( $N_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2O$  и т. д.). В процессе очистки принимают все меры, чтобы не произошло изменения содержания дейтерия или разделения изотопных разновидностей молекул водорода. Применение предварительной

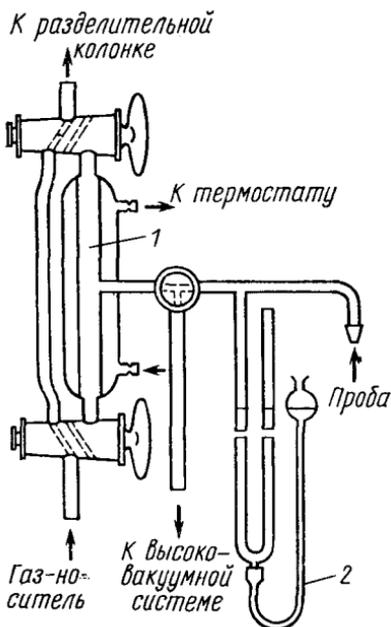


Рис. 1.7. Дозировочное устройство для измерений теплопроводности пиковым методом [25]: 1 — дозировочный объем; 2 — ртутный манометр.

очистки проб является существенным улучшением процедуры катарометрического изотопного анализа по сравнению с методом Сильвестри и Адорни. Разделительную колонку заполняют активированным углем или цеолитом. Колонка работает при комнатной температуре. Для эффективной очистки проб вполне достаточно колонка длиной около 1 м.

Точной мерой содержания дейтерия в пробе при измерении его пиковым методом является отношение площади под кривой на диаграмме напряжение—время к объему дозированной пробы. Для определения площадей можно рекомендовать электронные интеграторы. При этом точное значение площади можно получить, если интегратор автоматически учитывает дрейф нулевой линии ячейки теплопроводности и если отношение высоты пика к его ширине не очень мало.

Здесь уместно заметить, что практически удобнее измерять просто высоты пиков [22]. Однако это требует достаточного постоянства дозируемых объемов и расхода газа-носителя. Допустимые случайные отклонения этих параметров зависят от типов применяемых разделительных колонок и ячеек теплопроводности. Относительная погрешность определения по крайней мере столь же велика, что и относительные колебания дозируемых объемов.

Когда проба постепенно переходит из газохроматографической колонки в измерительную камеру катарометра, возможно появление отрицательного сигнала. Это в равной степени относится как к пиковому методу, так и к методу плато и наблюдается, когда проба имеет более высокую химическую чистоту, чем применяемый газ-носитель. Отмеченный эффект аналогичен

явлению так называемой вакантной хроматографии [28, 29]. Например, если в непрерывный поток газа-носителя ( $H_2$ ), содержащего примеси азота и кислорода, дозировать пробу чистого водорода, на хроматограмме смеси появляются ложные пики, как будто в поток чистого водорода дозировалась смесь азота с кислородом.

При такого рода нарушениях нормальной работы в методе плато можно рекомендовать применение более чистого газа-носителя или же дополнительно очищать его с помощью охлаждаемых до низкой температуры цеолитов с большим размером пор. В первом случае для этой цели можно использовать стандартные генераторы водорода с палладиевой диффузионной ячейкой.

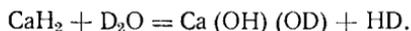
Пиковым методом в сочетании с газохроматографической очисткой пробы определялось содержание  $^3He$  [30]. Смесь  $^3He$  —  $^4He$  дозировалась в поток гелия природного изотопного состава с расходом около 35 мл/мин. Для очистки пробы от азота, кислорода, аргона и водорода использовалась колонка длиной 250 см и диаметром 0,45 мм, заполненная молекулярным ситом типа Linde 5A. Колонка работала при температуре 40°С. Наблюдалась линейная связь между высотой пика и дозированным объемом  $^3He$ . Чувствительность метода около 0,0002 мв для концентрации  $1 \cdot 10^{-4}$  ат. %  $^3He$  при общем объеме пробы  $\sim 1$  см<sup>3</sup> при нормальных условиях. Конструкция ячейки в работе [30] подробно не описана. Наличие в пробе примесей водорода приводило к появлению отрицательного пика.

Как продемонстрировали Татару и Пирингер [31], катарометрический анализ дейтерия можно полностью автоматизировать при малых технических затратах. Авторы работы [31] описали созданный ими пневматически управляемый хроматограф с двумя системами дозировки. Обе системы работают параллельно, так что когда одна дозирует пробу, другая заполняется новой газообразной пробой.

## Подготовка проб

Катарометрический метод изотопного анализа получил распространение почти исключительно лишь для определения содержания дейтерия. Дейтерий обычно применяется в виде тяжелой воды. Трудности превращения воды в водород и возможное при этом искажение изотопного состава являются почти единственными ограничениями широкого использования катарометрии, которая по своей чувствительности значительно превосходит, например, трудоемкий, длительный и требующий большого экспериментального искусства метод денсиметрического изотопного анализа воды.

Для измерений теплопроводности методом плато и пиковым методом авторы работ [22, 26] получали водород из воды по реакции



Эта реакция уже при комнатной температуре протекает достаточно быстро. Хотя уравнение реакции отражает только стехиометрическое соотношение компонентов, но уже из него видно, что содержание дейтерия в полученном водороде примерно в два раза меньше, чем в исходной воде. Кроме того, исходная вода состоит из смеси различных изотопных молекул  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HDO}$  и  $\text{D}_2\text{O}$ , и образующийся водород представляет собой смесь молекул  $\text{H}_2$ ,  $\text{HD}$  и  $\text{D}_2$ . Экспериментальным путем установлено, что эта смесь не находится в статистическом равновесии. Принято считать, что константа равновесия между изотопными модификациями молекулярного водорода и отклонения состава образующейся смеси от стехиометрического зависят от чистоты применяемого гидрида кальция и условий протекания реакции [22, 26]. Кроме того, эти отклонения зависят от содержания  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в реакционной смеси.

При использовании чистого гидрида кальция полная погрешность определений изотопного состава катарометрическим методом не превышает  $\pm 1-2\%$  при среднем содержании дейтерия в пробе примерно 10 ат. % (погрешность оценивалась из трех повторных определений, в которых всякий раз проводилось превращение воды в водород). При низком качестве гидрида кальция погрешность анализа при прочих равных условиях может достигать  $\pm 3-5\%$ , тогда как разброс результатов измерений изотопного состава в аликвотных частях одной и той же пробы водорода находится в пределах  $\pm 0,3-0,5\%$ .

Воспроизводимость условий реакции улучшается при смешивании гидрида кальция с сухим песком в отношении 1:1. Благодаря этому реакция протекает не так бурно, а реакционная смесь нагревается в меньшей степени. Основное преимущество получения водорода из воды с помощью гидрида кальция состоит в том, что не требуется подвергать навеску воды предварительной очистке. Арнетт и другие авторы показали, что присутствие в исходной воде 5%  $\text{NaCl}$ , 5%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 5% тетрагидрофурана или 5% пиперидина не увеличивает заметно погрешности измерения изотопного состава по сравнению с чистой пробой. Эту же реакцию можно использовать для непосредственного определения содержания дейтерия в кровяной сыворотке [23] (после изотопного обмена сыворотки в соответствующей среде).

Процедура получения водорода при измерениях изотопного состава методом плато состоит в следующем [21]. Навеску анализируемой воды 50—60 мг загружают в сухом боксе в реакционную колбочку емкостью  $\sim 1 \text{ см}^3$  (рис. 1.8, а) Колбочку замораживают смесью сухого льда с ацетоном, добавляют  $\sim 200 \text{ мг}$   $\text{CaH}_2$ , соединяют реакционный сосуд с катарометром и вакуумируют в замороженном состоянии. Затем удаляют охлаждающую смесь. Спустя некоторое время начинается реакция и приемник заполняется водородом. Частицы пыли, сопутствующие реакции, улавливаются фильтром. Пыль образуется в результате разбрызгивания реакционной смеси.

Эта же техника применима для измерений изотопного состава пиковым методом. Арнетт с сотрудниками [24] получали водород по следующей методике (рис. 1.8, б). Стеклоянная трубка внутренним диаметром 8 мм и длиной 5 см имеет оттянутый нижний конец с узким отверстием. Это отверстие закрывают тампоном из водоотталкивающего хлопка и сверху насыпают слой гидрида кальция. В верхний конец трубки вставляют пробку из сило-

конового каучука с проколотым в ней инъекционным каналом. Затем трубку соединяют резиновой пробкой с входом катарометра и вакуумируют всю систему. Необходимое количество воды вырывают в трубку через верхнюю пробку и образующийся по реакции с гидридом кальция водород поступает в систему катарометра через узкое отверстие, закрытое тампоном.

Водоотталкивание хлопкового тампона является обязательным условием успешной работы данного устройства. Отмечается, что тампоны из обычного хлопка или из стекловаты для этой цели непригодны. Водоотталкивающее свойство можно придать хлопку путем обработки его хлорсиланом.

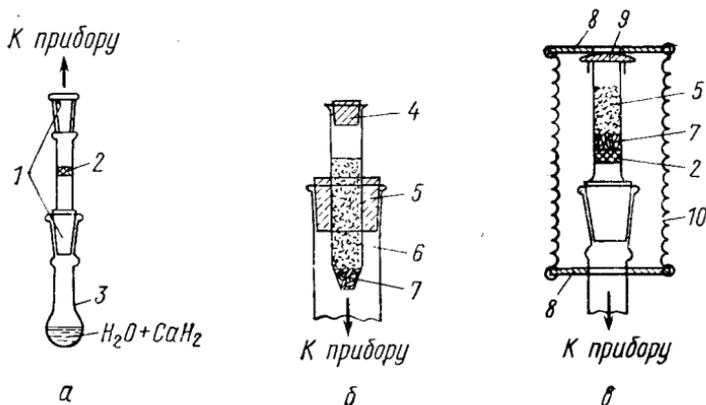


Рис. 1.8. Реакционный сосуд для выделения водорода из воды с помощью гидрида кальция:

1 — шлифы; 2 — фильтр; 3 — реакционная колба; 4 — пробка из силиконового каучука; 5 — резиновая пробка; 6 —  $CaH_2$ -порошок; 7 — водоотталкивающая ткань; 8 — металлическая шайба; 9 — резиновая крышка; 10 — натяжная пружина.

Очищенные стеклянные трубки высушивают в сушильном шкафу и еще в горячем состоянии переносят в сухой бокс, где проводят все подготовительные операции, особенно заполнение трубок гидридом кальция. Подготовленные для работы трубки хранят в эксикаторе. Пробки из силиконового каучука используют обычно однократно.

Уплотнение между патроном и входным отверстием катарометра с помощью резиновой пробки не обеспечивает надежной герметичности всего устройства в целом. Поэтому более предпочтительнее конструкция реакционного сосуда, предложенная Монке (рис. 1.8, в). В этой конструкции сосуд соединяется с катарометром стеклянным шлифом, а сверху закрывается резиновой крышкой, поджимаемой пружинами. Внутри трубки установлен пористый стеклянный фильтр. Фильтр сверху закрывают тампоном из водоотталкивающего хлопка, на который и насыпают порошок гидрида кальция. Реакционный сосуд после употребления легко очищается с помощью соляной кислоты и может использоваться многократно.

#### 1.4. Катарометрия в статических условиях при низком давлении газа

В начале главы уже упоминался метод Фаркаша, основанный на измерении разности коэффициентов теплопроводности изотопных разновидностей исследуемого газа при низком дав-

лени и низкой температуре. Рассмотрим принцип этого метода более подробно.

В цилиндрической ячейке теплопроводности с коаксиально расположенным нагревательным элементом, имеющим температуру  $T_1$  и радиус проволоочки  $r_1$ , количество тепла  $Q$ , отводимого к стенкам камеры в единицу времени, определяется формулой

$$Q = 2\pi\lambda L \frac{(T_1 - T_0) a}{\ln \frac{r_0}{r_1} + \gamma \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_0} \right)}, \quad (1.16)$$

где  $r_0$  — радиус камеры;  $L$  — длина ячейки теплопроводности;  $a$  — коэффициент аккомодации ( $a \leq 1$ , уменьшается с повышением температуры и сильно зависит от свойств поверхности);

$$\gamma = 0,7\lambda f' \cdot \frac{2-k}{k}; \quad (1.17)$$

$k$  — коэффициент теплопередачи ( $k = 0,9 \div 1,0$ );  $f'$  — поправочный множитель, для одноатомного газа  $f' = 2,5$ , для двухатомного  $f' = 1,9$ , для трехатомного  $f' = 1,75$ .

Уравнение (1.16) позволяет оценить зависимость теплового потока от давления газа и размеров ячейки теплопроводности. Согласно данным работы [5] типичные размеры ячейки, применяемой для измерений теплопроводности при низких давлениях, равны  $r_0 = 0,8$  см,  $r_1 = 0,005$  см, а давление газа составляет  $\sim 0,007$  мм рт. ст. При этих условиях и малых разностях температур ( $\Delta T = 1^\circ \text{C}$ ) из элементарной кинетической теории газов следует, что

$$Q = 1820 \left( \frac{2c_V}{R} + 1 \right) \frac{p}{\sqrt{MT}} a. \quad (1.18)$$

Принцип измерений. Нить накаливания находится в измерительной ячейке, стенки которой охлаждаются жидким воздухом ( $\sim 77^\circ \text{K}$ ).

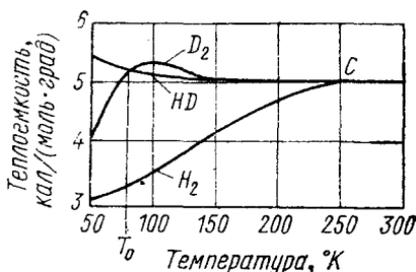


Рис. 1.9. К принципу метода А. Фаркаша и Л. Фаркаша [6].

Функции этой нити такие же, как в вакуумном манометре Пирани. Различие состоит лишь в том, что при измерении давления нить разогревается до температуры  $\sim 170^\circ \text{K}$ , а при использовании ее в качестве нагревательного элемента катарометра — до температуры  $230\text{--}260^\circ \text{K}$ .

В этом температурном интервале молярная теплоемкость изотопных молекул водорода заметно зависит от температуры вследствие влияния вращательного изотопного эффекта

(рис. 1.9). Поэтому количество тепла, отводимого от нити, в первом приближении можно выразить в виде

$$Q \sim \rho \int_{T'}^{T''} c_V dT.$$

Процедура измерения состоит в следующем. Прибор поочередно заполняют всеми исследуемыми газами (газом сравнения и анализируемыми пробами) и в каждом случае через провололку пропускают электрический ток  $I_1$ , в результате чего провололка нагревается до температуры  $T''$  и имеет сопротивление  $R_1$ . Из уравнения (1.18) видно, что давление газа для проб с разным изотопным составом при этом должно быть различным. Необходимое давление устанавливают с помощью насоса Теплера, а затем замыкают накоротко постоянное ограничивающее сопротивление. Сила тока через провололку возрастает до значения  $I_2$ , и при этой силе тока измеряется температура проволочки  $T'$ , которая должна быть различной для проб с отличающимся содержанием дейтерия, а именно тем выше, чем больше концентрация дейтерия в пробе водорода. С изменением температуры связано соответствующее изменение сопротивления проволочки, которое и может служить мерой содержания дейтерия. Сопротивление проволочки измеряют с помощью мостика Уитстона.

Согласно данным Виртца [32], разность сопротивлений проволоки в чистых протии и дейтерии достигает 18 ом. Градуировочные кривые, построенные в координатах относительное содержание дейтерия — сопротивление проволоки, слегка отклоняются от прямых линий в зависимости от условий опыта. При этом оказалось, что помимо общего изотопного состава теплопроводность зависит еще от соотношения между изотопными молекулами в анализируемой смеси. В этой связи можно сослаться на работу Боттера [33], в которой найдено, что разность коэффициентов теплопроводности чистого  $H_2$  и равновесной смеси молекул  $H_2$ , HD и  $D_2$  с общим содержанием дейтерия 50 ат. % на 2% больше, чем между чистым  $H_2$  и смесью  $H_2 + D_2$  с содержанием дейтерия также 50 ат. %.

Для того чтобы получить надежные результаты анализа, необходимо создать условия, при которых статистическое равновесие между изотопными молекулами  $H_2$ , HD и  $D_2$  устанавливается достаточно быстро. Катализаторами, ускоряющими этот процесс, для водорода являются нагретые платина, вольфрам или никель.

Подробное описание аппаратуры для катарометрии газов при низком давлении в статических условиях имеется в работе [5].

Общая характеристика метода. Метод Фаркаша относится к микрометодам газового анализа. Благодаря низкому рабочему давлению расход газа на анализ составляет всего  $\sim 1$  мм<sup>3</sup> при нормальных условиях. Эти особенности заставляют предъявлять высокие требования к чистоте аппаратуры, проб и доброкачественности вакуума. В работе [34]

для подготовки ячейки теплопроводности к измерениям ее вакуумировали до остаточного давления  $10^{-5}$  мм рт. ст. и прогревали в течение 6 ч при  $150^{\circ}\text{C}$  с одновременным нагреванием проволоочки чуть выше ее рабочей температуры, а затем для достижения адсорбционного равновесия водорода ячейку заполняли порцией анализируемой пробы до давления  $\sim 0,1$  мм рт. ст. и оставляли на ночь. Особое внимание должно уделяться качеству вакуумных кранов.

Измерительную ячейку от остальной части установки следует отключать ртутным затвором. Между затвором и ячейкой устанавливается охлаждаемая ловушка для улавливания паров ртути.

Нагревательная проволоочка ячейки теплопроводности после длительной тепловой перегрузки при нагревании ее до температуры выше  $500^{\circ}\text{C}$  становится непригодной для дальнейшего употребления, что связано с изменением ее поверхностного слоя, приводящим к изменению коэффициента аккомодации [35]. Для ускорения регенерации поверхностного слоя авторы работы [35] предлагают прогревать ячейку в течение нескольких часов при одновременном пропускании через нее воздуха.

Материалом для нагревательных элементов чаще всего служит платина. Иногда применяют вольфрамовую проволоку в форме спиралей, менее чувствительную к термическим перегрузкам [36].

Пробы перед анализом очищают путем диффузии водорода через разогретую палладиевую трубку [37]. Однако при этом необходимо учитывать возможность изотопного фракционирования. Точность метода в интервале концентрации дейтерия 1—100 ат. % характеризуется погрешностью  $\pm 0,1$  ат. %.

Хотя метод катарометрии при низком давлении в настоящее время применяется редко, так как требует большого экспериментального мастерства и довольно длителен, но как микрометод изотопного анализа он еще сохраняет определенное значение.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Baker C. E., Brockaw R. E. J. Chem. Phys., 1964, v. 40, p. 1523.
2. Baker C. E., Brockaw R. E. J. Chem. Phys., 1965, v. 43, p. 3519.
3. Hirschfelder J. O., Curtiss C. F., Bird R. B. Molecular Theory of Gases and Liquids. John Wiley and Sons, 1954.
4. Toulonkian I. S. Thermodynamic and Transport Properties of Gases, Liquids and Solids. McGraw Hill, New York — Toronto — London, 1959.
5. Hoyer H. In: Methoden der organischen Chemie. Stuttgart, 1956, Bd. III, Teil I, 4. Aufl.
6. Farkas A., Farkas L. Proc. Roy. Soc., 1934, v. A144, p. 467.
7. Farkas A. Orthohydrogen, Parahydrogen and Heavy Hydrogen. London, 1935.
8. Harteck P. Z. Elektrochemie, 1938, B. 44, S. 3
9. Schleiermacher A. Wiedemanns Ann., 1888, B. 34, S. 623.

10. **Davies A. J., Johnson J. K.** In: Vapour Phase Chromatography. Butterworths Sci. Publ., London, 1957.
11. **Kaiser R.** Gas Chromatographie. Leipzig, 1960.
12. **Bothe H. K., Bredel H., Obst D.** In: Handbuch der Gaschromatographie. Leipzig, 1960, S. 206.
13. **Noebels H. J., Brenner N., Wall R. F.** Gas Chromatography. Academic Press, 1961.
14. **Kaiser R. E.** In: Gas Chromatographie. Berlin, 1959, S. 327.
15. **Bucur R., Mercea I., Mercea V.** Rev. Phys., Rum., 1960, v. 5, p. 5.
16. **Keulemanns A. I. M.** Gas Chromatography, Weinheim, 1959.
17. **Berl W. G.** Physical Methods of Chemical Analysis. Vol. II. Academic Press, New York, 1951.
18. **D'Ans J., Lax E.** Tabellenbuch für Chemiker und Physiker. Heidelberg, 1949.
19. **Silvestri M., Adorni N.** Rev. Sci. Instrum., 1956, v. 27, p. 388; Nuovo cimento, 1956, v. 4, No. 10, p. 1610.
20. **Weitzel D. H., White L. E.** Rev. Sci. Instrum., 1955, v. 26, p. 290.
21. **Mohnke M.** Abh. dtsh. Akad. Wiss. Berlin, kl. Chem. Geol. Biol. Jahrg., 1964, B. 7, S. 467.
22. **Arnett E. M., Strem M., Hepfinger N.** e. a. Science, 1960, v. 131, p. 1680.
23. **Mohnke M.** Mitt. aus dem Inst. f. stabile Isotope der DAdW, Leipzig.
24. **Arnett E. M., Duggleby P. McC.** Analyt. Chem., 1963, v. 35, p. 1420.
25. **Mohnke M.** Kernenergie, 1962, B. 5, S. 435.
26. **Riedel O., Uhlmann E.** Z. anal. Chem., 1959, B. 166, S. 433.
27. **Dutch P. H.** Analyt. Chem., 1960, v. 32, p. 1532.
28. **Steinbach F. J.** Chromatogr., 1964, v. 15, p. 432.
29. **Zuchowizki A. A.** In: Gas Chromatography. Herausg. A. Goldup, Elsevier, New York, 1965, p. 161.
30. **Liebenberg D. H.** Analyt. Chem., 1966, v. 38, p. 149.
31. **Tataru E., Piringer O.** Abh. dtsh. Akad. Wiss. Berlin, kl. Chem. Geol. Biol., 1964, B. 7, S. 455.
32. **Wirtz K.** Z. phys. Chem., 1936, B. 32, S. 334.
33. **Botter F., Botter R.** Abh. dtsh. Akad. Wiss., Berlin, kl. Chem. Geol. Biol., 1964, B. 7, S. 461.
34. **Eley D. D., Tuck J. L.** Trans. Faraday Soc., 1936, v. 32, p. 1425.
35. **Smith E. A., Taylor H. S. J.** Amer. Chem. Soc., 1938 v. 60, p. 362.
36. **Melkonian G. A., Reps B.** Z. Elektrochem., 1954, B. 58, S. 617.
37. **Tsederberg N. V.** Thermal Conductivity of Gases and Liquids. M.I.T. Press, Cambridge, 1965.

## ГЛАВА 2.

### ДЕНСИМЕТРИЯ

#### 2.1. Денсиметрия жидкостей

В течение длительного времени денсиметрические методы широко применялись для измерений изотопного состава воды \*. Разработка этих методов в свое время была настолько детальной и всесторонней, что сейчас едва ли возможно привести полную библиографию работ по этому вопросу. Да это и не является целью настоящей главы. Дело в том, что весь накопленный опыт денсиметрического изотопного анализа, естественно, находит свое отражение и в новых работах. Кроме того, интерес к денсиметрическим методам уже значительно снизился, так как масс-спектрометры стали почти обязательной частью оборудования современных лабораторий и конкурентоспособными с масс-спектрометрией можно считать только такие методы изотопного анализа, которые обладают меньшей длительностью, более просты в исполнении и вместе с тем позволяют получать достаточно надежные результаты. Производительность же денсиметрического метода зависит от требований высокой очистки анализируемых проб от примесей, что связано с проведением длительных и трудоемких операций, требующих к тому же большой тщательности исполнения.

Учитывая, что все старые работы по изотопной денсиметрии довольно подробно изложены в известных монографиях А. И. Шатенштейна [1] и Киршенбаума [2], в настоящей главе лишь в краткой форме рассмотрим основные стороны денсиметрического изотопного анализа, чтобы читатель мог легко получить представление о возможностях метода, и несколько подробнее остановимся на последних работах по этому вопросу \*\*.

---

\* Поплавковый метод применялся В. Куном и Г. Куном для определения изотопного состава хлора в хлороформе (не опубликовано).

\*\* Некоторых повторений старых работ все же не удалось полностью избежать. Авторы пошли на это с целью дать читателю, мало знакомому с денсиметрией, по возможности полное представление по обсуждаемым вопросам без дополнительного ознакомления с другими литературными источниками.

## Плотность изотопных разновидностей воды

Представляется полезным начать обсуждение денсиметрии с сопоставления плотностей изотопных разновидностей воды. Эти величины установлены достаточно надежно. В частности, особенно подробные данные по температурной зависимости плотности тяжелой воды  $D_2O$  приведены в монографии А. И. Шатенштейна [1], а также в таблицах Изберга и Лундберга [3], Баертши и Фюркауфа [4] и Куммерера [5]. Эти таблицы составлены на основе данных экспериментальных работ [6—15], сопоставление которых показало, что расхождение между ними сравнительно мало. Приводимые в настоящей главе данные по плотности основываются на измерениях А. И. Шатенштейна с сотрудниками.

Обычно пикнометрические измерения плотности выполняют при нескольких температурах (20; 30; 40; 50° С), а значения плотности при промежуточных температурах рассчитывают, исходя из коэффициента объемного расширения. Содержание водорода в образцах тяжелой воды  $D_2O$  с высоким содержанием дейтерия определяют либо из известного значения коэффициента разделения изотопов при получении изотопообогащенных проб, либо определяют методами масс-спектрометрии или ЯМР-спектроскопии. Данные по плотности воды природного изотопного состава, нормированные к значению плотности при 4° С, обозначают как  $d_4^t$ .

$$d_4^{20,0} = 0,998232 \text{ г/мл};$$

$$d_4^{25,0} = 0,997074 \text{ г/мл};$$

$$d_4^{30,0} = 0,995676 \text{ г/мл}.$$

Абсолютная плотность воды в единицах CGS ( $\text{г/см}^3$ ) равна относительной плотности ( $\text{г/мл}$ ), умноженной на 0,999973. Плотность воды  $^1H_2O$ , совершенно не содержащей дейтерия, на 16  $\text{мкг/мл}$  ниже приведенных значений, если в качестве «стандарта» используется речная вода с содержанием дейтерия 0,0147 ат. %. Вопрос о точных стандартах воды здесь не рассматривается, так как измерения плотности часто сопровождаются погрешностью уже в пятом знаке после запятой.

Плотность  $D_2O$ . Плотность тяжелой воды можно получить из измерений ее плотности относительно обычной воды при той же температуре ( $d_4^t$ ). Чтобы перейти от безразмерной величины  $d_4^t$  к плотности  $d_4^t$ , надо умножить ее на абсолютную плотность воды природного изотопного состава при  $t$  °С:

$$d_{20,0}^{20,0} = 1,107331_8; \quad d_4^{20,0} = 1,10536 \text{ г/мл};$$

$$d_{25,0}^{25,0} = 1,10770_1; \quad d_4^{25,0} = 1,10446 \text{ г/мл};$$

$$d_{30,0}^{30,0} = 1,10802; \quad d_4^{30,0} = 1,10323 \text{ г/мл}.$$

Увеличение плотности тяжелой воды относительно легкой частично обусловлено присутствием изотопов кислорода  $^{17}\text{O}$  и  $^{18}\text{O}$ , содержание которых в кислороде воздуха составляет соответственно 0,0374 и 0,2039 ат. %. С учетом этого плотность изотопно чистой по кислороду тяжелой воды  $\text{D}_2^{16}\text{O}$  на 246  $\text{мкг/мл}$  ниже приведенных значений. Причем 224  $\text{мкг/мл}$  приходится на изотоп кислорода  $^{18}\text{O}$ , а остальное — на изотоп  $^{17}\text{O}$ . Содержание тяжелых изотопов кислорода в воде несколько меньше, чем в воздухе. Это различие приводит к изменениям плотности воды на 7  $\text{мкг/мл}$ . Поэтому при сжигании органических соединений на воздухе содержание тяжелых изотопов кислорода (главным образом  $^{18}\text{O}$ ) в получающейся воде несколько выше, чем в природной воде (эффект Доле [16]).

Плотность  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ . Данные о плотности воды  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  в течение длительного времени были известны лишь приближенно, так как у исследователей не было в распоряжении образцов с достаточно высоким обогащением изотопом  $^{18}\text{O}$ . Согласно измерениям Ватсона [17] плотность  $d_4^{25}(\text{H}_2^{18}\text{O}) = 1,1101 \text{ г/мл}$  и  $d_4^{25}(\text{H}_2^{17}\text{O}) = 1,0546 \text{ г/мл}$ . По измерениям О. В. Уварова и Н. М. Жаворонкова [18], проведенным на образце с содержанием 46,75 ат. %  $^{18}\text{O}$ , после экстраполяции данных опыта на 100%-ное содержание изотопа плотность воды  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  оценена  $d_4^{25} = 1,10726 \text{ г/мл}$ . Однако Стеккель и Шапиро [19], имея в распоряжении образец воды  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  с содержанием 96 ат. %  $^{18}\text{O}$ , впервые смогли оценить плотность тяжелоокислородной воды с максимальной надежностью. Согласно их измерениям плотность воды  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  с природным содержанием дейтерия  $d_4^{30} = 1,107845 \pm 0,000033 \text{ г/мл}$ .

Экстраполяция опытных данных на 100%-ное содержание  $^{18}\text{O}$  основана на предположении, что плотность воды  $\text{H}_2^{17}\text{O}$  является арифметическим средним плотностей воды  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  и  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ . Проведенные Стеккелем и Шапиро измерения коэффициентов объемного расширения образцов  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{D}_2\text{O}$  и  $\text{D}_2^{18}\text{O}$  в широком температурном интервале позволили с повышенной точностью рассчитать плотность воды  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ :

$$d_4^{25} = 1,109378 \pm 0,000033 \text{ г/мл.}$$

Плотность  $\text{D}_2^{18}\text{O}$ . Плотность воды  $\text{D}_2^{18}\text{O}$  впервые была измерена в упомянутой выше работе Стеккеля и Шапиро:

$$d_4^{30} = 1,21393 \pm 0,00008 \text{ г/мл;}$$

$$d_4^{25} = 1,21526 \pm 0,00008 \text{ г/мл.}$$

В 1967 г. появилась работа Менахе [20], посвященная уточнению плотностей изотопных разновидностей воды.

## 2.2. Пикнометрия

В подавляющем большинстве случаев при анализе стабильных изотопов используются относительные измерения. Причина предпочтительного применения относительных методов заключается в возможности более точного измерения малых разностей или отношений двух величин, чем их абсолютных значений. Поскольку все относительные методы требуют предварительной градуировки измерений, то при анализе  $D_2O$  всегда в первую очередь возникает задача приготовления образцов сравнения.

Для этой цели прежде всего можно использовать масс-спектрометрический анализ изотопного состава водорода, выделенного из приготовленных смесей легкой и тяжелой воды. При содержании дейтерия от природного до 3 ат. % прецизионное определение изотопного состава водорода на масс-спектрометре возможно без значительных трудностей; при более высоких концентрациях дейтерия возникают нежелательные эффекты, приводящие к повышению погрешностей измерений [21, 22].

С другой стороны, малые количества водорода в  $D_2O$  с высоким обогащением дейтерием могут быть достаточно надежно определены методами ЯМР-спектроскопии или по поглощению нейтронов в таких образцах. Образцы сравнения для промежуточной области содержаний дейтерия затем могут быть приготовлены соответствующим разбавлением высокообогащенного образца.

Другая группа методов определения изотопного состава основана на использовании точно известных физических констант  $H_2O$  и  $D_2O$ . В этом отношении наибольший интерес представляет измерение плотности и показателя преломления. Из них пикнометрический метод, благодаря относительно большой разности плотностей изотопных разновидностей воды, обладает более высокой точностью получаемых результатов.

В этой связи уместно заметить, что как для поплавкового метода и метода падающей капли, так и для измерений изотопного состава по давлению паров или по различию электрохимических свойств образцы сравнения могут быть составлены, исходя из различия констант для изотопно чистых образцов. Однако такой путь часто довольно трудоемок и не очень надежен. Поэтому наиболее предпочтительным и простым следует признать пикнометрический метод.

Точность пикнометрического метода зависит от способа приготовления образцов сравнения. При упрощенной процедуре приготовления, т. е. с помощью обычного кварцевого пикнометра и взвешивания на простых аналитических весах с погрешностью до  $\pm 0,1$  мг, погрешность определения содержания изотопа составляет  $\pm 0,01 - 0,03$  ат. % D [1, 23, 24]. Применяя специальные меры предосторожности, точность анализа можно повысить на несколько порядков величины.

Обычная процедура определений содержания дейтерия не вызывает каких-либо существенных затруднений. Этот метод очень подробно описан А. И. Шатенштейном [1]. Здесь ограничимся только кратким описанием процедуры.

Для анализа берут по возможности чистую пробу воды и медленно перегоняют в колбе с обратным холодильником с добавкой  $KMnO_4$  и  $BaO$ . Если в пробе возможно присутствие аммиака, то в колбу добавляют хромовый ангидрид. Для получения воды с удельной электропроводностью  $(1-3) \times 10^{-6}$  ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$  обычно достаточно двух перегонок.

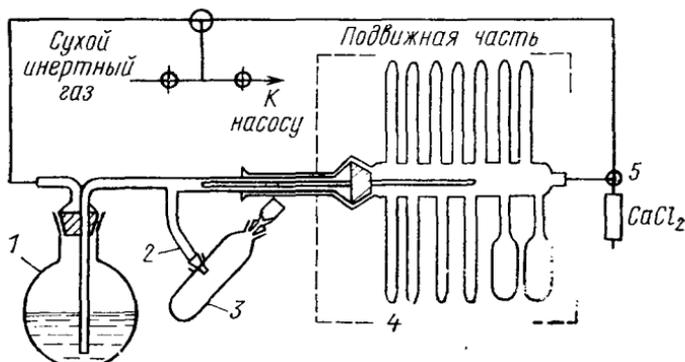


Рис. 2.1. Прибор для заполнения пикнометра и фасовки образцов тяжелой воды [25].

Пикнометр очищают и прогревают в вакууме. Для заполнения пикнометра применяют вакуумируемую систему полного заполнения (рис. 2.1). Воду, помещенную в колбу, предварительно тщательно дегазируют путем многократного ее замораживания, вакуумирования и размораживания. При заполнении пикнометра необходимо избегать появления даже малейших пузырьков воздуха. Вакуум в системе должен быть не хуже  $10^{-3}$  мм рт. ст.

Заполненный пикнометр термостатируют при температуре 25,00 или 30,00 °С с погрешностью  $\pm 0,01$  °С. После полного выравнивания температуры и удаления избыточной воды пикнометр отсоединяют от системы заполнения, закрывают пришлифованной пробкой и удаляют прилипшие капельки воды. Затем пикнометр дважды протирают полотняной тряпочкой, смоченной метиловым спиртом, и окончательно — сухой замшей. Все перечисленные операции должны выполняться одним и тем же оператором.

Спустя 15—30 мин пикнометр закрепляют на чашке аналитических весов, находящихся в термостатированном боксе, записывают температуру окружающей среды и приступают к взвешиванию. Для взвешивания применяют выверенные разновесы. Результат взвешивания  $\bar{G}$  приводят к его значению в вакууме. Истинную массу  $G$  определяют с учетом плотности воздуха  $d_L$  и объемов пикнометра  $V_{\text{пикн}}$  и разновесов  $V_{\text{разн}}$ :

$$G = \bar{G} + d_L (V_{\text{пикн}} - V_{\text{разн}}). \quad (2.1)$$

Когда все разновесы изготовлены из одного и того же материала (например, латуни), корректировка результата взвешивания к его значению в вакууме несколько упрощается и производится по следующим формулам:

$$G_1 = G' + d'_L \left( \frac{G'}{d_Q} - \frac{G'}{d_G} \right); \quad (2.2)$$

$$G_2 = G'' + d_L'' \left( \frac{G'}{d_Q} + \frac{G'' - G'}{d_s} - \frac{G''}{d_G} \right); \quad (2.3)$$

$$G_3 = G''' + d_L''' \left( \frac{G'}{d_Q} + \frac{G'' - G'}{d_s} - \frac{G'''}{d_G} \right), \quad (2.4)$$

где  $G_1$ ,  $G_2$  и  $G_3$  — исправленные массы пикнометра соответственно пустого, с водой сравнения и с пробой;  $G'$ ,  $G''$  и  $G'''$  — результат взвешивания пикнометра соответственно пустого, с водой сравнения и с пробой;  $d_Q = 2,65$  г/мл — плотность кварцевого стекла, из которого изготовлен пикнометр;  $d_s = 0,997$  г/мл — плотность воды сравнения при 25°С;  $d_G = 8,4$  г/мл — плотность материала разновесов (латуни);  $d_L'$ ,  $d_L''$  и  $d_L'''$  — плотности воздуха при измерении  $G'$ ,  $G''$  и  $G'''$  соответственно.

После этого требуется рассчитать массу воды сравнения  $G_s$  и пробы  $G_p$ :

$$\begin{aligned} G_s = G_2 - G_1 = G'' - G' + d_L'' \left[ G' \left( \frac{1}{d_Q} - \frac{1}{d_s} \right) + G'' \left( \frac{1}{d_s} - \frac{1}{d_G} \right) \right] - \\ - d_L' G' \left( \frac{1}{d_Q} - \frac{1}{d_G} \right) = G'' - G' + d_L'' (0,884G'' - 0,626G') - \\ - 0,258d_L' G'; \end{aligned} \quad (2.5)$$

$$\begin{aligned} G_p = G_3 - G_1 = G''' - G' + d_L''' \left[ G' \left( \frac{1}{d_Q} - \frac{1}{d_s} \right) + \frac{G''}{d_s} - \frac{G'''}{d_G} \right] - \\ - d_L' G' \left( \frac{1}{d_Q} - \frac{1}{d_G} \right) = G''' - G' + d_L''' (1,003G'' - 0,626G' - 0,119G''') - \\ - 0,258d_L' G'. \end{aligned} \quad (2.6)$$

Плотность воздуха зависит от его давления  $p$ , температуры  $t$  и относительной влажности  $F$ . Эти три параметра должны быть отмечены в лабораторном журнале либо непосредственно перед взвешиванием, либо сразу же после взвешивания. Связь между ними определяется формулой

$$d_L = \frac{0,01293}{1 - 3,67 \cdot 10^{-3} t} \cdot \frac{p - 3,8 \cdot 10^{-3} F p_{\text{H}_2\text{O}}^t}{760}, \quad (2.7)$$

где  $p_{\text{H}_2\text{O}}^t$  — давление паров воды при температуре  $t^\circ\text{C}$ ,  $p$  и  $p_{\text{H}_2\text{O}}^t$  измеряются в мм рт. ст.,  $F$  — в процентах.

Для пикнометра объемом 25 мл можно пренебречь изменениями давления воздуха в пределах  $\pm 3$  мм рт. ст. температуры  $+1^\circ\text{C}$  и относительной влажности  $\pm 30\%$ , если заданная погрешность измерений не превышает  $\pm 0,01$  ат. % D. При одинаковой плотности воздуха в процессе измерений расчетные формулы упрощаются.

Относительная плотность анализируемого образца определяется из соотношения

$$d_t^t = G_p / G_s. \quad (2.8)$$

Связь между относительной плотностью и молярной концентрацией тяжелой воды в анализируемом образце  $C_{\text{D}_2\text{O}}$  выражается формулой Лонгворта. При этом в определенное значение относительной плотности  $d_t^t$  необходимо ввести поправку, равную 0,000016, учитывающую содержание дейтерия в образце сравнения, по формуле [26]

$$C_{\text{D}_2\text{O}} = \frac{A(d_t^t + 0,000016 - 1)}{1 - B(d_t^t + 0,000016 - 1)}, \quad (2.9)$$

$$A = \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{D}_2\text{O}}} \cdot \frac{1}{1 - (d_{\text{H}_2\text{O}}/d_{\text{D}_2\text{O}})};$$

$$B = \frac{M_{\text{D}_2\text{O}} (d_{\text{H}_2\text{O}}/d_{\text{D}_2\text{O}}) - M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{D}_2\text{O}} [1 - (d_{\text{H}_2\text{O}}/d_{\text{D}_2\text{O}})]}.$$

В случае выражения атомных масс элементов в углеродной шкале ( $^{12}\text{C} = 12,000000$ ) молекулярные массы легкой и тяжелой воды соответственно равны  $M_{\text{H}_2\text{O}} = 18,01505$  а. е. м., и  $M_{\text{D}_2\text{O}} = 20,02760$  а. е. м. При этом, если измерения плотности проводятся при температуре  $25^\circ\text{C}$ ,  $A = 9,25098$ ;  $B = 0,03345$ .

Для упрощения расчетов А. И. Шатенштейном [1] составлены специальные таблицы для трех значений температуры  $t = 20$ ;  $25$  и  $30^\circ\text{C}$ , позволяющие непосредственно из таблиц находить концентрацию дейтерия в воде по ее плотности.

На наружных стенках пикнометра возможно образование адсорбированной пленки воды, что может привести к заметным погрешностям анализа в результате неправильного определения его массы.

Чтобы избежать этого, применяя уравнивание пикнометра при его взвешивании с помощью противовеса, изготовленного из того же материала, что и пикнометр. Кроме того, противовес должен совпадать с измерительным пикнометром по форме и объему и быть легче измерительного пикнометра всего на несколько десятых грамма. Небольшое различие масс противовеса и пикнометра выравнивают с помощью металлических разновесов. В результате взвешивания вводят поправку на атмосферное давление.

При обсуждении погрешностей пикнометрического изотопного анализа необходимо обратить внимание еще и на следующее. Все предосторожности и тщательность выполнения процедуры пикнометрического анализа будут напрасными, если нет уверенности, что при заполнении пикнометра анализируемым образом или при каких-либо иных манипуляциях с ним не происходит изменения содержания дейтерия. Этот же вопрос возникает и при изготовлении образцов сравнения с различным содержанием дейтерия. Для изготовления таких образцов в Институте стабильных изотопов (Лейпциг, ГДР) применяется аппаратура, позволяющая устранить возможное изменение изотопного состава образцов вследствие влияния влажности воздуха и фракционирования при заполнении пикнометра или каких-либо других объемов [25]. Эта же установка позволяет фасовать образцы сравнения в запаивные ампулы (см. рис. 2.1).

Ампулодержатель 4 с набором ампул для образцов расположен горизонтально и может вращаться вокруг своей оси. В колбе 1, содержащей воду сравнения, создается небольшое избыточное давление сухого инертного газа, в результате чего вода поднимается вверх по трубке, заполняет частично ее горизонтальную часть и медленно протекает через отросток 2 в сосуд 3, из которого потом производится заполнение пикнометра. После того как количество воды в сосуде 3 достигнет уровня, достаточного для полного заполнения пикнометра, выравнивают давление в обеих частях системы поворотом трехходового крана (показан в верхней части рисунка) и переплаивают отросток 2. Затем опять создают избыточное давление инертного газа в колбе 1, чтобы вода медленно протекала через капиллярную трубку и заполняла ампулы. По мере заполнения ампул ампулодержатель передвигают вдоль оси. Фасовки в каждую из ампул составляют  $0,5-1,0$  мл.

По заполнении всех ампул одной серии выравнивают давления в обеих частях установки, удаляют избыток инертного газа через кран 5 и отпаивают ампулы от системы. Далее поворачивают ампулодержатель вокруг оси и приступают к заполнению следующей серии ампул. Перед началом заполнения установку вакуумируют и тщательно дегазируют прогреванием стенок в пламени горелки.

Как уже отмечалось, при анализе проб с малым содержанием дейтерия требуется повышенная точность измерения их плотности (например, методом дифференциальной пикнометрии). Такая же тщательность измерений необходима и при определении изотопного состава высокообогащенных образцов.  $D_2O$ . Точность измерений плотности, достигнутая в работах [2, 28], характеризуется погрешностью определения в шестом знаке после запятой. В одной из последних работ [29] погрешность измерений оценивается равной  $\pm 1\gamma^*$ .

Рассмотрим данные этой работы более подробно. Плотность воды измерялась с помощью пикнометров емкостью  $\sim 4$  мл. Процедура очистки анализируемых образцов будет описана подробно в разд. 2.5.

Одним из важных источников погрешностей пикнометрического метода является точность установки мениска воды. Пикнометр, применявшийся в работе [29], имел два капиллярных канала, снабженных риской. Объемы капилляров (диаметром  $\sim 0,3$  мм) необходимо определить заранее путем заполнения пикнометра ртутью и измерения высоты столба ртути относительно риски с помощью катетометра ( $\pm 1 \cdot 10^{-3}$  мм). Таким образом, вместо тщательного соблюдения постоянства количества воды в пикнометре здесь используется введение расчетных поправок. Во время измерения высоты столба жидкости пикнометр термостатируется с погрешностью  $\pm 10^{-3}^\circ C$ . Несмотря на то, что микровесы обычно находятся в термостатированном помещении, они еще дополнительно экранируются, чтобы в процессе взвешивания соблюдалось постоянство температуры с погрешностью не больше  $\pm 0,01^\circ C$ .

Процедура измерений состоит в следующем. Один пикнометр заполняют образцом анализируемой воды ( $d_p$ ), а второй — образцом сравнения ( $d_s$ ) и при взвешивании определяют разность масс этих пикнометров, т. е. пикнометр с водой сравнения служит противовесом для пикнометра с анализируемой пробой, а их разность уравнивают добавлением соответствующих разновесов. Затем пикнометры меняют местами, повторно взвешивают и в расчет берут средний результат.

Точно так же поступают и после заполнения обоих пикнометров водой сравнения, что необходимо для определения их объемов  $V_1$  и  $V_2$ . При малых разностях плотностей

$$d_s - d_p = \frac{(\Delta G_2 - \Delta G_1) + d_0 (\Delta V_1'' - \Delta V_1') - (\Delta V_2'' - \Delta V_2')}{V_1 + V_2}, \quad (2.10)$$

\*  $1 \gamma = 1 \cdot 10^{-6} \text{ г/см}^3 \hat{=} 0,927 \cdot 10^{-3} \text{ мол. \% } D_2O$ . Эта единица часто применяется для оценки различий плотностей образцов с природным содержанием дейтерия.

где  $\Delta G_1$  и  $\Delta G_2$  — разности масс при первом и втором заполнении соответственно;  $V_1'$  и  $V_1''$  — объемы воды в первом пикнометре выше риски при первом и втором заполнениях соответственно;  $V_2'$  и  $V_2''$  — объемы воды выше риски во втором пикнометре при первом и втором заполнениях соответственно.

Наружные поверхности пикнометров перед взвешиванием промывают спиртом и эфиром, но не вытирают после этого, а высушивают. Все операции по обращению с пикнометром выполняют только с помощью платинированного пинцета.

### 2.3. Поплавковые методы

Поплавковые методы или методы взвешенного тела основаны на плавучести полого тела в среде, плотность которой требуется измерить. Так как жидкость и поплавок обладают различными относительными изменениями их плотности при изменении давления и температуры, то, меняя их, можно добиться равенства плотностей жидкости и поплавка, т. е. такого положения, когда поплавок в жидкости находится во взвешенном состоянии (не погружается в жидкость и не всплывает). Если в корпус поплавок впасть небольшой железный сердечник, то подъемную силу жидкости можно компенсировать также с помощью магнитного поля.

Основные идеи поплавкового метода впервые были высказаны Дэви, который измерил плотность щелочных металлов. Позднее этот метод был усовершенствован и применен для исследования солевых растворов в работах [30—33]. Наиболее высокая точность измерений (погрешность  $\pm 1 \cdot 10^{-8}$  г/см<sup>3</sup>), была достигнута в работе Спалена [34] при определении плотности воды.

В технике изотопного анализа поплавковый метод длительное время считался одним из наиболее точных и применялся довольно широко, несмотря на свою крайнюю трудоемкость и требование тщательности выполнения анализа. Особую роль он сыграл в изотопной геологии, где благодаря ему были получены основные данные о природных вариациях тяжелых изотопов водорода и кислорода.

#### Метод изменения температуры

В этом, наиболее распространенном варианте метода передвижение поплавка в образце анализируемой воды наблюдают с помощью катетометра и осторожно изменяют температуру пробы, пока поплавок не придет во взвешенное состояние. Разность этих температур для измеряемой пробы и для образца сравнения с известным содержанием дейтерия является мерой концентрации дейтерия или изотопа кислорода  $^{18}\text{O}$  в анализируемом образце.

Измерения градуируются чисто эмпирически по образцам известного изотопного состава или расчетным путем с использова-

нием только образца нормальной воды \*. Плотность пробы воды определяется по формуле

$$d = \frac{C_{\text{H}_2\text{O}} M_{\text{H}_2\text{O}} + C_{\text{D}_2\text{O}} M_{\text{D}_2\text{O}}}{C_{\text{H}_2\text{O}} \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{d_{\text{H}_2\text{O}}} + C_{\text{D}_2\text{O}} \frac{M_{\text{D}_2\text{O}}}{d_{\text{D}_2\text{O}}}}, \quad (2.11)$$

где  $C_{\text{H}_2\text{O}}$  и  $C_{\text{D}_2\text{O}}$  — концентрации изотопных разновидностей воды. После преобразования получим

$$\frac{1}{C_{\text{D}_2\text{O}}} = 1 + \frac{M_{\text{D}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \frac{d_{\text{H}_2\text{O}}}{d_{\text{D}_2\text{O}}} \left( \frac{d - d_{\text{D}_2\text{O}}}{d_{\text{H}_2\text{O}} - d} \right). \quad (2.12)$$

Если пренебречь различием молярных объемов легкой и тяжелой воды, которое составляет 0,4% при 20° С и 0,19% при 100° С [19], то формула (2.12) примет вид

$$C_{\text{D}_2\text{O}} = \frac{d - d_{\text{H}_2\text{O}}}{d_{\text{D}_2\text{O}} - d_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

В несколько иной форме это соотношение уже встречалось ранее (формула Лонгворта в разд. 2.2). Последняя формула строго справедлива при выполнении двух условий. Во-первых, необходимо, чтобы концентрация изотопов кислорода была одинакова в образцах сравнения и анализируемой воды. Во-вторых, молярные объемы легкой и тяжелой воды должны обладать свойством аддитивности. Такого рода сомнения были высказаны в ранней работе Лютена [37]. Однако, как показали исследования Лонгворта и Свифта [38, 39], этой формулой можно пользоваться при анализе поплавковым методом.

Для экспериментатора наиболее удобно, когда все параметры, от которых зависит результат измерения, можно ввести в конечную формулу. Такая строгая расчетная формула для поплавкового метода получена в работе Куммерера [5]. Применительно к некоторым частным случаям эта формула может быть значительно упрощена. Одним из них является анализ реакторной воды с содержанием дейтерия больше 98 ат. %. Встречающиеся при этом отклонения поддаются точному учету.

Если известны плотности  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{D}_2\text{O}$  при температуре уравновешивания поплавка  $t^0$  в образце сравнения с известным содержанием дейтерия  $C^0_{\text{D}_2\text{O}}$ , то плотность этого образца при  $t^0$ , а следовательно, и поплавка при той же температуре описывается формулой, получаемой из уравнения (2.12):

\* Градуировка измерений чисто расчетным путем, без проб с известным содержанием дейтерия, применялась итальянскими исследователями [35, 36].

$$d^0 = d_{\text{H}_2\text{O}}^0 \frac{1 + C_{\text{D}_2\text{O}}^0 \left( \frac{M_{\text{D}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} - 1 \right)}{1 + C_{\text{D}_2\text{O}}^0 \left( \frac{M_{\text{D}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \frac{d_{\text{H}_2\text{O}}^0}{d_{\text{D}_2\text{O}}^0} - 1 \right)}. \quad (2.13)$$

Такую же плотность  $d^t$  поплавков имеет при температуре уравновешивания  $t$  в пробе неизвестного состава, т. е.

$$d^t = d^0. \quad (2.14)$$

При температуре измерения  $t$  вследствие объемного расширения плотность  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{D}_2\text{O}$  соответственно равна  $d_{\text{H}_2\text{O}}^t$  и  $d_{\text{D}_2\text{O}}^t$ , вследствие чего формулу (2.12) можно записать в виде

$$\frac{1}{C_{\text{D}_2\text{O}}} = 1 + \frac{M_{\text{D}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \frac{d_{\text{H}_2\text{O}}^t}{d_{\text{D}_2\text{O}}^t} \left( \frac{d^0 - d_{\text{D}_2\text{O}}^t}{d_{\text{H}_2\text{O}}^t - d^0} \right).$$

Принимая во внимание только линейные члены в выражении для температурного коэффициента расширения материала поплавка  $\beta$ , из равенства (2.14) получаем следующее соотношение:

$$\frac{1 + 3\beta t^0}{1 + 3\beta t} = \frac{d^t}{d^0}. \quad (2.15)$$

Тогда точная формула поплавка согласно формуле (2.13) с учетом соотношения (2.15) приобретает вид

$$\frac{1}{C_{\text{D}_2\text{O}}} = 1 + \frac{M_{\text{D}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \frac{d_{\text{H}_2\text{O}}^t}{d_{\text{D}_2\text{O}}^t} \cdot \frac{d_{\text{D}_2\text{O}}^t (1 + 3\beta t) - d^0 (1 + 3\beta t^0)}{d^0 (1 + 3\beta t^0) - d_{\text{H}_2\text{O}}^t (1 + 3\beta t)}.$$

Если температурный коэффициент плотности  $\text{H}_2\text{O}$  обозначить  $K_{\text{H}_2\text{O}}$ , то  $|d - d_{\text{H}_2\text{O}}| = K_{\text{H}_2\text{O}} |t - t_0|$ . Тогда при низких содержаниях дейтерия и температуре измерений  $25^\circ\text{C}$  температурная погрешность

$$\frac{\Delta C_{\text{D}_2\text{O}}}{\Delta t} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{d_{\text{D}_2\text{O}} - d_{\text{H}_2\text{O}}} = \left( \frac{212\gamma}{107 \cdot 10^3 \gamma} \right) = 2 \cdot 10^{-3} \text{ град}^{-1},$$

где  $\Delta t$  — погрешность измерения разности температур уравновешивания поплавка. Отсюда видно, что если требуется обеспечить определение концентрации дейтерия с погрешностью  $\pm 1 \times 10^{-4}$  ат. % ( $\pm 0,1\gamma$ ), то постоянство температуры в процессе измерений должно поддерживаться с погрешностью не хуже нескольких десятитысячных долей градуса.

Не останавливаясь на конструктивных особенностях применяемых для этой цели термостатов, которые достаточно подробно описаны в работах [1, 40], рассмотрим отдельные моменты,

требующие особого внимания, когда измерения проводятся вблизи пределов экспериментальных возможностей данного метода.

Поплавок во всех случаях необходимо изготавливать так, чтобы его плотность была близка к плотности измеряемой воды. Для обеспечения химической стойкости и требуемого значения температурного коэффициента расширения наиболее предпочтительным материалом является кварц. Иногда применяют также поплавки из пирексового стекла. Объемы поплавков меняются от долей до  $50 \text{ см}^3$  в зависимости от имеющегося для анализа объема воды. Чувствительность измерений возрастает с увеличением объема поплавка. Качество отдельных экземпляров поплавков едва ли можно оценить заранее. Поэтому каждый поплавок обстоятельно изучают. Особое внимание при этом следует уделять постепенному изменению плотности поплавка, которое может достигать несколько единиц  $\gamma$ .

При стремлении обеспечить высокую точность измерений необходимо учитывать также влияние изменений атмосферного давления на применяемую аппаратуру. Атмосферное давление воздействует прежде всего на зависимость растворимости воздуха в воде от давления. Но даже если эти изменения и учтены, то остаются еще три наслаивающихся друг на друга эффекта — сжимаемость поплавка, воды ( $0,65 \cdot 10^{-7} \text{ мм рт. ст.}^{-1}$ ) и термометра Бекмана. Повышение давления приводит в большинстве случаев к сжатию шарика термометра и соответственно к завышению температуры уравнивания поплавка. Погрешность, обусловленная последним эффектом, составляет  $(0,13—0,29) \cdot 10^{-3} \text{ град/мм рт. ст.}$  Для ее учета следует заменить термометр Бекмана на другой, о котором известно, что он нечувствителен к колебаниям атмосферного давления, или же применить термометр сопротивления.

Сжимаемость поплавка зависит от процедуры его изготовления. Лучше всего, если сжимаемость поплавка близка к сжимаемости воды. Наряду с барометрической поправкой необходимо также учитывать изменение гидростатического давления в измерительной трубке.

Поскольку влияние растворимости воздуха на плотность воды довольно существенно [27], в течение долгого времени обсуждался вопрос о целесообразности предварительной дегазации анализируемого образца [6, 33, 41—44]. Однако оказалось, что более воспроизводимые результаты получаются при равновесии воздуха или азота с анализируемой пробой.

Регулировка термостатов на точную температуру уравнивания крайне длительна и утомительна. Поэтому на практике часто пользуются тем обстоятельством, что вблизи температуры уравнивания скорость всплывания или погружения поплавка пропорциональна температуре. Тогда, измеряя эту скорость при разных температурах, можно найти температуру уравнивания интерполяцией полученных данных.

Поплавковый метод применим и для непрерывного контроля содержания дейтерия в потоке воды, если она по своей чистоте удовлетворяет всем требованиям. Такой вариант метода подробно описан Киршенбаумом [2].

Наиболее высокая точность результатов анализа (погрешность  $\pm 0,1-0,2\gamma$ ) была достигнута в работах [1, 43]. Плотность в этих работах измерялась путем изменения температуры для достижения уравнивания поплавок. Если требования к точности получаемых результатов невысоки, то измерения можно существенно упростить. Методики определения содержания дейтерия в пределах 0,1—99,9 ат. % описаны в работах Баертши и Фюркауфа [4], а также С. М. Карпачевой и А. М. Розена [45].

В работах Эмелиуса [41] и Брауна [46] приведены данные по применению поплавкового метода к определению содержания тяжелого изотопа кислорода  $^{18}\text{O}$  в воде. Флотационное равновесие достигалось изменением температуры среды. Другие работы, посвященные поплавковому методу [35, 36, 46—68], будут рассмотрены несколько ниже при обсуждении других вариантов метода.

### Метод изменения давления

Вариант поплавкового метода, основанный на изменении давления при постоянной температуре, предложен Лэмбом и Ли [54]. Для определения содержания дейтерия в воде впервые применили этот метод Грин и Воскюил [55]. Авторы достигли исключительно высокой точности. При расходе пробы на анализ  $\sim 50$  мл и воспроизводимости значений равновесного давления (давление, при котором достигается уравнивание поплавок) с погрешностью  $\pm 0,5$  мм рт. ст. погрешность измерения плотности составила  $\pm 0,02\gamma$  \*. Кон и Юри [56] определяли этим методом содержание изотопа кислорода  $^{18}\text{O}$  в воде  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ .

Микрометоды измерения плотности, основанные на изменении давления, будут рассмотрены ниже.

### Метод магнитной компенсации

Наряду с вариантом поплавкового метода, основанного на изменении давления, Лэмб и Ли в своей работе предложили измерять плотность с помощью поплавок, снабженного железным сердечником. Уравнивание такого поплавок дости-

---

\* Влияние температуры на результаты анализа учитывается много проще, когда измерения проводятся при температуре, при которой температурные коэффициенты расширения воды и материала поплавок одинаковы (например, пирексовое стекло при  $4,58^\circ\text{C}$ ).

гается изменением напряженности магнитного поля, создаваемого вокруг поплавка соленоидом. Сила тока через соленоид является мерой плотности анализируемой пробы. В результате исследований, проведенных авторами работ [69—73], оказалось, что этот метод обеспечивает примерно такую же точность измерений (погрешность  $\pm 0,1\gamma$ ), как и другие варианты определения плотности поплавковым методом.

В 1964 г. Голдблатт [74] использовал поплавковый метод с магнитной компенсацией для измерения плотности пробы окиси трития, содержащей 99,30%  $T_2O$ . Имевшееся количество пробы было равно 1 г.

### Микро- и полумикрометоды

Недостатком описанных выше методов, несмотря на их высокую чувствительность, является расход на анализ больших количеств воды (10—15 мл). Для случаев, когда такого количества воды не имеется, были разработаны полумикро- и микрометоды определения плотности. Вполне естественно, что

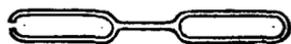


Рис. 2.2. Микропоплавок.

эти методы в общем менее точны, чем макрометоды. Одна из первых попыток, предпринятых в этом направлении, была сделана в работе Бриско с сотрудниками [48], которые разработали методику, позволяющую измерять плотности при расходе на анализ только 1,5—2 мл воды. Затем А. И. Шатенштейн и Ю. И. Антончик [75] снизили расход воды на анализ до 0,2—0,3 мл. Измерение изотопного состава еще меньших по объему проб является весьма проблематичным, а реализуемая точность измерений снижается (погрешность до  $\pm 3—10\gamma$ ).

На рис. 2.2 изображена конструкция микропоплавок, предложенного И. П. Грагеровым [76]. Поплавок состоит из двух полостей, соединенных между собой стеклянной нитью. Верхняя полость запаяна, а нижняя имеет очень узкое отверстие, через которое может быть вакуумирована и заполнена анализируемым образцом или образцом сравнения.

Изменение массы, а следовательно, и изотопного состава анализируемой воды в процессе измерений вследствие диффузии через отверстие не очень велико, если изотопный состав анализируемого образца и воды, в которой уравнивается поплавок, мало отличается. Поплавок изготовлен из капилляра диаметром  $\sim 1$  мм и имеет длину 5—10 мм.

Гилфиллан и Поляньи [77] предложили несколько иную конструкцию микропоплавок, у которого верхняя полость из-

готовлена из очень тонкой упругой кварцевой мембраны, что позволяет измерять плотности при постоянной температуре, изменяя давление. Поскольку градуировочная кривая для такого метода не совсем линейна и сильно зависит от изменения механических свойств кварцевой мембраны, поплавок И. П. Грагера, основанный на изменении температуры и применении толстостенного несжимаемого капилляра, более предпочтителен.

Теоретический анализ микрометода был сделан Лаудером [27]. В результате найдено, что точность метода характеризуется погрешностью  $\pm 3\gamma$ .

В последние годы появились работы по сочетанию микрофлотации с прецизионным методом падающей капли, что обеспечивает более высокую точность. При одинаковом расходе пробы анализ таким методом значительно проще и в большей степени свободен от различных источников погрешностей.

## 2.4. Капельные методы

### Метод падающей капли

Принцип такого метода измерения плотности впервые был предложен Барбауэром и Гамильтоном [78] в связи с физиологическими исследованиями, а с 1935 г. нашел применение для изотопного анализа [79—86].

Постоянная скорость  $v$  падения капли воды в среде, не смешивающейся с водой, зависит от вязкости среды  $\eta$ , размеров капли, ускорения силы тяжести  $g$  и разности плотностей обеих фаз  $\Delta d$ . Движение капли в первом приближении подчиняется закону Стокса, согласно которому скорость падения капли определяется соотношением между силами трения и тяжести:

$$v = \frac{4}{3} \cdot \frac{\pi r^3 (d_{\text{H}_2\text{O}} - d_{\text{среды}}) g}{6\pi\eta r} = \frac{2r^2 g \Delta d}{9\eta} = \frac{L}{\tau},$$

где  $\tau$  — время, за которое капля проходит расстояние  $L$ ;  $r$  — радиус капли. Таким образом, зависимость между величиной  $1/\tau$  и плотностью или изотопным составом воды можно представить в виде

$$\frac{1}{\tau} = \frac{2r^2 g C_{\text{D}_2\text{O}}}{9\eta L} + \text{const}$$

или

$$\frac{1}{\tau} = AC_{\text{D}_2\text{O}} + B,$$

где  $A$  и  $B$  — постоянные. Это приближенное соотношение, так как оно получено при следующих допущениях: а) капли падают полностью свободно и прямолинейно, стеночный эффект отсутствует; б) вязкость капли настолько велика, что ее поверхность

ный слой в процессе падения остается неподвижным, не претерпевая изменений, связанных с затратой энергии.

В силу неполного выполнения этих условий график, построенный в координатах  $\tau^{-1}-d$ , слегка криволинеен. Применение трубок с относительно большим внутренним диаметром снижает эффект стенок, облегчает правильное введение капли в трубку и обеспечивает более высокую воспроизводимость результатов измерений.

Помимо требований к чистоте анализируемой пробы, которые являются общими для всех денсиметрических методов изотопного анализа, в методе падающей капли важную роль играют еще три обстоятельства.

Во-первых, в прецизионных измерениях необходимо обеспечивать постоянство температуры с погрешностью не больше  $\pm 0,001^\circ \text{C}$ . Медленные изменения температуры среды приводят к появлению систематической погрешности, периодические колебания увеличивают случайную погрешность, например, вследствие возникновения в среде конвективных потоков.

Во-вторых, температурная зависимость результатов измерений вызвана главным образом различием температурных коэффициентов расширения воды и среды, в которой измеряется скорость падения капель. Органические жидкости, как правило, имеют больший коэффициент расширения, чем вода. Например, в интервале температур  $20-30^\circ \text{C}$  коэффициент расширения воды равен  $2,6 \cdot 10^{-4} \text{ град}^{-1}$ , а бромбензола —  $8,9 \cdot 10^{-4} \text{ град}^{-1}$ .

В-третьих, очень важным фактором является размер капель [ $r^2$  в уравнении (2.17)]. При использовании капельных пипеток специальной конструкции объем капель можно поддерживать постоянным с погрешностью  $\pm 0,3\%$  [2, 80, 86, 87]. Для образования капель в таких пипетках используют выдавливание определенного объема жидкости из капилляра, снабженного двумя рисками, с помощью микрометрического винта или ртутного затвора. Торце капилляра тщательно отшлифован. Для введения капель в среду кончик капилляра погружают в жидкость и выдавливают каплю, которая удерживается на торце капилляра. Затем капилляр осторожно приподнимают до тех пор, пока капля не оторвется на границе раздела фаз под действием сил поверхностного натяжения жидкости. Верхняя риска на измерительной трубке, относительно которой отсчитывают время падения капли, расположена примерно на 20 см ниже уровня жидкости в трубке. Этот участок необходим, чтобы капля за время ее прохождения приобрела постоянную скорость падения и температуру, равную температуре среды. Длина измеряемого участка меняется в пределах 15—50 см.

Объемы капель равны 6—25 мм<sup>3</sup>. Поэтому всегда можно сделать несколько повторных замеров скорости падения. Малый расход пробы на анализ и простота процедуры измерения являются достоинствами данного метода.

Жидкость, используемая в качестве среды, должна удовлетворять нескольким требованиям. Прежде всего, взаимная растворимость этой жидкости и воды должна быть исчезающе мала. Это обстоятельство позволяет исключить эффект «памяти» (погрешность анализа, обусловленную изменением изотопного состава анализируемой пробы в зависимости от содержания дейтерия в пробах, анализировавшихся ранее с помощью той же измерительной трубки и жидкости). Плотность жидкости должна быть лишь немного меньше плотности анализируемой воды.

Так как легкая и тяжелая воды существенно различаются по своей плотности, то максимальная точность измерений изотопного состава может быть обеспечена только в сравнительно узком интервале концентраций, если для измерения скорости падения капель используется одна и та же среда. Такой вывод можно сделать непосредственно из анализа гиперболической формы градуировочной кривой  $\tau = f(d)$ .

При использовании в качестве среды различных двухкомпонентных жидких смесей ширину интервала определяемых концентраций можно менять соответствующим изменением соотношения компонентов смеси, имеющих разную плотность. Однако при этом необходимо считаться с возможностью появления дополнительных погрешностей анализа, вызванных различием характеристик компонентов, составляющих ту или иную смесь.

Еще одно требование состоит в том, что должна быть исключена возможность реакций изотопного обмена или химического взаимодействия среды с каплей воды. Так, *o*-фтортолуол, рекомендованный в работе [82], не совсем удовлетворяет этому требованию, как показано в работе [88].

В качестве сред для измерения времени падения капель применяются следующие химические вещества и смеси:

изобутиловый эфир бензойной кислоты (0—5 ат. % D) [88];

этиловый эфир анисовой кислоты (99—100 ат. % D) [2];

дифенилметан (6—27 ат. % D) [86];

бромбензол — ксилол [78—81, 89];

хлорбензол — ксилол [86];

$\alpha$ -хлорнафталин — дифенилметан [86];

метиловый эфир салициловой кислоты — минеральное масло [90];

дибутилфталат — керосин;

фенантрен —  $\alpha$ -метилнафталин (10—40 ат. % D) [91];

$\alpha$ -хлорнафталин — газойль (при изменении температуры в пределах от 20 до 30° С достаточно восьми смесей с различным соотношением компонентов для определения дейтерия во всем интервале концентраций) [92].

Судя по опыту Института стабильных изотопов (Лейпциг, ГДР), при низких концентрациях дейтерия в качестве среды лучше всего использовать изобутиловый эфир бензойной кислоты.

Отмеченный выше недостаток капельного метода — узкий интервал определяемых концентраций с помощью одного типа жидкости — можно преодолеть соответствующим разбавлением высокообогащенных тяжелым изотопом проб или изменением температуры среды. Несколько иной прием предложен Прокшем и Бильдстейном [93]. Сущность его состоит в замене строго вертикальной измерительной трубки на наклонную, чтобы капля воды скатывалась вниз по стенке трубки. Нижняя граница измерений плотности этим методом определяется возможностью надежного закрепления капли на плоской и водоотталкивающей стеклянной стенке.

Следует отметить, что применение наклонных трубок позволяет устранить непрямолинейное движение капли при ее падении, особенно сильно сказывающееся на результатах анализа, если время падения капли велико. Более сильный наклон трубки вызывает замедление падения капли, что сдвигает верхнюю границу измерений в сторону больших концентраций.

Авторы работы [93] провели специальные опыты по оценке воспроизводимости результатов анализа в зависимости от угла наклона измерительной трубки. Для каждого положения трубки проводили по 16 измерений, из которых рассчитывали стандартное отклонение. Угол наклона меняли от 30 до 90°. Опыты показали, что для угла наклона 40—70° стандартное отклонение составляет  $\pm 0,23\%$  при содержании дейтерия в пробе 5—20 ат. %, тогда как для вертикального падения капель минимальная погрешность  $\pm 0,73\%$  достигалась при содержании дейтерия 9 ат. % и быстро возрастала при отклонении концентрации дейтерия как в сторону больших, так и меньших значений.

Согласно оценке значимости различий в стандартных отклонениях по *F*-критерию достаточно, чтобы при доверительной вероятности 95% отношение средних квадратических отклонений для сравниваемых способов  $s_1/s_2 > 1,6$ . Таким образом, повышение точности измерений при использовании наклонных трубок можно считать вполне объективным. Зависимость скорости падения от плотности для наклонных трубок имеет вид, очень близкий к прямолинейному.

В противоположность цитированной выше работе Прокша и Бильдстейна [93] большинство других работ по вопросам капельного метода изотопного анализа содержит мало данных по статистической оценке точности получаемых результатов. Для наиболее интересной области малых концентраций дейтерия (соответственно тяжелого кислорода  $^{18}\text{O}$ ), составляющей несколько атомных процентов, стандартное отклонение может быть уменьшено до  $\pm 0,01$  ат. % без особых затруднений.

В методиках прецизионного измерения изотопного состава, описанных Чжан Цин-Льяном [87, 92], а также Зотовским и Кулавик [89], достигнута погрешность измерений  $\pm 0,003$ — $0,005$  и  $\pm 0,005$ — $0,008$  ат. % для интервалов концентраций

0—1 и 0—2 ат. % D соответственно. Погрешность определения низких концентраций дейтерия по данным работы [88] составляет  $\pm 0,005$  ат. % D.

В новых работах, посвященных капельному методу, наметилась тенденция к снижению затрат времени на анализ. Кроме того, предпринимаются попытки автоматизировать, хотя бы частично, процедуру измерений. Так, Злотовский и Врублевская [94] вывели эмпирическую формулу, описывающую падение капли, благодаря чему анализ может выполняться без предварительного построения калибровочной кривой. Хиттен с сотрудниками [95], а также Джексон и Лис [96] автоматизировали измерение времени падения капли с помощью фотоэлектрического индикатора, фиксирующего пересечение капель светового пучка (в момент пересечения световой пучок отклоняется от своего первоначального направления и не поступает на датчик). Возникающий при этом импульс напряжения запускает электрический секундомер с отклонением не больше нескольких сотых долей секунды. В схеме предусмотрена возможность не регистрировать время падения первой капли, так как часто время падения ее заметно отличается от результатов повторных измерений (Буллевич, 1960 г.). Сравнение такого способа отсчета времени с обычным ручным методом показало его значительные преимущества.

Крайне высокая точность измерений плотности капельным методом достигнута в работе [97]. Авторы этой работы автоматизировали отсчет времени с помощью ячейки электропроводности. Принцип действия такого устройства состоит в том, что электрическая проводимость столба жидкости резко изменяется, когда капля воды (удельная электропроводность  $10^{-6} \text{ ом}^{-1} \times \text{см}^{-1}$ ), падая в среде смеси хлорбензола с ксилолом (удельная электропроводность  $10^{-11} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ), пересекает участок между электродами. Этот участок, представляющий собой сложное сопротивление, связан с управляющей сеткой электрометрической лампы. При прохождении капли падение напряжения на сеточном сопротивлении  $R_c = 10^{11} \text{ ом}$  изменяется на 0,5 в. Импульс напряжения после соответствующего усиления поступает на обмотку электромагнитного реле, включающего секундомер. Снабдив измерительную трубку четырьмя такими ячейками, можно одновременно измерять время падения четырех капель с погрешностью не более  $\pm 0,1 \text{ сек}$ .

Во многих работах рассмотрены вопросы термостатирования измерительных трубок. В большинстве старых работ для этой цели применялись большие сосуды с водой емкостью до 100 л. Позднее наибольшую популярность приобрел метод двойного термостата, подробно описанный Креллом [40]. В этом методе вода из предварительного термостата используется для охлаждения основного термостата, в котором размещаются измерительные трубки. Чаще всего трубку отделяют от термостати-

рующей воды вакуумной рубашкой. В работах румынских авторов [29, 97] измерительная трубка помещалась внутри большого объема, заполненного парафиновым маслом. Масло перемешивали с помощью винтообразной мешалки. Парафиновая баня отделена от водяной рубашки слоем воздуха. Все устройство изготовлено из плексигласа, что позволяет работать в условиях высокой чистоты, а также обеспечивает хорошую обзорность и достаточное постоянство температуры. В работе использовались измерительные трубки с внутренним диаметром 8 мм, чтобы можно было обеспечить воспроизводимые условия введения капель в трубку. В хлорбензол — ксилоловую смесь вводили добавки изобутилового эфира бензойной кислоты. Это позволяло устанавливать электрическое сопротивление измеряемого участка на порядок величины меньше входного сопротивления усилителя.

Стандартное отклонение, рассчитанное по результатам большого числа измерений различных проб, равно  $\pm 0,08\gamma$ . Отсюда следует, что при доверительной вероятности 95% погрешность составляет  $\pm 0,15-0,2\gamma$ . Основной вклад в эту погрешность вносят погрешности дозирования капель. Однако на таком уровне точности измерений заметную роль играют погрешности отсчета времени падения капель. Точность метода позволяет без каких-либо дополнительных усовершенствований исследовать с его помощью изменения плотности природных вод. Отмечается также, что путем последовательного измерения плотности образца сравнения и анализируемого образца полностью устраняется влияние постепенного изменения температуры.

### Метод висячей капли

Этот метод предложен авторами работы [98] и представляет собой некую комбинацию капельного и поплавкового методов. Сущность метода состоит в следующем.

В термостатированную трубку, расположенную так, чтобы она не испытывала каких-либо вибраций, осторожно сливают две жидкости с различной плотностью (например, бромбензол и керосин [92]). После отстаивания жидкостей в течение примерно 60 ч в трубке создается линейный градиент плотности вследствие взаимной диффузии жидкостей. Тогда капля анализируемой воды, падая в такой среде, принимает уравновешенное состояние в той зоне трубки, где ее плотность совпадает с плотностью среды. Высота падения капли измеряется катетометром и после соответствующей градуировки может быть пересчитана на плотность.

Объем капель в таких измерениях исключительно мал ( $\sim 1 \text{ мм}^3$ ) и в отличие от метода падающей капли совершенно не влияет на результаты анализа. Для сравнения укажем, что при обычном масс-спектрометрическом определении изо-

топного состава водорода после восстановления воды до водорода с помощью цинковой пыли расход воды на анализ составляет  $\sim 2$  мм<sup>3</sup>. Однако длительность одного анализа методом висячей капли около 6 ч. Поэтому в настоящее время этот метод представляет лишь исторический интерес.

## 2.5. Очистка и нормализация воды для денсиметрического изотопного анализа

При денсиметрических измерениях плотности прежде всего необходимо, чтобы анализируемая проба воды имела достаточную степень чистоты. Процедура очистки воды подробно описана в монографии А. И. Шатенштейна [1], поэтому рассмотрим лишь основные требования к процессу очистки.

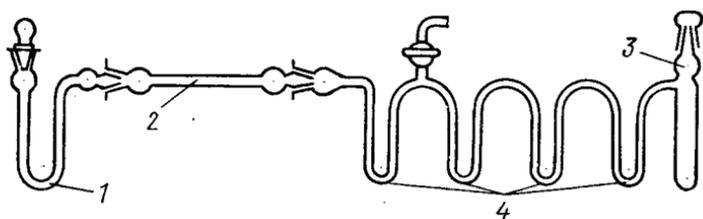


Рис. 2.3. Аппаратура для очистки малых количеств воды по Шатенштейну [1]:

1 — пробирка для загрузки пробы воды; 2 — трубочатая чаша; 3 — приемник для очищенной воды; 4 — U-образные трубки.

Требуемая степень очистки воды определяется точностью последующих измерений плотности. Для этой цели существуют стандартные методы, которые в работах различных авторов отличаются лишь аппаратным оформлением. В случае обычных методов пикнометрии, капельных и других методов, предназначенных для определения изотопного состава образцов с содержанием дейтерия больше 0,01 ат. %, достаточная чистота проб достигается простой обработкой их перманганатом.

Способ очистки малых количеств воды (50—300 мкл) для микроплавкового метода, имеющего погрешность измерений  $\pm 3\%$ , подробно описан А. И. Шатенштейном [1]. Схема применяемого прибора приведена на рис. 2.3. Установка состоит из кварцевой трубки с окисью меди, нагреваемой до температуры 750—800° С, и нескольких U-образных трубок для последовательного «перемораживания» очищаемой пробы. Под «перемораживанием» подразумевается поверхностное испарение пробы воды из жидкой или твердой фазы с последующей конденсацией воды в соседней U-трубке.

Когда требования к чистоте проб еще более высоки или необходимы большие объемы воды, применяют каскадный метод

очистки, основная особенность которого заключается в том, что все стадии очистки осуществляются в одной и той же герметичной аппаратуре. Этот метод также описан в монографии А. И. Шатенштейна [1].

Характерным для всех методов тонкой очистки проб является сжигание органических примесей над разогретой окисью  $\text{CuO}$  с последующими несколькими стадиями перегонки воды (иногда с введением различных добавок). Последняя перегонка проводится, как правило, в токе азота.

Для измерений плотности воды прецизионными пикнометрическими и поплавковыми методами, а также высокочувствительным капельным методом румынскими авторами [29, 97] предложена специальная аппаратура для очистки воды, которая схематически изображена на рис. 2.4.

Процедура очистки анализируемых образцов воды выполняется в следующей последовательности. Предварительно нормализуют изотопный состав кислорода в анализируемом образце путем барботирования через него двуокиси серы  $\text{SO}_2$  с последующей вакуумной перегонкой воды. Для 20 мл образца время пропускания  $\text{SO}_2$  составляет 90 мин. Затем проводят циркуляционную перегонку воды в атмосфере азота при одновременных добавках в пробу  $\text{KMnO}_4$  и  $\text{BaO}$ . Далее пары воды пропускают через трубку с  $\text{CuO}$ , разогретой до  $450^\circ\text{C}$ . В процессе очистки непрерывно измеряют электропроводность конденсата с помощью электролитической ячейки, встроенной в прибор. После простой перегонки на третьей стадии ректификации воды проводят в токе азота. Вода при этом медленно стекает по спиральной трубке, обогреваемой кипящим хлорбензолом, и испаряется с отделением солевых загрязнений. Затем вода конденсируется в холодильнике и поступает во вторую, аналогичную ступень. Считается, что вода очищена достаточно, если ее удельная электропроводность достигла  $10^{-7} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ .

Способ контроля чистоты воды по электропроводности применяется чаще всего, и хотя такой контроль часто совершенно необходим, он не позволяет сделать однозначное заключение о чистоте пробы. В сомнительных случаях наилучшим критерием является неизменность результатов измерения плотности после повторной очистки.

Как уже отмечалось во введении к настоящей главе, все методы измерения изотопного состава по плотности относятся к неспецифическим аналитическим методам. Результаты измерения плотности только тогда можно связать однозначно с изотопным составом, когда влияние всех других параметров на плотность или исключено, или поддерживается постоянным. В связи с этим при денсиметрическом определении содержания, например, дейтерия необходимо нормализовать изотопный состав воды по кислороду и, наоборот, при определении изотопного состава кислорода предварительно должен быть нормализован изотопный состав образца по дейтерию. Без этой процедуры необходим двойной изотопный анализ воды двумя различными методами, т. е. независимое измерение двух констант воды, каждая из которых известным образом зависит от концентрации тяжелых изотопов обоих элементов.

Нормализация основывается на реакциях изотопного обмена между анализируемой пробой и веществом природного изотопного состава. Для проведения таких реакций к анализируемой пробе добавляют избыточное количество второго компо-

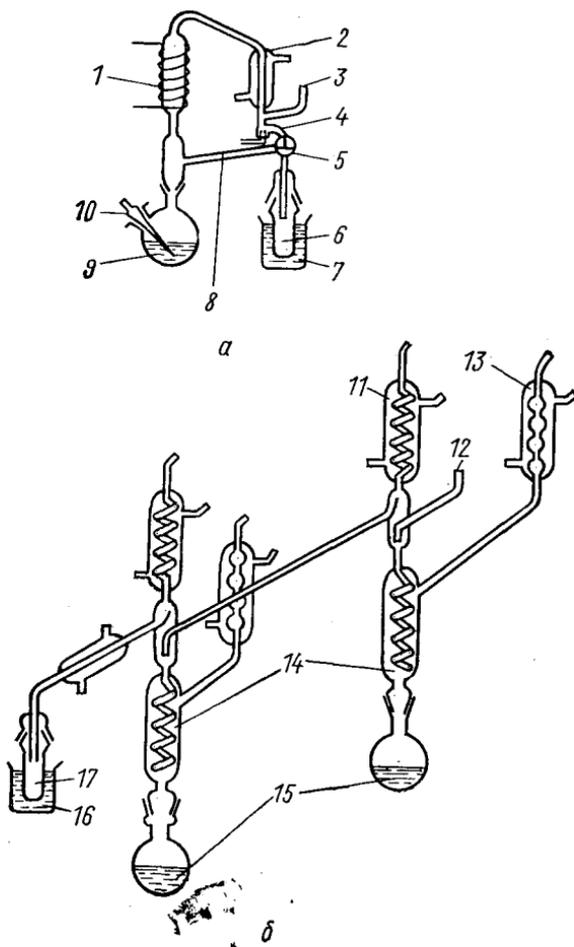


Рис. 2.4. Аппаратура для тонкой очистки воды:

*a* — циркуляционная схема очистки воды в атмосфере азота; *б* — схема очистки воды на последней стадии [29]; 1 — обогреваемая трубка с  $\text{CuO}$ ; 2 — холодильник; 3 — вывод  $\text{N}_2$ ; 4 — контроль электропроводности; 5 — трехходовой кран; 6 — приемник; 7 — охлаждающая смесь; 8 — капилляр; 9 — проба воды; 10 — капилляр для пропускания  $\text{N}_2$ ; 11 — конденсатор воды; 12 — ввод пробы; 13 — конденсатор хлорбензола; 14 — зоны испарения воды; 15 — кипящий хлорбензол; 16 — охлаждающая смесь; 17 — приемник.

нента. Выравнивание изотопного состава пробы и добавленного компонента по интересующему элементу может происходить как в равновесных, статических условиях, так и в потоке.

Применяемые для этой цели реакции изотопного обмена подробно описаны Киршенбаумом и А. И. Шатенштейном. Поэтому ограничимся лишь их перечислением.

Нормализация по изотопу кислорода  $^{18}\text{O}$ :

- а) реакция воды с двуокисью серы;
- б) реакция воды с двуокисью углерода;
- в) каталитическая реакция паров воды с газообразным кислородом;
- г) обмен с кислородом соли;
- д) электролитическое разложение воды на водород и кислород с последующей рекуперацией воды.

Нормализация по дейтерию:

- а) реакция жидкой воды с аммиаком;
- б) реакция паров воды с сероводородом;
- в) реакция между парами воды и газообразным водородом на катализаторе;
- г) восстановление воды металлами с последующей рекомбинацией водорода с кислородом воздуха.

Нормализация чаще всего является довольно длительной операцией и приводит к дополнительным загрязнениям пробы. Поэтому ее полезно применять только при проведении серийных и хорошо отработанных анализов.

## 2.6. Денсиметрия твердых веществ

Совершенно естественно, что принцип капельного метода применим и к измерению плотности кристаллических материалов, если они обладают достаточной химической чистотой. В 1962 г. появилась такого рода работа, посвященная изотопному анализу магния [99]. В этой же работе была отмечена возможность изотопного анализа лития в форме фторида лития поплавковым методом при изменении температуры для достижения уравнивания поплавок.

Процедура изотопного анализа магния состояла в следующем. Окись магния восстанавливали взаимодействием с кремнием при введении добавок  $\text{CaO}$  и  $\text{CaF}_2$ . Восстановление проводили в вакууме при температуре  $1150^\circ\text{C}$ . Получаемый продукт имел довольно высокую чистоту с содержанием примесей  $\sim 0,1\%$  (примеси висмута, цинка, кадмия отсутствовали). После дополнительной очистки магния сублимацией при  $600^\circ\text{C}$  измеряли плотность полученных кристаллов. Предварительно поверхность кристаллов пассивировали обработкой солянокислым уксусом, раствором бихромата калия и водой.

Температура уравнивания поплавок измерялась в смеси хлорбензола с этиленбромидом. Различие температур уравнивания между магнием природного изотопного состава (молекулярная масса 24,38 а. е. м.) и чистым изотопом  $^{24}\text{Mg}$  составляет  $13,73^\circ\text{C}$ . Таким образом, погрешность измерения этой температуры, равная  $\pm 0,06^\circ\text{C}$ , приводит к погрешности определения изотопного состава  $\pm 0,05$  ат. %  $^{26}\text{Mg}$ . Естественно, что содержание изотопа  $^{25}\text{Mg}$  в таком методе анализа никоим образом не учитывается.

## 2.7. Денсиметрия газов

Денсиметрические измерения газов наиболее точно могут быть выполнены с помощью газовых весов. Этот прибор был впервые предложен еще в 1909 г. [100]. Позднее Лерер и Кюсс [101], а также Стокк с сотрудниками [102] на этой основе создали прецизионные приборы для измерения плотности газов. Различные конструкции газовых весов описаны в работах [103].

Принцип работы газовых весов основан на всплывании пустотелого запаянного кварцевого шарика в среде исследуемого газа. Шарик укреплен на одном конце коромысла, а на другом располагается пустотелый кварцевый противовес с отверстиями, снабженный указательной стрелкой для отсчета положения равновесия коромысла. Коромысло опирается на агатовую подставку и удерживается на ней с помощью небольших постоянных магнитов. Все устройство расположено внутри стеклянного сосуда, снабженного краном для впуска исследуемого газа.

Вначале пространство, в котором размещены весы, заполняют газом с известной молекулярной массой  $M_1$  (например, очищенным углекислым газом) и определяют давление  $P_1$ , при котором уравниваются плечи весов. Равновесие регистрируют с помощью микроскопа.

Затем удаляют газ сравнения и впускают исследуемый. Для него находят давление  $P_2$ , при котором также уравниваются плечи весов. Тогда молекулярная масса этого газа  $M_2$  может быть найдена из соотношения

$$M_1/M_2 = P_2/P_1.$$

Для более точного определения молекулярной массы необходимо принять во внимание вторые вириальные коэффициенты газов  $B$  и сжимаемость полого кварцевого шарика  $\beta$ . Согласно работам [104, 105] отношение молекулярных масс газов с учетом этих факторов

$$\frac{M_1}{M_2} = \frac{P_2}{P_1} \left( 1 - \frac{B_1 P_1 - B_2 P_2}{RT} \right) + \beta T \left( \frac{P_2 - P_1}{P_1} \right).$$

При одинаковых давлениях газов и небольших различиях плотностей отклонение коромысла от положения равновесия можно компенсировать с помощью электромагнита. При этом сила тока через катушку магнита в первом приближении пропорциональна плотности или соответственно молекулярной массе газа. Точность таких измерений несколько ниже.

Изотопный анализ с помощью газовых весов обычно выполняют путем изменения давления. При этом весы располагают внутри влагонепроницаемого чугунного кожуха и поддерживают внутри него постоянную температуру в пределах  $\pm 0,01^\circ$ .

Наиболее точные данные по изотопному анализу путем денсиметрии газов приведены в работе [104]. Согласно оценкам

авторов этой работы точность результатов изотопного анализа ограничена погрешностями измерений давления, которые составляли  $\pm 0,02$  мм рт. ст. Чувствительность весов была равна  $4,2 \cdot 10^{-8}$  г/см<sup>3</sup> (отклонение стрелки на одно деление).

Для изотопно чистых молекул азота  $^{14}\text{N}_2$  и  $^{15}\text{N}_2$  измеренная разность давлений, соответствующая равновесному положению весов, составила 16 мм рт. ст. ( $P_{^{14}\text{N}_2} = 240$  мм рт. ст.). С учетом погрешностей измерений образца сравнения и пробы максимальная погрешность определения изотопного состава равна  $\pm 0,25$  ат. %  $^{15}\text{N}$ .

При одинаковых условиях анализа погрешность определения изотопного состава любой другой пары газов изменяется в соответствии с соотношением

$$\Delta C = \frac{M_1 M_2}{1680 (M_2 - M_1)}, \text{ ат. \%}.$$

Отсюда, например, видно, что изотопный анализ неона может быть выполнен с погрешностью  $\pm 0,13$  ат. %  $^{22}\text{Ne}$ .

В литературе описаны примеры изотопного анализа хлористого водорода [106], азота [105] и аргона [107] методом газовой денсиметрии. Расход газа на анализ составляет  $\sim 50$  см<sup>3</sup> при атмосферном давлении для смеси со средней молекулярной массой  $M=30$  а. е. м. В случае анализа тяжелых газов расход на анализ соответственно ниже.

С применением газовых микровесов расход газа на анализ можно уменьшить до 3—4 см<sup>3</sup>. Однако при этом необходимо иметь в виду, что соответственно точность измерений изотопного состава снижается почти на порядок величины. В литературе имеются сведения по определению с помощью таких приборов молекулярной массы дейтерированного этана, получаемого при электролизе жирных кислот, меченных дейтерием [108, 109].

Вполне понятно, что основным фактором, определяющим успех такого метода изотопного анализа, является высокая чистота исследуемых газов, так как любые примеси в соответствии с их содержанием и молекулярной массой изменяют плотность анализируемого газа. В работах Ключиуса [104, 105, 109, 110] основными критериями чистоты газов служили их температура плавления и критическое давление.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шатенштейн А. И. Изотопный анализ воды. М., Изд-во АН СССР, 1957.
2. Kirshenbaum I. Physical Properties and Analysis of Heavy Water. McGraw Hill Book Comp., New York, Toronto, London, 1951. Имеется русский перевод: Киршенбаум И. Тяжелая вода. М., Изд-во иностр. лит., 1953.
3. Isberg P., Lundberg L. Z. Naturf., 1954, В. 9а, S. 472.
4. Baertschi P., Thürkauf M. Helv. chim. Acta, 1959, В. 62, S. 282.
5. Kummerer K. Z. Phys., 1962, В. 169, S. 166.
6. Шатенштейн А. И., Якименко Л. М., Калиниченко В. Р., Яковлева Е. А. «Ж. неорг. хим.», 1957, т. 2, с. 985.

7. Chang T. L., Chien J. Y. J. Amer. Chem. Soc., 1941, v. 63, p. 1709.
8. Chang T. L., Tung L. Nature, 1949, v. 163, p. 737.
9. Johnston H. L. J. Amer. Chem. Soc., 1939, v. 61, p. 878.
10. Lewis G. N., Lutten D. B. J. Amer. Chem. Soc., 1933, v. 55, p. 5061.
11. Schrader R., Wirtz K. Z. Naturf., 1951, B. 6a, S. 220.
12. Stokland K., Ronaess E., Tronstad L. Trans. Farad. Soc., 1939, v. 35, p. 312.
13. Taylor H. S., Selwood P. W. J. Amer. Chem. Soc., 1934, v. 56, p. 998.
14. Tronstad L., Brun J. Trans. Farad. Soc., 1938, v. 34, p. 766.
15. Wirtz K. Naturwiss., 1942, B. 30, S. 329; Phys. Z., 1942, B. 43, S. 465.
16. Dole M. J. Chem. Phys., 1936, v. 4, p. 268.
17. Watson H. E. J. Appl. Chem., 1953, v. 3, p. 556.
18. Uvarov O. V., Zhavoronkov N. M. Kernenergie, 1962, B. 5, S. 323.
19. Steckel F., Szapiro S. Trans. Farad. Soc., 1963, v. 59, p. 331.
20. Menache M. Metrologia, Berlin, 1967, B. 3, S. 58.
21. Birkenfeld H., Haase H., Zahn H. Massenspektrometrische Isotopen Analyse. VEB Deut. Verl. d. Wiss., Berlin, 1962.
22. Birkenfeld H. Kernenergie, 1960, B. 3, S. 910; Haase H. Abh. Deutschen Akad. Wiss., Berlin, Kl. Chem. Geol. Biol., 1964, H. 7, S. 319.
23. Silverman L., Bradshaw W. Anal. chim. Acta, 1954, v. 10, p. 68.
24. Кау М. Ж., Лаптева Ф. С. «Ж. аналит. хим.», 1959, т. 14, с. 227.
25. Mauersberger K., Müller G. Isotopenpraxis, 1967, B. 3, S. 35.
26. Шатенштейн А. И., Звягинцева Е. Н. «Ж. аналит. хим.», 1957, т. 12, с. 516.
27. Lauder I. Austr. J. Chem., 1959, v. 12, No. 32, p. 40.
28. Бродский А. Е. «Ж. физ. хим.», 1937, т. 9, с. 152.
29. Blaga L., Blaga L., Chifu A. Studii Cerc. Fiz., Bukarest, 1964, v. 15, p. 47.
30. Reggiani N., Pisati G. Rend. reale accad. nazl. Lincei, 1890, v. 6, No. 1, p. 99.
31. Richards T. W., Shipley J. W. J. Amer. Chem. Soc., 1912, v. 34, p. 599.
32. Richards T. W., Shipley J. W. J. Amer. Chem. Soc., 1914, v. 36, p. 1.
33. Richards T. W., Harris G. W. J. Amer. Chem. Soc., 1916, v. 38, p. 1000.
34. Spaepen J. Meded. Kon. vlaamse Acad. Wetensch., Letteren schone Kunsten België, Kl. Wetensch., 1957, B. 19, S. 1.
35. Cerrai E., Marchetti C., Silvestri M. Nuovo cimento, 1952, v. 9, p. 530.
36. Adorni N., Brigoli B., Silvestri M. Energia Nucleare, 1957, v. 4, p. 315.
37. Lutten D. B., Phys. Rev., 1934, v. 45, p. 161.
38. Longworth L. G. J. Amer. Chem. Soc., 1937, v. 59, p. 1483.
39. Swift E. J. Amer. Chem. Soc., 1939, v. 61, No. 189, p. 1293.
40. Krell E. Chem. Technik, 1964, B. 16, S. 253.
41. Emeleus H. J. J. Chem. Soc., 1934, p. 1207.
42. Titani T., Morita N. Bull. Chem. Soc. Japan, 1938, v. 13, p. 409.
43. Voskuyl R. J., Davis H., Saxer L. P. SAM—Report A—727, 5 Juni 1943.
44. Демиденко С. Г. «Ж. физ. хим.», 1940, т. 14, с. 380.
45. Карпачева С. М., Розен А. М. В сб.: Изотопы в катализе. М., Изд-во АН СССР, 1957, с. 386.
46. Brown J. B. J. Sci. Denison Univ., 1957, v. 44, pp. 96, 106.
47. Lewis G. N., McDonald R. T. J. Phys. Chem., 1933, v. 1, p. 341.
48. Briscoe H. V. A. J. Chem. Soc., 1937, p. 1492.
49. Dole M. J. Phys. Chem., 1934, v. 2, p. 337.
50. McKown H. S. Trail Report, 18 Apr. 1944.
51. Dole M. SAM-Report A-359, 4 Nov. 1942.
52. Wright M. M. Trail Report 16, 3 März 1943 (SAM—Report 100XR—357).
53. Wright M. M. Trail Report 22, 24 Juni 1943 (SAM—Report 100XR—1482).
54. Lamb A. B., Lee R. E. J. Amer. Chem. Soc., 1913, v. 35, p. 166.
55. Greene C. H., Voskuyl R. J. J. Amer. Chem. Soc., 1939, v. 61, p. 1342.
56. Cohn M., Urey H. C. J. Amer. Chem. Soc., 1938, v. 60, p. 679.
57. Weingartner E. Ind. Instr. Sci. gold. Jubilee Res. (1909—1959), 1959, p. 170.
58. Sapirstein L. A. J. Lab. Clin. Med., 1959, v. 35, p. 793.
59. Brigoli B., Cerrai E., Silvestri M. Energia Nucleare, 1957, v. 4, p. 43.

60. De la Gandara J. L. O., Benach M. G. *Anales real soc. espan. fiz. y quim.* Madrid, 1959, v. B55, p. 73.
61. De la Gandara J. L. O., Benach M., Rejas J. L. *Anales real soc. espan. fiz. y quim.* Madrid, 1961, v. B57, p. 827.
62. Duke D. W. The Babcock and Wilcox Co. Report BAW—1209 (1960).
63. Skjöldebrand R. *Kosmos*, Stockholm, 1955, B. 33, S. 148.
64. Якименко Л. М. «Ж. прикл. хим.», 1959, т. 32, с. 1244.
65. Baertschi P. *Neue Techn.* Zürich, 1960, B. 2, S. 146.
66. Toru J. *Osaka City Medical J.*, 1960, v. 6, p. 1; *NSA*, 1961, v. 15, No. 23465.
67. Chatel S., Nief G. *Rapport CEA*, No. 2184, 1962.
68. Gispert M., Rojas J. L., Echavarri T., Otero J. L. *Anales real soc. espan. fiz. y quim.* Madrid, 1967, v. B63, p. 479.
69. Geffken W., Beckmann C., Cirus A. *Z. phys. Chem.*, 1933, B. 20, S. 398.
70. Hall N. F., Jones T. O. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1936, v. 58, p. 1915.
71. Hall N. F., Alexander O. R. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, v. 62, p. 3455.
72. Richards A. R. *Ind. Engng Chem., Anal. Ed.*, 1939, v. 11, p. 44.
73. Vucanovic V., Pavlovic B. *Rev. Trav. Inst. Rech. Struct. Matiere*, 1952, v. 1, p. 103.
74. Goldblatt M. *J. Phys. Chem.*, 1964, v. 68, p. 147.
75. Шатенштейн А. И., Антончик Ю. И. «Ж. аналит. хим.», 1959, т. 14, с. 100.
76. Грагеров И. П. «Ж. аналит. хим.», 1956, т. 11, с. 264.
77. Gilfillan E. S., Polanyi M. *Z. phys. Chem.*, 1933, B. 166, S. 254; Gilfillan E. S. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1934, v. 56, p. 406.
78. Barbour H. S., Hamilton W. F. *Amer. J. Physiol.*, 1924, v. 69, p. 654.
79. Voigt E., Hamilton W. F. *Amer. J. Physiol.*, 1935, v. 113, p. 135.
80. Fenger-Eriksen K., Krogh A., Ussing H. *Biochem. J.*, 1936, v. 30, p. 1264.
81. Hochberg S., LaMer W. K. *Ind. Engng Chem., Anal. Ed.*, 1937, v. 9, p. 291.
82. Keston A. S., Rittenberg D., Schoenheimer R. *J. Biol. Chem.*, 1937, v. 122, pp. 277, 260, 324.
83. Ussing H. *Z. Elektrochem.*, 1938, B. 44, S. 8.
84. Rosebury F., Heyningen W. E. *Ind. Engng Chem., Anal. Ed.*, 1942, v. 14, p. 363.
85. Collet R. A., Favarger P. *Helv. physiolog. et pharm. Acta*, 1950, v. 8, p. 5; Kanwisher J. *Nat. Acad. Sci. — Nat. Res. Council Publ.*, 1959, p. 118.
86. Шатенштейн А. И. «Ж. аналит. хим.», 1957, т. 12, сс. 115, 398; 1956, т. 11, с. 746; Horacek J. *Collection Szechoslov. Chem. Commun.*, 1961, v. 26, p. 772.
87. Tsin-Lien Tschang. *Sci. Sinica*, Peking, 1963, v. 12, p. 147; *NSA*, 1963, v. 17, No. 12211; *Sci. Record*, Peking, 1957, v. 1, pp. 55, 416.
88. Krell E. *Kernenergie*, 1959, B. 2, S. 660; 1960, B. 3, S. 897.
89. Zlotowski I., Kulawik J. *Roszniki chem.*, Warszawa, 1955, v. 29, p. 29; *Chem. Zentr.*, 1957, v. 46, p. 12852.
90. Kahan B. *J. Clin. Invest.*, 1938, v. 17, p. 1158.
91. Frilette V., Hanle I. *Analyt. Chem.*, 1947, v. 19, p. 984.
92. Tsin-Lien Tschang. *Kernenergie*, 1960, B. 3, S. 892.
93. Proksch E., Bildstein M. *Z. anal. Chem.*, 1964, B. 206, S. 1.
94. Zlotowski I., Wroblewska M. *Nukleonika*, 1962, v. 7, p. 775; *Anal. Abstr.*, 1963, v. 10, No. 5054.
95. Hytten F. E., Taggart N., Billevicz W. Z., Jason A. C. *J. Phys. Med. Biol.*, 1962, v. 6, p. 415.
96. Jason A. C., Lees A. *J. Sci. Instrum.*, 1962, v. 39, p. 162.
97. Pascalau M., Blaga L., Blaga L. *J. Sci. Instrum.*, 1966, v. 43, p. 310.
98. Linderström-Lang K., Jacobsen O., Johansen G. *C.r. Trav. Carlsburg*, 1938, v. 23, pp. 17, 19, 23; Linderström-Lang K., Lanz H. *Mikrochim. Acta*, 1938, B. 3, S. 210.
99. Рылов В. С. «Ж. физ. хим.», 1962, т. 36, с. 1999.
100. Steele B. D., Grant M. *Proc. Roy. Soc.*, 1909, v. A82, p. 580.
101. Lehrer E., Kuss E. *Z. phys. Chem.*, 1933, B. A163, S. 73.

102. Stock A. Z. phys. Chem., 1926, B. 119, S. 333; 1926, B. 124, S. 204; 1927, B. 126, S. 172; 1928, B. 139, S. 47; 1933, B. A163, S. 82.
103. Edwards J. D. Ind. Engng Chem., 1917, v. 9, p. 790; Cawood W., Patterson H. S. Phil. Trans. Lond., 1936, p. 775; Whytlaw-Gray R., Ramsay W. Proc. Roy. Soc., 1911, v. 84, p. 536; Leadbeater B., Whytlaw-Gray R. Quaterly Rev., 1950, p. 189; Martin A. J. P., James A. T. Biochem. J., 1956, v. 63, p. 138; Chem. Ing. Techn., 1957, v. 29, p. 355.
104. Schumacher E., Mollet H., Clusius K. Helv. chim. Acta, 1950, v. 33, p. 2117.
105. Clusius K. Z. phys. Chem., 1941, B. 50, S. 403.
106. Clusius K., Dickel G. Z. phys. Chem., 1939, B. 44, S. 451.
107. Hölemann P., Clusius K. Z. phys. Chem., 1937, B. 35, S. 261.
108. Schanzer W., Clusius K. Z. phys. Chem., 1942, B. 190, S. 241.
109. Clusius K., Frank A. Z. phys. Chem., 1936, B. 34, S. 420; 1941, B. 49, S. 1.
110. Schumacher E., Clusius K. Helv. chim. Acta, 1953, B. 36, S. 969.

**3.1. Показатель преломления**

Измерение показателя преломления дает еще одну возможность простого и точного определения изотопного состава вещества. Когда рассматривали свойства газов, то неоднократно приходили к выводу, что наибольшие изотопные эффекты наблюдаются при переходе от чистого водорода  $H_2$  к дейтерию  $D_2$ . Различие же показателей преломления для этих газов составляет всего  $2 \cdot 10^{-6}$  в видимой области спектра. С применением длинных (многоходовых) кювет [1] возможно измерение разности показателей преломления до  $7 \cdot 10^{-9}$ . Однако соответствующая очистка проб от примесей представляет собой весьма трудную проблему. Оценить эти трудности можно из следующего примера: добавка к измеряемому газу 1%  $N_2$  равносильна изменению содержания дейтерия на 1,5 ат. %.

Значительно большие различия показателей преломления наблюдаются для изотопных разновидностей жидких веществ, из которых первоочередной интерес представляют изотопные разновидности воды. Показатель преломления тяжелой воды заметно меньше, чем для воды природного изотопного состава, и неоднократно измерялся [2—9]. Наиболее надежными из этих измерений до сих пор считаются данные работы [6]. В последнее время повторные измерения показателя преломления для тяжелой воды выполнены в работах [10, 11]. Показатели преломления для некоторых длин волн при 20°С приведены в табл. 3.1. Звездочкой в таблице обозначены длины волн, на которых погрешность измерений показателя преломления  $n$  была

Т а б л и ц а 3.1

Показатель преломления для  $D_2O$

Длина волны, Å	$n_{\lambda}^{D_2O}$	$n_{\lambda}^{H_2O} - n_{\lambda}^{D_2O}$	Длина волны, Å	$n_{\lambda}^{D_2O}$	$n_{\lambda}^{H_2O} - n_{\lambda}^{D_2O}$
6438	1,32696	0,00453	5461*	1,32964	0,004832
5893*	1,328300	0,004700	4358	1,33503	0,005272
5791	1,32859	0,004738	4047	1,33741	0,00543

наименьшей и составляла  $\pm 2 \cdot 10^{-6}$ ; точность измерения на других длинах волн несколько ниже.

Согласно данным работы [5], температурная зависимость показателя преломления  $D_2O$  имеет максимум при  $6^\circ C$ . Положение максимума для  $H_2O$  соответствует температуре  $-(1-2)^\circ C$ . Температурный коэффициент разности  $d\Delta n/dt = d(n_{\lambda}^{H_2O} - n_{\lambda}^{D_2O})/dt$  изменяется с температурой и не зависит от длины волны света. Для интервала температур  $20-30^\circ C$   $d\Delta n/dt = -24 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$  [8]. Температурный коэффициент показателя преломления  $D_2O$  в том же интервале температур  $dn/dt = -83 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$  [12].

### 3.2. Измерение показателя преломления

Для измерения показателя преломления или разности показателей преломления двух веществ применяются различные типы рефрактометров, в том числе и интерференционный. Последний прибор часто не совсем правильно называют просто интерферометром.

Прежде чем обсуждать экспериментальные результаты рефрактометрического изотопного анализа, рассмотрим кратко принцип действия наиболее распространенных приборов.

Рефрактометры Аббе или Пульфриха построены на эффекте полного внутреннего отражения света в призме, соприкасающейся одной из своих плоскостей со слоем исследуемой жидкости. Свет, падающий параллельно смачиваемой поверхности призмы, после преломления на границе раздела жидкость — стекло распространяется в стеклянной призме под предельным углом полного внутреннего отражения  $\alpha_T$ . Таким образом, часть призмы, соответствующая еще большим углам, остается неосвещенной. Свет, выходящий через косую грань призмы, фокусируется в определенной плоскости, образуя резкую границу между светом и тенью. Положение этой границы наблюдают с помощью зрительной трубы, снабженной соответствующей шкалой. Измеряемой величиной является предельный угол полного внутреннего отражения, который связан с показателем преломления исследуемой жидкости соотношением

$$\sin \alpha_T = 1/n', \quad (3.1)$$

где  $n'$  — отношение показателей преломления стекла призмы и жидкости.

Для определения коэффициентов преломления интерферометрическим методом в лабораторной практике чаще всего применяется интерференционный рефрактометр Рэлея конструкции Габера — Лева. На рис. 3.1 приведена схема такого прибора, выпускаемого фирмой «Цейсс».

Свет от лампы накаливания проходит через щель коллиматора и преобразуется им в параллельный пучок. Далее с по-

мощью двойной диафрагмы первоначальный пучок делится на два, которые затем интерферируют между собой. Верхняя часть лучей проходит через сдвоенную кювету и компенсирующее устройство, и ее наблюдают в окуляр зрительной трубы как верхнюю систему интерференционных колец. Нижняя часть светового пучка проходит через прибор, минуя кюветы, и дает неподвижную интерференционную картину, которая служит в

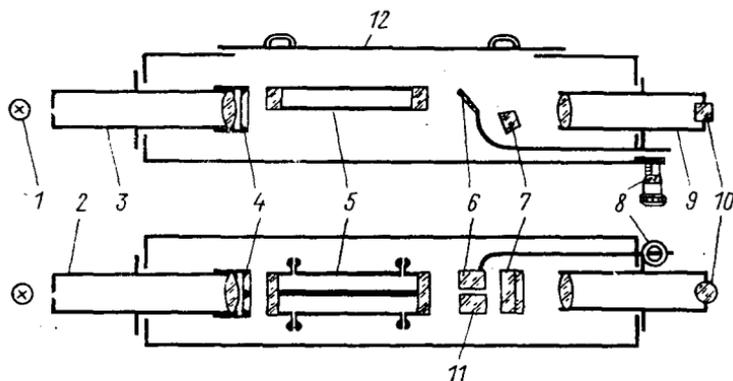


Рис. 3.1. Оптическая схема лабораторного интерферометра: 1 — источник света; 2, 3 — коллиматор; 4 — двойная диафрагма; 5 — кюветы; 6 — подвижная компенсационная пластинка; 7 — вспомогательная пластинка; 8 — измерительный барабан; 9 — зрительная труба; 10 — окуляр; 11 — неподвижная компенсационная пластинка; 12 — корпус.

качестве опорной для измерения величины сдвига. С помощью вспомогательной пластинки эта система колец также направляется в окуляр зрительной трубы, что позволяет оператору наблюдать обе интерференционные картины одновременно.

Системы интерференционных колец, образуемых верхней и нижней половинами световых пучков, только тогда совпадают друг с другом, когда оптическая длина пути для обоих пучков строго одинакова. В противном случае наблюдается более или менее значительное смещение полос. Оптическая длина пути света равна произведению геометрической длины и показателя преломления вещества, заполняющего кювету. Таким образом, если кюветы заполнены разными жидкостями, то по смещению интерференционных полос можно измерять малые различия показателей преломления этих веществ.

Параллельное смещение системы колец можно скомпенсировать с помощью специального устройства. Это устройство состоит из двух плоскопараллельных стеклянных пластинок, укрепленных на оси, перпендикулярной оптической оси прибора. Одна из этих пластинок, находящаяся на пути света, проходящего через первую кювету, жестко фиксирована. Вторая пластинка, расположенная на пути света через другую кювету, может вращаться вокруг своей оси, что позволяет изменять длину пути света в пластинке и тем самым компенсировать

разность оптического хода интерферирующих лучей. Угол поворота компенсирующей пластинки фиксируют по градуированному барабану. Соответствующее смещение интерференционных полос наблюдают через окуляр зрительной трубы.

Измерения разности показателей преломления интерференционным рефрактометром возможны двумя способами. Первый — построение калибровочной кривой с помощью стандартных растворов при использовании полихроматического источника света. Более универсален, однако, второй способ. По этому способу заполняют обе кюветы одним и тем же раствором, компенсируют сдвиг полос в белом свете и замечают положение барабана компенсатора. Затем лампу накаливания заменяют на монохроматический источник света и, вращая барабан компенсатора, смещают верхнюю интерференционную картину на несколько полос относительно нижней системы полос. Из разности показаний барабана определяют цену полосы в делениях барабана. Эти данные затем используют для построения градуировочной кривой для данного прибора. Если длина волны монохроматического источника света  $\lambda_m$  существенно отличается от средней длины волны белого света  $\lambda_w = 5800 \text{ \AA}$ , то цену полосы в делениях барабана умножают на отношение  $\lambda_w/\lambda_m$ . Полученная таким образом градуировочная кривая не совсем линейна, так как цена полосы в делениях барабана несколько возрастает с увеличением порядкового номера полосы.

Устанавливая снова полихроматический источник света и заменяя раствор в одной из кювет на исследуемый образец, по повороту барабана компенсатора, соответствующему смещению белых полос нижней и верхней интерференционных картин, можно рассчитать сдвиг для сравниваемых растворов, выраженный в числе полос интерференции  $\Delta N$ , а отсюда — и различие в коэффициентах преломления  $\Delta n$ . Основное расчетное соотношение интерференционного метода имеет вид

$$L\Delta n = \Delta N \cdot \lambda_w, \quad (3.2)$$

где  $L$  — длина пути света в кювете.

При расчете разности показателей преломления необходимо учитывать одно обстоятельство, которое существенно осложняет градуировку и может привести к значительным погрешностям измерений. Это так называемое хроматическое смещение или сброс полос. Поскольку часто можно встретиться с неправильным толкованием этого эффекта, а его происхождение рассматривалось в сравнительно старых работах, остановимся на явлении сброса более подробно.

При использовании полихроматического источника света система интерференционных полос в поле зрения окуляра имеет следующий вид: в центральной части поля зрения расположен максимум нулевого порядка, отделенный от максимумов интерференции первых порядков резкими темными полосами.

С увеличением порядка вокруг интерференционных максимумов появляются окрашенные полосы, вследствие чего различия освещенности между соседними порядками постепенно исчезают и полосы переходят в равномерно освещенное поле. Окрашивание полос обусловлено различием расстояний между полосами для лучей света разных длин волн [см. формулу (3.2)].

В такой ситуации идентификация максимума нулевого порядка в процессе компенсации сдвига полос становится неоднозначной, т. е. компенсация по полосе нулевого порядка и по полосе первого порядка кажется одинаково обоснованной. При дальнейшем увеличении разности концентраций определяемого компонента между исследуемым раствором и раствором сравнения бесцветной становится уже полоса первого порядка и, таким образом, опять устанавливается однозначность порядка полос до появления следующей области сброса. Калибровочная кривая в координатах концентрация — число полос в широком интервале концентраций состоит из прямолинейных участков, смещенных относительно друг друга.

Разрывы калибровочной кривой являются следствием разницы дисперсий раствора, заполняющего кювету, и стекла пластинки компенсатора. Упрощенно система полос для полихроматического света может быть представлена в виде перекрытия двух систем полос в монохроматическом свете, соответствующих двум разным длинам волн (коротковолновой  $\lambda_k$  и длинноволновой  $\lambda_L$ ). Одновременная компенсация оптической разности хода лучей для двух или нескольких длин волн возможна только тогда, когда анализируемая проба, образец сравнения и стекло компенсатора имеют одинаковую дисперсию. Практически такое положение никогда не выполняется.

После компенсации сдвига, выполненной для средней длины волны света, полосы, соответствующие длинам волн  $\lambda_k$  и  $\lambda_L$ , остаются сдвинутыми относительно друг друга на некоторую величину. С увеличением угла поворота барабана компенсатора полосы, образованные светом с длинами волн  $\lambda_k$  и  $\lambda_L$ , расходятся в разные стороны до тех пор, пока не совпадут соответствующие им минимумы освещенности.

Для аналитических работ представляет интерес расчетным путем определить величину области сброса, исходя из дисперсий веществ, встречающихся на пути светового пучка. Этот вопрос был в свое время подробно разработан Хансенom [13] в связи с попыткой создания «бесцветных» компенсаторов. Поэтому здесь ограничимся только кратким изложением основных результатов.

Оценим длину оптического хода  $G$  лучей с длинами волн  $\lambda_L$  и  $\lambda_k$  после компенсации, когда одна из кювет заполнена  $H_2O$ , а другая —  $D_2O$ . Эти величины определяются соотношениями:

$$\left. \begin{aligned} G_L &= Ln_L^{H_2O} + Dn_L^{kr} = Ln_L^{D_2O} + X_L n_L^{kr}; \\ G_k &= Ln_k^{H_2O} + Dn_k^{kr} = Ln_k^{D_2O} + X_k n_k^{kr}, \end{aligned} \right\} \quad (3.3)$$

где  $L$  — длина кюветы, 100 мм;  $D$  — геометрическая длина пути света в неподвижной стеклянной пластинке;  $X_L, X_k$  — геометрические длины пути света в подвижной пластинке компенсатора;  $\lambda_L = 6563 \text{ \AA}$  —  $H_{\alpha}$ -линия водорода;  $\lambda_k = 4861 \text{ \AA}$  —  $H_{\beta}$ -линия водорода;

$$\left. \begin{aligned} n_L^{H_2O} - n_L^{D_2O} &= 0,00449; \\ n_k^{H_2O} - n_k^{D_2O} &= 0,00507 \end{aligned} \right\} \text{— разность показателей преломления } H_2O \text{ и } D_2O \text{ на длинах волн } \lambda_L \text{ и } \lambda_k \text{ соответственно;}$$

$$\left. \begin{aligned} n_L^{kr} &= 1,515; \\ n_k^{kr} &= 1,523 \end{aligned} \right\} \text{— показатели преломления материала пластинок (кронглас) на длинах волн } \lambda_L \text{ и } \lambda_k \text{ соответственно.}$$

При этом длины волн  $\lambda_L$  и  $\lambda_k$  выбраны таким образом, что средняя длина волны  $\lambda_m = (\lambda_L + \lambda_k)/2$  находится вблизи «центра тяжести» длин волны для белого света ( $\lambda = 5800 \text{ \AA}$ ).

Пользуясь этими соотношениями, можно для каждой длины волны подсчитать толщину стеклянной пластинки ( $X-D$ ), необходимой для компенсации разности оптического хода лучей, возникшей при заполнении кювет растворами. При указанных параметрах  $X_L - D = 0,2964 \text{ мм}$ ;  $X_k - D = 0,3329 \text{ мм}$ . Отсюда видно, что свет с длиной волны  $\lambda_k$  должен пройти в стекле путь, на  $\Delta X = 0,0365 \text{ мм}$  больший по сравнению с лучами длины волны  $\lambda_L$ .

Таким образом, при заполнении обеих кювет интерференционного рефрактометра одинаковыми жидкостями из-за различного хода лучей через пластинки компенсатора, отличающиеся на толщину  $\Delta X$ , система интерференционных колец для белого света со средней длиной волны  $\lambda_m$  сместится на  $m_s$  полос. Приблизительно величина  $m_s$  равна искомому числу хроматических смещений, которые получаются при измерениях системы  $H_2O - D_2O$  на данном приборе с кюветами длиной 100 мм.

Согласно формуле

$$X(n_m^{kr} - 1) = m_s \lambda_m \quad (3.4)$$

при  $\lambda_m = 5712 \text{ \AA}$  и  $n_m^{kr} = 1,519$  искомое число хроматических смещений  $m_s = 33,2$ . Найденное значение хорошо совпадает с числом хроматических смещений, определенным непосредственно из эксперимента ( $m_s = 33$ ) при тех же параметрах. Отсюда следует, что сбросы на калибровочной кривой повторяются через интервал, по концентрации дейтерия равный 3 ат. %. Исключение составляет первый сброс, который наблюдается при концентрации дейтерия  $\sim 2 \text{ ат. \%}$ .

С учетом эффекта хроматического смещения последовательность действий оператора при измерении интерферометрическим методом следующая. После выбора метода расчета результатов измерений необходимо определить период сброса полос, а затем выразить его в делениях барабана компенсатора. Градуировка в монохроматическом свете позволяет определить число хроматических смещений. После этого в измеренное число полос  $\Delta N$  необходимо ввести соответствующую поправку, и затем уже можно рассчитывать разность показателей преломления сравниваемых жидкостей по формуле (3.2).

### 3.3. Результаты рефрактометрического изотопного анализа

Наиболее простым для изотопного анализа можно считать рефрактометрический метод (в частности, его дифференциальный вариант). Применение рефрактометра дает ряд важных

преимуществ. Прежде всего, это абсолютный метод, имеющий строго линейную зависимость между измеряемой разностью показателей преломления и содержанием дейтерия. Для анализа не требуется образцов сравнения. Отсутствуют и какие-либо измерительные трудности. Сама процедура измерений крайне проста, выполняется быстро, а расход пробы на анализ составляет всего 20—30 мг воды. Недостаток метода — небольшая чувствительность. Измерение показателя преломления рефрактометром типа Пульфриха возможно с погрешностью порядка  $\pm 2 \cdot 10^{-5}$ , что соответствует погрешности определения содержания дейтерия  $\pm 0,4$  ат. %.

Рефрактометрический метод подробно исследован и описан в 30-х годах советскими авторами [7—9, 14]. В настоящее время этот метод все еще сохраняет свое практическое значение. Так, в Институте стабильных изотопов (Лейпциг, ГДР) рефрактометрия широко используется для серийных анализов по методу изотопного разбавления [15, 16]. Можно сказать, что когда применение пикнометрического метода для определения изотопного состава затруднительно или нежелательно из-за трудоемкости аналитической процедуры, выбор рефрактометрии для абсолютных определений изотопного состава (например, в образцах сравнения) является наиболее рациональным и оправданным).

Если требуется более высокая точность определения содержания дейтерия, то этому требованию вполне удовлетворяет интерферометрический метод. С применением ювет длиной 8 см и при подсчете числа полос с погрешностью  $\pm 0,02$  полосы, что соответствует погрешности отсчета показаний барабана компенсатора примерно  $\pm 0,5$  деления, погрешность измерений разности показателей преломления  $\Delta n$  лабораторным интерферометром фирмы «Цейсс» составляет  $\pm 10^{-7}$ . В пересчете этой величины на содержание дейтерия погрешность анализа равна  $\pm 0,002$  ат. %.

Еще более высокими характеристиками обладают интерференционные рефрактометры, построенные по автоколлимационной схеме, в которых свет проходит дважды через юветы с растворами. Следует заметить, что такая высокая точность может быть реализована, если каждый результат получен из довольно большого числа единичных измерений и исключены все другие источники погрешностей.

В последнее время уже почти не появляются оригинальные сообщения, посвященные дальнейшему развитию интерференционного и рефрактометрического методов изотопного анализа, потому что еще в 30-х годах эти методы были весьма детально разработаны и доведены до высокой степени совершенства. В этой связи необходимо упомянуть основополагающие работы [17, 18] и особенно работы советских авторов [12, 19—27], разработавших метод полного изотопного анализа воды, основанный на параллельном измерении ее показателя преломления и плотности.

Из публикаций последних лет известны две работы [28, 29]. В первой сообщается о результатах анализа с помощью цейссовского интерферометра

и приведены некоторые данные по погрешностям анализа, обусловленным недостаточной чистотой анализируемой пробы воды. В работе [29] для анализа применялся интерферометр Рикена, по принципу работы аналогичный интерферометру Жамена. Основные отличия заключаются в том, что компенсатор состоит только из одной стеклянной пластинки, а свет с помощью призмы полного внутреннего отражения дважды проходит через кюветы. Принцип компенсации разности оптического хода лучей тот же, что и в цейссовском приборе, и поэтому хроматическое смещение в равной степени присуще и этому прибору. При кюветах толщиной 0,5 см погрешность определения содержания дейтерия составила  $\pm 0,1$  ат. %.

#### **3.4. Погрешности рефрактометрического изотопного анализа**

Случайная погрешность интерференционно-рефрактометрического измерения определяется погрешностями отсчета показаний барабана компенсатора. Чтобы эта погрешность не превышала  $\pm 0,5$  деления барабана, требуется провести по крайней мере не меньше 10—15 единичных отсчетов, и полученные результаты усреднить. При этом необходимо всякий раз устанавливать барабан одинаковым образом, например, вращая его от меньших делений к большим. Эта предосторожность связана с наличием у любой механической передачи холостого хода, влияние которого на результат измерения таким образом может быть исключено.

При обсуждении проблемы точности измерений различные авторы приходят к единому мнению, что для уменьшения погрешности отсчета полос наиболее рационально применение совершенных технических средств, чем увеличение измеряемого сдвига полос за счет применения кювет большой длины. Дело в том, что увеличение длины кювет приводит, во-первых, к сужению одновременно измеряемого интервала концентраций дейтерия и, во-вторых, вызывает значительные трудности стабилизации температуры раствора по всей длине кювет, особенно когда они изготовлены из стекла — материала с низкой теплопроводностью.

В связи с этим отметим один из возможных путей увеличения точности отсчета числа полос. Для измерения интерференционных колец, образуемых интерферометром Фабри—Перо, разработаны специальные электронные устройства, основанные на сканировании колец относительно щели, за которой установлен фотоэлектронный умножитель. Сканирование осуществляется периодическим изменением давления газа в камере, внутри которой установлен интерферометр. Если интервал изменения давления подобран так, что он соответствует промежутку между двумя соседними порядками интерференции, то частота электрического сигнала фотоумножителя соответствует частоте колебаний давления. Вследствие наличия определенных экстремумов освещенности в изучаемой области интерференционной картины частота сигнала удваивается. Подавляя ее с помощью низкочастотного фильтра, можно очень точно локализовать положение максимума или минимума освещенности по исчезно-

вению основной частоты. Пользуясь таким приемом, можно отсчитывать полосы с погрешностью  $\pm 10^{-4}$ — $10^{-5}$  порядка интерференции [30]. Распространение этого принципа измерений на лабораторный интерферометр Цейсса не очень затруднительно.

Требования к термостатированию кювет непосредственно вытекают из приведенных в начале главы численных значений температурных коэффициентов показателей преломления для тяжелой и легкой воды. Большие температурные различия растворов обнаруживаются по деформации интерференционных полос. Из значения температурного коэффициента для тяжелой воды  $dn^{D_2O}/dt = -83 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$  следует, что разность температур между кюветами порядка  $10^{-30} \text{ C}$  симулирует содержание дейтерия  $\sim 0,002$  ат.%. Следовательно, при попытках обеспечить большую точность измерений необходимо принимать соответствующие меры к более жесткой стабилизации температуры кювет.

При определении разности показателей преломления анализируемой пробы относительно образца легкой воды следует принимать во внимание не просто температурный коэффициент  $dn/dt$ , а разность температурных коэффициентов сравниваемых образцов  $-(d\Delta n/dt)$ . Так как эта разность составляет  $24 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ , то при погрешности измерений  $\pm 0,002$  ат.% допустимы колебания температуры кювет относительно друг друга в пределах  $\pm 3,5 \cdot 10^{-30} \text{ C}$ . Естественно, все эти оценки относятся к экстремальному случаю — определению содержания дейтерия в высокообогащенных образцах. С уменьшением концентрации дейтерия в анализируемой пробе требования к постоянству температуры в термостате интерферометра соответственно снижаются.

Наличие в анализируемой воде посторонних примесей, как правило, приводит к увеличению показателя преломления, т. е. к систематическому занижению определяемой концентрации дейтерия. Исключение составляет примесь углекислого газа  $\text{CO}_2$ , которая оказывает противоположное действие. Обычно методы контроля чистоты анализируемых образцов основываются на измерениях их электропроводности, хотя такой контроль и не совсем надежен. Для прецизионных измерений удельная электропроводность воды не должна превышать  $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  [28]. Если есть основания полагать, что анализируемый образец содержит в виде примесей только нелетучие солевые загрязнения, то его можно очистить путем осторожного перемораживания в вакууме. Для этой цели используют колбочки емкостью 5 мл, снабженные шлифами, а для охлаждения колбочек применяют смесь твердой углекислоты с ацетоном. Время перемораживания 1 мл воды составляет около 60 мин.

Для очистки воды от примесей органических соединений применяют обычные методы многоступенчатой перегонки. Процедура перегонки аналогична подготовке проб для денсиметрического изотопного анализа.

### 3.5. Показатель преломления тяжелоокислородной воды $\text{H}_2^{18}\text{O}$

Рассмотрим влияние содержания тяжелого изотопа кислорода  $^{18}\text{O}$  в воде на результаты изотопного анализа водорода. Показатель преломления воды  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  несколько выше, чем обычной воды  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ . Результаты его измерения различными авторами приведены в табл. 3.2.

Таблица 3.2

Разность показателей преломления  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  и  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  при  $20^\circ\text{C}$

$n_{\text{H}_2^{18}\text{O}} - n_{\text{H}_2^{16}\text{O}}, 10^{-4}$	Литература	Год
8,4	[17]	1933
6,7—8,2	[21]	1939
0,8	[31]	1954
3,4	[32]	1962

Низкая точность старых измерений объясняется неучитываемым наличием примесей и тем, что у исследователей не было образцов  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  с высоким обогащением тяжелым кислородом. Что касается данных из работы [31], то измерения также выполнялись на образце с низким содержанием изотопа  $^{18}\text{O}$ , отличие плотности обогащенного образца от обычной воды не превышало 800  $\mu$ . Принимая данные работы [32] как наиболее надежные, можно видеть, что 100%-ное замещение кислорода воды на изотоп  $^{18}\text{O}$  равносильно занижению результата рефрактометрического определения дейтерия на 7,2 ат. %.

Температурный коэффициент разности показателей преломления  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  и  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  по данным работы [32] равен  $(1,18-1,20) \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ , т. е. несколько меньше, чем для системы  $\text{H}_2^{16}\text{O}-\text{D}_2\text{O}$ .

Принимая во внимание новое значение показателя преломления для тяжелоокислородной воды, можно на этой основе с повышенной точностью определить содержание изотопа  $^{18}\text{O}$  рефрактометрическим методом. Однако однозначность определения  $\text{D}_2\text{O}$  при этом остается еще под вопросом, если неизвестно, что концентрация одного из изотопов в пробе имеет определенную величину, например, соответствующую природному изотопному составу данного элемента. В противном случае необходимо либо нормализовать изотопный состав пробы по одному из элементов, либо проанализировать пробы двумя разными методами, чтобы определить содержание дейтерия и кислорода  $^{18}\text{O}$ . Обычно для этой цели применяют сочетание интерферометрии с денсиметрией.

С некоторыми допущениями можно предположить, что плотность изотопозамещенной воды линейно зависит от относительного содержания изотопов. Разности показателей преломления и плотности изотопных разновидностей воды при 20°С имеют следующие значения:

$$\begin{aligned} n^{\text{H}_2\text{O}} - n^{\text{D}_2\text{O}} &= 0,00473; \\ n^{\text{H}_2^{16}\text{O}} - n^{\text{H}_2^{18}\text{O}} &= 0,00034; \\ d^{\text{H}_2\text{O}} - d^{\text{D}_2\text{O}} &= 0,10714 \text{ г/мл}; \\ d^{\text{H}_2^{16}\text{O}} - d^{\text{H}_2^{18}\text{O}} &= 0,11268 \text{ г/мл}. \end{aligned}$$

Обозначив атомные доли дейтерия и  $^{18}\text{O}$   $X$  и  $Y$  соответственно, получим следующую систему уравнений:

$$\left. \begin{aligned} \Delta n &= -0,00473X + 0,00034Y; \\ \Delta d &= 0,10714X + 0,11268Y. \end{aligned} \right\} \quad (3.5)$$

Величина  $Y$  включает в себя также и концентрацию изотопа  $^{17}\text{O}$ .

Полный изотопный анализ воды можно осуществить и не прибегая к измерениям плотности, а основываясь только на измерениях показателя преломления. Такая ситуация возникает, если первоначальное содержание  $^{18}\text{O}$  в воде  $Y$  можно заметным образом изменить до  $Y'$  путем изотопного обмена с кислородсодержащей солью. Обозначив  $C$  и  $C'$  — содержание  $^{18}\text{O}$  в воде и соли соответственно,  $g$ -атом, а  $Y''$  — природное содержание  $^{18}\text{O}$  в соли, получим следующее соотношение:

$$Y' = \frac{CY + C''Y''}{C + C''}. \quad (3.6)$$

Измерив показатель преломления смеси до и после обмена, искомые содержания дейтерия и  $^{18}\text{O}$  можно рассчитать из системы трех уравнений с тремя неизвестными, включая и соотношение (3.6):

$$\left. \begin{aligned} \Delta n_{\text{до обм.}} &= -0,00473X + 0,00034Y; \\ \Delta n_{\text{после обм.}} &= -0,00473X + 0,00034Y'. \end{aligned} \right\} \quad (3.7)$$

Еще одна возможность полного изотопного анализа воды состоит в сочетании рефрактометрического метода с катарометрическим определением содержания дейтерия. Восстановление воды до водорода с помощью гидрида кальция, необходимое для катарометрических измерений, снимает все проблемы, связанные с очисткой проб и изотопией кислорода.

### 3.6. Изотопный анализ органических соединений

Метод рефрактометрического изотопного анализа в отдельных случаях применим также и для определения изотопов в других веществах (помимо воды). Так, различия показателей преломления изотопных разновидностей многих органических молекул достаточно велики [33], и можно проводить изотопный анализ этих соединений. Необходимым условием такого анализа является наличие препаративных методов, позволяющих получить эти вещества с достаточной химической чистотой.

Примером рефрактометрического анализа изотопного состава органических соединений может служить работа [34], в которой описаны методики определения дейтерия в дейтеробензоле, монобромдейтеробензоле, этиленгликоле- $d_2$ , изопропаноле- $d_2$  и ацетоне- $d_5$  с помощью интерференционного рефрактометра ИТР-1. Максимальная относительная погрешность определения составляла  $\pm 4,2\%$ , а нижняя граница определяемых концентраций дейтерия  $\sim 0,1$  ат.%. Градуировочные кривые, построенные по образцам, изотопный состав которых определялся поплавковым методом, имели прямолинейный характер и отличались друг от друга для разных соединений только углом наклона.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nebe W. Jenaer Rundschau, 1964, В. 9, Н. 36/37.
2. Selwood P. W., Frost A. A. J. Amer. Chem. Soc., 1933, v. 55, p. 4335.
3. Taylor H. S., Selwood P. W. J. Amer. Chem. Soc., 1934, v. 56, p. 998.
4. Tilton L. W., Taylor J. K. J. Res. Nat. Bur. Stand., 1934, v. 13, p. 207.
5. Luten D. B. Phys. Rev., 1934, v. 45, p. 161.
6. Stokland K. Kgl. norske Vidensk. Selesk., Forh., 1937, В. 10, S. 145.
7. Cuthbertsen C. Proc. Roy. Soc., 1936, v. 155, p. 213.
8. Филиппова Н. С., Слуцкая М. М. «Ж. физ. хим.», 1936, т. 8, с. 468.
9. Reisler E., Eisenberg H. J. Chem. Phys., 1965, v. 43, p. 3875; Бродский А. Е., Александрович В. А., Слуцкая М. М., Шелудко М. К. «Докл. АН СССР», 1934, с. 615.
10. Djurle E. Arkiv. Phys., 1960, В. 1, S. 17.
11. Mehu A., Abjean R., Johannin-Gilles A. J. Chem. Phys., 1966, p. 1569.
12. Шатенштейн А. И. Изотопный анализ воды. М., Изд-во АН СССР, 1957.
13. Hansen G. Z. f. Instrumentenkunde, 1930, В. 50, S. 460.
14. Александрович В. А., Шелудко М. К. «Ж. прикл. хим.», 1940, т. 13, с. 483.
15. Rolle W. Abh. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin, Kl. Chem. Geol. Biol., 1964, No. 7, S. 447.
16. Rolle W. Isotopenpraxis, 1966, В. 2, S. 269.
17. Lewis G. N., Luten D. B. J. Amer. Chem. Soc., 1933, v. 55, p. 5061.
18. Crist R. H., Murphy G. M., Urey H. C. J. Chem. Phys., 1934, v. 2, p. 112.
19. Бродский А. Е., Филиппова Н. С. «Ж. физ. хим.», 1934, т. 5, с. 625; Бродский А. Е. В кн.: Труды Всесоюзной конференции по аналитической химии. М., Изд-во АН СССР, 1941, т. 1, с. 115.
20. Бродский А. Е., Скарпе О. К. «Ж. физ. хим.», 1935, т. 6, с. 1431; 1939, т. 13, сс. 451, 453; Скарпе О. К., Бродский А. Е. «Докл. АН СССР», 1938, т. 20, с. 589.
21. Бродский А. Е., Радченко Н. И., Смоленская Б. Л. «Ж. физ. хим.», 1939, т. 13, с. 1494; Brodskij A. E. Acta Physicochimia SSSR, 1939, v. 10, p. 729.

22. Бродский А. Е., Донцова Е. И., Слуцкая М. М. «Ж. физ. хим.», 1937, т. 10, с. 731.
23. Демиденко С. Г. «Ж. физ. хим.», 1940, т. 14, с. 380.
24. Филиппова Н. С., Бродский А. Е. «Ж. физ. хим.», 1936, т. 7, с. 418.
25. Kirshenbaum I. SAM-Report A-723, Aug. 1942.
26. Walden G. H. SAM-Report 2XR-50. 29 Sept. 1942.
27. Hall N. F., Jones T. O. J. Amer. Chem. Soc., 1936, v. 58, p. 1915.
28. Blaga L., Blaga L., Chifu A. Studii si cerc. de fiz., 1964, v. 15, p. 125.
29. Namba S. Rev. Sci. Instrum., 1956, v. 27, p. 872.
30. Mönch G. C. Interferenzlaugenmessung und Brechzahlbestimmung, Verl. Teubner Leipzig, 1966.
31. Watson H. E. J. Amer. Chem. Soc., 1954, v. 76, p. 5884.
32. Uvarov O. V., Sokolov N. M., Žavoronkov N. M. Kernenergie, 1962, В. 5, S. 323.
33. Рабинович И. Б., Волохова З. В. «Докл. АН СССР», 1958, т. 122, с. 626.
34. Петухов Г. Г., Гусева Т. В. «Ж. аналит. хим.», 1962, т. 17, с. 140.

# ГЛАВА 4.

## ЭЛЕКТРОМЕТРИЯ

### 4.1. Изотопные эффекты

Уже первые работы по изучению электрохимического поведения различных веществ в водных дейтерированных растворах показали, что наблюдаются относительно большие изотопные эффекты, которые можно довольно точно измерить благодаря прогрессу, достигнутому в технике потенциометрических и кондуктометрических измерений [1]. Эти эффекты проявляются в различиях подвижностей ионов, чисел переноса, постоянных диссоциации, растворимостей и потенциалов различных систем. В то же время такие параметры систем, как диэлектрическая проницаемость [2], дипольный момент и магнитная проницае-

Таблица 4.1

Некоторые электрохимические изотопные эффекты ( $t = 25^\circ\text{C}$ )

Свойство	Ион	В $\text{H}_2\text{O}$	В $\text{D}_2\text{O}$
Подвижность ионов, $\text{см}^2/\text{ом}$	$\text{H}_3\text{O}^+$	349,8	—
	$\text{D}_3\text{O}^+$	—	250,1
	$\text{OH}^-$	197,6	—
	$\text{OD}^-$	—	119,0
	$\text{F}^-$	55,32	44,79
	$\text{I}^-$	77,19	63,89
	$\text{Na}^+$	50,19	41,62
	$\text{Cs}^+$	77,23	64,44
	Вода	14,000	14,869
Ионное произведение, $\text{моль}^2/\text{л}^2$	Вода	0,839	1,101
Динамическая вязкость, $\text{спз}$	$\text{KCl}$	8,65	7,80
Растворимость, мол. %	$\text{CdI}_2$	4,34	3,21
	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	0,955	0,712
Постоянная диссоциация, $\text{моль}/\text{л}$	Уксусная к-та	$1,76 \cdot 10^{-5}$	$0,51 \cdot 10^{-5}$
	Бензойная к-та	$6,09 \cdot 10^{-5}$	$1,95 \cdot 10^{-5}$
	Салициловая к-та $K_1$	$1,15 \cdot 10^{-3}$	$2,05 \cdot 10^{-4}$
	Тетраэтил-янтарная к-та $K_1$	$4,07 \cdot 10^{-4}$	$5,13 \cdot 10^{-5}$
	Вода	78,39	78,06
Диэлектрическая проницаемость			

мость, которые в основном определяются структурными факторами, почти не изменяются при изотопном замещении. Некоторые примеры электрохимических изотопных эффектов приведены в табл. 4.1.

Подвижности различных ионов в легкой и тяжелой воде измерялись в работах [1, 3—10]. Резко выделяются абсолютные значения подвижностей ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{OH}^-$ , высокая подвижность которых обусловлена особенностями механизма их перемещения. Эти ионы обладают и наибольшим изотопным эффектом в скорости перемещения. Так, отношение подвижностей ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{D}_3\text{O}^+$  в одной и той же среде примерно равно  $\sqrt{2}:1$  (изотопное уменьшение подвижности на 28,5%). Различия подвижностей ионов  $\text{OH}^-$  и  $\text{OD}^-$  еще больше (39,8%). Для многих других ионов различие подвижностей в среде  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{D}_2\text{O}$  составляет около 18%. Для больших по размерам ионов довольно хорошо выполняется правило Вальдена, согласно которому для одного и того же иона в различных растворителях произведение его подвижности при бесконечном разбавлении  $\lambda_\infty$  на вязкость растворителя  $\eta$  есть величина постоянная [9].

Различия подвижностей изотопных ионов в одном и том же растворе или расплаве значительно меньше [11]. Однако в отдельных случаях они с успехом используются для препаративного разделения изотопов. Примерами такого рода работ могут служить процедуры обогащения изотопов серебра [12], хлора, цинка, лития [13] и калия [14].

Данные по измерению чисел переноса в тяжелой воде имеются в работах [3, 15]. Растворимость солей [16—18], а также и органических веществ [19—23] в тяжелой воде значительно ниже, чем в легкой.

Эти различия иногда доходят до 30% и, как любой другой изотопный эффект, уменьшаются с ростом температуры. Согласно Бэлли [24], упругость паров тяжелой воды над кристаллогидратами солей на 10—20% ниже по сравнению с обычной водой.

Очень большие изотопные эффекты наблюдаются при диссоциации слабых электролитов, что обусловлено логарифмическим характером зависимости постоянной диссоциации от энергии, а следовательно, и от частоты колебаний соответствующих связей. В случае слабых кислот и оснований мерой изотопного эффекта может служить отношение  $K_{\text{H}}/K_{\text{D}}$  или  $r_{\text{K}}$ -фактор, где  $K_{\text{H}}$  — постоянная диссоциации водородной связи молекулы в среде  $\text{H}_2\text{O}$ ;  $K_{\text{D}}$  — постоянная диссоциации той же связи с дейтерием в среде  $\text{D}_2\text{O}$ . Теоретическая оценка этих постоянных в конденсированной фазе довольно затруднительна, так как до сих пор все расчеты нулевых энергий разрываемых связей основываются на представлениях, которые не учитывают влияния изменений основности растворителя, энтропийный фактор и специфические свойства молекул [25—27]. Экспериментально обна-

ружено, что отношение  $K_{\text{H}}/K_{\text{D}}$ , как правило, возрастает с увеличением  $p_{\text{K}}$ -фактора для рассматриваемого соединения. Согласно Бэллу [25], для кислот существует линейная зависимость вида

$$\lg(K_{\text{H}}/K_{\text{D}}) = 0,02 p_{\text{K}}, \quad (4.1)$$

хотя для некоторых соединений отклонение точек от хода общей кривой довольно значительно. Если же рассматривать только соединения одного и того же типа, то разброс точек несколько уменьшается [28]. При этом прямые для разных классов соединений отличаются своим наклоном.

В работе [28] также обнаружено, что наблюдаются особенно сильные аномалии, когда водород кислоты образует водородные связи. При этом отношение  $K_{\text{H}}/K_{\text{D}}$  относительно велико, если в образовании водородных связей участвуют анионы, возникшие в результате диссоциации, и, наоборот, отношение  $K_{\text{H}}/K_{\text{D}}$  аномально мало, если водородные связи образуются кислотами. Значения  $K_{\text{H}}/K_{\text{D}}$  для некоторых минеральных кислот, карбоновых кислот, фенолов и аминов приведены в работах [28—45]. Однако эти значения не могут служить мерой различий в кислотности водородной и дейтериевой форм, так как диссоциация имела место в различных растворителях [25, 30].

Согласно уравнению (4.1) изотопный эффект особенно велик в случае диссоциации легкой и тяжелой воды. Ионное произведение для тяжелой воды совсем недавно было определено заново [46]. При этом новая величина (см. табл. 4.1) лишь незначительно отличается от ранее принятого значения [47—52].

При потенциометрических измерениях также наблюдаются значительные изотопные эффекты (во всяком случае, для водорода). Нормальный потенциал «дейтериевого электрода»  $\text{D}_2/\text{D}^+$  на 3,4 мв отрицательнее водородного электрода [30, 48, 52]. Большой изотопный эффект был обнаружен Ламером с сотрудниками [20], а также в работе [53] при измерении потенциала хингидронового электрода относительно хлорсеребряного в обычной и тяжелой воде при 25°С. Оказалось, что этот эффект обусловлен изменением постоянной диссоциации гидрохинона при замене  $\text{H}_2\text{O}$  на  $\text{D}_2\text{O}$  ( $E_{\text{H}_2\text{O}} = 235,48$  мв,  $E_{\text{D}_2\text{O}} = 270,0$  мв). Ряд изотопных систем был изучен и полярографическим методом [54].

## 4.2. Изотопный анализ методом потенциометрии

Применение обычной техники измерения потенциалов между хингидроновым и хлорсеребряным электродами при изучении изотопных систем связано с рядом трудностей. Поэтому Букур и Тинис [55] для этой цели разработали дифференциальный метод, основанный на применении двух хингидроновых электродов (рис. 4.1). Для сравнения используется насыщенный водный

раствор  $KCl$  (1 мл) с добавкой 0,1 мл буферного раствора (50 мл 0,2 М раствора  $KCl$  и 97 мл 0,2 М раствора  $HCl$ , разбавленные дистиллированной водой до объема 200 мм (до  $pH=1$ ) и избытка хингидрона. Соответствующим же образом готовят и анализируемый раствор.

Электроды служат спирали из тонкой золотой проволоки. Подготовка электродов к работе заключается в их очистке в хромовой смеси, воде и этаноле с последующим высушиванием в токе горячего воздуха.

Оба раствора (анализируемый и сравнения) отделены от насыщенного раствора  $KCl$  (электрический ключ) агар-агаровыми сифонами. Во всех четырех фазах концентрацию  $KCl$  поддерживают одинаковой. Агар необходимо прочно приклеивать к стенкам стеклянной трубки, а при введении анализируемой пробы в ячейку осторожно капать ее на поверхность сифона.

Время стабилизации э. д. с. ячейки не превышает 10 мин. Полный эффект составляет  $\sim 26$  мв. После стабилизации э. д. с. ее флуктуации находятся на уровне нескольких сотых долей милливольт. Зависимость э. д. с. от содержания дейтерия при низких концентрациях имеет прямолинейный вид. Преимущество метода — низкая чувствительность к наличию в анализируемой пробе воды небольших солевых загрязнений.

Кроме упомянутого эффекта в величине потенциала нормального электрода в ряде работ наблюдались изменения потенциалов при введении тяжелой воды и для других электродов металл—газ. Так, для  $(Pd/H)_{\alpha_s}$ -электрода Букур [56] нашел, что при  $30^\circ C$  изотопный эффект изменения потенциала составляет  $\Delta E = 19,92$  мв. Измерения проводили в термостатированном сернокислотном растворе, в который погружали  $Pt/Pt_{черн}$  и  $Pd/Pd_{черн}$ -электроды и приступали к выделению электролитического водорода. Кислотность раствора не имеет большого значения, поскольку платиновый и палладиевый электроды уменьшают давление выделяющихся газов.

Как показывают данные работы [57], если потенциал палладиевого электрода измерять относительно какого-либо незави-

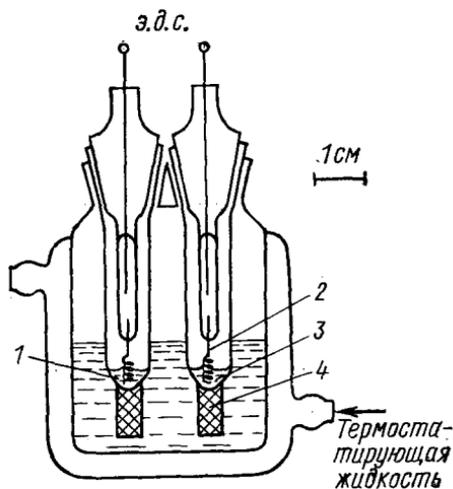


Рис. 4.1. Схема устройства для потенциометрического изотопного анализа тяжелой воды [55]:

1 — раствор сравнения; 2 — золотой электрод; 3 — анализируемый раствор; 4 — агар.

симого, например каломелевого, электрода и для усиления различий в степени диссоциации использовать слабые кислоты, то потенциометрический изотопный эффект можно увеличить до 30 мв. Это позволяет увеличивать при необходимости чувствительность определений изотопного состава.

В работе [58] найдено, что изотопный эффект в случае тантал-водородного электрода при замене  $\text{H}_2\text{O}$  на  $\text{D}_2\text{O}$  равен 20 мв. Результаты аналогичных исследований электродов Pd/порошок и V/порошок приведены в работах [59, 60].

### 4.3. Изотопный анализ путем измерения электропроводности растворов

Для определения изотопного состава тяжелой воды наиболее рационально измерять разности электропроводности растворов, обусловленные подвижностью ионов, а также диссоциативным эффектом при добавке к пробе анализируемой воды слабых кислот. Добавки оснований менее желательны, поскольку они обычно загрязнены углекислым газом из воздуха. Как собственно подвижность ионов, так и добавка слабых кислот уменьшают электропроводность растворов с увеличением концентрации дейтерия.

Используя этот прием, Майерсбергер и Ветцель [61] разработали методику изотопного анализа тяжелой воды, которая позволяет определять содержание дейтерия во всем интервале концентраций при стандартном отклонении  $\pm 0,02$  ат. % D. Применяемая аппаратура исключительно проста. Проблема точной дозировки кислот и воды устранена благодаря тому, что всякий раз смеси готовят с одной и той же концентрацией кислоты, соответствующей максимальной проводимости системы. В области этого плоского максимума удельная электропроводность смеси практически нечувствительна к небольшим колебаниям концентрации. Погрешность дозировки компонентов не превышала  $\pm 1\%$ .

Для достижения высоких значений отношения  $K_{\text{H}}/K_{\text{D}}$  желательно вводить добавки по возможности слабых кислот. С другой стороны, необходимо, чтобы удельная электропроводность системы была бы по крайней мере на 3—4 порядка выше остаточной проводимости анализируемой воды. Это позволяет снизить требования к чистоте анализируемых образцов. Было найдено, что этим требованиям удовлетворяют уксусная и пропионовая кислоты. Они малолетучи, не ядовиты и имеют низкую вязкость. Максимум проводимости наблюдается при концентрации уксусной кислоты 2,92 моль/л и пропионовой кислоты 1,82 моль/л.

Пригодность того или иного электролита для аналитических применений можно охарактеризовать отношением удельной электропроводности растворов в смесях с обычной и тяжелой

водой. Этот так называемый полный изотопный эффект равен 2,68 и 2,64 для уксусной и пропионовой кислот соответственно. Чтобы избежать нежелательного изотопного разбавления проб, следует вводить уксусную кислоту в виде ангидрида. При этом полный гидролиз завершается за время 1—2 ч. В качестве измерительного прибора может использоваться любое устройство для измерения электропроводности, обладающее относительной

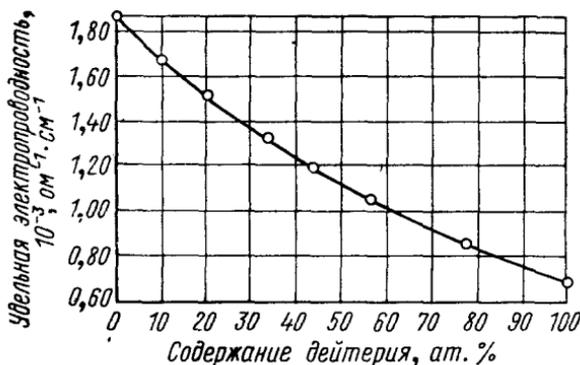


Рис. 4.2. Зависимость максимальной электропроводности системы уксусная кислота — вода от относительного содержания дейтерия при 25° С [61].

погрешностью измерений не хуже  $10^{-4}$ . В этом случае еще различимы изменения концентрации дейтерия порядка 0,01 ат. %.

На рис. 4.2 показана зависимость удельной электропроводности уксуснокислых растворов от содержания дейтерия. В принципе эта зависимость представляет собой градуировочную кривую, так что уже после однократной проверки положения этой кривой ею можно пользоваться для определений изотопного состава и рассматривать данный метод как абсолютный. При этом, конечно, необходимо обеспечить высокую абсолютную точность измерений (погрешность порядка  $\pm 0,01\%$ ).

Достижение такой высокой точности — задача далеко не простая, и основную трудность представляет выбор конструкции измерительной ячейки, не создающей систематических погрешностей, особенно при анализе больших количеств проб. В большинстве же практических случаев расход пробы на анализ должен оставаться по необходимости малым (0,5 мл). Поэтому более целесообразны эмпирическая градуировка измерений с помощью образцов известного изотопного состава и относительные измерения. Дополнительное преимущество такого приема заключается в возможности снижения требований к химической чистоте применяемых реагентов, которые добавляются к пробе в большом избытке.

Кроме того, если в соседнее плечо мостовой схемы включить ячейку сравнения, то можно учесть и влияние температуры на результаты измерений. Для отдельного выравнивания емкостного и омического сопротивлений и выявления помех, обусловленных сеточными шумами, удобно пользоваться осциллографом как детектором.

Проба воды должна прежде всего иметь качество «aqua dest» ( $\kappa \approx 10^{-5} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ); тонкая очистка воды достигается перемораживанием в вакууме. При максимальной удельной проводимости карбоновых кислот  $\sim 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  остаточная удельная проводимость растворов не должна меняться от опыта к опыту на величину больше  $1 \cdot 10^{-7} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Несмотря на это, при анализе загрязненных проб воды были получены совпадающие результаты, когда собственная удельная проводимость раствора менялась около  $2 \cdot 10^{-6} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . По-видимому, в этом случае остаточная проводимость воды была обусловлена исключительно присутствием переменных количеств примесей  $\text{CO}_2$ , которые не мешают проведению анализа, поскольку диссоциация угольной кислоты в значительной степени подавляется присутствием более сильных карбоновых кислот. Присутствие очень больших количеств  $\text{CO}_2$  приводит в конце концов к снижению проводимости растворов.

Влияния влажности воздуха на результаты анализа не было замечено при определении концентрации дейтерия в интервале до 10 ат. %.

Недостаток общепринятой методики измерений — необходимость в относительно большом объеме пробы (0,5 мл). Кроме того, разовое заполнение ячейки анализируемым раствором не позволяет контролировать состояние поверхности электродов и вместе с этим не дает уверенности в сохранении неизменности параметров ячейки, что может привести к небольшим дополнительным погрешностям анализа. При использовании капиллярной техники эти недостатки устраняются. Сущность такой методики состоит в следующем.

Кислый раствор сравнения с известным составом, находящийся в запасном сосуде, непрерывно пропускают по полиэтиленовому капилляру с внутренним диаметром 0,1—0,2 мм через капиллярную измерительную ячейку, объем которой составляет несколько микролитров. Ячейка включена в качестве одного из плеч в мостовую измерительную схему (рис. 4.3). Напряжение моста после усиления и выпрямления регистрируется самописцем. Анализируемую пробу дозируют в поток раствора сравнения с помощью специального устройства, показанного на рис. 4.4.

К тefлоновому блоку с четырьмя просверленными отверстиями плотно прижата стеклянная пластинка, имеющая паз и два канала со штуцерами. Каналы соединяются друг с другом петлей из полиэтиленовой трубки. Когда раствор сравнения через паз в пластинке протекает в измерительную ячейку, петля заполняется анализируемым раствором. Затем пластинку передвигают так, чтобы вместо раствора сравнения в ячейку протекало содержимое петли, т. е. анализируемая проба.

Если дозируемый объем пробы достаточно велик, то перемешивание пробы с раствором сравнения происходит только в начальный момент после пере-

мещения пластинки, а затем в течение некоторого времени через ячейку протекает чистый анализируемый раствор. Сигнал, записываемый в это время на потенциометре, имеет вид плато, высота которого является мерой содержания дейтерия в исследуемой пробе. Если концентрацию дейтерия измерять пиковым методом, то, естественно, расход пробы на анализ можно значительно уменьшить. Решающим обстоятельством при этом является безукоризненная работа датчика пробы.

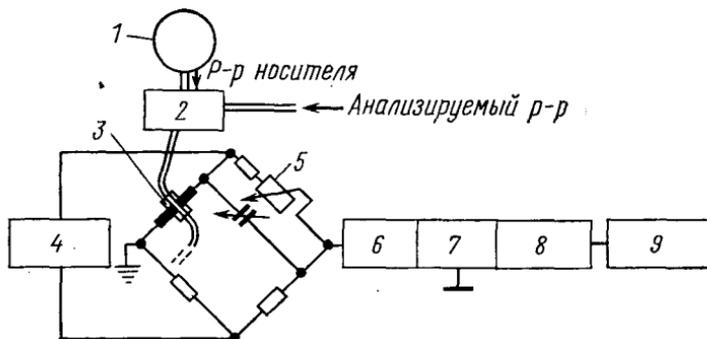


Рис. 4.3. Схема прибора для измерений электропроводности воды в протоке [61]:

1 — сосуд с постоянным уровнем жидкости; 2 — датчик пробы; 3 — ячейка; 4 — генератор звуковой частоты; 5 — декадный потенциометр; 6 — усилитель; 7 — выпрямитель; 8 — компенсационное устройство; 9 — самописец.

Полиэтиленовый шланг внутри капиллярной ячейки должен плотно соприкасаться с платиновыми проволочками, служащими электродами ячейки. Это позволяет уменьшить рабочий объем ячейки. Сама ячейка расположена

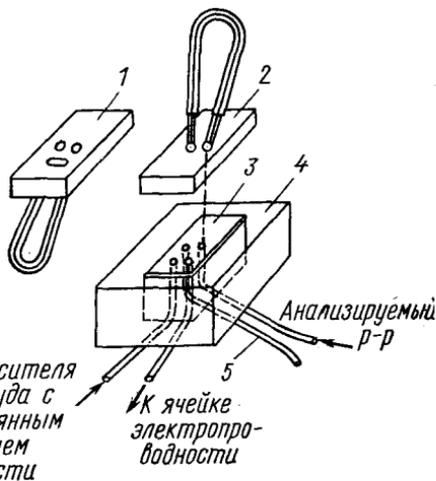


Рис. 4.4. Датчик пробы [61]:

1 и 2 — нижняя и верхняя стороны стеклянной пластинки; 3 — тefлоновый блок; 4 — металлический корпус; 5 — засасывающий патрубок.

внутри сосуда с постоянной температурой, который в свою очередь помещен в термостат. Большая теплоемкость этого сосуда позволяет устранить кратковременные колебания температуры и гарантировать тем самым постоянное положение нулевой линии.

Фокусирующее действие стенок сосуда может вызвать нежелательное разогревание содержимого ячейки. Для устранения этого ячейка защищена от падающих лучей света.

Найдено, что оптимальная рабочая частота напряжения питания моста равна 19 кГц. Для уменьшения кривизны градуировочной кривой авторы применяли расстройку моста. Сигнал расстройки после выпрямления компенсировали с помощью дополнительного устройства, позволяющего исправлять положение нулевой линии. При проведении измерений в течение 10 мин расход пробы на анализ составлял  $\sim 0,1$  мл воды. При необходимости расход пробы может быть уменьшен до 0,05 мл.

При использовании самописца в качестве регистрирующего прибора максимальный регистрируемый сигнал определяется шириной диаграммной ленты. Поэтому диапазон измеряемых напряжений необходимо расширять, например, увеличением коэффициента усиления усилителя. Такой прием позволяет надежно отсчитывать высоту плато, когда он визуально не наблюдается на обычном шкальном гальванометре.

Стандартное отклонение, определенное из многократных измерений с записью сигнала на самописце, составляет  $+0,035$  ат. % D для интервала концентраций 0—2 ат. % D и  $\pm 0,05$  ат. % D в интервале 0—5 ат. % D. Однако есть основания полагать, что точность измерений может быть существенно повышена применением более совершенных электронных приборов.

Описанный метод изотопного анализа водорода представляет особый интерес для работ, связанных с применением дейтерия, в тех случаях, когда аппаратура для анализа должна быть быстро собрана из имеющихся в лаборатории подручных средств.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lewis G. N., Doody T. C. J. Amer. Chem. Soc., 1933, v. 55, p. 3504.
2. Vidulich G. A., Evans D. F., Kay R. L. J. Phys. Chem., 1967, v. 71, p. 656; 1962, v. 66, p. 383; Malberg C. G. J. Res. Nat. Bur. Stand., 1958, v. 60, p. 609.
3. Longworth L. G., McInnes D. A. J. Amer. Chem. Soc., 1937, v. 59, p. 1666.
4. La Mer V. K., Noan E. A. J. Amer. Chem. Soc., 1949, v. 71, p. 102.
5. Hettland E. J. Amer. Chem. Soc., 1946, v. 68, p. 2532.
6. Chittum J. P., La Mer V. K. J. Amer. Chem. Soc., 1937, v. 59, p. 2425.
7. Ronaess E. Kgl. Norske Videnskab. Selskabs, Forh., 1939, B. 12, S. 133.
8. Frivold O. E., Hassel O., Hettland E. Avhandl. Norske Videnskaps — Acad. Oslo, I. Mat. Naturv. Kl., 1940, No. 3, S. 14.
9. Swain C. G., Evans D. F. J. Amer. Chem. Soc., 1966, v. 88, p. 383.
10. Бакулин Е. И. «Ж. физ. хим.», 1965, т. 39, с. 1065.
11. Lefler R. G., Montgomery D. J. Phys. Rev., 1962, v. 126, p. 53.
12. Klemm A. Z. Naturf., 1947 B. 2a, S. 9.
13. Klemm A. Z. Elektrochem., 1954, B. 58, S. 609; Z. Naturf., 1955, B. 10a, SS. 279, 282, 924; 1956, B. 11a, SS. 71, 75, 203, 208.
14. Brewer A. K., Madorski S. L., Westhaver J. W. Science, 1946, v. 104, p. 156; Westhaver J. W. J. Res. Nat. Bur. Stand., 1947, v. 38, p. 169; Madorski S. L., Straus S. J. Res. Nat. Bur. Stand., 1947, v. 38, p. 185; Ramirez E. R. J. Amer. Chem. Soc., 1954, v. 76, p. 6237.
15. Kay R. L., Dye J. L. Proc. Natl. Acad. Sci. U. S., 1963, v. 49, p. 5.
16. Lange E. Z. Elektrochem., 1938, B. 44, SS. 31, 43.
17. Shearman R. W., Menzies A. W. C. J. Amer. Chem. Soc., 1937, v. 59, p. 185.
18. Noan E. C. J. Amer. Chem. Soc., 1948, v. 70, p. 2915.
19. Timmermans J., Poppe G. Compt. Rend. hebd. Seances Acad. Sci. Paris, 1935, v. 201, p. 524.
20. Korman S., La Mer V. K. J. Amer. Chem. Soc., 1935, v. 57, p. 1511; 1936, v. 58, p. 1396; 1938, v. 60, p. 1974.

21. Nachod F. C. Z. phys. Chem., 1938, B. A182, S. 193.
22. Vermillon H. E., Verbel B., Saylor J. H., Gross P. M. J. Amer. Chem. Soc., 1941, v. 63, p. 1346.
23. Киршенбаум И. Тяжелая вода. Пер. с англ. М., Изд-во иностр. лит., 1953.
24. Bell J. J. Chem. Soc., 1937, p. 459.
25. Bell R. P. The Proton in Chemistry, Methuen, London, 1959, S. 183.
26. Halpern O. J. Chem. Phys., 1935, v. 3, p. 456.
27. Hornel J. C., Butler J. A. V. J. Chem. Soc., 1936, p. 1361.
28. McDougall A. O., Long F. A. J. Phys. Chem., 1962, v. 66, p. 429.
29. Lewis G. N., Schutz P. W. J. Amer. Chem. Soc., 1934, v. 56, p. 1913.
30. Schwarzenbach G. Z. Elektrochem., 1938, B. 44, SS. 46, 302.
31. Rule C. K., La Mer V. K. J. Amer. Chem. Soc., 1938, v. 60, p. 1964.
32. Martin D. C., Butler J. A. V. J. Chem. Soc., 1939, p. 1366.
33. Dahlgren G., Long F. A. J. Amer. Chem. Soc., 1960, v. 82, p. 1303.
34. Ballinger P., Long F. A. J. Amer. Chem. Soc., 1959, v. 81, pp. 1050, 2347.
35. Salomaa P., Schaleger L. L., Long F. A. J. Phys. Chem., 1964, v. 68, p. 410.
36. Glasoe P. K., Ebersson L. J. Phys. Chem., 1964, v. 68, p. 1560.
37. Glasoe P. K., Long F. A. J. Phys. Chem., 1960, v. 64, p. 188.
38. Glasoe P. K., Hutchinson J. R. J. Phys. Chem., 1964, v. 68, p. 1562.
39. Linde W. V. D., Robertson R. E. J. Amer. Chem. Soc., 1964, v. 86, p. 4505.
40. Streiwieser A., Klein H. S. J. Amer. Chem. Soc., 1963, v. 85, p. 2759.
41. Glasoe P. K. J. Phys. Chem., 1965, v. 69, p. 4416.
42. Martin R. B. Science, 1963, v. 139, p. 3560; Mocek M. M., Stewart R. Can. J. Chem., 1963, v. 41, p. 1641.
43. Paabo M., Bates R. G., Robinson R. A. J. Phys. Chem., 1966, v. 70, pp. 540, 2073.
44. Gary R., Bates R. G., Robinson R. A. J. Phys. Chem., 1965, v. 69, p. 2750; 1964, v. 68, pp. 1186, 3806.
45. Wehry E. L., Rogers L. B. J. Amer. Chem. Soc., 1966, v. 88, p. 351.
46. Covington A. K., Robinson R. A., Bates R. G. J. Phys. Chem., 1966, v. 70, p. 3820.
47. Wynne-Jones W. F. K. Trans. Farad. Soc., 1936, v. 32, p. 1397.
48. Abel E., Bratu E., Redlich O. Z. phys. Chem., 1935, B. A173, SS. 353, 360.
49. Kingerley S., La Mer V. K. J. Amer. Chem. Soc., 1941, v. 63, p. 3256.
50. Schwarzenbach G., Epprecht A., Erlenmeyer H. Helv. chim. Acta, 1936, B. 19, S. 1292.
51. Gold V., Lowe B. M. Proc. Chem. Soc., 1963, p. 140.
52. Shiratori H. Denki Kagaku, 1963, v. 31, p. 904.
53. Drucker C. Trans. Farad. Soc., 1937, v. 33, p. 660.
54. Hlanzo-Lopez J. Electrochim. Acta, 1965, v. 10, p. 803.
55. Bucur R., Tinis L. Abh. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin, Kl. Chem. Geol. Biol., 1964, No. 7, S. 485.
56. Bucur R. Rev. Phys., Bukarest, 1961, v. 6, p. 269.
57. Mauersberger K. Elektroanal. Chem., 1968, B. 17, S. 429.
58. Znamirovski V. Studii si Cercetari Fiz., 1962, v. 13, p. 765.
59. Znamirovski V. Studii si Cercetari Fiz., 1964, v. 15, p. 267.
60. Znamirovski V. Studii si Cercetari Fiz., 1963, v. 14, p. 233.
61. Mauersberger K., Wetzel K. Abh. Dtsch. Akad. Wiss., Berlin, Kl. Chem. Geol. Biol., 1964, No. 7, S. 489; Z. anal. Chem., 1967, B. 227, S. 409; Mauersberger K. Dissertation, Leipzig, 1966.

## ГЛАВА 5.

### ЭФФУЗИОМЕТРИЯ И ВИСКОЗИМЕТРИЯ

#### 5.1. Основы эффузиометрии

Эффузиометрия — измерение скорости потока газов через малое отверстие — применялась еще Бунзенем для определения молекулярной массы веществ. Благодаря развитию теоретических основ и совершенствованию измерительной аппаратуры, в настоящее время с помощью эффузиометрии возможно определение молекулярной массы газов и газовых смесей с погрешностью, не превышающей  $\pm 1\%$ . Эффузиометрический метод применим также и для определения молекулярной массы в тройных системах [1, 2].

Согласно газокINETической теории число молекул газа  $v$ , ударяющихся о стенки сосуда, в котором он находится, в единицу времени определяется выражением [3]

$$v = N\bar{c}/4V = \rho\bar{c}/4m, \text{ молекул}/(\text{см}^2 \cdot \text{сек}), \quad (5.1)$$

где  $N$  — общее число молекул;  $V$  — объем сосуда,  $\text{см}^3$ ;  $m$  — масса одной молекулы, г;  $\rho$  — плотность газа,  $\text{г}/\text{см}^3$ ;  $\bar{c}$  — средняя скорость молекул,  $\text{см}/\text{сек}$ .

В свою очередь, средняя скорость молекул может быть подсчитана по формуле

$$\bar{c} = \sqrt{8kT/\pi m}, \quad (5.2)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана;  $T$  — температура. Подставляя выражение (5.2) в формулу (5.1), получаем:

$$v = \frac{N}{2V} \sqrt{\frac{2kT}{\pi m}} = \frac{N_L p}{RT} \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} = \frac{p}{kT} \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} = p \sqrt{\frac{2\pi m kT}{k^2 T^2}}, \quad (5.3)$$

где  $p$  — давление;  $N_L$  — число Лoshмидта;  $R$  — универсальная газовая постоянная [ $R = 8,3144 \cdot 10^7$  эрг/(моль·град)].

Если имеются два сосуда, заполненные газом до давлений  $p_1$  и  $p_2$  ( $p_2 > p_1$ ) и сообщающиеся между собой через малое отверстие площадью  $A$ , то с каждой стороны через это отверстие проходит соответственно  $v_1 A$  и  $v_2 A$  молекул в 1 сек. Разность между ними и определяет результирующий поток эффузирующих молекул, направленный в сторону меньших давлений:

$$A(v_2 - v_1) = A(p_2 - p_1) \sqrt{\frac{2\pi m kT}{k^2 T^2}}. \quad (5.4)$$

Количество проэффундировавшего газа  $Q$  можно выразить в кубических сантиметрах, отнесенных к давлению 1 мм рт. ст. Это количество определяется формулой

$$Q = A\Delta v_k T t = \Delta p t \sqrt{RT/2\pi M}, \quad (5.5)$$

где  $\Delta v = v_2 - v_1$ ;  $\Delta p = p_2 - p_1$ , мм рт. ст.;  $t$  — время, сек;  $M$  — молекулярная масса газа.

В случае эффузии газов через круглое отверстие диаметром  $d$ , см,

$$Q = 2864d^2 \Delta p t \sqrt{T/M}. \quad (5.6)$$

Численный пример, дающий представление о величинах, измеряемых эффузионным методом, можно рассчитать из следующих весьма типичных для эффузиометрии параметров:  $\Delta p = 1$  мм рт. ст.;  $d = 0,002$  см;  $t = 1$  сек;  $M = 2$  ( $H_2$ );  $T = 298^\circ$  К. При этих параметрах количество газа, вытекающего через отверстие в 1 сек, составляет около 0,14 см<sup>3</sup>/мм. рт. ст. или 0,18 мм<sup>3</sup> при нормальных условиях. Таким образом, если по условиям опыта допустим расход газа на анализ около 0,1 см<sup>3</sup>, то время измерения эффузии исчисляется несколькими минутами.

Приведенные выше выражения справедливы только для молекулярного потока, т. е. когда средняя длина свободного пробега молекул по крайней мере в десять раз больше диаметра отверстия. Если же поток газа через отверстие носит частично вязкостный характер, то скорость эффузии будет несколько больше. Средняя длина свободного пробега по модели столкновений молекул как упругих шаров равна

$$\Lambda = 1/(\sqrt{2} \pi N' \sigma^2) = 0,225/(N' \sigma^2). \quad (5.7)$$

Другое соотношение, по которому средняя длина свободного пробега может быть подсчитана непосредственно из экспериментальных данных, имеет вид

$$\Lambda = 1,25\eta/\sqrt{p\rho}, \quad (5.8)$$

где  $N'$  — число молекул в 1 см<sup>3</sup>;  $\sigma$  — газокинетический диаметр столкновений молекул;  $\eta$  — вязкость. В примере с водородом средняя длина свободного пробега молекул составляет  $\sim 0,1$  мм.

Второе условие применимости уравнений эффузии состоит в том, что давление  $p_2$  должно быть по крайней мере в два раза больше давления  $p_1$  [3, 4].

Когда оба условия удовлетворены, отношение объемных скоростей эффузии двух газов  $(v_1/v_2)_{эфф}$  обратно пропорционально квадратному корню из отношения молекулярных весов этих газов:

$$(v_1/v_2)_{эфф} = (M_2/M_1)^{1/2}. \quad (5.9)$$

В аналитической практике обычно скорость эффузии определяют путем измерения начального и конечного давлений в замкнутой системе. Отношение этих давлений можно определить,

например, с помощью либо ячеек теплопроводности, либо компрессионного манометра. Погрешность измерений в обоих случаях составляет  $\pm 0,1\%$ .

## 5.2. Эффузиометрический анализ дейтерия

Известны три работы по эффузиометрическому определению дейтерия в водороде. Погрешность составляла  $\pm 0,5$  ат. % в работе [5],  $\pm 1$  ат. % по данным работы [6] и  $\pm 0,15—0,30$  ат. % в интервале концентраций дейтерия 3—30 ат. % [7]. Техника эффузионных определений изотопного состава довольно подробно описана в работе [6] и состоит в следующем. Эффузионное отверстие в стекле получают путем искрового пробоя с последующим травлением стекла в разбавленной плавиковой кислоте. Травление продолжают до получения отверстия диаметром 0,02 мм.

Анализируемые водородсодержащие газы, чистота которых, естественно, должна быть очень высокой, очищают восстановлением различных соединений (воды, аммиака, сероводорода) над металлическим ураном, нагретым до  $500^\circ\text{C}$ . При этом кислород и азот сорбируются на уране. Время эффузии отсчитывают с помощью электрического секундомера, включающегося и выключающегося при двух заданных давлениях. Датчиком давления служит термистор, включенный в схему мостика Уитстона. Ток через термистор регистрируется микроамперметром. Отклонение стрелки амперметра пропорционально давлению газа в сосуде.

Скорость эффузионного потока рассчитывают по формуле (5.5) с учетом изменения разности давлений в сосудах в процессе эффузии:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial \Delta p}\right)_{V,T} = \left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_{V,T} = A \sqrt{\frac{RT}{2\pi M}} = A \sqrt{\frac{\rho Q}{2\pi M}} = \text{const} \sqrt{\rho}.$$

Кривые  $p=f(t)$ , построенные в координатах  $p^{1/2}$ ,  $t$  имеют прямолинейный вид (рис. 5.1). Отклонение этих кривых от линейной зависимости может быть обусловлено либо не строго молекулярным характером эффузионного потока, либо нарушением равновесия между изотопными модификациями молекулярного водорода  $\text{H}_2$ , HD и  $\text{D}_2$ . При пропускании водорода над нагретым металлическим ураном последнее заведомо исключается. При повторных измерениях постепенное обогащение остаточного газа дейтерием может привести к заметным погрешностям анализа. Расход пробы по описанной методике составляет несколько сотых долей кубического сантиметра водорода при нормальных условиях.

В работе [7] для определения изотопного состава водорода использовалась аналогичная техника измерений. Авторы этой

работы показали, что эффузиометрию можно рассматривать как абсолютный метод для определения содержания дейтерия.

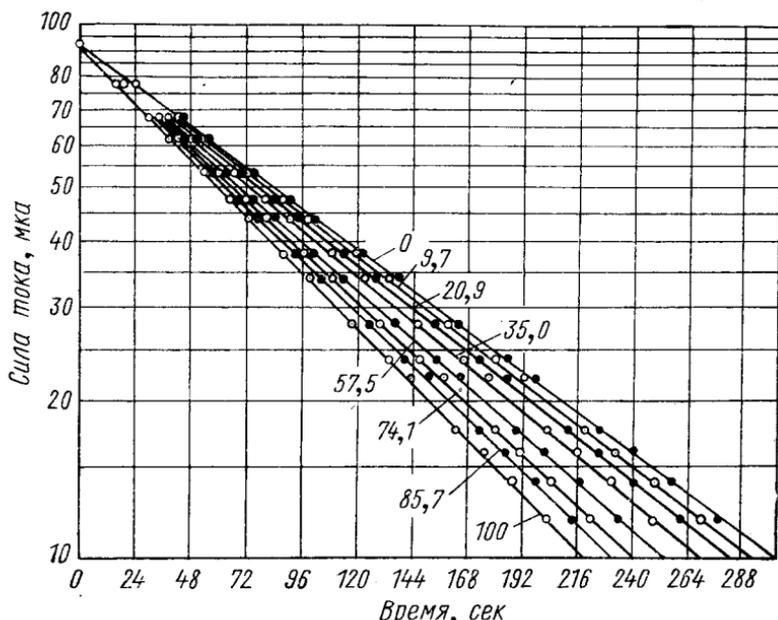


Рис. 5.1. Зависимость силы тока от времени эффузии для различных по составу изотопных смесей водорода (цифры у прямых — содержание  $H_2$ , %).

### 5.3. Вискозиметрия

В данном разделе кратко рассматриваются те возможности изотопного анализа, которые дает измерение различий вязкости веществ, отличающихся своим изотопным составом. Вопрос о вязкости газов уже частично обсуждался в гл. 1. Из формулы (1.4) следует, что вязкость газа, кроме температуры и молекулярной массы, зависит от газокинетического диаметра столкновений и интеграла столкновений. Небольшие различия этих величин для изотопных разновидностей молекул приводят к тому, что отношение вязкостей, например, дейтерия и водорода  $\eta_{D_2}/\eta_{H_2} = 1,396$  вместо  $\sqrt{2} = 1,414$ . Для всех других газов соотношение

$$\eta_1/\eta_2 = \sqrt{M_1/M_2}$$

строго выполняется в пределах погрешности измерений.

Определение вязкостей газов капиллярным вискозиметром [8] или вискозиметром с вращающимся диском [9—11] возможно с погрешностью  $\pm 0,05$ — $0,1\%$ . Соответственно максимальная погрешность определения содержания дейтерия этим методом

равна  $\pm 0,2$  ат.%. Результаты экспериментальных определений вязкости изотопов водорода, гелия, азота, кислорода и неона приведены в работах [8—13].

При переходе от газов к жидкости оказывается, что пропорциональность вязкости квадратному корню из молекулярной массы вещества теряет свою справедливость и наблюдаются более сложные зависимости [14—17]. Во многих случаях отношение вязкостей изотопных разновидностей жидкостей при полной замене водорода на дейтерий существенно больше квадратного корня из отношения их молекулярных масс (табл. 5.1).

Таблица 5.1

Различия вязкостей изотопнозамещенных соединений

Соединение	Температура, °C	Отношение вязкостей	Литература
Вода	20	1,238	[18]
Глицерин	20	1,165	[19]
Этиленгликоль	20	1,09	[19, 20]
Бензол	20	1,065	[21, 22]
Циклогексан	20	1,064	[21, 22]
Метан (ж.)	-183	1,113	[23]
Литий	180	1,44	[24]

Для оценки возможностей практического применения вискозиметрического изотопного анализа можно ограничиться только примером определения изотопного состава тяжелой воды, так как в этом случае возможна высокая степень очистки проб, необходимая для применения метода.

Измерения вязкости воды, выполняемые с максимальной тщательностью, характеризуются погрешностью порядка  $\pm 0,1\%$ . Отсюда ожидаемая минимальная погрешность равна  $\pm 0,5$  ат.%. Естественно поэтому, что практическое применение вискозиметрического метода (например, для текущего контроля работы реактора или разделительных колонн) вряд ли конкурентоспособно по сравнению с другими методами анализа изотопного состава веществ.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mund W., Herman J. A., Huyskens P. Bull. classe sci. Acad. roy. Belg., 1952, v. 38, p. 106; Harris F. E., Nash L. K. Analyt. Chem., 1950, v. 22, p. 1552.
2. Zemaný P. D. Rev. Sci. Instrum., 1952, v. 23, p. 176.
3. Partington J. R. An Advanced Treatise on Physical Chemistry. Vol. 1. London — New York — Toronto, 1953.
4. Meyer O. E. Kinetic Theory of Gases, 1899, p. 85.
5. Line L. E., Wyatt B., Smith H. A. J. Amer. Chem. Soc., 1952, v. 74, p. 1808.
6. Lee D. A. Analyt. Chem., 1958, v. 30, p. 1296.

7. Valenti P. D., Platone E. Energia nucleare, Milano, 1962, v. 9, p. 400.
8. Flynn G. P., Hanks R. V., Lemaire M. A., Ross J. J. Chem. Phys., 1963, v. 38, p. 154.
9. Itterbeek A., Paemel O. Physica, 1938, v. 5, p. 1004; 1947, v. 13, p. 231.
10. Mercea V., Mercea J., Ursu I. Stud. Cerc. Fiz., 1957, v. 8, p. 135.
11. Roscoe R. Lab. Practice, 1961, v. 10, p. 813.
12. Менабде Н. Е. «Атомная энергия», 1965, т. 19, с. 453.
13. Dirian J. Constants physiques des varietes isotopiques de l'eau. Comm. En. At. (France) Bibliographie, Nr. 15.
14. Brush S. G. Chem. Rev., 1962, v. 62, p. 513.
15. Steele W. A. J. Chem. Phys., 1960, v. 33, p. 1619.
16. Pople J. A. Physica, 1953, v. 19, p. 668.
17. Itterbeek I., Paemel O. Physica, 1940, v. 7, p. 265.
18. Тимрот Д. Л., Шуйская К. Ф. «Атомная энергия», 1959, т. 7, с. 459.
19. Рабинович И. Б., Мурзин В. И., Жильбин Л. С. «Ж. физ. хим.», 1960, т. 34, с. 1973.
20. Rabinovic I. V. Chem. Abstr., 1963, v. 59, No. 4563g.
21. Рабинович И. Б., Кучерявый В. И., Николаев П. Н. «Ж. физ. хим.», 1958, т. 32, с. 1499.
22. Dixon J. A., Schiessler R. W. J. Phys. Chem., 1954, v. 58, p. 430.
23. Бреслер С. Е., Лаудерман А. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1940, т. 10, с. 250.
24. Van N. T., Randell C. M., Montgomery D. J. Phys. Rev., 1962, v. 128, p. 6.

## ГЛАВА 6.

### ТЕНЗОМЕТРИЯ И КРИОМЕТРИЯ

#### 6.1. Общие замечания

Зависимость давления пара, температуры замерзания и связанных с ними свойств веществ от их изотопного состава достаточно велика в случае легких молекул. Это обстоятельство можно использовать для определения изотопного состава веществ. При этом как эмпирическое правило соблюдается следующая закономерность: более тяжелые изотопные разновидности молекул обладают меньшим давлением пара при данной температуре и более высокой температурой плавления. Однако встречаются и исключения, например, трехфтористый бор  $^{10}\text{BF}_3$  имеет меньшее давление пара, чем  $^{11}\text{BF}_3$ . Представление о величине наблюдаемых различий в давлении пара для некоторых изотопных разновидностей молекул можно получить из данных табл. 6.1.

Таблица 6.1

Некоторые примеры различий давления пара изотопных молекул

Изотопная пара	Температура	Давление пара для легкой молекулы <i>p</i> , мм. рт. ст	Снижение давления пара при изотопном замещении $\Delta p$ , мм рт. ст	Литература
$\text{H}_2\text{O}—\text{D}_2\text{O}$	$-21,2^\circ\text{C}$	0,701	0,131	[3, 4]
	$0^\circ\text{C}$	4,58	0,81	[5]
	$20^\circ\text{C}$	17,54	2,48	[5, 6]
	$99,99^\circ\text{C}$	760,0	37,2	[7]
$\text{H}_2^{16}\text{O}—\text{H}_2^{18}\text{O}$	$11,24^\circ\text{C}$	10,0	0,12	[7]
	$99,99^\circ\text{C}$	760,0	2,3	[7]
$^{14}\text{NH}_3—^{15}\text{NH}_3$	$197,7^\circ\text{K}$	54,8	0,202	[8]
	$239,5^\circ\text{K}$	753,5	1,322	[8]
$^{14}\text{N}_2—^{15}\text{N}_2$	$63,28^\circ\text{K}$	96,43	1,27	[9]
	$76,89^\circ\text{K}$	721,60	5,77	[9]
$^{14}\text{NO}—^{15}\text{NO}$	$110,97^\circ\text{K}$	202,73	6,23	[9]
	$120,43^\circ\text{K}$	682,07	17,73	[9]
$\text{N}^{16}\text{O}—\text{N}^{18}\text{O}$	$111,33^\circ\text{K}$	213,22	9,08	[9]

Зависимость давления пара от изотопного состава особенно тщательно исследовалась и неоднократно использовалась для изотопного анализа тяжелой воды. Данные по давлению пара

воды при температурах выше  $0^{\circ}\text{C}$  имеются в работах [1], а ниже  $0^{\circ}\text{C}$  — в работах [2]. За немногими исключениями почти все имеющиеся в литературе сообщения посвящены определению содержания дейтерия.

Для всех методов изотопного анализа, основанных на измерении разности давлений паров, характерно то, что необходимое количество пробы составляет всего несколько миллиграмм и не превышает расхода пробы при масс-спектрометрическом изотопном анализе. Только такие методы, как микрометод Фаркаша и оптический эмиссионный спектральный анализ, позволяют обойтись еще меньшим количеством пробы.

С другой стороны, необходимо удаление из анализируемой воды всех примесей, поэтому операция многократного перемораживания пробы в вакууме должна проводиться с большой тщательностью. Кроме того, как и во всех других случаях обращения с малыми количествами дейтерированной воды, следует иметь в виду, что любое соприкосновение ее с воздухом или большими стеклянными поверхностями легко может привести к изотопному разбавлению анализируемой пробы.

В некоторых случаях в процессе анализа наблюдается эффект фракционирования изотопов. Если этот эффект имеет место, то его необходимо учитывать, например, путем экстраполяции полученных результатов к нулевому моменту измерений.

Для измерения разности давлений паров применяются три различных метода: а) прямое манометрическое измерение; б) метод нагретой проволоки и в) осмометрическое измерение упругостей паров. Мерой изотопного содержания в первом методе является механическая величина — разность уровней ртути в коленах манометра. Два других метода основаны на измерении электрических величин, пропорционально связанных с изотопным составом пробы.

## 6.2. Прямое манометрическое измерение

Метод непосредственного измерения давления пара специальным ртутным манометром предложен в 1949 г. Паддингтоном [6]. Этот метод позволяет обойтись для анализа 1—2 мг воды и определить содержание дейтерия с погрешностью  $\pm 0,2$  ат.%. Представляет интерес ознакомиться с применявшейся аппаратурой более подробно, поскольку с помощью простейших средств достигнута высокая точность измерений давления. Эта аппаратура схематически изображена на рис. 6.1 и работает следующим образом.

В предварительно вакуумированную систему через кран *H* засасывают ртуть до отметки *G*. Сразу же после этого поворачивают краны *C* и *J* и выравнивают положение менисков ртути в коленах *A* и *B*. Затем кран *C* перекрывают и осторожным напуском воздуха в систему через отросток *I*

поднимают ртуть в колене *B* до отметки *F*. При этом соотношение объемов *B* и *D* выбрано таким, чтобы положение мениска ртути в капилляре *E* находилось вблизи самой низкой точки. Замечают это положение и принимают его за нуль отсчета. Затем, вакуумируя систему через отросток *I*, возвращают уровень ртути в исходное положение *G*, открывают кран *C*, а колено *B* через кран *J* соединяют с *U*-образной трубкой *K*, содержащей анализируемую пробу.

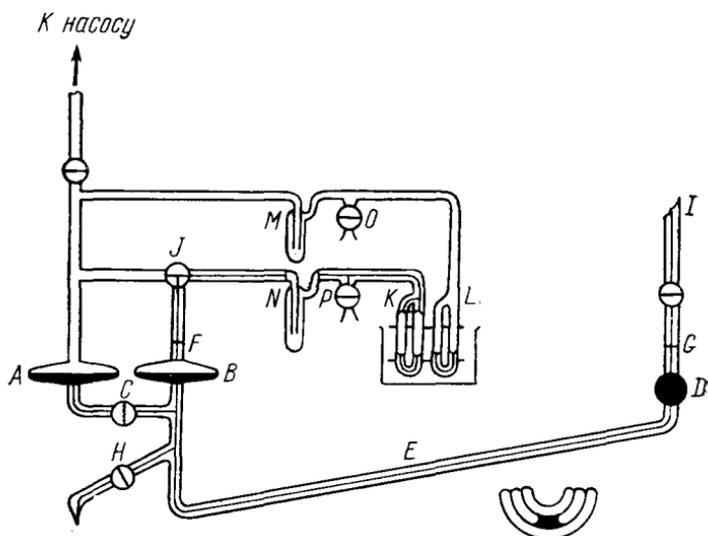


Рис. 6.1. Аппаратура для измерения давления паров по Паддингтону [6].

Если давление паров над пробой меньше, чем давление паров над образцом сравнения, находящимся в трубке *L*, то часть ртути из колена *A* переливается в колено *B* до установления положения равновесия. Затем, перекрыв кран *C*, опять поднимают ртуть в колене *B* до отметки *F* напуском воздуха через отросток *I*. При этом положение мениска ртути в капилляре *E* располагается справа от нулевой точки. Исходя из разности положений менисков и геометрии системы, можно рассчитать разность давлений паров анализируемой пробы и стандартного образца.

Анализируемая проба и образец сравнения находятся в *U*-образных трубках *K* и *L* диаметром 0,5 мм. Очистка образцов от растворенных газов достигается многократным их перемораживанием в ловушки *N* и *M*. Эти же ловушки защищают систему от повышения давления паров вследствие образования капель.

### 6.3. Метод нагретой проволоки

Перегрев электрически нагреваемой проволоки, находящейся в измерительной ячейке, а следовательно, и ее омическое сопротивление в определенных пределах обратно пропорциональны давлению окружающего газа. Если такую ячейку включить в качестве одного из плеч мостика Уитстона, то отклонение стрелки гальванометра от положения равновесия будет служить ме-

рой давления паров или соответственно мерой содержания дейтерия в пробе воды, находящейся в равновесии ее с парами при фиксированной температуре.

Такой метод измерения изотопного состава тяжелой воды впервые был предложен Хартеком [3]. Исследуемое вещество предварительно превращают в воду в специальной аппаратуре для сжигания. Воду очищают от примесей и собирают на

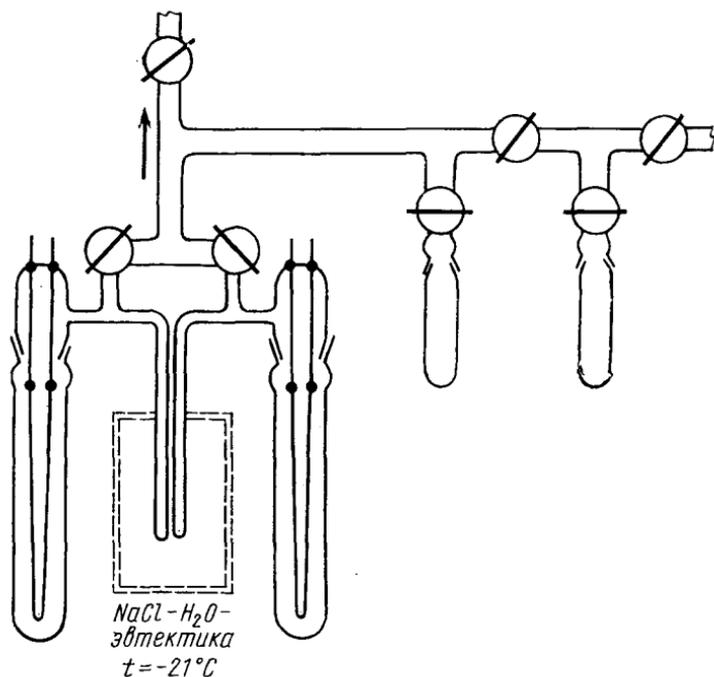


Рис. 6.2. Схема устройства для тензометрического изотопного анализа тяжелой воды по методу нагретой проволоки [12].

металлическом приемнике, охлажденном до  $-21,2^{\circ}\text{C}$ . Эта температура может поддерживаться с высоким постоянством в течение многих часов, если на алюминиевый блок, в котором закреплена трубка с пробой, до начала опыта заморозить слой  $\text{NaCl}$  — криогидрата при охлаждении блока жидким азотом.

Погрешность определений содержания дейтерия в лучшем случае может быть снижена до  $\pm 0,1$  ат.%, тогда как суммарная погрешность анализа, включающая и погрешности, обусловленные операцией сжигания, находится в интервале  $\pm 0,3$ — $1,0$  ат.% D в зависимости от определяемой концентрации.

Подобное же устройство использовано в работах [10, 11], в которых разность давлений паров измерялась при температуре  $0^{\circ}\text{C}$ . Воспроизводимость измерений в том и другом случае характеризуется погрешностью  $\pm 0,2$  ат.% D.

Особенно тщательные измерения были выполнены Р. Е. Мардаишвили с сотрудниками [12]. Они применили компенсационный метод и соответственно работали с двумя идентичными измерительными ячейками, из которых одна заполнялась парами анализируемой пробы, а другая — водой природного изотопного состава (рис. 6.2). Пробирки с пробами термостатировались с погрешностью  $\pm 0,002^\circ\text{C}$ . При расходе пробы на анализ  $\sim 0,5$  мг воды была достигнута погрешность измерений содержания дейтерия  $\pm 0,05\text{—}0,1$  ат. %.

#### 6.4. Осмометрическое измерение давления пара

Значительным прогрессом в экспериментальной технике тензометрического изотопного анализа явились термоэлектрические осмотические измерители давления пара, предназначенные для определения молекулярной массы веществ [13]. Датчиками в таких приборах служат термисторы. Из серийных осмометров, которые могут быть использованы для изотопного анализа, следует отметить прибор типа VPO производства фирмы Mechrolab Inc.

Осмометрический метод измерения давления пара основан на следующем принципе. В некотором пространстве, насыщенном парами чистого растворителя, размещены два термистора, на которые нанесено соответственно по капле исследуемого раствора и растворителя. Вследствие более низкого значения равновесного давления пара над раствором по сравнению с чистым растворителем в месте размещения капли раствора происходит конденсация паров растворителя. Выделяющаяся при этом теплота конденсации уменьшает сопротивление термистора [14].

При включении термисторов в мостиковую схему таким методом можно регистрировать изменения температуры порядка  $10^{-4}^\circ\text{C}$ , если применяются термисторы достаточно высокого качества. Стационарное состояние достигается примерно через 2 мин после нанесения капли. В случае применения этого прибора для изотопного анализа вместо растворов наносят капли анализируемой воды, обогащенной либо дейтерием, либо изотопом  $^{18}\text{O}$ .

Вследствие термической инерционности устройства продолжительность измерений нельзя уменьшить ниже определенного предела. С другой стороны, в процессе конденсации растворителя, вследствие обменных процессов концентрация дейтерия в анализируемой пробе быстро уменьшается. Поэтому результат анализа необходимо определять экстраполяцией измеренных значений сопротивления термистора к нулевому моменту измерений ( $t=0$ ). Обычно для этой цели за время измерений 2—10 мин делают около 10 замеров сопротивления, а затем строят линейную зависимость в полулогарифмическом масштабе.

Из наклона этой прямой можно также определить постоянную скорости реакции изотопного обмена. Однако при этом следует иметь в виду, что скорость обмена зависит от размера поверхности капли, которая различается от опыта к опыту. Поэтому для воспроизведения результатов следует наносить капли всякий раз одинаковым образом.

Пользуясь осмотическим методом измерения упругости паров, Мазурек и Перлин [15] в интервале концентраций дейтерия 5—20 ат. % достигли относительной погрешности результатов анализа  $\pm 0,5\%$ . При этом конечный результат анализа рассчитывали как арифметическое среднее из нескольких повторных определений.

В работе [16] осмометрический метод изотопного анализа водорода в воде исследовался во всем интервале концентраций. Автор показал, что градуировочная кривая описывается уравнением

$$\Delta R_0 \sim \frac{\Delta p_0}{p_{H_2O}} = -0,003C_{D_2O}^2 + 0,115C_{D_2O}$$

и в первом приближении может считаться линейной. Здесь  $p_{H_2O}$  — давление пара  $H_2O$ ;  $\Delta R_0$  — измеренная разность сопротивлений, экстраполированная к  $t=0$ ;  $\Delta p_0$  — соответствующая разность упругостей паров между пробой и образцом сравнения, экстраполированная к  $t=0$ ;  $C_{D_2O}$  — молярная концентрация  $D_2O$ . Разброс результатов измерений  $\Delta R_0$  составляет  $\pm 1,0-1,5\%$ .

Несколько позднее Лаззарини [17] установил что тот же самый прибор позволяет выполнять изотопный анализ воды, обогащенной тяжелым изотопом  $^{18}O$ . В интервале концентраций  $^{18}O$  от 0 до 6 ат. % градуировочная кривая имеет прямолинейный характер. Точность результатов анализа характеризуется данными, приведенными в табл. 6.2.

Эта работа заслуживает того, чтобы отметить ее особо, так как большинство других методов изотопного анализа, рассмотренных до сих пор, применимы главным образом для определения изотопного состава водорода. Кроме того, осмометрический метод весьма прост в исполнении и позволяет обойтись для анализа малым количеством пробы. Последнее особенно важно при анализе проб на содержание изотопа  $^{18}O$ , так как в распоряжении исследователей обычно имеются лишь небольшие количества тяжелоокислородной воды.

Таблица 6.2  
Результаты изотопного анализа  $H_2^{18}O$   
осмометрическим методом

Содержание $^{18}O$ , ат. %	Разность сопротивлений, ом
5,82	$6,38 \pm 0,07$
2,24	$2,48 \pm 0,06$
1,15	$1,28 \pm 0,06$
0,57	$0,57 \pm 0,04$

Из факторов, влияющих на результаты анализа, нужно отметить снижение давления пара над раствором при наличии в нем солевых загрязнений. Влияние солевых загрязнений в соответствии с законом Рауля возрастает пропорционально их молярной концентрации в растворе. При прямых измерениях упругости паров, например, методом нагретой проволоки большее значение имеют небольшие количества воздуха, которые при неправильной работе могут остаться в измерительной аппаратуре и тем самым привести к ошибочным результатам анализа. В термисторном методе влияние остаточного воздуха в системе почти не сказывается на результатах анализа. Согласно оценкам Р. Е. Мардалейшвили [12], при измерениях давления пара методом нагретой проволоки остаточное давление воздуха в системе не должно превышать  $10^{-4}$  мм рт. ст.

Полуколичественные оценки содержания изотопных молекул  $H_2$ , HD и  $D_2$ , основанные на различии их упругостей паров, могут быть сделаны непосредственно при дистилляционном разделении изотопных компонентов из жидкой смеси. Как показали Р. Ф. Булатова, В. Н. Григорьев и В. С. Қоган [18], временное изменение давления пара в микроколонке, работающей при температуре жидкого водорода, носит ступенчатый характер. При одной и той же скорости испарения давление в колонке в течение  $t$  мин остается постоянным до тех пор, пока не будет отогнан наиболее низкокипящий компонент, а затем быстро уменьшается. Время  $t$  является мерой количества отогнанного компонента.

### 6.5. Криометрический изотопный анализ

Примером изотопного анализа, основанного на принципе криометрии, может служить работа Ризера и Бурха [19] по определению содержания дейтерия в воде путем измерения температуры замерзания анализируемой пробы. Температура замерзания тяжелой воды  $D_2O$  ниже температуры замерзания обычной воды на  $3,802^\circ C$ , и поскольку методика криометрических измерений отработана весьма детально, это позволяет довольно точно определять содержание дейтерия. Авторы работы [19] использовали для этой цели модифицированный осмометр Фиске.

Методика анализа основана на явлении переохлаждения воды. Переохлажденную воду перемешивают, инициируя тем самым процесс кристаллизации. Температура выпадающих кристаллов льда в течение нескольких минут остается постоянной и может быть измерена с помощью термисторов. Авторы измеряли содержание дейтерия в интервале концентраций 0,05—25 ат.%. Средняя статистическая погрешность равна  $\pm 0,014$  ат. % D в интервале содержаний дейтерия 0—2 ат. %.

В заключение необходимо отметить, что определение содержания дейтерия по температуре замерзания растворов еще до Ризера и Бурха проводилось Цирке и Фодором [20]. Авторы этой работы оценивают погрешность  $\pm 0,13$  ат. % D. В работе также оценены различные методы анализа изотопного состава воды. К сожалению, сообщение Цирке и Фодора было опубликовано в труднодоступном издании.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Киршенбаум И. Тяжелая вода. Перев. с англ. М., Изд-во иностр. лит., 1953; Comb R. L., Googin J. M., Smith H. A. J. Phys. Chem., 1954, v. 58, p. 1000.
2. Johannin—Gilles A., Johannin P. Compt. Rend., 1954, v. 239, p. 1470; Kiss I., Matus L. Mady. Tud. Akad. Köz. Fiz. Kut. Int. Köz., 1962, v. 10, p. 61; Matsuo S., Kuniyoshi H., Miyake Y. Science, 1965, v. 145, p. 1454.
3. Harteck P. Z. Elektrochem., 1938, B. 44, S. 3.
4. Niwa K., Shimazaki E. J. Chem. Soc. Japan, 1939, v. 60, p. 985.
5. Miles F. T., Menzies A. W. C. J. Amer. Chem. Soc., 1936, v. 58, p. 1067.
6. Puddington I. E. Canad. J. Res., 1949, Sect. B, v. 27, p. 1; Rev. Sci. Instrum., 1948, v. 19, p. 577.
7. Chemiker-Kalender. Springer — Verlag, Berlin — Göttingen — Heidelberg, 1956, S. 547.
8. Thode H. G. J. Amer. Chem. Soc., 1940, v. 62, p. 1581.
9. Clusius K., Schleich K. Helv. chim. Acta, 1958, v. 41, p. 1342.
10. Clemo G. R., Swan G. A. J. Chem. Soc., 1942, p. 370.
11. Haldeman R. G. Analyt. Chem., 1953, v. 25, p. 787.
12. Мардалейшвили Р. Ё., Лавровская Г. К., Воеводский В. В. «Ж. физ. хим.», 1954, т. 28, с. 2195; «Докл. АН СССР», 1951, т. 81, с. 215.
13. Müller R. H., Stolten H. J. Analyt. Chem., 1953, v. 25, p. 1103; Neumayer I. J. Anal. Chim. Acta, 1959, v. 20, p. 519; Wilson A., Bini L., Hofstader R. Analyt. Chem., 1961, v. 33, p. 135.
14. Hill A. V. Proc. Roy. Soc., 1930, v. A127, p. 9.
15. Mazurek M., Perlin A. S. Canad. J. Chem., 1964, v. 42, p. 710.
16. Lazzarini E. Nature, 1964, v. 204, p. 875.
17. Lazzarini E. Energia nucleare, 1965, v. 12, p. 639.
18. Булатова Р. Ф., Григорьев В. Н., Коган В. С. «Атомная энергия», 1962, т. 12, с. 428.
19. Reaser P. B., Burch G. E. Science, 1958, v. 128, p. 415.
20. Csirke K., Fodor P. Mady. Tud. Akad. Köz., Fiz. Kut. Int. Köz., 1956, v. 4, p. 136.

**7.1. Общие замечания**

Методы оптической спектроскопии предоставляют много возможностей для качественного обнаружения и количественной оценки содержания стабильных изотопов, так как почти во всех видах оптических спектров наблюдаются более или менее значительные изотопические смещения. Под изотопическим смещением понимается различие длин волн спектральных линий атомов или молекул, отличающихся друг от друга только числом нейтронов.

Предпосылкой для изотопического смещения в линиях является изотопическое смещение спектральных термов, которое обусловлено различиями массы, объема и спина ядер изотопов. Собственно изотопическое смещение вызывается только различиями массы и объема ядер изотопов. Изменение же квантового числа  $I$  импульса вращения ядра, вызванное различиями количества нейтронов в ядре, приводит к изменению величины сверхтонкого расщепления атомных линий.

Совокупность всех компонент, как обусловленных чисто изотопическим смещением спектральных линий или термов, так и компонент сверхтонкой структуры, зависящих от наличия изотопов с ядерным спином, отличным от нуля ( $I \neq 0$ ), и образует изотопическую и сверхтонкую структуру спектральных линий. Мерой изотопического смещения линий, обладающих сверхтонкой структурой, является изотопическое смещение центров тяжести сверхтонкой структуры, принадлежащих разным изотопам. Положение центра тяжести определяется соотношением

$$\lambda = (\sum_i \lambda_i k_i) / (\sum_i k_i),$$

где  $\lambda_i$  и  $k_i$  — соответственно длины волн и интенсивности компонент, составляющих сверхтонкую структуру.

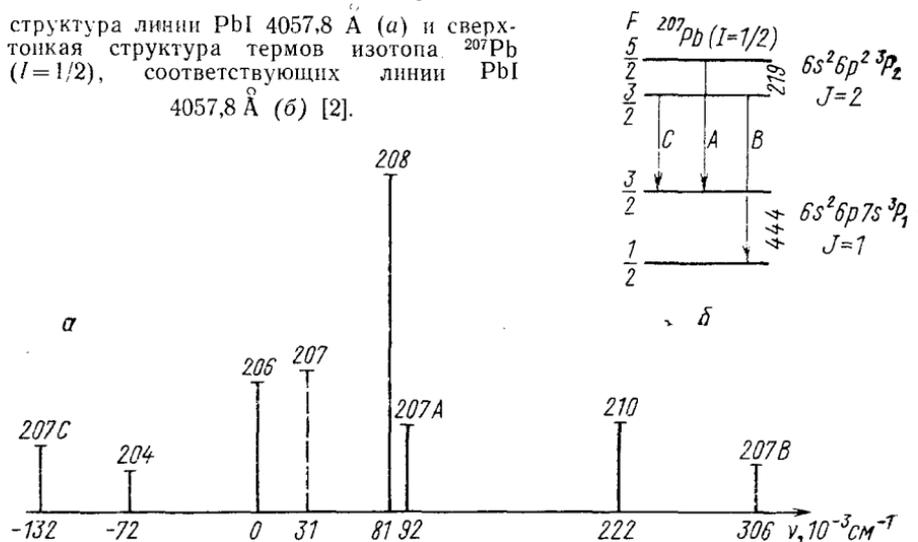
Расщепление спектральной линии на компоненты сверхтонкой структуры обусловлено взаимодействием магнитного момента электронной оболочки (характеризуемого квантовым числом  $J$ ) с магнитным моментом ядра (характеризуемого квантовым числом  $I$ ). Это взаимодействие носит квантованный характер, и с его учетом полный вращательный момент атома может

быть охарактеризован квантовым числом  $F$ , которое определяется значениями  $J$  и  $I$  в соответствии с выражением

$$F = I + J, (I + J - 1), \dots, (I - J).$$

В результате спектральные термы атомов расщепляются на  $2I+1$  компонент сверхтонкой структуры, если  $J > I$ , и на  $2J+1$  компонент при  $I > J$ . Количество компонент сверхтонкой структуры в спектральной линии ограничено правилом отбора  $\Delta F = 0, \pm 1$ . Более подробно этот вопрос рассмотрен в работе [1].

Рис. 7.1. Изотопическая и сверхтонкая структура линии РbI 4057,8 Å (а) и сверхтонкая структура термов изотопа  $^{207}\text{Pb}$  ( $I=1/2$ ), соответствующих линии РbI 4057,8 Å (б) [2].



На рис. 7.1 приведена структура линии свинца РbI 4057,8 Å, соответствующей переходу  $6s^2 6p^2 \ ^3P_2 - 6s^2 6p 7s \ ^3P_1$ . Расщепление линии изотопа  $^{207}\text{Pb}$  на компоненты сверхтонкой структуры 207А, 207В и 207С обусловлено сверхтонким расщеплением верхнего и нижнего термов на два подуровня, что с учетом правила отбора для излучательных переходов ( $\Delta F = 0, \pm 1$ ) и образует схему переходов, изображенную на рис. 7.1, б. Положение центра тяжести компонент сверхтонкой структуры изотопа  $^{207}\text{Pb}$  показано на рис. 7.1, а пунктирной линией. Можно видеть, что наличие сверхтонкого расщепления спектральных линий изотопов, имеющих конечный ядерный спин  $I$ , в общем случае увеличивает число изотопических компонент линии. Однако в некоторых ситуациях этот эффект может привести к тому, что какая-либо компонента сверхтонкой структуры, принадлежащая определенному изотопу, выпадет из общей последовательности близко расположенных друг к другу изотопических компонент четных изотопов. Она будет находиться на несколько большем расстоянии от остальных компонент, чем это было бы, если бы данная

спектральная линия имела чисто изотопическую структуру. Это обстоятельство дает дополнительные возможности для обнаружения и количественного определения таких изотопов. Относительное расстояние между компонентами или их центрами тяжести в схеме термов определенного элемента в первом приближении можно считать постоянным.

В молекулярных спектрах доминирующую роль в происхождении изотопических смещений играют чисто массовые эффекты, т. е. зависимость частот колебаний и вращательных моментов молекулы от массы ядер составляющих ее атомов.

Изотопические эффекты в оптических спектрах весьма многообразны. Соответственно и возможности определений изотопного состава, а также применяемые для этой цели технические приемы возбуждения спектров, способы их регистрации и расчет результатов анализа довольно сильно различаются между собой. Чтобы можно было последовательно и с единой точки зрения рассмотреть известные примеры практического применения методов спектроскопии для изотопного анализа, представляется целесообразным построить дальнейшее изложение следующим образом.

Прежде всего будут рассмотрены основные причины появления изотопических смещений в различного рода оптических спектрах и в этой связи некоторые примыкающие сюда вопросы общей систематики спектров. Затем обсудим ряд проблем, связанных с возможностями разрешения тесных изотопических структур линий или молекулярных полос наиболее широко распространенными типами спектральных приборов, и рассмотрим основные предпосылки, лежащие в основе количественных оценок содержания изотопов. Сюда же примыкает и обсуждение основных способов измерения интенсивностей в спектрах. Примеры практического применения методов оптической спектроскопии для изотопного анализа будут рассмотрены в следующей главе.

## **7.2. Качественные аспекты изотопного спектрального анализа**

### **Изотопический эффект в атомных спектрах**

Эффект изотопического смещения в атомных спектрах находит свое проявление в том, что спектральные линии элемента, имеющего в своем составе несколько изотопов, не являются одиночными, а образуют в шкале длин волн структуру, состоящую из близко расположенных друг к другу компонент, в соответствии с массовыми числами изотопов этого элемента. Различают два вида изотопических эффектов:

а) изотопическое смещение, обусловленное различием масс изотопов; на это смещение в спектрах атомов с несколькими

электронами дополнительно накладывается так называемый эффект связи, также обусловленный различием масс изотопов;

б) изотопическое смещение, обусловленное различиями объема ядер изотопов.

Оба вида эффектов подчиняются своим, только им присущим закономерностям.

**Массовый изотопический эффект.** Массовый изотопический эффект в принципе присущ любой спектральной линии атомов, но наиболее сильно он сказывается на линиях элементов, расположенных в начале периодической системы. Его происхождение можно понять в рамках представлений Бора о совместном движении атомного ядра и электронной оболочки относительно неподвижного общего центра тяжести всей системы.

В спектрах водородоподобных атомов этот эффект проявляется в виде зависимости постоянной Ридберга  $R$  от массы ядра  $M$ :

$$R = \frac{R_\infty}{1 + (m_e/M)}, \quad (7.1)$$

где  $R_\infty$  — постоянная Ридберга для бесконечно тяжелого атомного ядра;  $m_e$  — масса покоя электрона. Отсюда можно заключить, что относительное изотопическое смещение линий водорода, выраженное в шкале длин волн,

$$-\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{\Delta\nu}{\nu} = \frac{m_e}{m_p} \left( \frac{1}{M_1} - \frac{1}{M_2} \right), \quad (7.2)$$

где  $m_p$  — масса протона;  $M_1$  и  $M_2$  — массы ядер изотопов;  $\nu$  — частота линии.

Оказывается, что линии, принадлежащие более тяжелому изотопу, смещены в фиолетовую область относительно линий, принадлежащих более легкому изотопу. Представление о величине таких смещений в видимой области спектра ( $\lambda \approx 5000 \text{ \AA}$ ) можно получить из соотношения

$$\Delta\lambda \approx 3 \frac{M_2 - M_1}{M_1 M_2} \text{ \AA}. \quad (7.3)$$

Из этой формулы следует, что изотопическое смещение линий, зависящее от массы, убывает пропорционально квадрату массового числа и для изотопов, отличающихся по массе на единицу ( $\Delta M = 1$ ), уже в области масс  $M_1 = M_2 = 30$  составляет только  $\sim 0,003 \text{ \AA}$ . Для линий водорода массовый эффект является наибольшим. В табл. 7.1 приведены изотопические смещения в спектре водорода для ряда линий серии Бальмера.

На рис. 7.2 показаны изотопная структура  $H_\alpha$ -линии и структура верхнего и нижнего термов. Мультиплетное (тонкое) расщепление термов приводит к тому, что каждая из трех линий  $H_\alpha$ ,  $D_\alpha$  и  $T_\alpha$  фактически представляет собой дублет. Однако

## Изотопическое смещение водородных линий серии Бальмера

Обозначение	$\lambda_H, \text{Å}$	$\lambda_H - \lambda_D, \text{Å}$	$\lambda_H - \lambda_T, \text{Å}$
$H_\alpha$	6562,80	1,784	2,380
$H_\beta$	4861,33	1,330	1,775
$H_\gamma$	4340,47	1,181	1,575
$H_\delta$	4101,74	1,110	1,480

это обстоятельство в данном случае может не учитываться, поскольку величина тонкого расщепления значительно меньше изотопического смещения линий. Например, для  $H_\alpha$ -линии мультиплетное расщепление в 13 раз меньше расстояния между линиями изотопов водорода и дейтерия.

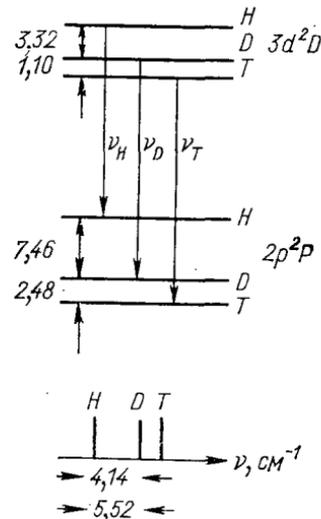


Рис. 7.2. Схема термов и изотопическое смещение в  $H_\alpha$ -линии ( $\lambda = 6562 \text{ Å}$  [3]).

Однако с увеличением порядкового номера элемента величина мультиплетного расщепления быстро возрастает и уже для линии лития LiI 6707,84 Å имеет тот же порядок величины, что и расстояние между компонентами изотопов  $^6\text{Li}$  и  $^7\text{Li}$ , а для линий бора (например, BI 2497,73 и BI 2496,78 Å) дублетное расщепление превышает изотопическое смещение в 90 раз. В спектрах элементов с более высоким порядковым номером мультиплетное расщепление во много раз превышает величину изотопических сдвигов.

Расчет изотопических эффектов по формуле (7.2) дает правильные результаты только в случае одноэлектронных водородоподобных спектров. При переходе к атомам, имеющим несколько электронов, помимо простого массового эффекта наблюдается эффект связи\*, обнаруженный впервые Хьюзом и Эккартом [4].

Иногда это явление называют также «специфическим» массовым эффектом. Значение его и знак зависят от фазового соотношения между движением отдельных электронов. Соответственно результирующее изотопическое смещение линий будет либо больше, либо меньше смещения, определяемого

\*  $(\Delta\tilde{\nu}_{\text{эксп}} - \Delta\tilde{\nu}_{\text{расч}}) / \Delta\tilde{\nu}_{\text{эксп}}$  в табл. 7.2.

формулой (7.2). Причина этого заключается в том, что если несколько электронов одновременно вращаются вокруг ядра в одинаковой фазе, то для сохранения в покое центра тяжести всей системы ядро также должно вращаться сильнее, чем в случае простой системы ядро — электрон, и наоборот, если электроны движутся в противофазе, то отклонение ядра от положения равновесия должно быть меньше, чем в случае нормального массового эффекта.

Эффект простого совместного движения ядра и электронной оболочки в принципе присущ термам любой электронной конфигурации. Что касается эффекта связи, то он, как правило, не наблюдается в термах, относящихся к *s*-конфигурации, хотя и проявляется в термах конфигурации *sp*. Эффект связи не больше обычного массового смещения. Оба эффекта вместе создают результирующее изотопическое смещение, которое, как это было показано выше, весьма мало и для большинства элементов периодической системы с порядковым номером выше, чем у редкоземельных элементов, находится ниже предела экспериментальных возможностей обнаружения таких сдвигов.

Изотопические смещения, зависящие от массы, для ряда элементов приведены в табл. 7.2 [5], где указаны длины волн некоторых линий в спектрах легких элементов, экспериментальные данные по изотопическому смещению этих линий  $\Delta\lambda_{\text{эксп}}$ ,  $\Delta\nu_{\text{эксп}}$ , рассчитанные по уравнению (7.2) обычные массовые изотопические смещения  $\Delta\nu_m$ , расчетный эффект связи  $\Delta\nu_{\text{св}}$ , а также сравнение расчетных ( $\Delta\nu_{\text{расч}} = \Delta\nu_m + \Delta\nu_{\text{св}}$ ) и измеренных изотопических сдвигов. Более точные данные по расчету эффекта связи имеются в работах [1, 3, 6].

Объемный изотопический эффект. Этот эффект впервые был обнаружен Шулером и Кейстоном [8] в спектре таллия и независимо от них Конферманом [7] в спектре свинца. Объемный эффект наблюдается главным образом в спектрах тяжелых элементов и почти исключительно только у тех спектральных линий, термы которых относятся к электронной конфигурации с одним или двумя *s*-электронами на внешней оболочке. Если считать, что термы, относящиеся к конфигурациям, не имеющим *s*-электронов, испытывают нулевое изотопическое смещение, то внутри сверхтонкой структуры термов наиболее легкому из изотопов соответствует самый нижний подуровень.

Изотопическое смещение, вызываемое различиями объема ядер, возрастает с увеличением зарядового числа ядра и для элементов с порядковым номером  $\sim 40$  (соответственно имеющим массовое число  $\sim 80$ ) становится сравнимым с обычным массовым смещением, которое уменьшается с порядковым номером элемента. Таким образом, общее изотопическое смещение минимально для элементов, расположенных в средней части периодической системы.

Расчетные и экспериментальные значения изотопических смещений в атомных спектрах легких элементов

Элемент, тип спектра, длина волны, Å	Переход	Изотопы	$\Delta\lambda_{\text{эксп.}}$ , Å	$\Delta\tilde{\nu}_{\text{эксп.}}$ , см <sup>-1</sup>	$\Delta\tilde{\nu}_{\text{м.}}$ , см <sup>-1</sup>	$\Delta\tilde{\nu}_{\text{сп.}}$ , см <sup>-1</sup>	$\Delta\nu_{\text{расч.}}$ , см <sup>-1</sup>	$\frac{\Delta\nu_{\text{эксп}} - \Delta\nu_{\text{расч.}}}{\Delta\nu_{\text{эксп}}}$ , %
HI 1215,7	$1s^2 S - 2p^2 P$	<sup>1</sup> H— <sup>2</sup> H	0,329	22,300	22,365	—	22,365	—
HI 6562,8	$2p^2 P - 3d^2 D$	»	1,784	4,144	4,147	—	4,147	—
HeI 5015,7	$2s^1 S - 3p^1 P$	<sup>3</sup> He— <sup>4</sup> He	0,213	0,849	0,893	-0,117	0,776	8,6
HeI 3888,6	$2s^3 S - 3p^3 P$	»	0,212	1,404	1,153	0,175	1,328	5,4
LiI 6707,8	$2s^2 S - 2p^2 P$	<sup>6</sup> Li— <sup>7</sup> Li	0,160	0,350	0,194	0,08	0,27	22,8
LiII 5484,7	$2s^3 S - 2p^3 P$	»	0,342	1,14	0,24	0,85	1,09	4,4
BI 2497,7	$2p^2 P_{3/2} - 3s^2 S_{1/2}$	<sup>10</sup> B— <sup>11</sup> B	-0,010	-0,168	0,198	-0,366	-0,168	0,0
BII 3451,4	$2s 2p^1 P_1 - 2p^2 ^1D_2$	»	0,104	0,877	0,143	0,566	0,709	19,1
CI 2478,5	$2p^2 ^1S_0 - 2p 3s^1 P_1$	<sup>12</sup> C— <sup>13</sup> C	-0,009	-0,156	0,142	-0,295	-0,153	1,9
CII 2836,7	$2s 2p^2 ^2S_{1/2} - 2s^2 3p^2 P_{3/2}$	»	-0,049	-0,612	0,124	—	—	—
NI 9629,6	$3s^2 P_{3/2} - 3p^2 P_{3/2}$	<sup>14</sup> N— <sup>15</sup> N	0,052	0,070	0,030	—	—	—
NI 8242,5	$3s^4 P_{5/2} - 3p^4 P_{3/2}$	»	0,041	-0,060	0,032	—	—	—
OI 8446,4	$3s^3 S_1 - 3p^3 P_1$	<sup>16</sup> O— <sup>18</sup> O	0,100	0,14	0,05	0,08	0,13	7,1
OI 7157,4	$3s^1 D_2 - 3p^1 D_2$	»	0,056	0,11	0,05	0,06	0,11	7,0
OI 4233,3	$4p^3 P_2 - 3d^3 P_2$	»	0,084	0,47	0,09	—	—	—
NeI 7173,9	$3p 2p_8 - 3s 1s_2$	<sup>20</sup> Ne— <sup>22</sup> Ne	0,035	0,068	0,034	-0,0038	0,030	56
NeI 7032,4	$3p 2p_{10} - 3s 1s_5$	»	0,026	0,052	0,035	0,0157	0,051	1,9
NeII 3323,8	$3s^2 P_{3/2} - 3p^2 P_{3/2}$	»	0,029	0,260	0,075	—	—	—
MgI 2852,1	$3s^2 ^1S_0 - 3s 3p^1 P_1$	<sup>24</sup> Mg— <sup>26</sup> Mg	0,005	0,061	0,062	-0,0094	0,053	13,1
MgI 4571,1	$3s^2 ^1S_0 - 3s 3p^3 P_1$	»	0,017	0,083	0,038	0,012	0,050	39,7
MgI 8806,8	$3s 3p^1 P_1 - 3s 3d^1 D_2$	»	0,066	0,085	0,020	0,024	0,044	48,2
MgII 2795,5	$3s^2 S_{1/2} - 3p^2 P_{3/2}$	»	0,008	0,102	0,063	—	—	—
CII 4810,1	$4s^5 S_2 - 4p^5 P_2$	<sup>35</sup> Cl— <sup>37</sup> Cl	0,008	0,035	0,018	—	—	—
ArI 7147,0	$4s^1 S_5 - 4p^2 P_4$	<sup>36</sup> Ar— <sup>40</sup> Ar	0,009	0,018	0,021	—	—	—
ArI 4510,7	$4s^1 S_2 - 5p^3 P_5$	»	0,010	0,048	0,033	—	—	—
ArII 4579,4	$4s^2 P_{1/2} - 4p^2 S_{1/2}$	»	0,021	0,100	0,033	—	—	—
KI 7699,0	$4s^2 S_{1/2} - 4p^2 P_{1/2}$	<sup>39</sup> K— <sup>41</sup> K	0,005	0,008	0,009	—	—	—

При изотопическом смещении в спектральных линиях, обусловленном обычным массовым эффектом и эффектом связи, в области не очень малых масс расстояние между компонентами линии пропорционально разности масс этих изотопов. Это обстоятельство проявляется в эквидистантности изотопных линий, принадлежащих изотопам, которые отличаются по атомной массе на постоянную величину. В случае ядерного объемного эффекта правило эквидистантности выполняется уже не строго. Наблюдаемые отклонения положения линий от эквидистантности достигают 10%.

Для спектральных линий, обладающих помимо изотопической еще и сверхтонкой структурой, часто наблюдается сдвиг центра тяжести сверхтонкой структуры изотопа с нечетным массовым числом в сторону соседнего четного изотопа, имеющего меньшую массу. Этот эффект в английской литературе получил название четно-нечетного смещения (*even-odd staggering*) (см. рис. 7.1).

Согласно Паули и Пайерлсу [9], объемный изотопический эффект появляется вследствие отклонения поля ядра от чисто кулоновского. Явление изотопии элементов связано с соответствующими изменениями объема ядер и плотности зарядов внутри ядра. Эти факторы вызывают возмущение кулоновского потенциала. Причем различия в величине возмущения для разных изотопов одного элемента, естественно, зависят от различий в числе нейтронов, содержащихся в их ядрах. Возмущение поля ядра быстро убывает с расстоянием. Поэтому в наибольшей степени влияние этого возмущения сказывается на  $s$ -электронах и в меньшей степени на  $p_{1/2}$ -электронах.

Изотопическое смещение в термах уменьшается с увеличением главного квантового числа, т. е. оно максимально для самого глубокого терма данной серии, и быстро убывает с приближением к границе серии. Поскольку взаимодействие электронов с ядром наиболее легкого изотопа сильнее, чем с ядром тяжелого изотопа, то положение термов изотопов относительно границы серии в случае объемного эффекта противоположно положению изотопных термов для массового изотопического эффекта, т. е. термы легких изотопов расположены ниже термов тяжелых изотопов. Как правило, изотопическое смещение в спектрах ионов больше, чем в спектрах нейтральных атомов. С увеличением степени ионизации атомов объемное изотопическое смещение в термах и, естественно, в линиях возрастает.

Изотопический эффект в атомных линиях и термах, особенно объемный, интенсивно изучался различными авторами в течение последних двадцати лет. Обзор полученных результатов имеется в работах [6, 10—12]. Относительные изотопические смещения в термах, а также постоянные сверхтонкого расщепления термов и линии можно найти в работах [5, 6, 10, 13].

## Изотопический эффект в молекулярных спектрах

Изотопические эффекты в молекулярных спектрах обусловлены зависимостью энергии вращения и колебаний молекул от массы атомов, входящих в их состав. Теория таких изотопических эффектов наиболее проста в случае двухатомных молекул.

Вращательные спектры. Из положения термина  $E(J)$  жесткого ротатора

$$E(J) = hcBJ(J + 1), \quad (7.4)$$

где  $B = h/(8\pi^2cI)$ , с учетом правила отбора  $\Delta J = \pm 1$  следует, что чисто вращательный спектр состоит из ряда эквидистантных линий, волновые числа  $\tilde{\nu}(J')$  которых определяются формулой

$$\tilde{\nu}(J') = \frac{h}{8\pi^2cI} \cdot 2J'. \quad (7.5)$$

Здесь  $J$  — вращательное квантовое число ( $J = 0, 1, 2, \dots$ );  $c$  — скорость света;  $h$  — постоянная Планка;  $I$  — вращательный момент молекулы;  $J'$  — вращательное квантовое число верхнего уровня (может принимать значения  $J' = 1, 2, 3, \dots$ );  $B$  — вращательная постоянная.

Изотопическое смещение таких линий обусловлено тем, что вращательный момент молекулы  $I = \mu r^2$  зависит от ее приведенной массы. Обозначив приведенные массы двух изотопных молекул  $\mu_1$  и  $\mu_2$ , из формулы (7.5) получим выражение для изотопического смещения ротационных линий:

$$\Delta\tilde{\nu}_{12}(J') = 2J' \frac{h}{8\pi^2cr^2} \cdot \frac{\mu_2 - \mu_1}{\mu_1\mu_2}. \quad (7.6)$$

В случае двухатомной молекулы приведенная масса подсчитывается по формуле

$$\mu = \frac{M_1M_2}{M_1 + M_2},$$

где  $M_1$  и  $M_2$  — массы отдельных атомов. Из формулы (7.6) видно, что изотопическое смещение во вращательных спектрах линейно возрастает с увеличением вращательного квантового числа  $J'$ .

Чисто вращательные спектры большинства двухатомных молекул расположены в далекой инфракрасной области. Регистрация спектров в этой области затруднена из-за недостаточной яркости источников света и низкой чувствительности приемников излучения. Поэтому чисто вращательные спектры не представляют большого интереса для изотопного анализа.

Колебательно-вращательные спектры. Колебательно-вращательные спектры состоят из нескольких групп ротационных линий, которые, особенно в конденсированных сре-

дах, образуют сравнительно бесструктурные полосы. Каждая такая линия в отдельности соответствует переходу между двумя вращательными уровнями, относящимися к различным колебательным состояниям молекулы, а все линии вместе образуют как бы тонкую структуру полосы. Любой колебательно-вращательный терм молекулы состоит из вращательной и колебательной частей и поэтому может характеризоваться колебательным  $v$  и вращательным  $J$  квантовыми числами. Для двухатомной молекулы волновое число такого термина  $\tilde{\nu}(v, J)$  можно представить в виде

$$\tilde{\nu}(v, J) = \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots \\ \dots + B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + \dots, \quad (7.7)$$

где  $\omega_e$  — частота собственных колебаний молекулы;  $B_v$  — вращательная постоянная, зависящая от колебательного состояния молекулы:

$$B_v = B_e - \alpha_e \left( v + \frac{1}{2} \right). \quad (7.8)$$

Постоянные ангармоничности колебаний  $\omega_e x_e$  и

$$D_v = D_e - \beta_e \left( v + \frac{1}{2} \right) \quad (7.9)$$

учитывают центробежное растяжение связи и играют роль как поправочные члены только в случае больших значений квантовых чисел  $v$  и  $J$ .

Чисто колебательно-вращательные спектры наблюдаются, как правило, лишь для основного электронного состояния и в большинстве случаев регистрируются абсорбционным методом. В этом случае необходимо учитывать следующие правила отбора для квантовых чисел  $v$  и  $J$ :

$$\Delta v = \pm 1, 2, 3, \dots; \quad (7.10)$$

$$\left. \begin{array}{l} \Delta J = +1 \text{ (R-ветвь)} \\ \Delta J = -1 \text{ (P-ветвь)} \end{array} \right\}, \text{ переход } J'' = 0 \rightarrow J' = 0 \text{ запрещен;} \quad (7.11)$$

$$\Delta J = 0 \text{ (Q-ветвь), переход } J'' = 0 \rightarrow J' = 0 \text{ разрешен.} \quad (7.12)$$

Правило (7.10) справедливо только для молекул, находящихся в электронном состоянии  $\Sigma$ . Правила (7.11) и (7.12) действуют и в тех случаях, когда молекулы находятся в более высоких возбужденных электронных состояниях, например в состояниях  $\Pi$  и  $\Delta$ . При этом вероятность перехода с увеличением разности  $\Delta v$  в общем случае сильно снижается. Здесь один штрих относится к верхнему энергетическому состоянию, а два штриха — к нижнему.

Из уравнений (7.7)—(7.9) и правил отбора следует, что каждому колебательному переходу ( $v'' \rightarrow v'$ ) соответствуют две или три группы вращательных линий, отличающихся друг от друга характером взаимного расположения ротационных компонент. Эти группы линий получили название ветвей ( $P$ ,  $R$  и  $Q$ ), а их совокупность и образует вращательную структуру колебательной полосы.

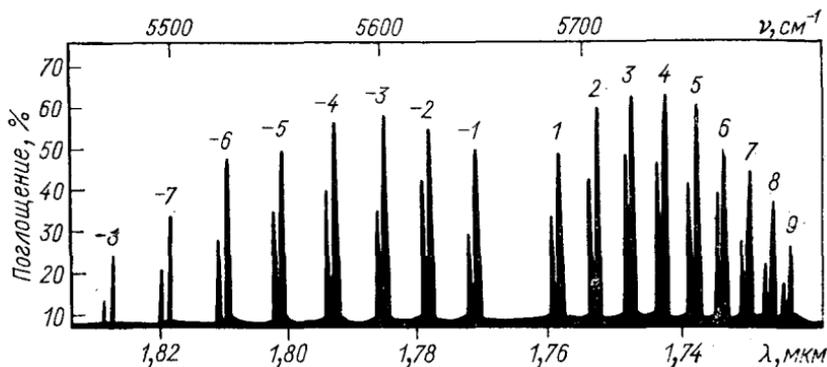


Рис. 7.3. Абсорбционная полоса молекулы  $\text{HCl}$  в области  $\nu = 5670 \text{ см}^{-1}$  с изотопическим расщеплением ротационных линий для молекул  $\text{H}^{35}\text{Cl}$  и  $\text{H}^{37}\text{Cl}$ .

Колебательные полосы, соответствующие переходам  $v' = 1, 2, \dots \rightarrow v'' = 0$ , в грубом приближении расположены эквидистантно, так как постоянная ангармоничности колебаний  $\omega_e x_e$  в большинстве случаев много меньше частоты собственных колебаний молекулы  $\omega_e$ . Зависимость постоянных  $\omega_e$  и  $\omega_e x_e$  от приведенной массы молекулы выражается соотношением:

$$\omega_e \sim \mu^{-1/2}; \quad \omega_e x_e \sim \mu^{-1}. \quad (7.13)$$

При сделанных допущениях изотопическое смещение колебательных полос  $v' = v \rightarrow v'' = 0$  двух изотопных молекул, имеющих приведенные массы  $\mu_1$  и  $\mu_2$ ,

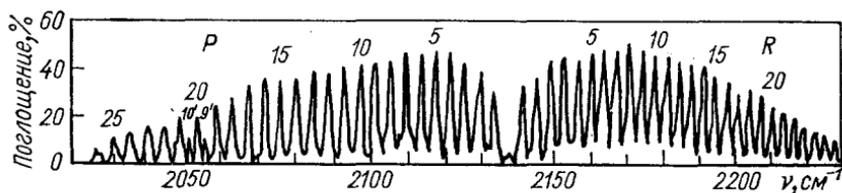
$$\Delta \tilde{\nu}_{1,2}(v) \approx \omega_{e2}(1 - \rho) \Delta v, \quad (7.14)$$

где  $\rho = \omega_{e1}/\omega_{e2} = \sqrt{\mu_2/\mu_1}$ .

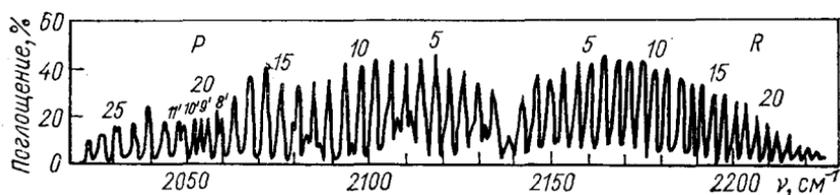
На рис. 7.3 показано изотопическое смещение в спектре молекулы  $\text{HCl}$ , обусловленное присутствием в образце молекул  $\text{H}^{35}\text{Cl}$  и  $\text{H}^{37}\text{Cl}$ . В данном примере изотопическое смещение  $\Delta \tilde{\nu}(1-0)$ , т. е. в полосе с  $v' = 1$  и  $v'' = 0$ , вследствие малого значения  $(1 - \rho)$  меньше, чем расстояние между ротационными линиями ( $\sim 2B$ ).

На рис. 7.4 показано изотопическое смещение в спектре молекулы  $\text{CO}$ , обусловленное присутствием в образце молекул  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$  и  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ . Здесь изотопическое смещение  $\Delta \tilde{\nu}(1-0)$  доста-

точно велико по сравнению с расстоянием между вращательными линиями, что приводит к сильному перекрытию изотопных ротационных линий. Это перекрытие минимально около  $\nu = 2050 \text{ см}^{-1}$ .



а



б

Рис. 7.4. Абсорбционная полоса молекулы CO в области  $\tilde{\nu} = 2143 \text{ см}^{-1}$  [записана на спектрофотометре UR10 «Цейсс» (Иена) при давлении 160 мм рт. ст. и толщине поглощающего слоя 100 мм] [14]:

а — спектр пробы с содержанием 1,1 ат. %  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ ; б — 4,7 ат. %  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ .

В случае многоатомных молекул математические соотношения, описывающие структуру спектров и изотопическое смещение полос, имеют значительно более сложный вид [15]. В практике изотопного анализа спектры молекул с числом атомов более двух лишь в редких случаях применяются для аналитических целей. Поэтому рассмотрение спектров многоатомных молекул выходит за рамки настоящей книги.

Электронные спектры. Электронные спектры отличаются от чисто колебательно-вращательных и вращательных тем, что появляются в результате переходов между различными электронными состояниями молекул, энергетические уровни которых имеют как бы «тонкую» и «сверхтонкую» структуру вследствие наличия у молекул колебательных и вращательных степеней свободы. В противоположность абсорбционным спектрам в электронных спектрах наблюдаются полосы, соответствующие более высоким колебательным уровням.

Каждая отдельная ротационная линия в таком спектре определяется суммой трех переходов, т. е. соответствует разности энергий между двумя уровнями энергии, которая склады-

вается из энергии электронного, колебательного и собственно вращательного возбуждения молекулы. Волновое число этой ротационной линии схематически можно представить в виде

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{эл}(Z' \rightarrow Z'') + \tilde{\nu}_{кол}(v' \rightarrow v'') + \tilde{\nu}_{вр}(J' \rightarrow J''). \quad (7.15)$$

Энергия электронного перехода составляет основную часть разности энергий между рассматриваемыми уровнями, определяя тем самым положение системы полос в шкале длин волн или частот спектра. При описании расположения линий в электронно-колебательной полосе (схематически обозначенной  $Z'' \rightarrow Z'$ ) можно к правой части уравнения (7.7) просто добавить волновое число чисто электронного перехода  $\tilde{\nu}_{эл}$ . Кроме того, необходимо еще учесть, что постоянные  $\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$ ,  $B_v$  и  $D_v$  в разных электронных состояниях имеют различные значения. При этом обычно величины, относящиеся к нижнему состоянию, обозначают двумя штрихами, а относящиеся к верхнему — одним штрихом.

Правила отбора, которым подчиняются колебательные и вращательные переходы в электронных спектрах, имеют вид

$$\Delta v = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots; \quad \Delta J = 0, \pm 1, \pm 2.$$

В большинстве случаев для изотопного анализа применяются электронные спектры газообразных молекулярных веществ. Эти спектры расположены в удобной для наблюдения ультрафиолетовой или видимой области спектра и легко могут регистрироваться эмиссионным методом. Методы возбуждения электронных спектров большей частью таковы, что если даже исходное вещество имело сложный молекулярный состав (молекулы с числом атомов больше двух), то в процессе возбуждения из них образуются наиболее устойчивые двухатомные молекулы, спектр которых и используется далее для определения изотопного состава вещества. Поэтому и при рассмотрении изотопического эффекта в электронных спектрах достаточно ограничиться спектрами двухатомных молекул. Принимая во внимание соотношения

$$\left. \begin{aligned} \rho &= \sqrt{\mu_2/\mu_1}; \quad \omega_{e1} = \rho \omega_{e2}; \quad \omega_e x_{e1} = \rho^2 \omega_e x_{e2}; \\ B_{e1} &= \rho^2 B_{e2}; \quad D_{e1} = \rho^4 D_{e2}; \\ \alpha_{e1} &= \rho^3 \alpha_{e2}; \quad \beta_{e1} = \rho^5 \beta_{e2}, \end{aligned} \right\} \quad (7.16)$$

изотопическое смещение ротационных линий двухатомных молекул в электронных спектрах можно представить формулой

$$\begin{aligned} \Delta \tilde{\nu}_i(\Delta v, \Delta J) &= (1 - \rho) \left[ \left( v' + \frac{1}{2} \right) \omega'_e - \omega''_e \left( v'' + \frac{1}{2} \right) \right] - \\ &- (1 - \rho^2) \left[ \omega_e x'_e \left( v' + \frac{1}{2} \right)^2 - \omega_e x''_e \left( v'' + \frac{1}{2} \right)^2 - B'_e J' (J' + 1) + \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + B_e'' J'' (J'' + 1) \Big] - (1 - \rho^3) \left[ \alpha_e' \left( v' + \frac{1}{2} \right) J' (J' + 1) - \right. \\
& - \alpha_e'' \left( v'' + \frac{1}{2} \right) J'' (J'' + 1) \Big] - (1 - \rho^4) \left[ D_v' J'^2 (J' + 1)^2 + \right. \\
& \left. + D_v'' J''^2 (J'' + 1)^2 \right]. \quad (7.17)
\end{aligned}$$

Для нулевых линий колебательно-вращательной полосы, т. е. для линий, соответствующих переходу  $J' = 0 \rightarrow J'' = 0$ , выражение для изотопического смещения существенно упрощается:

$$\begin{aligned}
\Delta \tilde{\nu}_i(v' \rightarrow v'') &= (1 - \rho) \left[ \left( v' + \frac{1}{2} \right) \omega_e' - \omega_e'' \left( v'' + \frac{1}{2} \right) \right] - \\
&- (1 - \rho^2) \left[ \omega_i x_e' \left( v' + \frac{1}{2} \right)^2 - \omega_i x_e'' \left( v'' + \frac{1}{2} \right)^2 \right]. \quad (7.18)
\end{aligned}$$

Это же выражение с хорошим приближением справедливо и для оценки изотопического смещения в кантах полос. Максимально упрощая формулу (7.18), получим следующее выражение для грубой оценки изотопического смещения нулевых линий:

$$\Delta \tilde{\nu}_i(v' \rightarrow v'') \approx (1 - \rho) \omega_e \Delta \nu. \quad (7.19)$$

Из формулы следует, что изотопическое смещение нулевых линий пропорционально разности колебательных квантовых чисел  $\Delta \nu$  и частоте собственных колебаний молекулы  $\omega_e$ , соответствующей наибольшему значению из двух колебательных квантовых чисел  $v'$  или  $v''$ .

Вследствие различия вращательных постоянных молекулы в разных электронных состояниях расположение ротационных линий в электронно-колебательной полосе имеет в большинстве случаев весьма характерный вид, а именно полосы имеют так называемую «голову» или кант, соответствующий вершине параболы, которой описывается расположение ротационных линий внутри полосы. В области канта полосы ротационные линии расположены очень тесно друг к другу. Таким образом, полосы в спектре имеют несимметричный вид, резко обрываясь с одной стороны, а с другой имеют более или менее полого спадающую по интенсивности последовательность ротационных линий, образующих оттенение полосы. Направление оттенения колебательных полос внутри конкретного электронного перехода для всех полос одно и то же.

Изотопическое смещение кантов полос, как правило, мало отличается от изотопического смещения нулевых линий. При необходимости учет этих различий можно сделать довольно просто [16]. Данные о положении полос в электронно-колебательных спектрах и условиях их наблюдения собраны в таблицах Розена [17], а также в книге Р. Пирса и А. Гейдона [18]. Теория спектров двухатомных молекул подробно рассмотрена в

монографии Г. Герцберга [16], а также Розеном [19]. В монографии Г. Герцберга, кроме того, приведена обширная таблица молекулярных постоянных.

В качестве примера электронно-колебательного спектра на рис. 7.5 приведена регистраграмма части спектра нейтральной молекулы азота  $N_2$ , соответствующая системе полос электрон-

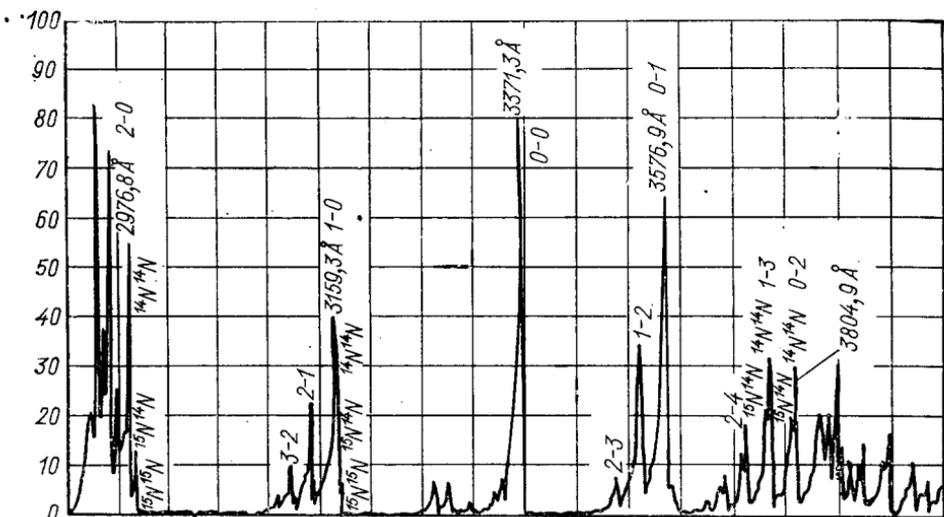


Рис. 7.5. Эмиссионный спектр азота (электронный переход  $C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$ ). Полоса 2-0 записана с трехкратным усилением. Спектры снимались на спектрометре SPM-1 («Цейсс», Иена) с  $56^\circ$ -ной призмой из  $NaCl$ . Относительное содержание изотопа  $^{15}N$  в пробе равно 10,2 ат. % [20].

ного перехода  $C^3\Pi - B^3\Pi$ . Обратная линейная дисперсия монохроматора, применявшегося для регистрации спектра, была настолько мала ( $31 \text{ \AA}/\text{мм}$ ), что ротационная структура полос на регистраграмме не разрешена, а наблюдается лишь в виде фиолетового оттенения полос. Возле полос указаны соответствующие им колебательные квантовые числа  $v'$  и  $v''$ . Для съемки спектра была взята смесь изотопных молекул  $^{14}N^{14}N$ ,  $^{15}N^{14}N$  и  $^{15}N^{15}N$  с соотношением  $\sim 100 : 20 : 1$ . Изотопическое смещение кантов полос наблюдается довольно отчетливо.

Из регистраграммы видно, что изотопическое смещение кантов возрастает с удалением от центра системы полос (центром системы считается полоса 0-0). Кроме того, по этой же регистраграмме можно наблюдать, как увеличение приведенной массы изотопных молекул проявляется в относительном сжатии (стягивании) системы полос, соответствующей более тяжелой изотопной молекуле. Благодаря этому канты полос более тяжелой молекулы расположены в коротковолновой области справа, а в длинноволновой области — слева от кантов полос легкой молекулы.

### 7.3. Количественные аспекты изотопного спектрального анализа

В основе количественных оценок содержания изотопов в исследуемом образце лежит соотношение между концентрацией изотопов в пробе и интенсивностью соответствующих этим изотопам линий или полос в спектре. В большинстве методов изотопного спектрального анализа применяется предварительная градуировка измерений с помощью образцов известного изотопного состава, которая позволяет в любых конкретных условиях опыта учесть все отклонения регистрируемого отношения интенсивностей изотопических компонент от закономерности, предсказываемой теорией. Знание этих закономерностей все же необходимо, хотя бы для рационального выбора системы координат при построении градуировочной кривой, чтобы она имела прямолинейный ход в максимально широком интервале концентраций.

Характер уравнений, описывающих связь между относительной интенсивностью изотопических компонент в спектре и концентрацией изотопов, зависит от применяемого метода возбуждения и регистрации спектров — эмиссионного или абсорбционного. Поэтому далее рассмотрим в отдельности некоторые вопросы эмиссионной и абсорбционной спектрофотометрии.

#### Связь между изотопным составом и интенсивностью изотопических компонент в эмиссионных спектрах

Интенсивность спектральной линии, соответствующей переходу между энергетическими состояниями  $E_m$  и  $E_n$ , в отсутствие самопоглощения определяется выражением

$$i_{mn} = N_0 \frac{g_m}{g_0} A_{mn} h\nu_{mn} \exp\left(-\frac{E_m - E_0}{kT}\right) = N_0 \beta, \quad (7.20)$$

где  $N_0$  — число невозбужденных атомов в разряде;  $g_m$ ,  $g_0$  — статистические веса верхнего возбужденного и нижнего основного состояний;  $A_{mn}$  — вероятность перехода;  $E_m$ ,  $E_0$  — энергии возбужденного и основного состояний;  $k$  — постоянная Больцмана;  $T$  — абсолютная температура.

Уравнение (7.20) строго справедливо только для теплового способа возбуждения атомов и, кроме того, требует наличия термодинамического равновесия между всеми состояниями. На практике в большинстве случаев спектры возбуждаются в газовом разряде в результате столкновений атомов или молекул с электронами. При этом термодинамическое равновесие в разряде заведомо не устанавливается. В этих условиях интенсивность спектральной линии зависит не только от параметров, входящих в формулу (7.20), но и от следующих факторов [1, 21—23]:

а) сечения столкновения частиц;

б) числа электронов, участвующих в возбуждении спектров (электронная концентрация);

в) энергии электронов (электронная температура);

г) рекомбинации, протекающей одновременно с эмиссионным процессом и осуществляющейся через столкновения возбужденных атомов с электронами, другими атомами, молекулами, ионами или стенками разрядной трубки;

д) самопоглощения и стимулированного излучения.

Эти факторы зависят от различных внешних параметров газового разряда. Для возбуждения атомных спектров и молекулярных полос в изотопном анализе главным образом применяется ВЧ-разряд с внешними электродами, располагающимися по наружной поверхности разрядной трубки. Этот вид разряда, впрочем, как и все другие типы газового разряда, зависит от давления газа внутри трубки. С увеличением давления возрастают число частиц, способных к возбуждению атомов или молекул анализируемой пробы, и частота столкновений электронов. Однако при больших давлениях частота столкновений становится настолько высокой, что может превышать рабочую частоту генератора, питающего разрядную трубку. В результате напряжение питания становится недостаточным для того, чтобы электроны на длине свободного пробега приобрели энергию, необходимую для возбуждения электронных уровней атомов или молекул, и разряд гаснет. Наоборот, при уменьшении давления газа в трубке, хотя общее число частиц уменьшается, частота столкновений и средняя длина свободного пробега электронов возрастают. В результате увеличиваются электронная концентрация и температура разряда. С уменьшением давления возрастает также скорость рекомбинации возбужденных атомов или молекул на стенках разрядной трубки.

Кроме давления скорость рекомбинации зависит от мощности и рабочей частоты ВЧ-генератора [24], а также от материала [25, 26] и геометрии [27, 28] разрядной трубки. Различное влияние всех этих эффектов и приводит к тому, что при постоянных мощности и частоте генератора интенсивность спектральных линий в ВЧ-разряде проходит через максимум при изменении давления газа в разрядной трубке [23, 29]. Положение и высота максимума интенсивности для разных газов различны. Эти отличия тем больше, чем сильнее различаются потенциалы возбуждения спектральных линий или полос. При одном и том же давлении интенсивность спектров возрастает с увеличением ВЧ-напряжения. Подробно этот вопрос рассмотрен в работе [30].

При изотопном анализе по кантам полос изотопных молекул изотопический эффект в интенсивностях спектров, как правило, невелик. Этот эффект больше при проведении анализа по отдельным компонентам вращательной структуры полос. Подробные теоретические и экспериментальные исследования изотопи-

ческого эффекта в интенсивностях вращательных линий проведены, например, Хауке [31] и Тиллером [32] на примере полос спектра молекулы ОН, относящихся к электронному переходу  $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_i$ . Общий теоретический подход к этой проблеме развит в работах [16, 33].

Если общее число невозбужденных атомов в разряде  $N_0$  считать пропорциональным концентрации  $C$ , т. е.  $N_0 = \alpha C$ , то уравнение (7.20) примет вид

$$i = \alpha\beta C. \quad (7.21)$$

Тогда для линий двух изотопов, соответствующих одному и тому же электронному переходу, отношение их интенсивностей или суммарных интенсивностей всех компонент сверхтонкой структуры, принадлежащих этим изотопам [3, 34]:

$$i_1/i_2 = (\alpha_1\beta_1C_1)/(\alpha_2\beta_2C_2). \quad (7.22)$$

Различия коэффициентов  $\beta_1$  и  $\beta_2$  для линий двух изотопов определяются отклонениями отношения частот линий  $\nu_1/\nu_2$  и экспоненциального множителя  $\exp[-(E_{m_1} - E_{m_2})/kT]$  от единицы. В случае атомных спектров эти отличия невелики и с хорошим приближением можно считать  $\beta_1 = \beta_2$ . Тогда

$$i_1/i_2 = (\alpha_1C_1)/(\alpha_2C_2). \quad (7.23)$$

Отклонение отношения  $\alpha_1/\alpha_2$  от единицы зависит от различий физико-химических свойств изотопов, например упругостей паров и энергии диссоциации изотопных молекул, контуров линий изотопов вследствие эффекта Доплера, и не зависит от характеристик собственно излучательного перехода. Эти различия уменьшаются с увеличением атомной массы, так что уравнение (7.22) для изотопов тяжелых элементов принимает вид

$$i_1/i_2 = C_1/C_2. \quad (7.24)$$

Градуировочные кривые, определяемые формулой (7.23), обычно строят в логарифмическом масштабе:

$$\lg(i_1/i_2) = \lg(C_1/C_2) + \lg(\alpha_1/\alpha_2). \quad (7.25)$$

В идеальном случае они представляют собой прямые линии, проходящие под углом  $45^\circ$  и смещенные относительно центра координат на отрезок  $\lg(\alpha_1/\alpha_2)$ . На практике градуировочные кривые чаще всего отличаются от прямой линии вследствие самопоглощения излучения в источнике света и взаимного наложения определяемых изотопов. Если в качестве меры содержания изотопов используются интенсивности отдельных компонент сверхтонкой структуры линий изотопов в атомных спектрах или интенсивности вращательных линий в молекулярных

спектрах, то отношение  $\alpha_1/\alpha_2$  включает в себя также различный статистический вес этих линий.

Соотношения (7.24) и (7.25) справедливы и в том случае, когда анализ изотопного состава производится по кантам электронно-колебательных полос. При этом, однако, в первую очередь необходимо принимать во внимание взаимное наложение этих полос, а при анализе по вращательным линиям необходимо учитывать и их статистический вес [16, 33]. Взаимное наложение полос изотопных молекул нельзя устранить увеличением разрешающей силы спектрального прибора. Наоборот, увеличение спектрального разрешения приводит к тому, что канты полос, а также и фон возле них обнаруживают тонкую структуру, имеющую вид частично разрешаемых отдельных линий.

Если двухатомные молекулы, по спектрам которых проводится изотопный анализ, состоят только из двух изотопов А и В одного и того же элемента, то при расчете изотопного состава необходимо учитывать, что в анализируемой смеси присутствуют изотопные молекулы трех типов: АА, АВ и ВВ. Между этими молекулами и изотопами устанавливается статистическое равновесие. По законам вероятности соотношения между концентрациями молекул и изотопов имеют вид:

$$C_{AA} = C_A \cdot C_A; \quad C_{AB} = 2C_A \cdot C_B; \quad C_{BB} = C_B \cdot C_B. \quad (7.26)$$

Поэтому при расчете интенсивностей линий или полос необходимо учитывать их статистический вес.

Построение градуировочных кривых в координатах  $\lg(i_1/i_2) - \lg(C_1/C_2)$  целесообразно, когда требуется выявить характер отклонений от прямо пропорциональной зависимости  $i \sim C$ . Построение же градуировочных кривых для серийных изотопных анализов более предпочтительно в координатах  $i_1/(i_1 + i_2) - C_1$  [или в общем случае  $i_1/(\sum_i i_i) - C_1$ ]. Тогда содержание определяемого изотопа может быть отсчитано непосредственно по такой кривой. Для определения, например, содержания изотопа  $^{15}\text{N}$  по измеренному отношению интенсивностей кантов полос молекул  $^{14}\text{N}^{14}\text{N}$  и  $^{15}\text{N}^{14}\text{N}$   $R_i = i(^{14}\text{N}^{14}\text{N})/i(^{15}\text{N}^{14}\text{N})$  предварительно строят градуировочную кривую в координатах  $C(^{15}\text{N})$ ,  $C_{15}$ , где

$$C(^{15}\text{N}) = 1/(2R_i + 1) \quad (7.27)$$

представляет собой кажущуюся относительную концентрацию изотопа  $^{15}\text{N}$ , а  $C_{15}$  — его истинное содержание в образцах сравнения. При этом анализ по кантам полос молекул  $^{14}\text{N}^{14}\text{N}$  и  $^{15}\text{N}^{14}\text{N}$  обладает тем преимуществом, что градуировочная кривая линейна в наиболее широком интервале содержаний изотопа  $^{15}\text{N}$ .

## Связь между изотопным составом и интенсивностью изотопических компонент в абсорбционных спектрах

Поглощение света, обусловленное переходом атома или молекулы из нижнего невозбужденного состояния в верхнее возбужденное состояние, характеризуется законом Ламберта — Бера

$$i_{\nu} = i_0 \exp(-k_{\nu}Cd), \quad (7.28)$$

где  $i_0$  — независящая от длины волны интенсивность падающего излучения от источника света;  $i_{\nu}$  — интенсивность излучения, прошедшего через поглощающий слой;  $C$  — концентрация поглощающих частиц в пробе;  $d$  — толщина поглощающего слоя;  $k_{\nu}$  — коэффициент экстинкции, зависящий от свойств анализируемого вещества, условий опыта и частоты падающего излучения  $\nu$ .

В случае линейчатых спектров истинный контур абсорбционной линии может быть измерен только с помощью спектральных приборов высокой разрешающей силы ( $\approx 500\,000$ ). Поэтому на практике часто приходится довольствоваться величинами  $i_{\text{макс}}$  и  $k_{\text{макс}}$  для максимума линии, зависящими от разрешающей силы применяемого спектрального прибора. В системе координат  $\log(i_{\text{макс}}/i_0)$ ,  $C$  в идеальном случае можно ожидать линейного хода этой зависимости. Однако наблюдаются и отклонения. Например, в атомно-абсорбционном анализе пары поглощающей пробы сами излучают свет на частоте аналитического сигнала с интенсивностью  $i_{\text{ф}}$ . В результате измеряется величина  $\log\{(i_{\text{макс}} + i_{\text{ф}})/i_0\}$ . Поскольку интенсивность излучения самой пробы пропорциональна концентрации  $C$ , то соотношение между интенсивностью линии и концентрацией можно представить в виде

$$i_{\text{макс}} = i_0 \exp(-k_{\text{макс}}Cd) + aC + b, \quad (7.29)$$

где  $a$  и  $b$  — константы, зависящие от условий опыта [35].

Другой причиной отклонений зависимости  $\lg(i_{\text{макс}}/i_0) \sim f(C)$  от линейного вида является взаимное наложение линий изотопов. Уравнение (7.28) хорошо описывает поглощение жидкостей или сжатых газов при низких температурах. Уравнение (7.29) характеризует поглощение газов при высоких температурах, когда они обладают заметным собственным излучением. В случае газов в разбавленном состоянии и при температуре, близкой к комнатной ( $\sim 300^\circ\text{K}$ ), закон Ламберта — Бера может быть записан в несколько иной форме. Эта форма особенно часто применяется при измерениях в инфракрасной области и основывается на зависимости коэффициента поглощения от давления. Из теоретических работ Ладенбурга и Райхе [36], Шнайфта [37] и Эльзассера [38], а также из практических работ С. С. Пеннера [21, 39, 40] следует, что для давлений ниже 1 атм

интегральное поглощение линии или полосы, характеризуемое величиной  $A\Delta\nu$ , зависит от интегрального коэффициента поглощения

$$S = \int_{-\infty}^{+\infty} k(\nu) d\nu, \quad (7.30)$$

полуширины линии или полосы  $\delta$  и толщины поглощающего слоя  $d$

$$A\Delta\nu = 2\sqrt{S\delta d}, \quad (7.31)$$

где

$$A = 1 - \frac{i}{i_0} = \frac{1}{\nu_2 - \nu_1} \int_{\nu_1}^{\nu_2} (1 - e^{-k(\nu)d}) d\nu;$$

$\nu_1$  и  $\nu_2$  — граничные частоты спектра, при которых поглощение еще имеет измеримую величину,  $\nu_2 - \nu_1 = \Delta\nu$ . При этом  $S$  пропорционально парциальному давлению  $p$  поглощающего вещества, а  $\delta$  — полному давлению газа  $P_T$  в поглощающем слое, т. е.

$$A\Delta\nu \sim \sqrt{pP_T d}. \quad (7.32)$$

При измерении поглощения одной из изотопных разновидностей молекулы остальные изотопные компоненты смеси можно рассматривать как посторонний газ, т. е. при постоянных полном давлении газа, температуре и толщине поглощающего слоя  $A\Delta\nu \sim \sqrt{C}$ , где  $C$  — содержание изотопных молекул данного вида. Такая закономерность, например, наблюдается при анализе изотопного состава углерода ( $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ ) по инфракрасному спектру поглощения молекулы  $^{13}\text{CO}$  [14].

Зависимость  $A\Delta\nu \sim \sqrt{p}$  можно непосредственно наблюдать по регистрограмме спектра, приведенной на рис. 7.4, а, если сравнивать отношение высот линий  $P20$  и  $P10'$  в области  $2053 \text{ см}^{-1}$ , относящихся соответственно к молекулам  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  и  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ . Для окиси углерода  $\text{CO}$ , имеющей природный изотопный состав, это отношение высот линий равно двум. Эту величину, однако, необходимо удвоить, так как интегральные коэффициенты поглощения изотопных молекул  $S$  вследствие различия ядерных спинов изотопов  $^{13}\text{C}$  и  $^{12}\text{C}$  отличаются в два раза. Далее необходимо ввести поправку, учитывающую различие вращательных квантовых чисел для сравниваемых линий ( $J_{12}/J_{13} = 2,2$ ). Таким образом, результирующий коэффициент, на который следует умножить измеренное отношение интенсивностей линий, равен 4,4 и, следовательно, исправленное отношение интенсивностей равно 8,8, тогда как  $\sqrt{C_{12}/C_{13}} = 9,5$ . Остающееся небольшое расхождение между экспериментальным и расчетным значениями объясняется влиянием неучтенных более тонких квантовых эффектов.

Зависимость вида  $A\Delta\nu \sim \sqrt{C}$  показывает, что абсорбционные методы более предпочтительны по сравнению с эмиссионными при определении малых концентраций изотопов. Так, в спектре СО легко наблюдаются компоненты молекул  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ , присутствующих в пробах СО природного изотопного состава всего в количестве примерно 1%.

#### 7.4. Разрешение изотопических смещений

Причины рассмотренных выше отклонений от прямой пропорциональности между интенсивностью изотопических компонент в спектрах и содержанием изотопов можно классифицировать следующим образом:

- а) концентрационная зависимость эмиссионных и абсорбционных коэффициентов;
- б) взаимное перекрытие изотопных линий или полос;
- в) эмиссия фонового излучения.

Концентрационная зависимость эмиссионных и абсорбционных коэффициентов проявляется, как правило, при изменении условий возбуждения или поглощения. То же самое справедливо и для влияния фонового излучения. Напротив, взаимное наложение аналитических линий и фона можно устранить или по крайней мере снизить, применяя спектральный прибор с более высокой разрешающей силой, если изотопные линии могут быть разрешены в принципе, т. е. изотопическое смещение линий больше их ширины, обусловленной свойствами применяемого источника света или поглощающего слоя.

Подробное рассмотрение различных типов спектральных приборов и их разрешающей силы выходит за рамки настоящей книги. Ограничимся лишь кратким обсуждением основных конструктивных элементов призменных и дифракционных спектрографов и интерферометра Фабри — Перо, определяющих спектральное разрешение данных приборов, а также укажем численные интервалы разрешающей силы для разных типов приборов. По определению разрешающая сила спектрального прибора равна  $\lambda/\Delta\lambda$ , где  $\Delta\lambda$  — разность длин волн между двумя соседними спектральными линиями равной интенсивности, которые еще наблюдаются как отдельные компоненты. По критерию Рэлея линии равной интенсивности считаются разрешенными, если яркость спектра в минимуме между ними составляет не более 81% от яркости в максимумах линий. Для призменных приборов разрешающая сила лишь незначительно может превышать  $\lambda/\Delta\lambda = 5 \cdot 10^4$ , для дифракционных приборов  $\lambda/\Delta\lambda = (1 \div 1,5) \cdot 10^5$  и для интерферометра Фабри — Перо  $\lambda/\Delta\lambda = (5 \div 20) \cdot 10^5$ .

Следующей важной характеристикой спектрального прибора является его линейная дисперсия  $d\lambda/dl$ . Она показывает, насколько сильно спектр развернут пространственно в фокаль-

ной плоскости прибора. При этом  $\Delta l$  — расстояние между двумя спектральными линиями, различающимися по длинам волн на величину  $\Delta\lambda$ .

В случае призмных приборов с  $60^\circ$ -ной призмой, которая располагается так, что свет проходит через нее с минимальным отклонением,

$$d\lambda/dl = 2f/\sin \varepsilon \sqrt{4 - n^2}, \quad (7.33)$$

где  $f$  — фокусное расстояние объектива камеры;  $n$  — показатель преломления материала призмы;  $\varepsilon$  — угол, под которым фокальная плоскость расположена относительно оси объектива камеры. Так как

$$n = a + \frac{b}{\lambda} + \frac{c}{\lambda^2}, \quad (7.34)$$

где  $a$ ,  $b$  и  $c$  — константы, то из уравнений (7.33) и (7.34) вытекает приближенное соотношение пропорциональности

$$d\lambda/d\lambda \sim f/\lambda. \quad (7.35)$$

При этом необходимо учитывать, что увеличение фокусного расстояния объектива камеры одновременно вызывает снижение светосилы прибора, которая обратно пропорциональна  $f^2$ .

Теоретически возможное разрешение монохроматора с симметричным ходом лучей через призму при бесконечно малой ширине выходной щели

$$\lambda/d\lambda = Ddn/d\lambda, \quad (7.36)$$

где  $D$  — базисная толщина призмы. Для оценки практически достигаемого разрешения необходимо умножить теоретическую величину на коэффициент

$$\lambda \left/ \left( s \frac{d'}{f'} + \frac{\lambda^2}{2s \frac{d'}{f'} + \lambda} \right) \right., \quad (7.37)$$

где  $s$  — ширина щели;  $f'$  — фокусное расстояние объектива коллиматора;  $d'$  — ширина светового пучка, проходящего через диспергирующий элемент.

Для дифракционного прибора с плоской решеткой линейная дисперсия

$$d\lambda/d\lambda = \kappa f / (d_p \sin \varepsilon), \quad (7.38)$$

где  $\kappa$  — порядок дифракции;  $d_p$  — постоянная решетки, т. е. промежуток между двумя соседними штрихами. Отсюда следует, что линейная дисперсия прибора остается постоянной во всем регистрируемом интервале длин волн и возрастает с увеличением порядка дифракции. Увеличение дисперсии с порядковым числом приводит к перекрыванию спектров различных

порядков в соответствии с соотношением  $k\lambda = \text{const}$ . Поэтому, когда требуется исследовать участок спектра в высоком дифракционном порядке, следует принимать меры к тому, чтобы область длин волн исследуемого излучения, проходящего через входную щель спектрографа, была меньше величины  $\Delta\lambda \approx \lambda/k$ . Сужение спектральной области исследуемого излучения достигается путем предварительного разложения света вспомогательным устройством или с помощью различного рода отсекающих фильтров.

Теоретически возможное разрешение дифракционного спектрографа

$$\lambda/\Delta\lambda = m\kappa,$$

где  $m$  — число штрихов дифракционной решетки, освещаемых падающим излучением.

В случае интерферометра Фабри—Перо, который состоит из двух плоскопараллельных зеркальных пластин, имеющих коэффициент отражения  $r$  и отстоящих друг от друга на расстоянии  $t$ , линейная дисперсия при  $\sin \varepsilon = 1$ .

$$dl/d\lambda = -f/(\lambda \operatorname{tg} \varphi) \approx -f/(\lambda \varphi), \quad (7.39)$$

где  $\varphi$  — угол между параллельным пучком света, падающим на пластины, и оптической осью прибора.

Теоретическая разрешающая сила интерферометра Фабри—Перо определяется формулой

$$\lambda/\Delta\lambda = 5t/(1 - r). \quad (7.40)$$

Разрешающую силу интерферометра можно повысить, увеличивая расстояние между пластинами или коэффициент отражения зеркальных покрытий пластин. Однако с увеличением  $t$  уменьшается выделяемый спектральный интервал длин волн  $\Delta\lambda$ , свободный от наложения соседних порядков интерференции:

$$\Delta\lambda = \lambda^2/2t.$$

Поэтому более целесообразно увеличение коэффициента отражения пластин. Правда, при этом приходится мириться с уменьшением светосилы прибора.

Разрешающую силу интерферометра, определяемую формулой (7.40), следует рассматривать как идеальную величину. В действительности разрешающая сила прибора, особенно при высоких значениях коэффициента отражения, сильно зависит от параллельности пластин и качества их поверхности [41—43]. Чтобы обеспечить одновременно высокую разрешающую силу интерферометра и широкий спектральный интервал без наложения соседних порядков интерференции, применяют два последовательно установленных интерферометра [44—46] с различ-

ными промежутками  $t$ . При этом интерферометр с меньшим  $t$  определяет ширину свободного спектрального интервала и является, таким образом, прибором предварительной дисперсии, а второй интерферометр с большим  $t$  определяет разрешающую силу установки.

Подробное описание конструкций и способов работы спектральных приборов различных типов имеется в специальной литературе [3, 47—52], а также частично в следующей главе, где на различных примерах рассматриваются методы изотопного спектрального анализа некоторых элементов.

## 7.5. Измерение интенсивности света

При количественном изотопном спектральном анализе мерой содержания в пробе того или иного изотопа является отношение интенсивностей соответствующих линий или полос. Раньше такие измерения проводились в основном путем фотографической регистрации спектров с последующим измерением почернений этих линий или полос. В настоящее время спектры регистрируются чаще всего более точными и экспрессными фотоэлектрическими методами. Воспроизводимость фотографических измерений отношения интенсивностей зависит от неоднородностей фотослоя, условий проявления фотоэмульсий, колебаний интенсивности света и, как правило, погрешность измерений не бывает меньше  $\pm 2\%$ . Воспроизводимость же измерений интенсивности фотоэлектрическим методом может быть почти на порядок лучше воспроизводимости фотографических измерений.

### Фотографическое измерение интенсивности

Фотографическое измерение интенсивности света основано на измерении почернений линий или полос, зарегистрированных фотопластинкой при воздействии на нее света. Мерой почернения служит величина  $S = \lg i_0/i$ , где  $i_0$  и  $i$  — интенсивности света, прошедшего соответственно через незасвеченный и засвеченный, экспонированный, участки фотопластинки. Эти интенсивности измеряются фотоэлектрическим способом. Описание различных типов микрофотометров, применяемых для измерения почернений, имеется; например, в работах [3, 35, 50, 53, 54].

Во всех практических работах фотографическим методом необходимо учитывать, что свойства применяемого фотоматериала определяются его характеристической кривой почернений (рис. 7.6), т. е. характером зависимости почернения  $S$  от экспозиции  $E$ , представляющей собой произведение светового потока  $J$  на экспозицию  $t$ :  $E = Jt$ . Только в средней части характеристическая кривая линейна. Чтобы этот линейный участок

сделать по возможности широким, применяют преобразование почернений в области малых экспозиций, т. е. характеристическую кривую строят не в координатах  $S - \lg E$ , а в координатах  $P - \lg E$ , где  $P$  — в свою очередь является функцией  $S$ .

Вследствие эффекта Шварцильда почернения для одной и той же экспозиции  $E = It$  в общем случае могут быть различными, если они получены при различных  $I$  или  $t$ . Величина этих отступлений определяется формулой Шварцильда

$$J_1 t_1^p = J_2 t_2^p,$$

где  $p = 0,8 \div 0,9$ . Отсюда следует, что характеристические кривые, построенные путем вариации времени экспозиции при постоянной интенсивности света и, наоборот, путем вариации интенсивности света при одном и том же времени экспозиции, будут иметь различный вид.

Один из наиболее часто применяемых методов измерения отношения интенсивностей спектральных линий состоит в том, что определяют соотношение экспозиций для этих линий в области линейного участка характеристической кривой, приводящее к одинаковым почернениям. Для проведения таких измерений требуется предварительное построение характеристической кривой.

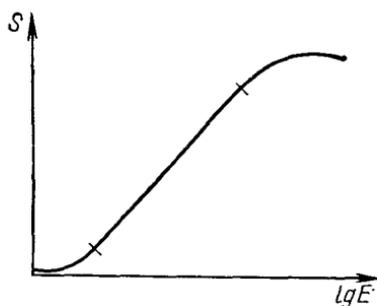


Рис. 7.6. Характеристическая кривая почернений фотослоя.

Характеристическую кривую можно построить двумя методами. В первом вариация экспозиции достигается изменением времени экспозиции при постоянной интенсивности источника света. В этом случае необходимо знать значение коэффициента Шварцильда. Значительно проще второй метод, заключающийся в том, что перед входной щелью спектрографа устанавливают серый ступенчатый фильтр, состоящий из 6—10 ступенек с известным пропусканием. Фотографируя спектр источника света через этот фильтр, получают шкалу почернений. Определение относительной интенсивности линий из соответствующих им почернений основано на том факте, что при равенстве почернений отношение интенсивностей обратно пропорционально коэффициентам пропускания ступенек фильтра.

При использовании метода ступенчатого фильтра необходимо принимать меры к тому, чтобы все ступеньки освещались светом одинаковой интенсивности. Наиболее равномерное освещение ступенек достигается применением системы конденсоров с промежуточным изображением источника света [3, 35, 50, 54, 55]. Имеются работы, в которых подробно описана процедура изотопного спектрального анализа, основанная на фотографической регистрации спектров. Так, Хох и Вайссер [56], а также Ян [57] определяли отношение интенсивностей изотопических компонент в спектрах путем вариации времени экспозиции. Для тех же целей Хюрцелер и Хостетлер [58] получили ступенчатое ослабление интенсивности источника света с помощью вращающегося секторного диска, а авторы работ [59—61] применяли ступенчатые фильтры. Общие вопросы фотографической фотометрии рассмотрены в работах [54, 55].

## Фотоэлектрическое измерение интенсивности

В то время как при фотографических измерениях интенсивности оценивается суммарное воздействие света  $\int Idt$  на фотослой, фотоэлектрические методы основаны на измерении именно интенсивности света, т. е. количества света (например, энергии или числа фотонов) в единицу времени. Преимущества фотоэлектрических методов измерения интенсивности заключаются в том, что, во-первых, интенсивность света определяется непосредственно, поскольку фототок приемника излучения приблизительно прямо пропорционален световому потоку, и, во-вторых, фотоэлектрические измерения вообще обладают большей точностью, особенно в области малых интенсивностей.

Действие всех фотоэлектрических приемников излучения основано на явлении фотоэффекта. Сюда относятся фотоэлементы, фотосопротивления, счетчики фотонов и вторичные фотоэлектронные умножители [10, 62]. Вторичные фотоэлектронные умножители получили наибольшее распространение для регистрации спектров в ультрафиолетовой и видимой областях. В инфракрасной области спектра обычно применяют термоэлементы или оптико-акустические приемники.

Принцип действия фотоумножителей состоит в том, что воздействие квантов света на фотокатод умножителя приводит к вырыванию с его поверхности электронов, которые ускоряются в вакууме электрическим полем, создаваемым между катодом и соседним к нему электродом (динодом). Поверхности динодов могут быть как металлическими, так и изготовленными из диэлектрических материалов. При столкновении электронов с поверхностью динода из последнего также вырываются вторичные электроны. В оптимальных условиях один первичный электрон может вырывать из динода до 10 вторичных электронов. Эти вторичные электроны в свою очередь также ускоряются электрическим полем между первым и вторым динодами и усиливают вторичный электронный эффект. Анодный ток фотоумножителя, проходя через высокоомное сопротивление нагрузки ( $\sim 10^6$ — $10^7$  ом), вызывает падение напряжения на этом сопротивлении, которое приблизительно пропорционально интенсивности света, падающего на катод умножителя. Падение напряжения, как правило, измеряется после предварительного усиления. В литературе описаны стабилизированные источники постоянного напряжения, предназначенные специально для питания вторичных фотоэлектронных умножителей [63—68]. С помощью фотоумножителей может быть также непосредственно усилен и малый по величине фотоэффект. Обычно достигаемый коэффициент усиления составляет  $10^5$ — $10^7$ .

Эффект вторичных электронов зависит от материала динодов и энергии первичных электронов. Наибольшим усилением ( $\sim$  в 10 раз) обладают  $\text{Ag—Cs}_2\text{O—Cs}$ -слои. Независимо от материала динодов усиление достигает максимума при энергии электронов  $\sim 500$  эв. Чувствительность фотоумножителей очень высока и составляет 1—10 а/лм, однако допустимая токовая нагрузка ограничена значением  $\sim 0,1$  ма. Поэтому непосредственно с помощью умножителей могут быть измерены световые потоки не более чем  $10^{-5}$ — $10^{-4}$  лм.

Внешний фотоэффект катода зависит от длины волны падающего света и имеет максимум в определенной спектральной области. Для большинства катодов из щелочных металлов максимум чувствительности расположен в

области 5000—6000 Å. Для кислородно-цезиевых слоев максимальная чувствительность наблюдается в области 8000—9000 Å, однако по абсолютной величине фотоэффект ниже, чем в случае щелочных металлов. Квантовый выход фотоэффекта, как правило, не превышает 25%.

Нижняя граница обнаружения, достигаемая с помощью фотоумножителя и фотоэлемента, ограничена их собственными шумами и по порядку величины совпадает с нижней границей обнаружения для фотосопротивлений. Однако из всех этих приемников излучения фотоумножители требуют наименьших затрат на дополнительное усиление сигналов. Кроме того, фотоумножители обладают превосходными частотными характеристиками. В этом отношении термоэлементы и оптико-акустические приемники значительно уступают.

Сравнительная оценка границ обнаружения, достигаемых фотографическим и фотоэлектрическим методами, имеется, например, в работе Лафолье [69]. В этой связи уместно остановиться на некоторых возможностях, позволяющих повысить точность методов изотопного спектрального анализа и тем самым снизить границу обнаружения.

Спектр Фурье электрического сигнала (например, ограниченного во времени постоянного напряжения или переменного напряжения постоянной частоты, амплитуда которого изменяется во времени), как правило, ограничен сравнительно узким интервалом частот. Это обстоятельство позволяет включать в регистрирующую аппаратуру соответствующие фильтры, полоса пропускания которых достаточна, чтобы пропустить полезный сигнал без значительных искажений, а сопутствующие этому сигналу шумы (например, шумы детекторов излучения, стохастические колебания интенсивности источника света), частотное распределение которых занимает более широкий интервал, эффективно задерживаются с помощью таких фильтров [63, 70].

Довольно часто в спектроскопии используются преимущества фазочувствительного детектирования сигналов, которое отличается крайне узкой полосой пропускания и в противоположность обычному квадратичному выпрямлению не приводит к какому-либо снижению сигнал/шум при малых величинах сигналов. Следует указать еще на возможность повышения точности измерений путем аналого-цифрового преобразования регистрируемых сигналов, когда по условиям эксперимента возможно многократное измерение сигнала от исследуемой пробы при идентичных условиях и увеличение отношения сигнал/шум в  $\sqrt{n}$  раз при  $n$  единичных измерениях с помощью накопителей спектров или интеграторов. Конечно, при этом предполагается, что для измерений применяются высококачественные измерительные приборы с низким уровнем собственных шумов.

## Измерение отношений интенсивностей и регистрация спектров

Методы изотопного спектрального анализа основаны почти исключительно на определении отношения интенсивностей линий или полос, принадлежащих различным изотопным разновидностям исследуемого вещества. При этом необходима одновременность измерения интенсивностей, чтобы исключить влияние колебаний яркости источника света во времени на точность определения отношения интенсивностей.

Во всех рассматриваемых случаях подразумевается, что в фокальной плоскости спектрографа получены изображения входной щели прибора, соответствующие различным длинам волн. Чтобы измерить интенсивности этих приблизительно монохроматических излучений, необходимо установить в фокальной плоскости вторую щель, через которую можно выделить из спектра ту или иную линию. Для фотоэлектрических измерений применяются приборы с одной выходной щелью (монохроматоры) и с несколькими щелями (полихроматоры). В фотографических методах регистрации спектров изображения входной щели фиксируются на фотопластинку, а роль выходной щели играет измерительная щель микрофотометра, с помощью которого изучается распределение почернений на фотопластинке.

Относительную интенсивность линий можно определять несколькими методами. Они основываются на одновременной оценке интенсивностей нескольких линий, отношение между которыми требуется определить, или на регистрации распределения интенсивностей в интересующей нас спектральной области в течение конечного времени с последующим расчетом спектрограммы. Имеются также методы, которые не могут быть строго отнесены к первой или второй группе. Так, фотографические методы [55, 71] невозможно отнести к какой-либо из этих групп, поскольку, хотя интенсивности линий на фотопластинке в единицах почернений и регистрируются одновременно, для оценки отношения интенсивностей требуется последовательно измерить почернения линий на микрофотометре. При этом вследствие одновременного интегрирования интенсивностей линий с помощью фотопластинки результат измерения нечувствителен к колебаниям яркости источника света во времени. Кроме того, интегральные особенности этого метода позволяют измерять довольно низкие интенсивности. Тем не менее точность фотографических измерений в целом несколько ниже точности фотоэлектрических методов.

Результаты фотографической фотометрии обычно отягощены погрешностями, обусловленными зернистостью светочувствительного слоя и другими свойствами фотопластинок. В случае же фотоэлектрических методов измерения различных интенсивностей (как интегральных, так и с разверткой во време-

ни) требуется очень точное выделение отдельных линий из спектра и точное измерение фона [72].

К первой группе относятся фотоэлектрические методы одновременного измерения различных интенсивностей нескольких линий с помощью квантометров [72]. В приборах этого типа за выходными щелями полихроматора установлены фотоумножители, анодный ток которых интегрируется за время экспозиции с помощью зарядных конденсаторов. По окончании экспозиции измеряется напряжение на этих конденсаторах и затем с помощью специальных средств определяется отношение напряжений для сравниваемых аналитических линий. Приборы этого типа обычно стоят довольно дорого; они применяются, когда расстояния между соседними аналитическими линиями в фокальной плоскости настолько велики, что за выходными щелями, выделяющими эти линии, может быть размещено несколько фотоумножителей (по числу щелей).

В случае изотопного анализа расстояние между аналитическими линиями большей частью настолько мало, что интенсивности отдельных изотопических компонент не могут быть измерены разными фотоумножителями. Вместо этого близкое соседство аналитических линий дает другую возможность для измерения их относительной интенсивности, состоящую в том, что узкую спектральную область, в которой расположены изотопические компоненты, быстро просматривают путем развертки этого участка спектра относительно выходной щели спектрального прибора. При передвижении спектра относительно выходной щели свет, проходящий через нее, воздействует на один и тот же фотоумножитель. В этом случае при соответствующем включении и применении многоканальных схем можно также непосредственно получать отношение интенсивностей максимумов аналитических линий. При этом влияние медленных колебаний яркости источника света на результаты измерений исключается почти полностью.

Наиболее широко применяемые в настоящее время методы регистрации спектров в изотопном анализе относятся ко второй группе, где изображение входной щели в фокальной плоскости спектрального прибора передвигается относительно выходной щели и таким образом фотоэлектрически регистрируется определенный участок спектра [3, 35, 50, 62]. Одной из важнейших предпосылок для измерения отношения интенсивностей таким методом является постоянство во времени яркости источника света. Стохастические колебания интенсивности свечения источника во времени можно учесть путем многократного повторения процесса регистрации спектра и определения отношения интенсивностей как среднего результата из этих измерений. Влияние же монотонного изменения полной интенсивности источника света устраняется полностью благодаря тому, что все измеряемые единичные интенсивности относят (проще

всего — графически) к одному и тому же моменту времени. Для этого проводят несколько единичных записей исследуемого спектрального интервала.

Измерение спектров в определенном интервале на практике осуществляется либо передвижением выходной щели в фокальной плоскости спектрального прибора (см., например, [73]), либо вращением диспергирующего элемента прибора (призмы или решетки) при неподвижной выходной щели (см., например, [20]). В случае интерферометра Фабри—Перо для тех же целей перемещают в радиальном направлении систему интерференционных колец в плоскости их изображения путем термо-механического [74], магнитострикционного [75, 76] или пьезоэлектрического [77—79] изменения расстояния между пластинами интерферометра либо путем изменения давления газа и соответственно изменения показателя преломления среды между пластинами интерферометра [42, 43, 80—88]. При этом интерференционные кольца последовательно проходят через центр системы колец, соответствующий нулевому порядку интерференции. Так как этот процесс связан с изменением во времени яркости в центре колец, адекватным радиальному распределению интенсивности в кольцевой системе интерференции, а следовательно, и распределению интенсивности внутри изучаемой спектральной линии, то, регистрируя эти изменения яркости, производим запись исследуемого участка спектра.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фриш С. Э. Оптические спектры атомов. М.—Л., Физматгиз, 1963.
2. Steudel A. Z. Phys. 1952, B. 133, S. 438.
3. Зайдель А. Н., Калитеевский Н. И., Липис Л. В., Чайка М. П. Эмиссионный спектральный анализ атомных материалов. Л.—М., Физматгиз, 1960.
4. Hughes D., Eckart C. Phys. Rev., 1930, v. 36, p. 694.
5. Стриганов А. Р., Донцов Ю. П. «Усп. физ. наук», 1955, т. 55, с. 315.
6. Brix P., Kopfermann H. Festschr. Gött. Akad., Math.—phys. Kl., 1951, S. 17.
7. Kopfermann H. Naturwiss., 1931, B. 19, S. 400.
8. Schüler H., Keyston J. E. Naturwiss., 1931, B. 19, S. 320.
9. Pauli W., Peierls R. Phys. Z., 1931, B. 32, S. 670.
10. Копферман Г. Ядерные моменты. Пер. с нем. М., Изд-во иностр. лит., 1960.
11. Mack J. E., Arroe H. Ann. Rev. Nucl. Sci., 1956, v. 6, p. 117.
12. Breit G. Rev. mod. Phys., 1958, v. 30, p. 507.
13. Brix P., Kopfermann H. In: Zahlenwerte und Funktionen, Bd. I, Teil 5, 6. Aufl. Springer—Verlag, Berlin—Göttingen—Heidelberg, 1952, S. 1.
14. Müller G. Diplomarbeit, Jena, 1959.
15. Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. Пер. с англ. М., Изд-во иностр. лит., 1949.
16. Герцберг Г. Спектры и строение двухатомных молекул. Пер. с англ. М., Изд-во иностр. лит., 1949.
17. Rosen B. Longueurs d'onde caracteristiques des bandes d'emission et d'absorption des molécules diatomiques (Atlas), Paris, 1952.
18. Пирс Р., Гейдон А. Отождествление молекулярных спектров. Пер. с англ. М., Изд-во иностр. лит., 1949.

19. Rosen B. In: Handbuch der Physik, 1964, B. 27, S. 221.
20. Meier G., Müller G. Isotopenpraxis, 1965, B. 1, S. 56.
21. Пеннер С. С. Количественная молекулярная спектроскопия и излучательная способность газов. Пер. с англ. М., Изд-во иностр. лит., 1963.
22. Бейтс Д. Р. Атомные и молекулярные процессы. Пер. с англ. М., «Мир», 1964.
23. Biondi M. A. Appl. Spectr., 1957, v. 11, p. 119.
24. Моторненко А. П. «Оптика и спектроскопия», 1965, т. 18, с. 1074.
25. Doremus R. W. J. Phys. Chem., 1964, v. 68, p. 2212.
26. Wood R. W., Wise H. J. Chem. Phys., 1958, v. 29, p. 1416.
27. Rogers W. R., Biondi M. Phys. Rev., 1964, v. 134, p. 1215.
28. Goodyler C. C., Engel A. Proc. Phys. Soc., 1962, v. 79, p. 732.
29. Джерпетов Х. А., Патеюк Г. М. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1955, т. 28, с. 343.
30. Taylor L. S. Phys. Fluids, 1963, v. 6, No. 4.
31. Haucke G. Dissertation, Jena, 1965.
32. Tiller H. J. Diplomarbeit, Jena, 1965.
33. Жиглинский А. Г., Кочемировский А. С. «Вестн. ЛГУ. Сер. физ. хим.», 1963, № 4, с. 47.
34. Стриганов А. Р. «Усп. физ. наук», 1956, т. 58, с. 365.
35. Зайдель А. Н. Основы спектрального анализа. М., «Наука», 1965.
36. Ladenburg R., Reiche F. Ann. Phys., 1913, B. 42, S. 181.
37. Schnaidt H. Gerl. Beitr. Geophys., 1939, v. 54, p. 203.
38. Elsasser W. M. Harvard Met. Studies, Milton. Mass., 1942, No. 6.
39. Penner S. S. J. Chem. Phys., 1951, v. 19, p. 272.
40. Penner S. S., Weber D. J. Chem. Phys., 1951, v. 19, p. 1351.
41. Ананьев А. «Оптика и спектроскопия», 1966, т. 20, с. 168.
42. Saiko J. Ceskosl. Casopis Fiz., 1964, v. A14, p. 105.
43. Koppelmann G., Krebs K. Optik., 1961, B. 18, S. 538.
44. Bradley L., Kuhn H. Nature, 1948, v. 162, p. 412.
45. Kuhn H. Rep. Progr. Phys., 1951, v. 14, p. 64.
46. Blaise J., Chantrel H. J. phys. radium, 1957, v. 18, p. 193.
47. Candler C. Modern Interferometers. Hilger and Watts Ltd., London, 1951.
48. Толанский С. Спектроскопия высокой разрешающей силы. Пер. с англ. М., Изд-во иностр. лит., 1955.
49. Гаррисон Дж., Лорд П., Луфбуров Дж. Практическая спектроскопия. Пер. с англ. М., Изд-во иностр. лит., 1950.
50. Нагибина И. М., Прокофьев В. К. Спектральные приборы и техника спектроскопии. М., Машгиз, 1963.
51. Королев Ф. А. Спектроскопия высокой разрешающей силы. М., Гостехиздат, 1953.
52. Vanwell C. N. Fundamentals of Molecular Spectroscopy, McGraw Hill, London, 1966.
53. Бочкова О. П., Шрейдер Е. Я. Спектральный анализ газовых смесей. М., Физматгиз, 1963.
54. Seith W., Ruthart K. Chemische Spektralanalyse. Springer — Verlag, Berlin — Göttingen — Heidelberg, 1958.
55. Scheller H. Einführung in die angewandte spektrochemische Analyse unter besonderer Berücksichtigung der quantitativen leitprobenfreien Spektrenauswertung. Verl. Technik. Berlin, 1958.
56. Hoch M., Weisser H. Helv. Chim. Acta, 1950, v. 33, p. 2128.
57. Zahn H. In: Optik aller Wellenlangen. Berlin, 1959, S. 58.
58. Hürzeler H., Hostetler H. Helv. Chim. Acta, 1955, v. 38, p. 1825.
59. Горбунов А. И., Загорец П. А. «Ж. физ. хим.», 1955, т. 29, с. 1422.
60. Faust H. Z. anal. Chem., 1960, B. 175, S. 9.
61. Sommer K., Kick H. Z. anal. Chem., 1966, B. 220, S. 21.
62. Зайдель А. Н., Петров А. А., Устинов Б. В. «Заводская лаборатория», 1961, т. 27, с. 904.
63. Cannon C. G. Electronics for Spectroscopists. Hilger and Watts. London, 1960.

64. Covington A. K., Molneux L., Tait M. T. *Spectrochim. Acta*, 1956, v. 21, p. 351.
65. Lankien G. In: *Handbuch der Physik*, B. 38/1, S. 201.
66. Мушелишвили Г. Н., Миниртумов В. Р. «Приборы и техника эксперимента», 1963, № 6, с. 116.
67. Frevert L. *Nucl. Instrum. Meth.*, 1965, v. 34, p. 69.
68. Varma A. *Nucl. Instrum. Meth.*, 1965, v. 34, p. 247.
69. Laffoli H. *Proc. VIII Colloqu. Spectrosc. Intern.*, 1959, p. 76.
70. Pardies J. *J. phys. radium*, 1960, v. 21, p. 90.
71. Tiggelen A., Wijnen J. *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1947, v. 56, p. 312.
72. Leys J. A. *Analyt. Chem.*, 1966, v. 38, p. 1099.
73. Meier G. *Kernenergie*, 1960, B. 3, S. 903.
74. Roig J. *J. phys. radium*, 1958, v. 19, p. 284.
75. Weissman E., Pascalau M., Tintea H., Ungureanu C. *Stud. Cerc. Fiz.*, 1961, v. 4, p. 12.
76. Dureyrat R. *J. phys. radium*, 1958, v. 19, p. 290.
77. Hesse G., Dietel W. *Exper. Techn. Phys.*, 1966, B. 19, S. 174.
78. Hesse G. *Feingerätetechn.*, 1965, B. 14, S. 535.
79. Gobert J. *J. phys. radium*, 1958, v. 19, p. 278.
80. Kuhn H. G. *Acta Phys. Polon.*, 1964, v. 26, p. 315.
81. Bayer-Helms F. *Z. angew. Phys.*, 1963, B. 15, SS. 416, 532; *P. T. V.—Mitt.*, 1964, Nr. 3, S. 201; 1964, Nr. 4, S. 312.
82. Акимов А. И., Кромский Г. И., Скоков И. В. «Приборы и техника эксперимента», 1964, № 5, с. 172.
83. Каштан М. С., Хлопина Т. Н. «Приборы и техника эксперимента», 1964, № 2, с. 148.
84. Krause H., Krebs K. *Optik*, 1963, B. 20, S. 9.
85. Helton W. A. *Amer. J. Phys.*, 1962, v. 30, p. 724.
86. Jacquinet P., Dufour Ch. *J. rech. centr. nat. res. sci.*, 1948, No. 6.
87. Chabbal R. *J. rech. centr. nat. res. sci.*, 1953, No. 24.
88. Brochard J., Chabbal R., Chantrel H., Jacquinet P. *J. phys. radium*, 1952, v. 13, p. 433.

## ГЛАВА 8. СПЕКТРОСКОПИЯ.

### ПРАКТИЧЕСКИЕ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА

#### 8.1. Атомный эмиссионный спектральный анализ газообразных веществ

Водород, кислород, инертные газы и ртуть относятся к элементам, которые в элементарной форме или в виде простых соединений газообразны при нормальных условиях или обладают давлением пара, достаточным для возбуждения их спектров. Спектры этих элементов возбуждаются почти исключительно с помощью ВЧ-генераторов, имеющих рабочую частоту в диапазоне 30—100 Мгц и выходную мощность порядка 50—500 вт. Такие генераторы выпускаются либо специально для спектроскопических целей, либо могут быть использованы типовые приборы для УВЧ-терапии. В литературе описаны также и другие разновидности схем ВЧ-генераторов (см., например, [1—4]).

Основное преимущество ВЧ-возбуждения спектров заключается в том, что электроды генератора располагаются вне разрядной трубки, изготовляемой из стекла или лучше из кварца [2], благодаря чему анализируемый газ не вступает в контакт с металлическими электродами.

На рис. 8.1 показана конструкция такой разрядной трубки, в которой предусмотрено охлаждение стенок проточной водой [5, 6].

Атомные спектры водорода и кислорода могут возбуждаться как непосредственно при напуске этих газов в элементарной форме внутрь разрядной трубки, так и в форме паров воды. В последнем случае наряду с атомным наблюдается и электронно-колебательный спектр радикала ОН. Инертные газы и пары ртути также возбуждаются непосредственно в ВЧ-разряде.

Влияние внешних параметров на ВЧ-разряд уже обсуждалось в предыдущей главе.

ВЧ-возбуждение спектров можно проводить как в статических условиях, так и при пропускании газов или паров через разрядную трубку. В последнем случае отсутствуют заметные эффекты памяти и влияние стенок трубки на результаты анализа. Эти эффекты наблюдаются в разрядных трубках при анализе любых газов, однако в наибольшей степени они сказываются при изотопном анализе водорода и кислорода, по-

сколько могут вызывать существенные погрешности. Тем не менее применение протока анализируемой пробы через трубку содержит в себе другой источник погрешностей анализа, осо-

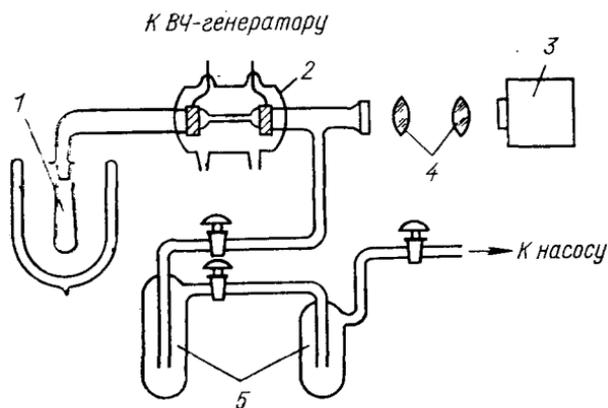


Рис. 8.1. Аппаратура для спектро-аналитического определения относительного содержания дейтерия в парах воды при ВЧ-возбуждении спектров в трубке с внешними электродами:

1 — проба; 2 — термостатирующая рубашка; 3 — спектрограф; 4 — конденсоры; 5 — охлаждаемые ловушки.

бенно важный для легких элементов, — опасность фракционирования изотопов (например, вследствие изотопных эффектов при эффузии или испарении пробы) [7].

## Водород

В качестве аналитических линий при изотопном анализе водорода методом атомной спектроскопии используют главным образом  $\alpha$ - и  $\beta$ -линии серии Бальмера. При этом  $H_{\alpha}$ -линия по сравнению с  $H_{\beta}$ -линией имеет несколько большее изотопическое смещение, большую интенсивность и до некоторой степени меньшее штарковское уширение. Напротив,  $H_{\beta}$ -линия находится в области максимальной спектральной чувствительности большинства фотоэлектрических приемников излучения. Выбор между этими линиями, конечно, определяется имеющимся в распоряжении типом спектрального прибора. В случае фотографической регистрации спектров более предпочтителен анализ по  $H_{\alpha}$ -линии, а при фотоэлектрической регистрации для этой цели больше подходит  $H_{\beta}$ -линия. Однако точность получаемых результатов при правильном выборе условий анализа мало зависит от типа линии. Заметим, что изотопические смещения в линиях, принадлежащих сериям Пфунда и Пиккеринга, еще больше, чем в линиях серии Бальмера. Однако эти серии расположены в инфракрасной области спектра, где разрешающая сила большинства спектральных приборов и чувствительность основных типов приемников излучения значительно ниже, чем в видимой области.

Развитие метода изотопного спектрального анализа водорода началось с отдельных полуколичественных работ [8, 9] и методик [10—13], основанных на возбуждении спектра водорода в кварцевых трубках с внешними электродами в ВЧ-разряде. В качестве аналитических применялись линии  $H_{\alpha}$  и  $H_{\beta}$ . В области средних содержаний дейтерия (15—85 ат. %) воспроизводимостью получаемых результатов характеризовалась погрешностью 1,5 ат. % при использовании дифракционных спектрографов и фотографической регистрации спектров. Имеются также работы по определению содержания трития в пробах, в которых спектры регистрировались тоже фотографическим методом [14—16].

Свойство стенок разрядной трубки адсорбировать воду и затем крайне медленно выделять ее вызывает значительные трудности при изотопном анализе водорода. Если спектры возбуждаются в замкнутой системе (отпаянная разрядная трубка), то в процессе возбуждения наблюдается постепенное уменьшение отношения интенсивностей линий  $D/H$ , обусловленное эффектом памяти. Позднее эта трудность была преодолена переходом к возбуждению спектров в протоке анализируемого газа через разрядную трубку.

Существенное расширение интервала определяемых концентраций в сторону больших значений, а также повышение воспроизводимости результатов анализа было достигнуто в работах Бройды с сотрудниками [7, 17, 18]. Именно эти авторы впервые заменили фотографическую регистрацию спектров на фотоэлектрическую и применили принудительный поток анализируемой пробы через зону ВЧ-разряда.

Позднее подробные методологические исследования были проведены группой советских ученых [14—16, 19—23]. Авторы этих работ не ограничились исследованием вопросов определения изотопного состава только элементарного водорода, а показали, что атомный спектр водорода наблюдается и при введении в разряд различных водородных соединений (подробнее см. ниже).

Г. В. Вейнберг, А. Н. Зайдель и А. А. Петров [19, 24] особенно подробно исследовали влияние условий опыта при возбуждении элементарного водорода. Применявшаяся ими вакуумная система для создания протока газа через разрядную трубку представляет собой разновидность аппаратуры, разработанной Бройдой с сотрудниками. В качестве спектрального прибора применялся советский дифракционный монохроматор автоколлимационного типа ДС-1 (фокусное расстояние 2 м, 600 штрих/мм, общее число штрихов 50 000). При определении изотопного состава по  $H_{\alpha}$ -линии спектры регистрировали во втором и третьем порядках решетки, а в случае анализа по  $H_{\beta}$ -линии — в четвертом порядке. Спектр сканировался равномерным перемещением выходной щели в фокальной плоскости монохроматора. Приемником излучения служил фотоумножитель с сурьмяно-цезиевым катодом. Было найдено, что максимальная интенсивность атомного спектра водорода достигается при давлении газа в трубке 6—7 мм рт. ст. При изменении давления в интервале 2—9 мм рт. ст. интенсивность линий уменьшается до 80%

ее максимального значения. Кроме того, было обнаружено, что отношение интенсивностей  $I(H_{\alpha})/I(D_{\alpha})$  при давлении газа выше 8—10 мм. рт. ст. не зависит от давления, когда газ в трубку из балластного баллона напускается через наиболее широкий капилляр, а откачивается из трубки через самый узкий капилляр. Эти условия выбирались наиболее тщательно для определения изотопного состава в области средних содержаний изотопов (15—85 ат.%), так как именно в этом интервале изотопные эффекты, обусловленные различной скоростью диффузии изотопных молекул через капилляры, достигают наибольшей величины.

Для тренировки разрядной трубки парами анализируемой пробы требуется 10—15 мин, если объемная скорость газа через трубку составляет  $\sim 1 \text{ см}^3/\text{мин}$  при рабочем давлении. Оказалось, что в области содержаний дейтерия 15—85 ат.% не требуется предварительной градуировки измерений, а относительное содержание изотопов  $C(H_2)/C(D_2)$  может быть рассчитано прямо из отношения интенсивностей изотопических компонент аналитической линии. Кроме того, безразлично, по какой линии проводится анализ ( $H_{\alpha}$  или  $H_{\beta}$ ). Среднее квадратическое отклонение единичного измерения составляет  $\pm 0,10$ — $0,20$  ат.% D в интервале концентраций 1,5—6 и 84—99 ат.% D и  $\pm 0,4$  ат.% D при содержании дейтерия  $\sim 50$  ат.%.

Для расширения интервала определяемых концентраций в сторону экстремальных содержаний одного из изотопов (0—1 и 99—100 ат.% D) применяют ряд приемов. Один из них состоит в том, что во время регистрации интенсивной изотопической компоненты (соответствующей изотопу с большим содержанием в пробе) ее ослабляют в определенное число раз, помещая на пути светового пучка серый фильтр с известным пропусканием. Когда применяется дифракционный прибор, можно определять относительную интенсивность слабой компоненты не по отношению ее к основной компоненте изотопа с большим содержанием, а измерять ее относительно роуландовского «духа» решетки [7]. Интенсивность «духа» в определенное число раз меньше интенсивности основной линии (например, в случае  $H_{\beta}$ -линии примерно в 500 раз [7]). Благодаря этому даже при определении очень малых содержаний дейтерия интенсивности сравниваемых компонент имеют почти один и тот же порядок величин.

Как видно из регистрограммы на рис. 8.2 [7], «дух»  $H_{\beta}$ -линии отстоит от линии протя на 2 Å. Линия  $D_{\beta}$  расположена между основной линией водорода и ее «духом». Используя такой прием измерения интенсивностей изотопических компонент, Бройда с сотрудниками [7] сумели снизить стандартное отклонение до  $\pm 1$ — $2\%$  в интервале содержаний дейтерия 0,1—0,01 ат.%. В области содержаний дейтерия 1—99 ат.% стандартное отклонение по оценкам тех же авторов равно  $\pm 0,1\%$ . На рис. 8.3 приведена градуировочная кривая для определения концентрации дейтерия в интервале 0—1 ат.%.

Еще один метод измерения малых содержаний дейтерия, предложенный В. А. Боргестом и А. Н. Зайделем [24, 25], состоит в том, что между источником света и входной щелью дифракционного монохроматора ДС-1 в параллельный пучок света помещают интерференционно-поляризационный фильтр,

ослабляющий интенсивную  $H_{\alpha}$ -линию относительно  $D_{\alpha}$ -линии. При термостатировании фильтра с погрешностью  $\pm 0,005^{\circ}C$  среднее квадратическое отклонение в области природных концентраций дейтерия составило  $\pm 0,0017$  ат. %, что соответствует относительной погрешности определения  $\pm 10\%$ .

Для разрешения изотопической структуры  $H_{\alpha}$ - и  $H_{\beta}$ -линий кроме дифракционных приборов применяются также призмные спектрографы [15, 16, 22] и интерферометр Фабри—Перо [26—28]. В работе [29] сообщается об обнаружении природных концентраций дейтерия с помощью двойного интерферометра Фабри—Перо.

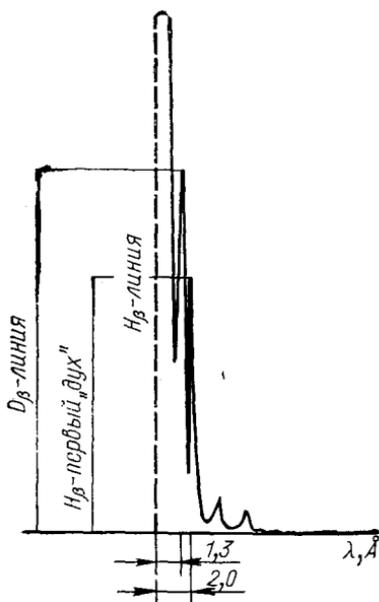


Рис. 8.2. Изотопическая структура  $H_{\beta}$ -линии вместе с первым роуландовским «духом» дифракционной решетки.

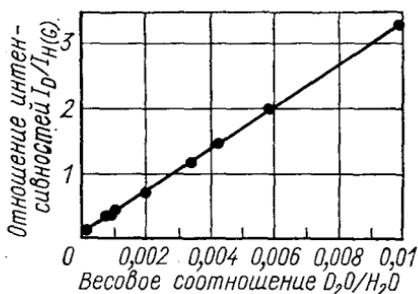


Рис. 8.3. Градуировочная кривая для определения относительного содержания  $D_2O$  в воде в интервале концентраций 0—1 ат. % D.

В заключение остановимся еще на возможности возбуждения атомного спектра водорода непосредственно в парах различных водородсодержащих соединений. Такая возможность крайне важна для практических применений метода, поскольку при употреблении дейтерия в тех или иных целях только в редких случаях он используется в элементарной форме  $D_2$ . Если же используется вода, то восстановление ее до водорода требует очень тщательно отработанной методики и крайне чистых химических реагентов, чтобы можно было гарантировать отсутствие паразитного изотопного разбавления в ходе этих операций. Кроме того, при этом необходимо обеспечить полноту протекания реакции превращения воды в водород. Подробно эти вопросы рассмотрены в работах [30, 31].

Особенности возбуждения атомного спектра водорода в парах воды и встречающиеся при этом трудности исследовались в работах [5—7, 17, 22, 32—34]. Проводились также опыты по

определению относительного содержания дейтерия в некоторых других соединениях, таких, как  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , путем их прямого возбуждения в ВЧ-разряде [11—13, 35]. Достигнутая точность определения содержания дейтерия в интервале концентраций 15—85 ат. % D характеризуется относительной погрешностью 1—3,5%.

В литературе описаны также исследования возможностей возбуждения атомного спектра водорода в парах органических соединений [36]. Оказалось, что при этом целесообразно предварительно смешивать пары пробы с кислородом, что существенно увеличивает интенсивность атомного спектра водорода и снижает интенсивность фона, обусловленного главным образом молекулярными спектрами. Результаты исследований показали также, что наблюдается лишь незначительное отклонение отношения интенсивностей линий от содержания изотопов в пробе вследствие изменения условий возбуждения спектров (давления, скорости потока паров через разрядную трубку и т. д.). Стабильность аналитических сигналов во времени в случае добавки к пробе кислорода выше, чем без добавки. Разброс результатов измерений по порядку величины совпадает с разбросом при изотопном анализе водорода путем возбуждения спектров в парах чистой воды.

Наиболее важное преимущество добавления кислорода к пробе состоит в том, что достигаются аналогичные условия воз-

Таблица 8.1

Результаты изотопного анализа водорода в органических соединениях путем непосредственного ВЧ-возбуждения их паров в смеси с кислородом и паров воды после предварительного сжигания проб [36]

Соединение	Молекулярное отношение пробы к кислороду	Относительная интенсивность сигнала	Содержание дейтерия, ат. %	
			прямое возбуждение	после сжигания
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OD}$	1:3	0,96	$15,4 \pm 0,1$	15,5
	1:4	1,0	$15,9 \pm 0,2$	15,5
	1:5	0,83	$15,6 \pm 0,1$	15,5
	1:7,5	0,78	$15,5 \pm 0,1$	15,5
	1:15	0,46	$15,3 \pm 0,1$	15,5
$\text{CH}_3\text{ND}_2$	1:0	0,43	$22,0 \pm 0,5$	21,9
	1:1	1,00	$21,8 \pm 0,1$	21,9
	1:2	1,18	$22,1 \pm 0,1$	21,9
	1:3	0,98	$21,9 \pm 0,1$	21,9
	1:5	0,74	$22,3 \pm 0,2$	21,9
$\text{CH}_4$	1:3	—	21,0	20,7
	1:3	—	32,0	31,9
	1:3	—	44,6	44,3
	1:3	—	66,4	66,7
	1:3	—	89,8	89,8

буждения спектров при анализе различных органических соединений, так как всегда основными продуктами их окисления под действием ВЧ-разряда являются  $\text{CO}_2$  и пары воды. Кроме того, добавка кислорода делает возможным анализ таких веществ, которые нельзя проанализировать непосредственно вследствие недостаточного для поддержания разряда давления пара. Результаты анализа почти не зависят от молекулярного отношения проба/кислород в смеси (табл. 8.1). Эти результаты, а также исследование условий возбуждения атомного спектра водорода в парах других соединений (например,  $\text{CH}_3\text{OH}$  и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ ) указывают, что в целях исключения различных химических реакций перевода анализируемых проб в удобную для анализа форму представляется целесообразным распространение методики непосредственного ВЧ-возбуждения паров пробы и на другие соединения, обогащенные дейтерием.

В этой связи необходимо указать также на работы [37, 38], в которых исследовались условия разложения различных неорганических веществ в ВЧ-разряде для получения из них окиси углерода  $\text{CO}$ . Этот прием позволял определять масс-спектрометрическим методом состав кислорода ( $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ ) в органических соединениях различного вида по масс-спектру молекулы  $\text{CO}$ .

### Инертные газы

Применению метода спектроскопии к изотопному анализу инертных газов до сих пор уделялось сравнительно мало вни-

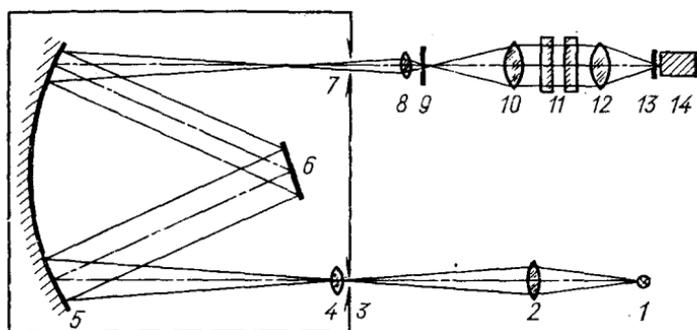


Рис. 8.4. Схема интерферометра Фабри — Перо, скрещенного с дифракционным монохроматором.

мания. Имеющиеся в литературе работы касаются в основном определения изотопного состава гелия. Артауд, Блез и Герштенкорн [39] применяли для этой цели фотоэлектрический спектрометр, собранный на основе монохроматора с плоской дифракционной решеткой и интерферометра Фабри — Перо. На рис. 8.4 приведена оптическая схема применявшейся спектроаналитической установки.

Источником света служит разрядная трубка с полым катодом 1, охлаждаемая жидким азотом. Свет линзой 2 фокусируется в плоскости входной щели 3 монохроматора 3—7. Вогнутое зеркало 5, выполняющее одновременно функции объектива коллиматора и объектива камеры, направляет параллельный пучок света на отражательную решетку 6 и формирует изображение входной щели в плоскости выходной щели 7. Линзы 8, 10 и диафрагма 9 формируют параллельный пучок света, падающий на интерферометр Фабри—Перо 11, а линза 12 проектирует изображение интерференционных колец в плоскости диафрагмы 13, установленной перед фотоумножителем 14. Спектр сканируется изменением давления воздуха между пластинами интерферометра.

В качестве аналитической используется линия HeI 6678,2 Å, имеющая изотопическое смещение  $1,121 \text{ см}^{-1}$  ( $\sim 0,49 \text{ Å}$ ). Вследствие влияния эффекта Доплера отношение полуширин изотопических компонент линии  $\Delta\nu_3/\Delta\nu_4 = \sqrt{4/3}$ . Поэтому когда на опыте измеряются не интегральные интенсивности компонент  $\int I_\nu d\nu$ , а лишь интенсивности компонент в их максимумах  $h_3$  и  $h_4$ , то при расчете содержания изотопов необходимо учитывать различную доплеровскую ширину компонент в соответствии с формулой

$$C_3/C_4 = (h_3/h_4) \sqrt{4/3}.$$

Оценка погрешности результатов анализа в работе [39] не проводится.

Поскольку изотопическое смещение в линии HeI 6678,2 Å достаточно велико, для возбуждения спектров можно использовать ВЧ-разряд, а спектральная ширина щели спектрографа может быть настолько широкой, что различие доплеровских ширин изотопических компонент линии будет нивелировано аппаратной функцией спектрального прибора [40]. Некоторые данные по достигнутой точности определения изотопного состава гелия спектральным методом сообщаются в работе Шантреля [41]. Относительная погрешность получаемых результатов составляет  $\pm 2\%$ .

Спектроскопическое обнаружение изотопа  $^3\text{He}$  в гелии природного изотопного состава представляет собой довольно трудную задачу вследствие крайне малого относительного содержания этого изотопа в природе ( $\sim 0,002 \text{ ат. \%}$ ). Тем не менее Кун с сотрудниками [42, 43] смогли зарегистрировать такую слабую изотопическую компоненту линии путем последовательной установки друг за другом двух интерферометров Фабри—Перо одинаковой толщины.

В работе [44] сообщается о спектроскопическом обнаружении изотопа  $^{36}\text{Ar}$  при фотографической регистрации спектров. Для исследования применялись образцы аргона, обогащенные легким изотопом методом термодиффузии. Изотопическую структуру линии ArI 8264-Å ( $\Delta\lambda_{36-40} = 0,0215 \text{ Å}$  [45]) разрешали с помощью интерферометра Фабри—Перо, скрещенного с двухпризменным спектрографом. Толщина промежуточного кольца

40 мм. Спектры возбуждали в разрядной трубке с полым катодом из железа при давлении газа 1 мм рт. ст. и силе тока через трубку 15 ма. Точность определений изотопного состава образцов в этой работе не указана.

## Кислород

Единственной работой, посвященной систематическому изучению возможностей изотопного анализа кислорода по его атомному спектру, является работа [46]. В качестве аналитической линии был выбран триплет в спектре OI (переход

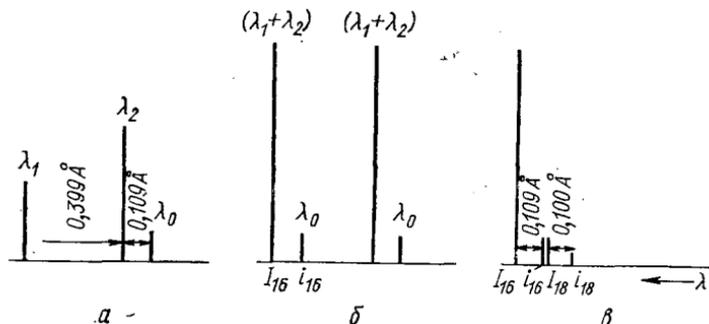


Рис. 8.5. Изотопическая и сверхтонкая структура линии OI 8446 Å:

*a* — триплетная структура линии для изотопа  $^{16}\text{O}$ ; *б* — интерферометрическое наложение компонент линии изотопа  $^{18}\text{O}$ ; *в* — результирующее наложение изотопических компонент линии для изотопов  $^{16}\text{O}$  и  $^{18}\text{O}$ .

$3p^3P_{0,1,2} - 3s^3S_1$ ) с длинами волн  $\lambda_1 = 8446,758$ ;  $\lambda_2 = 8446,359$  и  $\lambda_0 = 8446,250$  Å (для изотопа  $^{16}\text{O}$ ). Теоретическое отношение интенсивностей линий внутри мультиплета равно  $I_1 : I_2 : I_0 = 3 : 5 : 1$  (рис. 8.5, а). При ВЧ-возбуждении спектров в атмосфере чистого кислорода и в смесях гелий — кислород экспериментально измеренные относительные интенсивности линий значительно отличаются от теоретического соотношения. Однако для смеси  $\text{He} : \text{O}_2 = 100 : 1$  в интервале давлений 15—50 мм рт. ст. относительные интенсивности остается практически постоянным [47].

Для регистрации спектра применялся интерферометр Фабри — Перо, скрещенный с интерференционным фильтром [27] и снабженный устройством для фотоэлектрической регистрации изотопной структуры аналитической линии. Спектры сканировались путем магнитоотрицательного изменения расстояния между пластинами интерферометра. Толщина промежуточного кольца 8,8 мм была выбрана с таким расчетом, чтобы линии  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  сливались в одну вследствие перекрывания соседних порядков интерференции. Таким образом, триплетная структура линий, принадлежащих изотопу  $^{16}\text{O}$ , при регистрации спектров образует дублет с расстоянием между компонентами 0,109 Å и

теоретическим отношением интенсивностей 8:1 (рис. 8.5, б). Соответствующий дублет изотопа  $^{18}\text{O}$  смещен на 0,100 Å (рис. 8.5, в). Мерой содержания изотопов служит отношение  $I_{16}/(I_{16}+I_{18})$ . С учетом соотношения между интенсивностями компонент дублета  $I_{16}/i_{16}$  относительная интенсивность изотопических компонент лишь с небольшим отклонением прямо пропорциональна содержанию определяемого изотопа в пробе. Относительная погрешность определения концентрации изотопа  $^{18}\text{O}$  составляет  $\pm 2\%$  при его содержании  $\sim 30$  ат. % и  $\pm 8\%$  для концентрации  $\sim 0,8$  ат. %  $^{18}\text{O}$ .

Для ВЧ-возбуждения спектров в статических условиях требуется  $\sim 1$  см<sup>3</sup> кислорода. Расход газа на анализ при его протекании через разрядную трубку составляет 2—3 см<sup>3</sup>.

## Ртуть

Ртуть природного изотопного состава содержит семь стабильных изотопов, из которых два имеют нечетные массовые числа (199 и 201). Сверхтонкая и изотопическая структура основных линий в спектре ртути приведена в табл. 8.2.

Задача определения изотопного состава ртути, содержащей все ее изотопы, встречается сравнительно редко. Чаще всего необходимость определения концентрации изотопов ртути возникает при контроле изотопной чистоты образцов, полученных нейтронным облучением золота  $^{197}\text{Au}$ . В этом случае основным продуктом облучения является изотоп ртути  $^{198}\text{Hg}$ , до некоторой степени загрязненный изотопом  $^{199}\text{Hg}$ , получающимся вследствие побочной ядерной реакции.

Как и в случае других изотопов тяжелых элементов, разрешение компонент сверхтонкой структуры линий, принадлежащих нечетным изотопам ртути, значительно проще, чем разрешение компонент линий изотопов с четными массовыми числами (см., например, рис. 7.1). С помощью девятиметрового дифракционного спектрографа при регистрации спектров в десятом дифракционном порядке Броди и Томкинс [40] сумели разрешить компоненты четных изотопов ртути с массовыми числами 200 и 202 в линии HgI 2536,5 Å (см. табл. 8.2), а также сверхтонкую структуру нечетных изотопов в линии HgI 4046,6 Å. В этих условиях погрешность определения содержания всех изотопов ртути в образцах природного изотопного состава составляла  $\pm 2$ —10%.

Максимальное изотопическое смещение между компонентами четных изотопов наблюдается в линии HgI 6123 Å, расположенной в видимой области. Расстояние между компонентами  $^{200}\text{Hg}$  и  $^{202}\text{Hg}$  для этой линии составляет 0,212 см<sup>-1</sup> ( $\sim 0,08$  Å), тогда как для всех других линий изотопическое смещение для этих изотопов составляет в среднем  $\sim 0,03$  см<sup>-1</sup>. Авторы работы [49] для разрешения компонент четных изотопов линии

Относительное положение компонент изотопической и сверхтонкой структуры некоторых атомных линий в спектре ртути,  $10^{-3} \text{ см}^{-1}$

Линия, переход	Компонента	Положение	Относительная интенсивность
Hg I 5461 Å, $6s 7s^3 S_1 - 6s 6p^3 P_2^0$ [48]	201 <i>a</i>	-724,7	—
	199 <i>C</i>	-436,0	—
	201 <i>e</i>	—	—
	199 <i>A</i>	-237,6	—
	201 <i>d</i>	-241,3	—
	201 <i>e</i>	-61,3	—
	201 <i>c</i>	-57,3	—
	198	-28,0	—
	200	0	—
	199 <i>B</i>	+31,0	—
	202	+31,0	—
	204	+61,0	—
	201 <i>g</i>	+156,7	—
	201 <i>f</i>	+227,1	—
	201 <i>h</i>	+336,7	—
199 <i>C</i>	+787,8	—	
Hg I 4078 Å, $6s 7s^1 S_0 - 6s 6p^3 P_1^0$ [48]	201 <i>a</i>	-434,5	2,20
	199 <i>A</i>	-270,1	11,23
	201 <i>e</i>	-182,7	4,41
	198	-28,3	—
	200	0	—
	202	+31,4	—
	204	+63	—
	201 <i>c</i>	+283,7	6,61
	199 <i>B</i>	+467,7	5,61
Hg I 4047 Å, $6s 7s^3 S_1 - 6s 6p^3 P_0^0$ [48]	199 <i>A</i>	-739,6	5,51
	201 <i>a</i>	-389,4	6,61
	198	-26,5	—
	200	0	—
	202	+29,4	—
	204	+58,8	—
	201 <i>e</i>	+274,0	4,41
	199 <i>B</i>	+335,8	11,23
	201 <i>c</i>	+672,0	2,20
Hg I 6123 Å, $6s^2 6p^1 D_2^0 - 6s 7s^3 S_1$ [49,50]	199 $\alpha$	-824	—
	201 <i>a</i>	-735	—
	201 <i>e</i>	-720	—
	199 <i>e</i>	-675	—
	198	-400	—
	201 <i>c, d</i>	-384	—
	201 <i>c</i>	-338	—
	200	-213	—
	202	0	—

Линия, переход	Компонента	Положение	Относительная интенсивность
	201 <i>f</i>	+176	—
	204	+211,8	—
	199 $\gamma$	+248	—
	201 <i>g</i>	+276	—
	201 <i>h</i>	+312	—
Hg I 15295 Å, $7s^3 S_1 - a^9 s^2 p^3 P^0_2$ [51]	199 <i>A</i>	-653,8	1
	201 <i>a</i>	-485,8	5
	201 <i>b</i>	-419,4	5
	199 $\beta$	-353,8	9
	201 <i>c</i>	-199,6	12,6
	198	-128,3	—
	201 <i>d</i>	-88,9	6,4
	201 <i>e</i>	-22,5	1
	200	0	—
	202	+143	—
	204	+286,2	—
	201 <i>f</i>	+306,9	24
	199 <i>C</i>	+421,5	5
	201 <i>g</i>	+462,0	5,4
	201 <i>h</i>	+572,7	0,6
Hg I 2537 Å, $6^3P_1 - 6^1S_0$ [52]	199 <i>A</i> )	-349	—
	201 <i>a</i> )		
	204	-178,5	—
	202		
	200	0	—
	201 <i>e</i> )	+152,5	—
	198 )		
	199 <i>B</i> )	+386	—
	201 <i>c</i> )		

HgI 6123Å применяли двойной интерферометр Фабри — Перо. Из других линий ртути заметным изотопическим смещением обладают линии HgI 2537 Å [52] и HgI 15295 Å [51], однако они расположены в таких областях спектра, где чувствительность приемников излучения меньше, чем в видимой области.

Методика изотопного анализа реакторных смесей изотопов ртути  $^{198}\text{Hg}/^{199}\text{Hg}$  описана в работе [53]. Авторы этой работы исследовали склонность различных линий ртути к самопоглощению в источнике света и нашли, что реабсорбция линий HgI 4358,5 Å и HgI 4077,8 Å сравнительно слаба. Спектры паров ртути возбуждались в безэлектродном ВЧ-разряде в кварцевых трубках (рабочая частота генератора 8—10 МГц). В качестве газа-носителя применялся аргон при давлении 4 мм рт. ст. Для разрешения изотопической и сверхтонкой структуры линий использовали интерферометр Фабри — Перо ( $t=14$  мм), скрещенный с трехпризменным спектрографом ИСП-51. Толщина про-

межуточного кольца интерферометра была выбрана с таким расчетом, чтобы компоненты сверхтонкой структуры, принадлежащие изотопу  $^{199}\text{Hg}$ , сливались в одну вследствие перекрытия соседних порядков интерференции. Спектры регистрировались фотографическим способом. При содержании в образце изотопа  $^{199}\text{Hg} \sim 5$  ат. % среднее квадратическое отклонение, рассчитанное из семи измерений, составило  $\pm 0,30 - 0,35$  ат. %.

## **8.2. Изотопный анализ твердых веществ по эмиссионным спектрам атомов**

Почти единственным источником возбуждения спектров твердых веществ с целью их изотопного анализа является тлеющий разряд постоянного тока в разрядной трубке с полым катодом. Эффект полого катода был открыт еще в 1916 г. Пашеном [54]. Первые конструкции ламп с полым катодом подробно описаны Шулером и Гольновым [55].

Эффект полого катода состоит в том, что в тлеющем разряде постоянного тока, поддерживаемом благодаря присутствию газа-носителя, в спектре наблюдаемого свечения присутствуют не только линии газа, но и материала, из которого изготовлена внутренняя стенка полого цилиндра, включенного в цепь питания разряда в качестве катода разрядной трубки. Основной причиной этого эффекта является катодное распыление материала цилиндра под действием бомбардировки стенок катода ионами, присутствующими в разряде. Кроме того, чисто термическое испарение материала катода также приводит к возбуждению паров при столкновениях частиц с электронами и ионами.

Главные достоинства разряда в полном катоде — довольно высокая яркость свечения и возможность получения интенсивных спектров труднолетучих элементов. При этом энергия поступательного движения и температура возбужденных частиц могут поддерживаться довольно низкими охлаждением наружных стенок катода, хотя в то же время электронная температура разряда высока. Благодаря этим особенностям разряд в полном катоде широко применяется в исследованиях сверхтонкой структуры спектральных линий различных элементов, поскольку ширина линий в таком источнике света, определяемая в основном эффектом Доплера, значительно меньше, чем в других типах электрического разряда.

Затраты вещества на возбуждение их спектров в разрядных трубках с полым катодом составляют 1—50 мг. Исследуемый образец вводится внутрь катода выпариванием раствора, содержащего данный элемент, из металлического стаканчика, используемого далее в качестве катода, или электролитическим осаждением этого элемента из раствора на внутренние стенки катода. Основные результаты экспериментальных и теоретических

исследований эффекта полого катода имеются, например, в работах [57, 58].

Некоторые из наиболее широко применяемых типов разрядных трубок с полым катодом описаны в работах [24, 59]. На рис. 8.6 показана конструкция разрядной охлаждаемой трубки, предназначенной специально для возбуждения спектров окиси  $B_2O_3$  при определении изотопного состава бора. Это труб-

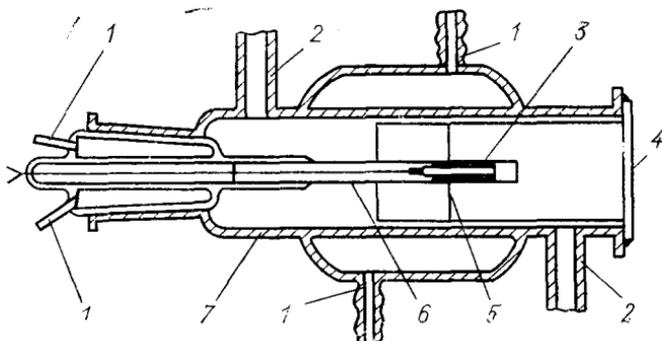


Рис. 8.6. Конструкция разрядной трубки с полым катодом [56]:

1 — патрубki системы водяного охлаждения; 2 — патрубok циркуляционной вакуумной системы; 3 — полый катод; 4 — кварцевое окно; 5 — цилиндрический анод; 6 — кварцевая трубка; 7 — корпус трубки из стекла.

ка с горячим полым катодом. Имеются также трубки и с холодным катодом. Они применяются главным образом для возбуждения спектров легколетучих твердых веществ и газов. Такая трубка состоит из двух частей: металлического корпуса, низ которого служит в качестве полого катода, и верхней части, изолированной от нижней и содержащей анод и окно для наблюдения спектров. Разрядные трубки такого типа использовались, например, для возбуждения спектров различных соединений свинца [60] и лития [61]. Конструкция трубок с холодным полым катодом позволяет производить глубокое охлаждение катода погружением нижней части трубки в жидкий азот. Свечение катода, выходящее из трубки по вертикали, направляется на входную щель спектрального прибора с помощью зеркала или поворотной призмы.

Для поддержания разряда трубку заполняют инертным газом. Когда требуется возбуждать спектр, соответствующий переходам с высоко расположенных уровней, в качестве газа-носителя используют гелий. Когда же необходимо обеспечить наибольший эффект катодного распыления, применяют аргон или криптон. Рабочее давление газа обычно находится в интервале 0,1—10 мм рт. ст. В процессе катодного распыления в разряд одновременно с частицами исследуемого элемента попадают и

различные газообразные вещества, растворенные в материале катода или внесенные в полость катода вместе с пробой. Поэтому при возбуждении спектров газ-носитель очищают от примесей путем круговой циркуляции его через разрядную трубку с помощью специальной вакуумной системы, состоящей из ртутного диффузионного насоса и нескольких глубоко охлаждаемых адсорбционных ловушек [24, 59].

При использовании разрядных трубок с полым катодом для атомно-абсорбционной спектрофотометрии (см. разд. 8.5) обычно не требуется смены проб в трубках. Поэтому здесь в основном используются отпаянные трубки, в которых газ-носитель находится в статических условиях [62—65]. Кроме того, атомно-абсорбционные трубки с полым катодом иногда используются и для создания поглощающего слоя [66, 67].

При регистрации спектров и измерении интенсивностей отдельных компонент линий требуется стабилизировать во времени силу тока через разрядную трубку. Анодный ток трубок обычно находится в интервале 5—250 *ма*. Схема стабилизированного по току источника питания трубок с полым катодом описана, например, в работе [60].

К числу основных элементов, которые, как правило, существуют в виде твердых веществ и изотопный состав которых наиболее часто на практике определяется методом атомного эмиссионного спектрального анализа, относятся литий, бор, свинец, уран и плутоний. Изотопному анализу магния и рубидия посвящены работы [68, 69].

### Литий

В качестве аналитических линий при изотопном анализе лития используют дублет тонкой структуры с  $\lambda=6708 \text{ \AA}$ , относящийся к главной серии в спектре  $\text{LiI}$  ( $2^2P_{1/2, 3/2}-2^2S_{1/2}$ ), и триплет тонкой структуры с  $\lambda=4603 \text{ \AA}$  ( $4^2D_{3/2, 5/2}-2^2P_{1/2, 3/2}$ ). Первая линия принадлежит резонансному переходу. Ее мультиплетное расщепление почти точно совпадает с изотопическим смещением (0,16  $\text{\AA}$ ). В результате наложения изотопических компонент ( $^6\text{Li}$ ,  $^7\text{Li}$ ) линия  $\text{LiI}$  6708  $\text{\AA}$  имеет триплетную структуру, так как слабая компонента изотопа  $^7\text{Li}$  совпадает с сильной компонентой изотопа  $^6\text{Li}$  (отношение интенсивностей линий внутри мультиплета равно 2 : 1). В случае линии  $\text{LiI}$  4603  $\text{\AA}$  две компоненты триплета находятся на расстоянии друг от друга  $\sim 0,002 \text{ \AA}$ , и поэтому при разрешающей силе спектроаналитической установки, достаточной для проведения изотопного анализа, они образуют одну, несколько уширенную компоненту. Расстояние между этой линией и третьей компонентой триплета значительно больше ( $\sim 0,069 \text{ \AA}$ ) и почти в два раза превышает изотопическое смещение (0,035  $\text{\AA}$ ). В результате наложения компонент тонкой и изотопической структур линия  $\text{LiI}$  4603  $\text{\AA}$

состоит из четырех компонент:  $\lambda_1(^6\text{Li})_{\text{сильн}}$ ,  $\lambda_2(^7\text{Li})_{\text{сильн}}$ ,  $\lambda_3(^6\text{Li})_{\text{слаб}}$  и  $\lambda_4(^7\text{Li})_{\text{слаб}}$  (отношение интенсивностей компонент внутри мультиплета равно 2:1). В случае изотопного анализа по резонансному дублету  $\text{LiI } 6708 \text{ \AA}$  необходимо принимать меры для уменьшения самопоглощения линии в источнике света при возбуждении спектров в разрядной трубке с холодным полярным катодом.

Вопросам изотопного спектрального анализа лития посвящено много работ. Для наблюдения изотопической структуры линий в этих работах применялись спектрографы различной разрешающей силы и интерферометры Фабри — Перо.

Стукенброкер с сотрудниками [70] использовали для регистрации спектров семиметровый спектрограф с вогнутой дифракционной решеткой  $1200 \text{ штрих/мм}$ , обладающий разрешающей силой  $75\,000$  и обратной линейной дисперсией  $1,2 \text{ \AA/мм}$ . При фотографической регистрации спектров относительная погрешность определения природного изотопного состава лития с доверительной вероятностью  $95\%$  составила  $\pm 6\%$ . Переход к фотоэлектрической регистрации позволил снизить относительную погрешность определения до  $\pm 2\%$  [71]. Минимально необходимое для анализа количество пробы равно  $0,2 \text{ мг Li}_2\text{SO}_4$ , однако в большинстве случаев количество вводимой пробы составляло около  $4 \text{ мг}$ . Анализируемую пробу вносили в полость катода в виде водного раствора. Затем испарением растворителя осаждали равномерный слой соли на внутренние стенки полости. Вся процедура подготовки пробы, включая испарение растворителя и вакуумирование разрядной трубки, занимала  $30 \text{ мин}$ .

Броди с сотрудниками [72] для регистрации изотопной структуры линии лития применяли девятиметровый дифракционный спектрограф. Определение природного изотопного состава проводилось без применения «эталонов». Найденное значение отношения концентраций изотопов  $^7\text{Li}/^6\text{Li}$  равно  $13,5 \pm 0,2$ . Однако применявшийся в работе [72] спектрограф относится к классу уникальных спектральных приборов, имеет очень высокую стоимость и непригоден для проведения серийных изотопных анализов.

Линия  $\text{LiI } 4603 \text{ \AA}$ , имеющая меньшее изотопическое смещение и меньшую интенсивность по сравнению с линией  $\text{LiI } 6708 \text{ \AA}$ , использовалась для изотопного анализа Артаудом с сотрудниками [73]. Авторы этой работы, наряду с исследованием методических вопросов изотопного анализа лития по этой линии, определили природный изотопный состав лития, также не прибегая к образцам сравнения для градуировки измерений. Как уже упоминалось выше, линия  $\text{LiI } 4603 \text{ \AA}$  в значительно меньшей степени склонна к самопоглощению в источнике света и, кроме того, наблюдаемое отношение интенсивностей компонент внутри мультиплета довольно близко соответствует теоретиче-

скому значению. По этим причинам применение линии  $\text{LiI } 4603 \text{ \AA}$  для безэталоных определений изотопного состава более предпочтительно, чем линии  $\text{LiI } 6708 \text{ \AA}$ . Отношение концентраций изотопов  ${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}$  в образцах природного изотопного состава по данным работы [73] оценено  $12,3 \pm 0,25$ . Спектры возбуждались в разрядной трубке с полым катодом, охлаждаемым жидким азотом. Анализируемую пробу вводили в полость катода в виде металлического лития или соли  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ . Для разрешения изотопической структуры служила спектроаналитическая установка, состоящая из последовательно расположенных призмного монохроматора, монохроматора с плоской дифракционной решеткой ( $600 \text{ штрих/мм}$ ) и интерферометра Фабри — Перо с коэффициентом отражения зеркал 0,97.

Метод изотопного анализа лития в широком интервале концентраций разработан А. Н. Зайделем с сотрудниками [61]. В качестве аналитической использована линия  $\text{LiI } 6708 \text{ \AA}$ . Методика разработана в расчете на проведение серийных изотопных анализов. В конструкции разрядной трубки с полым катодом, охлаждаемым проточной водой, предусмотрена возможность быстрой смены анализируемой пробы, а выходное окно, через которое наблюдают свечение разряда, имеет большую апертуру. В качестве газа-носителя применяется гелий, не имеющий собственных линий в области аналитической линии лития. Благодаря этому дифракционный монохроматор, скрещенный с интерферометром Фабри — Перо, может работать при сравнительно широких щелях. Спектр сканируется изменением давления воздуха между пластинами интерферометра [74] (толщина промежуточного кольца 4 мм, коэффициент отражения зеркал 0,80). Разрядную трубку питают от источника постоянного тока напряжением 1500 в. Сила тока через трубку составляет  $\sim 50 \text{ ма}$ . Выпрямитель снабжен стабилизирующим устройством [75], обеспечивающим постоянство силы тока через трубку с погрешностью не более  $\pm 0,2\%$ . Сила тока через трубку выбрана с таким расчетом, чтобы обеспечить достаточную интенсивность аналитической линии и оставить влияние самопоглощения на результаты анализа в разумных пределах.

При отработке процедуры анализа особое внимание было уделено выбору условий получения равномерного слоя анализируемого вещества на поверхности внутренних стенок катода, так как это способствует более стабильному свечению разряда во времени и позволяет увеличить точность измерений интенсивности изотопических компонент при фотоэлектрической регистрации спектров. Оказалось, что наилучшим является электролитическое осаждение металлического лития из раствора безводной соли  $\text{LiCl}$  в ацетоне (0,1%) на шероховатую поверхность дюралюминиевого полого катода. Анодом при электролизе служила платиновая проволочка. При силе тока 1 ма скорость выделения лития на поверхности катода составляет около 1 мкг

за 15 сек. В качестве приемника излучения при регистрации спектров использовали фотоэлектронный умножитель.

Проведение анализов в широком интервале концентраций изотопов лития основывалось на применении образцов сравнения. Погрешность метода в интервале концентраций 1—90 ат. %  ${}^6\text{Li}$  меньше  $\pm 6\%$ . При анализах в интервале концентраций 40—90 ат. % погрешность равна  $\pm 0,15$ — $0,7\%$ . Продолжительность анализа одной пробы, включая подготовку пробы и собственно измерения, составляет  $\sim 15$  мин, если предварительно построена градуировочная кривая.

## Бор

Согласно данным Мрозовского [76] и Бурке [77], единственной линией в спектре бора, которую можно использовать для изотопного анализа, является искровая линия ВІІ 3451 Å. Изотопическое смещение в этой линии составляет  $0,800$  см $^{-1}$ . Методика изотопного анализа бора по линии ВІІ 3451 Å описана в работе [56]. Вследствие высокого потенциала ионизации бора (8,3 эв) возбуждение его искрового спектра в разрядной трубке с полым катодом, охлаждаемой жидким азотом, наиболее целесообразно проводить в атмосфере гелия или неона. Только в присутствии этих газов электронная температура разряда может быть достаточно высокой, чтобы искровой спектр бора имел заметную интенсивность. Однако применение неона осложняется из-за совпадения аналитической линии бора ВІІ 3451 Å с линией неона NeІІ 3450,8 Å.

Анализируемую пробу вводили в полость алюминиевого полого катода в виде водной суспензии аморфного бора с последующим испарением воды. Оказалось, что интенсивность спектра сильно зависит от чистоты газа-носителя разряда. Газ очищался с помощью циркуляционной вакуумной системы и ловушки с активированным углем, охлаждаемой жидким азотом. Спектры возбуждали при сравнительно высокой силе анодного тока (200—400 ма).

Разрешение изотопической структуры линий осуществлялось с помощью интерферометра Фабри—Перо с толщиной промежуточного кольца 3 мм, скрещенного со спектрографом Хильгера средней дисперсии. При выбранных условиях опыта наблюдалось заметное взаимное наложение изотопических компонент линии, что приводило к искривлению градуировочных графиков в области малых содержаний одного из изотопов ( $< 30$  ат. %), если они строились в системе координат  $\lg(i_1/i_2)$ ,  $\lg(C_1/C_2)$ . Однако переход к построению графиков в координатах  $i_1/(i_1 + i_2)$ ,  $C_1$  позволил получить линейную зависимость в более широком интервале концентраций (19—84 ат. %  ${}^{10}\text{B}$ ).

Относительная погрешность этого фотографического метода равна  $\pm 5\%$  при малых содержаниях одного из изотопов (в

пределах градуировочной кривой). В области примерно одинаковых содержаний обоих изотопов погрешность равна  $\pm 2\%$ .

## Стронций

Определение изотопного состава стронция представляет особый интерес для определений возраста различных геологических объектов. Дело в том, что  $\beta$ -распад  $^{87}\text{Rb}$ , содержащегося в горных породах, приводит к постепенному накоплению в них изотопа  $^{87}\text{Sr}$ . Следовательно, зная изменение изотопного состава стронция по сравнению с его средним природным изотопным составом, а также общее содержание стронция в пробе, можно определить ее возраст [78]. Природное содержание изотопа  $^{87}\text{Sr}$  составляет 7,02%. Обстоятельством, облегчающим применение метода атомной спектроскопии для этих целей, является изменение содержания только нечетного изотопа  $^{87}\text{Sr}$ , тогда как содержание всех других изотопов стронция, имеющих четные массовые числа, остается неизменным.

В качестве аналитических линий для изотопного анализа стронция применялись линии SrI 6791 Å [79] и SrII 4078 Å [80, 81]. Изотопическая структура искровой линии SrII 4078 Å такова, что смещение для четных изотопов  $^{84}\text{Sr}$ ,  $^{86}\text{Sr}$  и  $^{88}\text{Sr}$  исключительно мало, однако сверхтонкое расщепление компонент нечетного изотопа  $^{87}\text{Sr}$  относительно велико и легко может быть разрешено методом оптической спектроскопии (табл. 8.3).

Таблица 8.3

Структура линии Sr II 4078 Å [82]

Изотоп	87 В	82—88	87 А
Положение, $10^{-3} \text{ см}^{-1}$	-87	0	+71

А. Г. Жиглинский с сотрудниками [80, 81] применяли для разрешения структуры линии SrII 4078 Å трехпризмный спектрограф в качестве прибора предварительной дисперсии и фотоэлектрический регистрирующий интерферометр Фабри—Перо (см. также [83, 84]), пластины которого имели коэффициент отражения 0,86. Расстояние между пластинами интерферометра 32 мм было выбрано с таким расчетом, чтобы компоненты 87 А и 87 В совмещались в одну вследствие перекрытия соседних порядков интерференции. Таким образом, регистриграмма состоит из двух компонент, одна из которых представляет собой суммарную интенсивность компонент 87 А и 87 В, а вторая — суммарную интенсивность четных изотопов стронция  $^{84}\text{Sr}$ ,  $^{86}\text{Sr}$  и  $^{88}\text{Sr}$ .

В работе [80] спектры возбуждались в разрядной трубке с полым катодом, охлаждаемым проточной водой, и аргоном в

качестве газа-носителя. Сила тока через трубку составляла 200 *ма*. Пробы загружали в катод в виде  $\text{SrCl}_2$  или  $\text{SrO}$  в количестве 0,3—10 *мг*. Однако эта методика анализа требует длительной тренировки разрядной трубки (примерно в течение часа) для достижения стационарных условий возбуждения спектров.

Время предварительной тренировки разрядной трубки можно значительно уменьшить, если пробу загружать в катод в виде металлического стронция, получаемого из различных его соединений методом высоковакуумной алюмотермии [81].

В случае анализа очень малых количеств проб ( $\sim 50$  *мкг*  $\text{Sr}$ ) их можно также выпаривать из водных растворов солей  $\text{SrCl}_2$  и  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ . Рекомендуется в этом случае применять никелевый полый катод. Кроме того, было найдено целесообразным охлаждать полый катод жидким азотом и применять в качестве газа-носителя неон вместо аргона. При этом силу тока через разрядную трубку стало возможным снизить до 10—40 *ма*.

Погрешности, характеризующие достигнутую точность результатов, в работе [80] составили  $\pm 2$ —3% в интервале концентраций 15—30 ат. %  $^{87}\text{Sr}$  и  $\pm 5$ —7% при 7—15 ат. %  $^{87}\text{Sr}$ . Оптимизация условий возбуждения спектров в работе [81] позволила снизить погрешность для интервала концентраций 7—15 ат. %  $^{87}\text{Sr}$  до  $\pm 2$ —3%. Затраты времени на один анализ составляют  $\sim 1,5$  *ч*.

## Свинец

Изотопный анализ свинца, особенно определение содержания изотопа  $^{204}\text{Pb}$ , применяется главным образом для определения абсолютного возраста геологических формаций [84, 85]. Развитию спектрального метода изотопного анализа свинца посвящено много работ. В большинстве из них в качестве аналитической использовалась резонансная линия  $\text{PbI}$  4058 Å, которая отличается от всех остальных линий значительно большей интенсивностью. Однако при ее применении необходимо принимать все меры к снижению самопоглощения резонансного излучения в источнике света.

Значительно меньшей интенсивностью обладает другая линия свинца  $\text{PbI}$  5201 Å. Сравнивая изотопическую структуру этих линий (табл. 8.4), можно видеть, что изотопическое смещение между компонентами четных изотопов в обеих линиях примерно одинаково. Однако применение линии  $\text{PbI}$  5201 Å более предпочтительно, чем  $\text{PbI}$  4058 Å, потому что в первом случае интервалы между всеми компонентами внутри линии, включая и компоненты нечетного изотопа  $^{207}\text{Pb}$ , примерно одинаковы. Благодаря этому при всех прочих равных экспериментальных условиях погрешность определения концентрации изо-

Т а б л и ц а 8.4

Относительное положение компонент изотопической и сверхтонкой структуры в аналитических линиях свинца,  $10^{-3} \text{см}^{-1}$  [86, 87]

Линия	Компонента	Относительное положение	Относительная интенсивность
Pb I 4058 Å [86]	207 C	-132,4	5
	204	-73,0	—
	206	0	—
	208	+81,2	—
	207 a	+92,0	9
	207 в	+306,6	1
Pb I 5201 Å [87]	207 a	-177,0	—
	204	-63,0	—
	206	0	—
	208	+70,5	—
	207 в	+127,5	—

топа  $^{207}\text{Pb}$  по линии PbI 5201 Å составляет  $\pm 1,3\%$ \* [88], в то время как при анализе по линии PbI 4058 Å погрешность возрастает до  $\pm 7\%$  [39]. Тем не менее в подавляющем числе работ, посвященных разработке метода изотопного анализа свинца, в качестве аналитической использовалась линия PbI 4058 Å [60, 83, 84, 89—91].

Процедура подготовки к анализу геологических объектов состоит в том, что пробу в течение 4—6 ч прокалывают в кварцевом сосуде при температуре  $1050^\circ\text{C}$  в атмосфере водорода. Дистиллят свинца переводят в нитратную форму и осаждают из раствора в виде иодида [90]. Затем 2—5 мг  $\text{PbI}_2$  переносят в полость катода. Спектры возбуждают при охлаждении разрядной трубки проточной водой или жидким азотом. В качестве газа-носителя применяют гелий или аргон при давлении 0,3—1 мм рт. ст. Сила тока через трубку составляет  $\sim 100$  ма.

Разрешение изотопической структуры линий во всех случаях достигалось с помощью интерферометра Фабри—Перо при сканировании спектров путем изменения давления газа между пластинами. А. Н. Зайдель с сотрудниками [89] применяли для этой цели специальную оптическую схему, детальное описание которой дано в работах [92, 93]. В качестве прибора предварительной дисперсии использовался стеклянный призменный монохроматор с обратной линейной дисперсией 15 Å/мм в области 4000 Å. Интерферометр Фабри—Перо имел следующие технические характеристики: толщина промежуточного кольца 15 мм, коэффициент отражения зеркал 0,89, разрешающая сила  $10^6$ .

\* Абсолютный изотопный анализ свинца проводился при глубоком охлаждении разряда в полном катоде с применением интерферометра Фабри—Перо, имеющего коэффициент отражения зеркал 0,97 в области 5200 Å.

Вследствие довольно низкой контрастности применявшегося интерферометра [ $k = (1+r)^2 / (1-r)^2 \approx 200$ , где  $r$  — коэффициент отражения зеркал] авторы ограничились в основном анализом изотопов  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  и  $^{208}\text{Pb}$  [60]. Содержание этих изотопов определялось по интенсивностям компонент ( $206+207\ b$ ), ( $208+207\ a$ ) и  $207\ c$  в их максимумах. Из-за неполного разрешения этих компонент расчет изотопного состава образца из измеренных максимальных интенсивностей компонент производился с помощью системы линейных уравнений, учитывающих также влияние самопоглощения на результаты анализа.

Максимальное расхождение результатов безэталонового спектрального анализа с масс-спектрометрическим одних и тех же образцов составило  $\sim 4\%$  для изотопов  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  и  $^{208}\text{Pb}$ . При использовании образцов сравнения для градуировки измерений это расхождение равно  $1-2\%$ . Отклонение для редкого изотопа  $^{204}\text{Pb}$  ( $\sim 1,5$  ат. %) составляет  $\pm 7-9\%$ .

Особое внимание было обращено на отработку методических особенностей процедуры анализа. В результате оказалось возможным менять анализируемую пробу, включая и вакуумирование разрядной трубки, за  $15-20$  мин, а продолжительность тренировки разрядной трубки снизить до  $10-15$  мин. Время регистрации спектров равно  $20$  мин, а для расчета результатов анализа требуется  $\sim 20$  мин. Увеличение контрастности интерферометрической установки примерно на порядок величины позволило распространить этот метод и на определение содержания изотопа  $^{204}\text{Pb}$  [83, 91].

При анализе проб с низким содержанием изотопа  $^{204}\text{Pb}$  разрядную трубку охлаждали жидким азотом, а спектры возбуждали в атмосфере неона при давлении  $0,4-0,6$  мм рт. ст. и силе тока через трубку  $20-30$  ма. Анализируемую пробу вводили в полость катода в виде окиси свинца ( $0,05-0,10$  мг) или металла. Окись свинца напыляли на алюминиевую шайбу в вакууме и затем непосредственно или после восстановления окиси в атмосфере водорода использовали эту шайбу в качестве корпуса полого катода. Применение пробы в виде металлического свинца обеспечивало наибольшую интенсивность спектров.

С применением градуировочной кривой определение содержания изотопа  $^{204}\text{Pb}$  возможно вплоть до его концентраций  $\sim 0,2\%$ . При этом погрешность, характеризующая воспроизводимость результатов анализа, равна  $\pm 2,4\%$  при содержании  $\sim 1,4$  ат. %  $^{204}\text{Pb}$ ,  $\pm 4\%$  при  $\sim 1$  ат. %  $^{204}\text{Pb}$  и  $\pm 8\%$  при  $0,3-0,5$  ат. %  $^{204}\text{Pb}$  [84].

## Уран

В недалеком прошлом метод оптической спектроскопии широко применялся для анализа изотопов урана. Эти работы начались сразу же после того, как были опубликованы данные по

изотопическому смещению в спектре урана [94] и было показано, что на этой основе возможно количественное определение его изотопного состава [95, 96].

Для изотопного анализа выбираются аналитические линии, у которых сверхтонкое расщепление компонент изотопа  $^{235}\text{U}$  значительно меньше изотопического смещения в линии и, кроме того, выбранная линия имеет достаточную интенсивность. К числу наиболее часто применяемых относятся линии UII 4244 Å и UI 5027 Å (табл. 8.5 и 8.6).

Таблица 8.5  
Изотопическое смещение в линии  
UII 4244 Å [94,97]

Изотоп	Относительное положение, $10^{-3} \text{ см}^{-1}$	$\lambda$ , Å
$^{233}\text{U}$	0	4243,977
$^{234}\text{U}$	816	4244,075
$^{235}\text{U}$	1394	4244,122
$^{236}\text{U}$	1650	4244,226
$^{238}\text{U}$	2225	4244,373

Таблица 8.6  
Частичная структура линии  
урана UI 5027 Å [39]

Компонента	235 a	238 B	238 A
	Положение, $10^{-3} \text{ см}^{-1}$	0	113

Первая из указанных линий относится к искровому спектру урана. Несмотря на это, для ее возбуждения можно использовать дуговой разряд между угольными электродами [97—102] и разряд в полом катоде [103—106]. Анализируемые пробы применяют в виде смесей окиси  $\text{U}_3\text{O}_8$  с графитовым порошком или растворов уранилнитрата [98], которые накапывают на угольные электроды.

Для возбуждения линии UI 5027 Å, имеющей заметное сверхтонкое расщепление, наилучшим является безэлектродный ВЧ-разряд в парах  $\text{UCl}_4$  или  $\text{UI}_4$  в присутствии аргона [107—109]. Этот разряд значительно более стабилен, чем разряд в полом катоде при внесении в его полость окиси  $\text{U}_3\text{O}_8$ . Возбуждение металлического урана в разрядной трубке с полым катодом обеспечивает довольно стабильное свечение разряда, однако требует довольно больших количеств пробы.

Окись  $\text{U}_3\text{O}_8$  (~3—5 мг) переводится в соединение  $\text{UCl}_4$  по реакции с четыреххлористым углеродом непосредственно в кварцевой разрядной трубке, от которой затем отпаивают отросток, содержащий твердые продукты реакции. Такая химическая подготовка проб позволяет попутно отделить сопутствующие элементы (например, железо), которые могут мешать проведению анализа из-за перекрывания их спектров с аналитической линией урана. От твердых и жидких побочных продуктов реакции соединения  $\text{UCl}_4$  легко очищается дистилляционной отгонкой жидкой фазы с последующей сублимацией его непосред-

ственно в разрядную трубку. В случае применения разряда в полом катоде наибольшая интенсивность спектров наблюдается также при введении проб в виде  $UCl_4$ . Замена соединения  $UCl_4$  на металлический уран приводит к ослаблению спектров в 10 раз, а переход к окиси  $U_3O_8$  уменьшает интенсивность спектров еще в 5 раз [87].

Из других линий дугового спектра урана для изотопного анализа могут применяться с некоторыми ограничениями следующие.

1. Линии  $UI\ 4202,67\ \text{Å}$  и  $UI\ 4362,05\ \text{Å}$ . Они не имеют заметного сверхтонкого расщепления компонент изотопа  $^{235}U$  и соотношение изотопических компонент линий непосредственно равно отношению содержания изотопов. Однако эти линии имеют заметную интенсивность только тогда, когда спектры возбуждаются в разрядной трубке с полым катодом в парах  $UCl_4$  в присутствии неона в качестве газа-носителя.

2. Линия  $UI\ 4516,73\ \text{Å}$ . Эта линия имеет большое сверхтонкое расщепление. Поэтому относительное содержание изотопов в данном случае равно отношению интегральных интенсивностей изотопических компонент. Основной недостаток линии — ее низкая интенсивность. Если проба анализируется в виде  $U_3O_8$ , а в качестве газа-носителя применяется аргон, то при возбуждении спектров в разрядной трубке с полым катодом интенсивность линии настолько мала, что невозможно определение концентрации одного из изотопов ниже 4 ат. % [87].

Для разрешения изотопической структуры аналитических линий разными авторами применялись спектральные приборы самых различных типов: призмные [98], дифракционные [99—106, 110—114], интерферометры Фабри — Перо [39, 87, 109, 115]. Определение изотопного состава бинарных смесей изотопов  $^{235}U$  и  $^{238}U$  в среднем интервале концентраций (10—90 ат. %) возможно с помощью приборов, обладающих обратной линейной дисперсией  $2\ \text{Å/мм}$  [98]. Если же требуется определять малые концентрации одного из изотопов (меньше 1 ат. %), то необходим прибор с дисперсией порядка  $0,4\ \text{Å/мм}$  и разрешающей силой около  $10^5$  [39, 99—101, 105, 106, 113, 114, 116]. Такое высокое разрешение может быть достигнуто, например, регистрацией спектров в третьем порядке трехметрового дифракционного спектрографа, снабженного решеткой  $600\ \text{штрих/мм}$ , а также при использовании интерферометра Фабри — Перо.

Наибольшая точность результатов анализа достигается фотоэлектрическими методами регистрации спектров [39, 87, 99, 101, 103, 104, 109, 113, 115, 117]. Как при использовании линии  $UII\ 4244\ \text{Å}$  [99, 101, 105], так и  $UI\ 5027\ \text{Å}$  [39, 109, 115] достигнутая точность результатов в области природных содержаний изотопа  $^{235}U$  (0,7 ат. %) характеризуется погрешностью около  $\pm 0,02$  ат. %. В работе [101] описан квантометр, сконструиро-

ванный специально для изотопного анализа урана. С помощью этого прибора возможно одновременное определение не только изотопов  $^{235}\text{U}$  и  $^{238}\text{U}$ , но и  $^{236}\text{U}$  в пробах, обогащенных этим изотопом. Точность результатов анализа совпадает с вышеуказанной.

## Плутоний

Успешное использование изотопического смещения в атомном спектре урана для изотопного анализа этого элемента, вполне естественно, обусловило попытки применить метод оптической спектроскопии и к изотопному анализу плутония. Ричардс с Риджли [118] исследовали структуру более чем 80 линий в спектре плутония и для некоторых из них обнаружили относительно большие изотопические смещения. Источником возбуждения спектров служил ВЧ-разряд. Однако оказалось, что при возбуждении спектров в разрядных трубках с полым катодом все эти линии имеют недостаточную интенсивность [119]. Арто с сотрудниками [119] изучили спектр плутония в области 6000—8000 Å и нашли ряд линий, довольно интенсивных при возбуждении в разрядной трубке с полым катодом. Для изотопного анализа наиболее пригодными оказались линии PuI 6887,8 Å и PuI 5983,3Å (табл. 8.7).

Т а б л и ц а 8.7

Относительные положения линий плутония

Линия	Компонента	Относительное положение, $10^{-3} \text{ см}^{-1}$	Относительная интенсивность
PuI 6887,8 Å	240	0	—
	239 A	+150	1,25
	239 B	+227	1,00
PuI 5983,25 Å	240	0	—
	239 A	+200	—
	239 B	+230	—

Герстенкорн [120] для возбуждения спектров плутония также применял разряд в полном катоде. Разрядная трубка охлаждалась проточной водой. Необходимое количество пробы составляло ~300 мг. В качестве спектрального прибора был применен регистрирующий интерферометр Фабри—Перо (Нуреас) [121]. Автор исследовал пробы, содержащие только изотопы  $^{238}\text{Pu}$  и  $^{240}\text{Pu}$ , и нашел, что в случае анализа по линии PuI 6887,8 Å возможно безэталоное определение содержания изотопа  $^{240}\text{Pu}$  с абсолютной погрешностью, не превышающей  $\pm 0,05$ — $0,1$  ат. % в интервале концентраций 1—3 ат. %  $^{240}\text{Pu}$ .

В случае относительных измерений погрешность может быть уменьшена почти вдвое.

Для анализа бинарных изотопных смесей вполне достаточно охлаждать разрядную трубку проточной водой. Если же требуется анализировать пробы, содержащие изотопы  $^{242}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Pu}$ ,  $^{240}\text{Pu}$ ,  $^{239}\text{Pu}$  и  $^{238}\text{Pu}$ , то разрядную трубку нужно охлаждать жидким азотом.

### **8.3. Молекулярный эмиссионный спектральный анализ изотопного состава**

Как уже отмечалось ранее, изотопические смещения в молекулярных спектрах на 1—3 порядка величины больше, чем в атомных. Основную роль при изотопном анализе по молекулярным спектрам играют канты полос изотопных молекул. Отношение кантов изотопных полос является мерой содержания определяемых изотопов в пробе. Изотопические смещения кантов полос в некоторых случаях можно наблюдать уже с помощью призменных спектральных приборов средней разрешающей силы. Другое достоинство кантов как аналитических линий для изотопного анализа — высокая интенсивность вследствие наложения вращательных компонент, собственно образующих кант полосы.

Однако метод изотопного анализа по кантам полос имеет существенные недостатки, которые в значительной степени ограничивают область его применений. Главный из них — наложение вращательной структуры одной из изотопных полос на кант другой полосы. Вследствие этого сильно осложняется определение содержания тех изотопных молекул, кант которых расположен между двумя кантами других изотопных молекул, особенно если содержание этих молекул меньше, чем концентрация двух последних.

Второй недостаток — увеличение расстояния между соседними ротационными линиями по мере удаления их от канта полосы, т. е. монотонное уменьшение интенсивности полосы в сторону ее оттенения, наблюдаемое при регистрации спектров приборами низкой разрешающей силы, является кажущимся и с увеличением дисперсии применяемого спектрального прибора все четче выявляется линейчатая структура полос. Вследствие этого часто просто невозможно точно учесть наложение одной полосы на другую, что снижает границу обнаружения и точность измерения интенсивностей кантов изотопных молекул, присутствующих в пробе в меньшей концентрации. По этим причинам при выборе кантов полос для изотопного анализа недостаточно исходить только из интенсивности этих полос в спектре и величины изотопического смещения, которое можно довольно легко рассчитать. Необходимо еще знать, каким образом уменьшается интенсивность по мере удаления от канта и как

растет при этом расстояние между ротационными линиями в полосе, которая налагается на кант другой изотопной полосы и имеет с ней в этой точке сравнимую интенсивность.

В этом отношении ярким примером молекулярных спектров, в наибольшей степени пригодных для анализа изотопного состава, может служить система полос в спектре азота, соответствующая электронному переходу  $C^3\Pi-B^3\Pi$  (см. также рис. 7.5). Полосы этой системы характеризуются очень резким уменьшением интенсивности по мере удаления от канта. Этого эффекта нет в полосах радикала  $OH$  ( $A^2\Sigma^+-X^2\Sigma_i$ ) или молекулы  $SO$  ( $^3\Sigma-^3\Sigma$ ), имеющих очень развитую вращательную структуру. Однако в таких случаях, применяя прибор достаточной дисперсии, можно разрешить линейчатую структуру колебательно-вращательной полосы и выполнить изотопный анализ по отдельным ротационным линиям, относящимся к разным изотопным молекулам.

Большинство веществ, изотопный спектральный анализ которых выполняется по электронно-колебательным спектрам, в нормальных условиях газообразны. Для возбуждения этих спектров применяется главным образом ВЧ-разряд. Кроме газов имеются также довольно труднолетучие вещества, образующие достаточно стабильные молекулы. Спектры этих молекул можно возбуждать в разрядных трубках с полым катодом и даже в дуговом разряде. Общим для газов и твердых веществ является то обстоятельство, что их изотопный анализ проводится в основном по спектрам двухатомных молекул, так как только такие простые молекулы обладают устойчивостью, достаточной для их существования в плазме источника возбуждения спектров.

Обзор основных примеров изотопного анализа различных веществ методом молекулярной спектроскопии имеется в работах [1, 24, 122, 123].

## Водород

Попытка использования эмиссионных молекулярных спектров для изотопного анализа водорода была предпринята в работе [34]. С этой целью в тлеющем разряде возбуждался электронно-колебательный спектр радикала  $OH$  при пропускании паров воды через разрядную трубку. В качестве аналитических линий были выбраны ротационные компоненты  $^8R_{21}$ -ветви 0, 0-полосы с кантом при  $\lambda=3060 \text{ \AA}$ , относящейся к электронному переходу  $A^2\Sigma^+-X^2\Sigma_i$ . Спектры фотографировали кварцевым призмным спектрографом Q-24 (Цейсс). Абсолютная погрешность определения содержания дейтерия в интервале 4—60 ат. % составила  $\pm 0,2-0,3$  ат. %.

Позднее Дункен, Микеляйт и Хауке [5, 124] опробовали в качестве аналитических линий несколько пар вращательных

компонент той же 0,0-полосы: OD-S(3)/OH-S(3), OD-R<sub>2</sub>(7)/OH-R<sub>2</sub>(16) и OD-R<sub>2</sub>(16)/OH-R<sub>2</sub>(15). Достигнутая точность определения природных концентраций дейтерия характеризуется погрешностью  $\pm 14\%$ . Спектры возбуждали в ВЧ-разряде при пропускании паров воды через разрядную трубку. Постоянное давление пара в трубке обеспечивалось тем, что анализируемую пробу во время анализа поддерживали при постоянной температуре ( $\sim 20^\circ\text{C}$ ), а разрядную трубку охлаждали проточной водой (см. рис. 8.1). Спектры фотографировали двухметровым дифракционным спектрографом с обратной линейной дисперсией 1,8 Å/мм. При содержании дейтерия  $\sim 1$  ат. % погрешность равна  $\pm 3,5\%$ , а в интервале концентраций 20—80 ат. % составляет  $\pm 2\%$ .

## Бор

Изотопный анализ бора можно проводить, например, по 0,1- и 1,0-полосам электронно-колебательного спектра молекулы BO, относящимся к переходу  $B^2\Sigma - X^2\Sigma$ , а также по 000,000-полосе  $A^2\Pi_u - X^2\Pi_g$ -перехода в спектре молекулы BO<sub>2</sub>. Изотопическое смещение для первых двух полос приведено в табл. 8.8 [56, 125, 126]. Полосы имеют красное оттенение.

Таблица 8.8

Изотопическое смещение кантов изотопных полос молекулы BO (переход  $B^2\Sigma - X^2\Sigma$ )

Полоса	0,1		1,0	
	<sup>10</sup> B O	<sup>11</sup> B O	<sup>11</sup> B O	<sup>10</sup> B O
Молекула				
$\lambda, \text{Å}$	2440,7	2437,1	2264,8	2263,3

Б. В. Львов и В. И. Мосичев [125] предложили анализировать бор по вращательным компонентам 0,1-полосы с длинами волн 2460,59 Å (<sup>11</sup>BO) и 2460,81 Å (<sup>10</sup>BO). Удовлетворительное разрешение этих изотопических компонент достигалось с помощью призмного спектрографа КС-55 с обратной линейной дисперсией 2,4 Å/мм в области аналитических линий. Анализируемыми пробами служили образцы элементарного бора. Спектры возбуждали в дуге постоянного тока, горячей между угольными электродами. Навеска пробы около 7 мг. При фотографической регистрации спектров погрешность равна  $\pm 3-4\%$  для интервала содержаний 19—81 ат. % <sup>10</sup>B.

А. Г. Жиглинский и А. С. Кочемировский [56] для регистрации изотопной структуры кантов 1,0-полосы применяли призмный спектрограф Q-24 и определяли отношение интенсивно-

стей этих кантов фотографическим способом. Спектры анализируемых проб в виде борной кислоты возбуждали в разрядной трубке с полым катодом при силе тока 450 *ма*. Относительная погрешность в интервале концентраций  $^{10}\text{В}$  от 19 до 50 ат. % составляет  $\pm 2-3\%$ . Вследствие взаимного наложения изотопных полос целесообразно проводить определение более высоких концентраций  $^{10}\text{В}$  (более 50 ат. %) по кантам 0,1-полосы, имеющей противоположное направление изотопического сдвига по сравнению с 1,0-полосой.

Полосы молекулы  $\text{VO}_2$  наблюдались путем возбуждения смеси  $\text{VF}_3 : \text{O}_2 : \text{Ag}$  (соотношение компонентов 1 : 1 : 3) в ВЧ-разряде в кварцевых разрядных трубках. Этот способ возбуждения спектров описан в работах [127, 128]. Канты полос молекул  $^{10}\text{VO}_2$  и  $^{11}\text{VO}_2$ , относящихся к переходу 000—000, расположены при длинах волн 5470,8 и 5464,8 Å соответственно. Для разрешения изотопического смещения кантов этой полосы оказалось достаточным применение трехпризменного спектрографа со стеклянной оптикой, имеющего обратную линейную дисперсию  $\sim 27 \text{ \AA/мм}$  в области аналитических линий.

Методики изотопного анализа бора по кантам полос в электронно-колебательных спектрах описаны также в работах [129, 130]. Точность результатов анализа в интервале концентраций 15—85 ат. %  $^{10}\text{В}$  характеризуется погрешностью 2—3% при фотографической регистрации спектров.

## Углерод

Для количественной оценки содержания изотопов углерода в разное время использовались полосы системы Свана молекулы  $\text{C}_2$  (переход  $^3\text{P}-^3\text{P}$ ) [116, 131—134] и полосы системы Ангстрема в спектре молекулы  $\text{CO}$  (переход  $\text{V}^1\Sigma-\text{A}^1\Pi$ ) [134]. По наблюдению структуры полос системы Свана в 1929 г. Кингом и Бэрджем [131] был открыт изотоп углерода  $^{13}\text{C}$ . Полосы системы Ангстрема применялись также для определения изотопного состава кислорода [135]. Длины волн кантов полос, применявшихся для определения изотопного состава углерода, и соответствующие им изотопические смещения приведены в табл. 8.9 и 8.10. В обоих случаях полосы имеют фиолетовое отенение. Длины волн даны в ангстремах.

Таблица 8.9

Положение кантов полос системы Ангстрема			
Колебательный переход	$^{12}\text{C } ^{16}\text{O}$	$^{13}\text{C } ^{16}\text{O}$	$^{12}\text{C } ^{18}\text{O}$
1—0	4123,6	4132,1	4132,8
0—1	4835,3	4828,1	4827,7

Таблица 8.10

Положение кантов полос системы Свана			
Колебательный переход	$^{12}\text{C } ^{12}\text{C}$	$^{13}\text{C } ^{12}\text{C}$	$^{13}\text{C } ^{13}\text{C}$
1—0	4737	4744	4751

При анализе изотопного состава по полосам этих систем мерой относительного содержания изотопов служило отношение интенсивностей кантов. Спектр  $\text{CO}$  возбуждался в ВЧ-разряде в газе  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  или смеси метана с кислородом. Оптимальной подготовкой пробы к анализу является перевод ее в двуокись  $\text{CO}_2$ , поскольку эта процедура довольно проста, а полученный газ легко очищается от примесей. Если же проба анализируется в виде  $\text{CO}$  или смеси метана с кислородом, то ее очистка от таких примесей, как азот, встречается со значительными трудностями. Присутствие в пробе азота нежелательно ввиду появления в спектре полосы молекулы  $\text{N}_2$  с кантом при  $\lambda=4142 \text{ \AA}$ , налагающейся на аналитическую полосу молекулы  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$  [134]. Двуокись  $\text{CO}_2$  очищается от азота перемораживанием пробы в вакууме с последующим заполнением разрядной трубки очищенным газом  $\text{CO}_2$ .

Спектр молекулы  $\text{C}_2$  можно возбудить несколькими путями: в электрических дугах в атмосфере  $\text{CO}$  или  $\text{CO}_2$  [132], сжиганием ацетилена в смеси с воздухом (эмиссия пламени) [116] и в ВЧ-разряде в смеси метана с аргоном (отношение 1:1). Основной недостаток серийного анализа по спектру молекулы  $\text{C}_2$  — необходимость переводить пробы в метан или ацетилен\*. Кроме того, расход пробы на анализ в этом случае неоправданно велик (10—100  $\text{см}^3$ ) [116, 132]. Возбуждение спектров молекулы  $\text{C}_2$  в смеси метан — аргон осложняется возможным присутствием в пробе кислорода или паров воды, которые обуславливают появление в спектре системы полос Ангстрема молекулы  $\text{CO}$ , налагающихся на аналитические полосы  $\text{C}_2$ .

Наиболее точные результаты анализа изотопного состава углерода получены при фотоэлектрической регистрации спектров и возбуждении спектров в кислородно-ацетиленовом пламени [116] или в ВЧ-разряде в атмосфере  $\text{CO}$  [134]. В первом случае погрешность составила  $\sim \pm 2\%$ , а во втором  $\sim \pm 5\%$ . Несколько большая погрешность по спектру  $\text{CO}$  была обусловлена загрязнениями пробы азотом.

## Азот

Для изотопного анализа азота чаще всего используется система электронно-колебательных полос в спектре молекулы  $\text{N}_2$ , расположенных в ультрафиолетовой области и относящихся к переходу  $\text{C}^3\Pi - \text{B}^3\Pi$ . Полосы имеют фиолетовое оттенение. Фрагмент спектрограммы этих полос показан на рис. 7.5. Длины волн кантов полос и изотопические смещения для некоторых колебательных переходов приведены в табл. 8.11.

\* Согласно данным работы [136] двуокись углерода в ацетилен можно перевести восстановлением карбоната бария с металлическим барием и разложением карбида бария водой. Выход реакции составляет  $\sim 97\%$ . Другие методики подготовки проб к изотопному анализу углерода описаны, например, в работе [137].

Таблица 8.11

Длины волн и изотопические смещения кантов основных полос в спектре молекулярного азота [138, 139]

Переход ( $v'-v''$ )	Относительная интенсивность [139]	$\lambda(^{14}\text{N}^{14}\text{N}), \text{Å}$	Изотопическое смещение, Å	
			$^{14}\text{N}^{15}\text{N}-^{14}\text{N}_2$	$^{15}\text{N}_2-^{14}\text{N}_2$
2—0	6	2976,8	+6,1	+11,8
1—0	9	3159,3	+3,6	+6,9
0—0	10	3371,3	+0,1	+0,2
0—1	10	3576,9	-3,6	-7,8
0—2	10	3804,9	-8,4	-16,2
0—3	8	3755,4	-7,2	-14,1

В зависимости от разрешающей способности применяемого спектрального прибора в качестве аналитических линий при изотопном анализе азота используются канты 1,0- или 2,0-полос для определения содержания изотопа  $^{15}\text{N}$  в интервале концентраций 0,3—70 ат. % и канты полос, соответствующих переходам с нулевого верхнего колебательного уровня, при определении содержания изотопа  $^{15}\text{N}$  в интервале концентраций больше 70 ат. %.

Анализируемая проба может использоваться в виде молекулярного азота  $\text{N}_2$ , окислов азота ( $\text{NO}$  или  $\text{NO}_2$ ) или в виде смеси окислов с молекулярным азотом [140]. Однако при воздействии на пробу ВЧ-разряда одновременно возбуждаются все компоненты смеси и, следовательно, регистрируемое отношение интенсивностей кантов изотопных полос соответствует среднему содержанию изотопа  $^{15}\text{N}$  в смеси. Когда анализируемая проба представляет собой окислы азота, для определения малых содержаний изотопа  $^{15}\text{N}$  пригодна только 1,0-полоса, а для определения больших концентраций — только 1,3- и 2,4-полосы. Полосы же, отвечающие переходам между колебательными уровнями 2→0 и 0→2, перекрываются другими полосами.

Первое подробное описание метода изотопного анализа азота по кантам полос в электронно-колебательном спектре было сделано в работе [141], т. е. спустя 10 лет после применения этого метода Флейшманом [142] для контроля процесса разделения изотопов азота. Спектры возбуждались в безэлектродном ВЧ-разряде в пирексовых разрядных трубках. Расход пробы на заполнение трубки составлял ~50 мкг. Спектры фотографировали кварцевым спектрографом. Отношение интенсивностей кантов изотопных полос определяли путем перевода измеренных почернений в интенсивности по характеристической кривой, построенной путем вариации времени экспозиции. Позднее аналогичная методика изотопного анализа азота была описана так-

же в работах [143, 144]. С целью уравнивания почернений кантов изотопных полос на фотопластинке в работе [145] применялась съемка спектров через вращающийся секторный диск, а в работах [146—148] — через ступенчатый ослабитель.

Затраты времени на анализ существенно уменьшаются, когда интенсивности изотопических компонент в спектре могут быть оценены непосредственно. В работах [140, 149—151] описаны приспособления, позволяющие заменить фотографирование на фотоэлектрический метод регистрации спектра азота. Принцип действия такого устройства состоит в том, что в фокальной плоскости спектрографа устанавливаются выходная щель и фотоумножитель, которые могут плавно перемещаться вдоль спектра в ту или иную сторону и тем самым последовательно регистрировать интенсивности различных полос. При этом излучение источника света модулируется механическими средствами, так что на выходе фотоумножителя при регистрации спектров возникает переменное напряжение, которое после усиления и выпрямления записывается на потенциометре.

Авторы вышеперечисленных работ применяли спектральную аппаратуру различных типов. На основе накопленного опыта можно прийти к заключению, что для определения содержания изотопа  $^{15}\text{N}$  в пределах природных концентраций необходимое разрешение спектрографа или монохроматора должно быть таким, чтобы линейное расстояние между кантами изотопных полос в фокальной плоскости или плоскости выходной щели составляло не менее 0,2 мм. Сопоставляя изотопические смещения полос с линейной дисперсией различных приборов (табл. 8.12), можно сделать заключение, что изотопный анализ

Таблица 8.12

Линейная дисперсия,  $\text{Å}/\text{мм}$ , некоторых спектрографов и монохроматоров, пригодных для изотопного анализа азота

$\lambda, \text{Å}$	Q-24, ИСП-28	SPM-1 (NaCl, 56°)	SPM-1 (NaCl, 67°)	SPM-2 (NaCl, 56°)
2980	13	31	20	13
3160	16	38	26	16
3800	33	82	51	33

азота выполним не только спектрографами средней дисперсии типа Q-24 или ИСП-28, но и зеркальными монохроматорами типа SPM-1 или SPM-2 («Цейсс», Йена), в которых диспергирующим элементом служит призма из NaCl. Приборы последнего вида вполне пригодны для проведения изотопного анализа по полосам 2—0, 0—2, 1—3 и т. п.

Следует заметить, что замена спектрографа на монохроматор с более низким разрешением приводит к некоторой потере

интенсивности света, поскольку в последнем случае из-за недостаточной дисперсии в длинноволновой области анализ должен проводиться по менее интенсивным коротковолновым полосам в спектре молекулы  $N_2$ . Однако этот проигрыш компенсируется большей светосилой монохроматоров. Схема фотоэлектрического регистрирующего спектрометра для изотопного анализа азота, собранного на основе цейссовского зеркального монохроматора SPM-1, ВЧ-генератора с модуляцией возбуждаемого излучения и узкополосного усилителя, описана Мейером и Мюллером [152]. В результате применения этого спектрометра в течение нескольких лет для серийных определений изотопного состава азота в более чем 10 000 проб найдено, что абсолютная погрешность в интервале 0,30—2 ат. %  $^{15}N$  составляет примерно  $\pm 0,02$  ат. % при использовании градуировочной кривой. В интервале 2—90 ат. %  $^{15}N$  относительная погрешность определения изотопа, содержащегося в пробе в меньшем количестве, равна  $\pm 1,5$  %. Абсолютная погрешность определения содержания изотопа  $^{15}N$  в интервале концентраций 90—99,99 ат. % составляет  $\pm 0,1$  ат. %. Аналогичные погрешности изотопного анализа азота были получены также в работе [153].

Несколько меньшая точность результатов изотопного анализа азота была получена К. А. Огановым и Р. Р. Швангирадзе [154], определявшими изотопный состав по ротационным компонентам полосы с кантом при  $\lambda = 3914$  Å, относящейся к электронному переходу  $B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$  в спектре ионизированной молекулы  $N_2^+$ . Для возбуждения спектра  $N_2^+$  применяли разряд в трубке с полым катодом, а для разрешения изотопической структуры выбранных линий — стеклянный трехпризменный спектрограф ИСП-51 в комплекте с автоколлимационной камерой, имеющей фокусное расстояние  $f = 1300$  мм.

В соответствии с той ролью, которую играет азот в жизни различных организмов, его стабильный изотоп  $^{15}N$  нашел разностороннее применение при исследованиях агрохимических, биологических и биохимических процессов. В связи с этим заслуживают особого внимания способы подготовки таких проб к изотопному анализу. Известно несколько методов выделения элементарного азота из различных органических соединений без заметного изотопного разбавления, приводящего к ошибочным результатам анализа. Эти методы можно успешно использовать в сочетании со спектроскопическим определением изотопного состава [155].

Первый из таких методов — прямое окисление различных соединений до элементарного азота над окисью  $CuO$  или смесью  $CaO - CuO$  [156—160] (восстановление нитратов до элементарного азота осуществляют с помощью никеля). Второй — получение из исходного соединения аммонийных солей по методу Кьельдаля или с помощью сплава Дебарда. Затем эту соль в твердом состоянии окисляют до элементарного азота путем на-

гревания в присутствии окиси меди в замкнутой системе [141, 147, 158, 156, 157] или взаимодействием раствора соли с раствором гипобромита натрия [161—163]. Наконец, хлорид аммония можно переводить в азот взаимодействием с нитритом [164].

К числу наиболее разработанных относятся гипобромитный метод по Риттенбергу и окисление твердых веществ окисью

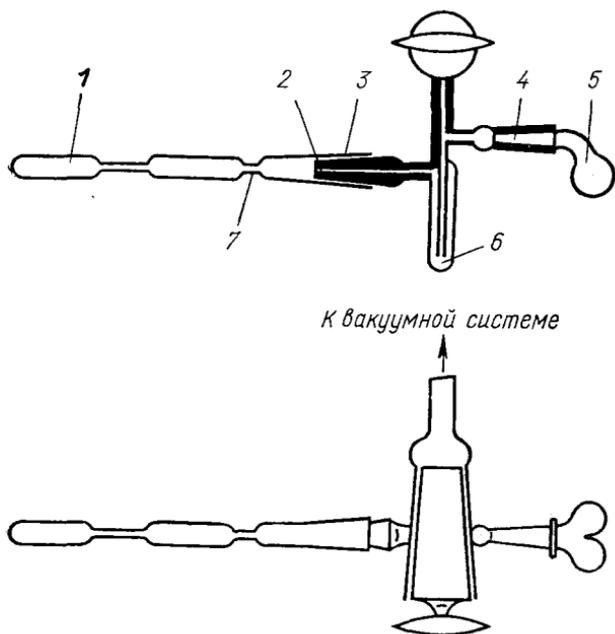


Рис. 8.7. Аппаратура для получения газообразных проб азота гипобромитным методом:

1 — разрядная трубка; 2 — шлиф, 7,5 мм; 3 — шлиф разрядной трубки; 4 — соединение на шлифах диаметром 5 или 7,5 мм; 5 — реакционная колба; 6 — охлаждаемая ловушка; 7 — место отпайки.

меди и окисью кальция. При этом добавка окиси СаО служит для связывания воды и двуокиси углерода, появляющихся в ходе реакции. Гипобромитный метод подготовки проб для изотопного спектрального анализа азота был подробно исследован Фаустом [155]. В результате максимального ограничения всех холостых объемов и применения микрореакторов 5 и микроловушек 6 (рис. 8.7) удалось уменьшить расход пробы на анализ до  $(1-5) \cdot 10^{-6}$  моль. Процедура получения молекулярного азота состоит в следующем.

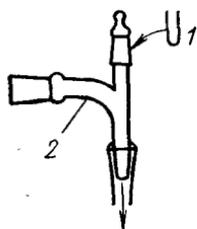
Расчетные количества растворов хлорида аммония и гипобромита натрия, необходимые для заполнения разрядной трубки азотом до давления 3 мм рт. ст., помещают в разные колена реакторной колбы и дегазируют в вакууме путем неоднократного замораживания и размораживания растворов жидким азотом. Разрядную трубку перед этим тщательно дегазируют прогреванием в вакууме (трубка присоединена к вакуумной системе на пиц-

не). Затем поворачиванием реакторной колбы на шлифе сливают вместе компоненты реакции, и выделяющийся азот заполняет разрядную трубку, очищаясь предварительно от примесей в охлаждаемой ловушке. По заполнении трубку отпаивают от системы в месте перетяжки.

Поскольку разрядная трубка заполняется азотом при выравненном давлении во всей системе, то минимально необходимое количество пробы сильно зависит от холодного объема системы. Если же заполнять трубку с помощью насоса Теплера, то минимально необходимое количество пробы можно уменьшить по крайней мере в три раза. Однако радикальное исключение холодного объема системы достигается при окислении хлорида аммония или другого азотсодержащего соединения смесью окислов меди и кальция непосредственно в разрядной трубке. Такой способ был предложен Мюнше [157] и детально исследован Фаустом [156].

Анализируемую пробу в виде раствора хлорида аммония ( $\sim 10$  мкл) с заранее рассчитанной или экспериментально подобранной концентрацией дозируют в капилляр и испаряют растворитель в сушильном шкафу. В случае водных растворов испарение проводят при температуре  $90^\circ\text{C}$ . Капилляр с пробой помещают в опрокидывающееся приспособление (рис. 8.8), которое на шлифе присоединяют в горизонтальном положении к вакуумной системе. С другой стороны к этой же системе присоединяют заготовку разрядной трубки стандартных размеров, содержащую  $\sim 10$  мг смеси  $\text{CuO}-\text{CaO}$  (рис. 8.9). Шлиф, с помощью которого разрядная трубка крепится с вакуумной системой, оплавляют пинцетом.

Разрядную трубку вместе с реакционной смесью тщательно обезгаживают прогреванием в вакууме и после охлаждения трубки в нее вводят капилляр с пробой и отпаивают от системы. Затем трубку прогревают в те-



К трубке стандартных размеров

Рис. 8.8. Приспособление для загрузки проб:

1 — капилляр с пробой; 2 — опрокидывающееся колено.

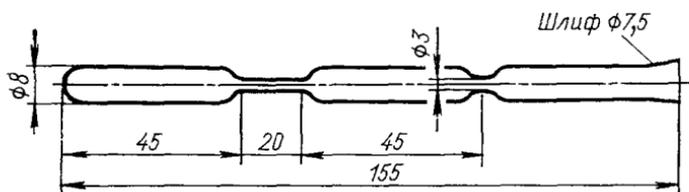


Рис. 8.9. Стандартная разрядная трубка для разложения и анализа проб.

чение 3 ч при температуре  $500^\circ\text{C}$  для выделения из пробы молекулярного азота. После охлаждения трубка готова для проведения изотопного анализа. Такая методика позволяет анализировать пробы, содержащие всего  $6 \cdot 10^{-8} - 2 \cdot 10^{-7}$  моль азота.

Дальнейшее снижение расхода пробы на анализ до  $2 \cdot 10^{-8}$  моль возможно путем сочетания описанного метода подготовки пробы [156] с изотопным разбавлением [165]. С этой целью анализируемую пробу, в которой неизвестны ни общее содержание азота, ни его изотопный состав  $S_A$ , делят на две части  $A_1$  и  $A_2$  ( $A_1 = xA_2$ ). К этим аликвотным частям добавляют известные количества  $B_1$  и  $B_2$  ( $B_1 = yB_2$ ) вещества с известным

содержанием  $C_0$  изотопа  $^{15}\text{N}$ . По результатам определения изотопного состава в смесях  $\bar{C}_1$  и  $\bar{C}_2$  рассчитывают количество азота  $A_2$  и содержание  $C_A$  изотопа азота  $^{15}\text{N}$  в исходной пробе. Расчетные формулы имеют вид:

$$A_2 = B_2 \frac{(y/x)(\bar{C}_1 - C_0) - (\bar{C}_2 - C_0)}{\bar{C}_2 - \bar{C}_1};$$

$$C_A = \bar{C}_2 + \frac{(\bar{C}_2 - \bar{C}_1)(\bar{C}_2 - C_0)}{(y/x)(\bar{C}_1 - C_0) - (C_2 - C_0)}.$$

Можно полагать, что расход пробы на анализ удастся снизить еще в несколько раз, если разрядную трубку перед отпайванием от вакуумной системы (см. рис. 8.8 и 8.9) заполнять не содержащим азота гелием, так чтобы объемное отношение азот/гелий в трубке после выделения из пробы азота составляло примерно 1:10. Благодаря такому приему можно снизить расход пробы на анализ в 4—5 раз без уменьшения интенсивности кантов изотопных полос азота при одной и той же мощности ВЧ-генератора.

### Кислород

Известны работы [135, 166], посвященные изотопному спектральному анализу кислорода по кантам полос в эмиссионных молекулярных спектрах. Для этой цели использовано изотопическое смещение в полосах системы Ангстрема спектра молекулы  $\text{CO}$  (см. табл. 8.9). В работе [135], посвященной определению содержания изотопа  $^{18}\text{O}$  в воде, окись углерода  $\text{CO}$  получали из воды пропусканием паров через нагретую графитовую трубку. Полученную моноокись пропускали через кварцевую разрядную трубку, в которой возбуждали свечение спектра  $\text{CO}$  с помощью ВЧ-генератора. Спектры регистрировали фотоэлектрическим и фотографическим способами. Абсолютная квадратическая погрешность единичного измерения составляет  $\pm 0,5$  ат. %  $^{18}\text{O}$ . Точность определения малых содержаний изотопа ограничена главным образом тем, что кант полосы  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$  совпадает с кантом полосы молекулы  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ . В работе [166] определялось общее содержание кислорода в сплавах по методу изотопного разбавления. С этой целью порошкообразные пробы прокалывали в специальной печи при температуре  $1100^\circ\text{C}$  в атмосфере углекислого газа с известным изотопным составом по кислороду. Содержание кислорода в пробе рассчитывали по изменению изотопного состава газовой фазы в результате изотопного обмена ее с кислородом, содержащимся в пробе.

В работах [6, 124] для определения изотопного состава кислорода в воде использовали изотопическое смещение ротационных линий в 0,0-полосе радикала  $\text{OH}$  (переход  $A^2\Sigma^+ - X^2\Sigma_i$ )

с кантом при  $\lambda = 3064 \text{ \AA}$ . Эта полоса является самой интенсивной в спектре радикала  $\text{OH}$ . Спектры возбуждали в ВЧ-разряде при пропускании паров воды через разрядную трубку и фотографировали двухметровым спектрографом с плоской дифракционной решеткой PGS-2 (Цейсс, Йена), обладающим обратной линейной дисперсией  $\sim 1,8 \text{ \AA/мм}$  во втором порядке. В качестве аналитических линий использовались компоненты  $Q_1$ -ветви. Разрешение прибора оказалось достаточным для разделения изотопических компонент  $^{16}\text{OH}$  и  $^{18}\text{OH}$  с вращательными квантовыми числами  $I > 6$ . Для компонент с вращательными квантовыми числами  $I > 15$  уже линии всех трех изотопов кислорода ( $^{16}\text{OH}$ ,  $^{17}\text{OH}$ ,  $^{18}\text{OH}$ ) разрешаются практически полностью (рис. 8.10). Относительная погрешность составляет  $\pm 5 \%$  при содержании изотопа  $^{18}\text{O}$  свыше 1 ат.%. Граница обнаружения  $\sim 0,03 \text{ ат.}\%$   $^{18}\text{O}$ .

## Сера

Из различных молекулярных эмиссионных спектров серосодержащих соединений, потенциально пригодных для изотопного анализа серы, наиболее подходящими являются системы полос молекул  $\text{S}_2$  и  $\text{SO}$ , обусловленных электронными переходами  $^3\Pi - ^3\Pi$  и  $^3\Sigma - ^3\Sigma$  соответственно [167].

Для получения эмиссионного спектра молекулы  $\text{S}_2$  элементарную серу помещают непосредственно в разрядную трубку. Трубку заполняют гелием, очищенным от примесей кислорода, и запаивают. Спектры возбуждают в ВЧ-разряде. Гелий служит одновременно для поддержания разряда и возбуждения молекул путем столкновений. Для получения постоянной интенсивности свечения спектра молекулы  $\text{S}_2$  давление паров серы, а следовательно, и температура стенок разрядной трубки должны быть строго постоянными. При возбуждении в ВЧ-разряде спектра молекулы  $\text{SO}$  интенсивность свечения меньше зависит от температуры стенок трубки. Спектр возбуждается в смеси  $\text{SO}_2$  с гелием. В обоих типах спектров наблюдаются довольно большие изотопические смещения кантов полос (табл. 8.13 и 8.14), которые могут быть разрешены уже с помощью небольших призматических монохроматоров.

Хотя изотопические смещения в обоих спектрах примерно одинаковы, а наиболее интенсивные полосы расположены в одной и той же спектральной области, для изотопного анализа

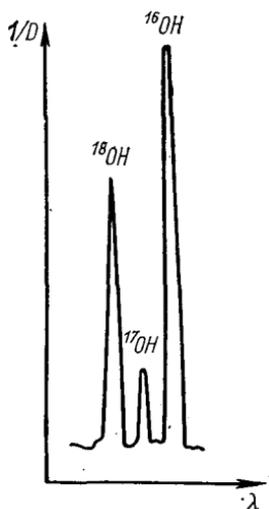


Рис. 8.10. Изотопическое расщепление  $Q_1$  (15)-линии колебательно-вращательного  $0-0$ -перехода полосы  $\text{OH}$ .

Таблица 8.13

Расчетные изотопические смещения нулевых линий  
в спектре молекулы  $S_2$  [139, 167]

Переход $v'-v''$	Относительная интенсивность	$\lambda$ ( $^{32}S^{32}S$ ), Å	$\Delta \lambda$ ( $^{34}S^{32}S/^{32}S^{32}S$ ), Å
0—3	1	3386,8	3,8
1—4	4	3416,8	4,5
0—6	5	3645,0	8,4
1—7	3	3677,4	9,0
0—9	6	3938,9	14,2

Таблица 8.14

Расчетные изотопические смещения нулевых линий  
и измеренные изотопические смещения кантов полос в спектре молекулы  
SO [139, 167]

Переход $v'-v''$ [167]	Относительная интенсивность	$\lambda$ ( $^{32}SO$ ), Å	$\Delta \tilde{\nu}$ ( $^{34}SO/^{32}SO$ )*, см <sup>-1</sup>	$\Delta \tilde{\nu}$ ( $^{34}SO/^{32}SO$ )**, см <sup>-1</sup>
1—5	6	2744,4	48,5	48,8
1—6	8	2827,5	59,7	58,6
0—6	4	2878,0	65,9	64,7
1—7	4	2915,5	67,1	68,1
0—7	5	2968,5	73,3	74,3
1—8	2	3007,5	82,0	77,4
0—8	10	3064,5	85,8	83,5
0—9	10	3166,5	93,5	92,6
0—10	10	3272,0	104,2	101,4
0—11	6	3382,0	111,8	109,9
1—12	3	3428,0	114,5	112,0
0—12	4	3503,0	121,1	118,2

\* Измерено по кантам полос.

\*\* Рассчитано для нулевых линий.

более пригоден спектр молекулы SO по следующим причинам:

1) расстояние между наиболее интенсивными полосами, принадлежащими одной и той же изотопной молекуле, велико по сравнению с изотопическим смещением, тогда как в спектре молекулы  $S_2$  изотопическое смещение между кантами полос  $^{32}S_2$  и  $^{34}S_2$  сравнимо по порядку величины с расстоянием между соседними полосами одной и той же изотопной молекулы;

2) проще процедура подготовки пробы к анализу;

3) в случае одновременного определения содержания более чем двух изотопов одного элемента по кантам полос двухатомных молекул с одинаковыми ядрами возникают трудности вследствие сложной изотопной структуры полос, обусловленной большим числом возможных комбинаций атомов.

Оказалось, что уже зеркальным монохроматором типа SPM-1 («Цейсс», Йена) можно разрешить изотопические смещения кантов полос, указанных в табл. 8.14, и определить содержание изотопа  $^{34}\text{S}$  в интервале концентраций 50—60 ат. % без применения образцов сравнения (непосредственно из отношения интенсивностей кантов полос) с погрешностью  $\pm 5\%$ . Большая погрешность анализа обусловлена сильным перекрытием вращательной структуры изотопных полос. При измерениях содержания изотопа  $^{34}\text{S}$  в пределах природных концентраций ( $\sim 4,2$  ат. %) этим же монохроматором абсолютная погрешность анализа составляет  $\pm 1$  ат. %. Наиболее пригодна для определения низких концентраций изотопа  $^{34}\text{S}$  1,5-полоса. В этом случае необходимо проводить анализ с помощью градуировочной кривой.

Более точные результаты анализа в пределах природных содержаний могут быть достигнуты при использовании кантов 1,4- и 0,4-полос и спектрального прибора с большей дисперсией (например, типа Q-24 или ИСП-28, имеющих дисперсию в области этих полос  $\sim 10$  Å/мм). Благодаря этому удается разрешить вращательную структуру предыдущей полосы молекулы  $^{32}\text{SO}$  в том месте, где расположены канты аналитической полосы, относящиеся к молекулам  $^{34}\text{SO}$  и  $^{32}\text{SO}$ . Отчетливый провал интенсивности фона между ротационными линиями предыдущей полосы возле канта полосы молекулы  $^{34}\text{SO}$  позволяет использовать эту точку как отправную для отсчета интенсивностей кантов аналитической полосы.

Максимальная интенсивность спектра молекулы SO наблюдается при соотношении  $\text{He}:\text{SO}_2$  в разряде от 15:1 до 20:1. При этом полное давление в разрядной трубке с внутренним диаметром 1,5—2,0 мм должно составлять 4—5 мм рт. ст.

Основное преимущество спектрального метода изотопного анализа серы перед другими методами состоит в том, что требуется всего 0,01 мг пробы. Это преимущество весьма существенно из-за высокой стоимости изотопных препаратов серы.

## Полоний

Возможности изотопного анализа полония по эмиссионным молекулярным спектрам были исследованы в работе [168]. Эти исследования показали наличие довольно больших изотопических смещений кантов полос в спектрах тяжелых молекул (табл. 8.15).

Спектры возбуждали в ВЧ-разряде в отпаянных кварцевых разрядных трубках, нагреваемых в специальной печи до температуры  $400^\circ\text{C}$ . Рабочая частота генератора и качество кварцевой поверхности трубки оказывают существенное влияние на отношение интенсивностей атомного и молекулярного спектров, излучаемых трубкой. Максимальная относительная яркость

Таблица 8.15

Положение некоторых кантов изотопных полос  
в спектре молекулы  $\text{Po}_2$ , Å

$^{208}\text{Po}^{208}\text{Po}$	4557,1	4593,1	4600,3	4636,2
$^{208}\text{Po}^{209}\text{Po}$	4556,3	4592,3	4599,5	4635,4

молекулярного спектра наблюдается при частоте генератора 30 Мгц. Интенсивность молекулярного спектра возрастает в течение первых 30 мин горения разряда, а затем остается в течение некоторого времени постоянной. Срок службы разрядных трубок ограничен диффузией полония внутрь стенок кварцевой трубки.

Поскольку авторы работы [168] не имели другого независимого метода измерения изотопного состава, то содержание изотопов полония определялось непосредственно по отношению интенсивностей кантов изотопных полос, хотя их взаимное перекрытие было значительным. Такие абсолютные определения, проведенные по кантам полос, указанным в табл. 8.15, различались между собой на 20%. По-видимому, при использовании для анализа образцов сравнения известного изотопного состава точность может быть значительно повышена. Для разрешения изотопической структуры кантов полос применялся трехметровый спектрограф с вогнутой дифракционной решеткой.

### Литий

Фассел и Хеттел [169] сообщили о фотографическом методе изотопного анализа лития путем измерения относительной интенсивности двух ротационных линий в спектре молекулы гидрида лития  $^7\text{LiH}$  ( $\lambda=4001,7$  Å) и  $^6\text{LiH}$  ( $\lambda=4002,12$  Å), относящихся к электронному переходу  $^1\Sigma-^1\Sigma$  (основное состояние). Достаточное разрешение изотопических компонент в спектре достигалось с помощью призменного спектрографа с обратной линейной дисперсией 4,5 Å/мм в области 4000 Å. Спектры возбуждали в дуге постоянного тока, горящей между угольными электродами в смеси водорода с гелием. Для создания искусственной атмосферы дуги применяли защитную камеру, охлаждаемую проточной водой. Анализируемую пробу в виде сульфата лития  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  загружали в канал электрода (500 мг на анализ).

Наложение на спектр гидрида лития сильного фоновго фона ограничило область применения метода интервалом концентраций 8—92 ат. %  $^6\text{Li}$ , а также существенно сказалось и на точности результатов анализа. Погрешность составила  $\pm 15$ ;  $\pm 7$  и  $\pm 2,5\%$  при содержании в пробе  $^6\text{Li}$  соответственно 8, 13 и 20 ат. %.

## Другие вещества

Относительно большие изотопические смещения в электронно-колебательных спектрах имеют особенно важное значение для изотопного анализа элементов, расположенных в средней части периодической системы, поскольку изотопические смещения в их атомных спектрах исключительно малы. Примером такого рода может служить работа [40], в которой была зарегистрирована изотопическая структура кантов полос в спектре молекулы  $\text{CuCl}$ . Для этой цели применялся девятиметровый дифракционный спектрограф. Данные этой работы показывают, что такой же метод может быть использован для изотопного анализа других веществ, например галогенидов сурьмы, иридия, рубидия или магния.

### 3.4. Специальные применения метода эмиссионного спектрального изотопного анализа

Существуют две области, где применение метода изотопного спектрального анализа оказывается особенно эффективным. В обоих случаях речь идет о количественном определении примесей некоторых элементов путем изотопного разбавления. Первая — определение содержания газов в металлах и сплавах. Пробу анализируемого металла ( $\sim 1$  г) помещают в вакуумируемый сосуд и после удаления из него воздуха вводят известное количество определяемого газа, изотопный состав которого отличается от природного и заранее известен. Затем пробу нагревают и выдерживают при температуре  $800\text{—}1000^\circ\text{C}$  в течение  $15\text{—}60$  мин. В процессе нагревания происходит изотопный обмен газа, содержащегося в металле, с окружающей средой, что приводит к изменению изотопного состава газовой фазы. С помощью простой формулы

$$B = A \frac{C_A - \bar{C}}{\bar{C} - C_0}$$

можно рассчитать молярную концентрацию газа  $B$ , содержащегося в анализируемой пробе. Здесь  $A$  — молярная концентрация продозированного меченого газа;  $C_0$  — природное содержание определяемого изотопа;  $C_A$  — содержание изотопа в добавляемом газе;  $\bar{C}$  — измеренное содержание изотопа в газовой фазе после обмена.

Такой метод анализа был предложен и разработан в деталях А. Н. Зайделем с сотрудниками (см. обзорные работы [170—172]) и особенно подробно он был исследован применительно к определению содержания водорода [173—176]. Специально для этих целей была разработана компактная аппаратура для серийных исследований [177—179]. В меньшей степени этот же метод применялся для определения содержания азота

[180, 181], кислорода [166, 182], а также для одновременного определения содержания водорода и азота [183]. Граница обнаружения водорода в металлах при массе пробы  $\sim 1$  г составляет  $10^{-6}$ — $10^{-5}$  вес. %. Относительная погрешность результатов находится в пределах  $\pm 10$ — $15\%$ .

Вторая область — определение химического состава газовых смесей с помощью эмиссионной спектроскопии [184], например определение содержания водорода в газовых смесях путем сочетания изотопного разбавления со спектроскопическим определением изотопного состава. Основное преимущество такого метода анализа по сравнению с обычными методами эмиссионного спектрального анализа газов [2] заключается в том, что здесь почти не проявляются влияния третьих компонентов. Поэтому градуировка измерений, осуществить которую довольно затруднительно, не требуется вообще. В результате оказывается возможным анализировать даже такие сложные объекты, как смеси масел. В этой связи следует упомянуть работы [25, 185] по одновременному определению водорода, углерода, азота и кислорода путем введения в пробу тройной метки.

### **8.5. Атомно-абсорбционный спектральный анализ**

Вскоре после всеобщего признания атомно-абсорбционной спектрофотометрии как нового метода спектрохимического анализа были высказаны соображения о применимости этого метода и для определения изотопного состава некоторых элементов. До недавнего времени метод атомной абсорбции лишь изредка применялся в различных исследовательских целях. Первые указания на большое значение этого метода для аналитической химии и его принципиальные преимущества по сравнению с эмиссионной пламенной фотометрией были сделаны независимо Алькемаде и Милатцем [186] в Голландии и Уолшем с сотрудниками [187, 188] в Австралии.

Как и давно известный метод молекулярно-адсорбционной спектрофотометрии, метод атомной абсорбции основан на измерении ослабления светового потока от источника света в результате поглощения веществом, находящимся в атомарном состоянии. Как в том, так и в другом случае законы, описывающие этот процесс, одни и те же и могут быть представлены уравнениями (7.28) и (7.29). Основное различие между методами молекулярной и атомной абсорбционной спектрофотометрии состоит в различных характеристиках применяемых источников света. В первом случае применяют источники, излучающие непрерывный спектр в широкой спектральной области, а во втором — источники линейчатых спектров. Это различие весьма принципиально, так как в последнем случае чувствительность метода зависит от разрешающей силы применяемого спектрального прибора лишь в той мере, в какой аналитическая линия

определяемого элемента может быть отделена от других линий этим прибором. В случае же излучателя непрерывного спектра чувствительность измерений резко уменьшается, если спектральная ширина щелей спектрального прибора недостаточно мала, т. е. если она не совпадает хотя бы по порядку величины с шириной поглощающей линии.

Таким образом, при определении содержания элемента методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии спектральный

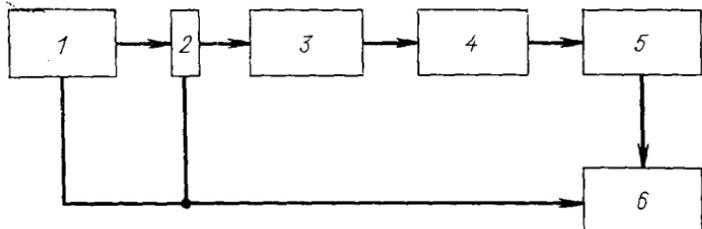


Рис. 8.11. Структурная схема атомно-абсорбционного спектрофотометра.

прибор необходим лишь для выделения резонансной линии этого элемента и, следовательно, во многих случаях уже достаточно установить между поглощающим слоем и приемником излучения интерференционный фильтр с относительно широкой полосой пропускания.

Анализируемое вещество в поглощающем слое должно находиться в атомарном состоянии, поэтому этот слой частично сам становится источником резонансного излучения. Чтобы отделить излучение источника света от излучения поглощающего слоя, целесообразно первое промодулировать. Тогда приемник, настроенный также на эту частоту модуляции, будет регистрировать только излучение источника. В результате уменьшается кривизна градуировочного графика, обусловленная наличием постороннего излучения [см. уравнение (7.29)], т. е. график приближается к линейной функции, определяемой уравнением (7.28).

Структурная схема аппаратуры для атомно-абсорбционного спектрального анализа приведена на рис. 8.11. Пучок света от монохроматического источника 1 проходит через модулятор 2, слой атомарных паров анализируемой пробы 3 и после выделения аналитической линии фильтрующим устройством 4 попадает в канал преобразования сигнала 5. После дискриминации и усиления сигнала регистрирующая система 6 определяет отношение первоначального сигнала  $I_0$ , не ослабленного поглощением в слое атомарных паров, к интенсивности прошедшего через слой излучения  $I$ . Содержание составляющих компонент пробы на практике определяют обычно с помощью градуиро-

вочной кривой. Если при выбранных условиях анализа и системе координат эта кривая линейна, то ее положение может быть установлено при использовании довольно небольшого числа образцов сравнения.

В качестве источников света применяют высокочастотные разрядные трубки с внешними электродами или трубки с тлеющим катодом, в которых поддерживается тлеющий разряд постоянного тока\*.

Для создания слоя атомарных паров существует ряд методов: впрыскивание раствора в пламя [190, 191], испарение твердых веществ внутри трубчатой печи, катодное распыление с помощью разряда в полой катод [192]. Для изотопного анализа наиболее пригоден последний способ, так как при этом возможно получение узких абсорбционных линий и на анализ требуется малое количество пробы.

В качестве монохроматоров можно использовать различные фильтры, разрешающая сила или полоса пропускания которых соответствует решаемой аналитической задаче. Приемниками сигнала атомной абсорбции, как правило, служат фотоэлектронные умножители. Излучение источника света модулируется механическими или электронными средствами. Для дискриминации и усиления сигналов применяют узкополосные усилители и демодуляторы. При этом наиболее высокое отношение сигнал/шум может быть достигнуто при использовании синхронных детекторов в комбинации с фазочувствительными выпрямителями.

Для дальнейшего знакомства с атомно-абсорбционной спектрофотометрией читателю могут быть рекомендованы специальные монографии и обзорные статьи [189, 192—194], а также новые книги по пламенной фотометрии [190, 191], в которых имеются специальные главы, посвященные абсорбционным методам. Сводные данные по применению атомно-абсорбционного метода для определения изотопного состава содержатся в работах [1, 189].

Основное преимущество атомно-абсорбционного метода как средства изотопного анализа состоит в том, что отпадает необходимость в спектральном приборе высокой разрешающей силы, являющимся одним из основных элементов спектро-аналитической установки в случае анализа по эмиссионным спектрам. Для определения концентрации изотопа достаточно измерить поглощение света от изотопоспецифического источника в области резонансной линии анализируемой смеси изотопов, находящейся в атомарном состоянии. Однако этот метод применим, когда изотопическое смещение в резонансной линии больше ширины линии, излучаемой источником света, и ширины абсорбционной линии. Необходимо также, чтобы ширина линии в аб-

---

\* В последнее время появились сообщения об опытах по возбуждению разряда в полой электроде при питании трубок токами высокой частоты [189].

сорбционном слое поддерживалась по возможности малой. По этим причинам для создания поглощающего слоя в изотопном анализе пригодны только такие способы, которые позволяют получать слой паров при низком давлении постороннего газа и низкой температуре, т. е. способы, которые дают возможность поддерживать в допустимых границах эффекты ударного и доплеровского уширения спектральных линий. При создании поглощающего слоя с помощью разряда в полом катоде ширина линий находится в пределах 0,01—0,04 Å.

Таблица 8.16

Изотопические смещения некоторых резонансных линий [197]

Элемент	Массовые числа изотопной пары	Длина волны резонансной линии, Å	Изотопическое смещение, Å
Li	6/7	6708	0,15
B	10/11	2498	0,02
Mg	24/25	2852	0,002
	24/26	2852	0,004
K	39/41	7665	0,004
Cu	63/65	3247	0,002
Zn	64/66	2139	0,0007
	64/68	2139	0,0014
Sr	84/86	4607	0,001
	84/88	4607	0,002
Rb	85/87	7800	0,001
Zr	90/96	—	0,006
Mo	92/100	—	0,03
Ag	107/109	3281	0,002
Ba	138/134	5535	0,005
Hg	202/198	2537	0,02
Th	232/230	—	0,1
U	238/236	II 4244	0,15
	238/235	4244	0,25
	238/234	4244	0,30
	238/233	4244	0,40

К сожалению, изотопические смещения в резонансных линиях относительно малы (табл. 8.16) и по порядку величины сравнимы с доплеровской шириной этих же линий. Исключение составляют водород, гелий, литий, бор, ртуть, вольфрам, торий и уран. Для некоторых элементов из числа указанных в табл. 8.16, а также для водорода и гелия уже имеются методические работы по определению их изотопного состава методом атомной абсорбции.

Различают два варианта атомно-абсорбционного метода: классический и метод изотопного фильтра. Классический вариант состоит в том, что излучение источника света, содержащего по возможности только один из определяемых изотопов, направляют через слой паров анализируемой пробы, который

создают распылением раствора в пламя [195] или с помощью разряда в полом катоде [196]. Классический вариант впервые был исследован А. Н. Зайделем и Е. П. Коренным в применении к изотопному анализу лития [195].

Относительное содержание изотопов в пробе можно оценить по результатам измерений различными способами.

1. По поглощению света определяют количество (соответственно концентрацию) одного из изотопов в пробе, а по эмиссии паров пробы находят количество данного элемента в анализируемом образце. Из этих двух величин рассчитывают содержание изотопов. Для обоих измерений необходимы соответствующие градуировочные кривые [195].

2. Для каждого изотопа используют по возможности изотопно чистый источник света и определяют количество каждого из изотопов в отдельности по поглощению света от этих источников [196]. Из результатов измерений рассчитывают содержание изотопов. В методе изотопного фильтра, предложенном в 1955 г. Уолшем [187], анализируемую пробу помещают в источник света и излучение резонансной линии пропускают через достаточно толстый слой паров одного из определяемых изотопов. Тогда при постоянной для всех анализируемых проб яркости свечения источника света интенсивность прошедшего через слой излучения пропорциональна содержанию другого изотопа, который полностью отсутствует в поглощающем слое или присутствует по крайней мере лишь в незначительном количестве [67, 198].

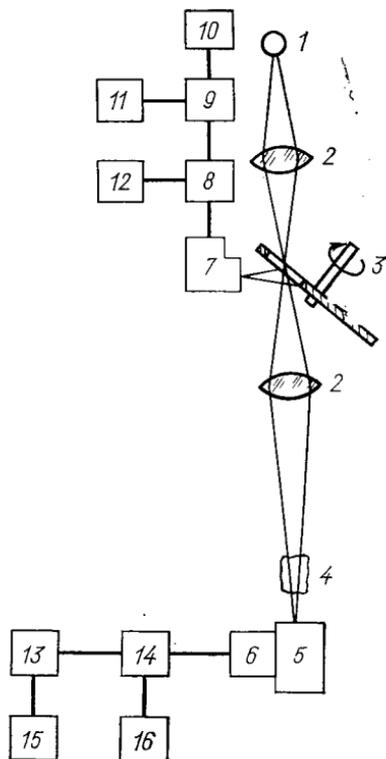


Рис. 8.12. Структурная схема аппаратуры для изотопного анализа лития методом атомной абсорбции:

1 — лампа с полым катодом, содержащая изотопно чистый литий; 2 — конденсорная линза; 3 — модулятор; 4 — пламя горелки, в которое распыляется раствор анализируемой пробы; 5, 7 — монохроматоры; 6, 8 — фотоумножители; 9, 14 — узкополосные усилители; 10, 13 — регистрирующие приборы; 11, 15 — источники питания усилителей; 12, 16 — источники питания фотоумножителей.

## Литий

Для изотопного анализа лития А. Н. Зайдель и Е. П. Коренной [195] использовали аппаратуру, схематически изображенную на рис. 8.12, и применяли классический способ измерения атомной абсорбции.

Источником света 1 служила охлаждаемая водой разрядная трубка с полым катодом, внутрь которого загружался хлористый литий  $\text{LiCl}$ , содер-

жаший 99,1 ат. %  ${}^7\text{Li}$ . Для поддержания разряда в трубку вводился гелий до давления 1 мм рт. ст. Сила тока через трубку составляла 100 ма. Излучение источника света модулировалось вращающимся перфорированным диском 3 с частотой 300 гц и после прохождения через пламя 4 аналитической горелки попадало на входную щель монохроматора 5, имеющего обратную линейную дисперсию 30 Å/мм в области резонансной линии лития  $\lambda=6708$  Å. С помощью усилительного канала (6, 14, 13) измерялась относительная интенсивность излучения источника света  $I_{07}$  и  $I_7$ , которая наблюдается на выходе оптической части установки (1—6), когда ацетилено-воздушное пламя 4 горит соответственно без введения и с введением раствора соли лития. Исходя из измеренного отношения  $\lg(I_{07}/I_7)$ , с помощью градуировочной кривой определялась концентрация  ${}^7\text{Li}$  в растворе, мг/мл. Пламенно-фотометрическое определение общей концентрации лития в растворе проводилось с помощью измерительного канала (4, 7, 10). С этой целью излучение пламени отражалось зеркальным покрытием обратной стороны модулятора на щель монохроматора 7 и регистрировалась яркость свечения в пламени линии лития  $\lambda=6708$  Å, пропорциональная содержанию лития.

Вследствие тонкого расщепления резонансной линии лития ее изотопические компоненты частично перекрываются. Поэтому оказалось необходимым проводить все измерения при постоянной общей концентрации лития в анализируемых растворах, так как только в этом случае положение градуировочной кривой остается неизменным. Чтобы удовлетворить этому условию, предварительно определяли содержание лития в анализируемых растворах пламенно-фотометрическим методом, а затем соответствующим разбавлением устанавливали нужную концентрацию. Было найдено, что оптимальной является концентрация  $\text{LiCl}$  100 мг/л.

Расход пробы на анализ равен 5—10 мл. Продолжительность измерений  $\sim 5$  мин. Среднее квадратическое отклонение единичного измерения составляет  $\pm 0,4$ — $0,5$  ат. % для интервала концентраций 2—45 ат. %  ${}^6\text{Li}$ . Загрязнения анализируемых растворов солями щелочных и щелочноземельных элементов вплоть до концентрации 0,25 моль/л не влияют на результаты анализа.

Менее точные результаты были получены Манингом и Славиным [197], которые применяли для изотопного анализа лития аналогичную технику с тем лишь отличием, что в качестве источника света применялось пламя, а не разрядная трубка с полым катодом. Голуб и Йокаяма [196] применили в качестве поглощающего слоя разряд в сквозном полом катоде. Источником света также служила разрядная трубка с полым катодом. В противоположность А. Н. Зайделю и Е. П. Коренному они определяли не количество одного из изотопов и общее содержание лития в растворе, а использовали два источника света, содержащие соответственно чистые изотопы  ${}^6\text{Li}$  и  ${}^7\text{Li}$ . Излучение обоих источников поочередно пропускали через абсорбционную трубку, определяя таким образом величину  $\lg(I_6/I_{06})/\lg(I_7/I_{07})$ , которая в интервале концентраций 2,5—10 ат. %  ${}^6\text{Li}$  оказалась линейной функцией  ${}^6\text{Li}$  в пробе. Относительная погрешность определения содержания  ${}^6\text{Li}$  для указанного интервала концентраций оценена равной  $\pm 3,3\%$ . Конструкция разрядных трубок и аппаратура более подробно описаны в работе тех же авторов [199].

При навеске пробы 10 мг  $\text{LiF}$  после тренировки разрядной трубки в течение 1—2 ч интенсивность излучения спектра лития оставалась постоянной в течение 2—3 дней. Сила тока через трубку 10—20 ма, давление гелия

2 мм рт. ст. Необходимая для анализа масса пробы составляет  $\sim 0,3$  мг LiOH. Гидроксид лития вводили внутрь полого катода в виде водного раствора с добавкой нескольких капель ацетона. Затем катод размещали под инфракрасной лампой и, вращая стаканчик вокруг оси со скоростью 60 об/мин, получали при высушивании раствора равномерный слой сухого остатка на внутренних стенках катода. Высушивание при одновременном вращении стаканчика оказалось необходимым для получения одинаковой яркости излучения спектра лития в разных разрядных трубках.

Метод изотопного фильтра для определения изотопного состава лития был применен А. Н. Зайделем и Е. П. Коренным в их следующей работе [67]. Излучение разрядной трубки с полым катодом, содержащей анализируемую пробу, пропускалось через железную трубку длиной 30 см, нагретую до температуры  $500^\circ\text{C}$ . Трубка была заполнена аргоном до давления 20 мм рт. ст. и содержала пары практически чистого изотопа  ${}^7\text{Li}$  (99,97 ат. %). С помощью этой трубки удавалось полностью устранить из спектра анализируемой пробы излучение, принадлежащее изотопу  ${}^7\text{Li}$ , и прошедший через трубку свет целиком принадлежал изотопу  ${}^6\text{Li}$ . Таким образом, при постоянной общей яркости свечения разрядной трубки интенсивность прошедшего излучения пропорциональна содержанию изотопа  ${}^6\text{Li}$ . Абсолютная погрешность составляет  $\pm 2$  ат. %.

## Уран

Результаты применения атомно-абсорбционной спектрофотометрии для определения содержания изотопов  ${}^{235}\text{U}$  и  ${}^{238}\text{U}$  описаны в работах [198, 200]. Автор исследовал оба варианта метода.

В случае классического варианта измерения атомной абсорбции анализируемые пробы или образцы сравнения вносили внутрь абсорбционной трубки со сквозным полым катодом в форме металлической стружки или окислов ( $\sim 50$  мг). Через трубку поочередно пропускалось излучение линии урана с  $\lambda = 5027$  Å от двух разрядных трубок с охлаждаемыми полыми катодами, изготовленными из металлического урана, содержащего практически чистые изотопы  ${}^{235}\text{U}$  и  ${}^{238}\text{U}$  (94,6 ат. %  ${}^{235}\text{U}$  и 99,8 ат. %  ${}^{238}\text{U}$ ). Обе трубки подключались к одному и тому же источнику питания и имели общую систему прокачки инертного газа через трубки.

При измерении свет от одной из трубок направлялся с помощью поворотного зеркала через абсорбционную трубку. Применение двух трубок и зеркала для последовательного измерения абсорбции от обеих трубок обеспечивало сравнение их величин в течение нескольких секунд. Из различных опробованных линий урана наилучшие результаты были получены по линии с  $\lambda = 5027$  Å. Отклонение результатов измерений от данных масс-спектрометрического анализа составило всего 0,05—0,1 ат. % в интервале концентраций 3—94 ат. %  ${}^{235}\text{U}$ .

В случае анализа по методу изотопного фильтра анализируемая проба помещалась в эмиссионную трубку с полым катодом, а изотопно чистый образец сразу в две трубки — эмиссионную и абсорбционную. Таким образом, когда в абсорбционной и эмиссионной трубках находится, например, чистый  $^{238}\text{U}$ , то возможно прямое определение его содержания в анализируемой пробе, по-

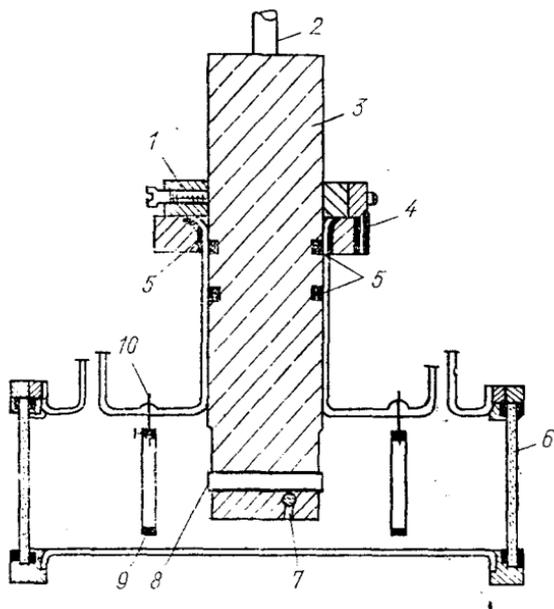


Рис. 8.13. Конструкция трубки с полым катодом для возбуждения абсорбционного слоя при атомно-абсорбционном спектрофотометрическом изотопном анализе урана:

1 — кольцо для вертикальной юстировки; 2 — к системе водяного охлаждения; 3 — медный ввод; 4 — центрирующее устройство; 5 — уплотнения; 6 — пружинный держатель; 7 — пирексовая трубка; 8 — урановый вкладыш; 9 — алюминиевое кольцо; 10 — вольфрамовая проволока.

скольку интенсивность прошедшего через трубку света является линейной функцией содержания  $^{238}\text{U}$  в пробе. При этом содержание  $^{235}\text{U}$  можно определить из разности измерений, если концентрация других изотопов урана ( $^{234}\text{U}$ ,  $^{236}\text{U}$ ) не превышает 1%. Однако для прямого определения содержаний изотопа  $^{235}\text{U}$  можно использовать следующий прием. В полый катод первой лампы последовательно вводят анализируемую пробу и подходящий образец сравнения, а во вторую эмиссионную лампу и в абсорбционную трубку помещают  $^{235}\text{U}$  высокого обогащения (94,6 ат. %). При анализе по методу изотопного фильтра наиболее подходящей оказалась линия с  $\lambda = 4153 \text{ \AA}$ . Относительное отклонение результатов измерений от данных масс-спектрометри-

ческого анализа составило 1—2% в интервале содержаний 0,6—80 ат. %  $^{238}\text{U}$ .

Анализ выполнялся на установке, собранной на базе монохроматора Jarrel-Ash (модель 82-000). Излучение эмиссионной трубки модулировалось механическим способом с частотой 60 *гц*. Эмиссионная и абсорбционная трубки охлаждались проточной водой. Охлаждение трубок оказалось необходимым для достижения высокой воспроизводимости результатов измерений.

Оптимальными для возбуждения спектров в эмиссионной трубке являются заполнение ее криптоном до давления 1 *мм рт. ст.* и сила тока через трубку в диапазоне 20—30 *ма*. Соответственно для абсорбционной трубки оптимальными являются заполнение ксеноном до давления 0,5 *мм рт. ст.* и сила тока через трубку  $\sim 100$  *ма*. Конструкция абсорбционной трубки со сквозным полым катодом показана на рис. 8.13 [198].

### Ртуть

Классический метод измерения атомной абсорбции был применен Осборном и Ганнингом [201] для определения содержания изотопа  $^{202}\text{Hg}$  в смеси изотопов ртути фактически еще до появления первых работ по атомно-абсорбционному спектральному анализу. В качестве источника света авторы использовали ВЧ-лампу в форме трубки, содержащую практически чистый изотоп  $^{202}\text{Hg}$  (98,3 ат. %). Стенки трубки термостатировали проточной водой при температуре 25° С. Разряд в трубке поддерживался с помощью микроволнового генератора (2450 *Мгц*). Анализируемую пробу помещали в кювету с длиной поглощающего слоя до 5 *см*. Термостатирование кювет в интервале температур 12—40° С осуществлялось с погрешностью до  $\pm 0,1$ ° С. При этих условиях полуширина линий испускания и поглощения находится в интервале  $(3—6) \cdot 10^{-2}$  *см<sup>-1</sup>*. Поскольку изотопическое смещение в линии  $\text{HgI}$  2537 Å значительно больше, то взаимное перекрытие изотопических компонент было практически исключено.

В качестве дисперсионного элемента использовался фильтр с шириной пропускания 1000 Å. Точность получаемых результатов была проверена на сравнительно небольшом числе образцов, охватывающих интервал содержаний изотопа  $^{202}\text{Hg}$  от 30 до 95 ат. %. В пяти случаях квадратическое отклонение результатов анализа от данных масс-спектрометрических измерений составило  $\pm 2—3\%$  и в одном случае  $\pm 14\%$ .

### Гелий

Резонансные линии инертных газов находятся в вакуумной ультрафиолетовой области спектра. Поэтому их применение в качестве аналитических линий для абсорбционных измерений

изотопного состава сопряжено со значительными экспериментальными трудностями. Однако, если анализируемую пробу подвергнуть действию газового разряда, можно получить заметную населенность более высоких электронных состояний, которые служат исходными уровнями для абсорбционных переходов, наблюдающихся уже в более удобной области спектра.

На такую возможность указала, например, Г. В. Островская [24, 202], которая наблюдала отчетливое поглощение  $H_{\alpha}$ -линии в спектре водорода и показала, что эта линия в принципе может быть использована для изотопного анализа атомно-абсорбционным методом. Аналогичный прием был использован в работе [203] при разработке методики изотопного анализа гелия.

Для определения изотопного состава гелия авторами работы [203] применялся вариант изотопного фильтра. Излучение анализируемой пробы, возбуждаемое ВЧ-разрядом, направлялось через абсорбционную газоразрядную трубку длиной 30 см с танталовыми электродами, заполненную гелием природного изотопного состава (практически чистый изотоп  ${}^4\text{He}$ ) до давления 3 мм рт. ст. Под действием тлеющего разряда постоянного тока в абсорбционной трубке создавалась заметная населенность метастабильного уровня гелия  $2^3S$ , что и позволяло проводить абсорбционные измерения линий гелия, начинающихся с этого уровня.

Из измерений интенсивности излучения эмиссионной трубки, абсорбционной трубки и суммарной интенсивности при одновременном свечении обеих трубок рассчитывалась величина поглощения, которая в первом приближении пропорциональна содержанию изотопа  ${}^4\text{He}$  в пробе.

Изменения силы тока разряда через абсорбционную трубку в интервале 2—20 ма не оказывают заметного влияния на получаемые результаты, что позволило обеспечить высокую воспроизводимость измерений. При выбранных условиях наложение излучения абсорбционной трубки на излучение пробы не превышало 2—4%.

В качестве аналитической использовалась линия с  $\lambda = 10830 \text{ \AA}$  (переход  $2^3S_1 - 2^3P_{0,1,2}$ ). Эта линия обладает мультиплетным расщеплением, величина которого ( $1,07 \text{ см}^{-1}$ ) сравнима с изотопическим смещением линии ( $1,2 \text{ см}^{-1}$ ). Поэтому центральная компонента линии, как и в случае лития, поглощается обоими изотопами. Величина поглощения в случае чистого  ${}^3\text{He}$ , равная 0,12, приблизительно соответствовала удельному весу этой компоненты.

Для выделения аналитической линии из спектра было достаточно уже небольшого зеркального монохроматора. Погрешность метода, характеризующая воспроизводимость результатов анализа, составляет  $\pm 0,2$  ат. %.

## 8.6. Молекулярный абсорбционный спектральный анализ изотопного состава

Прежде чем перейти к изложению конкретных результатов, представляется целесообразным подчеркнуть различие между двумя разновидностями молекулярной абсорбционной спектрофотометрии — дисперсионной и недисперсионной. В случае дисперсионной спектрофотометрии свет, излучаемый или поглощаемый анализируемой пробой, подвергается вначале спектральному разложению, а затем его интенсивность измеряется приемником, спектральная чувствительность которого на участке спектра, соответствующем изотопическому смещению аналитических полос, остается постоянной. Наоборот, в недисперсионной спектрофотометрии свет не подвергается спектральному разложению, однако его интенсивность измеряется детектором, обладающим высокой спектральной селективностью.

Дополнительно к этим двум основным разновидностям молекулярной спектрофотометрии можно предложить и вариант изотопического фильтрования спектров, аналогичный описанному в разд. 8.5.

### Дисперсионные методы

**Жидкости.** Быстрое развитие инфракрасной спектрофотометрии и связанное с этим появление многочисленных регистрирующих приборов привели к тому, что именно эта разновидность абсорбционной спектроскопии получила наибольшее применение в изотопном анализе. При этом, имея в виду относительно простую процедуру очистки проб для анализа и большой изотопический эффект в спектре, внимание многих аналитиков было сконцентрировано на разработке различных методик изотопного анализа водорода в тяжелой воде по ее ИК-спектру.

Вследствие особенностей в относительном расположении абсорбционных полос изотопных разновидностей воды  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HDO}$  и  $\text{D}_2\text{O}$ , а также из-за особенностей законов поглощения света наиболее точные измерения изотопного состава возможны либо очень высоких, либо очень низких концентраций дейтерия. В табл. 8.17 приведены волновые числа основных абсорбционных полос воды в ИК-области [204]. Для определения низких концентраций дейтерия наиболее пригодна полоса молекулы  $\text{HDO}$  с  $\tilde{\nu}_1 = 2500 \text{ см}^{-1}$ , а при определении высоких концентраций дейтерия анализ удобнее всего производить по полосе антисимметричного валентного колебания также молекулы  $\text{HDO}$  с  $\tilde{\nu}_3 = 3400 \text{ см}^{-1}$ .

Для спектрального разрешения изотопических смещений полос воды в жидком состоянии пригоден обычный призмный монохроматор. Во многих случаях можно ограничиться даже

Положение основных полос поглощения молекул воды  
в ИК-области,  $см^{-1}$  [204]

Волновое число	$H_2O$		$HDO$		$D_2O$	
	газ	жидкость	газ	жидкость	газ	жидкость
Межмолекулярного колебания $\tilde{\nu}_L$	—	760	—	680	—	595
Симметричного валентного колебания $\tilde{\nu}_1$	3653	3280	2724	2500	2672	2389
Деформационного колебания $\tilde{\nu}_2$	1595	1645	1404	1460	1178	1220
Антисимметричного валентного колебания $\tilde{\nu}_3$	3757	3400	3708	3400	2788	2500

интерференционными фильтрами с узкой полосой пропускания [205, 206]. За немногими исключениями для анализа используют полосы с длиной волны больше 2  $\mu м$  [206, 207]. В этой области подходящими материалами для призм и линз являются каменная соль и фторид лития, а материалами для окон кюветы — фторид кальция или кварц. Обычно в работе используют кюветы с толщиной поглощающего слоя менее 1  $мм$ , имеющие площадь поперечного сечения 0,5—2  $см^2$ .

В случае высоких требований к точности измерений (погрешность меньше 0,01 ат. %) кюветы необходимо термостатировать. Согласно данным работы [208] при анализе по полосе с  $\tilde{\nu}_3 = 3400 \text{ см}^{-1}$  изменение температуры кюветы на 1°С приводит к систематической погрешности определения содержания дейтерия  $3 \cdot 10^{-3}$  ат. %. Термостатирование и соответственно охлаждение кювет позволяют, кроме того, уменьшить испарение пробы, проявляющееся весьма существенно при медленном сканировании спектров. Дело в том, что в большинстве существующих ИК-спектрофотометров кюветы с пробами облучаются в процессе измерений полихроматическим светом. Поэтому для облегчения термостатирования целесообразно устанавливать между источником света и кюветой подходящий интерференционный фильтр, вырезающий из спектра источника по возможности только тот участок, который необходим для записи изотопной структуры полос [209].

Наиболее точные результаты изотопного анализа достигнуты с помощью двухлучевого компенсационного метода, в котором в канал сравнения помещается «стандартный» образец, имеющий одинаковые с анализируемой пробой температуру и толщину поглощающего слоя, или другое ослабляющее устройство, обладающее подходящей величиной пропускания, например, проволочную сетку [206] или стеклянный диск [210].

В последние годы достигнута такая высокая точность ИК-методов определения экстремальных концентраций дейтерия, которую масс-спектрометрические методы могут обеспечить только при двухлучевом способе регистрации ионных токов. Так, Бэйли, Стивенсу и Фэрстону [209] удавалось регистрировать в образцах воды природного изотопного состава различия в содержании дейтерия 0,0002 ат. %. Для этой цели авторы применяли термостатированную жидкостную микроячейку с окнами из  $\text{CaF}_2$  и толщиной поглощающего слоя 0,25 мм, через которую поочередно пропускали предварительно термостатированные образец сравнения и анализируемую пробу. Анализ выполнялся на спектрофотометре фирмы «Перкин—Эльмер» (модель 21). Выходная щель спектрофотометра была постоянно построена на максимум аналитической полосы, ( $\tilde{\nu}_1 = 2500 \text{ см}^{-1}$ ). В работе применялись широкие щели прибора, а между источником света и кюветой устанавливался интерференционный светофильтр с максимумом пропускания при  $2500 \text{ см}^{-1}$ , позволивший уменьшить нагревание образцов в процессе измерений и облегчавший задачу термостатирования кюветы.

В одной из своих предыдущих работ [211] те же авторы достигли погрешности измерений содержания дейтерия  $\pm 0,003$  ат. % как в образцах природного изотопного состава, так и при высоких концентрациях (99,5—100 ат. %). Анализ проводился по полосе молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  с  $\tilde{\nu}_3 = 3400 \text{ см}^{-1}$ . Позднее эта же полоса использовалась в качестве аналитической в работе [212].

Чуть менее точные результаты были получены в работе [210]. Анализ проводился также по полосе с  $\tilde{\nu}_3 = 3400 \text{ см}^{-1}$  на спектрофотометре фирмы «Перкин—Эльмер» (модель 337) двухлучевым методом при стационарном размещении кювет. В работе применялись самодельные кюветы с кварцевыми окнами. В качестве распорного кольца использовалась шайба из алюминиевой фольги (0,2 мм), которая приклеивалась к окнам канадским бальзамом. Погрешность измерения концентрации дейтерия в интервале 0,015—0,05 ат. % составила  $\pm 0,0005$  ат. %, а при содержании дейтерия  $\sim 1$  ат. % относительная погрешность равна  $\pm 1\%$ . По данным работы [208], авторы которой создали специальный двухлучевой прибор для анализа образцов воды природного изотопного состава, погрешность анализа была равна  $\pm 0,002$  ат. % D. В качестве диспергирующего элемента в приборе использовался интерференционный светофильтр, выделявший аналитическую полосу ( $\tilde{\nu}_1 = 2500 \text{ см}^{-1}$ ), а приемником излучения служил чувствительный пневматический детектор.

Все описанные выше исследования по определению экстремальных концентраций дейтерия представляют собой в основ-

ном разного рода усовершенствования метода, впервые описанного Треннером и Валькером [213], а также Гаунтом [214]. Так, в частности, в работе [214] описана методика определения дейтерия на однолучевом приборе путем последовательного замещения образцов. В работах [215—217] описана методика изотопного анализа водорода в интервале концентрации дейтерия 0—5 ат. % с абсолютной погрешностью 0,03—0,05 ат. %. Анализ проводится по полосе с  $\tilde{\nu}_1 = 2500 \text{ см}^{-1}$ .

В области  $680 \text{ см}^{-1}$  расположена полоса молекулы HDO, которая особенно пригодна для определения малых количеств H<sub>2</sub>O в D<sub>2</sub>O. Зильберман [218], Джонс и Холл [219] измерением экстинкции этой полосы определяли содержание H<sub>2</sub>O в D<sub>2</sub>O в интервале 0—5 ат. % с относительной погрешностью  $\pm 0,5$ —1%. В работе [206] описана аппаратура, разработанная автором специально для определения примесей H<sub>2</sub>O в D<sub>2</sub>O. При этом призма скрещена с двумя сменными интерференционными светофильтрами, выделяющими полосы молекул HDO ( $\tilde{\nu}_L = 680 \text{ см}^{-1}$ ) и H<sub>2</sub>O ( $\tilde{\nu}_L = 760 \text{ см}^{-1}$ ). Применение сменных светофильтров в сочетании с фотодиодом как регистрирующим элементом, а также использование электродинамического измерительного прибора позволяют прямо определять отношение интенсивностей этих полос. Воспроизводимость результатов в интервале 99,5—100 ат. % D характеризуется случайной погрешностью  $\pm 0,007$  ат. %. Изменением толщины поглощающего слоя интервал определяемых концентраций можно расширить до 60—100 ат. %.

В кратком сообщении Кабикара и Эйнгорна [220] отмечено, что кривые экстинкции для насыщенных водных растворов сульфата меди обнаруживают значительный изотопный эффект в области 6500 Å. Этот эффект столь велик, что даже визуально насыщенные растворы CuSO<sub>4</sub> в H<sub>2</sub>O и D<sub>2</sub>O имеют заметно различную окраску: синюю для растворов в H<sub>2</sub>O и сине-зеленую для растворов в D<sub>2</sub>O. На этом явлении может быть построен исключительно простой абсорбционный спектрофотометрический метод определения содержания D<sub>2</sub>O. По наблюдениям авторов работы [220] при температуре 20° С связь между экстинкцией и концентрацией D<sub>2</sub>O имеет приблизительно линейный характер. Погрешность определения концентрации дейтерия в широком диапазоне изменений содержания изотопов составила  $\pm 0,5$  ат. %.

Главной областью применения ИК-методов является определение воды путем изотопного разбавления [219], а также исследование биологических жидкостей [222]. Для определения содержания дейтерия в органических веществах с помощью ИК-спектроскопии в литературе описан ряд методик микроанализа [213, 221, 223—225].

Возможности изотопного анализа с помощью методов ИК-

спектроскопии, естественно, не ограничиваются только определением содержания дейтерия и изотопным анализом воды. Однако все другие виды изотопных смесей исследованы пока в значительно меньшей степени. В этой связи можно отметить работу [226], где исследована возможность определения содержания изотопа  $^{18}\text{O}$  в некоторых органических соединениях, содержащих фосфатную или сульфатную группу, по полосе валентных колебаний группы  $\text{X}=\text{O}$ . Результаты исследования показали, что метод ИК-спектроскопии пригоден для такого рода анализов, а точность получаемых результатов может быть довольно высокой.

Представляет определенный интерес указание авторов на возможность определения содержания изотопа  $^{18}\text{O}$  в воде с помощью следующего приема. Пробу анализируемой воды подкисляют сухим хлористым водородом  $\text{HCl}$  и добавляют некоторое количество ди-*n*-толилкарбодиимида, который при этом гидролизуеться до соответствующей мочевины. Продукт гидролиза может быть выделен из смеси с помощью эфира. Для анализа достаточно растворить 3 мг выделенной ди-*n*-толилмочевины в смеси четыреххлористого углерода (75%  $\text{CCl}_4$ ) и диметилсульфоксида [25%  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ ]. Максимумы аналитических полос  $\text{C}=\text{O}^{16}$  и  $\text{C}=\text{O}^{18}$  наблюдаются при  $\tilde{\nu}=1708$  и  $\tilde{\nu}=1688 \text{ см}^{-1}$  соответственно.

Интересная возможность изотопного анализа твердых веществ, основанная на использовании изотопических смещений в полосах комплексных неорганических ионов, отмечена в недавнем кратком сообщении Кнежевича [227]. Автор проводил изотопный анализ азота в пробах  $\text{KNO}_3$ , прессуя таблетки из смеси пробы с  $\text{KBr}$  (1,5 мг пробы на таблетку). Так как при комнатной температуре изотопные полосы нитрат-иона с максимумами при 817 и 839  $\text{см}^{-1}$  заметным образом перекрываются, анализ проводился с помощью градуировочного графика. Воспроизводимость получаемых результатов при доверительной вероятности 95% характеризуется случайной погрешностью единичного измерения  $\pm 0,6$  ат. %  $^{15}\text{N}$  в интервале концентраций 0—50 ат. %  $^{15}\text{N}$ .

Газы и пары. Абсорбционная спектрофотометрия сравнительно редко применяется для изотопного анализа газообразных веществ. Основная причина этого заключается в том, что достаточная чувствительность анализа может быть достигнута только при довольно большой толщине поглощающего слоя. Кроме того, для обеспечения удовлетворительной точности результатов в большинстве случаев требуется разрешать линейчатую структуру полос, что в свою очередь связано с применением приборов, обладающих, как правило, низкой светосилой. Приемлемая чувствительность определения содержания примесей и соответственно возможность обнаружения малых различий в изотопном составе газов путем измерения абсорбции

возможны только при использовании недисперсионных методов. К общему недостатку всех абсорбционных методов анализа газов относится значительно больший по сравнению с эмиссионными методами расход проб на анализ.

Рассмотрим некоторые примеры практического применения абсорбционного метода для изотопного анализа газообразных веществ. Браун и Бернштейн [228] для изотопного анализа водорода в воде переводили анализируемую пробу (20—100 мг) в монодейтерометан по реакции с метилмагниййодидом в растворе дибутилового эфира (см. также [229]). Полученным газом заполняли кювету длиной 100 мм и измеряли поглощение в полосе молекулы  $\text{CN}_2\text{D}$  с максимумом при  $\tilde{\nu}=2204 \text{ см}^{-1}$  на спектрофотометре фирмы «Перкин — Эльмер» (модель 12С). При постоянном давлении газа в кювете связь между величиной поглощения и парциальным давлением  $\text{CN}_2\text{D}$  описывалась уравнением (7.3). Отклонения результатов измерений от среднего не превышали  $\pm 1\%$ .

Полоса основных колебаний монооксида углерода с максимумом при  $\tilde{\nu}=2143 \text{ см}^{-1}$  пригодна для определения степени обогащения образцов тяжелым изотопом углерода  $^{13}\text{C}$ . Особенно удобно использовать эту полосу для определения низких концентраций  $^{13}\text{C}$ .

В этом случае изотопный состав углерода может быть определен непосредственно из отношения интенсивностей линий  $P_9$  и  $P_{20}$ , принадлежащих молекулам  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$  и  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  соответственно [230] (см. также рис. 7.4).

Из спектров различных окислов азота, согласно данным работы Р. Р. Швангирадзе и Ш. З. Джамагидзе [231], для изотопного анализа пригодна полоса основных колебаний молекулы  $\text{NO}$  с максимумом при  $1880 \text{ см}^{-1}$  для молекулы  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$  и полоса молекулы  $\text{N}_2\text{O}$  с максимумом при  $2225 \text{ см}^{-1}$  для молекулы  $^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}$ .

В случае молекулы  $\text{NO}$  для анализа можно использовать также линии вращательной структуры  $Q$ -ветви полосы, обладающей четко выраженной изотопной структурой, если в распоряжении имеется прибор, обладающий достаточной разрешающей способностью.

В абсорбционном УФ-спектре молекулы  $\text{NO}$ , соответствующем электронному переходу  $A^2\Sigma^+ - ^2\Pi$  (основное состояние), также наблюдается ряд полос, обладающих четкой изотопической структурой. В частности, изотопическая структура 1,0-полосы с максимумами при 2154,9 и 2149,1 Å для молекул  $^{14}\text{NO}$  и  $^{15}\text{NO}$  соответственно может быть разрешена с помощью простого призмного монохроматора.

Инфракрасная полоса молекулы трифторида бора с максимумом при  $1446 \text{ см}^{-1}$  служила в качестве аналитической при определении изотопного состава бора в работе [232]. В интервале содержаний 15—85 ат. % одного из изотопов ( $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ ) погрешность единичного определения составила  $\pm 3-5$  ат. %.

## Недисперсионные методы

<sup>124</sup> Недисперсионные методы ИК-спектрофотометрии применялись Люфтом [233] для анализа газовых смесей еще в 1938 г. В настоящее время эти методы иногда являются совершенно незаменимыми для контроля некоторых процессов в химической промышленности (см. обзорные работы [205, 231, 234—237]).

Большинство описанных в литературе методик анализа основано на двухлучевом принципе. Используется один или два источника света с одинаковой яркостью излучения и повышенным выходом световой энергии в ИК-области спектра. В измерительный канал помещают кювету с анализируемым газом. Длина кюветы обычно составляет 10—30 см. В канале сравнения устанавливают такую же кювету, пустую или заполненную образцом сравнения. Поглощение света при характеристической длине волны в этих двух каналах различно. Выходы обоих каналов имеют общую измерительную камеру, разделенную мембраной на две части и заполненную по возможности чистым определяемым компонентом. Разделительная перегородка камеры одновременно служит и одной из пластин мембранного конденсатора. Вторая пластина конденсатора выполнена в виде сетки, свободно пропускающей заполняющий камеру газ.

Вследствие того, что в измерительном канале и канале сравнения поглощается различное количество световой энергии, то соответственно и интенсивность световых пучков, попадающих в измерительную камеру, также различна. В результате в отделениях камеры поглощается и превращается в тепло неодинаковое количество ИК-излучения и между ними возникают разности температуры и давления. Если при этом падающие на кюветы световые пучки промодулировать в одинаковой фазе, то пульсации  $\Delta T$  или  $\Delta P$  приобретут периодический характер и могут быть зарегистрированы в виде пульсаций емкости мембранного конденсатора. При этом чем больше разность парциальных давлений определяемого компонента в измерительной кювете и кювете сравнения, тем больше амплитуда этих пульсаций.

Первоначально такой принцип измерений был использован Клювером [238, 239] применительно к изотопным системам. Так, для определения концентрации изотопа  $^{13}\text{C}$  кювета сравнения заполнялась углекислым газом природного изотопного состава, а измерительная кювета — анализируемой пробой с неизвестным содержанием  $^{13}\text{C}$ . Оба отделения измерительной камеры были заполнены  $\text{CO}_2$  с содержанием изотопа  $^{13}\text{C}$  до 60 ат. %. После градуировки прибора по образцам, проанализированным на масс-спектрометре, погрешность результатов анализа оказалась равной  $\pm 0,005$  ат. %  $^{13}\text{C}$  в пределах природ-

ных содержаний этого изотопа. Позднее Мейером и Германом [240] была достигнута такая же точность результатов анализа (погрешность равна  $\pm 0,005$  ат. %  $^{13}\text{C}$ ).

Описанный выше метод применим также для анализа и других газов, активно поглощающих излучение в ИК-области, таких, как  $\text{N}_2\text{O}$  (анализ изотопного состава азота [241]),  $\text{HCl}$  (определение изотопного состава хлора [242]) и  $\text{H}_2\text{O}$  (изотопный анализ водорода [243]). Можно надеяться, что возможности метода не исчерпываются приведенными выше примерами, поскольку селективность детектора исключительно высока вследствие малой ширины абсорбционных линий в детекторном газе и в анализируемой пробе.

Основной недостаток метода — слишком большой объем пробы на анализ. Обычно он составляет 20—30  $\text{см}^3$  газа при нормальных условиях. Тем не менее имеется ряд задач, где эта особенность метода не может служить серьезным препятствием для его применения, например, определение изотопного состава газов при решении некоторых задач изотопной геологии.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зайдель А. Н. Основы спектрального анализа. М., «Наука», 1965.
2. Бочкова О. П., Шрейдер Е. Я. Спектральный анализ газовых смесей. М., Физматгиз, 1963.
3. Meier G., Schmidt W. Feingerätetechnik, 1963, В. 12, S. 476.
4. Brody J. K. J. Opt. Soc. Amer., 1952, v. 42, p. 408.
5. Dunken H., Mikkeleit W., Haucke G. Abch. dtsh. Akad. Wiss. Berlin, Kl. Chem. Geol. Biol., 1964, Nr. 7, S. 435.
6. Dunken H., Mikkeleit W., Haucke G. Jenaer Rundsch. Jg. 1965, S. 204.
7. Broida H. P., Morowitz H. J., Selgin M. J. Res. Nat. Bur. Stand. 1954, v. 52, p. 293.
8. Urey H. C., Brickwedde F. G., Murphy G. M. Phys. Rev., 1932, v. 39, p. 164.
9. Фриш С. Э., Черняев В. И. «Докл. АН СССР», 1934, т. 3, с. 245.
10. Fred M., Tomkins F. S. Metallurgical Project Rep., CC—2467, 1944.
11. Tiggelen A., Wijnen J. Bull. Soc. Chim. Belg., 1947, v. 56, p. 312.
12. Tiggelen A., Wijnen J. Spectrochim. Acta, 1949, v. 3, p. 655.
13. Tiggelen A. Bull. Soc. Chim. Belg., 1946, v. 55, p. 133.
14. Оганов М. Н., Стриганов А. Р. «Атомная энергия», 1957, т. 3, с. 112.
15. Oganov M. N., Striganov A. R. Spectrochim. Acta, 1958, v. 13, p. 139.
16. Oganov M. N., Striganov A. R. Kernenergie, 1958, В. 1, S. 485.
17. Broida H. P., Meyer J. W. J. Opt. Soc. Amer., 1952, v. 42, p. 37.
18. Broida H. P., Morgan J. H. Analyt. Chem., 1952, v. 24, p. 799.
19. Вейнберг Г. В., Зайдель А. Н., Петров А. А. «Оптика и спектроскопия», 1956, т. 1, с. 972.
20. Зайдель А. Н., Осгровская Г. В. «Вестн. ЛГУ. Сер. физ. хим.», 1953, № 16, с. 39.
21. Иванова Т. Ф., Трентовиус М. Е., Федоров В. В. «Изв. АН СССР. Сер. физ.», 1959, т. 23, с. 1120.
22. Донцов Ю. П., Стриганов А. Р. «Ж. аналит. хим.», 1957, т. 12, с. 5.
23. Стриганов А. Р. «Усп. физ. наук», 1956, т. 58, с. 365.
24. Зайдель А. Н., Калитеевский Н. И., Липис Л. В., Чайка М. П. Эмиссионный спектральный анализ атомных материалов. Л., Физматгиз, 1960.
25. Немец В. М., Петров А. А. «Ж. прикл. спектр.», 1966, т. 4, с. 101.
26. Pascalau M., Weissmann E. Abch. dtsh. Akad. Wiss. Berlin, Kl. Chem. Geol. Biol., 1964, Nr. 7, S. 441.

27. Paşcalau M., Weissmann E., Tataru E. Stud. Cerc. Fiz., 1961, v. 12, pp. 843, 871.
28. Weissmann E., Paşcalau M., Tintea H., Ungureanu C. Stud. Cerc. Fiz., 1961, v. 4, p. 12.
29. Carpenter R. J. Opt. Soc. Amer., 1954, v. 44, p. 348.
30. Chifu A. Stud. Cerc. Fiz., 1965, v. 17, p. 575.
31. Шегенштейн А. И. Изотопный анализ воды. М., Изд-во АН СССР, 1957.
32. Broida H. P. Angew. Chem., 1954, B. 66, S. 146.
33. Haucke G. Dissertation, Jena, 1965.
34. Jager G., Mikkeleit W. Kernenergie, 1962, B. 5, S. 426.
35. Львов Б. В., Мосичев В. И. «Труды Государственного ин-та прикладной химии», 1962, т. 49, с. 269.
36. L'vov B. V., Mosičev V. I. Abh. dtsh. Akad. Wiss. Berlin, Kl. Chem. Geol. Biol., 1964, Nr. 7, S. 415.
37. Зонов Ю. А. «Ж. анал. хим.», 1962, т. 17, с. 502.
38. Зонов Ю. А. «Ж. анал. хим.», 1965, т. 20, с. 205.
39. Artaud J., Blaise J., Gerstenkorn S. P/328 in A/Conf. 15/1, Bd. 28, Geneva, 1958, p. 632; Rapport CEA, No. 1156, Saclay, 1959.
40. Brody J. K., Tomkins F. S. P/945 in A/Conf. 15/1, Bd. 28, Geneva, 1958, p. 639.
41. Chantrel H. Thèse, Paris, 1958.
42. Bradley L., Kuhn H. Nature, 1948, v. 162, p. 412.
43. Kuhn H. Rep. Progr. Phys., 1951, v. 14, p. 64.
44. Clusius K., Schumacher E. Helv. Chim. Acta, 1953, v. 36, p. 969.
45. Kopfermann H., Krüger H. Z. Physik, 1936, B. 103, p. 486.
46. Ungureanu C. Rev. Roum. Phys., 1965, v. 10, p. 547.
47. Ungureanu C. Rev. Roum. Phys., 1965, v. 10, p. 425.
48. Gerstenkorn S. Rapport CEA 2301, Saclay 1963.
49. Gojan J. L., Giacomo P. Compt. Rend. Acad. Sci., Paris, 1959, v. 249, p. 2752.
50. Murakawa K. J. Phys. Soc. Japan, 1959, v. 14, p. 1624.
51. Blaise J., Chabball R., Jacquinet P. J. phys. radium, 1954, v. 15, p. 749.
52. Lennuir R., Lagarde D. Compt. Rend. Acad. Sci., Paris, 1960, v. 251, p. 1762.
53. Донцов Ю. П., Стриганов А. Р. «Оптика и спектроскопия», 1957, т. 2, с. 21.
54. Paschen F. Ann. Phys., 1913, B. 50, S. 901.
55. Schüler H., Gollnow H. Z. Physik, 1935, B. 93, S. 61.
56. Жиглинский А. Г., Кочемировский А. С. «Вестн. ЛГУ. Сер. физ. хим.», 1963, № 16, с. 62.
57. Birks F. T. Spectrochim. Acta, 1954, v. 6, p. 169.
58. Little P. F., Engel A. Proc. Roy. Soc., 1954, v. 224, p. 209.
59. Толанский С. Спектроскопия высокой разрешающей силы. Пер. с англ. М., Изд-во иностр. лит., 1955.
60. Зайдель А. Н., Жиглинский А. Г., Чайко Ю. «Чехослов. физ. журнал», 1958, т. 8, с. 530.
61. Зайдель А. Н., Разумовский А. Н., Чайка М. П. «Оптика и спектроскопия», 1961, т. 10, с. 15.
62. Crosswhite H. N., Dicke G. H., Legagneur C. S. J. Opt. Soc. Amer., 1955, v. 45, p. 270.
63. Russel B. J., Shelton J. P., Walsh A. Spectrochim. Acta, 1957, v. 8, p. 347.
64. Jones W. G., Walsh A. Spectrochim. Acta, 1960, v. 16, p. 249.
65. Бодрецова А. И., Львов Б. В., Павловская Е. Н. «Ж. прикл. спектр.», 1965, т. 2, с. 97.
66. Gatehouse V. M., Walsh A. Spectrochim. Acta, 1960, v. 16, p. 602.
67. Зайдель А. Н., Коренной Е. П. «Заводская лаборатория», 1963, т. 29, с. 1449.
68. Жиглинский А. Г., Фафурина Э. Н. «Ж. прикл. спектр.», 1966, т. 5, с. 557.
69. Александрук В. М., Жиглинский А. Г., Кунд Г. Г. и др. «Геохимия», 1967, с. 637.
70. Stukenbroeker G. L., Smith D. D., Werner J. K., McNally J. R. J. Opt. Soc. Amer., 1951, v. 41, p. 870; 1952, v. 42, p. 383.

71. Werner J. K., Smith D. D., Overshine S. J. et al. J. Opt. Soc. Amer., 1955, v. 45, p. 202.
72. Brody J. K., Fred M., Tomkins F. S. Spectrochim. Acta, 1954, v. 6, p. 383.
73. Artaud J., Blaise J., Gerstenkorn S. Spectrochim. Acta, 1957, v. 10, p. 110.
74. Чайка М. П. «Оптика и спектроскопия», 1957, т. 3, с. 372.
75. Жиглинский А. Г. «Оптика и спектроскопия», 1957, т. 3, с. 9.
76. Mrosowski J. Z. Phys., 1939, B. 112, S. 223.
77. Burke E. W. Phys. Rev., 1955, v. 99, p. 1839.
78. Rankama K. Isotope Geology. London, 1954.
79. Földvari-Vogl M., Kliburszky B. Acta Geol. Hung., 1961, v. 7, p. 1.
80. Жиглинский А. Г., Кунд Г. Г. «Оптика и спектроскопия», 1959, т. 7, с. 836.
81. Жиглинский А. Г., Зайдель А. Н., Кунд Г. Г. «Геохимия», 1962, с. 976.
82. Heyden M., Korferrmann H. Z. Phys., 1938, B. 108, S. 3.
83. Жиглинский А. Г., Зайдель А. Н., Кунд Г. Г. «Оптика и спектроскопия», 1961, т. 10, с. 793.
84. Жиглинский А. Г., Зайдель А. Н., Кунд Г. Г. «Геохимия», 1963, с. 88.
85. Каштан М. С., Булатов В. В., Зыкова И. С. «Геохимия», 1967, с. 633.
86. Steudel A. Z. Phys., 1952, B. 133, S. 438.
87. Brody J. K., Tomkins F. S., Fred M. Spectrochim. Acta, 1954, v. 8, p. 329.
88. Blaise J. Ann. physique, Paris, 1958, p. 1019.
89. Зайдель А. Н., Жиглинский А. Г., Чайко Ю. «Чехослов. физ. журнал», 1958, т. 8, с. 665.
90. Зайдель А. Н., Жиглинский А. Г., Чайко Ю. «Оптика и спектроскопия», 1958, т. 4, с. 152.
91. Каштан М. С., Соботович Е. В., Хлопина Т. Н. «Оптика и спектроскопия», 1960, т. 8, с. 23; 1961, т. 10, с. 518.
92. Ошерович А. Л., Жиглинский А. Г. «Вестн. ЛГУ. Сер. физ. хим.», 1956, № 4, с. 3.
93. Калитевский Н. И., Чайка М. П. «Вестн. ЛГУ. Сер. физ. хим.», 1956, № 4, с. 9.
94. Smith D. D. Report ORNL—1412.
95. Anderson O. E., White H. E. Phys. Rev., 1947, v. 71, p. 911.
96. Burkhart L. E., Stukenbroeker G., Adams S. Phys. Rev., 1949, v. 75, p. 83.
97. Mullin H. R., Yuster H. G., Graff R. L. USAEC Report TID—7531, 1957.
98. Стриганов А. Р., Гаврилов Е. Ф., Ефремов С. П. «Атомная энергия», 1957, т. 2, с. 337; Kernenergie, 1958, B. 1, S. 112.
99. Saunderson J. L. Talanta, 1960, v. 6, p. 63.
100. Jolly W. G. U.S. At. Energ. Comm. Report HW55666, 1958.
101. Leys J. A. Analyt. Chem., 1966, v. 38, p. 1099.
102. Smith D. D., Burkhart L. E. Nucl. Sci. Abstr., 1956, v. 10, No. 5121.
103. Lee T., Rogers L. H. Appl. Spectr., 1960, v. 14, p. 39.
104. Lee T., McIntyre S. A. Appl. Spectr., 1961, v. 15, p. 34.
105. Lee T., Killem O. P., McIntyre S. A. Appl. Spectr., 1961, v. 15, p. 106.
106. Orell R. Rapport AERE P616OW, 1960.
107. Ceccaldi M., Goujon P., Leieknam J. P., Nief G. J. phys. radium, 1963, v. 24, p. 65.
108. Leicknam J. P., Capitini R. Rapport CEA R-2428, Saclay, 1964.
109. Gerstenkorn S. Rapport CEA 845, Saclay.
110. Hainsky Z., Rossi G. Energia Nucleare, Milano, 1965, v. 12, p. 306.
111. Murphy R. J. USAEC Report TID-7531, 1957, p. 18.
112. Vogel R. S. USAEC Report TID—7531, 1957, p. 36.
113. Daniel J. L. Report HW—31911; Nucl. Sci. Abstr., 1956, v. 10, No. 8870.
114. Lee T., Hallowell A. L., Rogers H. L. Appl. Spectr., 1961, v. 15, p. 3.
115. Leicknam J. P. Rapport CEA 2202, Saclay, 1962.
116. Fergusson A. E., Broida H. P. Analyt. Chem., 1956, v. 28, p. 1436.
117. Зайдель А. Н., Разумовский А. Н., Чайка М. П. «Оптика и спектроскопия», 1961, т. 10, с. 15.
118. Richards E. W. T., Ridgely A. Report AERE 3576, 1960.
119. Artaud J., Chaput M., Gerstenkorn S. Rapport CEA, Saclay, 1961, p. 882.

120. Gerstenkorn S. Spectrochim. Acta, 1962, v. 18, p. 353.
121. Chabbal R., Jacquinot P. Rev. opt., 1961, v. 40, p. 4.
122. Müller G. Kernenergie, 1965, B. 8, S. 265.
123. Tintea H., Ungureanu C., Weissmann E. Stud. Cerc. Fiz., 1962, v. 13, p. 485.
124. Haucke G. Dissertation, Jena, 1965.
125. Львов Б. В., Мосичев В. И. «Атомная энергия», 1961, т. 10, с. 279.
126. Mulliken R. S. Phys. Rev., 1925, v. 25, p. 259.
127. Mathews C. W., Innes K. K. J. Mol. Spectr., 1964, v. 13, p. 93.
128. Krischnamahari S. L. N. G., Vensarkar B. R. Proc. CSIR Symp. Spectrosc. Hindu Univ. Banaras, 1963, p. 87.
129. Krischnamahari S. L. N. G., Vensarkar B. R. Report AEET/Spec./12 (1964), Trombay, Bombay, Ind.; Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A, 1965, v. 61, p. 172.
130. Загорина Н. А., Лазеева Г. С., Петров А. А. «Оптика и спектроскопия», 1966, т. 20, с. 348.
131. King A. S., Birge R. T. Nature, 1929, v. 124, p. 127.
132. Günter R., Streubung W. Angew. Chem., 1954, B. 66, S. 202.
133. Clusius K., Bühler H. H. Z. Naturf., 1954, B. 9a, S. 775.
134. Зайдель А. Н., Островская Г. В. «Оптика и спектроскопия», 1960, т. 9, с. 137.
135. Львов Б. В., Мосичев В. И., Сенюта С. А. «Заводская лаборатория», 1962, т. 28, с. 1322.
136. Monat S., Robbins C., Ronzio A. R. Report AECU—672.
137. Calvin M. Isotopic Carbon. John Wiley, New York, 1949.
138. Rosen B. Longueurs d'onde caracteristiques des bandes d'emission et d'absorption des molecules diatomiques (Atlas), Paris, 1952.
139. Пирс Р., Гейдон А. Отождествление молекулярных спектров. Пер. с англ. М., Изд-во иностр. лит., 1949.
140. Broida H. P., Chapman M. W. Analyt. Chem., 1958, v. 30, p. 2049.
141. Hoch M., Weisser H. Helv. Chim. Acta, 1950, v. 33, p. 2128.
142. Fleischmann R. Phys. Z., 1940, B. 41, S. 14.
143. Clusius K. Angew. Chem., 1954, B. 66, S. 497.
144. Zahn H. In: Optik aller Wellenlangen, Berlin, 1959, S. 58.
145. Hürzeler H., Hostetler H. U. Helv. Chim. Acta, 1955, v. 38, p. 1825.
146. Горбунов А. И., Загорец П. А. «Ж. физ. хим.», 1955, т. 29, с. 1422.
147. Faust H. Z. anal. Chem., 1960, B. 175, S. 9.
148. Sommer K., Kick H. Z. anal. Chem., 1966, B. 220, S. 21.
149. Meier G. Kernenergie, 1960, B. 3, S. 903.
150. Зайдель А. Н., Островская Г. В., Петров А. А. «Оптика и спектроскопия», 1961, т. 10, с. 673.
151. Лазеева Г. С., Петров А. А., Федоров В. В. «Вестн. ЛГУ. Сер. физ. хим.», 1963, № 18, с. 56.
152. Meier G., Müller G. Isotopenpraxis, 1965, B. 1, S. 56.
153. Leicknam J. P., Middleboe V., Proksch G. Anal. Chim. Acta, 1968, v. 40, p. 487.
154. Оганов К. А., Швангирадзе Р. Р. «Оптика и спектроскопия», 1961, т. 10, с. 577.
155. Faust H. Isotopenpraxis, 1965, B. 1, S. 62.
156. Faust H. Isotopenpraxis, 1967, B. 3, S. 100.
157. Munsche D. Isotopenpraxis, 1965, B. 1, S. 32.
158. Rolle W. Kernenergie, 1962, B. 5, S. 403.
159. Rolle W. Z. Chemie, 1964, B. 10, S. 396; Abh. dtsh. Akad. Wiss. Berlin, Kl. Chem. Geol. Biol., 1964, N 7, S. 395.
160. Holt P. F., Hughes B. P. J. Chem. Soc., 1953, p. 1666; 1955, p. 95.
161. Hüser R. Z. anal. Chem., 1963, B. 197, S. 16.
162. Hüser R., Habfast K., Bradke M. Z. anal. Chem., 1960, B. 176, S. 429.
163. Smith J. H., Legg J. O., Garter L. N. Soil Sci., 1963, v. 96, p. 313.
164. Vaughan W. R., Boyd W. T., McCane D. I., Sloan G. J. Analyt. Chem., 1951, v. 23, p. 508.

165. Beerenboom M., Sober H. A., White J. H. Arch. Biochem., 1950, v. 29, p. 369.
166. Зайдель А. Н., Лазеева Г. С., Петров А. А. «Вестн. ЛГУ. Сер. физ. хим.», 1963, № 4, с. 55.
167. Müller G., Meier G. J. Mol. Spectr. (В печати).
168. Hunt D., Fish G. J. Opt. Soc. Amer., 1956, v. 46, p. 87.
169. Fassel A. V., Hettel J. H. Spectrochim. Acta, 1957, v. 7, p. 175.
170. Zaidel A. N., Petrov A. A., Veinberg G. V. Spectral — isotopic Method for the Determination of Hydrogen in Metals, Butterworths, Washington, 1961.
171. Зайдель А. Н., Петров А. А. «Ж. прикл. спектр.», 1965, т. 3, с. 383; «Вестн. ЛГУ. Сер. физ. хим.», 1957, № 10, с. 40.
172. Zaidel A. N. Spectrochim. Acta, 1958, v. 10, p. 349.
173. Зайдель А. Н., Петров А. А. «Ж. техн. физ.», 1955, т. 21, с. 2571.
174. Зайдель А. Н., Петров А. А. «Заводская лаборатория», 1956, т. 22, с. 924.
175. Орлова Н. М., Петров А. А. «Вестн. ЛГУ. Сер. физ. хим.», 1964, № 4, с. 69.
176. Kawaguchi H. Japan Analyst, 1965, v. 14, p. 138.
177. Боргест В. А., Зайдель А. Н., Петров А. А. «Заводская лаборатория», 1958, т. 24, с. 1034.
178. Боргест В. А., Зайдель А. Н., Петров А. А. «Труды Комиссии по анал. хим. АН СССР», 1960, т. 10, с. 270.
179. Загорина Н. А. «Вестн. ЛГУ. Сер. физ. хим.», 1965, № 20, с. 152.
180. Витоль Э. Н. «Заводская лаборатория», 1963, т. 29, с. 649.
181. Зайдель А. Н., Петров А. А. «Заводская лаборатория», 1962, т. 28, с. 552.
182. Швангирадзе Р. Р., Оганов К. А., Чихладзе В. А. «Ж. прикл. спектр.», 1967, т. 7, с. 265.
183. Зайдель А. Н., Иванова Т. Ф., Петров А. А. и др. «Заводская лаборатория», 1963, т. 29, с. 693.
184. Зайдель А. Н., Немец В. М., Петров А. А. «Ж. прикл. спектр.», 1965, т. 2, с. 3.
185. Борисов В. П., Немец В. М., Петров А. А. «Ж. прикл. спектр.», 1967, т. 7, с. 577.
186. Alkemade C. Th. J., Milatz J. W. M. J. Opt. Soc. Amer., 1955, v. 45, p. 583.
187. Walsh A. Spectrochim. Acta, 1955, v. 7, p. 108.
188. Russel B. J., Shelton J. P., Walsh A. Spectrochim. Acta, 1957, v. 9, p. 317.
189. Львов Б. В. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. М., «Наука», 1966.
190. Herrmann R., Alkemande C. Th. J. Flammenphotometrie, Springer — Verlag, Berlin — Göttingen — Heidelberg, 1960.
191. Mavrodineanu R., Boiteux H. Flame Spectroscopy. John Wiley, New York, 1965.
192. Slavin W. Appl. Spectr., 1966, v. 20, p. 281.
193. Elwell W. T., Giddley J. A. F. Atomic Absorption Spectroscopy. Pergamon Press, 1961.
194. Robinson J. W. Atomic Absorption Spectroscopy. Edward Arnold, London, 1964.
195. Зайдель А. Н., Коренной Е. П. «Оптика и спектроскопия», 1961, т. 10, с. 570.
196. Goleb J. A., Yokayama Yu. Anal. Chim. Acta, 1964, v. 30, p. 213.
197. Manning D. C., Slavin W. Atomic — Absorption Newsletter, 1962, No. 8. Perkin — Elmer Corp., Norwalk, Conn.
198. Goleb J. A. Anal. Chim. Acta, 1966, v. 34, p. 135.
199. Goleb J. A., Yokayama Yu. Anal. Chim. Acta, 1963, v. 18, p. 457.
200. Goleb J. A. Analyt. Chem., 1963, v. 35, p. 1978.
201. Osborn K. R., Gunning H. E. J. Opt. Soc. Amer., 1955, v. 45, p. 552.
202. Зайдель А. Н. «Усп. физ. наук», 1959, т. 68, с. 123.
203. Львов Б. В., Мосичев В. И. «Ж. прикл. спектр.», 1966, т. 4, с. 491.
204. Cecaldi M. Rapport CEA—818, Saclay, 1956.
205. Beebe C. H., Liston M. D. Instr. Soc. Amer. Trans., 1963, v. 2, p. 331.

206. Gläser F. Chem. — Ing. — Technik, 1961, B. 33, S. 443.
207. Gordon G., Yamatera H. Analyt. Chem., 1964, v. 36, p. 1866.
208. Ceccaldi M., Goujon P. Rapport CEA R-2440, Saclay, 1964.
209. Bayley J. G., Stevens W. H., Thurston M. W. Atom. Energ. Canada Ltd., Report AECL-2076, 1964.
210. Hallaba E., Hamza E. Isotopenpraxis, 1966, B. 2, S. 394.
211. Stevens W. H., Thurston W. Canad. AECL—Report CRC-568-295, 1954.
212. Ceccaldi M. Rapport CEA R-2441, Saclay, 1964.
213. Trenner N. R., Arizon Z., Walker R. W. Appl. Spectr., 1953, v. 7, p. 166.
214. Gaunt J. UKAEA Report AERE-C/R-1264, 1953.
215. Thornton V., London F. E. Analyt. Chem., 1950, v. 22, p. 690.
216. Lecomte J., Ceccaldi M., Roth E. J. Chim. Phys., 1953, v. 50, p. 166.
217. Lecomte J., Roth E., Ceccaldi M. Angew. Chem., 1954, B. 66, S. 57.
218. Stukenbroeker G. L., McNally J. R. J. Opt. Soc. Amer., 1953, v. 43, p. 36.
219. Jones J. H., Hall M. A. Proc. Pittsburgh. Conf. Analyt. Chem. Appl. Spectr., 1956.
220. Cabicar J., Einhorn F. Z. Naturf., 1966, B. 21a, S. 504.
221. Keder W. E., Kalkwarf D. R. Analyt. Chem., 1966, v. 38, p. 1288.
222. Crespi H. L., Katz J. J. Anal. Biochem., 1961, v. 2, p. 274.
223. Lambert J. L., Hammons J. H., Walter J. A., Nickon A. Analyt. Chem., 1964, v. 36, p. 2148.
224. Jones R. N., McKenzie M. A. Talanta, 1960, v. 3, p. 356.
225. Jones R. N., McKenzie M. A. Talanta, 1964, v. 7, p. 124.
226. Lapidot A., Pinchas S., Samuel D. Proc. Chem. Soc., 1962, p. 109.
227. Knezevic Z. V. Isotopenpraxis, 1967, B. 3, S. 452.
228. Brown Th. L., Bernstein R. B. Analyt. Chem., 1951, v. 23, p. 673.
229. Orchin M., Wender I., Friedel R. A. Analyt. Chem., 1949, v. 21, p. 1072.
230. Müller G. Diplomarbeit, Jena, 1959.
231. Швангирадзе Р. Р., Джамагидзе Ш. З. «Оптика и спектроскопия», 1961, т. 10, с. 583.
232. Мальцев А., Кузяков Ю. Я., Татевский М. В. Материалы X Всесоюзного совещания по спектроскопии. Изд. Львовского гос. ун-та, 1957, с. 472.
233. Luet K. F. Z. techn. Phys., 1943, B. 24, S. 97.
234. Rocchiccoli O. Chim. analitique, 1966, v. 48, p. 3.
235. Fastie W. G., Pfund A. H. J. Opt. Soc. Amer., 1947, v. 37, p. 762.
236. Siebert W. Z. angew. Phys., 1954, B. 6, S. 563.
237. Brügel W. In: Messen und Regeln in der chemischen Technik. Springer—Verlag, Berlin — Göttingen — Heidelberg, 1957, S. 441.
238. Milatz J. M. W., Kluver J. C., Hardeboe J. J. Chem. Phys., 1951, v. 19, p. 887.
239. Kluver J. C. Thesis., Utrecht, 1952.
240. Meier G., Herrman D. Abh. dtsh. Akad. Wiss. Berlin. Kl. Chem. Geol. Biol., 1964, N 7, S. 407.
241. Kluver J. C. Recu. Trav. chim. Pays — Bas, 1955, v. 74, p. 322.
242. Fleischmann R. Z. Phys., 1956, B. 137, S. 516.
243. Bosselaar C. A. P/2250 in A/Conf. 15/1. Bd. 28, Geneva, 1958, p. 629.

# ГЛАВА 9.

## ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС

---

### 9.1. Основы метода

Парамагнитный резонанс ядер был впервые обнаружен в 1945 г. одновременно и независимо Ф. Блохом и Е. М. Парселлом. К настоящему времени метод спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) стал одним из основных современных методов научного исследования [1—4], который позволил получить ценную информацию о структуре и кинетических процессах в жидкостях, твердых телах и газах.

Эффект резонанса наблюдается только у ядер, обладающих механическим импульсом собственного вращения  $\mathbf{p}$ , называемым также спином ядра. Этот импульс определяется квантовым числом ядерного спина  $I$ :

$$p = |\mathbf{p}| = \hbar \sqrt{I(I+1)}, \quad (9.1)$$

где  $\hbar = h/2\pi$ ;  $h$  — постоянная Планка.

Вопрос о том, какие изотопы доступны экспериментальному изучению методом ЯМР, может быть решен с помощью очень простых правил, определяющих квантовое число ядерного спина. Эти правила приведены в табл. 9.1.

Т а б л и ц а 9.1

Правила для квантового числа ядерного спина

Число протонов	Четное	Нечетное	Четное	Нечетное
Число нейтронов	Четное	Четное	Нечетное	Нечетное
Квантовое число ядерного спина	0	Полуцелое		Целочисленное

Если атомное ядро с неисчезающим импульсом собственного вращения поместить в постоянное магнитное поле напряженностью  $H_z$ , то компонента импульса  $p_z$  в направлении поля (рис. 9.1) может принимать только дискретные значения, равные

$$p_z = m\hbar, \quad \text{где } m = -I, -I+1, \dots, I-1, I. \quad (9.2)$$

Так как атомное ядро имеет заряд, то с его вращением связан круговой ток, а следовательно, и магнитный момент ядра

$$\mu = \gamma p, \quad (9.3)$$

где  $\gamma$  — гиромагнитное отношение, которое определяется  $g$ -фактором ядра  $g_K$  и ядерным магнетонам  $\mu_K$  ( $\mu_K = 5,05 \times 10^{-24}$  эрг/с):

$$\gamma = g_K \mu_K / \hbar. \quad (9.4)$$

Для определенного сорта ядер гиромагнитное отношение постоянно.

Магнитный момент протона ( $I=1/2$ ), который в дальнейшем и будем рассматривать\*, во внешнем магнитном поле с напряженностью  $H_z$  может принимать в соответствии с уравнениями (9.2) и (9.3) два направления:

$$\mu_{z+1/2} = + \left( \frac{1}{2} \right) \gamma \hbar \text{ и } \mu_{z-1/2} = - \left( \frac{1}{2} \right) \gamma \hbar. \quad (9.5)$$

Поскольку с магнитным моментом непосредственно связана энергия данного состояния

$$E = -\mu_z H_z, \quad (9.6)$$

то эти два направления магнитного момента различаются между собой по энергии:

$$\left. \begin{aligned} E_{+1/2} &= -\frac{1}{2} \gamma \hbar H_z \\ \text{и} \\ E_{-1/2} &= +\frac{1}{2} \gamma \hbar H_z. \end{aligned} \right\} \quad (9.7)$$

При переходе ядра из более высокого энергетического состояния в нижнее освобождается соответственно энергия

$$\Delta E = \gamma \hbar H_z, \quad (9.8)$$

которую ядро излучает в виде электромагнитной волны. Из известного соотношения

$$\Delta E = hf \quad (9.9)$$

с учетом уравнения (9.8) следует, что резонансная частота этого электромагнитного излучения

$$f_0 = (\gamma/2\pi) H_z. \quad (9.10)$$

\* Приводимые в настоящей главе уравнения по своему смыслу справедливы также и для всех других магнитных ядер.

Это соотношение называется также ларморовским условием резонанса.

Так как вероятности переходов  $W$  с излучением или поглощением при помещении системы в электромагнитное поле равны, то число переходов в единицу времени из нижнего состояния в верхнее равно  $WN_{+1/2}$ , а число переходов из верхнего состояния в нижнее равно  $WN_{-1/2}$ , где  $N_{+1/2}$  и  $N_{-1/2}$  соответственно заселенности нижнего и верхнего уровней,  $см^{-3}$ . Таким образом, мощность, поглощаемая данной спиновой системой при этих процессах,

$$P = W(N_{+1/2} - N_{-1/2})\gamma\hbar H_z \quad (9.11)$$

только тогда отлична от нуля, когда  $N_{+1/2} > N_{-1/2}$ . Для термически равновесной системы относительная заселенность различных энергетических уровней определяется законом Больцмана и для рассматриваемого случая может быть представлена в виде

$$N_{-1/2}/N_{+1/2} = \exp\{-\Delta E/kT\} = \exp\{-\gamma\hbar H_z/kT\}. \quad (9.12)$$

Из уравнения (9.10) можно видеть существенное различие между оптической и ЯМР-спектроскопией, а именно: резонансная частота  $f_0$  может принимать любые значения в соответствии с напряженностью внешнего магнитного поля. Для протонов, например, проводились исследования в интервале изменений резонансной частоты от 2  $кГц$  до 350  $МГц$ . Другое отличие — разности заселенностей энергетических состояний очень малы вследствие незначительных различий энергии зеемановских уровней.

Если напряженность магнитного поля  $H_z$  варьировать с произвольной, но постоянной частотой  $f$ , то при некотором значении  $H_z$  будет наблюдаться поглощение энергии данной спиновой системой. Можно было бы ожидать, что для рассматриваемого изотопа при таком виде развертки спектра будет наблюдаться только одна линия поглощения. Однако вследствие так называемого химического сдвига, смысл которого будет пояснен ниже, информационное содержание спектра ядерного магнитного резонанса существенно повышается.

Напряженность поля  $H_0$ , при которой наблюдается резонансное поглощение электромагнитного излучения, несколько меньше напряженности  $H_z$ , создаваемой электромагнитом, а вследствие диамагнитного экранирования ядра окружающими электронами

$$H_0 = H_z(1 - \sigma),$$

где  $\sigma$  — постоянная диамагнитного экранирования, равная отношению напряженности локального поля молекулы, вызванного намагничивающим полем, к напряженности этого намагничивающего поля. Она зависит от электронной плотности и

для разных ядер различна. Поэтому положение исследуемых линий в спектре обычно определяют относительно линии поглощения вещества сравнения («эталона») и выражают его в виде

$$\delta = \frac{f_0(\text{пробы}) - f_0(\text{„эталона“})}{f_0(\text{„эталона“})} \quad (9.13)$$

Часто химический сдвиг  $\delta$  выражают в шкале  $\tau = 10 - \delta$ . В качестве линии сравнения обычно используется пик тетраметилсилана (TMS). Отличительными чертами этого соединения

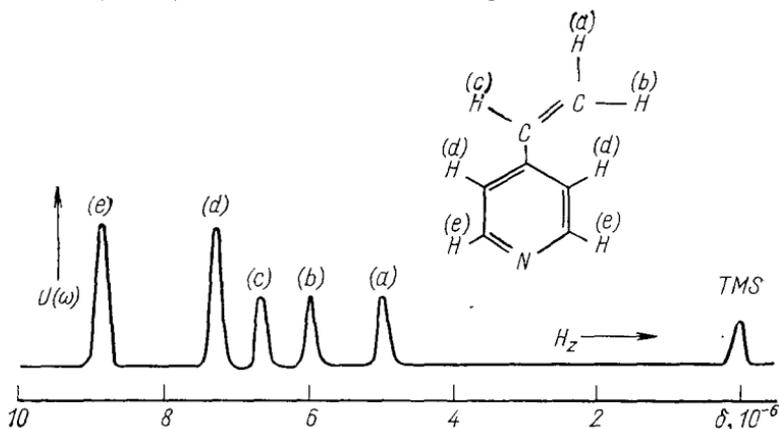


Рис. 9.2. Схематический спектр винилпиридина.

являются высокая симметрия его структуры, а также низкая электроотрицательность атомов углерода и кремния, приводящая к сильной экранировке протонов. Поэтому линия поглощения TMS наблюдается при сравнительно высокой напряженности поля  $H_z$ .

Химический сдвиг  $\delta$  несет в себе информацию о возможных атомных группировках внутри молекулы и является тем самым основой структурного анализа с помощью ядерного резонанса. В качестве примера рассмотрим спектр винилпиридина (рис. 9.2). В соответствии с различным положением протонов внутри молекулы в спектре наблюдаются пять пиков, заметно различающихся по величине химического сдвига\*. При этом протоны, связанные непосредственно с пиридиновым кольцом, резонируют при меньшей напряженности магнитного поля, так как круговой ток в кольце возбуждает дополнительное магнитное поле, которое складывается с внешним магнитным полем, совпадающим по направлению.

Кроме положения резонансных линий в спектре определенные заключения об атомарном окружении рассматриваемых

\* Численные данные для химического сдвига заимствованы из каталога спектров [5].

внутри молекулы групп могут быть сделаны на основе анализа формы линий и особенно анализа тонкой структуры линии. Расщепление линии поглощения уже само по себе позволяет обнаруживать спин-спиновую связь между неэквивалентными магнитными ядрами (например, между двумя протонами в различных связанных состояниях). В противоположность химическому сдвигу это косвенное спин-спиновое взаимодействие не

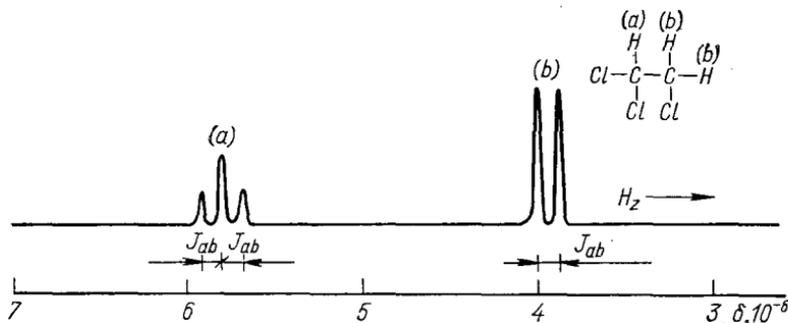


Рис. 9.3. Спин-спиновая связь в трихлорэтано ( $J_{ab} = 6$  гу).

зависит от напряженности поля и обусловлено главным образом контактным взаимодействием Ферми. Ядро через связывающие электроны возбуждает в точке расположения другого ядра дополнительное поле, направление которого зависит от ориентации первого ядра и от проекции его магнитного момента на направление внешнего магнитного поля. Согласно уравнению (9.2) магнитное квантовое число при наличии внешнего магнитного поля может принимать  $2I+1$  различных значений. Если имеется  $N_G$  эквивалентных ядер, то для них в сумме возможны  $2N_G I + 1$  ориентаций и соответственно  $2N_G I + 1$  различных дополнительных полей в точке расположения рассматриваемой атомной группировки. С появлением этих дополнительных полей связано расщепление энергетических уровней [см. выражение (9.6)]. Это обстоятельство и является причиной мультиплетной структуры резонансных линий поглощения.

Мультиплетность

$$Z = 2N_G I + 1. \quad (9.14)$$

Мерой спин-спиновой связи служит постоянная связи  $J$ , которая в случае простых спектров ЯМР может быть определена непосредственно из расстояния между пиками (рис. 9.3). На рисунке линия, принадлежащая двум эквивалентным протонам  $CH_2Cl$ -группы, расщеплена в дублет из-за влияния протона  $CHCl_2$ -группы. В свою очередь линия протонного резонанса группы  $CHCl_2$ , которая вследствие большей электроотрицательности хлора наблюдается при значительно меньшей

напряженности поля, представляет собой триплет из-за влияния двух эквивалентных протонов  $\text{CH}_2\text{Cl}$ -группы.

Таким образом, на основании структуры линий протонного резонанса можно делать заключения о числе окружающих данную группу протонов. Необходимо, правда, заметить, что такая простая связь между структурой линий и структурой изучаемого вещества имеет место, когда постоянная спин-спиновой связи мала по сравнению с расстоянием между линиями, относящимися к разным группировкам.

## 9.2. Основы количественного анализа

В случае резонанса ( $\omega = \omega_0 = 2\pi f_0$ ) спиновая система, помещенная в пульсирующее магнитное поле

$$H = 2H_1 \cos \omega t, \quad (9.15)$$

которое возбуждается в катушке датчика сигналов ЯМР при подведении к ней ВЧ-напряжения, поглощает часть энергии электромагнитного поля. Эти потери энергии равносильны изменению добротности колебательного контура и могут быть обнаружены средствами электроники. Такое однокатушечное устройство было впервые использовано Парселлом для обнаружения резонансных эффектов. Сигнал ядерного магнитного резонанса можно получить также двумя скрещенными катушками (устройство Блоха). Для понимания работы схемы Блоха необходимо принять во внимание поведение макроскопической намагниченности ядер.

Из совокупности уравнений (9.2), (9.3) и (9.12) следует, что намагниченность исследуемого вещества  $M_0$  в направлении  $z$  определяется в равновесном состоянии суммой магнитных моментов  $\mu_z$  частиц, заселяющих нижний энергетический уровень и избыточных по отношению к заселенности верхнего уровня (например, в единицах  $\text{см}^{-3}$ ):

$$M_0 = (N_{+1/2} - N_{-1/2})\mu_z = \frac{N\mu^2}{3kT} H_0 = \chi_0 H_0, \quad (9.16)$$

где

$$N = N_{+1/2} + N_{-1/2}; \quad \gamma \hbar H_z / kT \ll 1.$$

Эту намагниченность можно рассматривать как макроскопическую величину, которая в присутствии переменного поля (9.15) изменяется по законам классической физики (см. например, [1, 6, 7]). Из уравнений Блоха, описывающих колебания вектора ядерной намагниченности  $\mathbf{M}_0$ , следует, что в случае резонанса вектора  $\mathbf{M}_0$  прецессирует в плоскости, вертикальной направлению  $z$ . Аналогично уравнению (9.16) проекции вектора

намагниченности на оси  $x$  и  $y$  в расчете на единицу объема могут быть записаны в виде:

$$M_x = 2H_1 \{ \chi'(\omega) \cos \omega t + \chi''(\omega) \sin \omega t \}; \quad (9.17)$$

$$M_y = 2H_1 \{ \chi'(\omega) \sin \omega t - \chi''(\omega) \cos \omega t \}, \quad (9.18)$$

где  $2H_1$  — амплитуда напряженности линейно поляризованного переменного магнитного поля, возбуждаемого в передающей катушке (направление  $x$ );

$$\chi'(\omega) = -\frac{1}{2} \omega_0 t_2 \chi_0 \frac{(\omega - \omega_0) t_2}{1 + (\omega - \omega_0)^2 t_2^2 + \gamma^2 H_1^2 t_1 t_2}; \quad (9.19)$$

$$\chi''(\omega) = \frac{1}{2} \omega_0 t_2 \chi_0 \frac{1}{1 + (\omega - \omega_0)^2 t_2^2 + \gamma^2 H_1^2 t_1 t_2}; \quad (9.20)$$

$\chi_0 = \chi' - j\chi''$  — динамическая магнитная восприимчивость;  $t_1$  и  $t_2$  — соответственно время продольной и поперечной релаксации.

Время продольной релаксации  $t_1$  является мерой скорости, с которой  $z$ -компонента вектора намагниченности приближается к равновесному состоянию (9.16) после возмущения спиновой системы, а  $t_2$  — постоянная времени затухания вектора намагниченности в направлении, перпендикулярном оси  $z$ .

В приемной катушке (направление  $y$ ) при прецессии  $y$ -компоненты вектора намагниченности возбуждается магнитный поток

$$\Phi_y = B_y F \omega = 4\pi M_y F \omega V = 8\pi F \omega H_1 V \{ \chi'(\omega) \sin \omega t - \chi''(\omega) \cos \omega t \}, \quad (9.21)$$

где  $F\omega$  и  $V$  — соответственно площадь обмотки и объем приемной катушки. Напряжение, индуцируемое в приемной катушке,

$$U_{\text{инд}} = -d\Phi_y/dt = -8\pi F \omega H_1 V \omega \{ \chi'(\omega) \cos \omega t + \chi''(\omega) \sin \omega t \}. \quad (9.22)$$

Поскольку  $U_{\text{инд}}$  возбуждается в настроенном колебательном контуре, имеющем добротность  $Q$ , то напряжение в нем

$$U_{\text{кол}} = QU_{\text{инд}}. \quad (9.23)$$

При подходящем положении фазы фазочувствительного детектора (см. рис. 9.5) напряжение на его выходе представляет собой сигнал поглощения, который в соответствии с уравнениями (9.16) и (9.20) и при допущении  $\omega \approx \omega_0$  может быть записан в виде

$$U(\omega) = 8\pi F \omega H_1 V \omega Q \chi'' K \eta = \frac{4\pi F \omega H_1 Q \eta K \omega_0^2 \mu^2 N_{\Sigma} t_2}{3kT [1 + (\omega - \omega_0)^2 t_2^2 + \gamma^2 H_1^2 t_1 t_2]}, \quad (9.24)$$

где  $N_{\Sigma} = NV$  — полное число протонов в пробе, резонирующих при частоте  $\omega = \omega_0$ . Фактор заполнения  $\eta$  характеризует уменьшение сигнала вследствие неполного заполнения объема катушки

ки  $V$  исследуемым веществом, а также уменьшение сигнала из-за неоднородности поля внутри приемной катушки. Множитель  $K$  представляет собой результирующий коэффициент усиления сигнала.

Уравнение (9.24) только тогда передает истинный ход резонансной кривой, когда уравнения Блоха применимы для исследуемого вещества\*, а скорость развертки спектра достаточно мала, т. е. время развертки велико по сравнению с временем поперечной релаксации  $t_2$  (медленное прохождение через резонанс). В случае быстрого прохождения через резонанс уменьшается амплитуда сигнала и начинают влиять переходные процессы, в результате чего резонансные сигналы сопровождаются затухающими колебаниями («виггли»).

Если насыщение сигнала пренебрежимо мало, т. е.

$$s = \gamma^2 H_1^2 t_1 t_2 \ll 1, \quad (9.25)$$

то выражение для полуширины линии принимает вид\*\*

$$\Delta H_{1/2} = 2/\gamma t_2. \quad (9.26)$$

Из уравнения (9.24) видно, что амплитуда сигнала поглощения непригодна для определения  $N_\Sigma$ , так как  $U(\omega_0) \sim t_2$ , которое для разных протонов одной и той же молекулы может быть различным. Напротив, площадь под резонансной кривой

$$\int_{-\infty}^{+\infty} U(\omega) d\omega = \frac{4\pi^2 F \omega H_1 Q \eta K \omega_0^2 \mu^2 N_\Sigma}{3kT \sqrt{1 + \gamma^2 H_1^2 t_1 t_2}} \quad (9.27)$$

при пренебрежимо малом насыщении сигнала не зависит от времени релаксации и поэтому является прямой мерой  $N_\Sigma$ . Кроме того, неоднородности магнитного поля, которые в случае резких линий поглощения полностью определяют их ширину, также не оказывают заметного влияния на значение интеграла (9.27).

Спектр ЯМР чаще всего состоит из нескольких линий поглощения. Соответственно интегрирование по формуле (9.27) дает полную площадь всех линий в спектре и при пренебрежимо малой величине  $s$  соответствует полному числу протонов  $N_p$ . Нас, однако, интересует не полное число протонов, а число протонов  $N_i$  в химической группе  $i$ . Поэтому обычно оценивают лишь вклад интересующей линии в интегральную интенсивность всего спектра.

\* Например, уравнение (9.24) неприменимо для твердых тел.

\*\* Время релаксации протонов в свободных жидкостях равно 1—20 сек, что соответствует ширине линии поглощения 3—80 мкэ. Поэтому даже для лучших спектрометров с разрешением  $\Delta H = 20$  мкэ часто истинная ширина линий полностью искажается уширением вследствие неоднородности поля.

Из уравнения (9.24) следует, что  $U(\omega)$  по мере удаления от резонанса очень быстро убывает. Поэтому, если область интегрирования  $i$ -й линии ограничить конечным интервалом частот

$$\int_{\omega=\omega_{0i}-\varepsilon}^{\omega=\omega_{0i}+\varepsilon} U(\omega) d\omega = \frac{4\pi^2 F\omega H_1 Q\eta K\omega_0^2 \mu^2 N_i}{3kT \sqrt{1 + \gamma^2 H_1^2 t_1^{(i)} t_2^{(i)}}}, \quad (9.28)$$

где  $\varepsilon$  достаточно велико по сравнению с шириной линии, то погрешность измерения интегрального поглощения в линии будет совершенно незначительна.

Линейная связь между числом ядер и площадью резонансной кривой является основой не только количественного анализа с помощью ЯМР-спектроскопии, но и имеет большое значение в структурном анализе, где иногда уже достаточно знать лишь относительные интенсивности линий, чтобы приписать их определенным атомным группировкам внутри молекулы. Так, число протонов в различных группах молекул этилбензола относится между собой как 5:2:3. Это обстоятельство позволяет без дополнительной информации идентифицировать линии в спектре (см. рис. 9.10).

Необходимо указать еще и на то, что в системах, для которых уравнения Блоха неприменимы, площади сигналов поглощения в области более низких частот также пропорциональны числу атомных ядер, обуславливающих данный сигнал, и не зависят ни от релаксационных процессов, ни от внутренних и внешних источников неоднородностей магнитного поля [61]. Эта ситуация открывает, например, возможность для изотопного анализа твердых тел с помощью ЯМР-спектроскопии.

Промышленные ЯМР-спектрометры высокого разрешения снабжены электронными интегрирующими устройствами, позволяющими измерять суммарные интенсивности в спектрах ЯМР с погрешностью не более  $\pm 1-2\%$ . Однако эти электронные интеграторы измеряют не интеграл (9.28), а временной интеграл

$$\int_{t'}^{t''} U dt = \frac{1}{d\omega/dt} \int_{\omega_{0i}-\varepsilon}^{\omega_{0i}+\varepsilon} U d\omega = \frac{4\pi^2 F\omega H_1 Q\eta K\omega_0^2}{d\omega/dt} \times \\ \times \frac{\mu^2 N_i}{3kT \sqrt{1 + \gamma^2 H_1^2 t_1^{(i)} t_2^{(i)}}}, \quad (9.29)$$

значение которого существенно зависит от скорости развертки спектра  $d\omega/dt \cong -\gamma dH/dt$ .

На практике редко работают при граничных условиях эксперимента — медленного или быстрого прохождения через резонанс, а применяют некоторую среднюю скорость развертки

спектра. Для оценки отклонений измеренных площадей резонансных кривых от их истинных значений в таких ситуациях Вильямсом [8] проведены расчеты интеграла (9.29) в зависимости от скорости развертки и напряженности поля  $H_1$  для различных значений параметра насыщения  $s$  (рис. 9.4). При достаточно медленном прохождении через резонанс ( $dH/dt < \gamma H_1^2$ ) значения интегралов (9.28) и (9.29) совпадают между

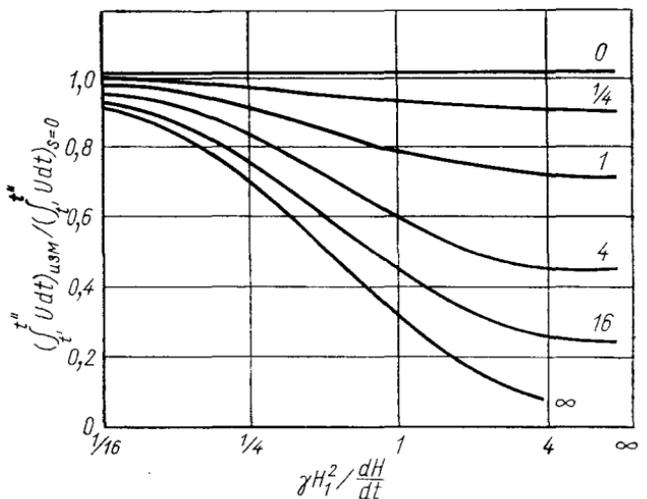


Рис. 9.4. Зависимость интеграла от скорости развертки и напряженности поля  $H_1$  (цифры на кривых — значения  $s$ ).

собой. С увеличением скорости развертки интеграл (9.29) приближается к другому граничному значению, а насыщение спиновой системы при одном и том же значении  $H_1$  значительно ниже. Все кривые приближаются к значению интеграла при  $s \rightarrow 0$ .

Кривые рис. 9.4 позволяют оценить погрешность определения концентрации протонов при конечном значении параметра насыщения. Например, если при  $t_1 = t_2 = 1$  сек желательно обеспечить погрешность измерений менее  $\pm 5\%$ , то из рис. 9.4 следует, что для напряженности поля  $H_1 = 20$  мкэ ( $s = 1/4$ ) минимальная скорость сканирования спектров  $dH/dt = 30$  мкэ/сек или частота колебаний поля должна составлять 0,1 гц. При такой низкой скорости развертки спектров возникает опасность снижения точности интегрирования вследствие вариаций однородности поля в процессе измерений.

Кроме того, следует иметь в виду возможность фазовых смещений и флуктуации коэффициента усиления за длительный промежуток времени, которые могут влиять на точность измерений. По этим причинам необходимо скорость сканирования

спектров увеличивать в несколько раз. Однако, как следует из формулы (9.29), интеграл уменьшается в  $1/n$  раз, если скорость сканирования увеличить в  $n$  раз. На самом деле уменьшение интенсивности сигнала частично компенсируется тем, что измерения при большой скорости развертки производятся соответственно при большей в  $\beta$  раз по сравнению с низкой скоростью сканирования ( $\beta < \sqrt{n}$ ) напряженности поля  $H_1$ . К тому же точность измерений интегральной интенсивности спектра допол-

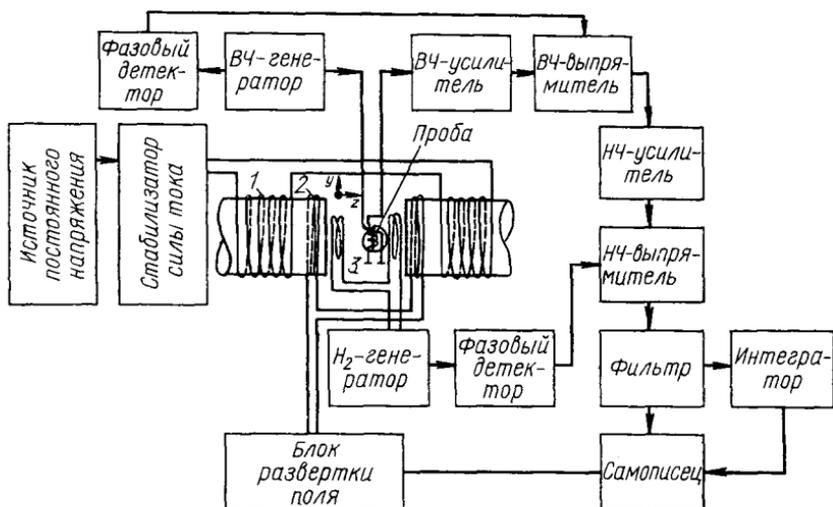


Рис. 9.5. Структурная схема простого ЯМР-спектрометра с разверткой полем:

1 — катушки для возбуждения  $H_2$ -поля; 2 — катушки для возбуждения дополнительного постоянного поля; 3 — катушки для низкочастотной модуляции поля.

нительно возрастает за счет большего числа параллельных измерений за одно и то же время.

На рис. 9.5 приведена структурная схема ЯМР-спектрометра, работающего по принципу, предложенному Блохом. Вследствие низкого индуцируемого напряжения сигналы поглощения регистрируются путем модуляции поля (парой катушек 3). Развертка спектра осуществляется изменением напряженности поля  $H_z$  (парой катушек 2). Переменное напряжение, индуцируемое в приемной катушке, выпрямляется после усиления фазовым детектором. Фазовращатель определяет вид наблюдаемого сигнала ядерного резонанса (в ЯМР-спектроскопии высокого разрешения, как правило, представляет интерес сигнал абсорбции, а не дисперсии). После выделения узкополосным усилителем и фазовым детектором сигнал дополнительно пропускается через фильтр для повышения отношения сигнал/шум и затем регистрируется на самописце. Синхронизация работы самописца и модулирующих катушек достигается стабилизацией поля

в области расположения пробы по одной из гармонических составляющих сигнала ЯМР при использовании градуированной диаграммной ленты самописца. При этом нулевое положение пера самописца соответствует поданному на его вход сигналу сравнения, например, от линии тетраметилсилана.

В заключение обсуждения основ количественного анализа с помощью ЯМР-спектроскопии высокого разрешения следует кратко остановиться на возможностях метода спин-эхо. В этом методе ВЧ-поле, вызывающее ядерную намагниченность, подается в форме короткого интенсивного импульса, а затем изучается процесс возвращения спиновой системы в состояние равновесия. Как уже упоминалось, характеристическими параметрами этого процесса являются времена продольной и поперечной релаксации  $t_1$  и  $t_2$ . Подробное изложение метода содержится в работе Пфайфера [2]. Описание схемы импульсного спектрометра дано, например, в другой статье Пфайфера [9].

Затухание амплитуды намагниченности  $M_y(t)$  после прохождения  $\pi/2$ -импульса возбуждения (эта часть импульса принимается за точку отсчета  $t=0$  перехода намагниченности  $M_0$  из направления  $z$  в плоскость  $x, y$ ) связано с возбуждением в колебательном контуре напряжения  $U_{FI}$ , обусловленного так называемой свободной индукцией:

$$U_{FI}(t) = U_{FI}(0) \exp[-t/t_2]. \quad (9.30)$$

Амплитуда  $U_{FI}(0)$  является мерой числа ядер, обуславливающих данный сигнал. При этом, если даже временной процесс затухания (9.30) при наличии нескольких резонансных частот и времен релаксации, а также вследствие неоднородностей магнитного поля приобретает сложный характер,  $U_{FI}(0)$  остается независимой от структуры химического соединения. Аналитическое выражение для начальной амплитуды сигнала имеет вид

$$U_{FI}(0) = K' F \omega Q \eta \omega_0^2 \cdot \mu^2 N_{\Sigma} / 3kT, \quad (9.31)$$

где  $K'$  — некоторая константа.

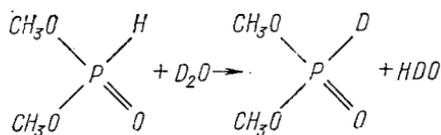
### 9.3. Возможности обнаружения изотопов и источники погрешностей

С помощью ЯМР-спектроскопии можно анализировать газообразные, жидкие и твердые вещества. В твердых веществах магнитные ядра создают сильное внутреннее магнитное поле, что приводит к повышенному уширению линий, перекрывающему химический сдвиг и расщепление вследствие спин-спиновой связи. По этим причинам идентификация химически различных атомных группировок в твердых телах не всегда возможна, и изотопный анализ в этом случае ограничен лишь определением полного числа резонирующих ядер в исследуемой пробе. Изме-

рение площадей под резонансными кривыми также более затруднительно, чем при исследованиях жидкостей, так как в твердых телах наблюдается уменьшение сигналов поглощения. Прежде всего это связано с тем, что амплитуда сигнала вследствие большой ширины линий много меньше, чем в случае жидкой фазы. Общее представление о возможностях элементарного изотопного анализа твердых тел можно получить из таблиц Эберта и Зайферта [3], в которых содержится подробная сводка известных из литературы ЯМР-экспериментов с применением изотопов.

Остановимся более подробно на обсуждении возможностей изотопного анализа веществ в растворенном состоянии. Эти же рассуждения в равной мере справедливы и для газообразных проб. Конечно, с целью обеспечения достаточного отношения сигнал/шум в таких случаях целесообразно использовать сжатые газы. Одной из привлекательных характеристик ЯМР-спектроскопии является возможность исследований в потоке анализируемой пробы [10]. Такая методика, в частности, была применена Митчеллом и Филлипсом [11] для определения изотопного состава воды.

Изотопный анализ с помощью ЯМР-спектроскопии нашел особенно широкое применение при изучении различных реакций изотопного обмена по изменению концентрации партнеров реакции, выявляемому в процессе повторных измерений спектров. Преимущество ЯМР-спектроскопии в данном случае — возможность контролировать изотопный состав и соответственно возможность изучать скорость процесса изотопного обмена, не вмешиваясь в ход реакции, т. е. не подвергая реакционную смесь существенным воздействиям. В работе [12], например, ЯМР-спектроскопия была применена для изучения изотопного обмена между эфиром фосфорной кислоты и тяжелой водой:



Исследование проводилось путем повторных регистраций линий, относящейся к протону Р—Н-группы.

Аналогичная методика использована для определения скорости Н/Д-обмена имидазола в тяжелой воде D<sub>2</sub>O [13], пиридиновых [14] и пиримидиновых [15] производных; для определения кинетического изотопного эффекта в *цис*-пентадиене [16] и изучения кинетики дейтерообмена между водой и ионом тетраметиламмония [17]. Такой простой путь изучения кинетики химических процессов ограничен лишь сравнительно медленными реакциями, так как для съемки только одного спектра требуется

не меньше 1 мин\* [4]. Однако, как будет показано далее, метод ЯМР может быть применен и для изучения равновесий более быстрых химических реакций.

Подавляющее число исследований по ЯМР-спектроскопии выполнено путем наблюдения резонанса протонов и ядер фтора. Согласно данным Флокхарта и Пинка [18], анализ других ядер встречается очень редко из-за низкой чувствительности их обнаружения\*\* (рис. 9.6) и наличия у ядер с  $I > 1/2$  квадрупольного момента, приводящего к уширению линий. Кроме того, некоторые ядра (например,  $^{13}\text{C}$ ) обладают большим временем релаксации, что вызывает нежелательное явление насыщения сигнала. Тем не менее резонанс тяжелых ядер обладает одной отличительной особенностью по сравнению с резонансом протонов — химические сдвиги в их спектрах значительно больше. Это позволяет использовать большие навески исследуемого вещества, не опасаясь влияния неоднородности магнитного поля на ширину линий.

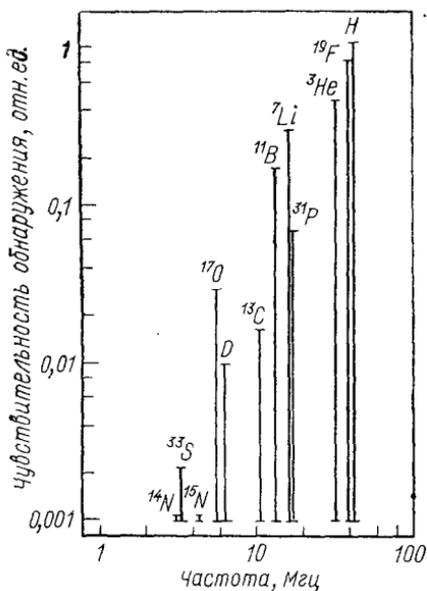


Рис. 9.6. Ларморовские частоты при  $H_0 = 10$  кэс и относительная чувствительность обнаружения некоторых изотопов при одной и той же изотопной концентрации.

В литературе имеются экспериментальные данные по спектрам магнитного резонанса ядер изотопов  $^{17}\text{O}$  (обогащение по данному изотопу составляло 8 ат.%) [19, 20],  $^7\text{Li}$  [21],  $^{11}\text{B}$  [22—24] и  $^{15}\text{N}$  [25]. На основе этих данных

можно сделать вывод, что интенсивность спектров, вернее, отношение сигнал/шум в спектрах, вполне достаточны для структурного изотопного анализа. К тому же чувствительность обнаружения отдельных видов ядер можно существенно увеличить применением накопителей спектров. Эффективность таких приборов настолько высока, что дает повод обсуждать,

\* Развиваемый в настоящее время метод ЯМР-спектроскопии в сочетании с применением преобразования Фурье позволяет снизить время регистрации спектра до нескольких долей секунды.

\*\* Чтобы дать представление об абсолютной чувствительности метода ЯМР-спектроскопии, отметим, что для обнаружения слабых линий в случае высококачественных спектрометров минимально необходимая концентрация протонов составляет 0,01 моль/л. При использовании микроячеек минимальный объем пробы равен 50 мкл. В случае же обычно применяемых трубок диаметром 5 мм расход пробы на анализ на порядок больше.

например, возможности количественного изотопного анализа различных соединений, обогащенных изотопом  $^{15}\text{N}$  [26]. Ниже будет показано, что изотопный анализ не всегда должен основываться на ЯМР-спектрах изучаемых элементов. В некоторых случаях заключения о распределении изотопов тяжелых элементов могут быть сделаны на основе изучения спектров резонанса протонов или ядер фтора  $^{19}\text{F}$ .

В табл. 9.2 приведены некоторые источники погрешностей, встречающихся при изотопном анализе с помощью ЯМР-спектроскопии. Как видно из таблицы, точность зависит не только

Т а б л и ц а 9.2

Источники погрешностей при изотопном анализе методом ЯМР-спектроскопии

Аппаратурные	Обусловленные свойствами анализируемой пробы
Низкое отношение сигнал/шум (может быть улучшено путем накопления спектров)	Перекрытие спектральных линий
Неточное уравнивание фаз $\varphi$ (частичное наложение дисперсионного сигнала)	Различия в молярной концентрации меченого и немеченого соединений в аналитической ячейке и ячейке сравнения
Нестабильность коэффициента усиления (ВЧ- и НЧ-усилителей, интегратора)	Насыщение спиновой системы
Колебания однородности магнитного поля	Сопутствующие линии в спектре (должны быть приняты во внимание при интегрировании спектров)
Нестабильности частоты и амплитуды переменного магнитного поля	Температурная зависимость статической магнитной восприимчивости
Ротационные боковые полосы частот (должны быть приняты во внимание при интегрировании спектров)	Изменение молярных объемов меченых соединений

от надежности и чувствительности применяемого спектрометра, но и от свойств анализируемого вещества. В первую очередь точность анализа зависит от степени перекрытия спектральных линий, которая может быть уменьшена с применением спектрометра с более высокими рабочей частотой и разрешением, а также за счет спиновой связи. Попутно отметим, что пиковые приборы, работающие на частоте резонанса протонов 100 Мгц,

обеспечивают разрешение  $(1-5) \cdot 10^{-9}$ ; прибор ZKR 60 производства фирмы «Цейсс», Йена, гарантирует разрешение порядка 0,3 *гц* при частоте 60 *Мгц*.

Следующим важным параметром, ограничивающим точность получаемых результатов, является насыщение сигнала. Параметр насыщения  $s$  в свою очередь существенно зависит от изотопного состава окружения резонирующих ядер, так как время релаксации зависит от силы магнитного взаимодействия ядер, дающих аналитический сигнал, с окружающими ядрами и при изменении изотопного состава последнего может меняться. Поэтому явлению насыщения сигнала при изотопном анализе необходимо уделять особое внимание. Применяя достаточно слабое ВЧ-поле или соответственно быструю развертку линий (быстрое прохождение через резонанс), удастся существенно снизить погрешность такого рода по крайней мере в случае резонанса протонов. Впрочем, явление сильной зависимости времени релаксации протонов от изотопного состава молекулы можно даже использовать для изотопного анализа. Примеры такого рода уже описаны в литературе: довольно точные определения содержания изотопа  $^{17}\text{O}$  в слабообогатщенной воде [27] и содержания дейтерия в смесях  $\text{D}_2\text{O}$  с  $\text{H}_2\text{O}$  [28] по методу спин-эхо.

При некотором навыке для количественного анализа достаточно четырех-пяти измерений интегральной интенсивности аналитической линии со скоростью развертки спектра 10—20 *гц/сек* при возможно малой напряженности поля  $H_1$ . В случае же прецизионных анализов необходимо еще предварительно определить зависимость интегральной интенсивности от  $H_1$  или соответственно от скорости сканирования спектров и затем учесть влияние насыщения сигнала экстраполяцией полученных результатов к нулевой напряженности поля или нулевой скорости развертки.

Как уже отмечалось, при изотопном замещении атомов, непосредственно связанных с водородом, иногда наблюдается расщепление линий протонного резонанса, например, в случае замены изотопа  $^{12}\text{C}$  на  $^{13}\text{C}$ . Это может привести к ошибочным результатам анализа. Пример расщепления линии протонного резонанса для углеродсодержащих веществ приведен на рис. 9.16. Расстояние между основной линией протонного резонанса и сопутствующими линиями в данном случае составляет  $\sim 100$  *гц*. Если при интегрировании сигнала не учитывать интенсивности этих сопутствующих линий, то результат измерения будет занижен на  $\sim 1,1\%$ .

Согласно уравнению (9.27) интенсивность аналитического сигнала уменьшается обратно пропорционально абсолютной температуре образца. Поэтому при количественном анализе необходимо сравнивать значения только интегральных интенсивностей, полученных при одной и той же температуре. Кроме того,

необходимо отметить возможность систематических погрешностей вследствие различия молярных объемов меченого и немеченого соединений.

Заканчивая обсуждение погрешностей, можно сделать вывод о том, что в целом воспроизводимость результатов ЯМР-спектроскопии несколько ниже по сравнению с другими методами. Сопоставление результатов изотопного анализа одних и тех же соединений методами ЯМР- и масс-спектрометрии имеется в работах [29, 30]. Вместе с тем следует указать также на такие преимущества ЯМР-спектроскопии, как возможность отказаться от специальной подготовки проб к анализу и образцов сравнения для построения градуировочных кривых. Эти обстоятельства значительно снижают вероятность появления систематических погрешностей изотопного анализа.

#### **9.4. Прямой изотопный анализ**

##### **Элементарный анализ**

Почти любой элемент периодической системы обладает хотя бы одним изотопом с отличным от нуля ядерным спином. Поэтому естественно допустить, что ЯМР-спектроскопия при последовательном измерении сигналов от всех магнитных ядер является универсальным методом качественного и количественного определения химического и частично даже изотопного состава совершенно неизвестных соединений. Основными расчетными соотношениями такого рода анализов являются уравнения (9.10) и (9.27).

Что касается спектроскопических возможностей разрешения, то такая постановка вопроса не встречает затруднений. Однако, как можно видеть из рис. 9.6, для этого необходимо иметь возможность перекрыть очень широкую область частот или полей. Кроме того, чувствительность обнаружения многих ядер крайне низка по сравнению с протонами, в связи с чем метод ЯМР малопригоден для определения содержания элементов, хотя и может с успехом применяться при предварительном поиске в исследуемом веществе легко обнаруживаемых изотопов [1].

Одним из наиболее очевидных применений ЯМР-спектроскопии является определение числа протонов в недегидрированных молекулах, часто называемое счетом протонов. Решающим при этом оказывается тот факт, что при определенных обстоятельствах отпадают трудности, связанные с идентификацией линий в спектре ЯМР. Если заранее известно число протонов в каком-либо характеристическом химическом окружении (например, число метильных или фенильных групп), то можно легко идентифицировать линии в спектре, а на основании относительной интенсивности этих линий определить полное число

протонов в молекуле. Примером такого рода анализа может служить определение числа протонов в неизвестной монокарбоновой кислоте [31]. Отправным при идентификации линий в спектре явился факт локализации линии протона, относящегося к карбоксигруппе. Как видно из рис. 9.7, если выразить полную интенсивность спектра молекулы в единицах интенсивности линии протона карбоксигруппы, то число протонов в молекуле равно 22.

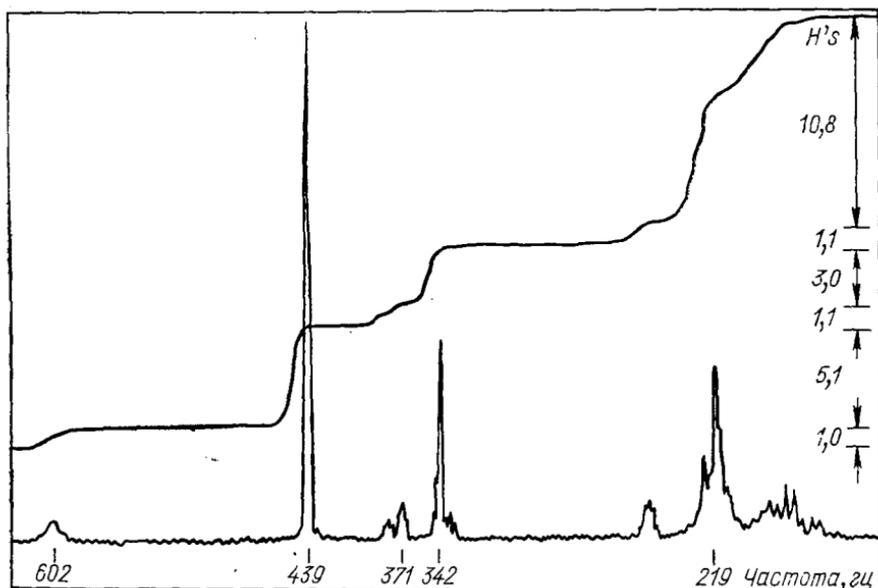


Рис. 9.7. Счет протонов в монокарбоновой кислоте при частоте поля 60 Мгц (частоты линий указаны относительно линии тетраметилсилана).

Для определения весовой доли водорода в спектре совершенно неизвестного соединения Смитом [32] проводились сравнительные измерения с применением веществ, химический состав которых был предварительно известен. Упрощенная форма уравнения (9.27), по которому рассчитывалась интегральная интенсивность линий протонного резонанса, имеет вид

$$I = K' H_G G V', \quad (9.32)$$

где  $K'$  — аппаратная постоянная;  $H_G$  — весовая доля водорода;  $G$  — удельный вес пробы;  $V'$  — эффективный объем исследуемого раствора. Величина  $K'$  определялась с помощью образца сравнения, помещенного в запаивную пробирку (0,532 мл раствора, содержащего 0,108 г *n*-октана в четыреххлористом углероде). Исследуемое вещество помещалось во вторую пробирку, имеющую одинаковый объем с первой. Анализ прово-

Таблица 9.3

Точность определений концентрации протия методом ЯМР [32]

Соединения	Содержание водорода, %		Относительное отклонение, %
	рассчитано	измерено	
Известные соединения:			
циклогексанон	10,29	9,90; 10,29	3,8; 0
1,5-дибромпентан	4,38	4,30; 4,34; 4,40*	1,8; 0,9 0,5
Новые соединения:			
2, 3, 3-триметил-1-бутилацетат	11,46	11,60; 11,33	1,2; 1,2
2,2-диметил-3-пентилацетат	11,36	11,19	1,5
2,2-диметил-3-пентилметилловый эфир	13,93	13,71	1,6
2,3-диметил-2-пентилметилловый эфир	13,93	13,79	1,0
2,3-диметилбутен-1-ол-4-ацетат	9,92	10,01	0,9

\* Содержание водорода определено с помощью внутреннего стандарта.

дился на спектрометре типа А-60 фирмы «Varian Associates» (США). Результаты анализа приведены в табл. 9.3. Для выполнения единичного анализа по описанной методике в среднем требовалось не более 20 мин.

Для повышения точности результатов анализа можно вводить в исследуемое вещество определенное количество немеченого соединения и наблюдать соответствующее изменение интенсивности сигнала [33, 34]. В частности, используя этот прием, можно довольно точно определять содержание протонов в тяжелой воде. Экстраполируя интенсивности сигналов проб с различными добавками  $H_2O$  к нулю, получают по оси абсцисс искомую концентрацию водорода в анализируемой пробе (рис. 9.8).

На этом примере можно видеть, что точность определения степени дейтерирования по линиям протонного резонанса тем выше, чем больше содержание дейтерия в исследуемом соединении. Это подтверждается, в частности, данными работы [35], в которой сопоставлены результаты изотопного анализа водорода тремя различными методами. Оказалось, что ЯМР-спектроскопия обеспечивает наиболее точные результаты в области концентраций дейтерия больше 99,8 ат. %.

Другая, довольно экономичная по времени процедура определения концентрации протонов в тяжелой воде состоит в том, что к анализируемому образцу добавляют подходящее вещество сравнения, например диоксан, а в случае работы на однолучевом спектрометре — еще и необходимое количество внутреннего стандарта, например диметилсульфоксид, для стабилизации протон-

ного резонанса [см. уравнение (9.35)]. В условиях экспериментов не было замечено изотопного обмена водорода в системе вода — диоксан — диметилсульфоксид (при комнатной температуре и  $pH=7$ ). При определении концентрации дейтерия в интервале 99—99,85 ат. % погрешность составила  $\pm 0,03$  ат. % D. Спектры снимали спектрометром типа HA-100 фирмы «Varian Associates» (США) с рабочей частотой 100 Мгц.

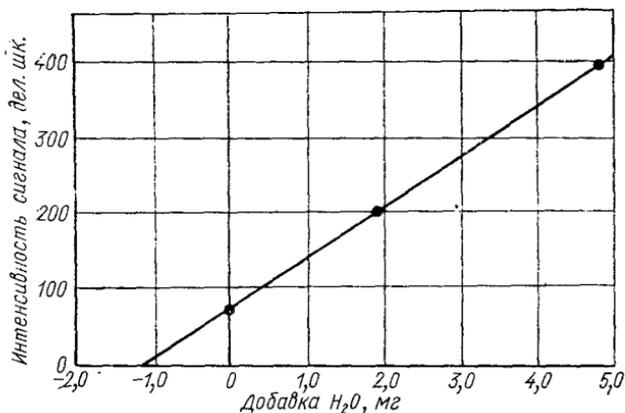


Рис. 9.8. Изотопный анализ тяжелой воды при частоте поля 60 Мгц (проба содержит 1,15 мг H<sub>2</sub>O в 593,7 мг тяжелой воды, что соответствует концентрации D<sub>2</sub>O 99,81±0,01 вес. %).

В работе [36] описана методика изотопного анализа бора в комплексе  $(\text{CH}_3)_2\text{OBF}_3$  путем наблюдения резонансных сигналов от ядер изотопов  $^{10}\text{B}$  и  $^{11}\text{B}$ . Содержание изотопов рассчитывали, исходя из измеренного отношения амплитуд абсорбционных сигналов, по градуировочной кривой. Для построения ее применялись образцы с известным изотопным составом. В интервале концентраций изотопа  $^{10}\text{B}$  от 50 до 95 ат. % погрешность составила  $\pm 0,5$  ат. %. В области более низких содержаний изотопа  $^{10}\text{B}$  абсолютная погрешность несколько возрастала\*.

Для определения содержания изотопа лития  $^7\text{Li}$  в водных растворах LiCl Кох и Никулеску [37] применяли спектрометр широких линий, используемый обычно при исследованиях твердых веществ. Чтобы избежать насыщения, в раствор добавлялись парамагнитные ионы, способствующие уменьшению спинрешеточной релаксации изотопа  $^7\text{Li}$ . При некоторой concentra-

\* Для непрерывного контроля изотопной концентрации  $^{10}\text{B}$  в комплексах разработан ЯМР-измеритель, позволяющий определять изотопный состав бора в диапазоне 10—95 ат. %  $^{10}\text{B}$  с погрешностью  $\pm 1\%$  за время 10—15 мин (см. Леонтьев Н. И., Олиферчук Н. Л., Киносян С. М., Жагров А. С. «Приборы и техника эксперимента», 1971, № 4, с. 261). — Прим. перев.

ции парамагнитных ионов абсорбционный сигнал обладал максимальной амплитудой [см. формулу (9.24)], которая и служила мерой содержания изотопа  ${}^7\text{Li}$  в пробе.

### Позиционный анализ

Поскольку информация, получаемая из спектров ЯМР (химический сдвиг, постоянные спиновой связи, интегральное поглощение), позволяет приписать отдельные линии спектра тем или иным химически эквивалентным группировкам внутри молекулы, то тем самым анализ спектра ЯМР позволяет найти распределение резонирующих ядер по этим группам\*.

При изучении структурного распределения изотопов обычно используется один из двух методов. Первый состоит в том, что спектр исследуемого соединения, обогащенного каким-либо изотопом, сравнивается со спектром соответствующего аналога, имеющего природный изотопный состав. Из различия интенсивностей линий (интегральных), относящихся к определенным фрагментам молекулы, делаются заключения о распределении интересующего изотопа внутри молекулы. Второй метод основан на применении внутреннего стандарта.

Если обозначить долю резонирующих ядер в рассматриваемой группе  $i$  немеченого соединения  $c_i^u$  (отнесенную ко всем ядрам данного элемента), интегральную интенсивность линий этой группы в спектре немеченого соединения  $I_i^u$ , а интегральную интенсивность линий той же группы в спектре меченого соединения  $I_i^m$ , то концентрацию резонирующих ядер в группе меченого соединения  $c_i^m$  можно найти из соотношения

$$c_i^m = c_i^u I_i^m / I_i^u. \quad (9.33)$$

Проиллюстрируем применение такого метода на нескольких примерах.

Для определения степени дейтерирования отдельных групп в этилбензоле Сторек сравнивал спектры исследуемого образца и недеийтерированного аналога (рис. 9.9) [43]. Так как величину  $c_i^u$  можно положить равной единице, то формула для расчета степени дейтерирования принимает вид

$$1 - c_i^m = (I_i^u - I_i^m) / I_i^u. \quad (9.34)$$

Результаты анализа представлены в табл. 9.4. Данные в последней графе получены путем рефрактометрического изотопного анализа воды от сжигания исследуемого образца.

\* В настоящее время уже существуют обширные каталоги спектров ЯМР (см., например, [5, 38, 39]), а также таблицы химических сдвигов и постоянных спиновой связи (см., например, [4, 40—42]). Применение этих каталогов и таблиц на практике существенно облегчает идентификацию линий в спектре исследуемого соединения.

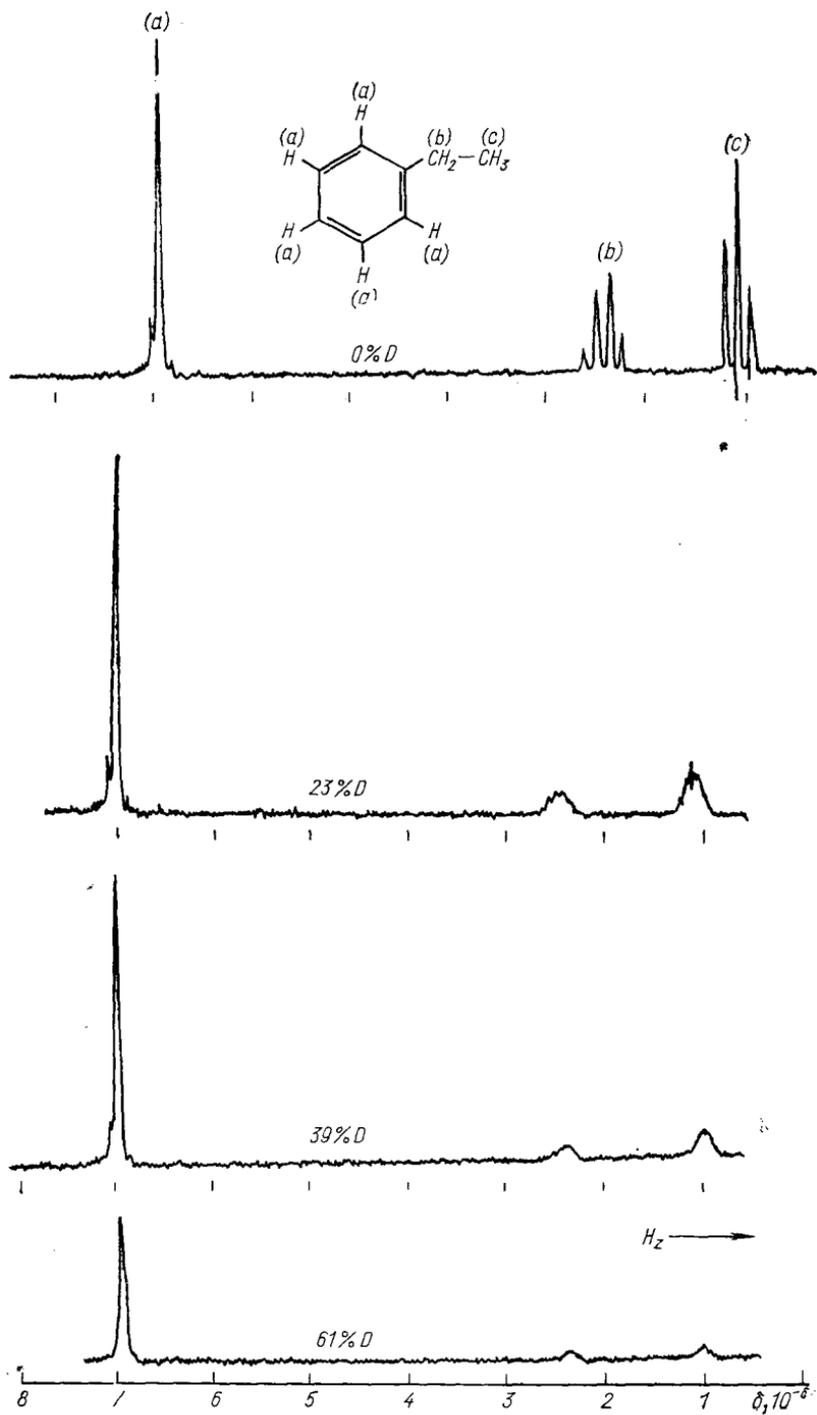


Рис. 9.9. Позиционный изотопный анализ этилбензола при частоте поля 60 Мгц.

Содержание дейтерия в образцах дейтерированного этилбензола  
 $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ , % [43]

Содержание дейтерия по группам, %			Полное содержание дейтерия, %	Анализ продуктов сжигания (рефрактометрический метод), %
$[C_6H_5]$	$[CH_2]$	$[CH_3]$		
7,0	45,0	40,2	$24,6 \pm 0,8$	23,0
11,8	75,4	66,0	$40,8 \pm 1,2$	39,0
34,0	90,0	87,6	$61,3 \pm 2$	61,0

Распределение дейтерия в бензольных производных после их реакции с дейтерированной серной кислотой изучалось в работе [44] на спектрометре JNM-S-60 фирмы «Jeol» (Япония).

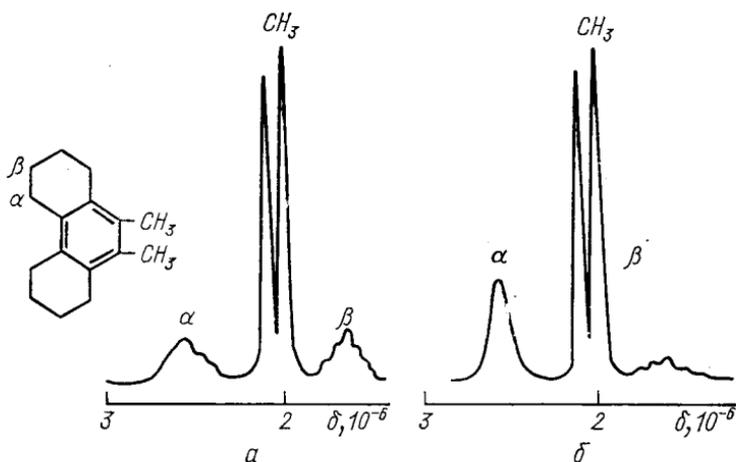


Рис. 9.10. Распределение дейтерия в бензольном производном, содержащем полиметиленовую группировку:

*а* — спектр недейтерированного соединения; *б* — спектр частично дейтерированного вещества.

Сравнение спектров одного из образцов и его дейтероаналога приведено на рис. 9.10. Из сравнения спектров видно, что дейтерий концентрируется исключительно в  $\beta$ -положении. Содержание дейтерия равно 15,3 ат. %.

В работах [45—49] метод структурного изотопного анализа применялся также для изучения реакций изотопного H/D-обмена. В работе Нормана и Шеффера [22] имеется пример структурного изотопного анализа бора в пентаборане по наблюдению резонанса ядер изотопа  $^{11}B$  на частоте 19,3 Мгц. Пентаборан был одним из продуктов, изотопный состав которого менялся в ходе изучавшейся химической реакции.

Сравнение спектров исследуемого вещества и соответствующего немеченого соединения позволяет попутно оценить вторичный изотопный эффект. К недостаткам метода относятся длительность измерений, что обуславливает высокие требования к долговременной стабильности работы спектрометра, а также большие различия в интенсивностях сравниваемых линий при высокой степени обогащения исследуемого соединения интересующим изотопом. Кроме того, при использовании спектрометров без дополнительной стабилизации магнитного поля протонным стабилизатором необходимо к исследуемому соединению и к образцу природного изотопного состава добавлять вещество сравнения (чаще всего — тетраметилсилан) до одной и той же концентрации. Затраты времени на структурный изотопный анализ этим методом, включая отбор пробы и расчет спектров, составляют всего  $\sim 2$  ч. В случае анализа высокодейтерированных фрагментов углеродсодержащих соединений в качестве внутреннего стандарта могут быть использованы линии-спутелиты в спектре дейтерированного фрагмента, обусловленные присутствием изотопа  $^{13}\text{C}$  [50] (см. рис. 9.16).

Концентрация резонирующих ядер  $c_i^m$ , отнесенная к полному числу атомов рассматриваемого элемента  $i$ -й группы, определяется выражением

$$c_i^m = \frac{V_{\text{пр}}^m}{V_{\text{вн.ст}}^m} \cdot \frac{V_{\text{вн.ст}}}{V_{\text{пр}}} \cdot \frac{N_{\text{вн.ст}}}{N_i} \cdot \frac{C_{\text{вн.ст}} I_i^m}{I_{\text{вн.ст}}}, \quad (9.35)$$

где  $I_i^m$  и  $I_{\text{вн.ст}}$  — соответственно интегральные интенсивности линий  $i$ -й группы меченого соединения и внутреннего стандарта;  $C_{\text{вн.ст}}$  — доля резонирующих атомов, отнесенная к полному числу  $N_{\text{вн.ст}}$  атомов рассматриваемого элемента в молекуле внутреннего стандарта;  $N_i$  — число атомов рассматриваемого элемента в  $i$ -й группе;  $V_{\text{вн.ст}}$  и  $V_{\text{пр}}$  — соответственно объемы внутреннего стандарта и меченого соединения в пробирке;  $V_{\text{вн.ст}}^m$  и  $V_{\text{пр}}^m$  — молярные объемы стандарта и пробы.

Метод внутреннего стандарта применялся для определения концентрации протонов в высокодейтерированном метаноле. Измерения выполнялись на спектрометре типа НА-100 с использованием бензола в качестве внутреннего стандарта. Интегральный вид спектра приведен на рис. 9.11. Содержание дейтерия в метильной и гидроксильной группах найдено равным  $(98,8 \pm 0,1)\%$ . Масс-спектрометрический анализ того же образца дал следующие результаты:  $(98,8 \pm 0,3)\%$  D в метильной группе и  $(99,3 \pm 0,3)\%$  D в гидроксильной группе.

В работе [51] ЯМР-спектроскопия использовалась для структурного изотопного анализа бициклических кетонов, получаемых по методу каталитического основного Н/Д-обмена. В качестве внутреннего стандарта служил сигнал от атомов водорода того

же соединения, обмен которых с дейтерием был исключен предварительной химической обработкой меченого соединения. Результаты определения полного содержания дейтерия находятся в хорошем согласии с данными анализа тех же соединений по методу падающей капли. Относительное расхождение между данными этих двух методов составляет в среднем 5%.

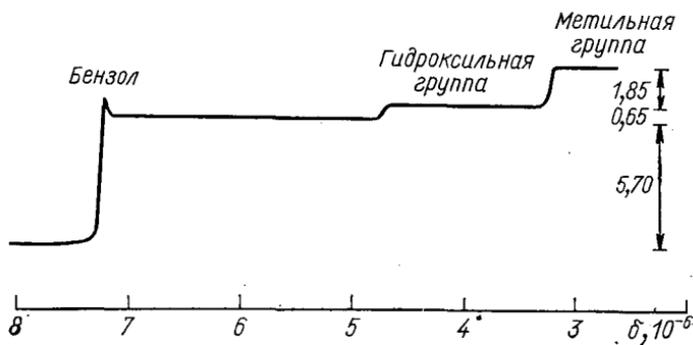


Рис. 9.11. Интегральный спектр высокодейтерированного метанола (1,42 мл метанола, 0,0561 мл бензола).

Из вышеприведенных примеров можно видеть, что протонный резонанс является довольно удобным и не требующим больших затрат времени методом структурного изотопного анализа. Правда, метод ЯМР в состоянии дать лишь общую картину распределения изотопов в группе химически эквивалентных атомов в молекуле. И только связь с соседними группами в соответствии с уравнением (9.14) при условии четких и ясных спектров может дать некоторые сведения о концентрации отдельных изотопных разновидностей внутри рассматриваемого фрагмента молекулы.

Используя спин-спиновую связь и, прежде всего, вторичный изотопный эффект в спектрах ЯМР, иногда оказывается возможным получить более подробную информацию об изотопном распределении внутри молекулы [52]. Вторичный изотопный эффект, наблюдаемый при резонансе протонов и ядер фтора, состоит в том, что в случае замены в молекуле легкого изотопа на тяжелый происходит сдвиг линии соседнего резонирующего ядра. Как правило, этот сдвиг направлен в сторону более высокой напряженности поля. Однако обнаружены сдвиги и в обратном направлении [53]. Причина этого явления — различие нулевых энергий при почти полностью тождественной геометрии изотопных молекул [4, 53, 54]. По порядку величины эти химические изотопные сдвиги находятся в интервале  $10^{-8}$ — $10^{-6}$ . Например, в случае метана [55] и аммиака [56] этот изотопный эффект, как видно из рис. 9.12, достаточно велик, чтобы по

спектру ЯМР можно было видеть различные формы изотопного замещения в молекуле.

Вторичный изотопный эффект в спектрах ЯМР нашел практическое применение для определения содержания молекул различной степени изотопного замещения в химически эквивалентных группах дейтерированного бромида аммония [57], иодистого метила [58], ацетона [59]. Обзор данных по вторичному изотопному эффекту в спектрах протонного резонанса содержится в работах [53, 59, 60].

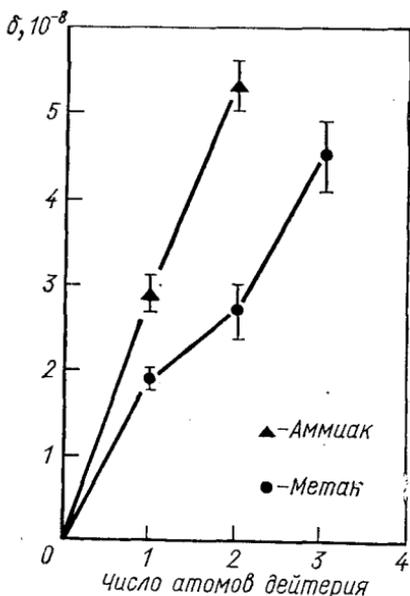


Рис. 9.12. Вторичный изотопный эффект в спектрах метана и аммиака.

### 9.5. Различные случаи изотопного распределения

Наряду с элементарным и структурным изотопным анализом представляет интерес также выяснение вопроса о распределении какого-либо изотопа между различными областями. При этом понятие области, как будет видно из приводимых ниже примеров, может принимать самый различный смысл. В общем виде под областью подразумеваются все пространственные положения

резонирующих ядер внутри молекулы, в которых они обладают одинаковыми временами релаксации, химическим сдвигом и постоянными спин-спиновой связи.

Будем исходить из того, что рассматриваемое ядро  $X$  во время обратимого кинетического процесса может занимать одно из двух различных состояний  $A$  или  $B$ . При этом предполагаем, что время перехода ядра из одного состояния в другое пренебрежимо мало по сравнению с временем пребывания ядра в любом из этих состояний  $\tau_A$  или  $\tau_B$ , а времена релаксации  $t_{1A}, t_{1B}$  ( $l=1; 2$ ) ядра  $X$  в любой из этих областей не зависят от  $\tau_A$  или  $\tau_B$  [4, 61]. Целесообразно рассмотреть в отдельности два типа систем такого рода.

#### 1. Ядро $X$ обладает в обеих областях сильно различающимися временами релаксации

До сих пор, обсуждая различные вопросы анализа изотопов с помощью ЯМР-спектроскопии, имели в виду только стационарные методы измерения аналитических сигналов. В рассмат-

риваемом же случае относительное распределение изотопов между различными областями оценивается методом спин-эхо. Как показали Циммерман и Бриттин [62], изменение во времени компонент намагниченности  $M_z(t)$  и  $\widehat{M}_y(t)$  подчиняется уравнениям

$$\frac{M_0 - M_z(t)}{M_0 - M_z(0)} = P'_A \exp(-t/t'_{1A}) + P'_B \exp(-t/t'_{1B}); \quad (9.36)$$

$$\widehat{M}_y(t)/\widehat{M}_y(0) = P'_A \exp(-t/t'_{2A}) + P'_B \exp(-t/t'_{2B}), \quad (9.37)$$

где  $P'_A$  и  $P'_B$  — кажущиеся вероятности пребывания резонирующего ядра  $X$  в областях  $A$  и  $B$ ;  $t'_{1A}$  и  $t'_{1B}$  — кажущиеся времена релаксации ядер в этих областях. Эти величины зависят от истинных вероятностей пребывания  $p_A$  и  $p_B$ , средних времен пребывания  $\tau_A$  и  $\tau_B$  и истинных времен релаксации  $t_{1A}$  и  $t_{1B}$  ядер в обеих областях, причем всегда справедливы следующие соотношения:

$$p_A + p_B = 1; \quad p_A/\tau_A = p_B/\tau_B. \quad (9.38)$$

Дальнейшее детальное рассмотрение этого вопроса имеется в работе [62]. Здесь ограничимся обсуждением двух граничных случаев.

Очень медленный обмен между обеими областями. В этом случае  $\tau_A \gg t_{1A}$ ;  $\tau_B \gg t_{1B}$ ;  $\left\{ \frac{1}{\tau_A}, \frac{1}{\tau_B} \right\} \ll \left| \frac{1}{t_{1A}} - \frac{1}{t_{1B}} \right|$  и кажущиеся величины в формулах (9.36) и (9.37) с хорошей степенью приближения равны их истинным значениям. Следовательно, выражение для свободной индукции (9.37) представляет собой суперпозицию двух экспоненциальных кривых. При этом из соотношения предэкспоненциальных множителей с помощью соотношений (9.38) можно сделать однозначное заключение о распределении интересующего изотопа (резонирующих ядер) между обеими областями.

Очень быстрый обмен между обеими областями. В этом случае  $\tau_A \ll t_{1A}$  и  $\tau_B \ll t_{1B}$  и, следовательно, выражения (9.36) и (9.37) представляют собой фактически простые экспоненциальные кривые, характеризующиеся соответственно средними постоянными времени  $t_{1m}$  и  $t_{2m}$ :

$$\frac{1}{t_{1m}} = \frac{p_A}{t_{1A}} + \frac{p_B}{t_{1B}}; \quad \frac{1}{t_{2m}} = \frac{p_A}{t_{2A}} + \frac{p_B}{t_{2B}}. \quad (9.39)$$

Оценка значений  $p_A$  и  $p_B$  в данном случае довольно затруднительна, так как времена релаксации  $t_{1A}$  и  $t_{1B}$  чаще всего неизвестны и, кроме того, могут зависеть от изотопного состава.

Проиллюстрируем возможности оценок распределения изотопов на основе только что рассмотренных граничных условий. Измеряется время релаксации воды, адсорбированной на силикагеле (900 мг  $\text{H}_2\text{O}$  на 1 г  $\text{SiO}_2$ ). Для этой системы характерно наличие двух областей, различающихся размером пор: область  $A$  с радиусом микропор не больше  $300 \text{ \AA}$  и область  $B$  с радиусом макропор не меньше  $300 \text{ \AA}$ . Эксперименты показали, что данная система удовлетворяет условию медленного обмена между областями. Вре-

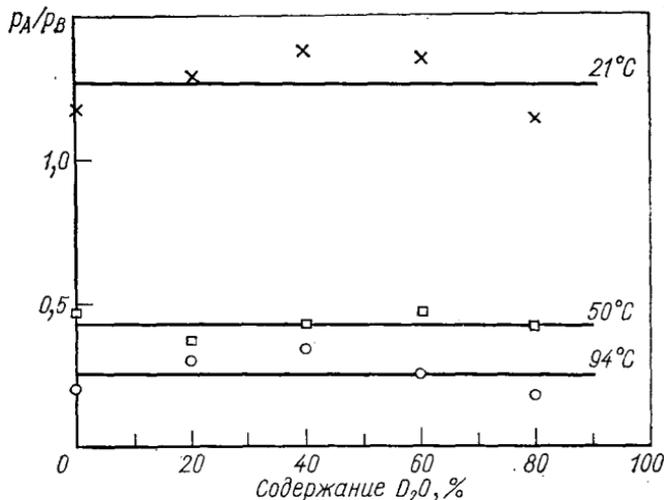


Рис. 9.13. Изотопный анализ воды в микро- и макропорах силикагеля.

на релаксации молекул воды в макропорах оказались приблизительно в 3—4 раза больше, чем в микропорах. Для нескольких температур были измерены затухания поперечной намагниченности в зависимости от соотношения между изотопными модификациями адсорбированной воды  $\text{H}_2\text{O}$ — $\text{D}_2\text{O}$ . Постоянство отношения  $r_A/r_B$  при изменении изотопного состава воды показывает (рис. 9.13), что в пределах точности измерений распределение изотопов в обеих областях одинаково.

Другим примером является измерение подвижности гидратной оболочки парамагнитных ионов в разбавленных растворах. В разбавленных растворах ионов можно различать гидратную оболочку (область  $A$ ) и свободную жидкость (область  $B$ ). Обмен между областями в таких растворах относится чаще всего к второму граничному случаю. Кроме того, если концентрация парамагнитных ионов не очень мала, то

$$r_A \ll 1; \quad t_{1B} \gg t_{1A}/r_A,$$

и уравнения (9.39) могут быть упрощены:

$$1/t_{1m} = r_A/t_{1A}; \quad 1/t_{2m} = r_A/t_{2A}. \quad (9.40)$$

Для выявления влияния  $\text{D}_2\text{O}$  на процессы релаксации парамагнитных ионов в водных растворах измерялись времена релаксации протонов при различных температурах в зависимости от изотопного состава ( $\text{H}_2\text{O}$ — $\text{D}_2\text{O}$ ) воды [63]. Из постоянства величины  $t_{2m}$  можно было заключить, что

$$t_{2A} = \text{const}; \quad r_A = \text{const}. \quad (9.41)$$

При замене  $\text{H}_2\text{O}$  на  $\text{D}_2\text{O}$  процентное содержание протонов как в гидратной оболочке ( $r_A$ ), так и в свободной жидкости ( $r_B$ ) уменьшается в оди-

наковой степени. В пределах погрешности измерений ( $\pm 5\%$ ) изотопный состав обеих областей оказался одинаковым в интервале температур от  $-4$  до  $90^\circ\text{C}$ . Из характера зависимостей времени продольной релаксации от содержания  $\text{D}_2\text{O}$  в воде  $\text{H}_2\text{O}$  (рис. 9.14) можно сделать вывод о наличии заметного изотопного эффекта при температурах, близких к температуре замерзания растворов. Происхождение этого эффекта обусловлено возраста-

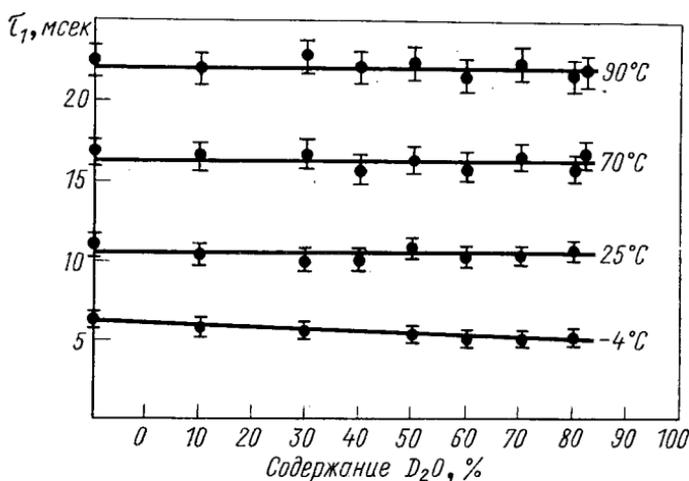


Рис. 9.14. Время продольной релаксации в водных растворах марганца.

нием времени переориентации гидратированных комплексов с увеличением содержания дейтерия в растворе. Время пребывания молекул воды внутри гидратной оболочки, а также время электронной релаксации парамагнитных ионов не зависели от соотношения  $\text{H/D}$  в растворе.

## 2. Времена релаксации ядра $X$ в обеих областях достаточно велики (больше $0,1$ сек), однако области $A$ и $B$ существенно различны по величине химического сдвига

Такая ситуация встречается, например, в молекулах с затрудненным вращением (*цис*- и *транс*-положения одного из протонов) или при наличии конформационных переходов (например, превращения типа «кресло — ванна» в молекуле циклогексана\*). Сюда же относятся переходы, наблюдаемые в растворах диамагнитных ионов, в соединениях, обладающих кетоенольным равновесием, и, наконец, при равновесии химической реакции, если между ее участниками при этом происходит обмен протонами.

\* Сигнал аксиального протона в ( $\alpha, \alpha'$ )-незамещенной жесткой циклогексановой системе часто бывает смещен в сторону сильных полей по отношению к сигналу соответствующего экваториального протона. Причиной этого явления служит пространственное влияние углерод-углеродной связи.—  
Прим. перев.

Как и ранее, не будем обсуждать данный вопрос в общем виде, а ограничимся только рассмотрением граничных условий медленного и быстрого обмена, которые чаще всего встречаются на практике. К тому же скорость обмена можно существенно варьировать, меняя температуру исследуемой системы. Кроме того, при рассмотрении этих граничных ситуаций ограничимся выяснением вопроса, какую информацию можно извлечь из положения резонансных кривых и их интегральных интенсивностей. Детальное обсуждение вопроса о резонирующих ядрах, отличающихся величиной химического сдвига, имеется в работах [4, 61].

Очень медленный обмен между областями  $A$  и  $B$ . Условие для этого граничного случая можно сформулировать в следующем виде:

$$\{\tau_A, \tau_B\} \gg 1/|\delta\omega|, \quad (9.42)$$

где  $\delta\omega = \omega_A - \omega_B$  — химический сдвиг. Если справедливо это условие, то аналитический сигнал должен состоять из двух резонансных кривых с максимумами при  $\omega_A$  и  $\omega_B$ . Из интегральных интенсивностей этих линий, отнесенных к суммарному сигналу с помощью соотношений

$$p_A = I_A/(I_A + I_B); \quad p_B = I_B/(I_A + I_B), \quad (9.43)$$

можно найти распределение резонирующих ядер между расматриваемыми областями.

Очень быстрый обмен между областями  $A$  и  $B$ . В случае быстрого обмена граничное условие имеет вид

$$\{\tau_A, \tau_B\} \ll 1/|\delta\omega| \quad (9.44)$$

и аналитический сигнал состоит из одной резонансной кривой с частотой

$$\omega = p_A\omega_A + p_B\omega_B. \quad (9.45)$$

В данном случае распределение изотопов между областями  $A$  и  $B$  можно оценить по положению максимума резонансной кривой, поскольку резонансные частоты  $\omega_A$  и  $\omega_B$  чаще всего известны и слабо зависят от изотопного состава. Таким образом, и в этом случае с помощью ЯМР-спектроскопии принципиально возможны некоторые оценки распределения изотопов между различными областями. Правда, при этом могут быть обнаружены только довольно значительные изотопные эффекты (больше 10%). Однако, учитывая существующую точность измерений, следует признать, что возможности практического применения магнитного резонанса ядер для выявления такого рода эффектов довольно ограничены.

Ряд примеров исследования изотопных эффектов, наблюдающихся при ненарушенном равновесии химических реакций и обнаруженных с помощью ЯМР-спектроскопии, имеется в работах [64--73].

## 9.6. Косвенный изотопный анализ

Основой прямого изотопного анализа является линейная зависимость между площадью абсорбционных кривых и числом атомных ядер, обуславливающих резонансный эффект. Косвенный же изотопный анализ основан на выявлении и идентификации тонкой структуры абсорбционного сигнала, вызванной присутствующими в молекуле другими магнитными ядрами. Эти ядра, как правило, должны быть расположены в непосредственной близости от ядер, обуславливающих резонансный сигнал.

Ранее уже отмечалось, что химический сдвиг для резонирующего ядра  $X$  при замене у соседнего ядра одного изотопа  $a$  на другой  $b$  практически отсутствует, если не учитывать возможность появления вторичного изотопного эффекта, который крайне незначителен по величине. Напротив, постоянная спин-спиновой связи  $J$  с магнитным ядром  $X$  испытывает значительное изменение. Это изменение определяется отношением гироманнитных отношений для заменяющих друг друга изотопов:

$$J_{X-b} = (\gamma_b/\gamma_a)J_{X-a}. \quad (9.46)$$

Рассмотрим возможности использования этого эффекта для изотопного анализа прежде всего на примере дейтерированных соединений [74].

В спектре ЯМР кумола (изопропилбензола) линия протона, принадлежащего СН-группе, расщепляется в септет вследствие сильного спинового взаимодействия с метильными группами (рис. 9.15). Сигнал от шести протонов обеих метильных групп имеет вид дублетной линии (линии 1 и 2). При дейтерировании СН-группы постоянная спин-спиновой связи уменьшается на фактор  $\gamma_D/\gamma_H = 0,153$  и в области расположения дублета появляется в соответствии с уравнением (9.14) триплет, так как спиновое квантовое число дейтерия равно единице.

Из рис. 9.15 можно видеть, что наряду с прямым изотопным анализом, например, путем сравнения интенсивностей линий  $X$  и  $Y$  по спектру данного соединения возможно также точное косвенное определение изотопного состава водорода в метильных группах по интегральной интенсивности линий 3+4 и 5, поскольку линии не перекрываются между собой. Оба метода дают примерно одно и то же содержание дейтерия, равное  $(70 \pm 1)\%$ .

На этом примере отчетливо выявляются некоторые преимущества методов косвенного изотопного анализа. Главное из них состоит в том, что изотопное распределение внутри исследуемой пробы определяется только по относительной интенсивности аналитических линий, т. е. отпадает необходимость в измерении абсолютной интенсивности сигнала ЯМР и соответственно не

требуется вводить в пробу образец сравнения. Это обстоятельство заметным образом снижает погрешность определений и позволяет получать более точные результаты, чем при прямом методе изотопного анализа. В случае низкого обогащения исследуемого соединения интересующим изотопом (например, дейтерием) определение его содержания прямым методом может

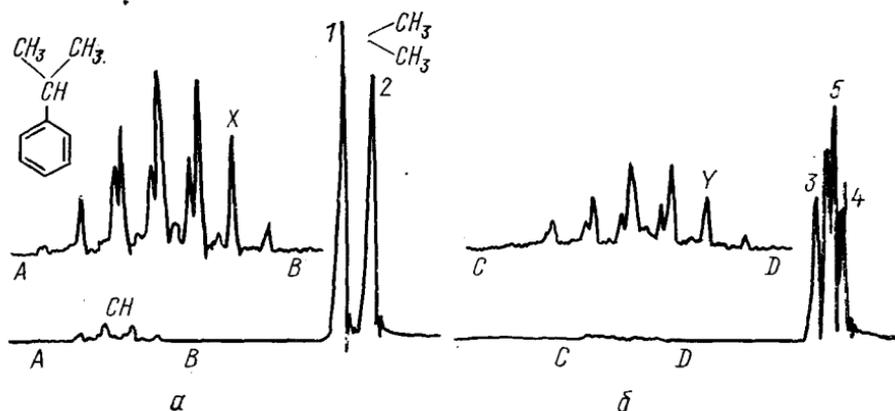


Рис. 9.15. Спектры недеутерированного (а) и дейтерированного (б) кумола (верхние спектры-участки *AB* и *CD*, записанные с большим усилением).

быть сделано лишь со значительной погрешностью, тогда как косвенный метод в состоянии обеспечить высокую точность, поскольку тонкая структура измеренного сигнала несет в себе прямую информацию о содержании обоих изотопов.

В работе [64] косвенный метод изотопного анализа использовался для определений малых концентраций дейтерия в воде. К анализируемой пробе добавляли некоторое количество амина (триметиламин или *N,N*-диметилбензиламин) и наблюдали спектр этого амина (*A*) с помощью спектрометра типа А-60. Похожая на спектр кумола структура линий в данном случае обусловлена спин-спиновой связью протонов метильных групп с ядром атома водорода, связанного с азотом. Вследствие медленного обмена между метильными группами и атомом водорода при азоте изотопное распределение в начальный момент в этом положении соответствует изотопному составу воды. Сравнивая интенсивности линий дублета, принадлежащего ионам  $\text{—H}^+\text{A}$ , и группы линий ионов  $\text{D}^+\text{A}$ , расположенных между компонентами дублета, можно рассчитать изотопный состав воды. О точности результатов анализа по такой методике можно судить из данных табл. 9.5.

Рассмотренный метод косвенного изотопного анализа основан на обменной реакции

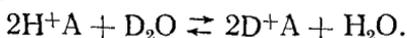


Таблица 9.5

Результаты косвенного изотопного анализа воды [64]

Истинная концен- трация, дейтерия, %	Измеренное в разных опытах содержание дейтерия, %					Среднее значение, %	Относи- тельная погреш- ность, %
	1	2	3	4	5		
2,21	2,52	2,24	2,25	1,95	2,29	2,25	+1,8
4,41	4,45	4,42	4,59	4,50	—	4,49	+1,8
8,24	8,12	8,12	8,77	8,16	—	8,29	+0,6
12,50	12,5	11,83	12,75	—	—	12,36	-1,1
21,69	21,37	22,00	21,30	21,50	21,98	21,63	-0,3
72,10	70,25	70,25	71,31	70,34	72,00	70,83	-1,8
81,59	85,25	82,00	84,05	82,10	—	83,35	+2,2

Поэтому необходимо принимать во внимание изотопный эффект этой реакции (см. разд. 9.5). Фактически же при нанесении на график измеренной концентрации ионов  $D^+A$  относительно истинного содержания дейтерия в воде наблюдаются отклонения в обе стороны. Рассчитанная из этих отклонений константа равновесия реакции может быть принята 1,04. Однако следует заметить, что полученное таким путем заключение о несколько более предпочтительном по сравнению с водородом присоединении дейтерия к молекуле амина весьма ненадежно, поскольку эффект сравним со случайной погрешностью измерения.

Наблюдение резонанса протонов и ядер фтора позволяет проводить косвенный изотопный анализ и других элементов, если между протоном или ядром фтора и интересующим нас изотопом существует достаточно сильная спин-спиновая связь. Возможности такого косвенного метода определения изотопного состава довольно обширны, поскольку существует очень много соединений, где связь водорода или фтора с другим элементом может рассматриваться в изолированном виде (т. е. без учета влияния других связей молекулы) и расчетное значение постоянной спин-спинового взаимодействия по порядку величины составляет не менее 100 гц [4, 75]. Влияние этой связи проявляется в спектре ЯМР как изотопический эффект, позволяющий выделять сигналы, принадлежащие интересующим изотопам, когда эти изотопы имеют квантовое спиновое число, равное 1/2, и отсутствует быстрый обмен между протоном или ядром фтора и рассматриваемым изотопом. В случае ядер со спином  $I > 1/2$  спин-спиновая связь протона или фтора с таким изотопом может оказаться нарушенной вследствие квадрупольной релаксации.

В работах [76] по протонному резонансу определялось относительное содержание изотопа  $^{13}C$  в иодистом метиле. Центральная линия в спектре (рис. 9.16) принадлежит протонам молекулы  $^{12}CH_3I$ , сигнал же молекул  $^{13}CH_3I$  имеет дублетную структуру, так как спин ядра изотопа  $^{13}C$  равен 1/2. Содержание изотопа

$^{13}\text{C}$  рассчитывали из измеренных интегральных интенсивностей указанных линий по формуле

$$C_{13} = \frac{I_1 + I_3}{I_1 + I_2 + I_3} 100\%. \quad (9.47)$$

Для образца, спектрограмма которого приведена на рис. 9.16, содержание изотопа  $^{13}\text{C}$  составляет 55,6 ат. %. Наблюдается незначительный вторичный изотопный эффект — протоны  $^{13}\text{CH}_3\text{I}$  резонируют при несколько большей напряженности поля.

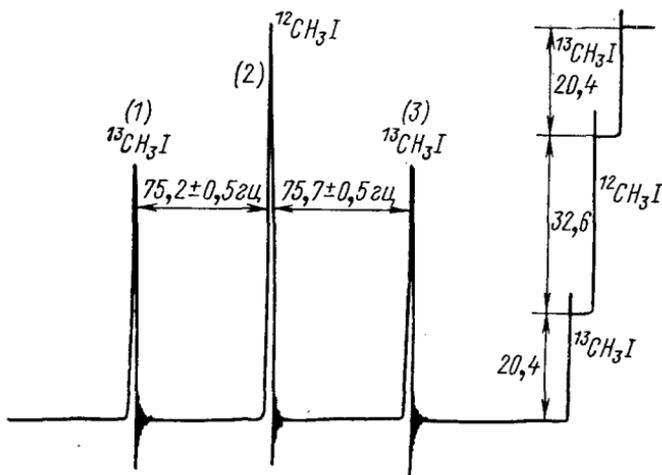


Рис. 9.16. Резонансы протонов для определения содержания изотопа  $^{13}\text{C}$  в иодистом метиле.

Изотопный анализ углерода в меченом метане по аналогичной методике проводился также в работе [77]. В работе [78] косвенный метод изотопного анализа был применен для исследования устойчивости некоторых соединений, содержащих азот и  $\text{BF}_3$ -группу. Изучалась возможность обменных реакций этих соединений с некоторыми гидридами. При этом использовались соединения с обогащением изотопом  $^{10}\text{B}$ . Изотопный анализ проводился по протонному резонансу в молекулах  $(\text{CH}_3)_3\text{NBH}_3$ . Спин-спиновая связь между протонами и ядром изотопа  $^{10}\text{B}$  приводит к расщеплению линии протонного резонанса в септет, тогда как связь между изотопами  $^{14}\text{N}$  и  $^{11}\text{B}$  обуславливает кватерную структуру линии. Линии септета и кватерта имеют одинаковую интенсивность, поэтому содержание изотопов бора  $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$  рассчитывали из отношения интегральных интенсивностей крайних компонент септета и кватерта с учетом коэффициента 7/4. В интервале изменения относительных содержаний  $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$  от 0,2 до 3,0 точность получаемых результатов характеризуется погрешностью анализа  $\pm 10\%$ .

Пример косвенного изотопного анализа азота по протонному резонансу имеется в работе [79], в которой исследовалось изме-

нение положения изотопа  $^{15}\text{N}$  в фенилдиазониевом ионе  $(\text{C}_6\text{H}_5^{15}\text{N}\equiv\text{N})^+$  в ходе химической реакции. Ион фенилдиазония переводили в соединение типа  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHN}=\text{R}$  и спектр ЯМР навески этого соединения (80 мг) регистрировали на спектрометре А-60, снабженном накопителем спектров. Содержание изотопа  $^{15}\text{N}$  в исходном соединении составляло  $96,6\pm 0,3$  ат. %. Сигнал ЯМР протонов, связанных с ядром  $^{15}\text{N}$  ( $I=1/2$ ), имеет дублетную структуру вследствие спин-спинового взаимодействия. Содержание изотопа  $^{15}\text{N}$  в пробе, оцененное по окончании реакции из спектра ЯМР, составило  $96,5\pm 0,3$  ат. %. Таким образом, сколь-нибудь заметный изотопный эффект отсутствует.

Как уже отмечалось, наряду с протонным резонансом для косвенного изотопного анализа может применяться также и резонанс ядер фтора. Так, в работе [80] по величине сигнала ЯМР на частоте 56,4 Мгц определялось содержание  $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_5-\text{CF}_2\text{D}$  в моногидроперфторгептане  $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_5-\text{CF}_2\text{H}$ . Различия в спектре соединений обусловлены изменением спин-спиновой связи между фтором и водородом, а также химическим сдвигом, обусловленным  $\text{CF}_2\text{D}$ -группой. Точность анализа меньше  $\pm 1\%$ .

Помимо рассмотренных трех методов изотопного анализа воды с помощью ЯМР-спектроскопии в литературе описана еще методика определения содержания изотопов водорода в водных растворах фторида калия [81]. В отличие от разбиравшихся ранее примеров изменений спин-спиновой связи, обусловленных изотопией элементов, данная методика основана на вторичном изотопном эффекте и обусловленном этим эффектом химическом сдвиге резонансного сигнала ядер фтора. Метод может быть использован для определения изотопного состава воды в широком интервале содержаний одного из изотопов (0—100 ат. %) и обладает погрешностью  $\pm 1-2$  ат. % D. В работе отмечена сильная зависимость результатов анализа от изменений pH растворов и от присутствия в них посторонних ионов. В общем же случае это замечание не характерно для методов изотопного анализа, основанных на резонансе магнитных ядер.

В спектре гексафторсилана  $\text{Si}_2\text{F}_6$  природного изотопного состава в области резонанса ядер  $^{19}\text{F}$  (56,4 Мгц) в работе [82] отмечены компоненты, принадлежащие молекулам  $^{28}\text{Si}_2\text{F}_6$ ,  $^{28}\text{Si}^{29}\text{SiF}_6$  и  $^{29}\text{Si}_2\text{F}_6$ . Хотя возможности количественного изотопного анализа кремния по этим линиям не исследовались, но отношение сигнал/шум достаточно для измерений.

В рассматривавшихся до сих пор примерах для косвенного изотопного анализа использовалось изменение спин-спиновых взаимодействий в изолированной связи между двумя атомами в молекуле. Иногда для той же цели можно использовать тонкую структуру сигнала ЯМР, обусловленную двумя видами связи протонов с ядрами интересующего изотопа. Пользуясь этим обстоятельством, можно, например, по протонному резо-

нансу осуществить структурный изотопный анализ азота в пиримидиновых производных.

При изотопном анализе может встретиться такая ситуация, когда какой-либо из интересующих элементов обладает несколькими магнитными изотопами. Косвенный метод в этом случае позволяет в соответствии с уравнением (9.46) определить по спектру ЯМР содержание всех магнитных изотопов, а также суммарное содержание изотопов с нулевым спином. Метод же прямого изотопного анализа в состоянии дать только пропорцию между резонирующими и нерезонирующими ядрами.

Заканчивая обсуждение косвенных методов изотопного анализа, необходимо хотя бы кратко остановиться на возможности привлечения для этой цели метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Чувствительность метода ЭПР на много порядков выше по сравнению с ЯМР-спектроскопией и для обнаружения исследуемого соединения достаточно  $10^{12}$  спинов. Однако поскольку с помощью ЭПР обнаруживаются только системы, обладающие неспаренным электроном, то возможности аналитического применения метода довольно ограничены [18].

Косвенный изотопный анализ методом ЭПР принципиально возможен, когда наблюдается сверхтонкое взаимодействие между резонирующими электронами и магнитными ядрами интересующего изотопа, приводящее к расщеплению сигнала ЭПР. Число компонент, на которые распадается сигнал ЭПР, определяется числом возможных ориентаций рассматриваемого атомного ядра во внешнем магнитном поле  $(2I + 1)$ . Расстояние же между линиями, как и в случае резонанса ядер, является мерой взаимодействия электрона с ядром и пропорционально гироманнитным отношениям для рассматриваемых изотопов. На основе сверхтонкого взаимодействия и соответственно сверхтонкой структуры сигнала ЭПР можно делать заключения о вероятности расположения неспаренного электрона вблизи того или иного атомного ядра молекулы, причем структура сигнала и величина расщеплений заключают в себе информацию, достаточную для проведения структурного анализа. Количественный же анализ требует определения интегральной интенсивности отдельных компонентов сверхтонкой структуры путем двукратного интегрирования сигнала ЭПР. При этом предполагается, что спектрометр в состоянии разрешить по возможности полностью структуру сигнала, обусловленную различными изотопами.

Необходимо заметить, что возможности разрешения сверхтонкой структуры сигналов ЭПР в значительно большей степени, чем в случае ЯМР-спектроскопии, определяются естественной шириной линии. Поэтому для достижения высокого разрешения, когда это возможно, исследуемое вещество берут в виде монокристаллов или же переводят его в раствор, причем необходимо стремиться к обеспечению оптимального соотношения между температурой и вязкостью растворов.

В качестве примера, иллюстрирующего возможности метода ЭПР при обнаружении магнитных изотопов, можно привести работу [83], в которой изучалась структура сигнала присутствующих в растворе радикал-ионов  $\text{NO}(\text{SO}_3)_2^{2-}$  природного изотопного состава. В спектре наблюдались отчетливые компоненты, обусловленные присутствием изотопов  $^{33}\text{S}$ ,  $^{14}\text{N}$  и  $^{15}\text{N}$ .

На возможности структурного изотопного анализа в твердых телах методом ЭПР указано, например, в работе [84]. Авторы определяли распределение дейтерия в облученных монокристаллах аланина, получаемого в результате H/D-обмена. Точность результатов анализа характеризуется погрешностью  $\pm 10\%$ . В работе [85] для изотопного анализа азота использовался спектр стабильного азотсодержащего радикала 2,2,6,6-тетраметил-N-дегидропиперидон-4-оксида-1, так как спектр электронного резонанса этого соединения поддается расчету, а при подготовке пробы к анализу не наблюдается изменения ее исходного изотопного состава. При содержаниях изотопа  $^{15}\text{N}$  от 3 до 28 ат. % надежность результатов анализа была довольно высокой. Однако при концентрации меньше 2 ат. % его количественное определение оказалось невозможным.

Метод ЯМР благодаря большому различию ядерно-магнитных свойств изотопов с успехом может применяться для изотопного анализа. Возможности метода особенно заманчивы, если учесть, что он в принципе позволяет устанавливать распределение концентраций изотопов внутри молекул исследуемого вещества. Необходимо, кроме того, указать на такие важные характеристики метода, как низкие затраты на подготовку проб к анализу и возможность определения изотопного состава без разрушения исследуемого образца. Отсутствуют также и спектроскопические затруднения в разрешении изотопической структуры сигналов ЯМР. Возможности аналитического применения метода ограничены узким перечнем изотопов, поскольку для многих ядер чувствительность их обнаружения крайне низка.

Наиболее детально отработана техника наблюдения сигналов протонного резонанса. Это обстоятельство позволяет рассматривать метод ЯМР как весьма привычный способ структурного изотопного анализа водорода в соединениях с высокой степенью обогащения дейтерием. Относительная погрешность определения зависит от параметров применяемой аппаратуры и свойств анализируемой пробы и находится в интервале  $\pm 1-10\%$ .

С помощью резонанса протонов и ядер фтора можно предпринимать попытки структурного изотопного анализа и других элементов по изменению структуры сигналов ЯМР вследствие спин-спиновой связи при замене одного изотопа на другой.

ЯМР-спектрометр высокого разрешения, по-видимому, является одним из наиболее дорогих приборов, когда-либо применявшихся в изотопном анализе. Однако следует иметь в виду, что приборы для наблюдения ядерного магнитного резонанса

относятся к приборам многоцелевого назначения и изотопно-аналитические применения этих приборов составляют здесь лишь весьма незначительную долю.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Леше А. Ядерная индукция. Пер. с нем. М., Изд-во иностр. лит., 1963.
2. Pfeifer H. In: Hochfrequenzspektroskopie. Berlin, 1961, S. 30.
3. Ebert I., Seifert G. Kernresonanz im Festkörper. Leipzig, 1966.
4. Emsley J. W., Feeney J., Sutcliffe L. H. High resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy. Oxford, 1965/66, v. 1, II.
5. JEOL high resolution NMR Spectra.
6. Laukien G. In: Handbuch der Physik. Berlin — Göttingen — Heidelberg, 1958, B. 38/1, S. 120.
7. Strechlow H. Magnetische Kernresonanz und chemische Struktur, Darmstadt, 1962.
8. Williams R. B. Annals N. Y. Acad. Sci., 1958, v. 70, p. 890.
9. Pfeifer H. In: Hochfrequenzspektroskopie, Berlin, 1961, S. 240.
10. Жерновой А. И., Латышев Г. Д. Ядерный магнитный резонанс в проточной жидкости. М., Атомиздат, 1964.
11. Mitchell A. M. J., Phillips G. Brit. J. Appl. Phys., 1956, v. 7, p. 67.
12. Suhr H. Naturwiss., 1966, B. 55, S. 417.
13. Staab H. A., Irngartinger H., Mannschreck A., Wu M. T. Annalen der Chemie, 1966, B. 53, S. 695.
14. Zoltewicz J. A., Smith C. L. J. Amer. Chem. Soc., 1966, v. 88, p. 4766.
15. Batterham T. J., Brown D. J., Paddon-Row M. N. J. Chem. Soc., 1967, v. B171.
16. Roth W. R., König J. Liebigs Ann. Chemie, 1966, B. 699, S. 24.
17. Fraenkel G., Asahi Y. J. Phys. Chem., 1967, v. 71, p. 1706.
18. Flockhart B. D., Pink R. C. Talanta, 1965, v. 12, p. 529.
19. Lundin R. E., Elsen R. H., Flath R. A., Teranishi R. Appl. Spectrosc. Rev., 1967, v. 1, p. 131.
20. Luz Z., Pecht J. J. Amer. Chem. Soc., 1966, v. 88, p. 1152.
21. Seitz L. M., Brown T. L. J. Amer. Chem. Soc., 1966, v. 88, p. 2174.
22. Norman A. D., Schaeffer R. J. Amer. Chem. Soc., 1966, v. 88, p. 1143.
23. Norman A. D., Schaeffer R. J. Phys. Chem., 1966, v. 70, p. 1662.
24. Pilling R. L., Hawthorne M. F., Pier E. J. Amer. Chem. Soc., 1964, v. 86, p. 3568.
25. Ogg R. A., Ray J. D. J. Chem. Phys., 1957, v. 26, p. 1340.
26. Happe J. A., Morales M. J. Amer. Chem. Soc., 1966, v. 88, p. 2077.
27. Meiboom S. J. Chem. Phys., 1961, v. 34, p. 375.
28. Абрагам А. Ядерный магнетизм. Пер. с англ. М., Изд-во иностр. лит., 1963.
29. Saur W., Crespi H. L., Harkness L. e. a. Anal. Biochem., 1968, v. 22, p. 424.
30. Schuster D. I., Krull I. S. J. Amer. Chem. Soc., 1966, v. 88, p. 3456.
31. VARIAN technical information bulletin NMR at work, No. 73.
32. Smith W. B. J. Chem. Education, 1964, v. 41, p. 97.
33. VARIAN technical information bulletin. NMR at work, No. 57.
34. Goldman M. Arch. des Sciences, 1957, B. 10 (162), S. 247.
35. Goldblatt M., Jones W. M. Analyt. Chem., 1964, v. 36, p. 431.
36. Glinskich W. M., Subarew G. N., Kutscherjajew A. G. e. a. Dritte Arbeitstagung über stabile Isotope. Berlin, 1965, S. 323.
37. Koch F., Niculescu V. Isotopenpraxis, 1968, B. 4, S. 150.
38. Sadtler. Nuclear Magnetic Resonance, Philadelphia, 1965.
39. Bhacca N. S., Johnson L. F., Shoolery J. N. NMR Spectra catalogue, v. 1. Varian Associates, Palo Alto, California, 1962; Bhacca N. S., Hollis D. P., Johnson L. F., Pier E. A. NMR Spectra catalogue, v. 2, Varian Associates, Palo Alto, California, 1963.
40. Suhr H. Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie. Berlin — Göttingen — Heidelberg, 1965.

41. Jackmann L. M. Application of nuclear magnetic resonance spectroscopy in organic chemistry, London, 1959.
42. Попл Дж., Шнейдер П., Бернштейн Г. Спектры ядерного магнитного резонанса высокого разрешения. Пер. с англ. М., Изд-во иностр. лит., 1962.
43. Möbius G. Dissertation, Karl—Marx—Universität, Leipzig, 1968.
44. Гинзбург А. Г., Сеткина В. Н., Кирсанов Д. Н. «Докл. АН СССР», 1966, т. 69, с. 1080.
45. Hirota K., Kusumota H., Ueda T. Bull. Chem. Soc. Japan, 1960, v. 33, p. 423.
46. Terril J. B., Reilley C. N. Analyt. Chem., 1966, v. 38, p. 1876.
47. Deno N. C. Progress in physical org. Chemistry, New York, 1964, v. 2, p. 129.
48. Deno N. C., Evans W. J. Amer. Chem. Soc., 1965, v. 87, p. 582.
49. Kingsbury C. A. Tetrahedron Letters, 1966, p. 2539.
50. Caserio F. F. Jr. Analyt. Chem., 1966, v. 38, y. 1802.
51. Gassman P. G., Zalar F. V. J. Amer. Chem. Soc., 1966, v. 88, p. 3070.
52. Katz J. J., Dougherty R. C., Crespi H. L., Strain H. H. J. Amer. Chem. Soc., 1966, v. 88, p. 2854.
53. Bernheim R. A., Batiz-Hernandez H. J. Chem. Phys., 1966, v. 45, y. 2261.
54. Gutowsky H. S. J. Chem. Phys., 1959, v. 31, p. 1683.
55. Bernheim R. A., Lavery B. J. J. Chem. Phys., 1965, v. 42, p. 1464.
56. Bernheim R. A., Batiz-Hernandez H. J. Chem. Phys., 1964, v. 40, p. 3346.
57. Fraenkel G., Asahi Y., Batiz-Hernandez H., Bernheim R. A. J. Chem. Phys., 1966, v. 44, p. 4647.
58. Viallard R. Bull. soc. chim. France, 1966, No. 12, p. 3695.
59. Govil G. Bull. Nat. Inst. Sci. India, 1965, No. 30, p. 1.
60. Batiz-Hernandez H., Bernheim R. A. In: Progress in nuclear magnetic resonance spectroscopy, New York, 1967, v. 3, p. 63.
61. Reeves L. W. In: Advances in physical organic Chemistry, London, New York, 1965, v. 3, p. 187.
62. Zimmerman J. R., Brittin W. E. J. Chem. Phys., 1957, v. 61, p. 1328.
63. Sprinz H. Z. Naturf., 1964, B. 19a, S. 1243.
64. Leyden D. E., Reilley C. N. Analyt. Chem., 1965, v. 37, p. 1333.
65. Bardos T. J., Szantay C., Navada C. K. J. Amer. Chem. Soc., 1965, v. 87, p. 5796.
66. Day R. J., Reilley C. N. J. Phys. Chem., 1967, v. 71, p. 1588.
67. Kresge A. J., Alfred A. L. J. Amer. Chem. Soc., 1963, v. 85, p. 1541.
68. Merbach A. J. Chem. Phys., 1967, v. 46, p. 3450.
69. Pollak V. L., Slater R. R. Z. Naturf., 1967, B. 22a, S. 2110.
70. Gold V. Proc. Chem. Soc., 1963, p. 141.
71. Маситов Р. К. «Докл. АН СССР», 1964, т. 156, с. 135.
72. Katz J. J., Crespi H. L., Blake M. I. In: Isotopes in experimental pharmacology. Chicago, London, 1965, p. 455.
73. Neszmelyi A., Simonyi M., Dudos F. Acta. Chim. Acad. Sci. Hung., 1967, v. 53, p. 369.
74. VARIAN technical information bulletin, NMR at work, No. 32.
75. Dreescamp H., Stegmeier G. Z. Naturf., 1967, B. 22a, S. 1458.
76. VARIAN technical information bulletin, NMR at work, No. 71.
77. Eckstein R. R., Attalla A. Analyt. Chem., 1966, v. 38, p. 1964.
78. Heitsch C. W. Inorg. Chem., 1964, v. 3, p. 767.
79. Bose A. W., Kugaewski I. J. Amer. Chem. Soc., 1966, v. 88, p. 2325.
80. Andreades S. J. Amer. Chem. Soc., 1964, v. 86, p. 2003.
81. Deverell C., Schaumburg K. Analyt. Chem., 1967, v. 39, p. 1879.
82. Johannesen R. B., Farrar T. C., Brinkman F. E., Coyle T. D. J. Chem. Phys., 1966, v. 44, p. 962.
83. Windle J. J., Wiersma A. K. J. Chem. Phys., 1963, v. 39, p. 1139.
84. Itoh K., Miyagawa I. J. Chem. Phys., 1964, v. 40, p. 3328.
85. Лебедев О. Л., Чидекель М. Л., Разуваев Г. А. «Докл. АН СССР», 1961, т. 140, с. 1327.

### 10.1. Общие замечания и определения

Из всех многочисленных вариантов хроматографического разделения веществ для аналитического разделения изотопных молекул наиболее подходящим оказался метод газовой хроматографии. Сущность любого хроматографического метода заключается в распределении компонентов сложной системы между двумя фазами, находящимися в движении друг относительно друга. Хроматографический анализ стабильных изотопов основан на сочетании хроматографии как метода по возможности полного разделения изотопных веществ с последующим определением количества разделенных компонентов с помощью физического метода. Газовая хроматография удовлетворяет основным требованиям изотопно-аналитической практики: минимально необходимое для анализа количество вещества составляет всего  $10^{-4}$  моль, достаточно полное разделение анализируемой системы на составные части может быть осуществлено за время, меньшее 1 ч.

Несмотря на то что метод газовой хроматографии широко известен и уже довольно подробно описан в литературе [1—10], представляется целесообразным для лучшего понимания последующих оценок возможностей метода в приложении к изотопному анализу веществ предварительно обсудить некоторые его основные характеристики. Обычно методы газовой хроматографии являются разновидностями проявительной или элюентной хроматографии. При этом подвижная фаза всегда представляет собой поток газа. Вместе с потоком газа, называемого газом-носителем, через разделительную колонку пропускается газообразная проба (разделяемая смесь изотопных молекул в случае изотопного анализа). Колонка заполнена неподвижной фазой, которая может быть как твердым веществом, так и жидкостью, локализованной внутри колонки с помощью инертного носителя в виде тонкой пленки. Разделение анализируемой смеси основано на распределении ее компонентов между подвижной и неподвижной фазами. При этом взаимодействие компонентов смеси с материалом колонки приводит к замедлению продвижения их через колонку по сравнению с потоком газа-носителя, что находит свое проявление в закономерном

изменении во времени концентрации веществ, содержащихся в пробе, на выходе из колонки.

Если неподвижной фазой является твердое вещество, то метод разделения относится к адсорбционной газовой хроматографии. Если же в качестве стационарной фазы используется жидкость, закрепленная в виде тонкой пленки на твердом носителе в виде мелких зерен с развитой макропористостью, то такой метод называется газо-жидкостной или газораспределительной хроматографией. В первом случае процесс разделения характеризуется адсорбционным, а во втором — распределительным равновесием. Однако следует иметь в виду, что эти равновесия никогда не успевают установиться полностью вследствие динамического характера процесса разделения.

Неподвижная фаза обычно размещается внутри цилиндрических трубок, называемых разделительными колонками. Известны два типа колонок. Первый содержит твердое активное вещество в виде равновеликих (по возможности) зерен диаметром 0,3—1 мм. В случае газо-жидкостной хроматографии зерна покрыты пленкой жидкости толщиной  $\sim 10$  мкм. Второй тип колонок, так называемые капиллярные колонки, представляет собой пустые капилляры с внутренним диаметром 0,2—0,5 мм, на внутренние стенки которых нанесен неподвижный слой жидкости толщиной 15—20 мкм.

Рекомендации по выбору материалов для заполнения колонок при анализе конкретных веществ или групп веществ, а также описания различных детекторов, позволяющих определять количества веществ, содержатся в соответствующих монографиях и справочниках [1—5]. Наиболее широко применяемый в хроматографии тип детектора — ячейка теплопроводности — довольно подробно описан в гл. 1.

На рис. 10.1 схематически показана аппаратура для газохроматографического анализа. Основными узлами являются баллон с газом-носителем, системы грубой и тонкой регулировки газового потока, дозирующее устройство, разделительная колонка, детектор и регистрирующий прибор. Иногда возникает необходимость направлять поток газа-носителя одновременно по двум каналам: один через разделительную колонку и измерительную камеру детектора, а другой, минуя колонку, непосредственно через сравнительную ячейку. В таких случаях анализируемая проба вводится в поток газа-носителя уже после его разделения по каналам. Для ввода пробы применяются специальные дозирующие устройства. Если сигнал детектора недостаточен для его надежного измерения, между детектором и регистрирующим прибором устанавливают усилитель с изменяемым коэффициентом усиления сигнала детектора. Наконец, регистрирующее устройство, являющееся последней ступенью хроматографа, позволяет записать сигналы детектора в виде хроматограммы, т. е. временной последовательности сигналов,

соответствующих выделенным компонентам анализируемой смеси.

Для правильного понимания процесса работы хроматографа и параметров прибора, от которых существенно зависит степень разделения анализируемой смеси, необходимо обсудить основные теоретические положения газовой хроматографии.

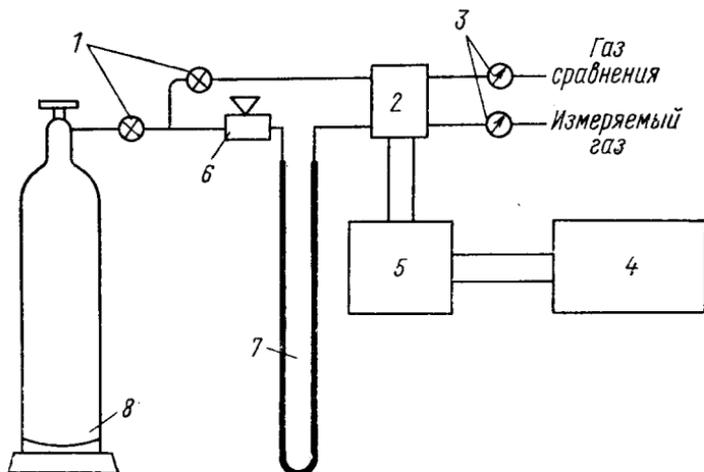


Рис. 10.1. Схема газового хроматографа:

1 — вентили с тонкой регулировкой; 2 — детектор; 3 — измерители скорости потока; 4 — измерительный или регистрирующий прибор; 5 — усилитель; 6 — дозирующее устройство; 7 — разделительная колонка; 8 — баллон с газом-носителем.

## 10.2. Основы теории газовой хроматографии

Основной характеристикой газохроматографического разделения двух веществ является отношение удерживаемых объемов. Эта характеристика зависит от типа адсорбционной или абсорбционной заполняющей среды и температуры, при которой осуществляется разделение.

Исправленный удерживаемый объем  $V_i$  вещества  $i$  — объем газа-носителя, прошедшего через колонку с момента появления на ее выходе несорбирующегося вещества (например, растворителя, воздуха и т. п.) до наступления максимума хроматографического пика определяемого вещества. Это количество газа приведено к нормальным условиям. Таким образом, исправленный удерживаемый объем ограничен на хроматограмме, с одной стороны, максимальным значением концентрации инертного газа, проходящего через детектор, а с другой — максимальной концентрацией определяемого вещества.

Отношение удерживаемых объемов для двух веществ  $V_2/V_1$  определяет значение их коэффициента разделения  $\alpha$ . Коэффици-

коэффициент разделения для данной анализируемой смеси и определенного материала колонки (сорбента или адсорбента) зависит только от температуры:

$$\lg \alpha = \frac{A}{T} + \frac{B}{T^2} + C. \quad (10.1)$$

Поскольку удерживаемый объем  $V_i$  пропорционален времени удерживания  $t_i$ , то коэффициент разделения можно определить так же, как отношение времен удерживания двух веществ:

$$V_2/V_1 = t_2/t_1 = \alpha. \quad (10.2)$$

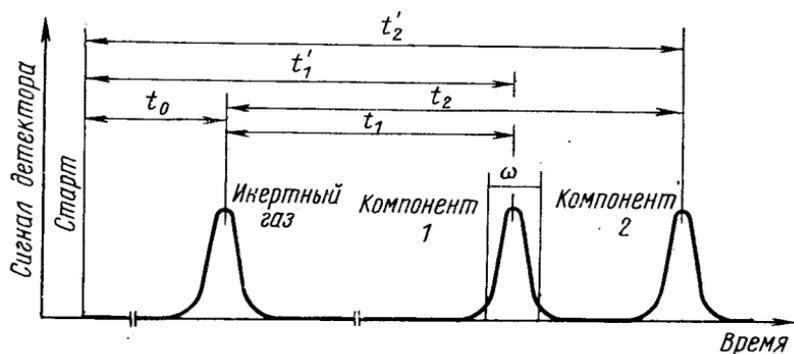


Рис. 10.2. К пояснению основных параметров процесса газохроматографического разделения:

$t_0$  — холостое время колонки;  $t'_1, t'_2$  — времена удерживания;  $t_1, t_2$  — исправленные времена удерживания;  $\omega$  — ширина пика.

Основная цель любого газохроматографического метода разделения — по возможности полно отделить друг от друга определяемые вещества за кратчайшее время анализа, т. е. при условиях, когда времена удерживания этих веществ минимальны. В связи с этим необходимо ввести понятие критерия разделения двух веществ  $R$  (безразмерная величина), который в случае изотопных молекул приближенно определяется соотношением

$$R = (t_2 - t_1)/\omega, \quad (10.3)$$

где  $\omega$  — ширина хроматографического пика, определяемая расстоянием между перпендикулярами к оси абсцисс, проходящими через точки перегиба хроматографической кривой (рис. 10.2). Если  $R=1$ , то при равных концентрациях компонентов в смеси (равные площади пиков) можно считать, что эти вещества разделены полностью.

Для оценки эффективности разделения в теории газовой хроматографии широко используется понятие эквивалентных тарелок, подобно тому, как это делается при расчете процесса

разделения в дистилляционных колоннах. Хотя понятие теоретической тарелки не совсем строго применимо для описания хроматографического процесса, тем не менее введение такого понятия в теорию позволяет получить правильное представление о разделительной способности колонки, поскольку длина или высота эквивалентной теоретической тарелки может служить мерой ширины хроматографического пика [11].

Необходимое число эквивалентных теоретических тарелок определяется соотношением

$$n = 16(t'/\omega)^2, \quad (10.4)$$

где  $t'$  — время удерживания. Более подробное пояснение определения числа теоретических тарелок дано на рис. 10.2. Здесь  $t'_1$  и  $t'_2$  — времена удерживания компонентов 1 и 2, отсчитанные от старта хроматограммы;  $t'_1 = t_0 + t_1$ ;  $t'_2 = t_0 + t_2$ . При разделении изотопных разновидностей анализируемого вещества приближенно можно считать, что  $t'_1 \approx t'_2 \approx t'$ . Отрезок времени  $t_0$ , отсчитываемый со старта хроматограммы до появления пика инертного газа, представляет собой холостое время колонки.

Поскольку при разделении изотопных веществ времена удерживания компонентов всегда достаточно велики по сравнению с их разностью и, кроме того,  $t_1 \approx t_2$ , то из уравнения (10.4) следует, что

$$n = 16 \left( \frac{t_0 + t_2}{\omega} \right)^2. \quad (10.5)$$

Тогда, комбинируя уравнения (10.5) и (10.3) и вводя обозначение

$$k' = \frac{t_2}{t_0} = \frac{t'}{t_0} - 1, \quad (10.6)$$

с учетом соотношения (10.2) для коэффициента разделения получаем после некоторых преобразований следующую формулу:

$$\frac{R^2}{n} = \frac{1}{16} \left( \frac{\alpha - 1}{\alpha} \right)^2 \left( \frac{k'}{k' + 1} \right)^2. \quad (10.7)$$

Между числом эквивалентных тарелок  $n$ , длиной колонки  $L$  и высотой отдельной тарелки  $H$  существует очевидное соотношение

$$n = L/H \quad (10.8)$$

и, кроме того, высота эквивалентной теоретической тарелки является линейной функцией средней скорости потока  $\bar{u}$ :

$$H = K\bar{u} = KL/t_0 = K(L/t')(k' + 1). \quad (10.9)$$

Отсюда легко получить выражение для отношения квадрата критерия разделения к времени удерживания компонента колонкой:

$$\frac{R^2}{t'} = \frac{1}{16C} \left( \frac{\alpha - 1}{\alpha} \right)^2 \frac{k'^2}{(k' + 1)^3}. \quad (10.10)$$

Это отношение является удобной характеристикой разделительной колонки и позволяет быстро оценить ее возможности применительно к конкретной проблеме разделения.

В работе [12] данное соотношение было использовано для отыскания оптимального режима работы разделительной колонки с максимальным значением функции  $R^2/t'$  \*. Авторы экспериментально показали, что при обычных условиях работы величина  $C$  меняется незначительно и максимум выражения

$$\left( \frac{\alpha - 1}{\alpha} \right)^2 \cdot \frac{k'^2}{(k' + 1)^3}$$

достигается при определенной температуре разделения, что и позволяет отыскать оптимум разделения при минимальном времени анализа.

Величина  $k'$  получила название относительной емкости колонки

$$k' = KV_L/V_G. \quad (10.11)$$

В случае газо-жидкостной хроматографии величины, входящие в выражение (10.11), имеют следующий смысл:  $K$  — коэффициент распределения;  $V_L$  и  $V_G$  — объемы жидкой и газообразной фаз соответственно. Если эти параметры подставить в уравнение (10.10), то легко видеть, что величина  $R^2/t$  приблизительно пропорциональна отношению  $V_G/V_L$ . Отсюда, в частности, следует, что капиллярные колонки, в которых только внутренние стенки покрыты слоем жидкости, обладают большей разделительной способностью, чем колонки с внутренним заполнением, содержащие по всему сечению мелкозернистый носитель, покрытый пленкой жидкости. Этот вывод подтверждается как общей практикой современной газовой хроматографии, так и приводимыми ниже результатами разделения изотопно замещенных веществ (см. разд. 10.5).

Оптимизация работы колонки по параметру  $R^2/t'$  наряду с обычно употребляемыми параметрами оптимизации (например,  $R^2/n$  или  $R^2/L$ ) приобретает особое значение при газовой хроматографии трудно разделяемых изотопных смесей. Дело в том, что здесь, как правило, времена удерживания довольно велики (по порядку величины  $\sim 1$  ч) и соответственно сама процедура анализа длительна.

\* Метод расчета условий разделения, о котором идет речь ниже, был впервые предложен Парнеллом (см. Purnell A. Gas Chromatography, London, 1963). — Прим. перев.

Известно, что для газохроматографического разделения изотопных молекул в общем случае требуется большое число эквивалентных теоретических тарелок, т. е. находят применение только колонки большой длины. Вследствие этого на практике всегда крайне желательно иметь возможность заранее, расчетным путем оценить экспериментальные требования для решения данной аналитической задачи или же по крайней мере из опыта с короткой колонкой определить параметры разделения данной изотопной смеси и на этой основе сформулировать технические требования к аппаратуре.

Из уравнений (10.3)—(10.10) следует, что для определения параметров разделения по результатам опытов с короткой колонкой требуется знать не только параметры пика неразделенной изотопной смеси, но и коэффициент разделения  $\alpha$  [см. формулу (10.2)]. Температурная зависимость коэффициента разделения для определенной комбинации разделяемых компонентов и типа процесса разделения (например, адсорбция или газожидкостное распределение) описывается уравнением (10.1). В небольшом интервале температур можно ограничиться лишь первыми двумя членами уравнения. Тогда для конкретной модели разделительного процесса константы в формуле (10.1) будут содержать в себе некоторые термодинамические и молекулярные постоянные. Как показали, например, Бланк [13] и Фаулер [15], для линейной части изотермы адсорбции по Ленгмюру [14] справедливо соотношение

$$\left. \begin{aligned} &(\alpha - 1) = (C_2 - C_1)/C_1, \\ &C_1 = {}^1N_f/{}^1N_g; \quad C_2 = {}^2N_f/{}^2N_g \\ \text{где} & \\ \text{и} &(\alpha - 1) = -\frac{3}{2} \cdot \frac{M_2 - M_1}{M_1} + \frac{E_2 - E_1}{kT} \end{aligned} \right\} \quad (10.12)$$

Здесь  ${}^iN_f$  и  ${}^iN_g$  — число молекул или молей газа на единицу объема адсорбента и газового пространства соответственно;  $M_i$  — массы изотопных молекул;  $k$  — постоянная Больцмана;  $E_i$  — энергия адсорбции; индексы 1 и 2 относятся к разделяемым компонентам.

Отсюда, например, следует, что при разделении пары изотопных молекул  ${}^{13}\text{CO}/{}^{12}\text{CO}$  на молекулярном сите 5А при  $E_1 = 6,17$  ккал/моль относительная разность энергий адсорбции изотопных молекул  $(E_2 - E_1)/E_1 \approx 6 \cdot 10^{-3}$ . В случае разделения на том же сите смеси  $\text{H}_2$  с  $\text{D}_2$   $(E_2 - E_1)/E_1 \approx 9 \cdot 10^{-2}$  [16].

### 10.3. Методы определения коэффициента разделения

Как уже отмечалось, при разделении изотопов прежде всего необходимо знать число эквивалентных теоретических тарелок и соответственно длину колонки, обеспечивающую достаточное разрешение пиков изотопозамещенных веществ. Поскольку в

общем случае коэффициент разделения не может быть найден расчетным путем, то он должен определяться экспериментально, хотя это и довольно трудно сделать. При современном состоянии экспериментальной техники для этого имеются в принципе два пути.

Первый состоит в том, что стараются построить процесс хроматографического разделения таким образом, чтобы получить по возможности полное разрешение пиков изотопных компонент. Тогда коэффициент  $\alpha$  легко определить по отношению времен удерживания непосредственно из хроматограммы. Но так как в большинстве случаев для разделения изотопов характерны большие времена удерживания, то этот метод малопродуктивен (требует больших затрат времени). При стремлении обеспечить более полное разделение изотопных компонент напрашивается вполне естественный вывод — увеличение длины колонки. Однако удлинение колонки имеет определенные разумные границы, определяемые сопротивлением колонки по потоку, падением давления на разных участках колонки и процессом продольной диффузии. Последний фактор приводит к тому, что хотя с увеличением длины колонки и времени разделения и наблюдается смещение пиков разделяемых компонент, но сами пики становятся шире.

Второй путь определения  $\alpha$  заключается в исследовании распределения изотопов внутри единичного хроматографического пика, соответствующего не полностью разделенной изотопной смеси на короткой колонке. Такие методы определения  $\alpha$  требуют применения изотопно-специфических способов детектирования хроматографических сигналов, например, с помощью масс-спектрометрии или радиометрии. Естественно, последний способ ограничен случаем радиоактивных изотопов.

### Метод Зидемана и Жилади

Этот метод основан на знании функции распределения концентрации вещества внутри пика в зависимости от времени удерживания или от удерживаемого объема [17, 18]. Кроме того, необходимо знать средний изотопный состав внутри хроматографического пика, т. е. изотопный состав исходного вещества, и среднее содержание изотопов по крайней мере в двух интервалах хроматографического пика, отличающихся по своему изотопному составу вследствие частичного разделения изотопных компонент в результате хроматографирования. Для этого требуется разделить пробу после ее пропускания через колонку на две фракции, определить их изотопный состав и положение на хроматограмме в единицах объема или времени [18].

Расчет  $\alpha$  в этом случае особенно прост, если есть основания считать, что хроматографические пики имеют гауссовскую форму, и становится существенно сложнее, когда необходимо

учесть те или иные искажения формы пика. Например, могут встретиться случаи, когда хроматографический пик представляет собой суперпозицию двух частично смещенных гауссовских кривых равной высоты, но имеющих различную полуширину, или когда левая часть пика (считая от максимума) описывается линейной функцией (например, треугольная функция), а правая — кривой Гаусса.

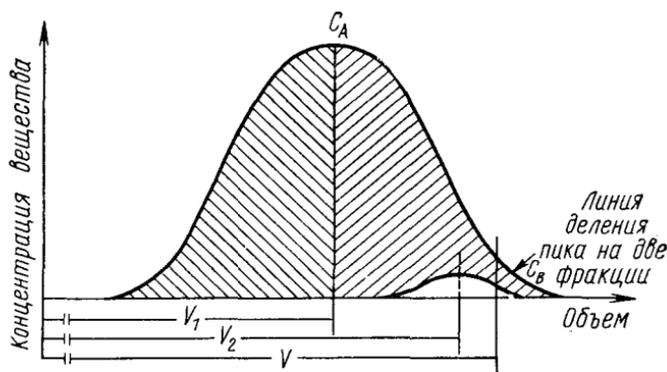


Рис. 10.3. К пояснению метода Зидемана и Жилади.

Еще одно важное условие состоит в том, что содержание одного из изотопов в смеси должно быть пренебрежимо мало (не больше 1%) и, следовательно, при частичном разделении изотопов не происходит заметного изменения формы контура хроматографического пика.

Для иллюстрации метода на рис. 10.3 приведен пик гауссовской формы. Величины  $V_1$  и  $V_2$  представляют собой удерживаемые объемы двух изотопных веществ:  $V$  — удерживаемый объем, соответствующий линии деления пика на две фракции;  $C_A$  и  $C_B$  — содержание тяжелого изотопа соответственно в первой (большой) и во второй (малой) частях пика.

Тогда коэффициент разделения  $\alpha = V_2/V_1$  может быть определен с помощью следующих уравнений:

$$\left. \begin{aligned} \Phi\left(\frac{V-V_1}{\sigma}\right) &= 0,5 - B; & \Phi\left(\frac{V-V_2}{\sigma}\right) &= 0,5 - B'; \\ B &= \Phi(+\infty) - \Phi(V); & B' &= \frac{C_B B}{C_B B + 0,5C_A(1-B)}; \\ \Phi(t) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^t \exp(-t^2/2) dt; & t &= \frac{V-V_n}{\sigma} \\ & & V_n &\approx V_1. \end{aligned} \right\} (10.13)$$

Применяя такой метод, авторы работы [17] смогли оценить коэффициент разделения  $\alpha$  из единичного пика азота ( $N_2$ )

природного изотопного состава. При этом хроматографический пик еще не обнаруживал сколь-нибудь заметного изменения своей формы вследствие частичного разделения изотопов на хроматограмме. Согласно проведенным оценкам, коэффициент разделения системы  $^{15}\text{N}^{14}\text{N}/^{14}\text{N}^{14}\text{N}$  находится в диапазоне от 1,005 до 1,006 (в зависимости от допущений относительно формы контура пика).

### Метод Бланка

Метод оценки коэффициента разделения, предложенный в работе [13], применим для случая, когда отношение  $\Delta t/t$ , где  $t$  — время, настолько мало (по порядку величины  $\sim 10^{-3}$ ), что

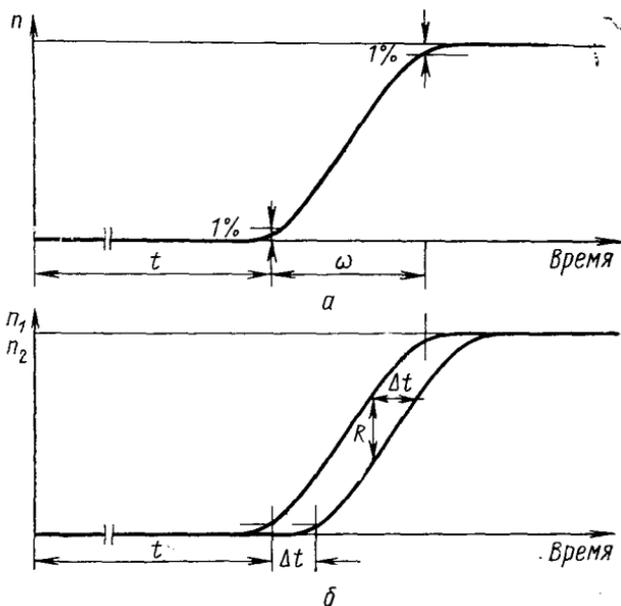


Рис. 10.4. Интегральная хроматограмма чистого вещества (а) и бинарной смеси (б) для иллюстрации основных определений метода Бланка.

изотопное расщепление хроматографического пика не может быть обнаружено с помощью неспецифических методов детектирования сигналов.

Определение критерия разделения  $R$  по этому методу основано на масс-спектрометрическом изучении распределения изотопных молекул внутри хроматографического пика. В работе [13] значение  $R$  определялось по интегральной кривой хроматограммы изотопной смеси, содержащей  $n_1$  молекул первого вида и  $n_2$  молекул второго вида. На рис. 10.4 показан частный случай, когда  $n_1 = n_2$ . Критерий разделения  $R$  при этом определяется по

максимальной разности  $n_1 - n_2 = f(t)$ . Этой разности соответствует время  $t_{\text{макс}}$ , которое находится из условия

$$\frac{d}{dt}(n_1 - n_2) = 0. \quad (10.14)$$

По определению

$$R = \frac{\int_0^{t_{\text{макс}}} \left( \frac{n_{20}}{n_{10}} n_1 - n_2 \right) dt}{\int_0^{\infty} n_2 dt}. \quad (10.15)$$

Измерение проводилось с помощью масс-спектрометра, снабженного двухлучевым приемником ионов. Вход масс-спектрометра был присоединен непосредственно к выходу хроматографической колонки, а каналы приемника ионов настраивались на массовые числа ионов, соответствующих молекулам  $n_1$  и  $n_2$ . При этом ионный ток, обусловленный молекулами  $n_2$ , пропорционален содержанию второго компонента в смеси, и любые изменения его относительного содержания по сравнению с исходной концентрацией  $n_{20}$  регистрировались. Интегрирование площадей  $a^+ = a^-$  и  $A$  (рис. 10.5) позволяет по формуле (10.15) рассчитать  $R$ .

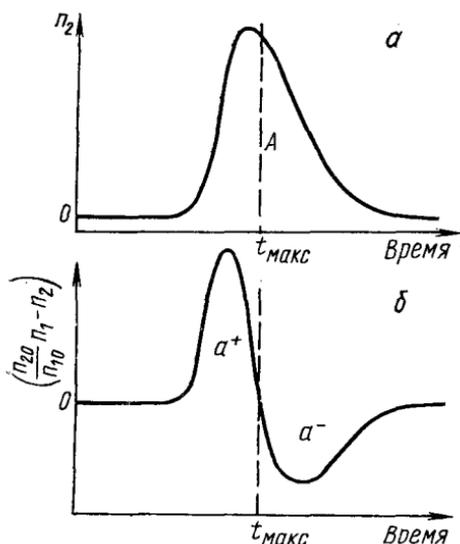


Рис. 10.5. Результаты масс-спектрометрического детектирования:

$a$  — распределение компонента  $^{13}\text{CO}$ ;  $b$  — распределение отклонений относительного содержания компонента  $^{13}\text{CO}$  от среднего его содержания в продозированной пробе.

Из экспериментально определенных величин  $R$ ,  $\omega$ ,  $n = f(v)$ , где  $v$  — скорость потока, при условии  $t_1 \approx t_2$  можно рассчитать не только коэффициент разделения, но и оценить длину колонки, необходимую для полного разделения ( $R \approx 1$ ) изотопных компонентов. В работе [13] таким путем исследовалось поведение изотопной системы  $^{13}\text{CO}/^{12}\text{CO}$  на молекулярном сите 5А в интервале температур от  $-25$  до  $+95^\circ\text{C}$ . Оказалось, что при крайних значениях температур величина  $(\alpha - 1)$  составляет соответственно 0,028 и 0,0072. Экспериментальные значения  $(\alpha - 1)$  не укладываются в линейную зависимость  $(\alpha - 1) =$

$=f(1/T)$  во всем температурном интервале, однако в диапазоне от  $-25$  до  $+25^\circ\text{C}$  приближенно справедливо соотношение

$$(\alpha - 1) = -0,053 + \frac{19,8}{T}, \quad (10.16)$$

где  $T$  — температура,  $^\circ\text{K}$ .

Для однократного разделения смеси на колонке длиной 6 м Бланком рекомендованы в качестве оптимальных следующие условия проведения процесса: температура колонки  $T = -25^\circ\text{C}$ ; объем пробы  $V_{\text{пр}} = 2,2 \text{ см}^3$ ; внутренний диаметр колонки  $\varnothing_{\text{внутр}} = 6 \text{ мм}$ ; объемная скорость газа-носителя (гелия или неона)  $v = 3,9 \text{ л/ч}$ ; длительность разделения  $t = 2,5 \text{ ч}$  и разрешающая способность колонки  $R = 0,13$ . В случае циркуляции анализируемой смеси через колонку с эффективной длиной 48 м рекомендуется проводить процесс при следующих параметрах [13]:  $T = +25^\circ\text{C}$ ;  $V_{\text{пр}} = 0,5 \text{ см}^3$ ;  $\varnothing_{\text{внутр}} = 4 \text{ мм}$ ;  $v = 3,6 \text{ л/ч}$ ;  $t = 7,5 \text{ ч}$ ;  $R = 0,31$ .

### Метод Глюкауфа

Глюкауфом [19] предложен метод определения коэффициента разделения для смесей, содержащих радиоактивные изотопы. В этом случае распределение изотопов внутри хроматографического пика может быть зарегистрировано с помощью методов радиометрии. Кратко сущность метода состоит в следующем. Если допустить, что форма хроматографического пика удовлетворительно описывается гауссовской кривой, и измерить содержание изотопов  $C_1$  и  $C_2$  в точке, соответствующей удерживаемому объему  $V$ , то величину  $\alpha$  можно рассчитать из уравнения

$$\ln \frac{C_1/C_2}{C_{10}/C_{20}} = n(\alpha - 1) \frac{\bar{V} - V}{(\bar{V})^{1/2}}, \quad (10.17)$$

где  $C_{10}$  и  $C_{20}$  — содержание изотопов в исходной пробе;  $\bar{V}$  — геометрическое среднее исправленных удерживаемых объемов.

## 10.4. Прочие вопросы газовой хроматографии

### Высота эквивалентной теоретической тарелки

Когда в разд. 10.1 шла речь об оптимальных условиях опыта, то в качестве таковых упоминались оптимальная температура колонки и время удерживания. В действительности же разделятельная способность колонки существенно зависит еще от нескольких параметров. Об этом можно судить, например, по так называемому уравнению Ван-Деемтера [1, 20], выражающему связь высоты эквивалентной теоретической тарелки с параметрами разделения для случая газо-жидкостной хроматографии:

$$H = 2\lambda d_p + 2 \frac{\gamma D_G}{u} + \frac{8}{\pi^2} \cdot \frac{k'}{(1+k')^2} \cdot \frac{d_f^2}{D_F} u, \quad (10.18)$$

где  $\lambda$ ,  $\gamma$  — структурные коэффициенты, учитывающие ориентацию частиц и геометрию пор твердого носителя (по порядку величины равны единице);  $d_p$  — диаметр частиц твердого носителя жидкой фазы;  $u$  — линейная скорость потока газа-носителя;  $D_G$ ,  $D_F$  — коэффициенты диффузии в газовой и жидкой фазах соответственно;  $d_f$  — средняя толщина пленки жидкости. Записав уравнение Ван-Деемтера в форме

$$H = A + \frac{B}{u} + Cu, \quad (10.19)$$

можно видеть, что высота эквивалентной теоретической тарелки  $H$  первоначально снижается до минимальной величины с увеличением скорости потока, а затем начинает возрастать пропорционально скорости потока. Значение  $A$  определяется размером зерен твердого носителя и равномерностью его упаковки в колонке;  $B$  в основном зависит от коэффициента диффузии газа-носителя, а значение  $C$  обусловлено процессами перехода и транспортировки вещества между газовой и жидкой фазами. Измерив высоту эквивалентной теоретической тарелки  $H$ , можно определить константы  $A$ ,  $B$  и  $C$  путем экстраполяции полученных результатов к  $u = \infty$ . Далее по этим константам можно определить оптимальную толщину пленки жидкой фазы.

Формулы для расчета высоты эквивалентной теоретической тарелки в адсорбционной газовой хроматографии имеют вид, аналогичный уравнению (10.19), как в случае колонок с внутренним заполнением, так и для капиллярных колонок [11].

### Газ-носитель, типы колонок и сорбентов

Выбор оптимального газа-носителя для конкретной проблемы разделения зависит в основном от рабочей температуры колонки, упругости паров газообразной фазы, химических свойств применяемого адсорбента или жидкой фазы и типа используемого детектора хроматографического сигнала, т. е. от требуемой чувствительности обнаружения тех или иных компонентов в смеси.

Как уже отмечалось, в газовой хроматографии применяются колонки с внутренним заполнением и капиллярные. Преимуществами капиллярных колонок являются относительно низкое сопротивление потоку и более благоприятное отношение  $V_G/V_L$ . К недостаткам капиллярных колонок относится ограничение выбора материалов для изготовления колонок, позволяющих простыми средствами наносить на их поверхность слой адсорбента или пленку жидкости при достаточной ее локализации на поверхности. Сравнительный анализ работы капиллярных колонок и колонок с внутренним заполнением сделан в работах [1, 21]. В последнее время Халашем с сотрудниками [22]

разработан метод приготовления капиллярных колонок с внутренним заполнением\*.

Ввиду многообразия материалов, применяемых для хроматографического разделения смесей, детальное рассмотрение этого вопроса выходит за рамки настоящей главы. Читатель может получить подробную информацию о характеристиках разделительных материалов в учебных пособиях по газовой хроматографии и в специальной литературе [1—4, 7—10, 23].

## Детекторы

Успех количественного изотопного анализа методом газовой хроматографии во многом зависит от удачного выбора типа детектора хроматографических сигналов. Задача детектора состоит в идентификации состава газа, выходящего из хроматографической колонки, т. е. детектор должен различать, является ли этот газ чистым газом-носителем или содержит какой-либо из компонентов анализируемой смеси.

Детектор должен обладать высокой чувствительностью к обнаружению определяемых веществ, а его сигнал пропорционален количеству или концентрации разделенных компонентов. Кроме того, детектор не должен реагировать на изменение внешних условий (давление, температура, скорость потока) и должен обладать малой инерционностью. Необходимо также, чтобы объем измерительной камеры детектора был меньше половины объема хроматографического пика. В противном случае детектор не сможет обеспечить разрешение пиков на хроматограмме, достигнутое собственно разделительной колонкой.

Из большого числа известных типов детекторов [1, 4] в изотопном анализе нашли наибольшее применение три вида: ячейка теплопроводности, пламенно-ионизационный детектор и аргоновый  $\beta$ -ионизационный детектор.

Ячейка теплопроводности является наиболее универсальным типом хроматографического детектора и применяется для анализа как неорганических, так и органических веществ. Нижняя граница чувствительности этого детектора около  $10^{-7}$  моль. Устройство ячейки теплопроводности (катарометра) подробно описано в гл. I. К преимуществам катарометра относятся его низкая стоимость и сравнительно дешевая и простая электрическая схема питания и измерения сигналов.

Пламенно-ионизационный детектор впервые был применен в газовой хроматографии в работах [6, 24]. Принцип работы его основан на измерении электропроводности пламени, образующегося при сжигании выходящих из колонки газов. При

---

\* Метод Халаша состоит в нанесении на внутреннюю поверхность капиллярной колонки слоя графитированной сажи, на которую затем можно наносить пленку жидкой фазы, например 0,5%-ный раствор сквалана в гексане. — *Прим. перев.*

работе с пламенно-ионизационным детектором в качестве газоносителя используют водород или азот. В последнем случае перед поступлением газов в детектор их смешивают с водородом. Полученную смесь газов пропускают через горелку, корпус которой служит одновременно анодом детектора. Катод из платиновой проволоки расположен расположен соосно пламени горелки. Приложенная разность потенциалов между катодом и анодом около 100 в. Последовательно с участком катод — анод в измерительную схему включено постоянное сопротивление, падение напряжения на котором и позволяет регистрировать ионный ток пламени и тем самым концентрацию определяемого компонента.

Пламенно-ионизационный детектор довольно подробно описан в специальной литературе. Высокая чувствительность детектора позволяет регистрировать потоки определяемого вещества с массовой скоростью порядка  $10^{-12}$  г/сек. Наиболее удачным является сочетание пламенно-ионизационного детектора с капиллярной колонкой. Однако область применения данного типа детектора ограничена в основном анализом органических веществ. Кроме того, желательно, чтобы анализируемые вещества не содержали в своем составе галогенов.

Принцип работы  $\beta$ -ионизационных детекторов и аргонового  $\beta$ -ионизационного детектора, в частности, также основан на измерении ионных токов. Отличие состоит в способе ионизации молекул определяемого органического вещества, достигаемой облучением пробы  $\beta$ -частицами. Образующиеся ионы ускоряются в электрическом поле (до 1000 в), создаваемом с помощью двух электродов, расположенных в зоне ионизации вещества. Источниками  $\beta$ -излучения служат радиоактивные препараты тех или иных изотопов.

Аргоновый детектор отличается от остальных ионизационных детекторов тем, что под действием  $\beta$ -излучения атомы аргона переходят в возбужденное метастабильное состояние. Эти атомы при столкновениях с молекулами определяемого вещества отдают последним свою энергию, вызывая ионизацию. Благодаря этому аргоновый детектор обладает исключительно высокой чувствительностью, которая составляет  $\sim 10^{-14}$  г/сек определяемого вещества. В случае анализа неорганических веществ для обеспечения достаточной чувствительности измерений применяют  $\beta$ -источники высокой активности (например, 100 мкюри трития).

Благодаря высокой чувствительности аргонового  $\beta$ -ионизационного детектора наиболее целесообразно его сочетание с методом капиллярной хроматографии.

### Расчет хроматограмм

В том случае, когда сигнал детектора пропорционален количеству или концентрации определяемого вещества, расчет хроматограмм может быть основан на измерении площадей:

хроматографических кривых, т. е. интеграла сигнала по времени или сигнала по объему. Поскольку чувствительность детектора, как правило, одинакова для различных изотопных молекул (исключение составляет обнаружение молекул водорода методом катарометрии), то с хорошим приближением можно считать, что их содержание в анализируемой пробе равно отношению площадей соответствующих пиков на хроматограмме.

Интегрирование хроматографических пиков довольно часто требует значительных затрат времени. Поэтому на практике при определении содержания изотопов (изотопных молекул) иногда используют отношение высот пиков вместо отношения их площадей. Однако если форма пиков заметно отличается от гауссовской кривой, а содержание изотопных модификаций в анализируемой пробе различно, то при этом необходимо удостовериться в геометрическом подобии слабых и интенсивных пиков. Проще всего такая проверка может быть осуществлена путем измерения изотопного состава стандартных образцов.

### **10.5. Практические примеры газохроматографического изотопного анализа**

В последние годы выяснилось, что с помощью газовой хроматографии возможно достаточно полное разделение целого ряда изотопнозамещенных веществ. В это же время были разработаны и теоретические основы количественного определения изотопов хроматографическим методом.

Следует заметить, что в обсуждаемых ниже работах по хроматографическому разделению изотопов количественные аспекты изотопного анализа не всегда рассматриваются в той мере, какая желательна для практического использования полученных результатов. Тем не менее эти данные позволяют судить о возможностях метода и дают правильное представление о затратах, требующихся для аналитического разделения изотопов. Дело в том, что в большинстве случаев возможности хроматографического изотопного анализа той или иной конкретной смеси могут быть оценены на основе результатов только собственно хроматографического разделения изотопнозамещенных веществ. Исходя из этих данных, можно, не прибегая к эксперименту, оценить точность и чувствительность такой аналитической методики, поскольку эти параметры в основном зависят от полноты разделения изотопных аналогов и чувствительности используемого детектора.

Большинство работ по хроматографическому разделению изотопнозамещенных веществ относится к разделению различного рода дейтерированных молекул. При этом встречаются примеры разделения сравнительно тяжелых молекул, имеющих молекулярную массу примерно до 500 а. е. м. Напротив, при-

меры разделения других систем, имеющих хотя и небольшую молекулярную массу, но содержащих изотопы более тяжелых элементов, сравнительно редки. Такая ситуация объясняется особенностью изотопического эффекта в колебательной энергии молекул. Различия в энергии нулевых колебаний соединений типа R—H и R—D мало зависят от массы тяжелого остатка молекулы R и составляют ~40%.

В простейшем случае — разделении молекул водорода — некоторыми авторами были предприняты попытки теоретического расчета коэффициента разделения. Эти расчеты, включающие оценку коэффициента разделения как ядерных изомеров, так и изотопов водорода, основываются на различных модельных представлениях. Так, Сандлер [25] при оценке значения  $\alpha$  для смеси орто- и параводородов исходил из концепции запрещенного вращения молекул. В работах [26, 27] эта концепция была дополнена учетом вандерваальсовых сил между изотопными молекулами и гладкой поверхностью. Наконец, Кинг и Бенсон [28] получили хорошее совпадение результатов расчетов с экспериментальными данными, исходя из модели электростатического взаимодействия между ионами  $Al^{3+}$  и вакансиями решетки  $Al_2O_3$ , с одной стороны, и анизотропно поляризованными молекулами водорода, с другой.

## Водород

Уже при разделении изотопов водорода обнаружилось, что газовая хроматография открывает новые возможности для молекулярного изотопного анализа, позволяя полное разделение всех возможных изомерных и изотопных форм молекулярного водорода. Подробный обзор работ в этой области содержится в статье Ахтара и Смита [29].

Система изотопов водорода H—D—T может образовывать девять различных видов молекул: *n*-H<sub>2</sub>, *o*-H<sub>2</sub>, HD, HT, *o*-D<sub>2</sub>, *n*-D<sub>2</sub>, DT, *o*-T<sub>2</sub> и *n*-T<sub>2</sub>. При этом между различными разновидностями молекул устанавливается термодинамическое равновесие с константой равновесия

$$K_p = [HX]^2/[H_2][X_2];$$

при температуре 273°K  $K_p = 3,18$  для X—D и  $K_p = 2,42$  для X—T. С повышением температуры  $K_p \rightarrow 4$ . Равновесие между изомерами водорода также сильно зависит от температуры (см., например, работу [30]).

Имеются также работы по хроматографическому разделению изотопных систем, содержащих и тритий [31—33]. Однако ограничимся рассмотрением систем, образованных только стабильными изотопами. Адсорбенты, применяемые для разделения изотопов водорода, встречаются трех типов. Два из них приме-

няются при низкой температуре ( $-196^{\circ}\text{C}$ ), а третий — при высокой ( $150-170^{\circ}\text{C}$ ).

К первому типу относятся нейтральные адсорбенты, позволяющие проводить разделение без нарушения соотношения между компонентами в исходной пробе, а именно: молекулярные сита 4A, 5A, 13X\*, силикагель,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , активированный уголь и т. п. Результирующая хроматограмма максимально может состоять из пяти пиков, принадлежащих молекулам  $o\text{-H}_2$ ,  $n\text{-H}_2$ , HD,  $o\text{-D}_2$  и  $n\text{-D}_2$ .

Второй тип адсорбентов — парамагнитные вещества, исключающие возможность разделения орто- и параизомеров. Сюда относятся, например, смеси  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Хроматограмма в этом случае состоит максимально из трех пиков:  $\text{H}_2$ , HD и  $\text{D}_2$ .

К третьему типу сорбентов относится металлический палладий, который способен растворять водород в атомарной форме и каталитически воздействовать на положение равновесия реакции  $\text{H}_2 + \text{D}_2 \rightleftharpoons 2\text{HD}$ . Хроматограмма в этом случае содержит только два пика, соответствующие  $\text{H}_2$  и  $\text{D}_2$ .

При разделении адсорбентами первого типа содержание водорода и дейтерия должно оцениваться по площадям пиков, обусловленных тем или иным изотопом (пики молекул  $n\text{-D}_2$ ,  $o\text{-D}_2$  и HD для дейтерия и пики молекул  $n\text{-H}_2$ ,  $o\text{-H}_2$  и HD для водорода). Это обстоятельство снижает границу обнаружения и точность определения содержания изотопов. Дополнительные трудности при этом обусловлены еще необходимостью возможно полного разрешения пиков молекул  $o\text{-H}_2$  и HD. Число пиков на хроматограмме уменьшается до трех ( $\text{H}_2$ , HD и  $\text{D}_2$ ) при использовании адсорбентов второго типа.

Дальнейшее упрощение хроматограммы наблюдается при использовании в качестве газа-носителя гелия или неона природного изотопного состава [32, 34—36], тогда хроматограмма содержит только два пика, соответствующие молекулам HD и  $\text{D}_2$ . В этом варианте необходимо учитывать возможное содержание молекул HD в газе-носителе, однако его преимущество заключается в отсутствии на хроматограмме пика молекулы  $\text{H}_2$ . Кроме того, необходимо знать объем продозированной пробы и поддерживать его постоянным от опыта к опыту, а также использовать только химически чистые пробы.

Для газовой хроматографии изотопных молекул водорода характерны выход газов из колонки в последовательности  $\text{H}_2\text{—HD—D}_2$  и заметная асимметрия пиков (рис. 10.6) с отмене-

---

\* По классификации, принятой в СССР, молекулярные сита типа 4A, 5A и 13X обозначаются соответственно NaA, CaA и NaX. Первая буква обозначает преобладающий в цеолите катион (Na, Ca и т. д.), а вторая — тип решетки цеолита (A или X). Размер пор для указанных выше цеолитов составляет 4, 5 и  $9-10 \text{ \AA}$  — Прим. перев.

нием в сторону тяжелых молекул (больших времен удерживания). Этот эффект приводит к частичному перекрытию слабого пика молекулы HD интенсивным пиком молекулы  $H_2$  при анализе проб с малым содержанием дейтерия. Для избежания этого перекрытия требуется использовать для анализа колонки с большой разделительной способностью, что связано соответственно с большими аппаратными осложнениями и затратами времени на анализ.

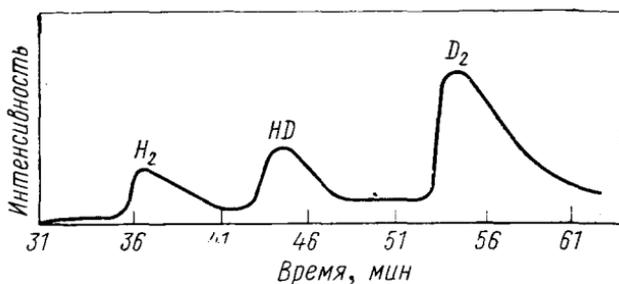


Рис. 10.6. Хроматограмма смеси  $H_2/HD/D_2$  объемом  $1,5 \text{ см}^3$ . Колонка —  $580 \times 0,7 \text{ см}$ , адсорбент —  $Al_2O_3 + 20\% Fe_2O_3$  с размером зерен  $0,16 \text{ мм}$ , газ-носитель — гелий, расход его  $75 \text{ см}^3/\text{мин}$ , температура  $77^\circ \text{ К}$ .

Разделение на адсорбентах первого типа. Для обеспечения наиболее полного разделения всех пяти молекулярных компонент системы Н—D методом газовой хроматографии в работах [34—36] рекомендуется применять колонки с внутренним заполнением. В качестве заполнителя используются активированная окись алюминия [34, 35] или молекулярные сита типа 4A, 5A и 13X при низкой температуре (около  $-196^\circ \text{ С}$  [36]). Активирование  $Al_2O_3$  осуществляется прогревом в потоке азота при температуре  $190\text{—}200^\circ \text{ С}$  в течение 1 ч. В работе [7] отмечено, что сильное прогревание не содержащей железа окиси алюминия марки «чда», например, при температуре  $480^\circ \text{ С}$  в течение 8 ч может вызвать орто- и параконверсию и тем самым исключить разделение изомеров водорода. С молекулярными ситами наилучшее разделение достигается в случае, если применяемый для заполнения колонки цеолит содержит только один тип катиона [37]. Подробные сравнительные исследования различных адсорбентов проведены Баттером с сотрудиниками [36], а также Смитом и Картером [32]. При исследовании адсорбции в статических условиях было установлено, что цеолит типа 4A наиболее пригоден для разделения изотопных смесей вследствие его высокой селективности к водороду, а применение гелия в качестве газа-носителя позволяет получать не только наиболее резкие пики, но и обеспечивает максимальный коэффициент разделения [38].

Многие авторы, занимавшиеся проблемой хроматографического разделения изотопов водорода на колонках с внутренним заполнением, отмечали трудность полного разделения пиков  $o\text{-H}_2$  и HD. Так, в работе [39] полного разрешения этих пиков удалось добиться только с адсорбентом  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ . В работе [35] предложен метод оценки содержания дейтерия по перекрывающимся пикам молекул  $o\text{-H}_2$  и HD.

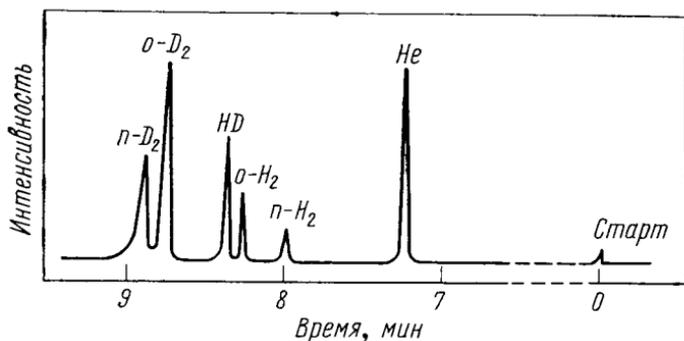


Рис. 10.7. Разделение изотопных и изомерных молекул водорода на стеклянном адсорбционном капилляре при температуре 77° К.

Впервые полное разделение смеси на пять компонентов было достигнуто Монке и Заффертом [40, 41] на адсорбционной капиллярной колонке при низкой температуре. Процедура изготовления колонки состояла в следующем. Стеклообразные капилляры с внутренним диаметром  $\sim 0,3$  мм заполняли 17%-ным водным раствором аммиака и прогревали при температуре 170° С в течение 70 ч. Вследствие коррозии стекла на внутренних стенках капилляров образовывался слой силикагеля толщиной  $\sim 20$  мкм. После споласкивания аммиака дистиллированной водой и высушивания на воздухе при температуре 190° С в течение нескольких часов капилляры были готовы к работе. В работе [42] отмечено, что аналогичная коррозия стекла может быть вызвана также и раствором NaOH.

Хроматограмма смеси изотопов и изомеров водорода, полученная с помощью такой капиллярной колонки общей длиной 80 м, показана на рис. 10.7. В качестве газа-носителя применялся неон. Объемная скорость потока составляла 2 мл/мин. Колонка работала при температуре 77° К. Детектирование сигналов осуществлялось с помощью микроячейки теплопроводности. При этих условиях оптимальный дозируемый объем пробы составляет 1,5 мкл.

Вследствие недостаточно высокой чувствительности детектора диапазон измеряемых концентраций ограничен содержанием дейтерия больше 1 ат.%. Некоторое увеличение чувствитель-

ности (в два-три раза) достигается путем сжигания водорода до воды над окисью меди при температуре 450—470° С с последующим измерением теплопроводности ее паров. Повышение чувствительности при этом обусловлено бóльшим по сравнению с водородом различием между теплопроводностью паров воды и газа-носителя. Однако детектор в этом случае должен работать при температуре 60—100° С [35, 39, 43, 44]. Дальнейшее увеличение чувствительности может быть получено при использовании сопротивлений катарометра из полупроводниковых материалов (термисторов) [45—47].

Увеличение чувствительности измерений на порядок наблюдается, если водород перевести в HCl по реакции на горячем хлориде палладия и измерять его количество с помощью электролитического детектора [11]. Конструкция микроэлектролитической ячейки описана в работах [48—50], а ее применение для обнаружения CO<sub>2</sub> — в работе [51].

Разделение на адсорбентах второго типа. Для уменьшения числа пиков при разделении изотопов водорода на окиси алюминия некоторые авторы рекомендуют покрывать адсорбент слоем окиси хрома [52] или окиси железа [32, 53]. Как показано Шипманом [53], разделительная способность такой колонки сильно зависит от качества нанесенного Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-покрытия. Автором были получены хорошие результаты по разделению смеси H<sub>2</sub>—HD—D<sub>2</sub>, когда подготовка окиси Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> проводилась по следующей методике.

К навеске Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (~40 мл), имеющей размер зерен ~0,2 мм, приливают ~20 мл 1,8 М FeCl<sub>3</sub>. После тщательного перемешивания сюда же добавляют 50 мл воды, а затем нейтрализуют раствор добавлением 6 М NH<sub>4</sub>OH до pH=7. Осадок отфильтровывают и промывают водой, пока pH промывных вод не окажется равным шести. Затем адсорбент высушивают в течение 24 ч при температуре 120° С. Коэффициенты разделения изотопов водорода, измеренные для таких адсорбентов при температуре 77° К, приведены в табл. 10.1.

Таблица 10.1

Коэффициенты разделения для изотопов водорода

Наполнитель колонки	$\alpha$ (H <sub>2</sub> —HD)	$\alpha$ (H <sub>2</sub> —D <sub>2</sub> )
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Cr <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	1,15	1,46
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,22	1,49

Создание поверхностного слоя из парамагнитного вещества возможно также и на внутренних стенках стеклянной капиллярной колонки, как это показано в работе [41] на примере с Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Для этой цели автор использовал капилляры с уже нанесен-

ным на внутренние стенки слоем силикагеля. Капилляры споласкивались двойным объемом 0,01 н. HCl, а затем через них пропусклся 0,7 М FeCl<sub>3</sub>, пока вытекающий раствор не менял цвета. Затем капилляры продувались газообразным аммиаком и высушивались в потоке воздуха при температуре 150°С в течение 60 ч.

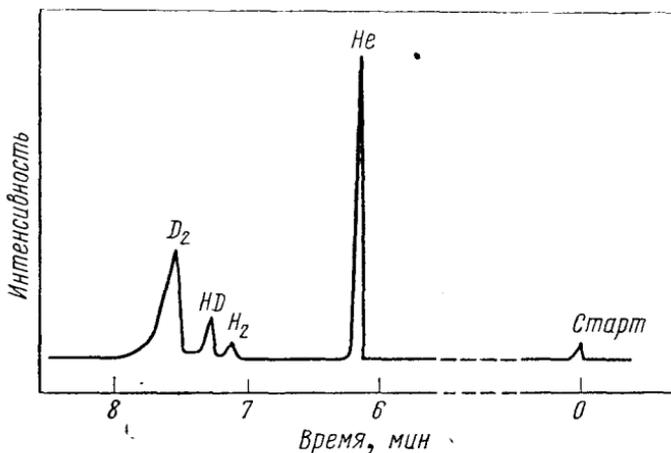


Рис. 10.8. Разделение изотопных молекул водорода на стеклянной адсорбционной колонке с Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-поверхностным слоем при температуре 77° К.

Хроматограмма изотопов водорода, полученная на такой колонке, приведена на рис. 10.8. В качестве газа-носителя использовался неон; рабочая температура колонки 196° К, длина колонки 88 м; объем дозируемой пробы 3 мкл. Что касается детектирования сигналов, то здесь остаются те же проблемы, что и при работе с адсорбентами первого типа.

Разделение на металлическом палладии. Томасу и Смигу [54] для разделения изотопов водорода удалось использовать изотопный эффект в растворимости атомарного водорода и дейтерия в металлическом палладии. Разделение проводилось на колонке длиной 14 м, с внутренним диаметром 5,6 мм, заполненной битым кварцем с размером зерен 0,25 мм. Предварительно на кварц наносили слой металлического палладия путем испарения раствора хлорида палладия (7 г Pd) с последующим восстановлением его в токе водорода при температуре 150°С. В качестве газа-носителя применялся аргон. Объемная скорость газа через колонку составляла 60 мл/мин. Рабочая температура колонки 175—180°С.

Оказалось, что в этих условиях наблюдается только частичное разделение смеси на компоненты D<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>. Пики на хроматограмме заметно асимметричны. Оценка результатов эксперимен-

тов привела к выводу о взаимном влиянии компонентов на изотерму распределения водорода и дейтерия: разность времен удерживания чистых компонентов  $D_2$  и  $H_2$  была всегда больше, чем расстояние между пиками при разделении смеси.

Несмотря на то что в экспериментах Томаса и Смита было достигнуто только частичное разрешение пиков изотопных компонентов, направление отклонения пиков и противоположная последовательность вымывания компонентов из колонки способствуют определению малых содержаний дейтерия этим методом.

### Дейтерированные органические соединения

Ранее уже отмечалось, что работы по газохроматографическому отделению органических веществ, особенно углеводов, от соответствующих дейтероаналогов вместе с работами по разделению изотопных молекул собственно водорода составляют основную часть публикаций в области изотопной газовой хроматографии. Ради простоты изложения рассматриваемые ниже работы разбиты по классам органических веществ.

Метан. Для разделения изотопных молекул метана применяются колонки, заполненные активированным углем [55], цеолитом 5А [56], а также капиллярные колонки с активированной стеклянной поверхностью [12, 57]. В работе [56] изотопные молекулы метана разделяются с помощью циркуляционной техники. Однако следует отметить, что ее применение для аналитических целей, особенно для серийных анализов, малооправдано ввиду капризности работы циркуляционной схемы\*.

В работе [55] изотопные разновидности метана разделяются на колонке длиной 15,2 м с внутренним диаметром 0,152 см, заполненной высоко активированным углем (размер зерна 0,2 мм), с гелием в качестве газа-носителя. Объемная скорость газа 57 мл/мин. Было обнаружено, что при этих условиях молекулы  $CD_4$ ,  $CD_3H$ ,  $CD_2H_2$ ,  $CDH_3$  и  $CH_4$  (молекулы перечислены в порядке их выхода из колонки) разделяются не полностью. Температуру разделения изменяли в интервале от  $-3,5$  до  $+150^\circ C$ . Коэффициент разделения в этом интервале растет с понижением температуры. Вследствие неполного разрешения изотопных пиков на хроматограмме точно измерить  $\alpha$  удалось только для пары молекул  $CD_4/CH_4$  (табл. 10.2).

С точки зрения теории адсорбции изотопных веществ большой интерес представляют работы Либерти с сотрудниками [12, 57], которые разделяли молекулы метана в стеклянной

---

\* О применении циркуляционной газовой хроматографии для разделения изотопнозамещенных веществ см. также работу Скорнякова Э. П., Сакодинского К. И., Чижкова В. П. «Ж. физ. хим.», 1956, т. 8, с. 1975.—Прим. перев.

Таблица 10.2

Коэффициенты разделения для системы  $CD_4-CH_4^*$ 

Активированный уголь		Активированное стекло	
$T, ^\circ K$	$\alpha$	$T, ^\circ K$	$\alpha$
423	1,014	153	1,015
398	1,027	112	0,98
373	1,035	103	0,97
348	1,041	93	0,95
323	1,049		
297	1,061		
280	1,068		

\* Коэффициент разделения в этой и последующих таблицах определяется как отношение времен удерживания легкой молекулы к тяжелой, т. е. если  $\alpha > 1$ , то вначале на выходе колонки появляется более тяжелый компонент.

капиллярной колонке длиной 35 м. Внутренние стенки колонки были предварительно активированы водным щелочным раствором [42]. В этих условиях оказалось, что при температуре 130° К наблюдается инверсия знака разности ( $\alpha-1$ ), т. е. выше этой температуры первыми из колонки вымываются молекулы  $CD_4$ , а ниже 130° К последовательность выхода изотопных молекул имеет обратный характер. Естественно, при температуре инверсии смесь протекает через колонку без разделения.

Судя по хроматограммам изотопных смесей молекул метана, опубликованным в литературе, наилучшие результаты по разделению получены Брунером и Картони [58] (рис. 10.9). Разделение проводилось на стеклянной капиллярной колонке с активированным поверхностным слоем. Длина колонки составляла 350 м, рабочая температура —188° С. В качестве газа-носителя использовался азот (давление на входе колонки 32 мм рт. ст.) при объемной скорости 0,62 мл/мин. На приведенной хроматограмме отчетливо видно, что с увеличением степени изотопного замещения дейтерия наблюдается уменьшение расстояния между соседними пиками.

Парафины. Возможности хроматографического разделения изотопных молекул парафинов рассмотрим наиболее подробно на примере этана. Коэффициенты разделения изотопных молекул этана на различных адсорбентах приведены в табл. 10.3. Наибольший коэффициент разделения характерен для газожидкостных распределительных колонок, заполненных по возможности неполярной разделительной жидкостью. Это правило, как будет показано ниже, имеет общий характер для разделения неполярных веществ, особенно углеводородов. В качестве примера в табл. 10.4 приведены коэффициенты разделения изотопных модификаций циклогексана на различных адсорбентах.

Результаты экспериментов по хроматографическому разделению других дейтеропарафинов суммированы в табл. 10.5, где приведены данные о коэффициентах разделения изотопных смесей относительно водородных аналогов указанных веществ. Разделение осуществлялось на сквалане в капиллярных колонках

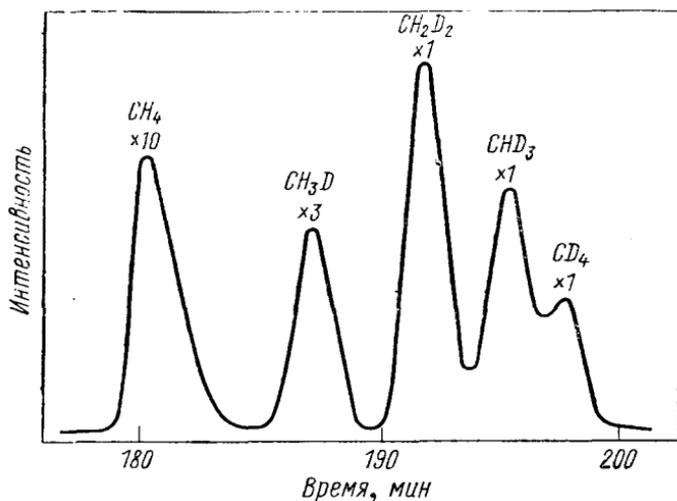


Рис. 10.9. Разделение дейтерированных молекул метана на стеклянной адсорбционной капиллярной колонке.

Таблица 10.3

Коэффициенты разделения для изотопных молекул этана  $C_2D_6-C_2H_6$  на различных адсорбентах

Разделительная среда	Колонка	Интервал температур, °К	Интервал значений $\alpha$	Литература
13 вес. % 2, 3, 4-триметилпентана на хромосорбе Р	Колонка с внутренним заполнением	220—160	1,08—1,10	[59]
15 вес. % метилциклопентана на хромосорбе Р	То же	220—160	1,08—1,10	[59, 60]
То же	»	158	1,017*	[60]
20 вес. % смеси этиловый спирт—ацетальдегид (8:2) на хромосорбе Р	»	250—165	1,04—1,06	[59]
	Капиллярная колонка с активированным поверхностным слоем	230—140	1,02—1,03	[12]
	То же	150—160	1,04	[12]

\* Для смеси молекул  $C_2H_5D-C_2H_6$ .

Таблица 10.4

Коэффициенты разделения (в капилляре) для смеси молекул  $C_2D_{12}-C_6H_{12}$  [12]

Разделительная среда	Интервал температур, °К	Интервал значений $\alpha$
Сквалан*	275—315	1,11—1,085
Силиконовое масло	285—325	1,088—1,072
Дионилфталат	285—325	1,075—1,062

\* 2, 6, 10, 15, 19, 23-гексаметилтетракозан  $C_{30}H_{62}$ .

Таблица 10.5

Коэффициенты разделения некоторых дейтеропарафинов

Дейтеросоединения	Интервал температур, °К	Интервал значений $\alpha$
Изопентан- $D_{10}$	298—323	1,073—1,063
2,3- Диметилбутан- $D_{12}$	298—353	1,083—1,064
2,3- Диметилбутан- $D_6$	298—323	1,043—1,031
3,4- Диметилгексан- $D_{18}$	323—378	1,111—1,088
3,4- Диметилгексан- $D_9$	323—378	1,075—1,044
<i>n</i> -Бутан- $D_{10}$	298	1,073
Изопентан- $D_{12}$	323	1,077
Изопентан- $D_6$	323	1,041
3-Метилпентан- $D_{14}$	323	1,081

длиной 100 м с гелием в качестве газа-носителя. Объемная скорость течения гелия через колонку составляла 1,6 мл/мин\*.

Если рассматривать данные по коэффициентам разделения для различных изотопных модификаций одного и того же соединения при определенной температуре (например, изопентан- $D_6$ , - $D_{10}$  и - $D_{12}$ ; 2,3-диметилбутан- $D_6$  и - $D_{12}$ ; 3,4-диметилгексан- $D_9$  и - $D_{18}$ ), то можно видеть, что все атомы дейтерия вносят примерно одинаковый вклад в разность  $(\alpha-1)$ , т. е. в первом приближении отношение  $(\alpha-1)/n$ , где  $n$  — число атомов дейтерия в молекуле, можно рассматривать как константу. Это замечание подтверждается также данными работы [61].

\* О разделении смесей дейтероциклогексан — циклогексан см. также работы: Riedel O., Uhlman E. Z. anal. chem., 1959, В. 166, S. 433; Сакодинский К. Н., Худяков В. Л., Яшин Я. Н. Isotopenpraxis, 1968, В. 4, S. 278. В частности, в последней работе разделение проводилось на стальной капиллярной колонке диаметром 0,25 мм и длиной 100 м, смоченной скваланом (число теоретических тарелок ~1650 на 1 м колонки). При температуре разделения 25°С коэффициент разделения смеси  $C_6D_{12}$  с  $C_6H_{12}$  равен 1,039, время удерживания составляет 25 мин. Получено полное разрешение пиков изотопных компонентов. — Прим. перев.

В некоторых работах по разделению дейтерированных предельных углеводородов применялись колонки длиной 15—30 м. Интервал рабочих температур был ограничен, с одной стороны, температурой замерзания жидкой фазы, а с другой — повышением давления пара этой фазы с температурой. В качестве газаносителя использовался гелий или азот.

**Олефины.** Для разделения изотопнозамещенных олефинов применяются как адсорбционные и газожидкостные капиллярные колонки, так и колонки с внутренним заполнением, содержащие распределенную по колонке жидкую фазу. Из работ по разделению на колонках с внутренним заполнением следует отметить в первую очередь работу [62], где применены колонки, заполненные твердым носителем — хромсорбом Р (огнеупорный кирпич). Твердый носитель предварительно обрабатывался насыщенным раствором  $\text{AgNO}_3$  в этиленгликоле (от 5 до 42 мл раствора на 100 г хромсорба, размер зерен 0,2—0,4 мм). Этот метод разделения развивался также в работах [63, 64] и основан

Т а б л и ц а 10.6

Коэффициенты разделения для некоторых олефинов

Изотопные соединения	Колонка*	Интервал температур, °К	Интервал значений $\alpha$	Литература
Этилен $\text{C}_2\text{D}_4$	AG1	270—330	0,875—0,913	[62]
Этилен $\text{C}_2\text{D}_4$	AK	190—220	0,970—0,985	[12]
3-Метил-1,5-гексадиен- $\text{D}_{12}$	SK	225—255	1,065—1,060	[65]
4-Метил-1-гексен- $\text{D}_{14}$	SK	225—255	1,080—1,071	[65]
транс-1,5-Гептадиен- $\text{D}_{12}$	SK	323	1,071	[65]
цис-1,5-Гептадиен- $\text{D}_2$	SK	323	1,077	[65]
цис-3-Метил-1,5-гептадиен- $\text{D}_{14}$	SK	323	1,092	[65]
1,5-Гексадиен- $\text{D}_{10}$	SK	323	1,057	[65]
Этилен-1,2- $\text{D}_2$	AG1	257—274	0,925—0,930	[62]
Этилен- $\text{D}_4$	AG1	257—331	0,85—0,91	[62]
Пропилен- $\text{D}_6$	AG1	257—296	0,88—0,92	[62]
транс-2-Бутен- $\text{D}_8$	AG1	257—274	0,89—0,91	[62]
цис-2-Бутен- $\text{D}_8$	AG1	257—274	0,90—0,92	[62]
2-Метил-2-бутен- $\text{D}_8$	AG1	257—274	0,93—0,93	[62]
3-Метил-1-бутен- $\text{D}_8$	AG1	257—274	0,89—0,90	[62]
транс-2-Пентен- $\text{D}_8$	AG1	257—274	0,90—0,915	[62]
цис-2-Пентен- $\text{D}_8$	AG1	257—274	0,92—0,93	[62]
Аллен $\text{CH}_2\text{T}-\text{CH}=\text{CH}_2$	AG2	273	0,99	[66]
Аллен $\text{CH}_3-\text{CT}=\text{CH}_2$	AG2	273	0,94	[66]
Аллен $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CHT}$	AG2	273	0,94	[66]
Этилен $\text{C}_2\text{H}_3\text{T}$	AG2	273	0,94	[66]

\*AG1 — колонка с внутренним заполнением, раствор  $\text{AgNO}_3$  в этиленгликоле на хромсорбе Р, газ-носитель — гелий, линейная скорость потока 2—3 см/сек.

AG2 — колонка с внутренним заполнением, раствор  $\text{AgNO}_3$  в этиленгликоле на хромсорбе Р (твердый носитель предварительно обрабатывался гексаметилдисилазаном) длина колонки 48 м, диаметр 3,5 мм, газ-носитель — азот, скорость потока 28 мл/мин.

AK — адсорбционная капиллярная колонка, активированный поверхностной слой.

SK — стеклянный капилляр со сквалановым слоем, длина колонки 100 м, диаметр 0,3 мм, газ-носитель — гелий, объемная скорость потока 1,6 мл/мин.

на образовании малоустойчивых комплексов разделяемых олефинов с нитратом серебра, причем коэффициент разделения меньше единицы (табл. 10.6). Такое поведение смеси изотопно-замещенных олефинов аналогично их разделению в адсорбционных капиллярных колонках и противоположно по характеру разделения в капиллярах со сквалановым покрытием. Результаты опытов с некоторыми тритийзамещенными алленами, приведенные в конце табл. 10.6, показывают, что разделение фактически основано на эффекте комплексобразования между нитратом серебра и двойной связью олефинов.

Ароматические соединения. Большинство работ по хроматографическому разделению дейтерированных ароматических соединений посвящено наиболее простым из этого класса веществам — отделению полностью дейтерированных бензола и толуола от соответствующих аналогов природного изотопного состава. Значения экспериментально определенных коэффициентов разделения, наблюдаемые в некоторых разделительных средах, приведены в табл. 10.7 и 10.8.

Таблица 10.7

Коэффициенты разделения (в капиллярной колонке) для смесей  $C_6D_6-C_6H_6$

Разделительная среда	Интервал температур, °К	Интервал значений $\alpha$	Литература
Сквалан	275—310	1,04—1,03	[12, 67]
Силиконовое масло 702	280—330	1,02	[12, 67]
Дионилфталат*	293	1,0095	[67]

\* Колонка длиной 40—80 м, диаметр 0,3 мм, газ-носитель — азот, объемная скорость 0,5 мл/мин.

Таблица 10.8

Коэффициенты разделения (в капиллярной колонке) для смеси  $C_7D_8-C_7H_8$  [12]

Разделительная среда	Интервал температур, °К	Интервал значений $\alpha$
Сквалан	275—325	1,024—1,018
Дионилфталат *	275—325	1,015—1,014
Силиконовое масло 702	275—325	1,014—1,013
Активированное стекло	275—312	0,994—0,996

\* То же, что и для табл. 10.7

Наилучшие результаты по разделению четырех изотопных форм бензола ( $C_6D_6$ ,  $C_6D_4H_2$ ,  $C_6D_2H_4$ ,  $C_6H_6$ ) достигнуты в ра-

боте [68] со стеклянной капиллярной колонкой длиной 250 м и диаметром 0,3 мм. Внутренняя поверхность колонки была смочена скваланом. Разделение проводилось при температуре 10°С с азотом в качестве газа-носителя. Объемная скорость газа 0,25 мл/мин. Образец хроматограммы продуктов разделения приведен на рис. 10.10\*.

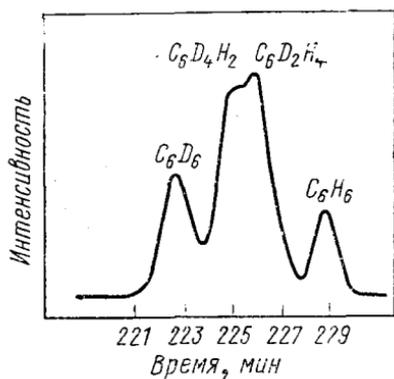


Рис. 10.10. Разделение дейтерированных молекул бензола на стеклянной капиллярной колонке со сквалановым покрытием.

Углеводы. Как показали Бентли, Саха и Свили [69] на примере О-триметилсилильных производных гексозы, метод газовой хроматографии позволяет разделять изотопнозамещенные соединения, обладающие большой молекулярной массой (500—600)\*\*. Авторам этой работы удалось частично отделить триметилсилильные производные гексозы природного изотопного состава от соответствующих дейтерированных аналогов, у которых все атомы водорода, непосредственно связанные с атомами углерода,

были замещены на дейтерий (D<sub>7</sub>-производные).

Использовались колонки длиной 15—25 м с внутренним диаметром 1,74 мм, заполненные твердым носителем «Газхром S» (диаметр зерен 0,25 мм). На поверхности его наносилась разделяющая жидкость в количестве 3 вес.%. В качестве разде-

\* О разделении смеси дейтеротолуолов см. также работу: Сакодинский К. И., Картони Дж., Пела А. «Ж. физ. хим.», 1966, т. 40, с. 2887. Разделение проводилось на стеклянной капиллярной колонке длиной 60 м и диаметром 0,25 мм, смоченной скваланом. Эффективность колонки ~50 000 теоретических тарелок. Удовлетворительное разрешение пиков изотопных аналогов бензола C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, C<sub>6</sub>D<sub>3</sub>H<sub>3</sub> и C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> достигнуто в работе: Сакодинский К. И., Худяков В. Л., Яшин Я. И. *Isotoperpraxis*, 1968, v. 4, p. 278. Характеристики применявшейся колонки приведены в примечании на стр. 266. Разделение проводилось при 0°С с азотом в качестве газа-носителя. Коэффициент разделения в системе C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>—C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> равен 1,041, а в системе C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>—C<sub>6</sub>D<sub>3</sub>H<sub>3</sub> — 1,022. Время удерживания 25 мин. Для разделения бинарной смеси C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>—C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> применялась стеклянная капиллярная колонка длиной 10 м и диаметром 0,25 мм с нанесенным на внутреннюю поверхность 0,5% раствором сквалана в гексане. Газ-носитель — азот. Рабочая температура 0°С. Время удерживания 25 мин. — *Прим. перев.*

\*\* О газохроматографическом отделении дейтерированных метанола, этанола и ацетона от соответствующих аналогов природного изотопного состава имеется краткое сообщение Паоло, Либерти и Пела [9]. Разделение проводилось с помощью стеклянных капиллярных колонок, на стенке которых предварительно наносился слой графитированной сажи, а затем уже этот слой обрабатывался подходящей разделяющей жидкостью. О разделении смеси этанол—дейтерэтанол имеется также сообщение Либерти: *Liberti A. Gas Chromatography, Rome, 1966.* — *Прим. перев.*

ляющей жидкости были опробованы жидкий метилсиликоновый каучук SE-30, Апиезон М и Карбовакс 20М. Из них применение метилсиликонового каучука SE-30 обеспечивало минимальную, а Апиезона М — наибольшую высоту эквивалентной теоретической тарелки. Через колонку пропускался гелий (газ-носитель) с линейной скоростью 4,8 см/сек. При работе колонка термостатировалась в интервале температур 165—175°С.

В этих условиях коэффициенты разделения для различных видов гексоз находятся в интервале 1,01—1,02. Наибольший коэффициент разделения  $\alpha=1,026$  наблюдался для  $\beta$ -*d*-глюкозы. При таком значении коэффициента разделения оказалось возможным достичь почти полного отделения  $\beta$ -*d*-глюкозы от соответствующего  $D_7$ -производного, что позволило определить газохроматографическим методом содержание дейтерированного компонента.

Точность получаемых результатов изотопного анализа оценивалась с помощью образцов с известным содержанием  $D_7$ -производного. Результаты хроматографического изотопного анализа рассчитывались из измеренных площадей пиков. Измеренные значения 48,4; 4,6; 0,55% соответствовали содержанию дейтерия в образцах сравнения 50; 5,7 и 0,57%. На основании этих данных можно заключить, что нижняя граница обнаружения дейтеропроизводной  $\beta$ -*d*-глюкозы- $D_7$  методом газовой хроматографии составляет  $\sim 0,1\%$ .

Характерным примером, подтверждающим особое положение эффекта изотопии атомов водорода в сложных молекулах, является попытка авторов работы [69] разделить газохроматографическим методом смесь  $\beta$ -*d*-глюкозы природного изотопного состава и приготовленной на основе чистого изотопа  $^{13}\text{C}$ . В оптимальных условиях работы колонки, при которых достигалось 85%-ное разделение пиков обычной  $\beta$ -*d*-глюкозы и глюкозы- $D_7$ , не удалось обнаружить разделения изотопнозамещенных по углероду соединений, хотя отношение масс изотопных молекул соответственно 7:547 и 6:546 почти одинаково.

Столь же безуспешной была и попытка разделения  $N$ -трифторацетил-*n*-бутиловых эфиров глицина- $^{14}\text{N}$  и глицина- $^{15}\text{N}$  на колонке длиной 15 м, препарированной жидким метилсиликоновым каучуком SE-30.

Результаты этих опытов показывают, что при существующем состоянии экспериментальной техники газовой хроматографии применение ее для идентификации сложных веществ, содержащих изотопные модификации по другим элементам (кроме водорода), является довольно бесперспективным делом.

### Кислород

Рекордные к настоящему времени результаты по газохроматографическому разделению изотопов элементов, существенно более тяжелых по сравнению с водородом, получены в рабо-

тах [12, 70]. Авторам удалось достигнуть полного разделения изотопных молекул кислорода  $^{16}\text{O}_2$  и  $^{18}\text{O}_2$  на стеклянной капиллярной колонке длиной 175 м и диаметром 0,3 мм с активированными внутренними стенками (рис. 10.11).

Колонка работала в интервале температур 77—93° К. В качестве газа-носителя использовалась смесь 65% азота и 35%

гелия при объемной скорости пропускания газа-носителя через колонку 0,6 мл/мин и давлении на входе колонки ~130 мм рт. ст. Среднее время удерживания определяемых компонентов равно 255 мин. Коэффициент разделения изотопной смеси в интервале температур 77—93° К  $\alpha = t(18)/t(16) = 0,99 \div 0,997$  соответственно\*.

Измерения изотопного состава проводились с помощью детектора, работающего на принципе захвата электронов. Следует заметить, что в цитируемой работе не обсуждаются возможности разработки методики количественного анализа изотопного состава на основе полученных результатов хроматографического разделения изотопов кислородной смеси.

Измерения изотопного состава проводились с помощью детектора, работающего на принципе захвата электронов. Следует заметить, что в цитируемой работе не обсуждаются возможности разработки методики количественного анализа изотопного состава на основе полученных результатов хроматографического разделения изотопов кислородной смеси.

Значение опытов по разделению изотопных молекул кислорода заключается прежде всего в доказательстве, что газовая хроматография в состоянии не только решать задачи разделения молекул, меченных изотопами водорода, но и применима к изучению изотопии элементов средней атомной массы, когда интересующие атом или атомы входят в состав не очень тяже-

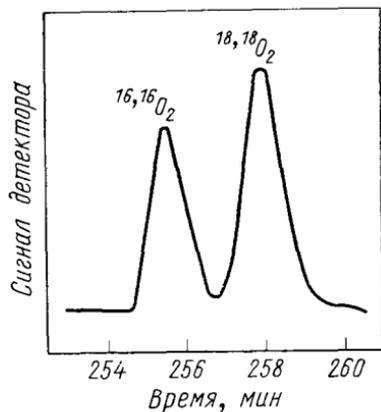


Рис. 10.11. Разделение смеси изотопных молекул кислорода  $^{16}\text{O}_2$  и  $^{18}\text{O}_2$  на стеклянной адсорбционной капиллярной колонке.

рода. Однако, судя по рис. 10.11), разрешение хроматографических пиков еще недостаточно для изотопного анализа проб, близких по своему составу к содержанию изотопов кислорода в природе, поскольку в этом случае анализируемая смесь состоит главным образом из молекул  $^{16}\text{O}_2$  и  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  и хроматографические пики этих молекул расположены ближе друг к другу, чем пики молекул  $^{16}\text{O}$  и  $^{18}\text{O}_2$ . Для анализа таких проб необходимо существенно повысить разрешающую способность хроматографической колонки, чтобы содержание изотопных молекул можно было определять непосредственно из отношения высот или площадей пиков.

Значение опытов по разделению изотопных молекул кислорода заключается прежде всего в доказательстве, что газовая хроматография в состоянии не только решать задачи разделения молекул, меченных изотопами водорода, но и применима к изучению изотопии элементов средней атомной массы, когда интересующие атом или атомы входят в состав не очень тяже-

\* Подробные данные о коэффициентах разделения изотопных молекул кислорода ( $^{16}\text{O}_2$ ,  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  и  $^{18}\text{O}_2$ ) и азота ( $^{14}\text{N}_2$ ,  $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ ) на различных типах синтетических цеолитов (MgA, CaA, CoA, NiA, CuA, ZnA, CdA, NaX, CaX, NaY, CaY) приведены в работе: Kočurichin V. E., Zelvensky Ja. D. *Isotopenpraxis*, 1968, В. 4, S. 388. — *Прим. перев.*

лой молекулы и соответственно различие масс этих молекул, определяющее порядок величины изотопного эффекта при разделении, довольно значительно.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Leibnitz E., Struppe G. Handbuch der Gaschromatographie. Acad. Verl., Leipzig, 1966.
2. Байер Э. Хроматография газов. Пер. с нем. М., Изд-во иностр. лит., 1961.
3. Kaiser R. Gaschromatographie. Leipzig, 1960.
4. Кейлеманс А. Хроматография газов. Пер. с англ. М., Изд-во иностр. лит., 1959.
5. Шай Г. Теоретические основы хроматографии газов. Пер. с нем. М., Изд-во иностр. лит., 1963.
6. McWilliam J. G., Dewar R. A. In: Gas Chromatography. Butterworths Scientific Publ., London, 1958, p. 142.
7. Кнапман С. Е. Н. In: Gas Chromatography Abstracts. Inst. of Petroleum Press. London, 1959, v. 1; 1965, v. 8.
8. Juvet R. S., Nogare S. D. *Analyt. Chem.*, 1964, v. 36, p. 36R.
9. Paolo G., Liberti A., Pela A. *Analyt. Chem.*, 1967, v. 39, p. 1618.
10. Газовая хроматография. Библиографический указатель отечественной и зарубежной литературы (1952—1960 гг.). М., Изд-во АН СССР, 1962.
11. Giddings J. C. *Analyt. Chem.*, 1964, v. 36, p. 1170.
12. Bruner F. A., Cartoni G. P., Liberti A. *Analyt. Chem.*, 1966, v. 38, p. 298.
13. Blanc C. Rapport SNPA, Jan. 1966, No. 59.
14. Langmuir I. J. *Amer. Chem. Soc.*, 1918, v. 40, p. 1361.
15. Fowler R. *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 1935, v. 31, p. 260; 1936, v. 32, p. 144.
16. Basmadjan D. *Can. J. Chem.*, 1960, v. 38, p. 141.
17. Sideman S., Giladi J. *Proc. 4th Symposium on Gas Chromatography 1962*. Butterworths, London, 1962, p. 260.
18. Sideman S., Giladi J. *Proc. Third Int. Symp. Gas Chromatography*. Michigan, 1961.
19. Glueckauf E. *Trans. Farad. Soc.*, 1958, v. 54, p. 428.
20. Deemter J. J., Zuiderweg F. J., Klinkenberg A. *Chem. Eng. Sci.*, 1956, v. 5, p. 271.
21. Giddings J. C. *Dynamics of Chromatography. Part I. Principles and Theory*. E. Arnold Publishers Ltd London, M. Decker, Inc., New York, 1965.
22. Halasz I., Heine E. *Analyt. Chem.*, 1965, v. 37, p. 495.
23. Nogare S. D., Juvet R. S. *Analyt. Chem.*, 1962, v. 34, p. 35R.
24. Harley J., Nel W., Pretorius V. *Nature*, 1958, v. 181, p. 177.
25. Sandler Y. L. *J. Phys. Chem.*, 1954, v. 58, p. 58.
26. White D., Lassetre E. N. *J. Chem. Phys.*, 1960, v. 32, p. 72.
27. Katorski A., White D. J. *J. Chem. Phys.*, 1964, v. 40, p. 3183.
28. King J., Benson S. W. *J. Chem. Phys.*, 1966, v. 44, p. 1007.
29. Akhtar S., Smith H. A. *Chem. Rev.*, 1964, v. 64, p. 261.
30. Partington J. R. *An Advanced Treatise on Physical Chemistry*. Longmanns, Green and Co., New York, 1949, v. 1.
31. Gant P. L., Yang K. *Science*, 1959, v. 129, p. 1548.
32. Carter E. H., Smith H. Y. *J. Phys. Chem.*, 1963, v. 67, p. 1512.
33. King J. J. *J. Phys. Chem.*, 1963, v. 67, p. 1397.
34. Okhoshi S., Fujita Y., Kwan T. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1958, v. 31, p. 772.
35. Hook W. Y., Emmett P. H. *J. Phys. Chem.*, 1960, v. 64, p. 673.
36. Botter F., Perriere G., Tistchenko S. *Rapport CEA, Centre de Recherches Nucleaires, Saclay No. 1962*.
37. Mohnke M. *Abh. dtsh. Akad. Wiss. Berlin, Kl. Chem. Geol. Biol.*, 1964, N. 7, S. 470.
38. Conti M. L., Lesimple M. *J. Chromatogr.*, 1967, v. 29, p. 32.
39. Furuyama S., Kwan T. *J. Phys. Chem.*, 1961, v. 65, p. 190.

40. Mohnke M., Saffert W. In: Proc. 4th. Intern. Gas Chrom. Symp. Hamburg. Butterworths, London, 1962, p. 216.
41. Mohnke M. Abh. dtsh. Akad. Wiss. Berlin, Kl. Chem. Geol. Biol., 1964, Nr. 7, S. 467.
42. Bruner E. A., Cartoni G. P. *Analyt. Chem.*, 1964, v. 36, p. 1522.
43. Moore W. R., Ward H. R. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1958, v. 80, p. 2901.
44. Venugopalan M., Kutschke K. O. *Can. J. Chem.*, 1963, v. 41, p. 548.
45. Mourgues L., Rochina V. *Bull. Soc. Chim. France*, 1962, p. 729.
46. Thomas C. O., Smith H. A. *J. Chem. Ed.*, 1959, v. 36, p. 427.
47. Вяхирев Д. А., Комиссаров П. Ф. «Заводская лаборатория», 1962, т. 28, с. 1007.
48. Piringer O. *Gas Chromatographie* 1965, Vortrag 5 Symposium, Berlin, S. 413.
49. Piringer O., Pascalau M. *J. Chromatogr.*, 1962, v. 8, p. 410.
50. Piringer O., Tatary E., Pascalau M. *J. Gas Chromatogr.*, 1964, v. 2, p. 104.
51. Mohnke M., Piringer O., Tataru E. *J. Gas. Chromatogr.*, 1968, v. 6, p. 117.
52. Smith H. A., Hunt P. P. *J. Phys. Chem.*, 1960, v. 64, p. 383.
53. Shipmann G. F. *Analyt. Chem.*, 1962, v. 34, p. 887.
54. Thomas C. O., Smith H. A. *J. Phys. Chem.*, 1959, v. 63, p. 427.
55. Gant P. L., Yang K. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1964, v. 86, p. 5063.
56. Root J. W., Lee E. K. C., Rowland F. S. *Science*, 1964, v. 143, p. 676.
57. Liberti A., Cartoni G. P., Bruner F. In: Proc. Gas Chromatography Symposium Brighton 1964. A. Goldup, Institute of Petroleum Press, London, 1965, p. 311.
58. Bruner F., Cartoni G. P. *J. Chromatogr.*, 1965, v. 18, p. 391.
59. Hook W. A., Phillips J. T. *J. Phys. Chem.*, 1966, v. 70.
60. Hook W. A., Kelly M. E. *Analyt. Chem.*, 1965, v. 37, p. 508.
61. Gaumann T. In: Proc. Gas Chromatography Symposium Brighton 1964. A. Goldup, Institute of Petroleum Press, London, 1965, p. 311.
62. Cvetanović R. J., Dungan F. J., Falconer W. E. *Canad. J. Chem.*, 1963, v. 41, p. 2095.
63. Bednar M. E., Russell D. S. *Canad. J. Chem.*, 1958, v. 36, p. 1272.
64. Muhs M. A., Weiss F. T. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1962, v. 84, p. 4697.
65. Falconer W. E., Cvetanović R. J. *Analyt. Chem.*, 1962, v. 34, p. 1064.
66. Lee E. K. C., Rowland F. S. *Analyt. Chem.*, 1964, v. 36, p. 2181.
67. Liberti A., Cartoni G. P., Bruner F. *J. Chromatogr.*, 1963, v. 12, p. 8.
68. Bruner F., Cartoni G. P. *J. Chromatogr.*, 1963, v. 10, p. 396.
69. Bentley R., Saha N. C., Sweeley C. C. *Analyt. Chem.*, 1965, v. 37, p. 1118.
70. Bocola W., Bruner F., Cartoni G. P. *Nature*, 1966, v. 209, p. 200.

# ГЛАВА 11.

## РАДИОМЕТРИЯ

### 11.1. Принципы метода

Применение ядерных реакций является одной из наилучших предпосылок для анализа стабильных изотопов, так как, во-первых, атомные ядра изотопов качественно отличаются друг от друга и, во-вторых, техника измерений радиоактивных излучений гарантирует высокую чувствительность анализа. В отличие от обычных радиометрических методов определения радиоактивных изотопов при изотопном анализе необходимо предварительно сделать интересующий нас стабильный изотоп участником какой-либо ядерной реакции. Например, облучение анализируемой пробы потоком элементарных частиц может вызвать превращение стабильного изотопа в радиоактивный нуклид. Измеряя его радиоактивность, можно делать заключения о содержании стабильного изотопа в исходной пробе. Такой метод получил название активационного анализа. В других случаях суждение об изотопном составе пробы или элемента в пробе можно сделать по измерению излучения, испускаемого пробой непосредственно в процессе ядерной реакции (мгновенное излучение), либо по поглощению или рассеянию элементарных частиц анализируемым образцом. Иногда метод изотопного анализа может быть основан и на том, что определяемый изотоп является только косвенным участником ядерной реакции.

Все аналитические методы, основанные на специфичности реакционной способности определенных видов ядер, можно рассматривать в двух аспектах. Если исходить из известного изотопного состава анализируемой пробы (например, природного состава), то, определив содержание какого-либо из изотопов интересующего элемента, можно узнать содержание этого элемента в анализируемой пробе. Если же известно содержание данного элемента в пробе по данным химического анализа или просто из величины взятой для облучения навески вещества определенного химического состава, то, измеряя наведенную активность пробы, можно определить содержание интересующего изотопа. В отдельных случаях таким путем возможно даже определение содержания двух изотопов, если соответствующие им излучения существенно различны по своим характеристикам.

Первая из указанных возможностей была использована Хевеши и Леви [1] для определения малых количеств диспрозия в смесях редкоземельных элементов уже вскоре после открытия искусственной радиоактивности. Последующее развитие метода активационного химического анализа позволило добиться выдающихся результатов в решении проблемы определения микропримесей и следовых количеств почти всех элементов периодической системы. Подтверждением этому служит не прекращающийся поток публикаций по вопросам активационного анализа (см. обзорные работы [2—12]). Число же работ области применения специфических ядерных реакций для решения чисто изотопно-аналитических задач, представляющих для нас наибольший интерес, значительно меньше.

Решающее преимущество радиометрического изотопного анализа состоит в том, что протекание ядерной реакции не зависит от химического состояния атомов, участвующих в этой реакции. Если к тому же обеспечена высокая селективность детектирования излучений, не нужна и подготовка проб к анализу. Однако такие подготовительные операции часто бывают необходимы по ряду причин. Почти всегда приходится учитывать возможность протекания при облучении побочных ядерных реакций (интерферирующие и конкурирующие реакции). Эти реакции могут приводить не только к появлению посторонней наведенной активности, но и к ослаблению потока активирующих частиц. Поэтому наиболее целесообразно перед облучением удалять из пробы нуклиды, присутствие которых могло бы привести к побочной реакции. Если измеряемое излучение обладает сравнительно низкой энергией и соответственно малой длиной пробега, то необходимо все анализируемые пробы перед измерением приводить к одному виду, а сами измерения выполнять при определенной и постоянной толщине слоя вещества.

Для аналитической практики весьма существенно априорное знание реакционной способности того или иного изотопа к данной ядерной реакции. Эта величина называется сечением реакции  $\sigma$  и выражается в барнах ( $1 \text{ барн} = 1 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$ ). Если вероятность той или иной реакции рассматривать в рамках геометрической модели, то каждому атомному ядру можно приписать определенный реакционноспособный элемент поверхности мишени. Тогда геометрически возможность ядерной реакции определяется вероятностью пересечения данного элемента поверхности мишени с траекториями частиц, ударяющихся о мишень.

Однако уже тот факт, что сечения реакций  $\sigma$  принимают значение для разных атомов от нуля до нескольких тысяч барн, тогда как геометрические поперечные сечения атомов почти всех элементов составляют  $\sim 1 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$ , указывает на недостаточность чисто геометрических представлений о вероятностях ядерных реакций. Сечение реакции сильно зависит от энергии

облучающих частиц. В аналитических целях особенно благоприятны случаи, когда величина  $\sigma$  для желаемой ядерной реакции намного больше сечения для возможной конкурирующей реакции.

Ядерные реакции вызываются облучением пробы потоком нейтронов,  $\gamma$ -квантов или ядер изотопов водорода (протоны, дейтоны и тритоны). Из них наибольший интерес представляют реакции с медленными нейтронами, которые, как правило, сопро-

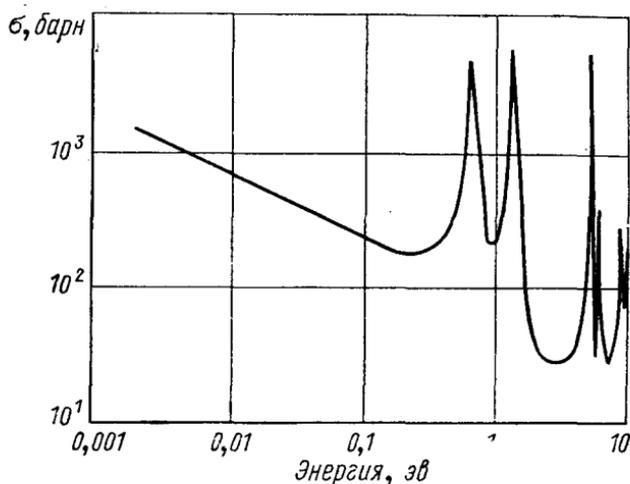


Рис. 11.1. Зависимость сечения поглощения нейтронов для иридия от энергии нейтронов.

вождаются переходом изотопных ядер в возбужденное состояние. Эти возбужденные ядра возвращаются в основное состояние с испусканием  $\gamma$ -излучения. Если ядра мишени имеют нечетное порядковое число, то по правилам стабильности в результате облучения из этих ядер образуются в большинстве случаев радиоактивные изотопы. Если же в ходе реакции происходит превращение облучаемых элементов в стабильные ядра, то и в этом случае изотопный анализ возможен путем измерения поглощения нейтронов в мишени.

При облучении мишеней заряженными частицами (ядрами легких элементов) необходимо предварительно этим частицам придать высокую энергию, чтобы при столкновении они могли преодолеть электростатический потенциальный барьер, создаваемый ядрами мишени. Таким образом, ядерные реакции с участием заряженных частиц имеют энергетический порог, который отсутствует в реакциях с участием нейтронов. Напротив, вероятности ( $n, \gamma$ )-реакции тем больше, чем меньше начальная энергия участвующих в ней нейтронов. Сечение ( $n, \gamma$ )-реакции

в широком интервале энергий нейтронов обратно пропорционально их скорости (рис. 11.1).

Нейтроны в большинстве случаев получают с энергией несколько мегаэлектронвольт. Поэтому их необходимо затормозить до энергии, по порядку совпадающей со средней тепловой энергией частиц при комнатной температуре. Нейтроны замедляются в результате упругих столкновений с атомными ядрами других элементов. В соответствии с законами механики наибольшие потери энергии при столкновениях достигаются, когда другой партнер столкновения обладает равной массой. Поэтому для торможения нейтронов чаще всего применяют водородсодержащие вещества, такие, как парафин. Применение этих веществ для замедления нейтронов целесообразно и по другой причине, а именно: небольшое общее число столкновений нейтрона с молекулами замедлителя уменьшает вероятность нежелательного процесса потерь нейтронов вследствие побочных ядерных реакций. Тем не менее отметим, что протоны обладают весьма заметной тенденцией к присоединению нейтронов. Поэтому для активационного анализа наиболее широкое применение в качестве замедлителей нейтронов получили тяжелая вода  $D_2O$  и графит высокой чистоты.

Для получения свободных нейтронов применяются в основном следующие три способа. Наиболее высокие плотности потока нейтронов [до  $10^{14}$  нейтрон/( $см^2 \cdot сек$ )] достигаются в процессе реакции деления ядер в атомных реакторах. Следует заметить, что очень большое число процессов активации может быть реализовано только в этих потоках. Однако активация анализируемых проб в ядерных реакторах очень ограничена в применении к анализу стабильных изотопов. То же самое справедливо и для ускорителей частиц, позволяющих получать нейтроны путем бомбардировки некоторых видов мишеней пучком дейтронов. Для этой цели могут быть использованы, например, реакции  ${}^9Be(d, n){}^{10}B$  и  $T(d, n){}^4He$ . С помощью циклотронов возможно получение потока тепловых нейтронов плотностью до  $10^{11}$  нейтрон/( $см^2 \cdot сек$ ).

Довольно широко применяется способ получения нейтронов с помощью небольших радиоизотопных источников, которые могут быть изготовлены в лабораторных условиях на основе некоторых  $\alpha$ -излучателей ( ${}^{239}Pu$ \*,  ${}^{226}Ra$ ,  ${}^{210}Po$ ). Принцип работы таких источников основан на реакции  $\alpha$ -частиц с бериллием  ${}^9Be(\alpha, n){}^{12}C$ , в результате которой выделяются свободные нейтроны. Радиоизотопные источники позволяют получать потоки нейтронов плотностью до  $10^4$ — $10^5$  нейтрон/( $см^2 \cdot сек$ ). Радий-бериллиевые источники обладают умеренной интенсивностью излучения нейтронов и имеют, кроме того, благоприят-

---

\* Источники на основе  ${}^{239}Pu$  пока еще не нашли широкого распространения.

ный период полураспада [ $\tau_{1/2}$  ( $^{226}\text{Ra}$ ) = 1622 года]. Основной недостаток Ra—Be-источника — наличие жесткого  $\gamma$ -излучения, что требует большой защиты операторов от излучения. У Po—Be-источников нет  $\gamma$ -излучения, но они имеют ограниченный срок службы [ $\tau_{1/2}$  ( $^{210}\text{Po}$ ) = 138 суток].

На практике выход нейтронов из радионуклидных источников малой мощности существенно зависит от технологии их изготовления. Соль радия или полония, используемая для изготовления источника, должна быть крайне тонко измельчена и тщательно перемешана с бериллиевым порошком. Аккуратное выполнение этих операций очень важно, так как в противном случае выход нейтронов сильно уменьшится из-за потерь  $\alpha$ -частиц в результате самопоглощения в слое вещества. Кроме того, объем источника должен быть не очень велик.

Рассмотрим теперь некоторые вопросы измерения излучений при радиометрическом изотопном анализе. Как будет видно из приводимых ниже примеров изотопного анализа, в основном встречаются задачи измерения  $\beta$ - или  $\gamma$ -активности и нейтронного излучения. Бета-активности большей частью измеряют торцовыми счетчиками, работающими в режиме отпирания (счетчик Гейгера — Мюллера). Слюдяное окно счетчика имеет толщину всего порядка  $1 \text{ мг/см}^2$  и, следовательно, значительно поглощает только очень мягкое  $\beta$ -излучение. Поэтому при измерении активности проб с мягким  $\beta$ -излучением более предпочтительно их введение непосредственно внутрь счетчика в виде подходящего газообразного соединения или же в форме твердого вещества в метановый проточный счетчик. Для пропорционального проточного счетчика характерны малое мертвое время и соответственно способность работать при высокой скорости счета.

Измерив скорость счета для данного препарата, можно связать ее с активностью анализируемой пробы. Однако для этого должен быть известен и соответственно учтен целый ряд факторов, а именно: самопоглощение, саморассеяние, обратное рассеяние, внешнее поглощение, геометрический фактор, вероятность срабатывания счетчика. Поэтому при работе со счетчиками обычно применяют относительный метод, в котором при строго идентичных условиях измеряют скорость счета для анализируемого образца и образца сравнения. При этом идентичны должны быть также химическое соединение и состав анализируемых образцов.

Наличие в пробе посторонних  $\beta$ -излучателей, обуславливающих скорость счета больше фоновой, серьезно затрудняет измерение активности, поскольку энергетический спектр  $\beta$ -излучения имеет характер непрерывного распределения с относительно широким максимумом, и поэтому мешающие эффекты такого рода не могут быть устранены техническими ухищрениями. Правда, если период полураспада постороннего  $\beta$ -излучателя значительно отличается от периода полураспада определяемого

изотопа, то определение истинной скорости счета возможно путем графической экстраполяции.

Для устранения влияния посторонних примесей на результаты анализа существует несколько приемов. Если посторонний  $\beta$ -излучатель имеет меньший период полураспада по сравнению с определяемым изотопом, то после облучения образца выжидают некоторое время, чтобы содержание посторонней примеси уменьшилось в результате распада до нужного уровня, и лишь после этого приступают к измерению активности. Другой прием заключается в малом времени облучения образцов, т. е. облучение проводят таким образом, чтобы нуклиды других элементов не могли активироваться в заметном количестве. Наконец, иногда совершенно необходимо радиохимическое отделение мешающих  $\beta$ -излучателей.

Для регистрации  $\gamma$ -квантов в настоящее время преимущественно используются сцинтилляционные счетчики, состоящие из кристалла иодистого натрия (NaI), активированного таллием, и фотоумножителя. Принцип работы такого счетчика состоит в том, что движение  $\gamma$ -кванта в кристалле сопровождается разнообразными процессами ионизации и возбуждения, вызывающими в сцинтилляторе вспышки света. Определенная часть возникших фотонов попадает на фотокатод умножителя и приводит к появлению вторичных электронов, число которых пропорционально энергии  $\gamma$ -кванта. Динодная система фотоумножителя обеспечивает усиление первичного импульса примерно в  $10^6$  раз. Эффективность регистрации  $\gamma$ -квантов сцинтилляционными счетчиками значительно выше, чем, например, счетчиками Гейгера, поскольку вероятность поглощения  $\gamma$ -квантов в кристалле много больше, чем в газовой фазе.

Импульсы напряжения, поступающие с выхода ФЭУ, далее сортируются по своей энергии с помощью схемы дискриминации и регистрируются электронным счетчиком или пересчетным устройством, так что большему числу импульсов с энергией в определенном интервале соответствует и большая скорость счета. Возможность регистрации  $\gamma$ -квантов в виде спектра значительно повышает селективность радиометрического анализа.

Некоторые виды ядерных реакций приводят к образованию позитронных излучателей. В этом случае при аннигиляции пары электрон—позитрон возникает излучение двух  $\gamma$ -квантов с энергией  $0,51$  Мэв и, следовательно, для регистрации такого излучения достаточно одноканального  $\gamma$ -спектрометра. Селективность регистрации при этом может быть дополнительно увеличена применением схемы совпадений, с помощью которой можно отбирать из суммарного излучения пробы только  $\gamma$ -кванты, обусловленные аннигиляцией пары позитрон—электрон. Для этой цели применяют два сцинтилляционных детектора, регистрирующих только  $\gamma$ -кванты, одновременно вылетающие из источника в противоположных направлениях.

Вследствие ограниченной разрешающей способности  $\gamma$ -спектрометров при количественном расчете площади фотопика следует учитывать фон в спектре, обусловленный эффектом образования пар, а также комптоновским и обратным рассеянием. Различные способы расчета  $\gamma$ -спектров рассмотрены в монографиях по активационному анализу [2—12].

Регистрация потока нейтронов, как и  $\gamma$ -квантов, основывается на различии процессов их взаимодействия с веществом. Из них наибольшее распространение получили главным образом три способа, а именно: а) ядерные превращения типа  $(n, \alpha)$ ,  $(n, p)$ ,  $(n, \gamma)$  и  $(n, f)$ , регистрация нейтронов в этих реакциях основана на детектировании соответственно  $\alpha$ -частиц, протонов,  $\gamma$ -квантов или продуктов деления, появляющихся в результате воздействия нейтронов; б) получение радиоактивных изотопов путем активации исследуемого образца потоком нейтронов с последующей регистрацией их излучения различными детекторами, включая и фольговые детекторы (например, индиевую фольгу [13]); в) возбуждение ядер отдачи путем упругих столкновений с нейтронами.

Тепловые нейтроны регистрируются в большинстве случаев с помощью счетчиков, содержащих изотоп бора  $^{10}\text{B}$ . Для этой цели счетчик заполняют либо газообразным трифторидом бора  $\text{BF}_3$ , либо наносят твердое борсодержащее вещество на стенки счетчика. Технически такие детекторы нейтронов могут работать как счетчик Гейгера—Мюллера, пропорциональный счетчик или ионизационная камера. На этом же принципе основана фотографическая регистрация нейтронов с помощью фотоэмульсий, содержащих борную кислоту.

Очень специфичным и чувствительным является метод регистрации нейтронов, основанный на реакции деления  $(n, f)$ . Дело в том, что продукты деления представляют собой высоко ионизованные атомы и вызывают при своем движении сильную ионизацию вещества. Ионизация на единичный акт деления настолько высока, что позволяет как и в случае  $\gamma$ -квантов, применять дискриминацию при регистрации нейтронов этим методом.

Если изучаемый препарат одновременно является и  $\beta$ -излучателем, то влияние  $\beta$ -излучения на результаты измерений легко устраняется с помощью дискриминации. В качестве делящихся веществ применяют обычно изотопы урана ( $^{233}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$ ) и плутония ( $^{239}\text{Pu}$ ). Делящееся вещество наносят на внутренние стенки счетчика.

Реакция  $(n, \alpha)$  с участием изотопов лития ( $^6\text{Li}$ ) и бора ( $^{10}\text{B}$ ) позволяет регистрировать нейтроны сцинтилляционным спектрометрическим методом. В качестве детекторов в таких устройствах обычно используют кристаллы иодистого лития, активированные таллием, или борсодержащие жидкие органические сцинтилляторы.

Перечисленные способы регистрации нейтронов, конечно, далеко не исчерпывают темы обсуждаемого предмета. Более подробные сведения по этому вопросу содержатся, например, в работе [14].

Применения метода активации в настоящее время довольно разнообразны. В некоторых случаях метод активационного анализа уже начинает использоваться для серийных анализов. Поэтому неудивительно, что все большее внимание привлекают вопросы оптимизации метода и выяснение основных источников погрешностей получаемых результатов [15—18], тем более что с появлением ЭВМ решение этих задач может быть полностью автоматизировано [19—21].

Перед началом экспериментов по активации пробы необходимо расчетным путем определить некоторые параметры проведения опытов. Эти оценки могут быть сделаны с помощью математических соотношений между параметрами активации и позволяют, в частности, выяснить ожидаемую активность пробы и возрастание активности в зависимости от длительности облучения.

Если плотность нейтронного потока равна  $\Phi_0$  нейтрон/(см<sup>2</sup>·сек), а мишень содержит  $Z$  ядер, то при условии, что плотность потока нейтронов примерно постоянна по толщине мишени (слабое поглощение), скорость образования радиоактивных атомов равна

$$dN/dt = \Phi_0 \sigma Z. \quad (11.1)$$

Однако одновременно образующиеся атомы распадаются по закону

$$(dN/dt)_{\text{расп}} = \lambda N = -(\ln 2/\tau_{1/2}) N, \quad (11.2)$$

где  $\lambda$  — постоянная радиоактивного распада, связанная с периодом полураспада  $\tau_{1/2}$  соотношением  $\lambda = 0,693/\tau_{1/2}$ . Объединение обоих уравнений дает истинную скорость прироста активных атомов в процессе облучения:

$$(dN/dt)_{\text{нет}} = \Phi_0 \sigma Z - \lambda N. \quad (11.3)$$

Решение дифференциального уравнения (11.3) позволяет определить число активных атомов  $N_t$  к моменту времени  $t$  сек после начала облучения:

$$N_t = \frac{\Phi_0 \sigma Z}{\lambda} (1 - e^{-\lambda t}). \quad (11.4)$$

Значение  $Z$  можно легко найти из химического и изотопного состава исследуемого образца.

Часто либо по техническим причинам, либо из-за необходимости снизить уровень активности посторонних короткоживущих излучателей активность образца измеряют спустя некоторое время  $t_0$  сек после окончания облучения. Тогда наведенная активность образца уменьшается к началу измерений на величину

$\exp(-\lambda t_0)$ , т. е. общее выражение числа радиоактивных атомов приобретает вид:

$$N_{t, t_0} = \frac{\Phi_0 \sigma Z}{\lambda} (1 - e^{-\lambda t}) e^{-\lambda t_0}. \quad (11.5)$$

Зная параметры, входящие в уравнение (11.5), нетрудно подсчитать ожидаемый уровень активности образца  $\lambda N_{t, t_0}$ , а отсюда и ожидаемую на опыте скорость счета.

## 11.2. Дейтерий

Обычный вариант нейтроноактивационного анализа неприемлем к определению содержания тяжелых изотопов водорода, поскольку вероятность образования трития при облучении дейтерия нейтронами очень мала ( $\sigma = 0,46$  мбарн). Напротив, реакция  $H(n, \gamma) D$  обладает значительно большей вероятностью (0,33 барн). Основываясь на этом эффекте, Сквайэс [22] предложил методику определения очень высоких концентраций дейтерия в тяжелой воде. Метод заключается в облучении анализируемой пробы (объемом  $\sim 15$  мл) нейтронным пучком, сфокусированным кадмиевой фольгой. Прошедший через пробу поток нейтронов измерялся ВФЗ-счетчиком, окруженным слоем парафина.

Этот метод можно использовать прежде всего для контроля содержания дейтерия в тяжеловодном замедлителе нейтронов в атомных реакторах. Немаловажным обстоятельством, облегчающим применение метода для данной задачи, является тот факт, что возможное присутствие в образце поглощающих нейтроны примесей не мешает определению, так как в первую очередь важно знать суммарную величину потерь нейтронов в замедлителе независимо от того, чем они обусловлены. В интервале концентраций выше 99 ат. % D наблюдается линейная зависимость логарифма отношения скоростей счета для пробы и образца сравнения от молярного содержания  $D_2O$  в пробе. Зависимость полной погрешности результата  $\pm \Delta n$  от продолжительности счета  $t$  и описывается соотношением

$$\Delta n = \pm \left( 25 + \frac{35}{t} \right)^{1/2} \cdot 10^{-3} \% D.$$

При продолжительности счета 6 мин  $\Delta n = \pm 0,02\% D$  (собственно говоря, водорода), а при увеличении времени счета до 3 ч снижается до  $\pm 0,006\% D$ . Метод прост в исполнении, обладает высокой производительностью и может быть легко автоматизирован. Аналогичная методика описана также в работе [23].

Имеются и другие пути изотопного анализа водорода методами радиометрии. Для этой цели могут быть использованы упругое рассеяние нейтронов на ядрах дейтерия с последующим участием ядер отдачи в какой-либо ядерной реакции и фото-

нейтронный эффект. Как обнаружили Чедвик и Гольдхабер [24] еще в 1934 г.,  $\gamma$ -кванты с энергией свыше 2,23 Мэв в состоянии расщепить ядро дейтерия на протон и нейтрон. Образующиеся нейтроны после их замедления могут быть зарегистрированы ВФ<sub>3</sub>-счетчиком. Для аналитических целей такой метод был впервые использован в работах [25, 26]. В качестве источника  $\gamma$ -квантов применялся изотоп <sup>24</sup>Na, являющийся  $\beta$ - $\gamma$ -излучателем с энергией  $\gamma$ -квантов 2,76 Мэв. Сечение реакций D( $\gamma$ , n)H с этим источником составляет 1,58 мбарн [27, 28]. Из остальных природных нуклидов только изотоп <sup>9</sup>Be обладает сравнимым фотонейтронным эффектом (пороговая энергия  $\gamma$ -квантов 1,66 Мэв).

Наилучшие результаты анализа были получены с источником общей активностью 500—1000 мкюри <sup>24</sup>Na. Вокруг источника размещалась проба анализируемой воды, которая одновременно служила и замедлителем. Относительная погрешность результатов анализа равна  $\pm 2\%$  для пробы объемом 25 мл, содержащей 0,1% D<sub>2</sub>O [29, 30]. Чувствительность метода позволяет обнаруживать дейтерий в образцах природного изотопного состава\*. При анализе необходимо учитывать возможное присутствие хлора в исследуемом образце, поскольку было замечено, что наличие в пробе 0,24% ионов Cl<sup>-</sup> приводит к систематическому занижению содержания дейтерия на 1% [31]. Основным недостатком описанной методики обусловлен коротким периодом полураспада <sup>24</sup>Na ( $\tau_{1/2} = 15,05$  ч). В связи с этим в работе [31] обсуждалась возможность применения в качестве источника  $\gamma$ -излучения изотопов иттрия <sup>88</sup>Y и тория <sup>228</sup>Th. Последний является короткоживущим продуктом распада ( $\tau_{1/2} = 1,9$  года) природного изотопа <sup>228</sup>Ac.

Для регистрации нейтронов могут быть использованы не только ВФ<sub>3</sub>-счетчики. Так, Одеблад [13] использовал для этого реакцию образования под действием нейтронов радиоактивного изотопа индия <sup>116m</sup>In ( $\tau_{1/2} = 54$  мин). Схема применявшегося устройства показана на рис. 11.2. Тот же автор указал на возможность регистрации нейтронов активацией серебра [32].

В работе [33] путем регистрации нейтронов щелевым урановым счетчиком на примере пиридина и этилового спирта показана возможность прямого определения содержания дейтерия

---

\* Методика определения содержания дейтерия в природных водах, нефти, газовых конденсатах, основанная на фотонейтронном эффекте, описана также в работе Абдуллаева А. А. и Умурбекова К. У. Второе Всесоюзное совещание по активационному анализу, Ташкент, 15—19 апреля 1968. Тезисы докладов. В работе использовался источник  $\gamma$ -излучения на основе изотопа <sup>24</sup>Na с начальной активностью 150 мкюри, а в качестве датчиков применялась батарея нейтронных счетчиков типа СНМО-5, соединенных параллельно. Оптимальный объем пробы 250 мл, скорость счета 650 имп/мин при содержании в пробе 0,025% D<sub>2</sub>O и активности  $\gamma$ -источника 50 мкюри. Фон прибора — 15 имп/мин. Относительная погрешность  $\pm 3\%$ . — Прим. перев.

в органических соединениях. При использовании в качестве образцов сравнения воды с известным содержанием дейтерия в результаты измерений необходимо вводить поправки, учитывающие различную величину диффузии и поглощения нейтронов.

Группой итальянских авторов (Фабри, Лазарини, Сангвист\*) предложен еще один метод определения содержания дейтерия в органических соединениях [34]. Метод основан на реакции дейтронов, ускоренных столкновениями с нейтронами, в органической среде  $^{12}\text{C}(d, n)^{13}\text{N}$ . Изотоп  $^{13}\text{N}$  является позитронным излучателем ( $\tau_{1/2} = 10,1$  мин) и может быть зарегистрирован по аннигиляционному  $\gamma$ -излучению с энергией 0,51 Мэв. Эта же реакция была использована ранее для определения углерода при облучении анализируемого образца пучком дейтронов, ускоренных на циклотроне [35, 36]. Методика определения содержания дейтерия состоит в следующем.

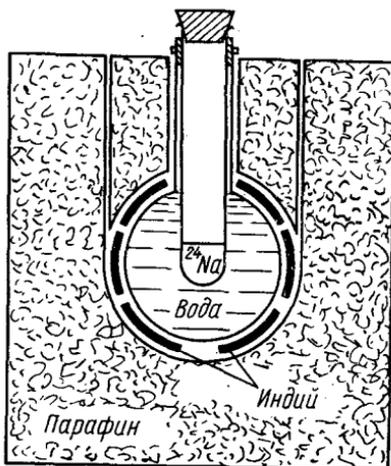


Рис. 11.2. Устройство для регистрации фотонейтронов путем активации индиевой фольги.

Точную навеску пробы (3 мл) помещают в реактор на 30 мин (87,5%-ное насыщение), а затем, выдержав ее в течение 6 мин, измеряют активность изотопа  $^{13}\text{N}$ . Выдержка образца после облучения необходима для устранения влияния на результаты анализа продуктов реакций  $^{16}\text{O}(d, n)^{17}\text{F}$  и  $^{16}\text{O}(p, \gamma)^{17}\text{F}$ . Изотоп  $^{17}\text{F}$  является позитронным излучателем с периодом полураспада 66 сек. Методика была отработана на дейтерированных образцах уксусной кислоты и бензола. Естественно, когда анализируемое соединение не содержит кислорода, выдержка образцов перед измерениями не обязательна.

Поправка холостого опыта, которую необходимо вводить в полученные результаты, обусловлена в основном конкурирующей реакцией  $^{12}\text{C}(p, \gamma)^{13}\text{N}$  и возможным загрязнением анализируемого образца посторонними примесями природного изотопного состава. Сечение реакции  $^{12}\text{C}(p, \gamma)^{13}\text{N}$  примерно в 100 раз меньше, чем реакции  $^{12}\text{C}(d, n)^{13}\text{N}$ . Другие ядерные реакции, приводящие к образованию посторонних излучателей, не протекают с заметным выходом в этих условиях. Поскольку аналитическая реакция протекает только с участием быстрых нейтронов, то мешающее влияние тепловых нейтронов легко устраняется размещением анализируемой пробы внутри кадмиевого фильтра. Наведенная активность анализируемой пробы зависит от количества содержащегося в ней углерода и при облучении нейтронным пучком сравнительно низкой плотности [ $3 \cdot 10^{11}$  нейтрон/(см<sup>2</sup>·сек)] удельная скорость счета составляет 200 имп/мин·мгD·гC]. Относительная погрешность анализа не превышает  $\pm 2\%$ , если образец содержит по крайней мере 4 мг D и 1,5 г C. Градуировочная кривая строго линейна во всем исследованном интервале концентраций.

\* Центр ядерных исследований при Политехническом институте им. Энрико Ферми (Милан, Италия).

Распространение в воде дейтонов отдачи приводит к реакции  $^{16}\text{O}(d, n)^{17}\text{F}$ , конечный продукт которой, как уже отмечалось выше, является позитронным излучателем. Результаты определе-

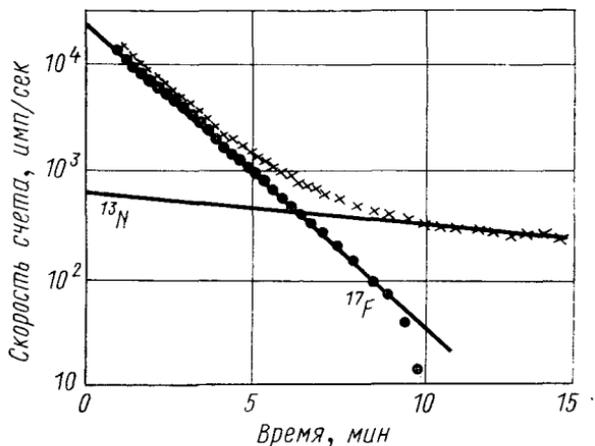


Рис. 11.3. Экстраполяция скорости счета, обусловленной  $\beta^+$ -распадом изотопа  $^{13}\text{N}$ , к моменту начала измерений.

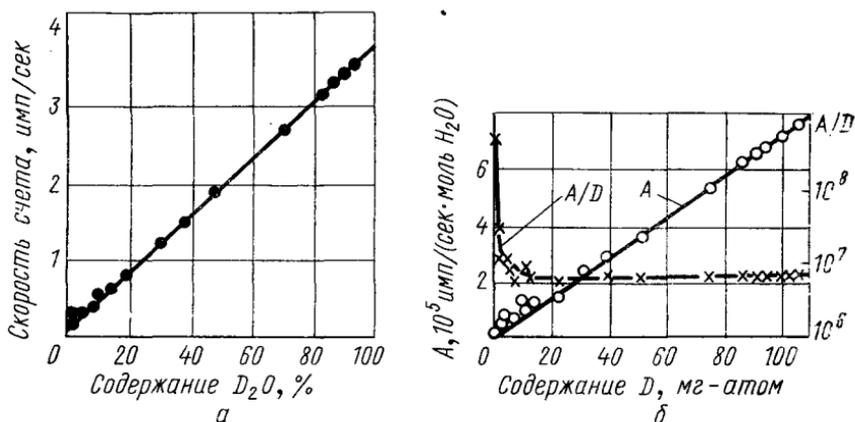


Рис. 11.4. Градуировочная кривая для определений содержания  $\text{D}_2\text{O}$  из пробы массой 1 г (а) и зависимость активности изотопа  $^{17}\text{F}$  от количества дейтерия (б):

$A$  — удельная скорость счета в расчете на 1 моль воды;  $A/D$  — отношение удельных скоростей счета в  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{D}_2\text{O}$ .

ния содержания дейтерия по этой реакции подвержены, конечно, до некоторой степени влиянию побочных процессов [37]\*.

\* Из числа побочных реакций, протекающих с участием углерода, следует упомянуть образование изотопов  $^{17}\text{F}$ ,  $^{18}\text{F}$  и  $^{13}\text{N}$ .

Основными при этом являются образование изотопа  $^{13}\text{N}$  и соответствующий вклад этого изотопа в аннигиляционное излучение с энергией 0,51 Мэв. Активность, обусловленная изотопом  $^{13}\text{N}$ , учитывается экстраполяцией зависимости  $A=f(t)$ , где  $A$  — скорость счета, к моменту  $t=0$  (рис. 11.3). В значительно меньшей степени измеренная активность  $^{17}\text{F}$  искажена побочной реакцией  $^{16}\text{O}(p, \gamma)^{17}\text{F}$ . По этой причине чувствительность определения концентрации дейтерия ограничена значением 15 мг · атом (рис. 11.4). При более высоких концентрациях дейтерия наблюдается линейная зависимость скорости счета от содержания  $\text{D}_2\text{O}$  при соблюдении постоянства веса анализируемых проб. Стандартное отклонение, характеризующее общую точность метода, составляет  $\pm 0,5\%$ .

Еще один метод определения содержания дейтерия в воде, предложенный в работе [38], состоит в облучении пробы быстрыми нейтронами и измерении выхода протонов и дейтонов отдачи. Отношение их выходов пропорционально изотопному составу анализируемого образца.

### 11.3. Изотоп $^6\text{Li}$

Природный литий состоит из двух стабильных изотопов —  $^6\text{Li}$  и  $^7\text{Li}$ . Из них менее распространенный изотоп  $^6\text{Li}$  обладает очень высоким сечением поглощения тепловых нейтронов (930 барн). Поэтому реакция  $^6\text{Li}(n, t)^4\text{He}$ , сопровождающая процесс поглощения нейтронов, пригодна для изотопного анализа лития. Продукты реакции можно регистрировать непосредственно (тритоны или  $\alpha$ -частицы) или с помощью дополнительных реакций под действием тритонов. В работе [39] описан очень простой метод определения изотопного состава лития, основанный на измерении почернения фотослоя под воздействием тритонов и  $\alpha$ -частиц. Для этой цели используют фотопластинки, sensibilizированные к ядерным излучениям. Методика анализа состоит в следующем.

Анализируемую пробу прежде всего переводят в негигроскопичное соединение (например, карбонат). Слой сухого порошка, ограниченный небольшим металлическим кольцом, наносят непосредственно на эмульсионный слой пластинки и облучают тепловыми нейтронами. Возникающие в процессе облучения тритоны и  $\alpha$ -частицы вызывают почернение фотопластинки.

Такая методика анализа особенно полезна при работе с малыми активностями, так как в этом случае погрешность фотометрирования меньше статистической погрешности счета импульсов. Для анализа достаточно 10 мг  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . При этом обработка результатов измерений может уже производиться в приближении «бесконечно толстого слоя». Относительная погрешность анализа согласно данным работы [39] равна  $\pm 3\%$  для интервала концентраций 7,4—17,4 ат. %  $^6\text{Li}$ . Этот же метод можно исполь-

зовать для определения содержания изотопа  $^{10}\text{B}$ . К достоинствам метода относится возможность анализа при наличии источника нейтронов малой интенсивности.

В качестве источников активации может быть использована либо реакция бериллия с дейтонами  $^9\text{Be}(d, n)^{10}\text{B}$ , либо  $\text{Po—Be}$ -источник, тогда как  $\text{Ra—Be}$ -источник непригоден из-за сильного  $\gamma$ -излучения. Следует заметить еще, что почернение фотослоя является неспецифическим сигналом, и поэтому перед проведением анализа должна быть обеспечена высокая химическая чистота анализируемой пробы.

Процедура фотометрического расчета довольно утомительна и от нее можно отказаться, если достигнута достаточно высокая скорость счета от образца. Так, Каплан и Вильцбах [40] облучали разбавленный водный раствор  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  в реакторе в течение двух недель, в результате чего из пробы было выделено значительное количество трития. Активность газообразной фазы измеряли в ионизационной камере. Поскольку в данном случае отсутствовали дополнительные источники погрешностей, а большой период полураспада трития позволял измерять активность в течение длительного времени, точность была довольно высокой (погрешность равна  $\pm 1\%$ ). Аналогичные результаты были получены также в работе [41].

В работе [42] для регистрации трития был использован сцинтилляционный детектор. С этой целью литий из водных растворов выделяли в виде  $\text{LiF}$ . На глазированный слой  $\text{LiF}$  накладывали прозрачный экран, покрытый сульфидом цинка. Под литиевой мишенью располагали  $\text{Ra—Be}$ -источник нейтронов, а над мишенью помещали фотоумножитель, который регистрировал сцинтилляционные вспышки света в  $\text{ZnS}$ -экране, вызываемые тритонами. Влияние  $\gamma$ -квантов на результаты измерений устранялось дискриминацией. Аналогичный прием был использован также в работе [38] для счета  $\alpha$ -частиц при анализе бора и урана.

В целях повышения экспрессности определения содержания изотопа  $^6\text{Li}$  могут использоваться некоторые последовательно протекающие реакции. Так, реакция  $^6\text{Li}(n, t)^4\text{He}$  приводит к выделению тритонов с энергией 2,74 Мэв. Эти тритоны способны вызывать в кислородном окружении реакцию  $^{16}\text{O}(t, n)^{18}\text{F}$  ( $\sigma = 0,5$  барн), результатом которой является образование позитронного излучателя  $^{18}\text{F}$  с периодом полураспада 112 мин. Аннигиляционное излучение этого изотопа может быть зарегистрировано и измерено уже описанным выше сцинтилляционным методом. Основными источниками погрешностей являются другие позитронные излучатели в пробе и каскадные процессы в схеме  $\gamma$ -распада изотопа  $^{18}\text{F}$ .

В работе [43] описана методика определения содержания  $^6\text{Li}$  путем облучения чистого  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  в реакторе, имеющем плотность потока нейтронов  $4 \cdot 10^{11}$  нейтрон/(см<sup>2</sup>·сек). Относительная по-

грешность составляет  $\pm 3-4\%$ . Граница обнаружения малых количеств  ${}^6\text{Li}$  равна  $10^{-3}-10^{-4}$  мг. Масса пробы (40 мг  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) превышала рекомендованную в работе [39]. Самоэкранирование, т. е. ослабление нейтронного потока в области расположения пробы при ее активации, становится в таких условиях особенно заметным при анализе проб с высоким содержанием  ${}^6\text{Li}$  и проявляется в систематическом занижении удельной скорости счета. Для устранения этого эффекта рекомендуется применять изотопное разбавление анализируемых проб.

Колеман [44] и Винчестер [45] аналогичным образом определяли содержание  ${}^6\text{Li}$  из навески пробы, содержащей 5 мг лития. Относительная погрешность равна  $\pm 2\%$ . С целью устранения эффекта самопоглощения облучение водного раствора гидроокиси лития в реакторе проводили в тонких трубках. Длительность облучения составляла 30 мин при плотности нейтронного потока  $10^{12}$  нейтрон/(см<sup>2</sup> · сек). Концентрация  ${}^6\text{Li}$  в растворе поддерживалась ниже 0,1 г-атом/л. По окончании облучения определенное количество раствора наносили на фольгу, подсушивали и измеряли активность сухого остатка. Общее содержание лития определяли путем микротитрования. Отмечено влияние некоторых примесей на результаты измерений. В частности, анализируемые пробы не должны содержать примесей меди, поскольку при облучении одновременно образуется посторонний позитронный излучатель  ${}^{64}\text{Cu}$ .

Та же самая последовательность ядерных реакций была использована в работе Аумана и Борна [46] для определения общего содержания лития. Поскольку в этом случае задача состоит в определении примесей лития в различных материалах, то вопросы присутствия других нуклидов, способных к образованию позитронных излучателей, приобретают первостепенное значение. Так, заметные искажения результатов анализа могут быть вызваны реакциями изотопа  ${}^{18}\text{O}$  с быстрыми нейтронами и протонами отдачи, конечным продуктом которых является также изотоп фтора  ${}^{18}\text{F}$ :  ${}^{18}\text{O}(p, n){}^{18}\text{F}$ ,  ${}^{18}\text{O}(n, \gamma){}^{19}\text{O} \xrightarrow{\beta} {}^{19}\text{F}(n, 2n){}^{18}\text{F}$ . Кроме того, выход изотопа  ${}^{18}\text{F}$  в основной аналитической реакции зависит от длины свободного пробега тритонов в анализируемом образце и от плотности упаковки атомов кислорода  ${}^{16}\text{O}$  в различных материалах (матричный эффект). Разумеется, все перечисленные факторы становятся несущественными, когда соблюдается постоянство химического состава анализируемых образцов, а облучение проводится в однородной среде.

В работе [47] для измерений концентрации  ${}^6\text{Li}$  использовалась реакция тяжелого изотопа кислорода  ${}^{18}\text{O}$  с тритонами:  ${}^{18}\text{O}(t, \alpha){}^{17}\text{N}$ . Образующийся изотоп азота  ${}^{17}\text{N}$  неустойчив и после  $\beta$ -распада ( $\tau_{1/2} = 4,14$  сек) превращается в изотоп кислорода  ${}^{17}\text{O}$ , который также малостабилен и мгновенно испускает нейтроны, образуя изотоп кислорода  ${}^{16}\text{O}$ . Интенсивность излучения

нейтронов пропорциональна, таким образом, количеству образовавшихся ядер изотопа  $^{17}\text{N}$ . Методика анализа состоит в следующем.

Анализируемую пробу литиевой соли растворяют в 5 мл воды и, как обычно, помещают в полиэтиленовой капсуле в реактор для облучения. Через 20 сек капсулу возвращают в исходное положение для измерений и спустя 5 сек начинается автоматический счет нейтронов. Условия облучения выбраны таким образом, чтобы  $\beta$ - и  $\gamma$ -активности препарата поддерживались на низком уровне и не могли существенно влиять на результаты измерений, а выход нейтронов был бы близким к условиям насыщения. При продолжительности счета 25 сек и с учетом поправки на самопоглощение замедленных нейтронов эффективность счета равна  $3093 \pm 88$  имп/мг  $^6\text{Li}$ . Поправка холостого опыта составляет 70 имп. Результаты измерений некоторых образцов с различным содержанием  $^6\text{Li}$  приведены в табл. 11.1.

Таблица 11.1

Результаты определения содержания  $^6\text{Li}$  по реакциям  $^6\text{Li} (n,t) ^4\text{He}$  и  $^{18}\text{O} (t,\alpha) ^{17}\text{N} \rightarrow ^{17}\text{O} \rightarrow ^{16}\text{O} + n$

Содержание $^6\text{Li}$ , ат. %	Содержание $^6\text{Li}$ , мг-атом	Полное число импульсов (с учетом поправки холостого опыта)	Число импульсов на 1 мг-атом $^6\text{Li}$	Число импульсов на 1 мг-атом $^6\text{Li}$ с учетом самопоглощения
7,40	0,320	939	2934	2976
36,6	1,652	4 528	2741	2947
72,0	3,428	9 532	2781	3227
96,1	4,761	12 170	2556	3136
			Среднее	3093

При содержании  $^6\text{Li}$  3,24 мг-атом ( $\approx 20$  мг) и полном числе зарегистрированных импульсов  $\sim 10^4$  можно гарантировать, что средняя статистическая погрешность измерений не хуже  $\pm 1\%$ . Однако если учесть, что длительность анализа весьма невелика, то такую же точность измерений можно обеспечить и для значительно меньших количеств лития путем повторных облучений образца и измерений его активности. Это же замечание в равной степени относится и к оценке нижней границы определяемой концентрации  $^6\text{Li}$ . В случае пятикратного облучения образца данная методика позволяет определить 10 мкг  $^6\text{Li}$  с погрешностью  $\pm 10\%$ . Кроме того, применяя для анализа воду с обогащенным содержанием изотопа  $^{18}\text{O}$ , можно повысить скорость счета и, следовательно, увеличить чувствительность и точность определений содержания  $^6\text{Li}$  [48].

Экспериментальная погрешность, обусловленная флуктуациями мощности реактора или выхода фотонейтронов, является несущественной в этих условиях. Напротив, при проведении ана-

лиза по твердому градуировочному графику объем пробы для анализа должен поддерживаться строго постоянным, поскольку в противном случае может проявляться влияние реакций  $^{17}\text{O}(n, p)^{17}\text{N}$ ,  $^{18}\text{O}(n, np)^{17}\text{N}$  и  $^{15}\text{N}(t, p)^{17}\text{N}$ .

Описанная методика определения содержания изотопа  $^6\text{Li}$  в равной степени применима и для химического анализа различных образцов на литий.

#### 11.4. Изотоп $^{10}\text{B}$

Легкий стабильный изотоп  $^{10}\text{B}$  с содержанием в природе 18,7 ат. % постепенно приобретает все большее и большее техническое значение. Интерес к этому изотопу обусловлен крайне большим различием сечений поглощения тепловых нейтронов изотопами  $^{10}\text{B}$  (3990 барн) и  $^{11}\text{B}$  (0,05 барн). Материалы с обогащенным содержанием изотопа  $^{10}\text{B}$  находят применение, когда невозможно увеличение общего количества бора. Сюда относятся задачи защиты от ядерных излучений, регулировки и обеспечения надежности работы атомных реакторов, некоторые проблемы техники регистрации и измерения нейтронных потоков. Так, нельзя увеличивать сверх определенного предела давление газа  $\text{BF}_3$  или толщину борсодержащего стеночного покрытия в счетчиках нейтронов. Аналогичным образом при изготовлении ядерных фотоэмульсий, sensibilizированных к детектированию нейтронов, применяют добавки изотопа  $^{10}\text{B}$  в виде борной кислоты. При этом свойства желатинового слоя фотоэмульсии допускают введение только ограниченной по массе добавки борной кислоты.

Широкое применение изотопа  $^{10}\text{B}$  в различных целях обусловлено еще и возможностью его получения в больших количествах, поскольку в отличие от многих других элементов (например, индия) имеются высокопроизводительные методы разделения изотопов, такие, как низкотемпературная дистилляция, обменная дистилляция, ионный обмен. Вполне естественно, что успешная реализация этих методов требует наличия средств аналитического контроля процесса разделения.

Из не масс-спектрометрических методов изотопный анализ бора может быть выполнен в основном с помощью ИК- и эмиссионной спектроскопии (см. гл. 8), а также по ядерной реакции  $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$  на тепловых нейтронах. Благодаря высокому эффективному сечению реакции и возможности обеспечения большой скорости счета такая радиометрическая методика позволяет весьма точно определять изотопный состав бора (с погрешностью  $\pm 1\%$ ).

Опубликованные в литературе методики радиометрического определения изотопного состава бора (вернее, содержания изотопа  $^{10}\text{B}$ ) различаются в основном способами детектирования аналитических сигналов. Одной из первых работ в этой области

было сообщение Юдсона [49] об изотопном анализе бора по поглощению нейтронов водными растворами продуктов разделения. Аппаратура метода подробно рассмотрена в докладе Хадгенса, Нельсона, Мейера и Цисковского [50]. В качестве детектора использовался метановый проточный счетчик. При использовании Ra—Be-источника активностью 2,5 кюри была достигнута скорость счета  $\sim 7,5 \cdot 10^4$  *имп/мин*. Навеску анализируемой пробы (1 мл) в виде чистого комплекса  $\text{BF}_3$  с диметилловым эфиром разбавляли 1 мл водно-глицериновой смеси. Для очистки пробы от загрязнений можно использовать также реакцию комплексообразования  $\text{BF}_3$  с аммиаком. Сухой комплекс  $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3$  применяется непосредственно для измерений. Стандартное отклонение для данной методики равно  $\pm 0,14$  ат. %  $^{10}\text{B}$  в интервале концентраций 17—30%  $^{10}\text{B}$ .

Наиболее высокая точность измерений изотопного состава бора была достигнута в работе [51]. При скорости счета  $5 \cdot 10^5$  *имп/мин* точность измерений была настолько большой, что позволила обнаружить и измерить кинетический изотопный эффект в реакции меркурирования борорганических соединений. Постоянные скорости реакций для изотопных молекул бора отличаются всего на 2—3%. Поэтому полная погрешность измерений изотопного состава в данном случае не должна была превышать нескольких десятых долей процента. Для измерений анализируемые пробы переводили в борную кислоту. Из полученной кислоты прессовали таблетки массой 180 мг. Аналогичная методика была использована Браманом [52] для определения содержания  $^{10}\text{B}$  в слабо обогащенных материалах. Химический анализ общего содержания бора в образцах выполнялся путем титрования борной кислоты.

Как показали Хамлен и Коски [53], расход пробы на анализ может быть уменьшен до 1 мг в расчете на элементарный бор, если использовать для измерений газообразные соединения. Вследствие высокой агрессивности и корродирующей способности трифторид бора для этой цели неудобен, однако его эфирный комплекс достаточно просто переводится в диборан по реакции с литий—алюминий—гидридом [54]. Заполнение пропорционального счетчика дибораном (для регистрации  $\alpha$ -частиц) может, вообще говоря, приводить к ошибочным результатам анализа. Поэтому более целесообразно покрывать измерительную ячейку сульфидом цинка, активированного серебром, и регистрировать сцинтилляции фотоумножителем через кварцевое окно.

Ячейку в сборе погружали в парафиновую ванну и облучали нейтронами от Po—Be-источника. Зависимость скорости счета импульсов от содержания  $^{10}\text{B}$  с учетом давления паров пробы в измерительной ячейке имеет линейный характер. Относительная погрешность анализа не превышает  $\pm 1\%$ . Аналогичный способ измерений использовался также в работах [38, 55], с тем

лишь отличим, что анализировалась твердая борная кислота.

Исключительно простая методика определения содержания  $^{10}\text{B}$  предложена Монке [56]. Эта методика может применяться, когда в распоряжении имеется несколько большее количество пробы, чем в рассмотренных выше примерах. Методика анализа заключается в облучении водных растворов, содержащих кроме бора еще определенное количество марганца. При этом марга-

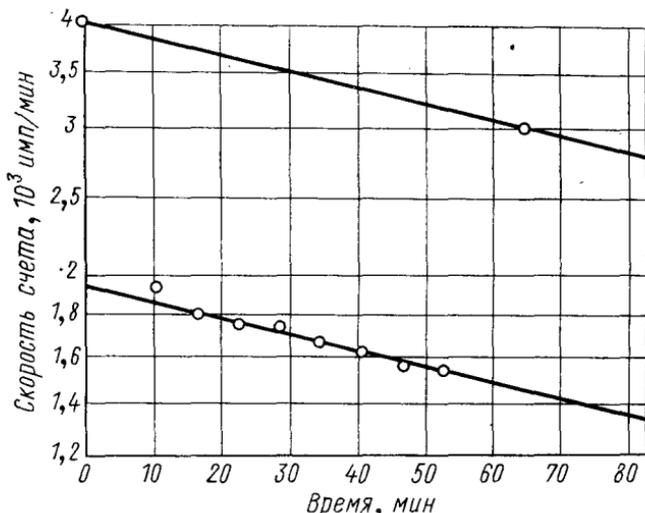


Рис. 11.5. Зависимость активности растворов сульфата марганца от содержания в них изотопа бора  $^{10}\text{B}$  (верхняя кривая — чистый раствор, нижняя кривая — раствор с добавкой 17 мг  $^{10}\text{B}$ ).

нец активируется по реакции  $^{55}\text{Mn}(n, \gamma)^{56}\text{Mn}$  тем меньше, чем больше содержание изотопа  $^{10}\text{B}$  в облучаемом растворе, поскольку часть нейтронов поглощается ядрами  $^{10}\text{B}$ .

Образующийся изотоп  $^{56}\text{Mn}$  является  $\beta$ -излучателем с периодом полураспада 155,4 мин и его активность при достаточно интенсивном облучении пробы (например, в течение 5 ч) может быть измерена с помощью обычного жидкостного счетчика. Для облучения растворов применялся Ra—Be-источник с плотностью нейтронного потока  $5 \cdot 10^3$  нейтрон/(см<sup>2</sup>·сек). Активность пробы, достигаемая при облучении без бора в течение времени, равного периоду полураспада  $^{56}\text{Mn}$ , определяется соотношением

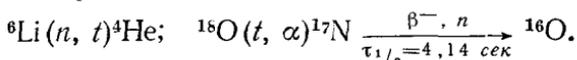
$$A = Z_{\text{Mn}} \sigma_{\text{Mn}} \Phi / 2,$$

где  $Z_{\text{Mn}}$  — число атомов  $^{55}\text{Mn}$  в растворе ( $\sigma_{\text{Mn}} = 13,2$  барн). Зная геометрию измерений и эффективность счетного устройства, можно заранее оценить ожидаемую скорость счета импульсов. Если задать статистическую погрешность измерений  $\pm 1\%$  при

длительности измерений 5 мин, то необходимо концентрацию марганца в растворе доводить по крайней мере до 0,8 М, а общее количество раствора — до 15 мл. Когда можно не опасаться наличия в пробе радиоактивных примесей, то для повышения точности целесообразно определять активность путем экстраполяции измеренной в разные моменты времени скорости счета к моменту окончания облучения образца (рис. 11.5). Калибровка проводится путем добавок к раствору различных количеств (100—500 мг) борной кислоты природного изотопного состава\*.

### 11.5. Изотоп $^{18}\text{O}$

Ранее (см. разд. 11.3) обсуждалась возможность изотопного анализа лития с помощью последовательно протекающих реакций  $^6\text{Li}(n, t)^4\text{He}$  и  $^{16}\text{O}(t, n)^{18}\text{F}$ . Эти же реакции, но с участием тяжелого изотопа кислорода  $^{16}\text{O}$  могут быть использованы для определения содержания этого изотопа [48]:



Наведенная активность изотопа  $^{17}\text{N}$  строго пропорциональна полному содержанию  $^6\text{Li}$  и  $^{18}\text{O}$  в анализируемой пробе и составляет  $5858 \pm 105$  имп на 1 мг  $^6\text{Li}$  и 1 мг  $^{18}\text{O}$ , если облучение проводить до насыщения активности в реакторе, имеющем плотность потока тепловых нейтронов  $4,7 \cdot 10^{12}$  нейтрон/(см<sup>2</sup>·сек), а измерения скорости счета начинать спустя 5 сек по окончании облучения.

В случае малых объемов пробы (меньше 10 мкл) наблюдаются отклонения от линейной зависимости скорости счета от

\* Возможности изотопного анализа легких элементов с помощью ядерно-физических методов обсуждались в докладе Ю. А. Джемардяна, Н. Г. Малышевой, Г. И. Михайлова, Л. П. Старчик. (Всесоюзная научно-техническая конференция «XX лет производства и применения изотопов и источников ядерных излучений в народном хозяйстве СССР». Тезисы докладов. М., Атомиздат, 1968.) В частности, метод нейтронной абсорбциометрии с применением Po—Be-источника активностью 0,25 кюри позволяет определять концентрацию изотопов  $^{10}\text{B}$ ,  $^6\text{Li}$  и  $^1\text{H}$  с чувствительностью 0,01; 0,02 и 0,5% соответственно при продолжительности измерений 20 мин. При определении содержания изотопов  $^{10}\text{B}$  и  $^6\text{Li}$  по заряженным частицам, сопровождающим реакции  $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$  и  $^6\text{Li}(n, \alpha)^3\text{H}$ , чувствительность с применением того же источника составляет 0,01 и 0,1% соответственно.

Измерения  $\gamma$ -излучения с энергией 0,478 Мэв, испускаемого возбужденными ядрами  $^7\text{Li}$  в реакции  $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$ , обеспечивает чувствительность определения изотопа 0,01%  $^{10}\text{B}$  при активности Po—Be-источника 0,15 кюри и длительности измерений 20 мин. Приведены также данные по чувствительности определений содержания изотопов  $^{10}\text{B}$  и  $^7\text{Li}$  с помощью реакций  $^{10}\text{B}(\alpha, p)^{13}\text{C}$ ,  $^7\text{Li}(\alpha, \alpha')^4\text{He}$ ,  $^{10}\text{B}(\alpha, n)^{13}\text{N}$ . Применение реакции  $(p, \gamma)$  на  $^{14}\text{B}$  и  $^7\text{Li}$  позволяет определять содержание этих изотопов с чувствительностью  $10^{-4}$  и  $2,5 \cdot 10^{-3}$  % соответственно при энергии протонов не больше 1 Мэв и токе 1—3 мка.

Чувствительность определения содержания изотопа  $^{12}\text{C}$  по реакции  $(p, \gamma)$  составляет  $1,5 \cdot 10^{-2}$  % и может быть увеличена при использовании больших потоков излучений. — Прим. перев.

содержания изотопов  ${}^6\text{Li}$  и  ${}^{18}\text{O}$ , что обусловлено потерями тритонов. Химическая форма добавляемых к пробе солей лития (иодиды, нитраты, карбонаты) не оказывает заметного влияния на результаты анализа, если при этом учитывается соответствующее изотопное разбавление пробы по кислороду  ${}^{18}\text{O}$ . Наиболее оптимальна добавка лития к пробе в виде раствора иодида лития  $\text{LiI}$ , так как твердые соли лития гигроскопичны. При анализе больших объемов пробы ( $\sim 1$  мл) необходимо поддерживать концентрацию лития в растворе на таком уровне, чтобы нейтронный поток по прохождении через слой пробы не испытывал заметного поглощения. В случае же малых объемов пробы этого можно не опасаться.

Если реактор, применяемый для облучения пробы, обладает повышенным выходом быстрых нейтронов, то результаты анализа могут искажаться дополнительным образованием изотопов  ${}^{17}\text{N}$  по реакциям  ${}^{17}\text{O}(n, p){}^{17}\text{N}$  и  ${}^{18}\text{O}(n, d){}^{17}\text{N}$ . Кроме того, изотоп  ${}^{17}\text{N}$  может образовываться по реакции  ${}^{18}\text{O}(t, \alpha){}^{17}\text{N}$ , но за счет тритонов, образованных надкадмиевыми нейтронами. Все эти искажающие факторы, естественно, не зависят от содержания лития в пробе и их суммарное влияние может быть оценено облучением пробы в кадмиевом фильтре. Стандартное отклонение, рассчитанное по результатам измерений большого количества проб, оказалось равным  $\pm 1,2\%$  (при общем числе импульсов 27 000 в каждом измерении). Указанная погрешность включает в себя и флуктуации, вносимые в процессе подготовки проб к анализу.

В работах [57—61] для определения содержания  ${}^{18}\text{O}$  использована реакция  ${}^{18}\text{O}(p, n){}^{18}\text{F}$ . При этом протоны образовывались как ядра отдачи при взаимодействии быстрых нейтронов с водородсодержащими веществами. Подробное описание такой методики имеется в работе [57].

При облучении проб в реакторе приходится допускать, что плотность потока протонов отдачи одинакова для всех участков активируемого образца. Поскольку эта величина является сложной функцией энергетического спектра нейтронов, сечения взаимодействия, зависящего в свою очередь от энергии протонов, мощности реактора, замедляющего действия среды и содержания в ней водородсодержащих веществ, то для контроля потока протонов служили добавки к анализируемым пробам никеля в форме  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , позволяющие по реакции  ${}^{64}\text{Ni}(p, n){}^{64}\text{Cu}$  оценить дозу протонов, полученную анализируемым образцом. Тепловые нейтроны устраняли с помощью кадмиевого фильтра. Остаточный поток [ $\sim 10^{10}$  нейтрон/(см<sup>2</sup>·сек)] можно оценить по активации  ${}^{23}\text{Na}$ .

После двухчасового облучения потоком нейтронов плотностью  $10^{12}$  нейтрон/(см<sup>2</sup>·сек) к анализируемой пробе добавляли раствор носителя (20 мг  $\text{CuSO}_4 + 10$  мг  $\text{CaF}_2 + 2$  мг  $\text{CoCl}_2$ ) и осаждали медь в виде роданида. Для измерений активности исполь-

зовали реакцию комплексообразования меди с салицилальдоксимом. Оставшиеся в фильтрате фториды осаждали при  $pH=4,5$  в виде фтор-трифенилолова [62]. Между величинами введенных добавок и измеренными активностями  $^{18}F$  и  $^{64}Cu$  соблюдается следующее соотношение:

$$\frac{A_F}{A_{Cu}} = \frac{N_1 + N_2}{N_3} \cdot \frac{S_F}{S_{Cu}} \cdot \frac{G_F}{G_{Cu}} K,$$

где  $A_F$  и  $A_{Cu}$  — скорости счета препаратов с изотопами  $^{18}F$  и  $^{64}Cu$ , экстраполированные на конец облучения соответственно;  $G_F$  и  $G_{Cu}$  — навески препаратов;  $S_F$  и  $S_{Cu}$  — экспериментально определенные коэффициенты самопоглощения в зависимости от массы осадков;  $N_1$  — содержание изотопа  $^{18}O$  в анализируемой воде, *мг-атом*;  $N_2$  — содержание изотопа  $^{18}O$  в комплексе  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , *мг-атом*;  $N_3$  — содержание изотопа  $^{64}Ni$  в комплексе  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , *мг-атом*;  $K$  — суммарная постоянная.

Принимая, что пробы с умеренным обогащением изотопом  $^{18}O$  практически не содержат изотопа  $^{17}O$ , а дейтерий в них присутствует в природной концентрации, из значения  $N_1$  легко найти содержание изотопа  $^{18}O$  в анализируемом образце. В постоянную  $K$  входят поперечное сечение реакции, постоянные распада образовавшихся радиоактивных изотопов, эффективность счета, гравиметрические факторы и т. д. Все эти факторы могут быть учтены чисто эмпирически путем соответствующих измерений образца воды  $H_2^{18}O$  с известным содержанием  $^{18}O$ .

Авторы работы [57] для проверки методики анализа варьировали в широких пределах объем анализируемой пробы (от 0,5 до 60 *мл*) и отношение навесок воды и никелевой соли (от 10 до 70). При этом с хорошей точностью соблюдалась пропорциональность между активностями  $^{18}F$  и  $^{64}Cu$ , описываемая приведенным выше соотношением. Повышенное содержание дейтерия в анализируемой воде может привести к искажению истинной навески пробы, взятой для облучения (в расчете на кислород). Однако это влияние сравнительно невелико. Так, содержание в пробе дейтерия 10 ат. % приводит к систематической погрешности определения содержания изотопа  $^{18}O$  1 ат. %. Это влияние дейтерия можно учесть измерением показателя преломления анализируемых образцов (см. гл. 3). Кроме того, возможны различные ядерные реакции посторонних элементов, присутствующих в пробе, с дейтонами отдачи с образованием  $^{18}F$  или  $^{64}Cu$ , и в итоге активность этих изотопов будет завышена. Однако сравнение сечений и граничных значений энергии для таких реакций показывает, что их влияние на результаты определений крайне незначительно. Некоторое увеличение активности может быть обусловлено присутствием  $^{63}Cu$  в исходном образце, поскольку в результате ( $n, \gamma$ )-реакции образуется изотоп  $^{64}Cu$ .

Точность описанной методики характеризуется следующими данными. Из навески воды 1 г возможно определение содержания изотопа  $^{18}\text{O}$  с относительной погрешностью  $\pm 3\%$ . При этом можно фиксировать изменения изотопного состава порядка  $\pm 0,1$  ат. %  $^{18}\text{O}$  вблизи природной концентрации этого изотопа.

Реакция  $^{18}\text{O}(p, n)^{18}\text{F}$  использовалась в аналитических целях и в работе [61]. Отличительной чертой процедуры анализа, предлагаемой авторами этой работы, является применение для активации пробы протонов, ускоренных на циклотроне до энергии 4,05 Мэв. Регистрация наведенной активности может быть основана как на измерении аннигиляционного  $\gamma$ -излучения  $^{18}\text{F}$ , так и на детектировании нейтронов с помощью нейтронного время-пролетного спектрометра, как это предложено в работе [63]. В работе [60] с помощью реакции  $^{18}\text{O}(p, n)^{18}\text{F}$  измерялись толщины окисных слоев.

Еще один путь измерения концентрации изотопа  $^{18}\text{O}$  заключается в активации его ядер тепловыми нейтронами, приводящей к образованию радиоактивного изотопа  $^{19}\text{O}$  [64, 65] по реакции  $^{18}\text{O}(n, \gamma)^{19}\text{O}$  ( $\sigma = 21$  мбарн). Изотоп  $^{19}\text{O}$  является  $\beta^-$ ,  $\gamma$ -излучателем и с периодом полураспада 29,5 сек превращается в изотоп  $^{18}\text{F}$ .

В первой из упомянутых работ этот способ анализа опробован в интервале концентраций 0,2—10,8 ат. %  $^{18}\text{O}$ . Изотоп  $^{18}\text{O}$  регистрировался по аннигиляционному  $\gamma$ -излучению. Стандартное отклонение составило  $\pm 7,9\%$ . Минимально определяемое количество изотопа  $^{18}\text{O}$  равно 0,35 мг. Применявшийся для облучения проб реактор обеспечивал сравнительно невысокую плотность нейтронного потока [ $7 \cdot 10^{10}$  нейтрон/(см<sup>2</sup>·сек)]. При расчете результатов измерений оказалось более целесообразным экстраполировать скорость счета на момент окончания облучения, чем измерять интегральную активность за некоторый промежуток времени (40—160 сек). В последнем случае стандартное отклонение возрастало до  $\pm 14\%$ .

Во второй работе исходный образец воды  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  подвергался изотопному обмену с  $\text{CO}_2$  при использовании карбоангидразы в качестве катализатора. Затем окись  $\text{C}^{18}\text{O}_2$  осаждали аммиаком в виде карбамата аммония. Твердый осадок облучали в реакторе в течение 2—4 мин при плотности нейтронного потока  $5 \cdot 10^{13}$  нейтрон/(см<sup>2</sup>·сек) и спустя 25 сек измеряли активность сцинтилляционным счетчиком в комплексе с многоканальным анализатором. В случае высоких содержаний изотопа  $^{18}\text{O}$  (больше 50 мкг) стандартное отклонение составило  $\pm 4\%$ . Минимальное количество изотопа  $^{18}\text{O}$ , доступное определению по данной методике, равно 0,5 мкг  $^{18}\text{O}$  ( $\approx 500$  имп). О подготовке к анализу различных соединений, меченных изотопом  $^{18}\text{O}$ , сообщается в работе [66].

Столь же чувствительным является и другой метод определения содержания тяжелого изотопа кислорода, предложенный

в работе [67]. Метод основан на облучении анализируемой пробы, закрепленной на бумажной подложке,  $\alpha$ -частицами от  $^{210}\text{Po}$ - или  $^{228}\text{Th}$ -источника. Нейтроны, выделяющиеся при реакции  $^{18}\text{O}(\alpha, n)^{21}\text{Ne}$ , замедляются слоем парафина и регистрируются сцинтилляционным или  $4\pi$ -счетчиком, заполненным  $\text{BF}_3$ . Процедура подготовки пробы для этого метода несколько напоминает способ качественного автордиографического детектирования изотопа  $^{18}\text{O}$  по методике, предложенной в работе [68].

Реакция  $^{18}\text{O}(\alpha, n)^{21}\text{Ne}$  использовалась также в работе [69]. Альфа-частицы ускорялись на циклотроне до энергии 4,6 Мэв. Помимо измерений выхода нейтронов одновременно регистрировались  $\gamma$ -кванты с энергией 350 кэв. Граница обнаружения тяжелого изотопа кислорода по этой методике составила  $2 \cdot 10^{-9}$  г.

По реакции  $^{16}\text{O}(n, p)^{16}\text{N}$ , осуществляемой на быстрых нейтронах, возможно определение очень малых количеств легкого изотопа кислорода  $^{16}\text{O}$ . Такая реакция может оказаться полезной при анализе образцов с высоким обогащением изотопом  $^{18}\text{O}$ . В работе [70] для получения быстрых нейтронов использовалась реакция  $^3\text{H}(d, n)^4\text{He}$ . Дейтоны с энергией 150 кэв получали на ускорителе Кокрофта—Уолтона.

В аналитических целях может быть использована также реакция  $^{18}\text{O}(n, \alpha)^{15}\text{C}$  [71]. Кроме того, в работах [72, 73] предложено еще несколько ядерных реакций, пригодных для целей изотопного анализа кислорода. По оценкам авторов этих работ, граница обнаружения изотопа  $^{18}\text{O}$  может быть снижена до  $10^{-12}$  г.

## 11.6. Изотоп $^{235}\text{U}$

Методы радиометрии нашли значительное применение и для изотопного анализа урана, поскольку масс-спектрометрические определения содержания изотопов урана сопряжены с некоторыми трудностями. При этом следует иметь в виду, что задача определения изотопного состава урана и, в частности, задача определения содержания изотопов  $^{235}\text{U}$  и  $^{238}\text{U}$  крайне важна не только при решении проблем ядерной техники, но и возникает всякий раз при изготовлении, например, образцов с высокой степенью обогащения, необходимых для различных физических исследований.

Для определения содержания изотопа  $^{235}\text{U}$  радиометрическими методами существуют два пути: регистрация естественной радиоактивности изотопа ( $\tau_{1/2} = 7,13 \cdot 10^8$  лет) и реакция деления урана. В первом случае измеряется  $\alpha$ - или  $\beta$ -активность образца. С помощью  $\alpha$ -спектрометрии, например, авторы работы [74] определяли относительное содержание изотопов  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  и  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  в высокообогащенных пробах. Аналогичная методика использовалась также в работах [42, 75, 76]. Анализ по интенсивности  $\gamma$ -линии с энергией 184 кэв проводился авторами работы [77]. При содержании  $^{235}\text{U}$  около 5 ат. % погрешность резуль-

татов не превышала  $\pm 0,02$  ат.%. В обоих случаях непосредственно перед измерением необходимо отделять продукты распада урана. Обычно для этой цели используется экстракционная процедура.

Значительно чаще используется второй путь — деление ядер. Этот способ особенно часто применяется для определения содержания примесей природного урана и разработан в нескольких вариантах: измерение суммарной активности всех продуктов деления [78—82], прямой счет отдельных актов деления в ионизационной камере [83—86], счет нейтронов, освобождающихся в процессе деления [87—89], измерение активности отдельных продуктов деления — изотопов  $^{139}\text{Ba}$  [90],  $^{140}\text{Ba}$  [91—96],  $^{132}\text{Te}$  [97] или  $^{133}\text{Xe}$  [98, 99] — после предварительного радиохимического выделения их из исходной смеси.

Вопросы изотопного состава урана, и в том числе задача определения содержания изотопа  $^{235}\text{U}$ , решались еще в ранних работах по активационному анализу урана [84, 100—102]. Для активации пробы применялись небольшие источники нейтронов. Достигнутая точность измерений характеризуется относительной погрешностью  $\pm 2$ —4%. Наиболее подходящим является Ra—Be-источник фотонейтронов. Максимальная энергия нейтронов этого источника равна 0,69 Мэв, тогда как пороговая энергия деления ядер изотопа  $^{238}\text{U}$  равна 1 Мэв. Поэтому измеряемая активность продуктов деления целиком обусловлена изотопом  $^{235}\text{U}$ . Используя Ra—Be-источник, авторы работы [86] смогли проанализировать практически чистый изотоп  $^{238}\text{U}$  на остаточное содержание изотопа  $^{235}\text{U}$ . При этом чувствительность методики позволила надежно определять концентрацию  $2,5 \cdot 10^{-4}\%$   $^{235}\text{U}$ .

Особенно высокая точность результатов анализа была достигнута Нильсоном [103] при активации проб в шведском реакторе RI и использовании щелевого счетчика для регистрации продуктов деления, представляющего собой двойную воздушную ионизационную камеру. Уран наносили на дисковые платиновые электроды в виде  $\text{UF}_4$  по методике, предложенной Каном [104]. При навеске урана природного изотопного состава 0,10—0,15 мг поверхностная плотность нанесенной пробы составляла 0,06 мг/см<sup>2</sup>. При часовой продолжительности измерений активности регистрировалось  $10^6$  имп. Средняя квадратическая погрешность всей методики равна  $\pm 0,4\%$ , что позволяло замечать вариации в изотопном составе в интервале природных концентраций  $^{235}\text{U}$ , равные 0,005 ат.%. Определение общего содержания урана в анализируемых пробах проводилось по ацетон-тиоцианатному методу [105].

Методы изотопного анализа, основанные на измерении  $\gamma$ -активности продуктов деления с помощью сцинтилляционной техники, без применения разделительной процедуры описаны в работах [106, 107]. В первой работе анализ выполнялся на больших образцах. Для активации применялся маломощный нейтрон-

ный источник. Относительная погрешность измерений в пределах природных концентраций  $^{235}\text{U}$  равна  $\pm 1\%$ . Во второй работе объектами анализа служили образцы с высоким обогащением  $^{235}\text{U}$ . Анализ проводился на микрограммовых количествах. Пробы активировались в реакторе.

В последнее время появились также новые работы, посвященные изотопному анализу урана [108—111].

### 11.7. Изотопный анализ других элементов

Рассмотренные примеры использования ядерных процессов для изотопного анализа стабильных элементов не исчерпывают, конечно, всех возможностей активационного метода. Уже опубликованы работы, в которых описаны процедуры изотопного анализа элементов, доступных до сих пор только масс-спектрометрическому методу.

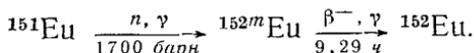
В значительной части работ по активационному изотопному анализу внимание исследователей сконцентрировано на попытках решить этим методом различные изотопно-аналитические задачи в области биохимии и геологии, где возможность анализа малых количеств пробы является более важной, чем вопрос о точности измерений. Так, при анализе образцов метеоритного происхождения в распоряжении у исследователя находится очень ограниченное количество материала и вопрос расхода пробы на анализ приобретает первостепенное значение. С другой стороны, при проведении некоторых биологических исследований количество вводимой метки, представляющей собой стабильный изотоп какого-либо элемента, также должно поддерживаться на минимально допустимом уровне, поскольку в противном случае могут играть заметную роль процессы взаимодействия этой метки с исследуемым биологическим объектом. Рассмотрим некоторые примеры использования метода активационного анализа в таких исследованиях.

При оценке возраста метеоритов по аргоновому методу задача сводится к определению содержания изотопа  $^{40}\text{Ar}$ . Этот анализ можно выполнить с помощью  $(n, \gamma)$ -реакции, в результате которой образуется изотоп  $^{41}\text{Ar}$ , являющийся  $\beta$ -излучателем с периодом полураспада 1,8 ч. Влияние аргона из атмосферы можно учесть одновременным измерением активности другого радиоактивного изотопа  $^{37}\text{Ar}$  ( $K$ -захват,  $\tau_{1/2} = 37$  суток). Граница обнаружения  $^{40}\text{Ar}$  этим методом лежит в нанограммовой области [112—115].

Содержание изотопа  $^3\text{He}$  в смеси с  $^4\text{He}$  можно определить измерением поглощения нейтронов анализируемым образцом [116]. Полное сечение взаимодействия  $^3\text{He}$  с нейтронами составляет 3000 *барн*, тогда как сечение рассеяния нейтронов ядрами тяжелого изотопа гелия равно всего 4 *барн*. Нейтроны из реактора предварительно замедляются и для получения моноэнерге-

тического пучка пропускаются через монокристалл меди. Далее нейтронный пучок путем коллимирования кадмиевой фольгой делится на два, один из которых поступает непосредственно на детектор нейтронов, а другой пропускается через трубку с анализируемым образцом. Поскольку влияние быстрых нейтронов устраняется легко, а воздух не мешает измерениям, то аппаратура работает исключительно надежно. Единственным параметром, который необходимо довольно строго контролировать, является давление анализируемого образца в поглощающей трубке. В работе [116] анализ изотопного состава гелия проводился при давлении  $150 \pm 0,05$  мм рт. ст. Продолжительность измерений составляла 45 мин, расход пробы на анализ  $\sim 30$  см<sup>3</sup> при нормальных условиях, относительная погрешность  $\pm 1\%$ .

С помощью активационного анализа в работе [117] исследовались природные вариации относительной распространенности редкого изотопа <sup>48</sup>Са. Среднее содержание <sup>48</sup>Са в природных объектах составляет 0,18 ат.%. Предварительно анализируемые образцы подвергались химической очистке от сопутствующих элементов путем ионного обмена. Полнота выделения кальция при этом контролировалась путем добавки к пробе радиоактивного изотопа <sup>45</sup>Са. В результате активации пробы нейтронами изотоп <sup>48</sup>Са превращается в <sup>49</sup>Са, который распадается далее до <sup>49</sup>Sr ( $\tau_{1/2} = 8,8$  мин). Изотоп стронция в свою очередь также неустойчив и с периодом полураспада 57,5 мин превращается в изотоп <sup>49</sup>Ti. Бета-активность образцов измерялась после спада активности <sup>49</sup>Са. В анализируемые пробы перед облучением вводили в качестве внутреннего стандарта определенное количество европия, что позволяло контролировать плотность нейтронного потока при облучении по реакции



По результатам измерений обогащение извести, применяемой для производства зубной пасты, равно 0,5% <sup>48</sup>Са. Погрешность определения была не больше  $\pm 1/3$  указанного значения. Суммарное содержание кальция в анализируемой пробе определяли путем комплексометрического титрования со спектрофотометрическим контролем конечной точки титрования [118].

С целью избежать последней процедуры в работе [119] предложено содержание <sup>48</sup>Са определять путем двойного радиометрического измерения. Такая необходимость возникает, в частности, при изучении обмена веществ в живых организмах, для которого и была разработана данная методика. Методика основана на применении в качестве метки изотопа <sup>48</sup>Са. Аналитическая задача в данном случае сводилась к определению концентрации <sup>48</sup>Са и суммарного содержания изотопов <sup>43</sup>Са и <sup>44</sup>Са как меры общего количества кальция в исследуемом образце. Пробу активировали в пучке протонов, получаемом от ускорителя

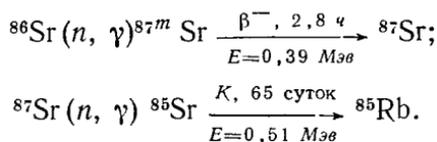
Ван-де-Граафа. При этом в результате ( $p, n$ )-реакций из указанных изотопов кальция образуются изобарные радиоактивные изотопы  $^{43}, ^{44}\text{Sc}$  и  $^{48}\text{Sc}$ , которые распадаются с периодами полураспада 4 и 44 ч соответственно. Регистрация  $\gamma$ -спектров этих изотопов позволяет определить содержание  $^{48}\text{Ca}$  в исходном образце при относительном стандартном отклонении получаемых результатов  $\pm 2,7\%$ . Недостатком такой методики является слишком большой период полураспада  $^{48}\text{Sc}$ .

Продолжительность анализа можно уменьшить до 1 ч, как это было показано в следующей работе тех же авторов [120], если регистрировать в процессе активации мгновенное излучение нейтронов с помощью нейтронного время-пролетного спектрометра. При этом относительное стандартное отклонение при определении концентрации  $^{43}\text{Ca}$  равно  $\pm 4,3\%$  в интервале концентраций 0,145—2 ат. %  $^{43}\text{Ca}$ , а  $^{48}\text{Ca}$  —  $\pm 5,8\%$  для интервала содержаний этого изотопа 0,18—1,2 ат. %.

Имеются и более ранние работы по изотопному анализу кальция активационным методом [121—123].

Метод активационного анализа применялся также для изучения вариаций в относительном содержании изотопов  $^{68}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$  при геохимических исследованиях некоторых минералов, содержащих цинк в крайне незначительных количествах [124]. Сколь-нибудь заметных флуктуаций изотопного состава цинка в таких минералах не обнаружено. Изотопный состав определяли по фотопикам продуктов активации — изотопов  $^{64}\text{Zn}$  и  $^{69}\text{Zn}$ . Столь же безуспешной оказалась попытка обнаружить фракционирование изотопов брома в каменных метеоритах [125]. Разброс полученных результатов находился в пределах погрешности измерений  $\pm 2\%$ .

Методы  $\gamma$ -спектрометрии позволяют с высокой чувствительностью определять изотопный состав примесей стронция. Методика основана на протекании реакций:



При обогащении образцов до 84 ат. %  $^{86}\text{Sr}$  граница обнаружения равна  $3 \cdot 10^{-10}$  г-атом [126]. Однако при анализе таких малых количеств весьма существенным может быть влияние посторонних примесей, образующих в процессе активации радиоактивные изотопы. Кроме того, сечение захвата нейтронов на  $^{86}\text{Sr}$  меньше (0,4 барн), чем для изотопа  $^{84}\text{Sr}$  (1,2 барн). Поэтому концентрации стронция более целесообразно измерять по изотопу  $^{84}\text{Sr}$ , тем более что его содержание в природном стронции много меньше, чем изотопа  $^{86}\text{Sr}$ . Так, в работе [127] граница обнаружения равна  $\sim 1$  нг или  $10^{-11}$  г-атом  $^{84}\text{Sr}$ . Измерения содержания

$^{84}\text{Sr}$  в биологических пробах в интервале концентраций 10—100  $\mu\text{g}$  характеризовались погрешностью  $\pm 2\%$ .

Исследованию изотопного состава тория ( $^{232}\text{Th}/^{230}\text{Th}$ ) в метеоритах посвящена работа Рона [128]. Изотопный состав тория определялся после его предварительного отделения от урана на ионообменных смолах. Активность изотопа  $^{230}\text{Th}$  измерялась регистрацией  $\alpha$ -частиц (см. также [76]). Для определения содержания изотопа  $^{232}\text{Th}$  пробу облучали в реакторе и затем измеряли  $\beta$ -активность изотопа  $^{233}\text{Th}$ . При определении содержания примесей тория довольно часто измеряют активность долгоживущего изотопа  $^{233}\text{Pa}$ , который является продуктом распада  $^{232}\text{Th}$ . Предварительно протактиний отделяют от сопутствующих радиохимических примесей [129].

Из других работ, посвященных вопросам изотопного анализа методами радиометрии, следует указать на примеры определения изотопного состава бария, ртути и свинца [130], а также гафния, осмия, вольфрама, рутения и брома [131]\*.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hevesy G. V., Levi H. Kgl. Danske Videnskab. Selskab. Mat.—fys. Medd., 1938, B. 15, H. 11, S. 185.
2. Schulze W. Neutronenaktivierung als analytisches Hilfsmittel. F. Enke, Stuttgart.
3. Atkins D. N. F., Smales A. A. Advances Inorg. Chem. Radiochem., 1959, v. 1, p. 315.
4. Meinke W. W., Anderson R. E. Analyt. Chem., 1953, v. 25, p. 778; Meinke W. W. Analyt. Chem., 1960, v. 32, p. 104R.
5. Neise S. u. a. Isotopentechnik, 1960/61, B. 1, S. 186.
6. Adams F., Hoste J. At. En. Rev., 1966, v. 4, p. 113.
7. Leddicotte G. W. e. a. Proc. Sec. Intern. UN Conf. Peaceful Uses At. En., 1958, v. 28, p. 478.
8. Girardi F. Talanta, 1965, v. 12, p. 1017.
9. Gwinn V. P. Proc. Third UN Intern. Conf. Peaceful Uses At. En. Geneva, 1965, v. 15, p. 433.
10. Chleck D. J., Ziegler C. A. Radioisotopes Phys. Sci. Ind., Proc. Conf. Copenhagen 1960, Publ. 1962, v. 2, p. 351.
11. Gilde H. Glasinstrumententechnik, 1966, B. 10, S. 251.
12. Zeman A., Racovič M. Sb. Ref. Semin. Aktivacnej Anal., Modra — Piesky, Szech., 1963, v. 14, p. 65.
13. Odeblad E. Clinica Chimica Acta, 1956, v. 1, p. 67.
14. Price W. J. Nuclear Radiation Detection. McGraw Hill Book Comp. Inc., New York — Toronto — London, 1958.
15. Smales A. A. Atomics, 1953, v. 4, p. 55.
16. Plumb R. C., Lewis J. E. Nucleonics, 1955, v. 13, p. 42.
17. Racovič M., Martincova Z. Atompraxis, 1966, v. 12, p. 306.
18. Tsirlin Ju. A., Geleman A. Ja., Mokhir E. P. Z. anal. Chem., 1966, B. 21, S. 1012; John P., McCarthy W., Winefordner J. Analyt. Chem., 1967, v. 39, p. 1495; Isenhour T. L. Analyt. Chem., 1967, v. 39, p. 1388.

\* Различие ядернофизических свойств изотопов использовалось также для изотопного анализа кремния и магния. Результаты активации проб волькоэнергетическими  $\gamma$ -квантами показали, что при этом возможно определение содержания изотопа  $^{30}\text{Si}$  с погрешностью около  $\pm 1\%$ , а изотопа  $^{26}\text{Mg}$  с погрешностью  $\pm 0,2\text{—}0,5\%$ . — Прим. перев.

19. Лобанов Е. М., Новиков А. П. Радиационные эффекты в конденсированных средах. М., Изд-во АН СССР, 1964, с. 145.
20. Fite L. E., Steele E. L., Wainerdi R. E. TEES-2671-2; NSA, 1963, v. 17, N 12193.
21. Nostrand J. W., Kramer H. H. Ann. Instr. Soc. Amer. Conf. Proc., v. 19 (III); CA, 1966, v. 65, N 17670 g.
22. Squires G. L. Proc. Phys. Soc., 1954, v. 67A, p. 520.
23. Masayoshi O., Yoshiyuki K. Bull. Chem. Soc. Jap., 1966, v. 39, p. 1594; The Analyst, 1967, Abstr. No. 5985.
24. Chadwick J., Goldhaber M. Nature, 1934, v. 134, p. 237.
25. Haigh C. P. Nature, 1958, v. 172, p. 359.
26. Haigh C. P. Radioisotope Conf. Oxford, 1954, v. II, p. 101, Butterworths London, 1954.
27. Bishop G. P., Beghian L. E., Halban H. Phys. Rev., 1951, v. 83, p. 1052.
28. Bishop G. R., Collie C. H., Halban H. e. a. Phys. Rev., 1959, v. 80, p. 211.
29. Haigh C. P., Schnieden A. J. Physiology, 1956, v. 131, p. 378.
30. Gokhale V. A., Navalkar M. P., Svinivasan M., Subbaramu K. R. US At. En. Comm. Rep. NP 9166, 1960.
31. Баранов В. И., Кристианов В. К., Карасев Б. В. «Докл. АН СССР», 1959, т. 129, с. 1035.
32. Odeblad E., Holma B., Gustavsson E. Nordick Med., 1954, v. 52, p. 1935.
33. Lazzarini E., Terrani M. Annali di Chimica, 1965, v. 55, p. 1014.
34. Fabri E., Lazzarini E., Sanguist V. Int. J. Appl. Rad. Isotopes, 1964, v. 15, p. 437.
35. Albert M. M., Chaudron G., Sue P. Bull. Soc. Chim. France, 1953, v. C97.
36. Curie J. J. phys. radium, 1952, v. 13, p. 497.
37. Amiel S., Peisach M. Analyt. Chem., 1962, v. 34, p. 1305.
38. Плаксин И. Н., Джемардьян Ю. А., Малышева Н. Г., Старчик Л. П. «Радиохимия», 1967, т. 9, с. 501.
39. Herr W. Z. Naturf., 1953, B. 8a, S. 305.
40. Kaplan L., Wilzbach K. E. Analyt. Chem., 1954, v. 26, p. 1797.
41. Piciotto E., Styvendael M. Compt. rend. Acad. sci. Paris, 1951, v. 232, p. 855.
42. Wänke H., Monse E. W. Z. Naturf., 1955, B. 10a, S. 667.
43. Билибин Л. П., Лбов А. А., Наумова И. И. «Атомная энергия», 1961, т. 10, с. 528.
44. Coleman R. F. Analyst, 1959, v. 84, p. 233; 1960, v. 85, p. 285.
45. Winchester J. W., Bate L. C., Leddicotte G. W. US Report No. CF-59-7-127, 1959.
46. Born H. J., Aumann D. C. Naturwiss., 1964, B. 51, S. 159.
47. Amiel S., Welwart Y. Analyt. Chem., 1963, v. 35, p. 566.
48. Amiel S., Peisach M. Analyt. Chem., 1963, v. 35, p. 323.
49. Judson C. M. US At. En. Comm. Report A2367, 1946; CA, v. 55, N 18378d; NSA, v. 11, N 11579.
50. Hudgens J. E., Nelson L. C., Meyer R. C., Zyskowski C. US At. En. Comm. Report NBL-102, 1954; CA, v. 55, N 18378b.
51. Matteson D. S., Waldbillig J. O., Peterson S. W. J. Amer. Chem. Soc., 1964, v. 86, p. 3781.
52. Braman R. S. Talanta, 1967, v. 10, p. 991.
53. Hamlen R. P., Koski W. S. Analyt. Chem., 1956, v. 28, p. 1631.
54. Shapiro J., Weiss H. G., Skolnik S., Smith G. B. J. Amer. Chem. Soc., 1952, v. 74, p. 901.
55. Uhlenius R., Kivalo P. Acta Politechn. Scand., Physics Ser., 1967, N 7, p. 1.
56. Mohnke M. Kernenergie, 1962, B. 5, S. 436.
57. Hunt L. H., Miller W. W. Analyt. Chem., 1965, v. 37, p. 1269; Delibaltas P., Dengel O., Heinrich D. e. a. Physik d. kond. Mat., 1966, v. 5, p. 166.
58. Dostrovsky I., Samuel D. H. Israel At. En. Comm. Lab. Rehovoth, Isr.
59. Aumann D. C. Diss. TH München, 1963.

60. Thompon B. A. *Analyt. Chem.*, 1961, v. 33, p. 583.
61. Fleckenstein A., Gerlach E., Jahnke J., Marnier P. *Naturwiss.*, 1959, B. 46, S. 365.
62. Ballcoz H., Schiffner H. *Z. anal. Chem.*, 1956, B. 152, S. 3.
63. Peisach M., Pretorius R., Strebel P. J. *Analyt. Chem.*, 1968, v. 40, p. 850.
64. Solberg D. E., Wethington J. A., Parkinson Th. F. *Nature*, 1963, v. 197, p. 611.
65. Fritz G. J., Han I., Ellis W. H. *Int. J. Appl. Rad. Isotopes*, 1965, v. 6, p. 431.
66. Boyer P. D., Graves D. J., Snelter C. H., Dempsey M. E. *Analyt. Chem.*, 1961, v. 33, p. 1906; Lee J. S. *Analyt. Chem.*, 1962, v. 34, p. 835; Rittenberg D., Ponticorvo L. *Int. J. Appl. Radiat. Isotopes*, 1956, v. 1, p. 208.
67. Amiels S., Nir A. *Israel J. Chem.*, 1963, v. 1, p. 252; *Radiochem. Meth. Anal. Proc. Symp. Salzburg*, 1964, v. 1, pp. 278, 293; *Israel Patent Appl.*, 1961, N 15.594.
68. Fogelstrom I., Holm-Nansen O., Tolbert B., Calvin M. *Int. J. Appl. Rad. Isotopes*, 1957, v. 2, p. 280.
69. Лемберг И. X., Гиршин А. Б., Гусинский Г. М. «Заводская лаборатория», 1966, т. 32, с. 1499.
70. Stelle E. L., Meinke W. W. *Analyt. Chem.*, 1962, v. 34, p. 185.
71. Gwinn V. P., Kleinstein B. J., Mull G. C. *Trans. Amer. Nucl. Soc.*, 1966, v. 9, p. 83.
72. Amsel G., Samuel D. *Analyt. Chem.*, 1967, v. 39, p. 1689.
73. Amsel G., Smulkowski O. *Compt. rend.*, 1960, v. 251, p. 950.
74. Cvjeticanin D., Bulović V., Zmbov K. *Bulletin of the Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, Beograd; Anal. Abstr.*, 1967, v. 14, Abstr. No. 78.
75. Merz E. *Angew. Chem.*, 1967, B. 79, S. 248.
76. Labou C., Mabuchi H. *Bull. soc. chim. France, Paris*, 1967, p. 1884.
77. Twitty B. L., Humphrey H. W., Fritz K. M. *Rep. At. En. Comm. US, NLCO-970*, 1965, pp. 7.1—7.5; *Anal. Abstr.*, 1967, v. 14, Abstr. No. 79.
78. Hudgens J. E., Meyer R. C. *NBL-126*, Apr. 1956.
79. Bussel H., Nelson L. C. *NBL-147*, Nov. 1958, p. 57.
80. May S., Lefeuque P. *Conf. Paris 1957, 1958, v. 2, p. 190* [UNESCO/ND/RIC 49]; *Comm. En. At. Rapp. No CEA-1217* (1959).
81. Nelson L. C. *NBL-117*, 1955, p. 27.
82. Beyer W. W., Lewis J. N., Stukenbrocker G. L. *TID-7568*, Apr. 1958, p. 158.
83. Faccini U., Orsoni L. *Nuovo cimento*, 1949, v. 6, p. 241.
84. Cameron A. E. *TID-5213*, 1955, p. 131.
85. Voss F. S. *TID-7531*, 1957, Pt. 1, p. 130.
86. Macklin R. L., Lykins J. H. *J. Chem. Phys.* 1951, v. 19, p. 844.
87. Forbes S. G., Hogg C. H., Turk E. H. *TID-7531*, 1957, Pt. 1, p. 140.
88. Echo W. M., Turk H. E. *TID-7531*, 1957, Pt. 1, p. 153.
89. Amiel S. *Israel J. Chem.*, 1963, v. 1, p. 306; *Israel AEC Report IA-621*, 1961.
90. Mackintosh W. D., Jervis R. E. *AECL-481* (1957); *AECL-483* (1957); *CRDC-711*.
91. Smales A. A. *Analyst*, 1952, v. 77, p. 778.
92. Seyfang A. P., Smales A. A. *AERE-C/R-980*, 1952; *Analyst*, 1953, v. 78, p. 394.
93. Seyfang A. P. *Analyst*, 1955, v. 80, p. 74.
94. Hernegger F., Wänke W. *Z. Naturf.*, 1957, B. 12a, S. 759.
95. Reed G. W., Turkevich A. *Nature*, 1955, v. 176, p. 794.
96. Leddicotte G. W., Brooksbank A. W. *TID-7531*, 1957, Pt. 1, p. 71.
97. Fischer C., Beydon J. *Bull. soc. chim. France*, 1953, v. C102.
98. Haskin L. A., Fearing H. W., Rowland F. S. *136th Meeting of the Amer. Chem. Soc. Atlantic City*, 1959, Abstr. No. 15.
99. Ebert K. H., König H., Wänke H. *Z. Naturf.*, 1957, B. 12a, S. 763.
100. Bretscher E., Martin E. B. *BDDA-115* (BR-425), 1943.
101. Kinsey B. B., Cohen S. J. *BDDA-44* (BR-472), 1943.
102. Kienberger C. A., Greene R. G. *K-299*, 1949.

103. Nilsson G. Proc. Sec. UN Intern. Conf. Peaceful Uses At. En., 1958, v. 28, p. 556.
104. Kohn M. MDDC-1605, 1943.
105. Crouthamel C. E., Johnson C. E. *Analyt. Chem.*, 1952, v. 24, p. 1780.
106. Kelley W. D., Twitty B. L. *Nucl. Sci. Engng*, 1962, v. 13, p. 374.
107. Ishimori T., Fujino T. *J. At. En. Soc. Jap.*, 1962, v. 4, p. 16; *CA* v. 61, No. 1457c; *Anal. Abstr.*, 1963, v. 10, No. 5146.
108. Tomitaro J., Takeo F. *J. At. En. Japan*, 1962, v. 4, p. 16.
109. Brookes J. K. IAEA Vienna Proc. Series, 1965, p. 765.
110. Merz E. *Nukleonik*, Berlin, 1967, B. 9, S. 381.
111. Комаров А. Н., Суколюков Ю. А., Сквородкин Н. В. «*Геохимия*», 1967, с. 763.
112. Curran S. C. *Atomics*, 1952, v. 3, p. 5.
113. Moljk A., Drever R. W. P., Curran S. C. *Nucleonics*, 1955, v. 13, p. 44.
114. Müller O., Zähringer J. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1966, v. 30, p. 1075.
115. Wagener K., Liessow D., Zimen K. E. *Z. Naturf.*, 1966, B. 21a, S. 1989.
116. Pair C., Laar B., Loopstra B. O. *Physica*, Utrecht, 1966, v. 32, p. 576.
117. Corless J. T. *Analyt. Chem.*, 1966, v. 38, p. 810.
118. Carpenter J. H. *Limnol. Oceanog.*, 1957, v. 2, p. 271.
119. Pretorius R., Peisach M. *Analyt. Chem.*, 1966, v. 38, p. 956.
120. McMurray W. R., Peisach M., Pretorius R. e. a. *Analyt. Chem.*, 1968, v. 40, p. 266.
121. Junod E., Laverlochere J. Proc. Third Intern. Coll. on Biology, Saclay, 1963.
122. Strelow F. W. E., Staerk H. *Analyt. Chem.*, 1963, v. 35, p. 1154.
123. Amiel S., Juliano J. O. *Israel At. En. Comm.*, Rept. IA-933, 1964.
124. Filby R. H. *Analyt. Chem.*, 1964, v. 36, p. 1597.
125. Wytfenback A., Gunten H. R., Scherle W. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1965, v. 29, p. 467.
126. Ernst D., Glubrecht H. *Naturwiss.*, 1963, B. 50, S. 475.
127. Smith H. *Analyt. Chem.*, 1957, v. 35, p. 749.
128. Rona E. *Trans. Amer. Geophys. Union*, 1957, v. 38, p. 754.
129. Bate G. L., Huizenga J. R. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1958, v. 14, p. 118; 1959, v. 16, p. 88.
130. Reed G. W. Proc. of Symp. on Radioactivation Analysis. IAEA, Vienna, 1959, Butterworths, London, 1960.
131. Merz E., Herr W. Sec. UN Intern. Conf. Peaceful Uses At. En., Geneva, 1958, v. 28, p. 491.

## ГЛАВА 12.

### ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ.

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТЕЙ МЕТОДА ПРИМЕНИТЕЛЬНО  
К ИЗОТОПНОМУ АНАЛИЗУ ЭЛЕМЕНТОВ

#### 12.1. Общие замечания

Потребность в аналитических средствах контроля изотопного состава привела к развитию за последние 20—30 лет разнообразных методов изотопного анализа. Одним из них является анализ по эмиссионным атомным и молекулярным спектрам веществ, наблюдаемым в видимой и ближней ультрафиолетовой областях. В развитии метода отчетливо прослеживаются три основных этапа.

Уже первые исследования электронно-колебательных спектров двухатомных молекул, выполненные в тридцатых годах, позволили обнаружить у кислорода, углерода, азота и кремния мало распространенные изотопы  $^{18}\text{O}$  [1, 2],  $^{17}\text{O}$  [3],  $^{13}\text{C}$  [4],  $^{15}\text{N}$  [5] и  $^{30}\text{Si}$  [6]. В это же время исследования атомных спектров привели к обнаружению у таллия изотопов  $^{203}\text{Tl}$  и  $^{205}\text{Tl}$  [7], позволили открыть изотоп свинца  $^{204}\text{Pb}$  [8], дейтерий [9], четыре изотопа платины  $^{194}\text{Pt}$ ,  $^{195}\text{Pt}$ ,  $^{196}\text{Pt}$  и  $^{198}\text{Pt}$  [10], оценить геологический возраст Земли [11] и выполнить ряд других важных работ. С началом работ по разделению изотопов спектральный метод нашел применение для анализа обогащенных дейтерием фракций [9], для изотопного анализа смесей изотопов неона  $^{20}\text{Ne} + ^{22}\text{Ne}$  [12], аргона  $^{36}\text{Ar} + ^{40}\text{Ar}$  [13], а также для контроля процессов электромагнитного разделения изотопов рубидия [14] и таллия [15]. Таким образом, круг вопросов и задач, решаемых оптической спектроскопией в исследованиях изотопного состава веществ, еще в предвоенные годы был довольно широк и разнообразен.

Второй этап в развитии метода изотопного спектрального анализа связан с промышленным производством материалов для атомной техники. Сюда относится разработка методик количественного определения изотопного состава металлического урана и его соединений, тяжелой воды и газообразных смесей водорода с дейтерием, разделенных и обогащенных изотопов лития, металлического плутония. Подробная библиография работ по этому вопросу имеется в монографии А. Н. Зайделя и др. [16]. Эти работы доказали эффективность применения спектрального метода изотопного анализа для практических целей. Оказалось возможным определять изотопный состав

перечисленных объектов с погрешностью  $\pm 1-2\%$  в интервале 10—90 ат. % одного из изотопов и  $\pm 5\%$  при концентрации примесного изотопа меньше 10 ат. %. Одним из важных выявленных преимуществ спектрального метода оказалась независимость результатов анализа в большинстве случаев от посторонних компонентов в пробе. Поэтому в отличие от многих других методов, применяемых для определения изотопного состава обогащенных продуктов, спектральный анализ не требует предварительной очистки образца. Это обстоятельство значительно увеличивает надежность градуировки измерений с помощью образцов известного изотопного состава и правильность получаемых результатов. Немаловажным итогом работ этого периода является также создание достаточно простых схем анализа и применяемой для этой цели аппаратуры.

Ассортимент выпускаемых в настоящее время изотопных соединений довольно разнообразен и затрагивает в той или иной степени подавляющую часть элементов периодической системы, а для некоторых, наиболее важных в практическом отношении изотопов химическая номенклатура препаратов исчисляется десятками и сотнями наименований. Естественно поэтому, что объектом исследований в области изотопного спектрального анализа, относящихся к последнему периоду времени, является разработка методов анализа новых изотопных комбинаций, включающих как легкие и тяжелые элементы, так и элементы средней части периодической системы. Поэтому представляет интерес оценить потенциальные возможности спектрального анализа как общего метода контроля изотопного состава.

При рассмотрении возможностей анализа той или иной изотопной комбинации необходимо задаться определенной схемой. Для анализа по атомным спектрам такой наиболее типичной схемой можно считать возбуждение спектров в разрядной трубке с охлаждаемым полым катодом при регистрации структуры аналитической линии интерферометром Фабри — Перо фотоэлектрическим или фотографическим методом. Основным критерием при этом является отношение величины изотопического смещения в линии к ширине отдельных изотопических компонент, которая определяется совокупным действием применяемого источника возбуждения спектров и аппаратурной функции спектрального прибора. Следует отметить, что в целом изотопический эффект в атомных спектрах крайне мал и часто находится вблизи границы экспериментальных возможностей спектроскопии высокой разрешающей силы. Поскольку в такой ситуации успех или неудача в разработке методики изотопного анализа в сильной степени зависит от правильного выбора аналитической линии, а также условий регистрации ее структуры, рассмотрим возможности разрешения малых изотопических смещений в рамках вышеуказанной схемы анализа.

## 12.2. Температура газа в источниках света для изотопного спектрального анализа

Наибольшее распространение в изотопном спектральном анализе по атомным спектрам получили способы возбуждения спектров в разрядных трубках с полым катодом в ВЧ-разряде. Ширина линий в этих источниках обусловлена главным образом эффектом Доплера и зависит, следовательно, от температуры газа в разряде. Все остальные источники уширения линий играют пренебрежимо малую роль.

Согласно представлениям, развитым в работе [17], при разряде в полым катоде мощность электрического тока передается нейтральным атомам газа в результате упругих соударений атомов с электронами в зоне свечения и в области темного катодного пространства, упругих соударений атомов с ионами в зоне свечения и перезарядки атомов и ионов в области темного катодного пространства. Отвод же тепловой энергии газа осуществляется путем потерь на излучение, конвекцию и теплопроводность.

Решение уравнения теплопроводности для однородного изотропного и бесконечно длинного цилиндра, полученное авторами работы [17], имеет вид

$$T = T_{\text{ст}} + \frac{q}{4\lambda} \left[ (R_2 - r)^2 + 2R_1^2 \ln \frac{r}{R_2} \right] + \\ + 2 \left( \frac{q \sqrt{\mu}}{2A p \beta} \right) \left( \frac{R_2^2 - R_1^2}{2R_2} \right)^2 \times \\ \times \left[ 1 + \sqrt{1 + T_{\text{ст}} \left( \frac{2A p \beta}{q \sqrt{\mu}} \right)^2 \left( \frac{2R_2}{R_2^2 - R_1^2} \right)^2} \right], \quad (12.1)$$

где  $T$  — температура газа;  $T_{\text{ст}}$  — температура стенок катода;  $q$  — мощность, выделяемая в единице объема;  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности инертного газа, заполняющего разрядную трубку;  $r$  — текущая координата в цилиндрической системе координат;  $R_2$  — внутренний радиус полого катода;  $R_1$  — радиус темного катодного пространства;  $A = 0,65 \sqrt{R}$ ;  $R$  — газовая постоянная;  $\mu$  — молекулярная масса рабочего газа;  $p$  — давление газа;  $\beta$  — коэффициент аккомодации (0,9 для Ag, 0,5 для Ne).

Насколько хорошо развитая теория формирования газовой температуры разряда соответствует истинному положению вещей, можно видеть из рис. 12.1, на котором расчетные кривые зависимости газовой температуры от силы тока и давления рабочего газа сопоставлены с полученными экспериментально. Можно видеть, что формула (12.1) качественно правильно отражает температурный режим разряда в полым катоде, однако результаты расчета получаются завышенными по сравнению с

экспериментальными. Основной источник расхождений связан с неучитываемой утечкой тепла через торцы полого катода.

Как следует из формулы (12.1), температура газа в полом катоде лишь частично определяется температурой охлаждающей среды  $T_{ст}$ . Большую роль в установлении равновесной температуры играют геометрия катода, состояние его поверх-

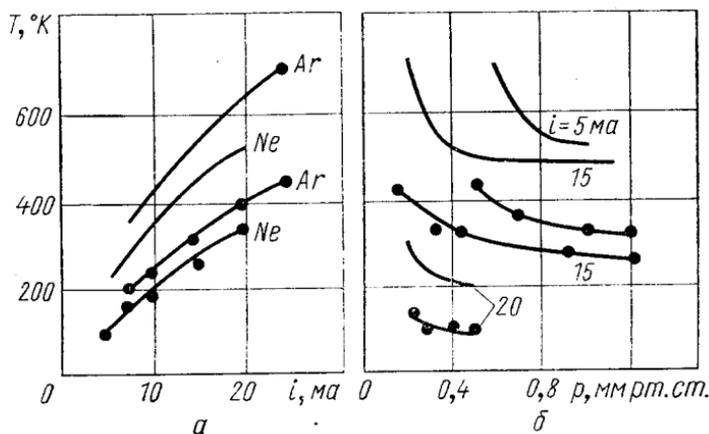


Рис. 12.1. Зависимость температуры газа от условий разряда [17]:

$a$  — от силы разрядного тока  $i$ ;  $b$  — от давления инертного газа при разной силе тока разряда (цифры у кривых): — — — расчетная; —●— экспериментальная.

ности и рабочие условия разряда. При попытках уменьшить температуру газа необходимо учитывать влияние всех факторов.

К технически доступным охлаждающим средам можно отнести жидкие газы:

Газ	Температура кипения, °K	Газ	Температура кипения, °K
Кислород . . . . .	91,03	Водород . . . . .	20,12
Воздух . . . . .	78,8	Гелий . . . . .	4,06
Азот . . . . .	77,24		

Применение жидких гелия и водорода осложняется их высокой стоимостью. Кроме того, эксперименты с гелием несколько затруднительны, а применение водорода нельзя рекомендовать ввиду возможности образования взрывоопасных смесей. Вследствие этого наибольшее распространение получило охлаждение стенок катода жидким азотом. Правда, возможны еще различные варианты охлаждения стенок трубки твердыми хладагентами (например, твердым азотом), но их практическое применение пока весьма проблематично.

Одним из главных параметров разряда, определяющих температуру газа, является сила разрядного тока через трубку. С увеличением силы тока температура газа в разряде быстро возрастает. Поэтому для получения узких линий следует ограничиваться минимальными силами тока. Необходимый компромисс между яркостью аналитической линии и ее шириной при этом обусловлен как спектральными характеристиками данной линии (потенциал возбуждения, вероятность перехода, энергия верхнего уровня и его статистический вес), так и условиями катодного распыления анализируемого вещества.

Другими важными параметрами являются род и давление инертного газа. Как следует из рис. 12.1, с увеличением давления рабочего газа его температура в разряде уменьшается. Если учесть, что в узких катодах оптимальное давление рабочего газа (т. е. давление, при котором исследуемый спектр имеет максимальную яркость) больше, чем в широких, то первые можно рекомендовать для снижения температуры. Из того же рис. 12.1 видно, что температура разряда в неоне при прочих равных условиях меньше, чем в аргоне. Это положение подтверждается и данными работ [18, 19], где было замечено, что температура разряда в неоне порядка  $130^{\circ}\text{K}$ , а для той же трубки, заполненной аргоном, около  $190^{\circ}\text{K}$ . Наблюдаемое различие можно объяснить тем, что коэффициент теплопроводности неона примерно в 2,4 раза больше, чем аргона, благодаря чему тепло лучше отводится от области темного катодного пространства к стенкам катода.

В связи с этим заметим, что наибольшим коэффициентом теплопроводности из всех инертных газов обладает гелий. Применение гелия предпочтительно также из-за простоты его спектра, легкости очистки от примесей (например, с помощью охлаждаемой ловушки с активированным углем) и возможности возбуждения ионных линий, обладающих, как правило, большим изотопическим смещением. Хотя гелий малоэффективен при распылении материала катода, однако этот его недостаток может быть устранен смешением гелия с одним из тяжелых инертных газов, что дополнительно дает возможность подобрать оптимальное соотношение между интенсивностью катодного распыления и теплопроводностью газовой смеси. Так, для смеси гелий—аргон (1:1) коэффициент теплопроводности в 3 раза выше, чем для чистого аргона.

Заканчивая обсуждение температурных характеристик разряда в полой катодной трубке, можно сделать вывод, что температура разряда меняется довольно в широких пределах. Немногочисленные экспериментальные данные [18, 19] показывают, что при правильно подобранных условиях можно получать температуру газа в разрядной трубке порядка  $130\text{—}190^{\circ}\text{K}$ .

Снижение доплеровской ширины линий путем охлаждения стенок разрядной трубки возможно и в случае ВЧ-разряда.

В этой связи можно сослаться на работу [20], в которой разрядная трубка охлаждалась жидким азотом при исследовании тонкой структуры линий водорода серии Бальмера. Разрядная трубка диаметром 60 мм и длиной 200 мм размещалась внутри катушки индуктивности колебательного контура ВЧ-генератора. Спектры возбуждали при давлении газа в трубке 0,025 торр. Температура газа в разряде, оцененная авторами по доплеровской ширине линий  $H_{\beta}$  и  $H_{\epsilon}$ , равнялась 210° К при потребляемой генератором мощности 70 вт и 250° К при мощности 150 вт. Необходимо, однако, отметить, что фактически температура газа, по-видимому, была меньше, поскольку аппаратурное уширение линий учтено не совсем корректно. Кроме того, условия возбуждения спектров в данной работе нельзя считать оптимальными для достижения низкой газовой температуры разряда. Прежде всего в этой работе были слишком большие размеры трубки, низкое рабочее давление и проток газа через трубку.

Более удачный способ охлаждения разрядных трубок описан в работе [21]. Охлаждение осуществлялось в специальном криостате, предназначенном для работы с жидкими азотом и гелием. Для подвода ВЧ-энергии (2400 Мгц) служила коаксиальная линия, оканчивающаяся диполем. Разряд возникал в стеклянной трубке диаметром 5—8 мм, помещенной между торцами стержней второго диполя. Разрядная трубка была снабжена балластным резервуаром и трубопроводом для подвода к ней исследуемого газа. Для вывода излучения разряда наружу к выходному окну была припаяна вторая стеклянная трубка с размещенными внутри нее двумя конденсорными линзами, так что относительное отверстие разрядной трубки было равно 1 : 6,5. Внутри второй трубки поддерживался вакуум.

При исследовании спектра гелия давление в разрядной трубке меняли в интервале 0,04—1,5 мм рт. ст. При этом мощность, выделяемая генератором на разрядной трубке, составляла всего 0,1 вт при общей выходной мощности ~30 вт, а температура газа, определенная по доплеровской ширине линий, равнялась 85—105° К при охлаждении стенок жидким азотом и 10—15° К (!) при охлаждении жидким гелием. Между тем яркость разряда была такова, что без труда позволяла проводить интерферометрические измерения контуров таких сравнительно слабых линий гелия, как  $He\ 7281\ \text{Å}$  ( $2^1P-3^1S$ ,  $f_{abc}=0,046$ ),  $He\ 5048\ \text{Å}$  ( $2^1P-4^1S$ ,  $f_{abc}=0,0082$ ) и др. Расход жидкого гелия на охлаждение разрядной трубки в стабильном режиме равен 0,13 л/ч. Температуры газа в охлаждаемом ВЧ-разряде, достигнутые в работе [21], являются рекордно низкими из всех известных работ по газовому разряду.

Данные работ [20, 21] позволяют выявить принципиальное различие между тлеющим разрядом постоянного тока в полном катод и ВЧ-разрядом. Действительно, как следует из энерге-

тического баланса разряда в полом катоде [17], почти вся подводимая к трубке электрическая энергия расходуется на процесс перезарядки атомов и ионов в области темного катодного пространства, что обусловлено большим катодным падением напряжения, которое хотя и зависит от конкретной комбинации катод — рабочий газ, но в среднем составляет 100—200 в. Между тем на собственно возбуждение спектра расходуется меньше 1% подводимой электрической мощности. В результате температура газа в полом катоде даже при минимальных токах через трубку отличается от стенок трубки примерно на 100°. В ВЧ-разряде отсутствует катодное падение, и поэтому возбуждение спектров равной яркости возможно при расходовании гораздо меньших электрических мощностей, что позволяет получать газовую температуру, более близкую к температуре стенок трубки.

Потенциалы зажигания и горения ВЧ-разряда существенно ниже, чем тлеющего разряда постоянного тока. По этой причине распыление материала электродов в ВЧ-разряде значительно меньше, и разряд применяется в основном для возбуждения спектров газов или легколетучих веществ. Однако, как показывают экспериментальные данные [22], благодаря более высокой подвижности электронов в ВЧ-поле по сравнению с ионами часть электронов уводится из разрядного промежутка на электроды и в разряде возникает пространственный заряд положительных ионов. Постоянная составляющая потенциала этого заряда для точки, лежащей посредине межэлектродного промежутка  $d$ , пропорциональна концентрации ионов  $n_p$  и квадрату амплитудного значения ВЧ-напряжения  $U_m$  [22]:

$$U_0 \sim n_p U_m^2 / f^2 p^2 d^2, \quad (12.2)$$

где  $f$  — частота колебаний электрического поля. Измерения потенциала пространственного заряда, проведенные в работе [22], свидетельствуют, что его значение при давлениях рабочего газа выше 0,4 мм рт. ст. может достигать 20—30 в и, таким образом, при определенных условиях можно ожидать заметного распыления материала электродов в ВЧ-разряде.

Особенности возбуждения спектров металлов в полом ВЧ-электроде были исследованы автором совместно с Б. В. Львовым и А. И. Бодрецовою [23]. Из результатов, имеющих прямое отношение к практике изотопного анализа, следует отметить выявление возможности подавления доплеровского уширения линий при охлаждении стенок полого электрода. Так, из интерферометрических измерений контура линии  $\text{NeI}$  3369 Å температура газа в разряде определена равной 150° К при охлаждении трубки жидким азотом и потребляемой ВЧ-генератором мощности  $\sim 30$  вт.

Другая особенность ВЧ-возбуждения спектров металлов в полом электроде заключается в меньшем уровне самопоглоще-

ния резонансных линий по сравнению с разрядом постоянного тока. Это обстоятельство было использовано автором при разработке методики изотопного анализа лития по линии  $\text{Li } 6708 \text{ \AA}$  [24]. При одинаковом уровне самопоглощения яркость ВЧ-разряда по сравнению с обычным возбуждением спектров в полом катоде в 17 раз больше.

Различный уровень самопоглощения для разряда в полом катоде и ВЧ-разряда в полом электроде объясняется различиями механизмов поступления исследуемого элемента в разряд. В первом случае материал катода распыляется в результате ударов ионов инертного газа о стенки катода. При этом энергия ионов и соответственно эффективность распыления определяются катодным падением напряжения. В ВЧ-разряде энергия ионов, бомбардирующих электрод, определяется потенциалом пространственного заряда, который в несколько раз меньше катодного падения напряжения. Вследствие этого относительная вероятность процессов возбуждения спектров и распыления материала электродов в ВЧ-разряде больше, чем в разряде постоянного тока. К тому же в ВЧ-разряде возможно управление потенциалом пространственного заряда при изменении амплитуды ВЧ-напряжения.

### 12.3. Аппаратурная ширина спектральных линий

Основным прибором высокой разрешающей силы, применяемым при исследованиях изотопической и сверхтонкой структуры спектральных линий, является интерферометр Фабри — Перо. К основным параметрам интерферометра, определяющим вид интерференционной картины от исследуемых спектров, относятся коэффициенты отражения, пропускания и поглощения зеркал ( $R$ ,  $T$  и  $A$  соответственно) и расстояние между зеркалами ( $t$ ). Основные соотношения между этими параметрами и характеристиками идеального интерферометра имеются в гл. 8, а также в работах [16, 25—28]. Эти формулы справедливы для идеального интерферометра, зеркала которого представляют собой идеально плоские, строго параллельные между собой и бесконечно протяженные поверхности. Наличие дефектов поверхности пластин, неточности их юстировки, а также конечные размеры зеркал приводят к заметным искажениям распределения интенсивности в интерференционной картине. Эти искажения наиболее резко проявляются при работе с интерферометром, имеющим большое расстояние между зеркалами или высокий коэффициент отражения пластин. Так как при исследовании изотопической и сверхтонкой структуры обеспечение максимальной разрешающей силы прибора представляет первоочередной интерес, рассмотрим влияние этих факторов в отдельности.

## Требования к точности изготовления зеркал

Наличие дефектов (местных неровностей) поверхности зеркал приводит прежде всего к снижению разрешающей силы интерферометра и дополнительному увеличению аппаратной ширины спектральной линии. Для оценки этого эффекта можно представить себе такой интерферометр состоящим из множества элементарных интерферометров с набором толщин промежуточных в пределах  $t \pm \Delta t$ . Из основного уравнения интерферометра для нормального падения лучей имеем

$$\left. \begin{aligned} K\lambda &= 2t; \\ dK &= (2/\lambda) dt, \end{aligned} \right\} \quad (12.3)$$

где  $K$  — порядок интерференции. Необходимо, чтобы уширение линий, создаваемое локальными дефектами зеркал, было меньше аппаратной ширины линии для идеального интерферометра, определяемой формулой

$$\Delta K_{1/2} = (1 - R)/\pi \sqrt{R}. \quad (12.4)$$

Таким образом, получаем неравенство

$$\Delta t < \lambda(1 - R)/2\pi \sqrt{R}, \quad (12.5)$$

из которого можно оценить допустимые высоты дефектов поверхности в зависимости от коэффициента отражения зеркал.

По-видимому, не будет большой ошибкой считать, что при существующем техническом уровне изготовления зеркал возможно получение их поверхностей с дефектами не выше 100 Å. Имеющиеся в литературе сообщения о зеркалах с размерами дефектов по глубине 10 Å [29, 30] скорее всего относятся к числу рекордных достижений, и потому такие зеркала пока практически недоступны для широкого использования.

Считая, что зеркала имеют размеры дефектов порядка 100 Å, можно определить оптимальный коэффициент отражения зеркал интерферометра  $R_{\text{опт}}$ , при котором полуширина линии  $\Delta\nu_R$ , обусловленная конечным значением коэффициента отражения, равна ее полуширине  $\Delta\nu_d$ , вызываемой дефектами зеркал. Увеличение  $R$  свыше  $R_{\text{опт}}$ , хотя и позволяет несколько повысить разрешающую силу спектрального прибора, одновременно приводит к резкому снижению яркости интерференционной картины.

Характер уширения, обусловленного дефектами пластин, зависит от распределения неровностей по высоте. Чаще всего можно принять, что размеры таких неоднородностей распределены по случайному закону, т. е. описываются функцией Гаусса [31, 32], полуширина которой

$$\Delta\nu_d = \sqrt{\Delta t/2t\lambda}, \quad (12.6)$$

где  $\overline{\Delta t}$  — средняя высота неровности. Предполагается, что в макромасштабе зеркала интерферометра представляют собой идеально плоские поверхности.

С другой стороны, уширение линий, обусловленное конечным значением коэффициента отражения, описывается дисперсионной кривой с полушириной

$$\delta\nu_R = \frac{1}{4t\pi} \cdot \frac{1-R}{\sqrt{R}}. \quad (12.7)$$

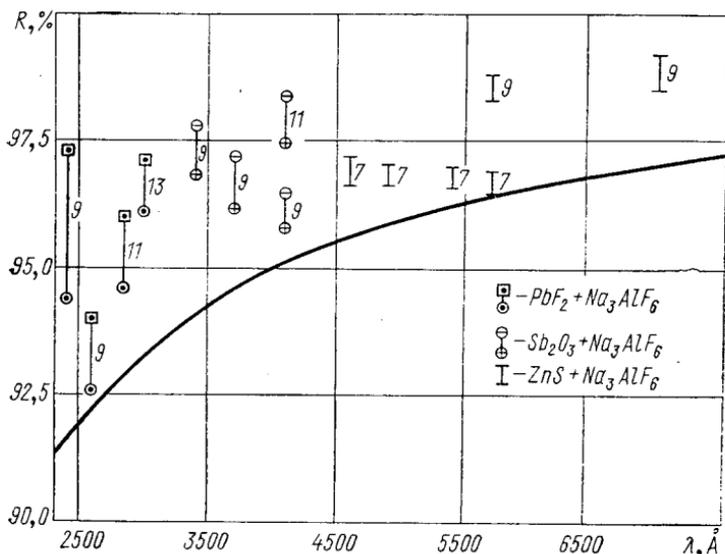


Рис. 12.2. Спектральная зависимость оптимального коэффициента отражения зеркал интерферометра при средней высоте дефектов поверхностей  $100 \text{ \AA}$ :

— расчетная; значки — экспериментальные данные, вертикальными отрезками обозначены значения коэффициентов поглощения многослойных диэлектрических зеркал по данным работы [33], числа означают количество нанесенных слоев; нижняя точка — значение коэффициента отражения; верхняя — коэффициента пропускания зеркала.

На рис. 12.2 приведена расчетная зависимость оптимального коэффициента отражения зеркал при средней высоте неровностей  $100 \text{ \AA}$  (сплошная кривая). В работе [33] эти данные получены в результате обследования более чем 200 зеркал.

### Юстировка зеркал на параллельность

Взаимная непараллельность зеркал точно так же, как и дефекты поверхности, приводит к дополнительному уширению линий. Поэтому параллельность зеркал должна устанавливаться с максимально возможной точностью.

На практике обычно юстировка интерферометра со средней толщиной промежуточных колец (2—30 мм) производится по визуальному наблюдению полос равного наклона [27]. С этой

целью из свечения разряда, дающего спектр с небольшим числом узких линий, выделяют одну линию в видимой области и рассматривают ее интерференционную картину в прошедшем свете. Если пластины не параллельны, например, в горизонтальном направлении, то при перемещении глаза вдоль пластины система колец стягивается к центру или выходит из него. В первом случае расстояние между пластинами уменьшается в направлении движения глаза и наоборот. Увеличивая или уменьшая с помощью юстировочных пружин давление пластины на распорное кольцо интерферометра, добиваются неподвижности колец при движении глаза в двух взаимно перпендикулярных направлениях, после чего интерферометр считается отъюстированным.

Такой способ юстировки, несмотря на свою простоту, обеспечивает довольно высокую взаимную параллельность пластин. Изменение толщины интерферометра на одну сотую длины волны сопровождается уже заметным изменением интенсивности света в центре и может быть обнаружено глазом. Непараллельность пластин составляет при этом всего  $0,2''$ . Благоприятным при юстировке интерферометра по описанному способу является и тот факт, что чувствительность глаза к изменению диаметра кольца тем выше, чем меньше его ширина. Поэтому пластины с высоким коэффициентом отражения, когда требования к установке пластин на параллельность повышаются, могут быть отъюстированы с большей точностью.

Таким образом, потери разрешающей силы, обусловленные неточностями юстировки, могут быть снижены до меньшей величины, чем уширение из-за локальных дефектов поверхности. Кроме того, роль этого фактора может быть уменьшена диафрагмированием пучка, падающего на интерферометр.

Влияние конечных размеров пластин на разрешающую силу интерферометра становится заметным лишь при работе с толстыми распорными кольцами ( $t > 5$  см). Такие кольца сравнительно редко используются в практике изотопного спектрального анализа. Диафрагмирование входного пучка и в этом случае позволяет уменьшить роль снижения интенсивности интерферирующих лучей.

При фотоэлектрической регистрации спектров возникает еще один источник аппаратного уширения линий, связанный с конечной шириной диафрагмы, через которую сканируются интерференционные кольца. Функция пропускания диафрагмы, выделяющей центральное пятно, имеет прямоугольный вид и легко может быть исследована графически. Так, в работе [32] найдено, что если спектральная ширина диафрагмы меньше  $1/3$  полуширины регистрируемого контура, то ее действие сводится в основном к занижению интенсивности линии в максимуме по сравнению с истинной. Форма и ширина линии при этом изменяются незначительно.

## Контрастность интерференционной картины

При решении ряда задач изотопного анализа необходима аппаратура, обладающая высокой контрастностью. Радикальный способ увеличения ее был предложен Герке и Байером [34] еще в 1906 г. Он заключается в последовательном пропускании света через несколько интерферометров (обычно не бо-

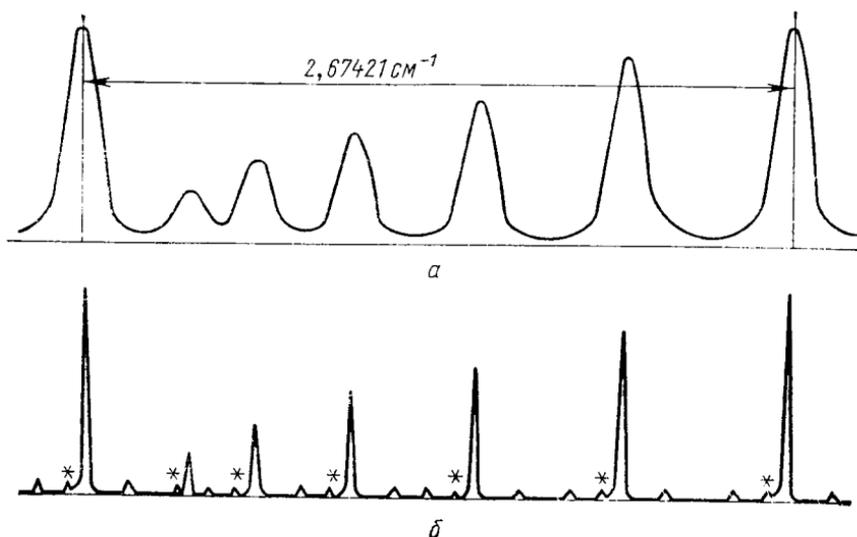


Рис. 12.3. Регистрограммы сверхтонкой структуры линии ReI 4889 Å с простым (а) и двойным (б) интерферометром Фабри — Перо ( $t_2/t_1 = 15$ ).

лее двух). Тогда общая контрастность спектральной установки определяется произведением контрастностей отдельных интерферометров. Подробное описание сложного интерферометра или «мультиплекса» имеется в работе [26].

Об эффективности применения сложных интерферометров для повышения контрастности и разрешающей силы можно судить из рис. 12.3, на котором приведены регистрограммы линии рения ReI 4889 Å (переход  $5d^56s6pz^8P_{7/2} - 5d^56s^2a^6S_{5/2}$ ) для образца с содержанием 3,3 ат. %  $^{187}\text{Re}$ . Спектры возбуждали в разрядной трубке с полым катодом, охлаждаемым жидким азотом ( $T = 180^\circ \text{K}$ ). Верхняя регистрограмма получена с простым интерферометром ( $\Delta\nu = 2,674 \text{ см}^{-1}$ ), а нижняя — со сложным ( $\Delta\nu_1 = 2,674 \text{ см}^{-1}$ ,  $\Delta\nu_2 = 0,178 \text{ см}^{-1}$ ). Вследствие того что оба изотопа рения имеют ядерный спин  $I = 5/2$ , а переход, соответствующий данной линии, характеризуется большими значениями  $J$  ( $J_1 = 5/2$ ,  $J_2 = 7/2$ ), структура линии имеет флагообразный вид (всего — 15 компонент). Так как некоторые компоненты

имеют совпадающие волновые числа, на регистрограмме наблюдается 6 компонент свертонкой структуры.

Как следует из верхнего рисунка, контуры отдельных компонент в основном обусловлены аппаратурной функцией простого интерферометра. Вследствие низкой контрастности интенсивность интерференционной картины между компонентами имеет заметную величину. Применение двойного интерферометра (нижняя регистрограмма) позволяет при тех же условиях возбуждения спектров получить интерференционную картину совершенно иного вида. Ширина линий в этом случае определяется уже в основном эффектом Доплера, а аппаратурная ширина составляет всего  $\sim 4\%$  общей ширины линий. Благодаря более высокой разрешающей силе установки и контрастности интерференционной картины на регистрограмме отчетливо наблюдаются пики изотопа  $^{187}\text{Re}$  (на регистрограмме отмечены звездочками), которые совершенно не видны в первом случае.

До последнего времени широкое применение сложных интерферометров Фабри — Перо встречалось с серьезными затруднениями, связанными с низкой яркостью интерференционной картины, поскольку зеркала с металлическими покрытиями обладают заметным поглощением. К настоящему моменту достигнут существенный прогресс в технике изготовления зеркал со сложными диэлектрическими покрытиями, которые обладают исключительно малым коэффициентом поглощения. Так, в работах [33, 35] коэффициент поглощения зеркал составляет всего  $0,25\%$  (семислойные диэлектрические покрытия из сернистого цинка и криолита). В работе [36] сообщается об изготовлении тринадцатислойных зеркал (комбинации слоев сернистого цинка и фтористого магния), обладающих максимальным коэффициентом отражения  $99,1\text{—}99,3\%$  и потерями на поглощение и рассеяние света  $\sim 0,3\%$  в области спектра длиннее  $6800 \text{ \AA}$ .

Часто к недостаткам мультиплекса относят присутствие на интерферограмме ложных пиков, соответствующих максимумам пропускания толстого интерферометра в пределах постоянной тонкого интерферометра. Ложные пики возникают вследствие неравенства нулю  $I_{\text{мин}}$ , а их высота зависит от коэффициента отражения зеркал и соотношения между толщинами промежуточных колец. При исследованиях изотопической и свертонкой структуры спектральных линий этот факт действительно усложняет расшифровку полученной регистрограммы. Для изотопного анализа это явление не имеет большого значения, поскольку, как правило, анализ проводится по линиям, структура которых заранее известна.

Значительные трудности при работе со сложным интерферометром возникают при его юстировке, так как последняя должна обеспечивать не только взаимную параллельность рабочих поверхностей каждого из интерферометров, но и параллель-

ность пластин разных интерферометров между собой. Однако эти трудности вполне преодолимы, особенно в связи с появлением лазеров для настройки оптических приборов, и вполне окупаются теми выгодами, которые дает такой прибор.

Принципиально возможно осуществление сложного интерферометра и с произвольным соотношением толщин. Такой способ установки мультиплекса, основанный на скрещивании интерференционных картин, предложен в работе [37]. Тонкий интерферометр устанавливают перед входной щелью прибора предварительной монохроматизации так, что через щель проходит излучение части одного из колец (не центрального), а толстый — после щели, за коллиматором или после диспергирующей системы монохроматора. При этом направление дисперсии второго интерферометра перпендикулярно направлению дисперсии первого. Преимущество такой установки кроме произвольного соотношения толщин состоит еще и в том, что отпадает необходимость в тонкой регулировке осей интерферометров. Кроме того, поскольку юстировка мультиплекса остается примерно одинаковой для всех линий спектра, то данная схема может одновременно работать как в видимой, так и в ультрафиолетовой области спектра. Существенный недостаток сложного интерферометра, установленного по схеме скрещивания, — уменьшение светосилы, и поэтому такой способ может применяться только в редких случаях, когда исследуемые линии имеют достаточную яркость.

Интересной разновидностью мультиплекса является установка интерферометра по автоколлимационной схеме. Впервые такая установка была предложена Дюфуром [38], но она предусматривала фотографическую регистрацию спектров и не позволяла работать по центральному пятну интерференционной картины. Позднее А. Г. Жиглинским, А. Н. Зайделем и Г. Г. Кунд [39] была осуществлена автоколлимационная установка интерферометра в сочетании с фотозлектрической регистрацией спектров. Установка применялась для изотопного анализа свинца. Благодаря увеличению контрастности схемы в 10 раз по сравнению с обычной схемой было достигнуто хорошее разрешение компоненты линии, принадлежащей изотопу  $^{204}\text{Pb}$ .

Приведенные данные о возможности увеличения контрастности интерференционных картин и повышения разрешающей силы спектро-аналитических установок свидетельствуют о том, что предел разрешения спектральных приборов высокой разрешающей силы уже в настоящее время может быть снижен до уровня, когда общая ширина линий определяется не аппаратурными факторами, а свойствами применяемых источников света. Однако эти возможности, за исключением последнего примера, не получили пока еще распространения в практике изотопного анализа, хотя их перспективность очевидна. Разумеется, любое

усложнение спектро-аналитической установки должно диктоваться насущной необходимостью, и если решение конкретной задачи возможно и с простым интерферометром Фабри — Перо, следует отдать предпочтение последнему.

#### 12.4. Учет взаимного наложения изотопических компонент

Одним из замечательных свойств интерферометра Фабри — Перо помимо высокой разрешающей способности и большой светосилы является симметричный вид аппаратурного контура, распределение интенсивности в котором для идеального интерферометра и монохроматического излучения передается формулой Эйри. При высоких значениях  $R$  ( $\sim 90\%$ ) эта формула с хорошим приближением может быть записана в виде

$$I(\Delta) = I_0 \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{1 + \frac{4R}{(1-R)^2} (\Delta \pm K\pi)^2}, \quad (12.8)$$

где  $I_0$  — интенсивность в максимуме интерференционной картины. В пределах одного порядка интерференции ( $\Delta_1 = -\pi/2$ ,  $\Delta_2 = +\pi/2$ ) формула Эйри эквивалентна единичной функции Лоренца с добавлением небольшого наложения от соседних порядков.

Если теперь возьмем вместо монохроматического света излучение, имеющее конечную спектральную ширину, то наложение порядков в интерференционной картине увеличится. Однако при хорошем разрешении порядков, т. е. интенсивность в центре между порядками ( $\Delta = \pi/2$ ) падает до малой величины по сравнению с  $I_0$ , влияние периодического характера функции  $I(\Delta)$  можно рассматривать лишь как некоторое возмущение. Согласно оценкам, сделанным в работе [32], если интенсивность в центре между порядками  $I_{\text{мин}}$  не больше  $8\%$   $I_0$ , то наложение крыльев соседних порядков на максимум рассматриваемой компоненты составляет  $\sim 0,4 I_{\text{мин}}$ .

Зарегистрированный интерферометром контур спектральной линии определяется суммарным действием нескольких факторов уширения. Основными из них являются тепловое движение излучающих атомов в источнике света (эффект Доплера), дефекты пластин интерферометра и конечное значение коэффициента отражения зеркал. Из них первые два фактора описываются распределением Гаусса, а последний — функцией Лоренца. Результирующий контур представляет собой, таким образом, свертку этих распределений. Обозначим эти функции  $G(\nu)$  и  $L(\nu)$ . Интеграл свертки

$$F(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} G(\nu - x) L(x) dx \quad (12.9)$$

получил название интеграла Фойхта, который впервые предложил его для описания формы спектральных линий [40]. Функции  $G(\nu)$  и  $L(\nu)$  согласно определению имеют вид:

$$G(\nu) = \exp(-\Delta\nu^2/\delta\nu_g^2); \quad (12.10)$$

$$L(\nu) = \frac{1}{1 + (\Delta\nu^2/\delta\nu_l^2)}, \quad (12.11)$$

где  $\Delta\nu$  — расстояние от центра спектральной линии;  $\delta\nu_g$  и  $\delta\nu_l$  — половина гауссовской и лоренцевской полуширины линии.

Одно из важных свойств интеграла Фойхта заключается в том, что если одновременно действуют несколько факторов уширения линии, характеризующихся своими полуширинами  $\delta\nu_{g_1}$ ,  $\delta\nu_{g_2}$ ,  $\delta\nu_{g_3}$ , ... или  $\delta\nu_{l_1}$ ,  $\delta\nu_{l_2}$ ,  $\delta\nu_{l_3}$ , ..., то результирующий контур все равно остается фойхтовским и по-прежнему может рассматриваться состоящим из двух функций гауссовского и лоренцевского видов, полуширины которых определяются соотношениями:

$$(\delta\nu_g)^2 = (\delta\nu_{g_1})^2 + (\delta\nu_{g_2})^2 + (\delta\nu_{g_3})^2 + \dots; \quad (12.12)$$

$$\delta\nu_l = \delta\nu_{l_1} + \delta\nu_{l_2} + \delta\nu_{l_3} + \dots \quad (12.13)$$

Это свойство интеграла Фойхта позволяет проанализировать форму зарегистрированного контура при одновременном действии нескольких факторов уширения линии.

Для нахождения вклада лоренцевского и гауссовского уширений в общую ширину линии необходимо вычислить интеграл (12.9). Его решение с помощью степенных рядов Фурье в четвертом приближении дано в работах [41]. Полученные формулы имеют вид:

$$(\delta\nu_{\text{набл}}/\delta\nu_g)^2 \approx 1 + 1,0651(\delta\nu_l/\delta\nu_g) + 0,51012(\delta\nu_l/\delta\nu_g)^2 + \\ + 0,11178(\delta\nu_l/\delta\nu_g)^3 \text{ для } \delta\nu_l/\delta\nu_g \ll 1 \quad (12.14)$$

и

$$(\delta\nu_{\text{набл}}/\delta\nu_l)^2 \approx 1 + 2,1640(\delta\nu_g/\delta\nu_l)^2 - 1,5610(\delta\nu_g/\delta\nu_l)^4 + \\ + 5,6302(\delta\nu_g/\delta\nu_l)^6 \text{ для } \delta\nu_g/\delta\nu_l \ll 1, \quad (12.15)$$

где  $\Delta\nu_{\text{набл}}$  — наблюдаемая полуширина спектральной линии;  $\delta\nu_g = 2\delta\nu_{g_1}$ ;  $\delta\nu_l = 2\delta\nu_{l_1}$ .

Для нахождения распределения интенсивности по контуру регистрируемой линии и учета степени взаимного наложения компонент безразлично, какими факторами обусловлены гауссовская и лоренцевская части линии. Необходимо лишь знать отношение их полуширин, на основании которого можно найти интенсивность контура в заданной точке с помощью табличных значений интеграла (12.9). В практическом отношении для этой цели удобна таблица, составленная Дэвисом и Войханом [42] (табл. 12.1). Помимо того, что данные таблицы позволяют бы-

Контур Фойхта при различных соотношениях между  $\delta v_G$  и  $\delta v_L$  [42]

Параметры				$I_0$	$\delta v_{\text{набл}}$	$P = \frac{\pi}{\delta v_{\text{набл}}} I_0$	$\delta v / \delta v_{\text{набл}}$ при $I/I_0$						
$\frac{\delta v_G}{\delta v_L}$	$\frac{\delta v_L}{\delta v_G}$	$\frac{\delta v_L}{\delta v_{\text{набл}}}$	$\frac{\delta v_G}{\delta v_{\text{набл}}}$				0,95	0,90	0,85	0,80	0,70	0,60	0,40
0,1000	10,00	0,993	0,083	0,99507 <sub>3</sub>	1,0074 <sub>4</sub>	1,5669 <sub>2</sub>	0,2304 <sub>1</sub>	0,3346 <sub>2</sub>	0,4215 <sub>1</sub>	0,5014 <sub>5</sub>	0,6559 <sub>3</sub>	0,8172 <sub>9</sub>	1,2235 <sub>4</sub>
0,2000	5,00	0,972	0,162	0,98109 <sub>4</sub>	1,0290 <sub>3</sub>	1,5559 <sub>2</sub>	0,2330 <sub>2</sub>	0,3380 <sub>1</sub>	0,4252 <sub>5</sub>	0,5053 <sub>3</sub>	0,6593 <sub>6</sub>	0,8194 <sub>6</sub>	1,2202 <sub>1</sub>
0,3000	3,33	0,941	0,235	0,96002 <sub>0</sub>	1,0629 <sub>9</sub>	1,5392 <sub>5</sub>	0,2364 <sub>4</sub>	0,3425 <sub>0</sub>	0,4303 <sub>1</sub>	0,5105 <sub>5</sub>	0,6640 <sub>4</sub>	0,8224 <sub>9</sub>	1,2151 <sub>4</sub>
0,4000	2,50	0,904	0,301	0,93411 <sub>1</sub>	1,1071 <sub>0</sub>	1,5189 <sub>2</sub>	0,2400 <sub>1</sub>	0,3472 <sub>0</sub>	0,4356 <sub>2</sub>	0,5160 <sub>9</sub>	0,6691 <sub>4</sub>	0,8258 <sub>2</sub>	1,2099 <sub>0</sub>
0,4444	2,25	0,886	0,327	0,92158 <sub>1</sub>	1,1293 <sub>9</sub>	1,5091 <sub>3</sub>	0,2415 <sub>1</sub>	0,3492 <sub>2</sub>	0,4378 <sub>9</sub>	0,5184 <sub>8</sub>	0,6713 <sub>5</sub>	0,8272 <sub>8</sub>	1,2074 <sub>0</sub>
0,5000	2,00	0,863	0,359	0,90535 <sub>4</sub>	1,1592 <sub>2</sub>	1,4967 <sub>0</sub>	0,2433 <sub>1</sub>	0,3516 <sub>1</sub>	0,4406 <sub>1</sub>	0,5213 <sub>4</sub>	0,6740 <sub>1</sub>	0,8290 <sub>5</sub>	1,2043 <sub>2</sub>
0,6666	1,50	0,794	0,441	0,85499 <sub>3</sub>	1,2591 <sub>1</sub>	1,4591 <sub>3</sub>	0,2479 <sub>8</sub>	0,3578 <sub>2</sub>	0,4476 <sub>5</sub>	0,5287 <sub>0</sub>	0,6809 <sub>9</sub>	0,8337 <sub>6</sub>	1,1958 <sub>9</sub>
0,8000	1,25	0,742	0,494	0,81493 <sub>3</sub>	1,3472 <sub>2</sub>	1,4306 <sub>3</sub>	0,2509 <sub>4</sub>	0,3617 <sub>8</sub>	0,4521 <sub>9</sub>	0,5335 <sub>6</sub>	0,6854 <sub>9</sub>	0,8368 <sub>2</sub>	1,1902 <sub>5</sub>
1,0000	1,00	0,672	0,559	0,75787 <sub>2</sub>	1,4881 <sub>8</sub>	1,3924 <sub>2</sub>	0,2543 <sub>8</sub>	0,3663 <sub>7</sub>	0,4574 <sub>2</sub>	0,5391 <sub>0</sub>	0,6907 <sub>2</sub>	0,8403 <sub>9</sub>	1,1835 <sub>4</sub>
1,0526	0,95	0,655	0,574	0,74364 <sub>8</sub>	1,5269 <sub>1</sub>	1,3833 <sub>4</sub>	0,2551 <sub>2</sub>	0,3673 <sub>5</sub>	0,4585 <sub>5</sub>	0,5403 <sub>9</sub>	0,6918 <sub>3</sub>	0,8411 <sub>6</sub>	1,1820 <sub>7</sub>
1,1111	0,90	0,637	0,589	0,72826 <sub>3</sub>	1,5701 <sub>7</sub>	1,3736 <sub>4</sub>	0,2558 <sub>3</sub>	0,3683 <sub>7</sub>	0,4597 <sub>2</sub>	0,5415 <sub>3</sub>	0,6930 <sub>2</sub>	0,8419 <sub>6</sub>	1,1805 <sub>9</sub>
1,1765	0,85	0,618	0,605	0,71160 <sub>0</sub>	1,6190 <sub>3</sub>	1,3634 <sub>2</sub>	0,2566 <sub>6</sub>	0,3694 <sub>1</sub>	0,4609 <sub>1</sub>	0,5427 <sub>9</sub>	0,6942 <sub>1</sub>	0,8427 <sub>7</sub>	1,1790 <sub>1</sub>
1,2500	0,80	0,597	0,622	0,69352 <sub>7</sub>	1,6746 <sub>0</sub>	1,3525 <sub>3</sub>	0,2574 <sub>6</sub>	0,3704 <sub>8</sub>	0,4621 <sub>3</sub>	0,5440 <sub>8</sub>	0,6954 <sub>3</sub>	0,8436 <sub>1</sub>	1,1774 <sub>8</sub>
1,3333	0,75	0,575	0,639	0,67389 <sub>3</sub>	1,7382 <sub>3</sub>	1,3409 <sub>5</sub>	0,2582 <sub>5</sub>	0,3715 <sub>7</sub>	0,4633 <sub>7</sub>	0,5454 <sub>0</sub>	0,6966 <sub>0</sub>	0,8444 <sub>6</sub>	1,1758 <sub>2</sub>
1,4286	0,70	0,552	0,656	0,65253 <sub>1</sub>	1,8116 <sub>9</sub>	1,3287 <sub>2</sub>	0,2591 <sub>1</sub>	0,3726 <sub>8</sub>	0,4646 <sub>4</sub>	0,5467 <sub>4</sub>	0,6979 <sub>5</sub>	0,8453 <sub>3</sub>	1,1741 <sub>7</sub>
1,5385	0,65	0,527	0,675	0,62925 <sub>0</sub>	1,8972 <sub>2</sub>	1,3157 <sub>4</sub>	0,2599 <sub>6</sub>	0,3738 <sub>2</sub>	0,4659 <sub>4</sub>	0,5481 <sub>1</sub>	0,6992 <sub>4</sub>	0,8462 <sub>1</sub>	1,1725 <sub>0</sub>
1,6666	0,60	0,500	0,694	0,60384 <sub>5</sub>	1,9979 <sub>7</sub>	1,3019 <sub>4</sub>	0,2608 <sub>3</sub>	0,3749 <sub>7</sub>	0,4672 <sub>2</sub>	0,5495 <sub>0</sub>	0,7005 <sub>3</sub>	0,8471 <sub>1</sub>	1,1707 <sub>9</sub>
1,8181	0,55	0,472	0,715	0,57606 <sub>5</sub>	2,1180 <sub>1</sub>	1,2874 <sub>2</sub>	0,2617 <sub>7</sub>	0,3761 <sub>4</sub>	0,4685 <sub>9</sub>	0,5509 <sub>2</sub>	0,7018 <sub>9</sub>	0,8480 <sub>1</sub>	1,1690 <sub>7</sub>
2,0000	0,50	0,442	0,736	0,54564 <sub>1</sub>	2,2632 <sub>0</sub>	1,2720 <sub>1</sub>	0,2626 <sub>0</sub>	0,3773 <sub>4</sub>	0,4699 <sub>5</sub>	0,5523 <sub>5</sub>	0,7032 <sub>5</sub>	0,8489 <sub>4</sub>	1,1673 <sub>2</sub>
2,2222	0,45	0,410	0,758	0,51226 <sub>3</sub>	2,4419 <sub>2</sub>	1,2557 <sub>2</sub>	0,2635 <sub>1</sub>	0,3785 <sub>4</sub>	0,4713 <sub>3</sub>	0,5538 <sub>1</sub>	0,7046 <sub>2</sub>	0,8498 <sub>8</sub>	1,1655 <sub>7</sub>
2,5000	0,40	0,375	0,780	0,47557 <sub>5</sub>	2,6668 <sub>7</sub>	1,2385 <sub>1</sub>	0,2644 <sub>3</sub>	0,3797 <sub>7</sub>	0,4727 <sub>3</sub>	0,5552 <sub>0</sub>	0,7060 <sub>1</sub>	0,8508 <sub>2</sub>	1,1637 <sub>8</sub>
2,8571	0,35	0,338	0,804	0,43518 <sub>0</sub>	2,9577 <sub>9</sub>	1,2203 <sub>5</sub>	0,2653 <sub>6</sub>	0,3810 <sub>1</sub>	0,4741 <sub>4</sub>	0,5567 <sub>7</sub>	0,7074 <sub>1</sub>	0,8517 <sub>7</sub>	1,1620 <sub>2</sub>
3,3333	0,30	0,299	0,829	0,39061 <sub>3</sub>	3,3477 <sub>4</sub>	1,2012 <sub>2</sub>	0,2663 <sub>0</sub>	0,3822 <sub>0</sub>	0,4755 <sub>5</sub>	0,5582 <sub>2</sub>	0,7088 <sub>2</sub>	0,8527 <sub>3</sub>	1,1602 <sub>5</sub>
4,0000	0,25	0,257	0,855	0,34135 <sub>1</sub>	3,8962 <sub>1</sub>	1,1810 <sub>4</sub>	0,2672 <sub>2</sub>	0,3835 <sub>1</sub>	0,4769 <sub>9</sub>	0,5597 <sub>6</sub>	0,7102 <sub>3</sub>	0,8536 <sub>6</sub>	1,1584 <sub>7</sub>
5,0000	0,20	0,212	0,882	0,28679 <sub>0</sub>	4,7221 <sub>9</sub>	1,1598 <sub>8</sub>	0,2681 <sub>9</sub>	0,3847 <sub>5</sub>	0,4784 <sub>4</sub>	0,5613 <sub>6</sub>	0,7116 <sub>6</sub>	0,8546 <sub>6</sub>	1,1567 <sub>0</sub>
6,6666	0,15	0,164	0,910	0,22623 <sub>7</sub>	6,1031 <sub>5</sub>	1,1376 <sub>3</sub>	0,2691 <sub>5</sub>	0,3860 <sub>6</sub>	0,4798 <sub>7</sub>	0,5628 <sub>2</sub>	0,7130 <sub>3</sub>	0,8556 <sub>1</sub>	1,1549 <sub>4</sub>
10,000	0,10	0,113	0,939	0,15889 <sub>3</sub>	8,8716 <sub>1</sub>	1,1143 <sub>3</sub>	0,2701 <sub>1</sub>	0,3873 <sub>2</sub>	0,4813 <sub>2</sub>	0,5643 <sub>4</sub>	0,7145 <sub>0</sub>	0,8565 <sub>6</sub>	1,1532 <sub>0</sub>
0, . . .	$(1+x^2)^{-1}$	1	0	1	1	$\pi/2$	0,2294 <sub>2</sub>	0,3333 <sub>3</sub>	0,4200 <sub>8</sub>	0,5000 <sub>0</sub>	0,6546 <sub>5</sub>	0,8165 <sub>0</sub>	1,2247 <sub>5</sub>
$\infty$	$\pi^{-1/2} e^{-x^2}$	0	1	$\pi^{-1/2}$	$\sqrt{\ln 2}$	$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}}$	0,2720 <sub>3</sub>	0,3898 <sub>8</sub>	0,4842 <sub>2</sub>	0,5673 <sub>9</sub>	0,7173 <sub>4</sub>	0,8584 <sub>7</sub>	1,1497 <sub>5</sub>
				0,56419 <sub>0</sub>	0,8325 <sub>5</sub>	1,0644 <sub>7</sub>							



стро найти интенсивность контура в заданной точке при известном соотношении между  $\delta\nu_G$  и  $\delta\nu_L$ , эти данные могут быть использованы и для проверки соответствия наблюдаемого контура линии фойхтовскому. Для этого достаточно измерить ширину контура в точках, соответствующих  $0,95 I_0$ ,  $0,90 I_0$ , ..., выразить эти ширины в долях от полуширины линии и найти из таблицы соответствующую последовательность чисел, откуда сразу же определяется соотношение между гауссовской и лоренцевской частями линии.

Данными табл. 12.1 удобно пользоваться и при априорной оценке интенсивности контура в заданной точке. В этом случае обычно задаются конкретными условиями эксперимента (температура газа в разряде, давление постороннего газа, коэффициент отражения зеркал, средние размеры их дефектов и т. п.), на основе которых определяются гауссовская и лоренцевская ширины линии, а из них — интенсивность результирующего контура в заданной точке. Разумеется, данная схема учета наложений применима лишь при условии, что самопоглощение линий в источнике света отсутствует, а запись контуров не сопровождается искажениями, обусловленными инерционностью регистрирующей аппаратуры (детектора излучения, усилительного и записывающего устройств).

Анализ экспериментальных контуров спектральных линий с помощью интеграла Фойхта доведен до высокой степени совершенства. В литературе имеются сообщения о применении данного метода даже для определения естественной ширины линий и расчета сил осцилляторов линий [32, 43—45].

## **12.5. Экспериментальные данные по изотопическому эффекту в атомных спектрах.**

### **Оценка возможностей изотопного спектрального анализа**

Материал, изложенный в предыдущих параграфах, позволяет ответить на вопрос, поставленный вначале, каковы потенциальные возможности спектрального анализа как общего метода контроля изотопного состава. Эти возможности определяются в основном способностью разделять на спектрограмме близко расположенные друг к другу изотопические компоненты спектральной линии, т. е. зависят от соотношения между изотопическим смещением в линии и шириной отдельных компонент линии.

Согласно оценкам, сделанным выше, наиболее трудно устранимым является уширение линий вследствие эффекта Доплера. Даже применение глубокого охлаждения разрядных трубок не позволяет обеспечить газовую температуру разряда, существенно меньшую  $200^\circ \text{K}$  без детальной оптимизации условий. С другой стороны, аппаратурное уширение линий также имеет свой нижний предел, обусловленный конечным значением коэффици-

ента отражения зеркал и дефектами их поверхностей. Представление об оптимальном коэффициенте отражения зеркал при высоте дефектов поверхностей порядка  $100 \text{ \AA}$  дает рис. 12.2.

Исходя из этих параметров, нетрудно оценить степень наложения крыла линии одного изотопа на максимум линии второго изотопа  $\beta_{ik}$  (в долях максимальной интенсивности налагающейся линии) и минимальную интенсивность линий в проме-

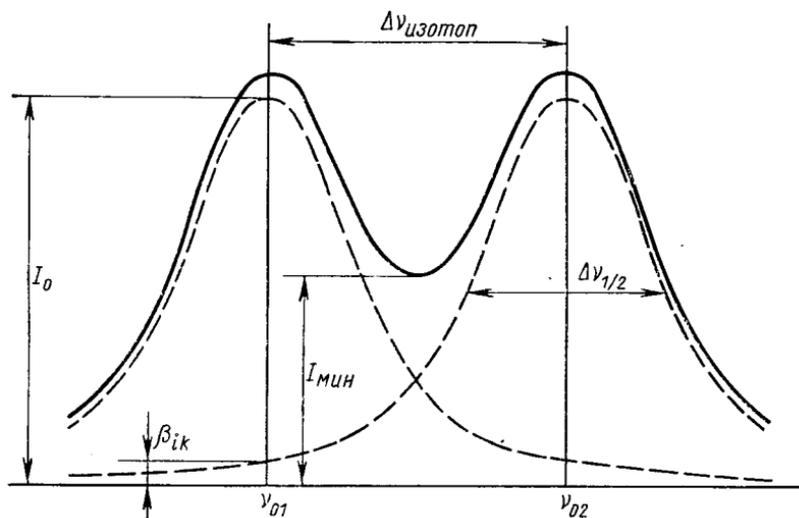


Рис. 12.4. К определению критерия разрешения изотопических компонент линии.

жутке между ними  $I_{мин}$ , когда обе компоненты имеют одинаковую яркость (рис. 12.4). Результаты расчета  $\beta_{ik}$  и  $I_{мин}$  для линий в спектрах разных элементов приведены в табл. 12.2. При отборе линий учитывалось изотопическое смещение в линии или различие в сверхтонкой структуре линии для разных изотопов и, кроме того, интенсивность линии и ее расположение в спектре. К сожалению, в справочных пособиях по спектроскопии отсутствуют данные по интенсивностям спектральных линий разных элементов в единой шкале. Поэтому интенсивности выбранных линий пересчитывались относительно самой чувствительной линии в спектре данного элемента, интенсивность которой принималась равной 1000 единиц.

Расчет  $I_{мин}$  и  $\beta_{ik}$  (в долях интенсивности одной из компонент в максимуме) проводился с помощью табл. 12.1. В табл. 12.2 приведены значения коэффициента  $2\beta_{ik}$ , чтобы учесть наложение на рассматриваемую компоненту соседнего порядка интерференции. В величины  $I_{мин}$  и  $\beta_{ik}$  не входит фон спектрограммы, определяемый свойствами источника возбуждения спектров, спектроскопическими особенностями исследуемо-

## Изотопический эффект в атомных спектрах элементов

Изотопы	Тип спектра, линия, Å	Интенсивность	$\Delta\nu_{\text{изотоп}}$ , см <sup>-1</sup>	$\Delta\nu_D$ , см <sup>-1</sup> ( $T=200$ °K)	$\Delta\nu_R^{**}$ , см <sup>-1</sup> ( $R=r_{\text{опт}}$ )	$I_{\text{мин}}$ , %	$2\beta_{ik}$ , %	Литература
<sup>1</sup> H— <sup>2</sup> H	I 4861,3	170	5,600	0,208	0,153	0,8	0,4	[46]
<sup>3</sup> He— <sup>4</sup> He	I 6678,2	40	1,118	0,087	0,022	0,8	0,4	[46]
<sup>6</sup> Li— <sup>7</sup> Li	I 6708	1000	0,350	0,062	0,007	1,6	0,7	[46]
<sup>30</sup> Ne— <sup>22</sup> Ne	II 3713,1	130	0,230	0,061	0,008	2,1	1,1	[46]
<sup>22*</sup> Na— <sup>23</sup> Na	I 5890,0	1000	0,165*	0,037	0,006	1,9	0,9	[46]
<sup>24</sup> Mg— <sup>26</sup> Mg	I 8806,8	1000	0,085	0,024	0,001 <sub>4</sub>	2,1	1,0	[47, 48]
<sup>36</sup> Ar— <sup>40</sup> Ar	II 4579,4	40	0,100	0,037	0,003	4,1	1,2	[46]
<sup>40*</sup> K— <sup>39</sup> K ( <sup>41</sup> K)	I 7699,0	1000	~0,06*	0,021	0,001	3,9	1,3	[46]
<sup>53*</sup> Mn— <sup>55</sup> Mn	I 4030,8	1000	0,110*	0,035	0,010	9,6	1,9	[46]
<sup>58</sup> Ni— <sup>60</sup> Ni	I 3571,9	500	0,066	0,037	0,005	31,1	2,3	[49]
<sup>63</sup> Cu— <sup>65</sup> Cu	I 5782,1	200	0,074	0,022	0,002	2,0	1,0	[50, 51]
<sup>64</sup> Zn— <sup>66</sup> Zn	II 7478,8	50	0,096	0,016	0,003 <sub>4</sub>	1,7	0,9	[52, 53]
<sup>83</sup> Kr—Kr ( $\Sigma_{\text{четн}}$ )	I 8059,5	200	0,106*	0,013	0,002	1,0	0,5	[46]
<sup>85</sup> Rb— <sup>87</sup> Rb	I 7800,2	1000	0,081*	0,014	0,001 <sub>4</sub>	1,2	0,6	[46, 54]
<sup>87</sup> Sr—Sr ( $\Sigma_{\text{четн}}$ )	I 6791,1	200	0,100*	0,016	0,002	1,3	0,7	[46, 55—57]
<sup>88</sup> Mo— <sup>100</sup> Mo	I 5722,7	80	0,034	0,017	0,002	20,3	2,0	[58—60]
<sup>96</sup> Ru— <sup>100</sup> Ru	I 4372,1	220	0,053	0,024	0,002 <sub>4</sub>	10,5	1,5	[61, 62]
<sup>110</sup> Cd— <sup>112</sup> Cd	II 4415,6	200	0,053	0,022	0,005	19,5	2,3	[63—70]
<sup>115</sup> Sn—Sn ( $\Sigma_{\text{четн}}$ )	2863,3	600	0,180	0,033	0,008 <sub>5</sub>	1,9	1,0	[46]
<sup>121</sup> Sb— <sup>123</sup> Sb	II 5639,7	100	0,072	0,016	0,002	1,9	0,9	[71]
<sup>127</sup> I— <sup>129*</sup> I	I 5764,3	100	0,042	0,016	0,009	30,4	7,9	[46]
<sup>129</sup> Xe—Xe ( $\Sigma_{\text{четн}}$ )	I 8206,3	140	0,148— 0,109	0,011	0,002 <sub>5</sub>	1,1	0,5	[46]
<sup>138</sup> La— <sup>139</sup> La	I 6249,9	300	0,308*	0,014	0,007	0,8	0,4	[46]
<sup>140</sup> Ce— <sup>142</sup> Ce	I 5601,3	170	0,045	0,015	0,002	4,1	1,3	[72—74]
<sup>146</sup> Nd— <sup>148</sup> Nd	5525,7	200	0,083	0,015	0,005	3,3	1,1	[75—82]
<sup>150</sup> Sm— <sup>152</sup> Sm	II 6569,3	1000	0,163	0,012	0,008 <sub>3</sub>	1,6	0,8	[83, 84]
<sup>151</sup> Eu— <sup>153</sup> Eu	I 5765,2	1000	0,120	0,014	0,003	4,2	0,6	[85]
<sup>158</sup> Gd— <sup>160</sup> Gd	II 4170,1	100	0,112	0,020	0,009	4,0	1,4	[86—89]
<sup>156</sup> Dy— <sup>158</sup> Dy	5077,7	—	0,072	0,016	0,005	4,0	1,4	[115, 116]
<sup>162</sup> Er— <sup>164</sup> Er	4592,9	120	0,066	0,017	0,005	6,1	1,5	[90]
<sup>168</sup> Yb— <sup>170</sup> Yb	I 5556,5	1000	0,045	0,014	0,003	8,7	1,6	[91—93]

Изотопы	Тип спектра, линия, Å	Интенсивность	$\Delta\nu_{\text{изотоп}}$ , см <sup>-1</sup>	$\Delta\nu_D$ , см <sup>-1</sup> (T=200 °K)	$\Delta\nu_R^{**}$ , см <sup>-1</sup> (R=r <sub>опт</sub> )	I <sub>мин</sub> , %	2β <sub>ik</sub> , %	Литература
<sup>178</sup> Hf— <sup>180</sup> Hf	II 2820,2	250	0,104	0,027	0,010	8,6	1,7	[94—96]
<sup>182</sup> W— <sup>184</sup> W	I 4269,4	200	0,090	0,018	0,005 <sub>5</sub>	3,5	1,2	[46]
<sup>185</sup> Re— <sup>187</sup> Re	I 3460,5	500	0,066	0,022	0,003	4,2	1,4	[46]
<sup>190</sup> Os— <sup>192</sup> Os	I 4447,4	400	0,095	0,016	0,007	3,7	1,3	[97, 98]
<sup>191</sup> Ir— <sup>193</sup> Ir	5364,9	40	0,131	0,013	0,003 <sub>2</sub>	1,0	0,5	[99]
<sup>194</sup> Pt— <sup>196</sup> Pt	I 4442,6	800	0,166	0,016 <sub>5</sub>	0,012 <sub>2</sub>	3,1	1,1	[46]
<sup>200</sup> Hg— <sup>202</sup> Hg	6123,3	15	0,212	0,011	0,012	1,6	0,8	[100]
<sup>203</sup> Tl— <sup>205</sup> Tl	I 3775,7	1000	0,060	0,018	0,002 <sub>1</sub>	3,6	1,2	[46, 101]
<sup>208</sup> Pb— <sup>210</sup> Pb	I 4057,8	1000	0,141	0,017	0,009 <sub>2</sub>	2,1	1,0	[46]
<sup>209</sup> Bi— <sup>208</sup> Bi	3067,7	1000	0,588*	0,023	0,026	1,2	0,6	[46]
<sup>209</sup> Po— <sup>208</sup> Po	4611,5	140	0,158*	0,015	0,004 <sub>5</sub>	3,4	1,2	[46]
<sup>230</sup> Th— <sup>232</sup> Th	II 4391,1	170	0,600	0,015	0,018	0,8	0,4	[46]
<sup>235</sup> U— <sup>238</sup> U	II 4244,4	200	1,370	0,015	0,043	0,8	0,4	[102—106]
<sup>239</sup> Pu— <sup>240</sup> Pu	4021,4	500	0,480	0,016	0,016	1,0	0,5	[107—111]
<sup>241</sup> Am— <sup>243</sup> Am	4786,6	—	0,310	0,013	0,008 <sub>6</sub>	0,9	0,4	[112, 113]
<sup>242</sup> Cm— <sup>244</sup> Cm	3784,8	200	1,310	0,017	0,046	0,9	0,5	[114]

\* Использовано различие в сверхтонкой структуре линий изотопов.

\*\* Выбор постоянной интерферометра  $\Delta\nu$  при расчете  $\Delta\nu_R$  производился с учетом природного изотопного состава элементов;  $\Delta\nu_{\text{изотоп}}$ —изотопическое смещение в спектральных линиях для указанной пары изотопов.

го элемента, контрастностью интерферометра, характеристиками монохроматора предварительной дисперсии и свойствами детектора излучения.

Результаты проведенного рассмотрения показывают, что возможности спектрального метода изотопного анализа по атомным спектрам значительно шире, чем обычно принято считать. Ни для одного из рассмотренных 47 элементов не обнаружено противоположаний для разрешения изотопической структуры линий. Отметим, что в настоящее время эта возможность реализована лишь для 14 элементов (H, He, Li, B, O, Mg, Cu, Rb, Sr, Eu, Hg, Pb, U и Pu).

В спектрах легких элементов, не указанных в табл. 12.2, изотопический эффект также имеет еще заметное значение (B, C, N, O и др.). Однако именно эти элементы наиболее легко образуют устойчивые двухатомные молекулы, обладающие четкими электронно-колебательными спектрами. Поэтому в данном случае технически проще проведение изотопного анализа по электронно-колебательным спектрам.

В спектрах элементов средней части периодической системы чисто изотопический эффект в атомных спектрах весьма мал. Однако для изотопного анализа можно использовать различие в сверхтонкой структуре линий изотопов. Особенно благоприятные возможности при этом создаются, если ядро одного из изотопов имеет нулевой магнитный момент, а другой изотоп обладает отличным от нуля ядерным магнитным моментом ( $^{83}\text{Kr}$ ,  $^{87}\text{Sr}$ ,  $^{115}\text{Sn}$ ,  $^{117}\text{Sn}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{129}\text{Xe}$  и др.). Но если даже оба изотопа обладают ненулевыми магнитными моментами, их различие приводит к отличающейся ширине сверхтонкой структуры линий и может быть использовано для изотопного анализа (например,  $^{22}\text{Na}$ — $^{23}\text{Na}$ ,  $^{85}\text{Rb}$ — $^{87}\text{Rb}$  и т. д.). Кроме того, во многих случаях задача изотопного анализа элементов среднего атомного веса может быть решена с помощью электронно-колебательных спектров.

Иногда спектральный метод может быть применен и для анализа соединений, содержащих долгоживущие радиоактивные изотопы [ $\text{H}$ — $\text{T}$ ,  $^{12}\text{C}$ — $^{14}\text{C}$ ,  $^{209}\text{Bi}$ — $^{208}\text{Bi}$  ( $^{210}\text{Bi}$ ),  $^{209}\text{Po}$ — $^{208}\text{Po}$ ,  $^{22}\text{Na}$ — $^{23}\text{Na}$ ,  $^{235}\text{U}$ — $^{238}\text{U}$ ,  $^{230}\text{Th}$ — $^{232}\text{Th}$  и др.].

Вопрос о возможностях оптической спектроскопии как общего метода изотопного анализа впервые был рассмотрен в работах автора [24, 115]. Позднее эта же проблема применительно к изотопному анализу элементов средней части периодической системы Менделеева была рассмотрена в работе [116]. Авторы этой работы использовали в основном такую же схему учета взаимного наложения изотопических компонент, о которой шла речь выше, однако задавались несколько иными параметрами. Было принято, что температура разряда в полом катоде составляет  $300^\circ\text{K}$ , а допустимое значение коэффициента отражения зеркал интерферометра равно 94%.

Несмотря на расхождения с нашими оценками значений степени разрешения изотопических компонент, в работе [116] показано, что критерий Релея с запасом выполняется для ряда линий в спектрах  $\text{Ne}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Ga}$ ,  $\text{Rb}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{Xe}$ ,  $\text{Ce}$ ,  $\text{Nd}$ ,  $\text{Sm}$ ,  $\text{Eu}$ ,  $\text{Gd}$ ,  $\text{Dy}$ ,  $\text{Er}$ ,  $\text{Yb}$ ,  $\text{Lu}$ ,  $\text{W}$ ,  $\text{Re}$ ,  $\text{Os}$ ,  $\text{Ir}$  и  $\text{Pt}$ .

Оценки, сделанные выше, относятся к несколько упрощенной схеме и не учитывают, например, зависимости предела разрешения линий от их интенсивности. Чем слабее спектральная линия, тем большие мощности разряда требуются для обеспечения ее достаточной яркости. Это в свою очередь приводит к увеличению доплеровской ширины линий и соответственно к ухудшению разрешения изотопических компонент. Однако следует иметь в виду, что по мере увеличения атомной массы анализируемых элементов роль доплеровского уширения линий постепенно падает.

Помимо наиболее отчетливых средств борьбы с доплеровским уширением спектральных линий, изложенных в разд. 12.1,

существуют еще два способа, позволяющие радикальным образом решить эту проблему.

Первый из них состоит в применении источников света с атомным пучком, предложенных впервые Л. Н. Добрецовым и А. Н. Терениным а также Богросом [117, 118]. Основная идея возбуждения спектров в атомных пучках сводится к тому, чтобы заставить двигаться излучающие атомы перпендикулярно направлению наблюдения спектра и тем самым уменьшить компоненту скорости атомов в этом направлении, что позволяет снизить эффективную кинетическую температуру газа в пучке до  $\sim 1,5^\circ \text{K}$ . Теория источников света с атомным пучком подробно описана в монографиях [25, 26], а различные конструкции источников — в работах [119—127]. Для аналитических целей представляют интерес только источники с повышенной яркостью излучения. Конструкция такого источника для исследования спектров твердых веществ описана в работе [119], а для трудно конденсируемых газов — в работах [126, 127].

В первой работе яркость источника увеличивали с помощью диафрагмы в виде длинной узкой щели, расположенной перпендикулярно линии наблюдения спектров. Однако увеличение яркости источника в широких пределах простым удлинением щелей встречается со значительными техническими трудностями. Прежде всего, необходимо соответствующее увеличение скорости откачки атомных паров из коллиматора и камеры возбуждения спектров. Во-вторых, в той же степени возрастает расход вещества. И, наконец, трудно обеспечить высокую плотность возбуждающего электронного потока на всем сечении атомного пучка.

Более радикально решена задача увеличения яркости источников с атомным пучком в работах Стенли и Ларсона [126, 127], которые исходили из того, что максимальная плотность паров в испарителе, а следовательно, и плотность атомов в пучке ограничены требованием превышения длины свободного пробега атомов над размерами отверстия. Уменьшая размеры диафрагмы, можно соответственно увеличить плотность атомов в испарителе. Однако при этом резко снижается пропускание диафрагмы и плотность атомов в пучке. Чтобы сохранить пропускание диафрагмы высоким, в работах [126, 127] предложено разбить диафрагму испарителя на узкие каналы, чтобы общая площадь отверстий была по-прежнему равна площади прямоугольной диафрагмы. Тогда режим истечения атомов из испарителя будет определяться размерами отдельного канала, а пропускание диафрагмы — суммарной площадью всех отверстий.

Эффективность этого приема легко оценить из следующего примера. Если система формирования атомного пучка состоит из двух прямоугольных диафрагм шириной 1 мм, то для аргона при коллимации пучка 0,05 число атомов, приходящихся на единицу площади сечения пучка, равно  $3,3 \cdot 10^{11}$  атом/см<sup>2</sup>. Для

сравнения можно указать, что в гейслеровской трубке при давлении аргона 0,1 мм рт. ст. разряд характеризуется плотностью порядка  $3,5 \cdot 10^{14}$  атом/см<sup>2</sup>, т. е. при прочих равных условиях яркость такого атомного пучка в 1000 раз меньше. Если же щель испарителя разбить на узкие каналы с минимальным размером  $\sim 0,018$  мм, то при пропускании диафрагмы 50% число атомов на единицу площади возрастает до  $9 \times 10^{12}$  атом/см<sup>2</sup>, т. е. яркость возрастает в 28 раз. Кроме того, полная эффузия из испарителя в этом случае в 2 раза меньше, что снижает потери вещества.

Многоканальные коллиматоры готовят из фольги бериллиевой бронзы по методу фотолитографии [126, 127]. В отдельных опытах удавалось получать диафрагмы с диаметром каналов  $\sim 0,006$  мм. Более простая процедура изготовления многоканальных коллиматоров с несколько большими размерами каналов описана в работе [128]. Спектральные исследования такого источника показали, что его яркость достаточна для регистрации фотоэлектрическим способом тонкой структуры линии HeII 4686 Å при использовании сложного интерферометра Фабри — Перо с коэффициентом отражения пластин 94%. По визуальным оценкам свечение пучка тяжелых атомов (Ag, Xe) ярче, чем легких.

В заключение следует отметить, что хотя источники света с атомным пучком обладают некоторыми уникальными возможностями, позволяющими исследовать исключительно тонкие детали в оптических спектрах атомов, перспективы их применения для изотопного анализа довольно неопределенны, поскольку никем эти возможности пока еще не исследовались. Попутно заметим также, что способ возбуждения спектров в атомных пучках позволяет получать с заметной интенсивностью свечение ионизованных атомов, в спектрах которых изотопическое смещение, как правило, больше.

Второй способ борьбы с доплеровским уширением линий легких элементов, а вернее, с малой величиной изотопического смещения в их спектрах состоит в продольном наблюдении свечения ионного пучка, ускоренного электрическим полем. Такой способ предложен Л. А. Тумерманом [129] и основан на различии в доплеровском смещении линий ионов изотопов, ускоренных в сильном электрическом поле. Смещение линий определяется соотношением [16]

$$\delta\lambda = 4 \cdot 10^{-4} \lambda \sqrt{\frac{E}{M} \frac{\Delta M}{M}} + \Delta\lambda_{\text{из}}, \quad (12.16)$$

где  $E$  — напряженность поля;  $M$  — масса иона;  $\Delta\lambda_{\text{из}}$  — истинное изотопическое смещение для наблюдаемой линии (в длинах волн). В табл. 12.3 приведены оценочные значения такого эффекта для линий ряда элементов верхней части периодической системы.

Изотопическое и доплеровское смещения линий для некоторых пар изотопов легких элементов ( $E=30$  кэВ) [16]

Изотопы	$\lambda, \text{ \AA}$	Доплеровское смещение $\Delta\nu_D$ , $\text{см}^{-1}$	Изотопическое смещение $\Delta\nu_{\text{из}}$ , $\text{см}^{-1}$	$\Delta\nu_D/\Delta\nu_{\text{из}}$
$^3\text{He}-^4\text{He}$	5015,7	12,0	0,049	245
	3888,6	15,5	0,404	38,4
$^6\text{Li}-^7\text{Li}$	6707,8	4,05	0,350	11,5
	5484,7	4,96	1,14	4,35
$^{10}\text{B}-^{11}\text{B}$	2497,7	5,06	0,168	30,1
	3451,4	3,66	0,877	4,2
$^{12}\text{C}-^{13}\text{C}$	2478,5	3,88	0,156	24,9
	2836,7	3,40	0,612	5,55
$^{14}\text{N}-^{15}\text{N}$	9629,6	0,63	0,070	9,00
	8242,5	0,75	0,060	12,5
$^{16}\text{O}-^{18}\text{O}$	8446,4	1,48	0,14	10,6
	7157,4	1,75	0,11	15,9
$^{35}\text{Cl}-^{37}\text{Cl}$	4233,3	2,95	0,47	6,3
	4810,1	0,80	0,035	22,8
$^{36}\text{Ar}-^{40}\text{Ar}$	7147,0	1,03	0,018	57,3
	4510,7	1,64	0,048	34,2
$^{39}\text{K}-^{41}\text{K}$	7699,0	0,42	0,008	52,5

Основная трудность практического применения данного способа — получение достаточно моноэнергетичного пучка ионов, дающего интенсивное свечение. В этой связи представляет интерес метод возбуждения искровых спектров при столкновениях пучка быстрых ионов с углеродной фольгой [130—132]. Данный метод оказался довольно эффективным применительно к изучению спектров высокоионизованных атомов. При наблюдении спектров путем проектирования параксиального пучка фотонов на входную щель спектрографа линии в спектре испытывают значительный доплеровский сдвиг: по данным работы [133] — до 43  $\text{ \AA}$  для ионов Ne, разогнанных в ускорителе до 2 Мэв. При этом ширина линий не превышала 1,1  $\text{ \AA}$ , а спектральная установка хорошо разделяла линии, отстоящие друг от друга на 2  $\text{ \AA}$ . Для пары изотопов  $^{20}\text{Ne}-^{22}\text{Ne}$  разница в доплеровском смещении в этих условиях должна составлять не менее 4—5  $\text{ \AA}$ , что больше чем достаточно для разделения изотопических компонент линий.

## 12.6. Изотопический эффект в электронно-колебательных спектрах двухатомных молекул.

### Выбор молекул и полос для изотопного анализа

При изотопном анализе по электронно-колебательным спектрам, к сожалению, не представляется возможным наметить какую-либо типовую схему анализа, поскольку оптимальные условия возбуждения спектров в каждом конкретном случае весьма

специфичны. Если при анализе по атомным спектрам возможности измерений в основном определяются наличием для данного элемента достаточно интенсивных линий с хорошо разрешенной изотопической структурой, здесь необходимо учитывать совокупное действие нескольких факторов. Рассмотрим вначале некоторые требования общего порядка.

Одним из важнейших факторов является устойчивость молекул при температуре применяемого источника возбуждения спектров. Для реакции диссоциации двухатомной молекулы



протекающей в газовой фазе при постоянном давлении, парциальное давление компонентов реакции в равновесных условиях подчиняется закону действующих масс

$$K'_p = P_{\text{Me}} \cdot P_{\text{X}} / P_{\text{MeX}}, \quad (12.18)$$

где  $K'_p$  — константа равновесия;  $P_{\text{Me}}$ ,  $P_{\text{X}}$  и  $P_{\text{MeX}}$  — парциальные давления компонентов. Откуда

$$P_{\text{MeX}} / P_{\text{Me}} = P_{\text{X}} / K'_p. \quad (12.19)$$

При этом константа равновесия  $K'_p$  может быть вычислена из уравнения

$$\ln K'_p = \frac{\Delta\Phi^*}{R} - \frac{\Delta H_0^0}{RT}, \quad (12.20)$$

где  $R$  — универсальная газовая постоянная ( $R = 1,987 \text{ кал} \times \text{Моль}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$ );  $\Delta\Phi^*$  — изменение приведенного термодинамического потенциала;  $\Delta H_0^0$  — тепловой эффект реакции при  $0^\circ \text{К}$ .

Процесс диссоциации принято характеризовать степенью диссоциации  $\alpha$ , которая соответствует доле диссоциированных молекул от общего числа исходных молекул. Считая суммарное давление

$$P_{\text{Me}} + P_{\text{MeX}} = P \quad (12.21)$$

постоянным при изменении равновесия в системе, можем записать

$$\left. \begin{aligned} P_{\text{Me}} &= \alpha P; \\ P_{\text{MeX}} &= (1 - \alpha) P. \end{aligned} \right\} \quad (12.22)$$

Подставляя эти парциальные давления компонентов в уравнение (12.19) и решая его относительно  $\alpha$ , получаем

$$\alpha = K'_p / (K'_p + P_{\text{X}}). \quad (12.23)$$

Парциальное давление компонента X определяется побочными процессами, происходящими в источнике света, и в первую оче-

редь устойчивостью соответствующих двухатомных молекул, т. е. константой равновесия  $K_p''$  реакции  $X_2 \rightleftharpoons 2X$ :

$$K_p'' = P_X^2 / P_{X_2}. \quad (12.24)$$

С учетом этой формулы получим

$$\alpha = \left( 1 + \sqrt{\frac{K_p'' P_{X_2}}{(K_p')^2}} \right)^{-1}. \quad (12.25)$$

Таким образом, при выборе молекул и условий возбуждения их электронно-колебательных спектров необходимо учитывать не только константу диссоциации исследуемой молекулы, но также устойчивость двухатомных молекул, соответствующих второму компоненту реакции, и возможность получения достаточно высокого парциального давления молекул  $X_2$  при температуре возбуждения спектров. Изменяя эти параметры, можно в значительной мере управлять степенью диссоциации выбранных молекул и, следовательно, возможностью получения интенсивных электронно-колебательных спектров. Значения  $K_p'$  и  $K_p''$  для многих реакций имеются, например, в работе [134]. В табл. 12.4 приведены расчетные значения степени диссоциации молекул MgO и CaO при температуре 4000°K и разных давлениях кислорода.

Таблица 12.4  
Степень диссоциации молекул MgO и CaO в разных условиях

Молекула	$P_{O_2}$ , мм рт. ст.	$\alpha$ , %
MgO	760	29
	1	92
CaO	760	10
	1	74

Все сказанное относится к источникам света, в которых достигается термодинамическое равновесие, например, дуга постоянного тока. Для неравновесных источников (разряд в полом катоде, ВЧ-разряд и т. п.) процесс диссоциации необходимо рассматривать в рамках принципа Франка — Кондона.

Второй компонент молекулы должен выбираться также с учетом природного изотопного состава элементов. Так, соединения типа MeCl или MeBr малопригодны для анализа, потому что наличие у хлора и брома нескольких изотопов, присутствующих в сравнимых количествах, сильно усложняет структуру электронно-колебательных спектров.

Важным является требование равномерного распределения масс внутри молекулы. В частности, применение для анализа спектров гидридов по этой причине ограничено лишь легкими элементами (LiH, VH). С увеличением атомной массы определяемых изотопов замена одного изотопа другим лишь незначительно изменяет приведенную массу такого рода молекул и соответственно колебательное изотопическое смещение очень мало. Практически для изотопного анализа тяжелых элементов можно рекомендовать лишь молекулы типа MeN, MeO, MeF и MeI. Само собой разумеется, что когда соединения типа Me<sub>2</sub> достаточно устойчивы, анализ целесообразно проводить по их спектрам.

Как уже отмечалось в гл. 8, изотопный анализ по электронно-колебательным спектрам двухатомных молекул может проводиться как путем измерения интенсивностей кантов изотопных полос, так и по относительной интенсивности отдельных ротационных компонент в полосе. В зависимости от конкретной задачи предпочтительным может оказаться тот или иной вариант. Соответственно этому выбор условий возбуждения спектров должен удовлетворять несколько различным требованиям.

Рассмотрим вначале основные требования к аналитической полосе и условиям ее возбуждения в случае анализа по кантам полос. Для этого метода характерно наложение вращательной структуры одной изотопной полосы на кант другой. Следовательно, оптимальными являются полосы, которые характеризуются высокой интенсивностью кантов и резким спадом интенсивности ротационных компонент с удалением их от канта полосы. Кроме того, желательно, чтобы канты полос имели простую структуру. Согласно формуле [135]

$$\nu = \nu_0 + (B'_v + B''_v)m + (B'_v - B''_v)m^2, \quad (12.26)$$

где  $\nu$  — волновое число ротационной линии;  $\nu_0$  — волновое число нулевой линии в данной полосе;  $B'_v$  и  $B''_v$  — вращательные постоянные комбинирующих колебательных уровней;  $m$  — вращательное квантовое число; радиус кривизны вблизи вершины параболы определяется различием постоянных  $B'_v$  и  $B''_v$  (член при  $m^2$ ). Здесь  $m = -J$  для ветви  $P$  и  $m = J + 1$  для ветви  $R$ . Чем больше разность  $B'_v - B''_v$ , тем меньше радиус кривизны и соответственно кант полосы образуется меньшим числом вращательных компонент, и наоборот. Очевидно, что в последнем случае кант полосы при прочих равных условиях будет отнесен более резко (большее отношение сигнала к фону).

Выразим постоянные  $B'_v$  и  $B''_v$  через постоянные вращения  $B_e$  и  $\alpha_e$ , соответствующие полному отсутствию колебаний, по приближенным формулам [135]:

$$B_v = B_e - \alpha_e(\nu + 1/2) + \dots = \frac{h}{8\pi^2 c \mu r_e^2} - \alpha_e(\nu + 1/2) + \dots, \quad (12.27)$$

где  $\nu$  — колебательное квантовое число;  $h$  — постоянная Планка;  $c$  — скорость света;  $\mu$  — приведенная масса;  $r_e$  — равновесное расстояние между атомами в молекуле. Полагая для простоты, что постоянные вращения  $B_e$  и  $a_e$  в верхнем и нижнем состояниях мало отличаются друг от друга, получим выражение

$$\nu = \nu_0 + \left[ \sum_{\nu} B_e - \sum_{\nu} \alpha_e (\nu + 1) \right] m + [\Delta B_e + \Delta \alpha_e \Delta \nu] m^2, \quad (12.28)$$

из которого непосредственно видно, что расстояние между соседними вращательными линиями в области канта тем меньше, чем меньше абсолютная величина вращательных постоянных и их различие в верхнем и нижнем состояниях, а также чем меньше разность колебательных квантовых чисел комбинирующих уровней. Таким образом, наиболее ярко выраженными являются канты полос с переходами  $\nu' = 0 \rightarrow \nu'' = 0$ ,  $\nu' = 1 \rightarrow \nu'' = 1$  и т. п. Однако колебательный изотопический сдвиг таких полос также мал и они мало пригодны для анализа по кантам полос.

Более важным фактором, определяющим распределение интенсивности в ротационной структуре полосы, является температура заселения вращательных уровней  $T_{вр}$ . Зависимость интенсивности линии, соответствующей переходу между уровнями  $J'$  и  $J''$ , от температуры имеет вид

$$I \sim C (J' + J'' + 1) \exp \left[ - \frac{B' J' (J' + 1) hc}{k T_{вр}} \right], \quad (12.29)$$

где  $C$  — постоянная для данной полосы.

При малых  $J$  изменение интенсивности определяется множителем  $(J' + J'' + 1)$ , при больших — экспонентой. Поэтому с ростом  $J$  интенсивность линий сначала увеличивается, а затем падает. Положение максимума интенсивности относительно нулевой линии полосы определяется соотношением

$$\Delta \nu = \nu_0 - \nu_{\max} = \sqrt{\frac{k T_{вр}}{2 B h c} - \frac{1}{2}}. \quad (12.30)$$

Следовательно, изменяя  $T_{вр}$  в источнике возбуждения спектров, можно менять  $\Delta \nu$  и тем самым выбирать условия, при которых выбранные линии с минимальным взаимным наложением имеют достаточную яркость. Так, в случае анализа по кантам полос целесообразно уменьшать температуру заселения вращательных уровней, а при анализе по отдельным вращательным компонентам, наоборот, увеличивать эту температуру. Тогда в области полосы, соответствующей большим значениям  $J$ , можно наблюдать хорошо разрешенные вращательные компоненты изотопных молекул. При этом лучше всего выбирать изотопные компоненты в полосах  $\nu' = 0 \rightarrow \nu'' = 0$ , для которых колебательное изотопическое смещение мало и изотопные компоненты с одинаковыми значениями  $J$  могут располагаться ря-

дом друг с другом, что удобно для сравнения их относительной интенсивности.

Сложность вращательной структуры полос в основном определяется типом электронного перехода (помимо изотопного состава). Наиболее простой структурой обладают полосы, принадлежащие переходам  ${}^1\Sigma \rightarrow {}^1\Sigma$ , так как в этом случае правилами отбора разрешены только переходы с  $\Delta J = \pm 1$ . В результате структура полосы состоит всего из двух ветвей —  $P$  и  $R$ . Переходы типа  ${}^2\Sigma \rightarrow {}^2\Sigma$  дают полосы, в которых каждая линия ветвей  $P$  и  $R$  расщеплена на три компоненты. Расстояние между компонентами возрастает с увеличением  $J$ . Для молекул с одинаковыми ядрами наблюдается чередование интенсивностей во вращательной структуре полосы. Все остальные типы электронных переходов дают полосы с еще более сложной структурой.

В табл. 12.5 представлен ряд полос в электронно-колебательных спектрах двухатомных молекул, которые могут быть использованы для изотопного анализа. Полосы выбирались с учетом устойчивости соответствующих молекул при высоких температурах в источнике возбуждения спектров, а также с учетом требований простоты их изотопической структуры, равномерного распределения масс внутри молекулы и интенсивностей полос. Как и в случае атомных спектров, интенсивность самой яркой полосы в спектре данной молекулы принималась равной 1000 единицам. В таблице приведено расчетное значение изотопического сдвига нулевых линий полос (чисто колебательный изотопический эффект). Колебательные постоянные, необходимые для расчета, взяты из справочников [136—138].

За последние годы появилось много новых данных по изучению электронно-колебательных спектров двухатомных молекул. Кратко перечислим основные работы, представляющие интерес для изотопного анализа.

Изотопический эффект в спектре  $\text{MgO}$  наблюдался при возбуждении спектров в вакуумной дуге, а также в пламени плазменной горелки в атмосфере кислорода [139]. Для перехода типа  $b^1\Sigma \rightarrow x^1\Sigma$  изотопический сдвиг кантов 3,3-полосы с  $\lambda = 4977 \text{ \AA}$  равен  $3,2 \text{ см}^{-1}$  для молекул  ${}^{24}\text{Mg}^{18}\text{O} \rightarrow {}^{26}\text{Mg}^{16}\text{O}$ . В спектре  $\text{GaO}$ , получаемом с помощью дуги постоянного тока [140], наблюдались компоненты, обусловленные изотопами  ${}^{69}\text{Ga}$  и  ${}^{71}\text{Ga}$ . Дуга постоянного тока применялась также для получения спектров  $\text{TiO}$  [141] и  $\text{TeO}$  [142]. В работе [143] описан способ получения эмиссионных спектров окислов металлов платиновой группы —  $\text{RuO}$ ,  $\text{RhO}$ ,  $\text{OsO}$ ,  $\text{IrO}$ ,  $\text{PtO}$ ,  $\text{ReO}$ . Спектры возбуждали в низкоамперной дуге постоянного тока (сила тока 2,5—5,0 а), горящей между серебряными электродами и стабилизированной потоком смеси  $\text{Ag} + \text{O}_2$ .

С помощью восстановительного пламени были получены интенсивные спектры испускания молекул  $\text{GaAs}$ ,  $\text{AlSb}$ ,  $\text{InP}$ ,  $\text{InSb}$ ,

## Изотопический эффект в электронно-колебательных спектрах некоторых двухатомных молекул

Молекула	Изотопы	$E_{\text{дисс.}}^{\text{эв}}$	Переход	$\lambda, \text{Å}$	$\nu', \nu''$	Интенсивность	$\Delta\nu_{\text{кол.}}^{\text{см}^{-1}}$
BO	$^{10}\text{B}-^{11}\text{B}$	8,02	$2^2\Sigma^+ - x^2\Sigma^+$	2437,1	0,1	1000	60,3
BF	$^{10}\text{B}-^{11}\text{B}$	8,06	$b^3\Sigma - a^3\Pi$	3122,1	0,0	—	14,4*
CO	$^{12}\text{C}-^{13}\text{C}$	11,14	$B^1\Sigma^+ - A^1\Pi$	4123,6	1,0	700	51,3
CN	$^{12}\text{C}-^{13}\text{C}$	8,46	$B^2\Sigma^+ - x^2\Sigma^+$	4216,0	0,1	—	41,8
$\text{C}_2$	$^{12}\text{C}-^{13}\text{C}$	6,25	$A^3\Pi_g - x^3\Pi_u$	4737,1	1,0	—	34,1
$\text{N}_2$	$^{14}\text{N}-^{15}\text{N}$	9,80	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$	2976,8	2,0	600	65,5
NO	$^{14}\text{N}-^{15}\text{N}$	6,64	$A^2\Sigma^+ - x^2\Pi$	2478,7	0,2	—	61,3
CO	$^{16}\text{O}-^{18}\text{O}$	11,14	$B^1\Sigma^+ - A^1\Pi$	4123,6	1,0	700	55,6
PO	$^{16}\text{O}-^{18}\text{O}$	6,17	$2^2\Sigma - x^2\Pi$	2555,0	0,1	—	32,8
AlO	$^{16}\text{O}-^{18}\text{O}$	5,03	$2^2\Sigma^+ - x^2\Sigma^+$	4648,2	1,0	—	31,5
MgF	$^{24}\text{Mg}-^{26}\text{Mg}$	5,25	$A^2\Pi - x^2\Sigma$	3594,2	0,0	—	0,8*
MgO	$^{24}\text{Mg}-^{26}\text{Mg}$	4,38	$1^1\Sigma^* - 1^1\Sigma$	5007,3	0,0	—	1,9*
SiO	$^{28}\text{Si}-^{29}\text{Si}$	8,38	$1\Pi - x^1\Sigma$	2563,8	0,3	800	22,7
SiN	$^{28}\text{Si}-^{29}\text{Si}$	4,55	$B^2\Sigma - x^2\Sigma^+$	4204,3	3,3	—	3,3
CS	$^{32}\text{S}-^{34}\text{S}$	7,67	$D(1\Pi) - x^1\Sigma^+$	2592,6	1,1	—	2,6
SO	$^{32}\text{S}-^{34}\text{S}$	5,41	$B^3\Sigma^- - x^3\Sigma^-$	2827,4	1,6	800	58,6
SN	$^{32}\text{S}-^{34}\text{S}$	5,03	$B^2\Sigma - x^2\Pi$	2383,6	0,1	—	9,9
$\text{S}_2$	$^{32}\text{S}-^{34}\text{S}$	4,33	$B^3\Sigma_u^- - x^3\Sigma_g$	3091,7	5,2	—	0,9
CaO	$^{40}\text{Ca}-^{44}\text{Ca}$	5,03	$1^1\Sigma^* - 1^1\Sigma$	8153,1	1,0	1000	9,6
CaF	$^{40}\text{Ca}-^{44}\text{Ca}$	3,19	$B^2\Sigma - x^2\Sigma^+$	5302,7	2,2	—	0,8
AlCl	$^{35}\text{Cl}-^{37}\text{Cl}$	5,09	$1\Pi - 1^1\Sigma$	2647,5	0,1	700	5,8
TiO	$^{46}\text{Ti}-^{47}\text{Ti}$	6,81	$c^3\Pi - x^3\Pi$	6159,1	1,4	—	13,4
VO	$^{50}\text{V}-^{51}\text{V}$	6,44	$A(2\Delta) - x(2\Delta)$	6086,4	0,1	800	1,1
CrO	$^{50}\text{Cr}-^{52}\text{Cr}$	4,42	$A \rightarrow x$	6395,0	0,1	900	1,5
FeO	$^{54}\text{Fe}-^{56}\text{Fe}$	4,29	$(b) \rightarrow (x)$	6218,3	0,2	1000	2,4
GaI	$^{69}\text{Ga}-^{71}\text{Ga}$	—	$A^3\Pi_0^+ - x^1\Sigma_0^+$	3944,7	0,1	—	2,1
GeO	$^{70}\text{Ge}-^{72}\text{Ge}$	6,94	$1^1\Sigma - x^1\Sigma$	2881,8	0,3	1000	9,1
CSe	$^{78}\text{Se}-^{80}\text{Se}$	6,81	$D\Pi - x^1\Sigma^+$	2930,6	0,1	—	1,9
AlBr	$^{79}\text{Br}-^{81}\text{Br}$	4,60	$A^1\Pi - x^1\Sigma^+$	2848,4	0,2	600	2,5
ZrO	$^{92}\text{Zr}-^{94}\text{Zr}$	7,89	$B^3\Pi - x^3\Delta$	5456,5	1,0	400	1,3
AgI	$^{107}\text{Ag}-^{109}\text{Ag}$	2,9	$B(3\Pi_0) - x(1^1\Sigma)$	3251,7	0,2	—	2,2
InI	$^{113}\text{In}-^{115}\text{In}$	3,47	$A^3\Pi_0^+ - x^1\Sigma_0^+$	4180,1	5,7	—	2,5
Te <sub>2</sub>	$^{128}\text{Te}-^{130}\text{Te}$	2,30	$B \rightarrow X$	4530,0	1,3	400	5,0
BaO	$^{136}\text{Ba}-^{138}\text{Ba}$	—	$1^1\Sigma^* - x^1\Sigma$	6782,8	0,3	800	1,5

\* $\Delta\nu_{\text{кол.}}^{\text{см}^{-1}}$  для  $J=40$  и  $\Delta J=-1$ .

InCl [144]. При введении в водород-воздушное пламя  $\text{SO}_2$  наблюдался спектр молекулы  $\text{S}_2$  [145]. Авторы последней работы отмечают, что добавление инертного газа увеличивает интенсивность полос с высоким верхним колебательным уровнем ( $\nu' > 9$ ).

Большое количество работ посвящено изучению электронно-колебательных спектров двухатомных молекул с помощью газового разряда пониженного давления (ВЧ-разряд, тлеющий

разряд постоянного тока). В ВЧ-разряде наблюдались изотопические компоненты в спектре  $S_2$  [146],  $Cl_2$  [147], компоненты изотопов  $^{64}Zn$ ,  $^{66}Zn$  и  $^{68}Zn$  в спектре молекулы  $ZnIn$  [148]. При возбуждении спектра  $SnO$  в ВЧ-разряде в потоке кислорода в присутствии  $SnCl_4$  измерено изотопическое смещение 0,1-полосы для молекул  $^{120}Sn^{16}O$ — $^{118}Sn^{16}O$ — $^{116}Sn^{16}O$  [149]. ВЧ-разряд применялся для изучения изотопического эффекта в спектрах  $CoBr$  [150] и  $NiBr$  [151]. С помощью газового разряда пониженного давления изучены спектры таких молекул, как  $PbTe$  [152],  $GaO$  и  $InO$  [153],  $AsO^+$  [154],  $TeO$  [155],  $BiF$  [156],  $BiCl$  [157]. В последней работе замечен изотопический эффект, обусловленный молекулами  $Bi^{35}Cl$  и  $Bi^{37}Cl$ .

Получил некоторое распространение также способ возбуждения спектров с помощью печи Кинга:  $AlS$  [158],  $AuBa$  [159],  $Au_2$ ,  $Ag_2$ ,  $AlAu$  и  $AuMg$  [160],  $AuSn$  [161] и  $CuS$  [162]. При этом в спектрах  $AuSn$  и  $CuS$  обнаружены компоненты изотопов  $^{118}Sn$ ,  $^{116}Sn$ ,  $^{63}Cu$  и  $^{65}Cu$ . Применение печи Кинга как источника возбуждения спектров позволяет в широких пределах изменять и точно контролировать параметры возбуждения.

Из других новых источников следует отметить способ получения спектров в пламени углерода, представляющем собой нагретый до температуры  $3000^\circ C$  графитовый стержень, предварительно пропитанный раствором соли исследуемого вещества. С помощью такого источника, например, изучено более 350 полос в спектре  $LaO$  [163]. Разумеется, такой же прием может оказаться полезным и для возбуждения молекулярных спектров других элементов.

Интересные результаты получены по изучению электронно-колебательных спектров инертных газов:  $HeNe$  [164],  $ArXe$  [165],  $KrXe$  [166],  $XeN$  [167, 168],  $XeO$  и  $KrO$  [169],  $XeF$  [170]. Изотопический эффект изучен в спектре  $HeNe$ . Наблюдаемое смещение совпало с расчетным значением.

### **12.7. Связь между относительной интенсивностью изотопических компонент и изотопным составом образца в атомных спектрах**

Компоненты изотопической структуры линии соответствуют переходам между одними и теми же энергетическими уровнями атома. Следствием этого является высокая гомологичность компонент, что позволяет установить теоретически связь их относительной интенсивности с изотопным составом образца. В этом смысле метод изотопного анализа по эмиссионным спектрам атомов можно считать столь же абсолютным, что и масс-спектрометрический изотопный анализ. Однако имеющиеся экспериментальные данные показывают, что в ряде случаев наблюдаются значительные изотопные эффекты в интенсивностях атомных спектров. По-видимому, здесь надо различать два случая:

а) возбуждение спектров одноатомного газа, представляющего собой смесь изотопов, где изотопные эффекты в интенсивностях могут быть вызваны лишь различием атомных характеристик изотопов;

б) возбуждение спектров молекулярных газов, представляющих собой смесь изотопных молекул.

Первый случай достаточно подробно рассмотрен в основном тексте книги, тогда как второй заслуживает отдельного обсуждения. Рассмотрим этот вопрос на примере изотопного анализа водорода. В работах [16, 171—173] по изотопному анализу водород-дейтериевых смесей указывается, что в интервале сравнимых концентраций изотопов (10—90%) с хорошим приближением отношение интенсивностей изотопических компонент линии  $I_D/I_H$  равно отношению концентраций  $C_D/C_H$ . В работе [174] найдено, что  $I_D/I_H > C_D/C_H$ . В работах [175—177], посвященных изотопному спектральному анализу водорода в смесях  $H_2 + D_2$ ,  $HCl + D_2$ ,  $H_2S + D_2$  и  $NH_3 + D_2$ , выявлено преимущественное возбуждение линии дейтерия по сравнению с водородом в первых двух случаях, а в остальных — преимущественное возбуждение линии водорода. В последних работах показано, что в зависимости от экспериментальных условий (главным образом давления газа в разрядной трубке) отношение интенсивностей  $I_D/I_H$  может быть как больше  $C_D/C_H$ , так и меньше  $C_D/C_H$ . Кроме того, существует интервал промежуточных давлений, где  $I_D/I_H \approx C_D/C_H$  [178, 179]. Влияние химического состава проб на относительную интенсивность линий обнаружено в работе [179].

Связь между отношением интенсивностей  $I_D/I_H$  и отношением концентрации изотопов  $C_D/C_H$  при изотопном спектральном анализе тяжелой воды изучена менее обстоятельно. В работах [180—184], посвященных этому вопросу, не обнаружено существенных отличий отношений  $I_D/I_H$  и  $C_D/C_H$ . Однако более детальные исследования [24] показали, что и в случае смесей  $H_2O + HDO + D_2O$  могут наблюдаться отклонения от такой простой зависимости.

Таким образом, экспериментальные данные по обсуждаемому вопросу весьма противоречивы. В работе [24] автором было показано, что для объяснения наблюдаемых эффектов в интенсивностях изотопических компонент линий водорода необходимо принимать во внимание процессы диссоциации и рекомбинации изотопных молекул в источнике возбуждения спектров, поскольку именно эти процессы определяют главным образом стационарную концентрацию нормальных атомов изотопов в разряде. При этом процесс диссоциации можно рассматривать в рамках принципа Франка — Кондона, а изотопный эффект в рекомбинации может проявляться как в процессе объемной рекомбинации, так и при рекомбинации на стенках разрядной трубки. Позднее этот подход подвергся детальному обсуждению в работе [185].

## Диссоциация

На рис. 12.5 приведены кривые потенциальной энергии молекулы водорода для различных электронных состояний не выше 20 эв [186]. Кривая 1 соответствует основному электронному состоянию  $1^1\Sigma_g$  с энергией диссоциации 4,4 эв. При температуре

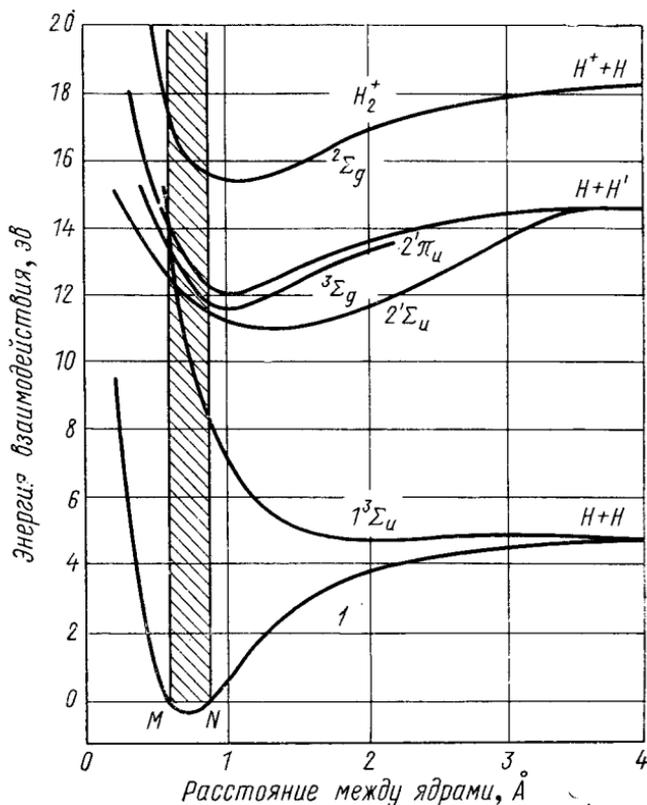


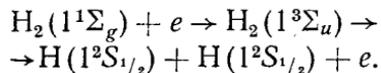
Рис. 12.5. Схема электронных состояний молекулы  $H_2$ .

газа 500—600° К можно считать, что подавляющее количество молекул  $H_2$  или  $D_2$  находится на основном колебательном уровне основного электронного состояния ( $kT=418 \text{ см}^{-1}$ ,  $\Delta E_{v''=0 \rightarrow v'=1}=4154,6 \text{ см}^{-1}$ ). Поэтому наиболее вероятные по принципу Франка—Кондона переходы находятся в пределах заштрихованной области между точками М и N. При этом процессами, ведущими к диссоциации, могут быть

- $H_2(1^1\Sigma_g) + e \rightarrow H_2(1^1\Sigma_g)_{v=15} \rightarrow H + H + e;$
- $H_2(1^1\Sigma_g) + e \rightarrow H_2(1^1\Sigma_g)_{v=4} + e \rightarrow H_2(1^1\Sigma_g)_{v=8} \rightarrow H_2(1^1\Sigma_g)_{v=15} \rightarrow H + H + e;$
- $H_2(1^1\Sigma_g) + e \rightarrow H_2(1^3\Sigma_u) \rightarrow H + H + e;$

- г)  $H_2(1^1\Sigma_g) + e \rightarrow H_2(2^3\Sigma_g) \rightarrow H_2(1^3\Sigma_u) + h\nu \rightarrow H + H + e$ ;  
 д)  $H_2(1^1\Sigma_g) + e \rightarrow H_2^+(2^2\Sigma_u) + 2e \rightarrow H + H + e$ ;  
 е)  $H_2^+(2^2\Sigma_g) + e \rightarrow H_2^+(2^2\Sigma_u) + e \rightarrow H + H + e$ ;  
 ж)  $H_2(1^1\Sigma_g) + e \rightarrow H_2^- \rightarrow H + H + e$ ;  
 з)  $H_2^+(2^2\Sigma_g) + e \rightarrow H + H$ .

Для оценки относительной роли этих процессов воспользуемся данными из работ [186, 187]. Для плазмы с концентрацией электронов  $\sim 10^{12} \text{ см}^{-3}$  и электронной температурой  $\sim 4 \text{ эв}$  в разрядной трубке диаметром 1 см (условия, весьма близкие к параметрам ВЧ-разряда) доля молекул, участвующих в процессах а) + б), в) и г), соответственно равна  $1,43 \cdot 10^{-3}$ ;  $1,00$  и  $1,14 \cdot 10^{-4}$ , т. е. в данном случае диссоциация происходит в основном через электронное состояние отталкивания  $1^3\Sigma_u$  по схеме



Аналогичный вывод сделан также в работе [185] на основе расчета скоростей процессов 1—3 по их эффективным сечениям.

Наличие изотопного эффекта при диссоциации определяется характером потенциальной функции возбужденного электронного состояния молекулы, с кото-

рого может произойти ее диссоциация на атомы. Если диссоциирующее состояние имеет минимум (кривая 2 на рис. 12.6), то условие перехода в это состояние с последующей диссоциацией молекулы на атомы состоит в том, чтобы межъядерное расстояние в молекуле в момент перехода должно быть меньше некоторой величины  $r_c$ , соответствующей пересечению вертикального перехода с пределом диссоциации верхнего состояния. Так как энергия нулевых колебаний

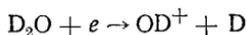
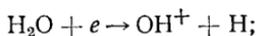
$$E \sim \frac{h}{4\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}}, \quad (12.31)$$

где  $K$  — силовая постоянная, для легкой молекулы больше, чем для тяжелой, то молекулы  $H_2$  в единицу времени испытывают большее число переходов при  $r < r_c$ , чем молекулы  $D_2$ . Таким

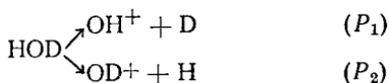
образом, когда в разряде доминируют процессы а) + б) или г), должна наблюдаться преимущественная диссоциация молекул  $H_2$  по отношению к  $D_2$ . Когда основным является процесс в), диссоциация происходит при любых межъядерных расстояниях (кривая 1 на рис. 12.6) и отношение концентраций свободных атомов в разряде равно отношению концентраций изотопов в образце.

В этой связи можно указать, что теоретические расчеты диссоциативного изотопного эффекта для молекул  $H_2$  и  $D_2$ , протекающего по типу д), выполненные в приближении гармонического осциллятора и в приближении Морзе, показали, что вероятность диссоциации молекул  $H_2$  в 2,3 раза больше, чем  $D_2$  [188]. Масс-спектрометрические измерения этой величины дали значения, лежащие в интервале от 1,5 до 2,8 [189, 190].

Процессы диссоциации легкой и тяжелой воды путем электронного удара изучались в работах [191—193] масс-спектрометрическим методом. При этом было установлено, что в отличие от молекул  $H_2$  и  $D_2$  количество ионов  $OH^+$  и  $OD^+$ , образующихся при диссоциации  $H_2O$  и  $D_2O$ , строго одинаково в исследованном диапазоне энергий электронов (10—500 эв). Этот факт свидетельствует, что верхнее электронное состояние молекулы  $H_2O$ , ведущее к диссоциации, не имеет потенциальной ямы и, таким образом, процессы диссоциации



не зависят от межъядерного расстояния в момент перехода и равновероятны для обоих типов изотопных молекул. В случае диссоциации третьей изотопной разновидности воды  $HDO$  авторы обнаружили существование внутримолекулярного изотопного эффекта, выражающегося в том, что процессы распада молекулы по схеме



имели разную вероятность ( $P_2/P_1 = 2,1 \pm 0,1$ ). Наблюдаемый эффект авторы объясняют на основе квазиравновесной теории мономолекулярного распада [194]. Однако такой процесс диссоциации является сравнительно медленным ( $\sim 10^{-5}$  сек) и в случае газового разряда вряд ли может играть заметную роль. Так, молекула  $H_2O$  при давлении 1 мм рт. ст. и температуре  $400^\circ K$  испытывает за это время  $\sim 10^3$  столкновений.

Таким образом, процессы диссоциации молекулярного водорода и воды под действием электронного удара существенно различны, что необходимо принимать во внимание при оценке влияния этих процессов на результаты анализа изотопного со-

става водорода в молекулах  $H_2$  и  $H_2O$ . В результате этих процессов всегда отношение концентраций

$$[H]/[D] \geq [H_2]/[D_2] \text{ и } [H]/[D] = [H_2O]/[D_2O].$$

Проведенные нами эксперименты со смесями  $H_2+D_2$  и  $H_2O+D_2O$  показали, что действительно в первом случае отношение интенсивностей изотопических компонент  $I_H/I_D$  возрастает с уменьшением электронной температуры разряда, тогда как во втором — не зависит от  $T_e$  в широком диапазоне ее изменения [24].

### Рекомбинация

Наряду с диссоциацией в разряде протекают процессы рекомбинации атомов в молекулу. При этом рекомбинация изотопных частиц может происходить как в объеме разрядной трубки (объемная рекомбинация), так и на стенках (стеночная рекомбинация). Независимо от типа доминирующего процесса, как тот, так и другой вид рекомбинации сопровождается заметным изотопическим эффектом, обусловленным различием в частотах столкновений рекомбинирующих изотопных частиц и энергий активации процесса рекомбинации изотопных молекул. Водород как более легкий газ рекомбинирует быстрее дейтерия и в разряде создается избыточная атомная концентрация дейтерия.

Наличие изотопного эффекта при объемной рекомбинации водорода и дейтерия было обнаружено в работе [195]. В работе [185] путем решения уравнения баланса показано, что различия в скорости рекомбинации могут достигать значения  $\sqrt[4]{m_H/m_D} = 0,84$  при объемной рекомбинации и  $\sqrt{m_H/m_D} = 0,7$  при стеночной рекомбинации, где  $m_H$  и  $m_D$  — массы протона и дейтона соответственно. Эффект зависит от степени диссоциации молекул в разряде, достигая максимального значения при стремлении последней к нулю. При 100%-ной степени диссоциации величина изотопного эффекта равна единице. Отмечено, что в области малых давлений ( $P < 1$  мм рт. ст.) основным процессом является стеночная рекомбинация.

При наличии протока паров или анализируемых газов через разрядную трубку рекомбинация может протекать как в зоне разряда, так и вне ее. Очевидно, что в последнем случае различия в скоростях рекомбинации не могут вызывать заметного отклонения  $I_H/I_D$  от  $C_H/C_D$ , если смена газа в разрядной трубке происходит достаточно быстро. Подобная зависимость отношения интенсивностей от скорости потока наблюдалась в работах [196, 197]. В остальных работах диапазон исследованных скоростей потока был значительно меньше.

Влияние рекомбинационных процессов на измеряемое отношение интенсивностей изотопических компонент линии в зависи-

мости от расхода анализируемого газа показано в табл. 12.6 [24].

Таблица 12.6

Зависимость отношения интенсивностей изотопических компонент линии от расхода паров воды через разрядную трубку ( $C_H/C_D=0,987$ ) [24]

Расход паров, <i>см<sup>3</sup>/мин</i>	$I_H/I_D$	Расход паров, <i>см<sup>3</sup>/мин</i>	$I_H/I_D$
0	0,73	2,72	0,93
0,56	0,83	5,41	0,97
1,27	0,88	10,90	0,99
2,07	0,91		

При отсутствии протока паров через разрядную трубку наблюдаемые отношения довольно хорошо совпадают с отношением скоростей рекомбинации изотопных молекул на стенках трубки (0,7). При максимальной скорости потока, когда время пребывания атомов водорода и дейтерия в разряде составляет  $\sim 10^{-3}$  сек, а полупериоды реакций рекомбинации в объеме и на стенке соответственно равны  $\sim 10^{-1}$  и  $10^{-2}$  сек, достигается равенство отношений интенсивностей изотопических компонент линии и содержаний изотопов в смеси.

#### • Прочие эффекты

Помимо диссоциации и рекомбинации в разряде протекают реакции изотопного обмена, также искажающие отношение интенсивностей компонент аналитической линии. Этот эффект подробно рассмотрен в работе [185]. Авторами показано, что различие отношений констает скоростей  $K_3/K_5$  и  $K_4/K_6$  реакций



приводит к повышенной концентрации атомов водорода в разряде по сравнению с дейтерием. Величина эффекта существенно зависит от газовой температуры разряда.

Еще одним важным фактором, действующим на отношение интенсивностей изотопических компонент аналитической линии, является самопоглощение в источнике света. Истинные интегральные интенсивности изотопических компонент для доплеровского контура могут быть записаны в виде [198]

$$I(\nu) = \frac{\Delta\nu_D}{2\sqrt{\ln 2}} I_0 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\omega^2} d\omega, \quad (12.32)$$

где  $\omega = 2\sqrt{\ln 2}(\nu - \nu_0)/\Delta\nu_D$ .

Вследствие самопоглощения в источнике света толщиной  $l$ , обладающем коэффициентом поглощения  $K_v$ , регистрируемая спектральным прибором интенсивность линии

$$I'(v) = I(v) (1 - e^{-K_v l}) / K_v. \quad (12.33)$$

При малых оптических плотностях ( $K_v l \ll 1$ )

$$(1 - e^{-K_v l}) / K_v = K_v l / K_v = l \quad (12.34)$$

и между  $I(v)$  и  $I'(v)$  соблюдается прямая пропорциональность. Если условие  $K_v l \ll 1$  не выполняется, то из формулы (12.33) с учетом того, что распределение  $K_v$  по контуру линии является также доплеровским, получим выражение

$$I'(v) = \frac{\Delta v_D}{2\sqrt{\ln 2}} \frac{I_0}{K_0} \int_{-\infty}^{+\infty} [1 - \exp(-K_0 l e^{-\omega^2})] d\omega, \quad (12.35)$$

где 
$$K_0 = \frac{2\sqrt{\pi \ln 2}}{\Delta v_D} \cdot \frac{e^2}{m_0 c} \cdot f N$$

— коэффициент поглощения в центре линии в  $см^{-1}$ ;  $\Delta v_D$  дано в  $сек^{-1}$ ;  $e$  и  $m_0$  — заряд и масса электрона;  $c$  — скорость света;  $f$  — сила осциллятора линии;  $N$  — концентрация частиц на нижнем уровне.

Интеграл в формуле (12.35) можно вычислить с помощью табулированных значений функции Ладенбурга и Леви [199]

$$\begin{aligned} S &= \frac{1}{\sqrt{\pi} K_0 l} \int_{-\infty}^{+\infty} \{1 - \exp[-\alpha_0 l \exp(-\omega^2)]\} d\omega = \\ &= 1 - \frac{K_0 l}{2! \sqrt{2}} + \frac{(K_0 l)^2}{3! \sqrt{3}} - \frac{(K_0 l)^3}{4! \sqrt{4}} + \dots \end{aligned} \quad (12.36)$$

Тогда для отношения измеряемых интенсивностей двух линий получим формулу

$$\frac{I'_1(v)}{I'_2(v)} = \frac{I_{01}}{I_{02}} \cdot \frac{S_1}{S_2}. \quad (12.37)$$

Проиллюстрируем влияние самопоглощения на примере изотопного анализа лития по линии  $LiI$  6708 Å ( $f=0,71$ ) при возбуждении спектров в разрядной трубке с охлаждаемым полым катодом ( $T=200^\circ K$ ,  $l=2$  см,  $\Delta v=1,7 \cdot 10^9$  сек $^{-1}$ ). Если общая концентрация атомов лития в разряде составляет  $1 \times 10^{11}$  см $^{-3}$ , а содержание одного из изотопов равно 10 ат. %, то  $K_{01}l=0,21$  ( $S_1=0,930$ ) и  $K_{02}l=1,85$  ( $S_2=0,577$ ) и в результате измеренное отношение интенсивностей составит 0,179 (без учета мультиплетного расщепления) вместо истинного значения 0,111.

Когда доплеровские ширины изотопических компонент существенно различны, самопоглощение в источнике приводит к искажению отношения их интенсивностей даже при равной концентрации изотопов, если измеряются их интенсивности в максимумах. На это обращено внимание в работе [185]. Авторами показано на примере линий водорода серии Бальмера, что даже при сглаживающем действии аппаратной функции спектрального прибора наблюдается отчетливая закономерность

$$(I_H/I_D)_\alpha > (I_H/I_D)_\beta > (I_H/I_D)_{\gamma\delta}$$

в силу того, что

$$(K_0)_\alpha > (K_0)_\beta > (K_0)_{\gamma\delta}.$$

Рассмотрены лишь некоторые процессы, протекающие в источнике света. Однако даже эти данные показывают, что, несмотря на высокую гомологичность изотопических компонент аналитической линии, установление зависимости между их относительной интенсивностью и изотопным составом связано с учетом значительных скрытых изотопных эффектов, часто не поддающихся количественной оценке. Следует, правда, заметить, что столь большие различия наблюдаются лишь при анализе легких элементов (главным образом смесей H—D, H—T и т. п.). По мере увеличения атомной массы элементов молекулярные характеристики их изотопных соединений становятся все более близкими. Тем не менее и в этом случае остается еще много факторов (самопоглощение, фон в спектре, взаимное наложение контуров линий, наложение посторонних линий и др.), которые могут заметным образом исказить результаты анализа. Следовательно, создание безэталонных методик анализа возможно лишь в отдельных благоприятных случаях и этому должен предшествовать детальный анализ условий возбуждения и регистрации спектров.

Наиболее просто проверить правильность получаемых результатов можно с помощью образцов сравнения. Применительно к изотопному анализу проблема «эталонов» решается значительно легче, поскольку для этой цели могут быть использованы образцы природного изотопного состава.

## **12.8. Некоторые дополнительные примеры практического применения метода**

### **Водород-третиевые смеси**

Метод эмиссионной спектроскопии в ряде случаев может быть использован для определения некоторых долгоживущих радиоактивных изотопов в их смеси со стабильными. Одной из таких задач является определение изотопного состава водорода в пробах газообразного трития высокой удельной активности.

Анализ водород-тритиевых смесей имеет одну специфическую трудность, связанную с высокой токсичностью проб. Поэтому обычный способ возбуждения спектров в протоке газа через разрядную трубку неприменим из-за большого расхода пробы на анализ (10—20 мл) и технических трудностей регенерации пропущенного через трубку газа. С другой стороны, при возбуждении спектров в замкнутых разрядных трубках водород всегда выделяется из стенок в виде, например, десорбированных паров воды. Предварительная тренировка трубок для трития в отличие от дейтерия осложняется еще и тем, что собственное  $\beta$ -излучение трития влияет на его химическую активность. В результате тритий энергично реагирует со многими веществами (масла, смазки, каучук), с которыми простой водород обычно не вступает в реакцию [200]. Кроме того, тренировка удлинит процедуру анализа. Процессы адсорбции, десорбции и изотопного обмена на стенках трубки протекают с заметным разделением изотопов. Этот эффект в случае изотопов водорода должен быть особенно велик [201], а его количественная оценка крайне затруднительна, поскольку коэффициент разделения изотопов зависит от многих факторов, в том числе от температуры и давления газа.

Устранение адсорбционно-десорбционных эффектов на стенках трубки совершенно необходимо для получения правильных результатов анализа. В работе [174], посвященной в основном определению изотопного состава водород-дейтериевых и частично водород-тритиевых смесей в замкнутых разрядных трубках, для этой цели применяли тщательное обезгаживание трубок под вакуумом, «споласкивание» трубок несколько раз анализируемой смесью и пятикратную тренировку трубок в ВЧ-разряде общей длительностью 150 мин (спектры регистрировались фотографическим способом).

По-видимому, компромиссным решением является конструкция разрядной трубки, предложенная в работе [202] (рис. 12.7). Трубка состоит из капилляра длиной 60 мм с внутренним диаметром 2 мм, в котором возбуждается свечение газа, и балластной емкости. Трубка снабжена порционным промежутком между двумя вакуумными кранами и шлифом для присоединения к заполняющей системе. Наличие балластной емкости позволяет увеличить общее количество газа, расходуемого на анализ, и тем самым уменьшить роль «эффекта стенок» по сравнению с трубками, состоящими только из одного разрядного капилляра. Под действием разряда газ внутри капилляра нагревается, вследствие чего в разрядной трубке создаются конвективный поток и, следовательно, условия, до некоторой степени сходные с условиями возбуждения спектров в проточных трубках. Трубки перед анализом вакуумировали до  $1 \times 10^{-5}$ — $1 \times 10^{-6}$  мм рт. ст., обезгаживали прогревом под вакуумом в пламени спиртовой горелки и заполняли анализируемой смесью.

Влияние адсорбционно-десорбционных процессов изучалось по характеру изменения во времени относительной интенсивности изотопических компонент линии  $H_{\beta}$ . Спектры регистрировали фотоэлектрическим способом при спектральной ширине входной и выходной щелей  $1,7 \text{ см}^{-1}$  (расстояние между компонентами  $7,3 \text{ см}^{-1}$ ). Критерием пренебрежимо малой роли адсорбционно-десорбционных процессов служило постоянство во времени относительной интенсивности изотопических компонент.

Стабильные во времени результаты были получены в разрядных трубках объемом  $200 \text{ см}^3$  при давлении  $2,5 \text{ мм рт. ст.}$  без предварительной тренировки. Однако следует заметить, что минимальное количество газа ( $PV$ ), обеспечивающее постоянство  $I_T/I_H$ , зависит не только от конструкции разрядной трубки, но и от характеристик применяемого ВЧ-генератора и ряда других факторов.

Для градуировки измерений были приготовлены смеси трития с водородом. Смеси готовили на специальной вакуумной установке с отсчетом давлений смешиваемых компонентов по масляному манометру при постоянном объеме. Во всех случаях суммарное давление  $P_{T+H}$  было не менее  $200 \text{ мм масл. ст.}$  Примесь  $^3\text{He}$  в исходном тритии (продукт  $\beta$ -распада трития) удаляли адсорбцией трития на металлическом уране и откачкой гелия. В результате измерений спектров приготовленных смесей найдено, что имеет место зависимость

$$I_H/I_T = 0,96C_H/C_T.$$

Значение коэффициента при указанных условиях экспериментов почти целиком объясняется различием доплеровских ширин изотопических компонент с учетом аппаратной функции регистрирующего прибора (расчетное значение поправочного коэффициента при спектральной ширине щелей  $1,7 \text{ см}^{-1}$  равно  $0,973$ ).

Как было показано в предыдущем разделе, в случае анализа водород-тритиевых смесей можно ожидать значительно большего изотопического эффекта в интенсивностях аналитических линий. В связи с этим необходимо указать на следующее. Диссоциация молекул водорода и трития при электронном ударе происходит через электронное состояние отталкивания  $^3\Sigma_u$  и, следовательно, изотопный эффект при диссоциации от-

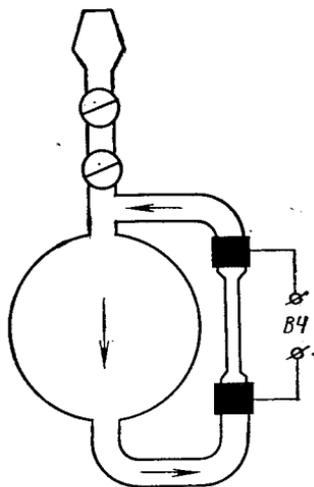


Рис. 127. Конструкция разрядной трубки для возбуждения спектров водород-тритиевых смесей.

сутствует. Влияние процессов рекомбинации на стационарную концентрацию атомов Н и Т в значительной степени ослаблено наличием протока газа через зону возбуждения спектров. К тому же зависимость отношения  $I_H/I_T$  от скорости потока в данном случае должна быть более слабой, чем для паров воды, поскольку скорость рекомбинации молекул водорода почти на порядок меньше, чем молекул воды [203]. Заметим, что при возбуждении спектров водород-третиевых смесей в трубках без балластной емкости [174] значение поправочного коэффициента 0,83 значительно больше отличалось от единицы. Надо также указать, что изотопный эффект при рекомбинации зависит от степени диссоциации изотопных молекул в разряде, уменьшаясь с увеличением последней [185]. Влияние реакций изотопного обмена было также в рассматриваемом случае исключено, поскольку анализируемые пробы представляли собой уже статистически равновесную смесь изотопных молекул.

Общая погрешность метода, характеризующая точность определений изотопного состава, оценивалась по расхождению результатов измерений с данными по изотопному составу приготовленных смесей. Эти данные приведены в табл. 12.7.

Таблица 12.7

Сравнение результатов анализа с расчетными данными

Приготовлено, ат. % Т	Давление в раз- рядной трубке, мм рт. ст.	Измерено, ат. % Т	Расхождение результатов	
			абсолютное, ат. %	относительное, %
97,9	2,5	97,9	0,0	0,0
85,5	2,5	85,2	+0,3	2,6
77,5	2,3	77,5	0,0	0,0
66,0	2,5	66,0	0,0	0,0
59,7	2,6	59,8	-0,1	0,3
54,8	2,5	54,3	+0,5	1,4
48,8	2,6	49,2	-0,4	1,0
44,5	2,5	44,1	+0,4	1,1
39,8	2,3	39,9	-0,1	0,3
30,3	2,7	30,8	-0,5	2,1
24,0	2,6	23,9	+0,1	0,5
18,8	2,5	20,0	-1,2	6,4
12,9	2,5	12,6	+0,3	2,9
10,3	2,5	10,2	+0,1	1,2

Расхождение результатов в среднем составляет  $\pm 1,3\%$  концентрации изотопа, присутствующего в меньшем количестве, и лишь в одном случае достигает 6,4%. Возможно, что в последнем случае была допущена грубая ошибка при приготовлении смеси.

## Анализ лития с применением высокочастотного возбуждения спектров

В разд. 8.2 при обсуждении особенностей изотопного анализа лития по его атомному спектру отмечалось, что основные трудности безталонного определения содержания изотопов связаны с самопоглощением аналитической линии  $\lambda = 6708 \text{ \AA}$  при возбуждении спектров в разрядных трубках с полым катодом. Ранее было показано [23], что ВЧ-разряд более предпочтителен. Поэтому представляло интерес опробовать этот способ возбуждения спектров применительно к изотопному анализу лития. Ниже излагаются основные результаты сравнительного изучения характеристик ВЧ-разряда и разряда постоянного тока при одной и той же конструкции разрядной трубки [24].

Конструкция трубки (рис. 12.8) выбрана с тем расчетом, чтобы свести к минимуму количество металлических деталей и тем самым уменьшить их влияние на параметры колебательного контура ВЧ-генератора. Равномерный поток инертного газа (аргона) через трубку создавался с помощью обычной проточной вакуумной системы.

Как при питании разрядной трубки постоянным током, так и в случае ВЧ-разряда имеется оптимальное давление рабочего газа, при котором яркость линии максимальна. Однако максимум для ВЧ-разряда наблюдается при несколько меньшем давлении, чем для тлеющего разряда постоянного тока. Это давление уменьшается с увеличением диаметра полости в электроде. Оптимальные результаты были получены при давлении аргона  $1,5 \text{ мм рт. ст.}$  и следующих размерах дюралевого стакана: внутреннем диаметре  $3,5 \text{ мм}$  и глубине  $30 \text{ мм}$ . Те же условия, за

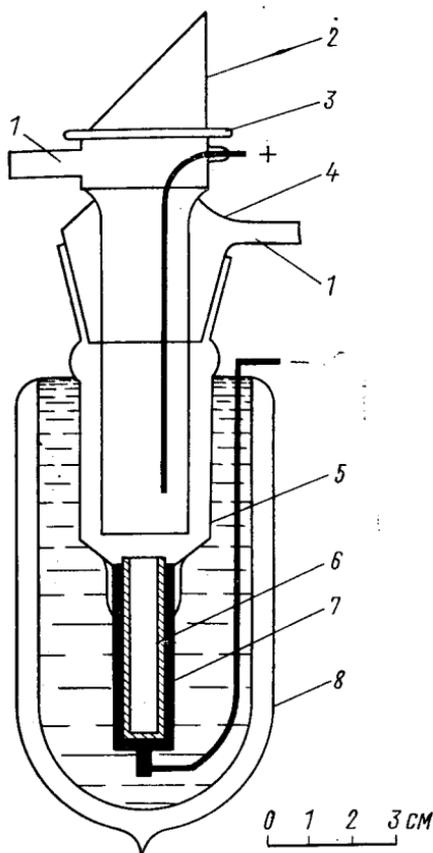


Рис. 12.8. Конструкция разрядной трубки:

1 — трубки питания инертным газом; 2 — поворотная призма; 3 — окно; 4 — шлиф с направляющим патрубком; 5 — съемная часть трубки; 6 — дюралевый стакан; 7 — коваровый цилиндр; 8 — дьюар с жидким азотом.

исключением давления (2,4 мм рт. ст.), оказались оптимальными и для тлеющего разряда постоянного тока.

Анализируемые пробы вводили в виде растворов иодида лития (0,65 мг Li/мл) в количестве 0,3 мл и высушивали под отражательной лампой, а затем в сушильном шкафу при температуре 10° С. Трубку тренировали разрядом постоянного тока (30 ма). Для навески лития 0,2 мг время тренировки составляет ~ 15 мин.

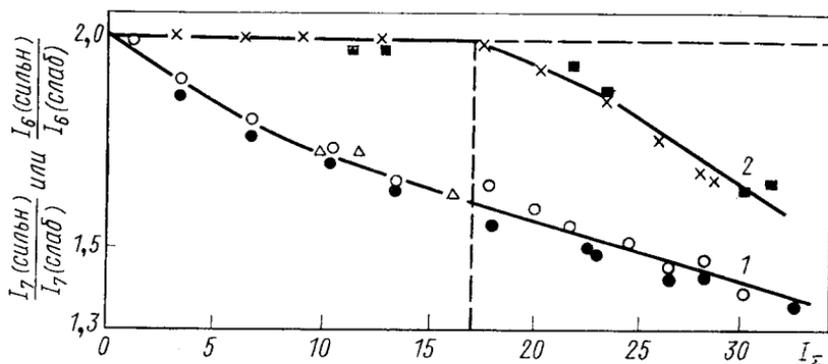


Рис. 12.9. Зависимость отношения интенсивностей сильной и слабой компонент мультиплетной структуры от интегральной интенсивности ( $I_{\Sigma}$ ) линии LiI 6708 Å:

1 — разряд постоянного тока; 2 — ВЧ-разряд.

Изотопическая структура линии  $\lambda=6708$  Å регистрировалась стандартным интерферометром Фабри—Перо типа ИТ-28-30, скрещенным с зеркальным монохроматором. Применялись зеркала с алюминиевым покрытием (коэффициент отражения 82%). Толщина промежуточного кольца 4 мм. Спектры регистрировали фотоэлектрическим способом. Сканирование интерференционной картины относительно диафрагмы, выделяющей центральное пятно, осуществлялось изменением давления газа в барокамере, внутри которой устанавливался интерферометр.

Разряд постоянного тока и ВЧ-разряд можно сравнивать путем сопоставления интегральной интенсивности излучения линии при одинаковом самопоглощении в обоих типах разряда. В случае лития мерой самопоглощения служило отношение интенсивностей компонент мультиплетного расщепления линии LiI 6708 Å. Результаты таких измерений приведены на рис. 12.9. Несмотря на значительный разброс точек, зависимости для ВЧ-разряда и разряда постоянного тока существенно различны. В разряде постоянного тока самопоглощение даже при малых токах через трубку (~ 20 ма) значительно искажает отношение интенсивностей компонент. В ВЧ-разряде самопоглощение отсутствует в широком интервале изменений ин-

тегральной интенсивности. При этом для навески лития 0,2 мг можно проводить измерения при яркости разряда в 17 раз большей, чем в разряде постоянного тока. Это позволяет полностью устранить погрешности измерений, обусловленные шумами регистрирующей аппаратуры (шумы ФЭУ). Кроме того, отсутствие самопоглощения позволяет повысить надежность анализа и отказаться от применения образцов сравнения.

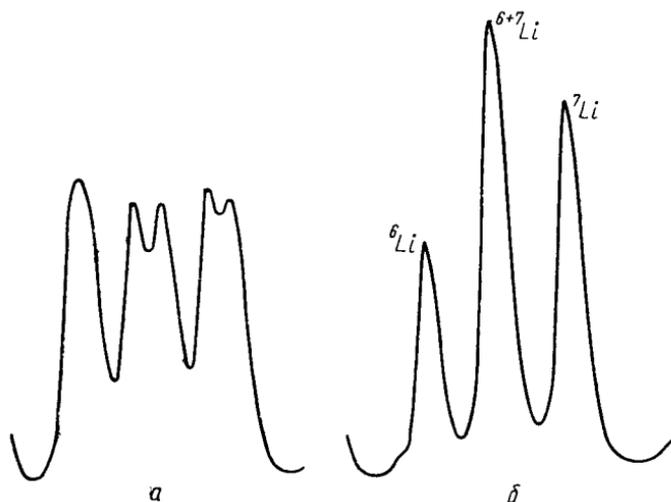


Рис. 12.10. Регистрограммы линии LiI 6708 Å:  
а — разряд постоянного тока; б — ВЧ-разряд.

Другой иллюстрацией различий самопоглощения в ВЧ-разряде и разряде постоянного тока могут служить регистрограммы линии LiI 6708 Å, записанные при одинаковых световых потоках для разряда постоянного тока и ВЧ-разряда (рис. 12.10). Как видно из рисунка, при прочих равных условиях самопоглощение в разряде постоянного тока настолько велико, что проявляется даже обращение отдельных компонент. В ВЧ-разряде в этих условиях также наблюдается самопоглощение, но в значительно меньшей степени, чем в разряде постоянного тока.

Были определены изотопные составы пяти образцов с различным содержанием  ${}^6\text{Li}$ . Параллельно анализ тех же образцов выполнялся масс-спектрометрическим методом. Изотопный состав рассчитывали из соотношения

$$C_7/C_6 = I_7/2I_6,$$

где  $C_7$ ,  $C_6$  — содержание изотопов  ${}^7\text{Li}$  и  ${}^6\text{Li}$ ;  $I_7$ ,  $I_6$  — интенсивности изотопических компонент линии. Интенсивность компонент отсчитывали от минимума сигнала между соседними порядками интерференции. Полученные результаты приведены в табл. 12.8.

## Результаты изотопного анализа иодидов лития

Содержание ${}^6\text{Li}$ , ат. %, определено масс-спектрометрическим методом	Содержание ${}^6\text{Li}$ , ат. %, определено спектральным методом ( $S=0,95$ )	Средняя квадратическая погрешность единичного измерения, ат. %
4,0	$4,06 \pm 0,15$	$\pm 0,26$
32,1	$32,1 \pm 0,20$	$\pm 0,35$
52,0	$52,1 \pm 0,23$	$\pm 0,39$
78,7	$78,8 \pm 0,24$	$\pm 0,42$
90,0	$90,0 \pm 0,21$	$\pm 0,36$

Результаты спектрального анализа усреднены по четырем навескам для одного и того же образца. В каждом опыте проводилось 12—16 последовательных записей структуры аналитической линии. Конечная погрешность указана для доверительной вероятности 0,95. Средняя квадратическая погрешность единичного измерения в пределах одного опыта, характеризующая воспроизводимость результатов, приведена в последнем столбце таблицы.

#### Анализ бора по компонентам ротационной структуры в электронно-колебательных спектрах

В гл. 9 уже были рассмотрены различные варианты определения изотопного состава бора по эмиссионным спектрам атомов и борсодержащих молекул, в том числе и методика анализа элементарного бора по компонентам вращательной структуры в электронно-колебательном спектре молекулы  $\text{BO}$  [204]. Позднее эта методика была распространена на определение изотопного состава бора в некоторых борсодержащих соединениях [205]. Ниже излагаются основные полученные результаты.

Борная кислота и борный ангидрид. Непосредственно перед анализом пробы обезвоживались путем прогрева при  $250^\circ\text{C}$  в течение 10 мин. По охлаждении в эксикаторе навеску анализируемого образца 50—60 мг загружали в канал угольного электрода диаметром 4 мм и глубиной 8 мм. В начальный период горения дуги кипение пробы происходит очень бурно, наблюдается ее вспенивание над торцом рабочего электрода в виде «шапки». Поэтому в начальный период межэлектродный промежуток регулировался от руки, так чтобы верхняя часть «шапки» не соприкасалась с контрэлектродом. Спустя 10—15 сек разряд стабилизируется и горит спокойно. В этот момент аналитический промежуток устанавливался по теневой проекции равным 3 мм и в дальнейшем поддерживался постоянным. Экспозиция 2 мин при силе тока дуги 5—10 а достаточна для получения спектрограмм нормальной плотности.

Карбид бора, гексаборид бериллия и метаборат лития. Для определения изотопного состава бора в карбиде бора, гексабориде бериллия и метаборате лития навеску пробы  $\sim 30$  мг загружали в канал угольного электрода диаметром 2,5 мм и глубиной 5 мм. Толщина стенок канала составляла 0,3—0,4 мм. Спектры фотографировали после 30-секундного предварительного обжига с временем экспозиции 2 мин. Сила тока дуги 10 а.

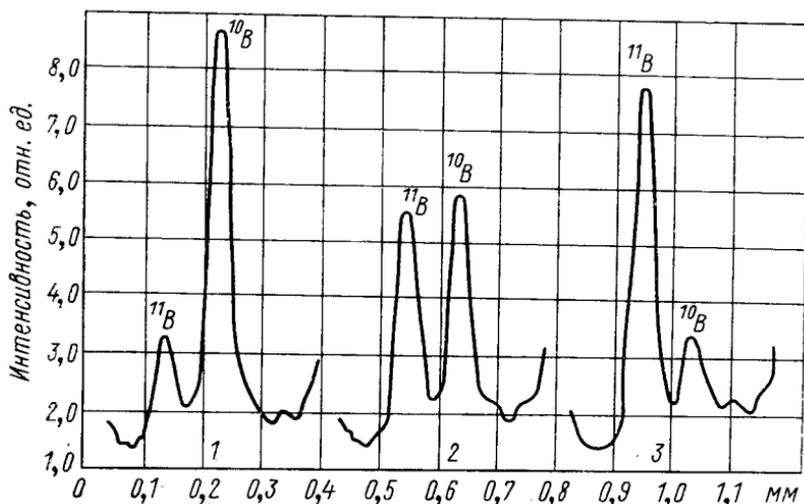


Рис. 12.11. Микрофотограммы аналитических линий  $^{10}\text{B}^{16}\text{O}$  и  $^{11}\text{B}^{16}\text{O}$  для образцов с содержанием  $^{10}\text{B}$  83,3 (1), 51,2 (2) и 19,2 (3) ат. %.

Додекаборид алюминия. Навеску пробы 10—15 мг плотно набивали в канал угольного электрода диаметром 2,5 мм и глубиной 5 мм. Толщина стенок канала равна 0,7 мм. Сила тока дуги 10 а, экспозиция 90 сек. На один участок фотопластины снимали спектры от двух электродов.

Регистрограммы аналитических линий  $^{11}\text{B}^{16}\text{O}$  2460,59 Å и  $^{10}\text{B}^{16}\text{O}$  2460,81 Å приведены на рис. 12.11, градуировочные графики, полученные при съемке спектров образцов сравнения перечисленных соединений на спектрографе ДФС-13 с решеткой 1200 штрих/мм в первом порядке при обратной дисперсии прибора 2 Å/мм, — на рис. 12.12. Смещение графиков в зависимости от типа анализируемого вещества, по-видимому, обусловлено различной интенсивностью сплошного спектра в области аналитических линий при съемке спектров проб с различными основами. Это обстоятельство требует при проведении анализа применять образцы сравнения того же химического состава, что и анализируемые пробы.

Представление о точности и воспроизводимости результатов анализа дает табл. 12.9, где указаны средняя квадратическая погрешность единичного измерения, вычисленная из 25 регистрограмм на пяти фотопластинках для каждого образца, и результаты параллельных определений изотопного состава од-

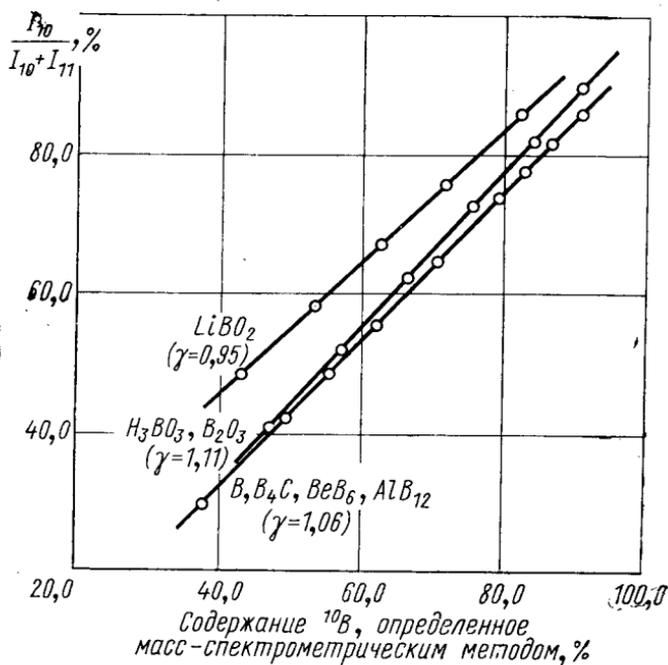


Рис. 12.12. Градуировочные графики для изотопного анализа борсодержащих соединений ( $\gamma$  — тангенс угла наклона графика).

Таблица 12.9

Воспроизводимость и точность результатов изотопного анализа борсодержащих соединений

Образец	Спектральный анализ		Масс-спектрометрический метод	
	содержание $^{10}\text{B}$ , ат. %	квадратическая погрешность единичного измерения, %	содержание $^{10}\text{B}$ , ат. %	расхождение, ат. %
$\text{B}_4\text{C}$	19,1	5,3	19,2	-0,1
$\text{BeB}_6$	19,4	6,2	19,0	+0,4
$\text{BeB}_6$	81,6	1,7	81,9	-0,3
$\text{AlB}_{12}$	18,9	5,8	18,7	+0,2
$\text{AlB}_{12}$	78,3	1,9	78,5	-0,2
$\text{H}_3\text{BO}_3$	19,7	5,4	19,2	+0,5
$\text{B}_2\text{O}_3$	18,6	5,2	19,2	-0,6
$\text{B}_2\text{O}_3$	83,7	1,6	83,6	+0,1

них и тех же образцов спектральным и масс-спектрометрическим методами.

Из таблицы видно, что точность определения изотопного состава борсодержащих соединений сравнима с точностью определений изотопного состава элементарного бора и практически одна и та же методика пригодна для выполнения изотопного анализа различных веществ.

### Анализ углерода ( $^{12}\text{C}$ — $^{14}\text{C}$ ) в радиоактивных препаратах

В литературе описаны методики изотопного анализа стабильного углерода [206] и кислорода [207, 208] по электронно-колебательному спектру молекулы  $\text{CO}$ , возбуждаемому в ВЧ-разряде. Аналогичная схема анализа может быть использована и для определения изотопного состава углерода в препаратах, меченных долгоживущим радиоактивным изотопом  $^{14}\text{C}$  [24, 209].

Для возбуждения спектров применялись герметичные разрядные трубки с балластной емкостью (см. рис. 12.8). Изменение состава газовой фазы под действием ВЧ-разряда проявляется в значительно меньшей степени, чем для смесей водород — тритий. Однако при неудачном выборе рабочего давления этот эффект может заметным образом сказываться на величине измеренного отношения интенсивностей кантов изотопных полос  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  4123,6 Å и  $^{14}\text{C}^{16}\text{O}$  4140,2 Å. Стабильные во времени результаты были получены при давлении газа в трубке  $\sim 1$  мм рт. ст. Влияние давления на измеряемое отношение интенсивностей кантов помимо адсорбционно-десорбционных процессов связано также с изменением структуры фона в области аналитических полос (рис. 12.13). Спектр  $\text{CO}$  в области 4110—4160 Å довольно сложен. Наибольшее влияние оказывает полоса  $\text{CO}$  4124,8 Å, налагающаяся на кант полосы  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ . Кроме того, при наличии в пробе азота появляется полоса молекулы  $\text{N}_2$  с кантом при 4141,8 Å, полностью маскирующая кант полосы  $^{14}\text{C}^{16}\text{O}$ . Остальные полосы или мало интенсивны, или имеют благоприятное оттенение, не мешающее измерению интенсивности кантов аналитической полосы.

Анализируемыми пробами служили образцы  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  и карбонат бария  $\text{BaCO}_3$ . В последнем случае выделение двуокиси  $\text{CO}_2$  проводилось с помощью хлорной кислоты по реакции



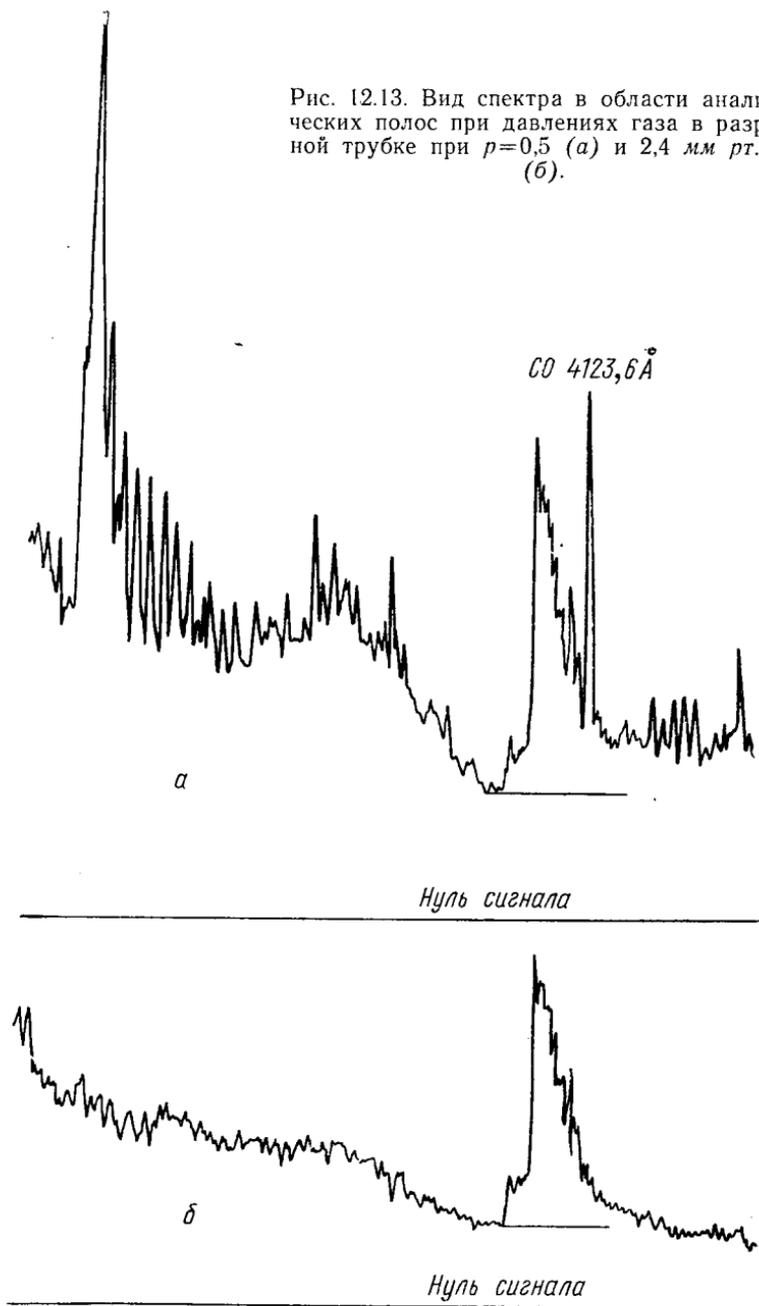
Процедура подготовки и заполнения разрядных трубок аналогична описанной выше. Спектры регистрировались фотоэлектрическим способом. Вид градуировочного графика приведен на рис. 12.14.

Точность метода оценивалась по способу наименьших квадратов, исходя из отклонений точек на графике от прямой линии:

$$y = aX + b.$$

Оказалось, что погрешность единичного определения обусловлена в основном погрешностями измерения относительной интенсивности кантов полос  $\sigma_1$  и определения свободного члена  $b$ .

Рис. 12.13. Вид спектра в области аналитических полос при давлениях газа в разрядной трубке при  $p=0,5$  (а) и 2,4 мм рт. ст. (б).



Погрешность определения  $a$  имеет существенное значение только в области высоких концентраций  $^{14}\text{C}$ . Оцененная таким образом погрешность единичного определения составляет  $\pm 0,6\text{--}0,7$  ат. %  $^{14}\text{C}$  при низких содержаниях  $^{14}\text{C}$  и возрастает до  $0,9$  ат. % при высоких концентрациях  $^{14}\text{C}$  ( $\sim 50\%$ ). Действительная погрешность, по-видимому, несколько меньше указанных значений, так как изотопный состав образцов сравнения рассчитывался на основе измерений удельной активности образцов, а эти измерения, как известно, не отличаются высокой точностью. Нижняя граница обнаружений лимитируется в основном флуктуациями сигнала из-за интенсивного фона и составляет  $\sim 1$  ат. %  $^{14}\text{C}$ .

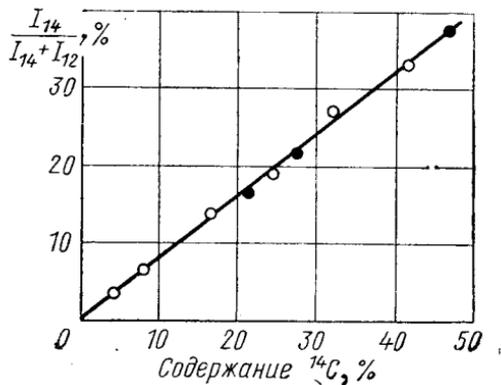


Рис. 12.14. Градуировочный график для изотопного анализа углерода  $^{12}\text{C}\text{--}^{14}\text{C}$ .

По аналогичной схеме нами определялся изотопный состав кислорода ( $^{16}\text{O}\text{--}^{18}\text{O}$ ) и углерода ( $^{12}\text{C}\text{--}^{13}\text{C}$ ). Сопоставление полученных результатов с данными по анализу радиоактивного углерода позволяет сделать некоторые общие выводы.

Характер градуировочного графика в основном определяется изотопическим смещением аналитических полос, т. е. в конечном итоге степенью перекрытия их вращательной структуры. Когда изотопические смещения полос мало отличаются друг от друга ( $^{12}\text{C}^{18}\text{O}\text{--}^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  и  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}\text{--}^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ ), наклон графиков практически одинаков ( $0,65\text{--}0,64$ ). С увеличением изотопического смещения ( $^{14}\text{C}^{16}\text{O}\text{--}^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ ) уменьшается степень наложения вращательной структуры полосы тяжелой молекулы на кант полосы  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  и в соответствии с этим возрастает наклон градуировочного графика.

Форма и положение графика отличаются высокой устойчивостью. Так, графики для кислорода и углерода, полученные в разное время и на слегка различной аппаратуре, практически совпадают между собой. Поэтому при анализах можно пользоваться постоянным графиком, не снижая заметным образом надежности получаемых результатов.

Погрешность определений изотопного состава углерода  $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$  после тщательной градуировки измерений с помощью образцов, проанализированных масс-спектрометрическим методом, оказалась равной  $\pm 0,26$  ат. % редкого изотопа. По-видимому, такая же точность определений может быть обеспечена и при определениях изотопного состава радиоактивного углерода.

## Фотоэлектрическая установка на основе спектрографа ИСП-22 для изотопного анализа азота

Изотопному анализу азота посвящено очень много работ. Основные из них подробно рассмотрены в гл. 9. В связи с тем что изотопному анализу азота в последнее время уделяется большое внимание, уместно рассмотреть возможности фотоэлектрической регистрации спектров азота с помощью широко распространенного спектрографа средней дисперсии типа ИСП-22.

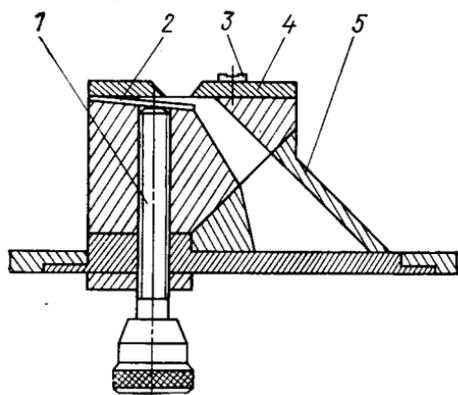


Рис. 12.15. Выходная щель:

1 — регулировочный винт; 2 — регулировочная пластинка; 3 — юстировочный винт; 4 — неподвижный нож щели; 5 — светопровод.

Автором работы [24] для изотопного анализа азота в аммонийных солях, нитридах, нитратах и окислах азота использовалась фотоэлектрическая приставка, в которой конструкция выходной щели (рис. 12.15) учитывает наклонное положение фокальной плоскости относительно оптической оси прибора. Такое устройство щели заимствовано из работы [210].

Анализ изотопного состава проводился по кантам 2,0-полосы второй положительной системы в электронно-колебательном спектре молекулы  $N_2$ . Регистрограмма аналитической полосы для образца с содержанием изотопа 8,2 ат. %  $^{15}N$  приведена на рис. 12.16. При низких концентрациях  $^{15}N$  отношение интенсивностей кантов изотопных полос сравнительно мало отклоняется от отношения концентраций изотопов, что обусловлено резким спадом интенсивности вращательной структуры полос по удалении от канта. Однако с увеличением концентрации  $^{15}N$  роль такого наложения возрастает (рис. 12.17). В зависимости от интервала определяемых концентраций целесообразно использовать для измерений канты различных изотопных молекул, а именно: при малых концентрациях  $^{15}N$  (1—30 ат. %) удобно пользоваться кантами молекул  $^{14}N^{14}N$  и  $^{14}N^{15}N$ , а при больших содержаниях  $^{15}N$  предпочтительны канты полос молекул  $^{15}N^{15}N$  и  $^{14}N^{15}N$ .

На рис. 12.18 приведены градуировочные графики для двух интервалов концентрации изотопа  $^{15}N$ . Графики имеют прямолинейный характер, но слегка различный угол наклона; это вполне естественно, поскольку их форма и положение в основном обусловлены перекрытием вращательной структуры изотопных полос. Действие этого фактора аналогично случаю изотопного анализа кислорода и углерода. Точность определений в среднем ха-

рактируется погрешностью  $\pm 1,5\%$  концентрации изотопа, присутствующего в меньшем количестве.

При подготовке пробы к анализу из нее выделяли молекулярный азот  $N_2$  или аммиак  $NH_3$ , поскольку предварительно

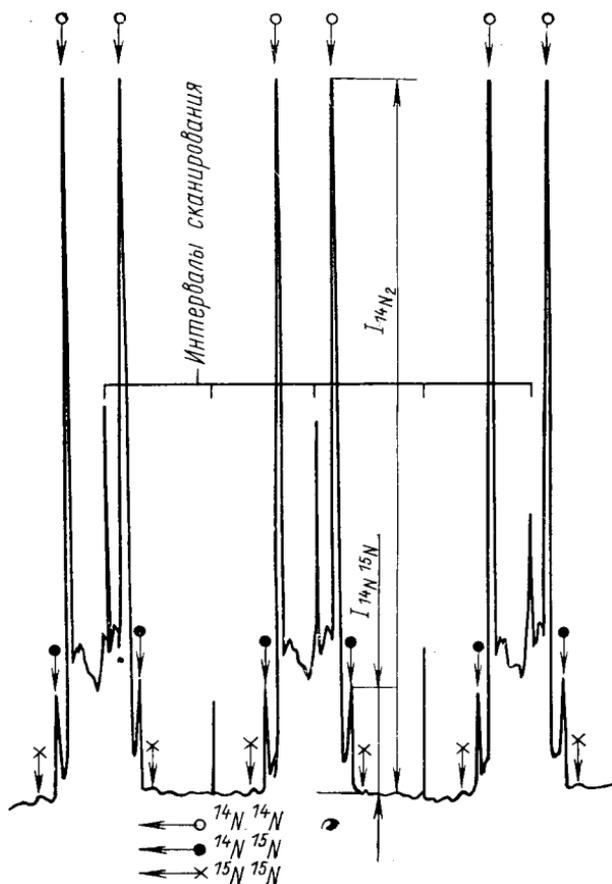
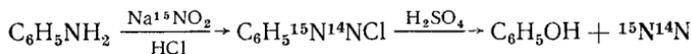


Рис. 12.16. Регистрограмма 2,0-полосы  $N_2$  2976,8 Å.

было установлено, что спектр  $N_2$  наблюдается как в первом, так и во втором случае. Азот из аммонийных солей выделялся в виде  $NH_3$  по реакции замещения



а из нитритов — по реакции диазотирования [211]



в виде элементарного азота. В последнем случае происходит двукратное разбавление тяжелого изотопа  $^{15}N$  распространенным изотопом  $^{14}N$ , в связи с чем реакция диазотирования может

представить интерес для анализа образцов с высоким содержанием  $^{15}\text{N}$ , когда анализ становится уже затруднительным из-за значительного перекрытия вращательной структуры изотопных полос. Изотопный состав азота в нитрогруппе определялся пу-

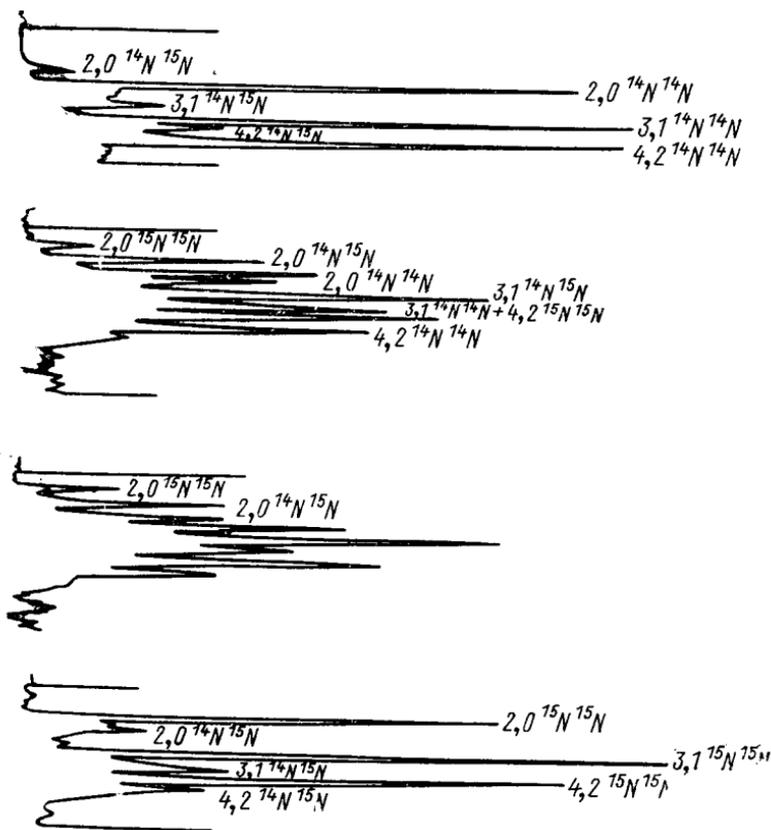
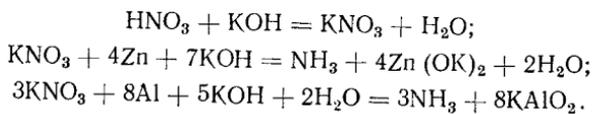


Рис. 12.17. Регистрограммы 2,0-полосы  $\text{N}_2$  для образцов с различным содержанием изотопа  $^{15}\text{N}$ .

тем предварительного выделения азота в виде  $\text{NH}_3$  действием на образец сплава Декарда после нейтрализации пробы  $\text{KOH}$  (в случае анализа  $\text{HNO}_3$ ). Выделение  $\text{NH}_3$  из нитратов происходит в соответствии с реакциями:



При разложении аммонийных солей и нитратов применялась упрощенная методика выделения  $\text{NH}_3$  непосредственно в пробирке, присоединенной на шлифе к вакуумной системе, кото-

рая служила для создания потока газа через разрядную трубку. При изотопном анализе окислов азота применялось их восстановление до молекулярного азота на нагретой гранулированной меди. Предварительно медь восстанавливали в токе водорода при одновременном нагревании трубки с медью до 400—450° С.

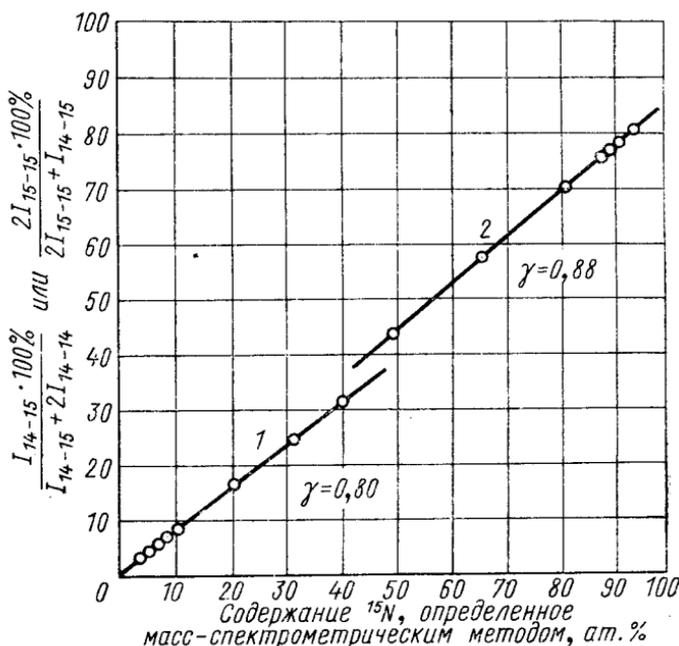


Рис. 12.18. Градуировочные графики для изотопного анализа азота:

1 — по квантам полос молекул  $^{14}\text{N}^{15}\text{N} - ^{14}\text{N}^{14}\text{N}$ ; 2 — по квантам полос молекул  $^{15}\text{N}^{15}\text{N} - ^{14}\text{N}^{15}\text{N}$  ( $\gamma$  — тангенс угла наклона графика).

## Магний

Природный магний имеет три стабильных изотопа с содержанием  $^{24}\text{Mg}$  78,60,  $^{25}\text{Mg}$  10,11 и  $^{26}\text{Mg}$  11,29 ат. %. Изотопический эффект в атомном спектре магния исследовался в работах [47, 48]. Значение смещения для некоторых линий в спектрах MgI и MgII приведено в табл. 12.10. Здесь же указаны интенсивности линий по данным работы [212] и величины  $I_{\text{мин}}$  и  $\beta_{ik}$  (см. разд. 12.4).

Возможность определения изотопного состава магния по линии MgI 8806,76 Å успешно реализована в работе [213], в которой описана методика количественного анализа путем возбуждения спектров в разрядной трубке с полым катодом, охлаждаемой жидким азотом, и регистрации структуры линии

## Изотопический эффект в спектре магния

$\lambda, \text{ \AA}$	Интенсивность	Переход	$\Delta\nu_{\text{см}^{-1}}^{24-26}$	$I_{\text{мин}}, \%$	$2\beta_{ik}, \%$
1 8806,76	1000	$3p^1P_1^0 - 3d^1D_2$	0,085	2,1	1,0
1 4571,10	560	$3s^2\ ^1S_0 - 3p^3\ P_1^0$	0,083	20,9	1,8
1 2852,13	1000	$3s^2\ ^1S_0 - 3p^1P_1^0$	0,046	100	62,3
II 2795,53	260	$3s^2S_{1/2} - 3p^2\ P_{3/2}^0$	0,102	59,2	4,0

с помощью интерферометра Фабри—Перо фотоэлектрическим методом. Основной экспериментальной задачей при разработке методики был выбор условий, обеспечивающих максимальный световой поток от аналитической линии. С этой целью в монохроматоре предварительной дисперсии использовалась дифракционная решетка, позволяющая концентрировать в третьем порядке до 52% отраженного света. Для увеличения пропускания монохроматора работали при ширине его входной и выходной щелей 1 мм, а наложение линии неона (рабочий газ) с  $\lambda = 6602,9 \text{ \AA}$  из четвертого порядка решетки устраняли фильтром типа КС-18. Приемником излучения служил фотоумножитель ФЭУ-62.

Для разрешения изотопической структуры линии применялся интерферометр с коэффициентом отражения пластин 89% и дефектами поверхностей, не превышающими 100 Å. Толщина промежуточного кольца — 30 мм. В этих условиях ширина регистрируемого контура линии определялась в основном эффектом Доплера. Спектральная ширина диафрагмы, выделяющей центральное пятно интерференционной картины, составляла  $\sim 1/4$  наблюдаемой ширины линии.

Подготовка образцов к анализу состояла в равномерном нанесении проб на стенки катода, которым служил стакан из чистого алюминия с внутренним диаметром 7 мм и глубиной 50 мм. Масса пробы составляла 10—20 мг, спектры возбуждались при силе тока через трубку 50 ма и давлении неона 0,5 мм рт. ст. Для металлического магния достаточная яркость линии достигалась при меньших токах через трубку, чем для окиси магния. Соответственно этому заметно улучшалось разрешение изотопических компонент линии.

Изотопный состав вычисляли безэталоным методом с учетом взаимного наложения изотопических компонент линии. При этом коэффициенты  $\beta_{ik}$  находили по способу, аналогичному описанному в разд. 12.3. При выбранных условиях анализа значение коэффициентов  $\beta_{ik}$  не превышало 3,5%. Для анализа образцов природного состава применялся метод строгого рас-

чета (метод I) и приближенный (метод II), основанный на допущении, что коэффициенты обогащения образцов тяжелыми изотопами ( $^{25}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$ ) и ( $^{26}\text{Mg}/^{25}\text{Mg}$ ) равны между собой. В табл. 12.11 приведены полученные результаты.

Таблица 12.11

Результаты анализа природного магния

Изотоп	Содержание, определенное масс-спектроскопическим методом, ат. %	Содержание, определенное спектральным методом	
		метод I	метод II
$^{24}\text{Mg}$	78,60	78,6	78,1
$^{25}\text{Mg}$	10,11	10,2	10,2
$^{26}\text{Mg}$	11,29	11,2	11,7

Погрешность единичного определения изотопной концентрации составляет  $\pm 1,8\%$  для металлического магния и  $\pm 4\%$  для окиси магния; продолжительность одного анализа меньше 2 ч.

### Европий

Природный европий содержит два изотопа:  $^{151}\text{Eu}$  (47,77 ат. %) и  $^{153}\text{Eu}$  (52,23 ат. %). Они имеют ядерный спин 5/2. В соответствии с этим большинство линий в спектре европия испытывает сверхтонкое расщепление на большое число компонент, расстояние между которыми сравнимо с изотопическим сдвигом. Сложная структура линий существенно затрудняет изотопный анализ, так что выбор удобных для анализа линий весьма ограничен. Практически единственной линией, не испытывающей сверхтонкого расщепления и в то же время обладающей значительным изотопическим сдвигом, является линия  $\text{EuI}$  5765,2 Å (переход  $a^8S_{7/2}^0 - z^6P_{7/2} - \Delta\nu_{151-153} = 0,120 \text{ см}^{-1}$ ). При разработке методики количественного определения изотопного состава автором работы [24] эта линия и была выбрана в качестве аналитической.

Объектами анализа служили образцы окиси европия  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

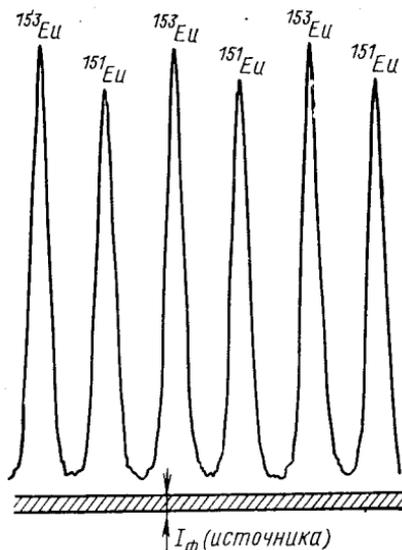


Рис. 12.19. Регистрограмма линии  $\text{Eu}$  5765,2 Å (сила тока 40 ма, постоянная эталона  $0,250 \text{ см}^{-1}$ ).

При подготовке для анализа образец растворяли в небольшом объеме кислоты  $\text{HNO}_3$  (1:1), выпаривали раствор досуха и растворяли сухой остаток в воде. Водный раствор  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  дозировали в промытые ацетоном диюральевые стаканы с внутренним диаметром 6 мм и глубиной 40 мм и выпаривали досуха. Спектры возбуждали в разрядной трубке с полым катодом (см. рис. 12.8). Максимальная яркость свечения спектра европия достигалась при давлении рабочего газа (Ar) 0,5 мм рт. ст.

Для разделения компонент линии, принадлежащих изотопам  $^{151}\text{Eu}$  и  $^{153}\text{Eu}$  применялся интерферометр Фабри—Перо типа ИТ-28-30 с промежуточным кольцом 20 мм и зеркалами с алюминиевым покрытием, имеющими коэффициент отражения  $\sim 82\%$  в области аналитической линии. Образец записи изотопической структуры линии  $\text{EuI}$  5765,2 Å приведен на рис. 12.19. При выбранных условиях эксперимента достигается практически полное разрешение изотопических компонент линии.

Ряд определений изотопного состава в природной окиси европия, а также в радиоактивном препарате европия, содержащем изотоп  $^{152}\text{Eu}$  (удельная активность 1,8 мкюри/мг  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , содержание основного вещества  $\sim 97\%$ ), приведен в табл. 12.12.

Таблица 12.12

Результаты определения изотопного состава европия

Образец	Число измерений $n$	Средняя квадратическая погрешность единичного измерения, ат. %	$t(n, S)$ ( $S=0,95$ )	Содержание $^{151}\text{Eu}$ , определенное спектральным методом, ат. %	Отклонение от природного содержания, ат. %
$\text{Eu}_2\text{O}_3$	11	$\pm 0,47$	2,228	$47,7 \pm 0,32$	-0,07
	10	$\pm 0,39$	2,262	$47,8 \pm 0,28$	+0,03
	22	$\pm 0,58$	2,080	$47,8 \pm 0,26$	+0,03
	21	$\pm 0,51$	2,086	$47,6 \pm 0,23$	-0,17
	20	$\pm 0,51$	2,093	$47,6 \pm 0,24$	-0,17
	23	$\pm 0,42$	2,074	$47,8 \pm 0,18$	+0,03
$^{152}\text{Eu}_2\text{O}_3$	19	$\pm 0,45$	2,103	$45,9 \pm 0,22$	-1,87
	19	$\pm 0,43$	2,103	$46,0 \pm 0,21$	-1,77
	19	$\pm 0,54$	2,103	$46,0 \pm 0,26$	-1,77
	17	$\pm 0,54$	2,120	$45,9 \pm 0,28$	-1,87

Конечную погрешность анализа определяли с помощью коэффициентов Стьюдента  $t(n, S)$ . Как следует из таблицы, погрешность среднего составляет не более  $\pm 0,2$ — $0,3$  ат. %. Сопоставление данных анализа образцов природного изотопного состава с принятым значением относительной распространенности изотопов европия показывает, что в пределах погрешно-

стей измерений они совпадают между собой. В случае анализа радиоактивного образца определенная концентрация изотопа  $^{151}\text{Eu}$  заметно ниже, чем в природных образцах. Этот факт является вполне естественным, так как  $^{152}\text{Eu}$  получается в результате реакции  $^{151}\text{Eu}(n, \gamma)^{152}\text{Eu}$ .

Об определении относительной распространенности изотопов европия упоминается также в работе [116]. Однако, судя по приведенной регистрограмме, разрешение изотопической структуры было значительно ниже, несмотря на высокий коэффициент отражения зеркал ( $\sim 94\%$ ) применявшегося интерферометра.

### Анализ других элементов

В последнее время появились работы, посвященные определению изотопного состава элементов из средней части периодической системы. Сюда относятся методики определения содержания изотопов меди [172], рубидия [214], цинка [215], кадмия [216], осмия [216] и таллия [215]. Большинство из перечисленных методик предназначены для определений примесей указанных элементов по методу изотопного разбавления. Поэтому наряду с выбором условий, обеспечивающих по возможности полное разрешение изотопической структуры аналитических линий, уделялось внимание вопросу снижения навески анализируемого элемента. В случае осмия речь идет об определении радиогенного осмия  $^{187}\text{Os}$ , представляющего собой продукт  $\beta$ -распада изотопа  $^{187}\text{Re}$  (период полураспада  $4,3 \times 10^{10}$  лет), в рудах и минералах.

Во всех работах применялась типовая схема изотопного анализа по атомному спектру — возбуждение спектров в разрядной трубке с охлаждаемым полым катодом и регистрация изотопической структуры аналитических линий с помощью интерферометра Фабри — Перо. В качестве аналитических были использованы линии  $\text{CuI}$  5782,  $\text{RbI}$  4202,  $\text{ZnII}$  5894,  $\text{CdII}$  4415,  $\text{Os}$  4420,47 и  $\text{TlI}$  5350 Å. При возбуждении искровых линий в качестве рабочего газа использовался гелий. Разрядные трубки охлаждались жидким воздухом. Катодами служили стаканчики из технического алюминия диаметром 5 мм и глубиной 10 мм. Анализируемые элементы вводились в виде хлоридов. Масса навески составляла  $(1-2) \cdot 10^{-4}$  г в пересчете на металл. Спектры регистрировались фотоэлектрическим способом. Поскольку наблюдалось заметное взаимное наложение изотопических компонент линий, анализ проводился с помощью градуировочных графиков, построенных по образцам с известным изотопным составом. Результаты определения содержания некоторых изотопов приведены в табл. 12.13. Данные спектрального анализа приведены в таблице как средние из 2—5 повторных определений, в каждом из которых производилось до

Результаты определения содержания изотопов  $^{68}\text{Zn}$ ,  $^{110}\text{Cd}$  и  $^{203}\text{Tl}$ 

Определяемый изотоп	Содержание, ат. %	
	масс-спектрометрический метод	спектральный метод
$^{68}\text{Zn}$	18,6	$18,6 \pm 0,2$
	50,6	$50,1 \pm 0,2$
	65,5	$65,1 \pm 0,2$
$^{110}\text{Cd}$	12,4	$12,6 \pm 0,1$
	26,6	$26,5 \pm 0,2$
	49,4	$49,9 \pm 0,1$
	65,5	$65,1 \pm 0,2$
$^{203}\text{Tl}$	29,5	$29,4 \pm 0,2$
	41,7	$41,7 \pm 0,3$
	50,0	$50,1 \pm 0,1$

20—30 последовательных записей интерференционной картины. Воспроизводимость результатов составляет, по оценкам авторов,  $\pm 0,6\%$  в интервале концентраций определяемого изотопа 30—60 ат. %, систематические расхождения — не более 1 %.

При определении содержания изотопа  $^{187}\text{Os}$  применялась фотографическая регистрация спектров. Соответственно погрешность значительно выше ( $\pm 10\%$ ).

Результаты, приведенные в настоящем разделе, хорошо подтверждают возможности оптической спектроскопии как общего метода изотопного анализа, которые были отмечены выше. Особый интерес представляет методика определения изотопного состава кадмия по линии, смещение в которой для пары изотопов, отличающихся по массе на две атомные единицы, составляет всего  $0,055 \text{ см}^{-1}$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dieke G. H., Babcock H. D. Proc. Nat. Acad. Amer. 1927, v. 13, p. 670.
2. Giangue W. F., Johnston H. L. Nature, 1929, v. 123, p. 318.
3. Babcock H. D. Proc. Nat. Acad. Amer., 1929, v. 15, p. 471.
4. King A. S., Birge R. T. Astrophys. J., 1930, v. 72, p. 251.
5. Naude S. M. Phys. Rev., 1930, v. 36, p. 333.
6. Mulliken R. S. Phys. Rev., 1925, v. 26, p. 319.
7. Schüler H., Keyston J. E. Z. Phys., 1931, B. 70, S. 1.
8. Schüler H., Jones E. G. Naturwiss., 1932, B. 20, S. 171.
9. Urey H. C., Brickwedde F. G., Murphy G. M. Phys. Rev., 1932, v. 39, p. 164; 1932, v. 40, No. 1, p. 464.
10. Fuchs B., Kopfermann H. Naturwiss., 1935, B. 23, S. 372.
11. Rose J. L., Stranathan R. K. Phys. Rev., 1936, v. 50, p. 792.
12. Hertz G. Z. Phys., 1932, B. 79, S. 108.
13. Kopfermann H., Krüger H. Z. Phys., 1937, B. 105, S. 389.
14. Walcher W. Z. Phys., 1938, B. 108, S. 376.
15. Kopfermann H., Walcher W. Z. Phys., 1944, B. 122, S. 465.

16. Зайдель А. Н., Калитеевский Н. И., Липис Л. В., Чайка М. П. Эмиссионный спектральный анализ атомных материалов. М.—Л., Физматгиз, 1960.
17. Жиглинский А. Г., Хлопина Т. Н. «Ж. прикл. спектр.», 1968, т. 8, с. 562.
18. Guthorlein G., Kopfermann H., Nöldecke G., Steudel R. Z. Phys., 1961, B. 165, S. 356.
19. Nöldecke G., Saksena G. D. Z. Phys., 1962, B. 166, S. 216.
20. Csillag L. Acta Phys. Acad. scient. Rung., 1968, v. 24, p. 18.
21. Vaughan J. M., J. Opt. Soc. Amer. 1964, v. 51, p. 318.
22. Левитский С. М. «Ж. техн. физ.», 1957, т. 27, с. 1001.
23. Бодрцова А. И., Львов Б. В., Мосичев В. И. «Ж. прикл. спектр.», 1966, т. 4, с. 207.
24. Мосичев В. И. Разработка методов эмиссионного спектрального анализа изотопного состава для контроля технологических процессов в изотопной промышленности. Автореферат кандидатской диссертации. Изд. ЛГУ, 1966.
25. Толанский С. Спектроскопия высокой разрешающей силы. Пер. с англ. М., Изд-во иностр. лит., 1955.
26. Королев Ф. А. Спектроскопия высокой разрешающей силы. М., Гостехиздат, 1953.
27. Нагибина И. М., Прокофьев В. К. Спектральные приборы и техника спектроскопии. М.—Л., Машгиз, 1963.
28. Бабушкин С. Г. и др. Оптико-механические приборы. М., «Машиностроение», 1965.
29. Berger K. Optik, 1963, B. 20, S. 456.
30. Simonsohn G. Optik, 1963, B. 20, S. 456.
31. Jacquinet P. Reports on Progress in Phys., 1960, v. 23, p. 267.
32. Kuhn H. G., Vaughan J. M. Proc. Roy. Soc. Lond., 1964, v. A277, p. 297.
33. Hefft K., Kern R., Nöldecke G., Steudel A. Z. Phys., 1963, B. 175, S. 391.
34. Gehrcke E., Von Bayer O. Ann. Phys., 1906, v. 20, p. 269.
35. Kuhl J., Steudel A., Walther H. Z. Phys., 1966, B. 196, S. 365.
36. Андрущенко В. В., Лисица М. П. В сб.: Квантовая электроника. Киев, «Наукова думка», 1967, с. 333.
37. Королев Ф. А. «Вестн. МГУ», 1956, № 1, с. 89.
38. Dufour Ch. Ann. Phys., 1951, v. 6, p. 20.
39. Жиглинский А. Г., Зайдель А. Н., Кунд Г. Г. «Оптика и спектроскопия», 1961, т. 10, с. 792.
40. Voigt W. Münch. Ber., 1912, S. 603.
41. Bayer-Helms F. Z. angew. Phys., 1963, B. 15, S. 330; 1963, B. 15, S. 416; 1963, B. 15, S. 332; 1963, B. 16, S. 44.
42. Davies J. T., Vaughan J. M. Astrophys. J., 1963, v. 137, p. 1302.
43. Stacey D. N., Vaughan J. M. Phys. Lett., 1964, v. 11, p. 105.
44. Vaughan J. M. Phys. Lett., 1966, v. 21, p. 153.
45. Vaughan J. M. Proc. Roy. Soc., 1966, v. A295, p. 164.
46. Landolt H., Börnstein R. Zahlen werke und Funktionen, Bd. I. Berlin, 1950.
47. Murakawa K. J. Phys. Soc. Japan, 1953, v. 8, p. 213.
48. Kelly F. M. Canad. J. Phys., 1957, v. 35, p. 1220.
49. Schreeder D. J., Mack J. E. Phys. Rev., 1961, v. 121, p. 1726.
50. Wagner S. Z. Phys., 1955, B. 141, S. 122.
51. Elbel M., Fisher W. Ann. Physik, 1964, v. 14, p. 78.
52. Schüler H., Westmeyer H. Z. Phys., 1933, B. 81, S. 565.
53. Hatley G. F., Littlefield T. A. J. Opt. Soc. Amer., 1958, v. 48, p. 851.
54. Breit G. J. Opt. Soc. Amer., 1957, v. 47, p. 446.
55. Hughes R. H. Phys. Rev., 1957, v. 105, p. 1260.
56. Heilig K., Steudel A. Naturwiss., 1960, B. 47, S. 129.
57. Heilig K. Z. Phys., 1961, B. 161, S. 252.
58. Одинцов Ю. П. «Оптика и спектроскопия», 1960, т. 8, с. 446.
59. Arroe H., Cornwall J. M. Phys. Rev., 1960, v. 117, p. 748.
60. Hughes R. H. Phys. Rev., 1961, v. 121, p. 499.
61. Murakawa K. J. Phys. Soc. Japan, 1954, v. 9, p. 427; 1955, v. 10, p. 919.

62. King W. H. Proc. Roy. Soc., 1964, v. A280, p. 430.
63. Kuhn H. G., Hindmarsh W. R., Ramsden S. A. Angew. Chem., 1954, B. 66, S. 642.
64. Woodward E. C., Speck D. R. Phys. Rev., 1954, v. 96, p. 529.
65. Murakawa K. J. Phys. Soc. Japan, 1955, v. 10, p. 319.
66. Blaise J. Z. Phys., 1955, B. 141, S. 87.
67. Blaise J. Ann. Phys., 1958, v. 13, p. 1019.
68. Kelly F. M., Tomchuk E. Proc. Phys. Soc., 1959, v. 74, p. 689.
69. Les Z., Les F. Acta physica polon., 1962, v. 21, p. 429.
70. Hull R. J., Stroke H. H. J. Opt. Soc. Amer., 1963, v. 53, p. 1147.
71. Murakawa K. Phys. Rev., 1954, v. 93, p. 1232.
72. Argoe H. Phys. Rev., 1954, v. 93, p. 94.
73. Коростылева Л. А. «Оптика и спектроскопия», 1957, т. 3, с. 536.
74. Донцов Ю. П., Коростылева Л. А. «Изв. АН СССР. Сер. физ.», 1958, т. 22, с. 683.
75. Murakawa K. Phys. Rev., 1954, v. 96, p. 1543.
76. Nöldecke G., Steudel A. Z. Phys., 1954, B. 137, S. 632.
77. Nöldecke G., Steudel A. Naturwiss., 1954, B. 41, S. 332.
78. Nöldecke G. Z. Phys., 1955, B. 143, S. 274.
79. Королев Ф. А., Осипов Ю. И. «Докл. АН СССР», 1956, т. 110, с. 365.
80. Донцов Ю. П., Морозов В. А., Стриганов А. Р. «Оптика и спектроскопия», 1960, т. 8, с. 741.
81. Rao P. R., Gluck G. Proc. Roy. Soc., 1964, v. A277, p. 540.
82. Saksena G. D., Ahmed S. A., Meenakshi K., Rao P. R. Proc. Intern. Conf. Spectrosc. Bombay, 1967, v. 1, p. 6.
83. Стриганов А. Р., Катюлин В. А., Елисеев В. В. «Оптика и спектроскопия», 1962, т. 12, с. 171.
84. Стриганов А. Р., Кулаженкова Н. А. «Оптика и спектроскопия», 1964, т. 16, с. 936.
85. Brix P. Z. Phys., 1952, B. 132, S. 579.
86. Brix P., Lindeberger K. H. Z. Phys., 1955, B. 141, S. 1.
87. Kopfermann H., Krüger L., Steudel A. Naturwiss., 1956, B. 43, S. 175.
88. Пачева Й. Хр. Известия на физически институт (Болгария), 1961, т. 9, с. 39.
89. Murakawa K. Phys. Rev., 1954, v. 96, p. 1543.
90. Волков Д. А., Головин А. Ф. «Оптика и спектроскопия», 1965, т. 18, с. 185.
91. Krebs K., Helkowski H. Z. Phys., 1955, B. 141, S. 254; 1956, B. 145, S. 543.
92. Ross J. R. J. Opt. Soc. Amer., 1963, v. 53, p. 299.
93. Чайко Ю. «Оптика и спектроскопия», 1965, т. 18, с. 351.
94. Collison J. A. Phys. Rev., 1954, v. 96, p. 949.
95. Barr W. L. J. Opt. Soc. Amer., 1958, v. 48, p. 658.
96. Finckh E., Steudel A. Z. Phys., 1955, B. 141, S. 19.
97. Guthorlein G., Copfermann H., Nöldecke G., Steudel A. Z. Phys., 1961, B. 165, S. 356.
98. Nöldecke G., Saksena G. D. Z. Phys., 1962, B. 166, S. 216.
99. Siemens W. V. Annalen der Physik, 1953, B. 13, S. 136.
100. Bradley D. J. Proc. Roy. Soc., 1961, v. A262, p. 529.
101. Одинцов В. И. «Оптика и спектроскопия», 1960, т. 9, с. 142.
102. Морозова Н. Г., Старцев Г. П. «Изв. АН СССР. Сер. физ.», 1958, т. 22, с. 686.
103. Richard E. W. T., Grew M. D. Atomic Energy Res. Establ., 1959, NR 2941, p. 204.
104. Коростылева Л. А., Стриганова Г. А. «Оптика и спектроскопия», 1959, т. 7, с. 137.
105. Diringner M. C. r. Acad. sci., 1960, v. 250, p. 828.
106. Rao P. R. Proc. Indian. Acad. Sci., 1963, v. A58, p. 353.
107. Conway I. G., Fred M. J. Opt. Soc. Amer., 1953, v. 43, p. 216.

108. Стриганов А. Р., Коростылева Л. А., Донцов Ю. П. «Изв. АН СССР. Сер. физ.», 1955, т. 19, с. 34.
109. Стриганов А. Р., Коростылева Л. А., Донцов Ю. П. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1955, т. 28, с. 480.
110. Gerstenkorn S. Ann. Phys., 1962, v. 7, p. 367.
111. Коростылева Л. А. «Оптика и спектроскопия», 1963, т. 14, с. 177.
112. Conway I. G., McLaughlin R. D. Phys. Rev., 1954, v. 94, p. 498.
113. Bear R., Bovey L. Proc. Phys. Soc., 1960, v. 76, p. 569.
114. Conway I. G., McLaughlin R. D. J. Opt. Soc. Amer., 1956, v. 46, p. 91.
115. Мосичев В. И., Львов Б. В. Всесоюзная научно-техническая конференция «XX лет производства и применения изотопов и источников ядерных излучений в народном хозяйстве СССР». Тезисы докладов. М., Атомиздат, 1968.
116. Жиглинский А. Г., Полянский В. А., Туркин Ю. И. и др. «Вестн. ЛГУ». Сер. физ. хим., 1970, № 10, вып. 2, с. 62.
117. Bogros. Compt. rend., 1926, v. 183, p. 124.
118. Bogros. Ann. de Phys., 1932, v. 17, p. 199.
119. Одинцов В. И. «Оптика и спектроскопия», 1959, т. 6, с. 398.
120. Pauli W. Z. Phys., 1941, B. 117, S. 774.
121. Одинцов В. И. «Оптика и спектроскопия», 1961, т. 10, с. 202.
122. Stanley R. W. J. Opt. Soc. Amer., 1960, v. 50, p. 500.
123. Haues G. R. J. Appl. Phys., 1960, v. 31, p. 2171.
124. Kleinpoppen K., Krüger H., Ulmer R. Phys. Lett., 1962, v. 2, p. 78.
125. Stoner J. O. J. Opt. Soc. Amer., 1964, v. 54, p. 1377.
126. Stanley R. W. J. Opt. Soc. Amer., 1966, v. 56, p. 350.
127. Larson H. P., Stanley R. W. J. Opt. Soc. Amer., 1967, v. 57, p. 1439.
128. King J. G., Zacharias J. R. Advan. Electron. Phys., 1956, v. 8, p. 1.
129. Турман Л. А. Материалы X совещания по спектроскопии. Львов, 1957, т. 1, с. 81.
130. Kay L. Phys. Lett., 1963, v. 5, p. 36.
131. Bashkin S., Meinel A. V. Astrophys. J., 1964, v. 139, p. 113.
132. Denis A., Desesquelles J., Dufay M., Poulizac M. C. Compt. rend., 1968, v. B266, p. 64.
133. Denis A., Desesquelles J., Dufay M. J. Opt. Soc. Amer., 1969, v. 59, p. 976.
134. Справочник химика. Т. III. Изд. 2-е. М.—Л., «Химия», 1964, с. 19.
135. Гериберг Г. Спектры и строение двухатомных молекул. Пер. с англ. М., Изд-во иностр. лит., 1949.
136. Пирсон Р., Гейдон А. Отождествление молекулярных спектров. Пер. с англ. М., Изд-во иностр. лит., 1949.
137. Гурвич Л. В. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. М., 1962, т. I и II.
138. Rosen B. Tables de constantes et d'ennies numeriques, Paris, 1951, v. 4.
139. Pešić D. S. Proc. Phys. Soc., 1960, v. 76. No. 6, p. 844; 1964, v. 83, No. 5, p. 855.
140. Rasiunas V., Macur G., Katz S. J. Chem. Phys., 1963, v. 39, No. 5, p. 1161.
141. Petterson A., Lindgren B. Arkiv. fys., 1962, v. 22, No. 6, p. 491.
142. Haranath P. B. V., Rao P. T., Sivara V. Z. Phys., 1959, B. 155, No. 5, S. 507.
143. Rasiunas V., Macur G., Katz S. J. Chem. Phys., 1965, v. 43, No. 3, p. 1010.
144. Khare B. N. Dissert. Abstr., 1962, v. 23, No. 1, p. 271.
145. Sugden J. M., Demerdache A. Nature, v. 195, No. 4841, p. 596.
146. Narasimham N. A., Brody J. K. Proc. Indian. Acad. Sci., 1964, v. A59, No. 6, p. 345.
147. Khanna B. N. Proc. Indian. Acad. Sci., 1959, v. A49, No. 5, p. 293.
148. Santaram C., Winans J. C. Phys. Rev., 1964, v. 136, No. 1a, p. 57.
149. Lagerqvist A., Nilssen W. E., Wigartz K. Arkiv. fys., 1959, v. 15, No. 6, p. 521.
150. Rao S. V., Rao P. Indian. J. Phys., 1962, v. 36, No. 12, p. 609.

151. Reddy S. P., Rao P. T. Proc. Phys. Soc., 1960, v. 75, No. 2, p. 275.
152. Grove R., Ginsburg N. Spectrochim. Acta, 1960, v. 16, No. 6, p. 730.
153. Гурвич Л. В., Новиков М. М., Рябова В. Г. «Оптика и спектроскопия», 1965, т. 18, с. 132.
154. Santaram C. V. V. S., Rao P. T. Proc. Phys. Soc., 1962, v. 79, No. 6, p. 1093.
155. Purbrick R. L. J. Chem. Phys., 1959, v. 30, No. 4, p. 962.
156. Rao P., Rao T. Canad. J. Phys., 1962, v. 40, No. 9, p. 1077.
157. Khanna B. N. Proc. Indian Acad. Sci., 1960, v. A51, No. 1, p. 14.
158. Mc Kinney C. N., Innes K. K. J. Molec. Spectrosc., 1959, v. 3, No. 3, p. 235.
159. Schiltz J. C. r. Acad. sci., 1961, v. 253, No. 17, p. 1777.
160. Ruamps J. Ann. Phys., Paris, 1959, v. 4, No. 9—10, p. 1111.
161. Collette M., Schiltz J. C. r. Acad. sci., 1963, v. 257, No. 15, p. 2092.
162. Biren M. C. r. Acad. sci., 1964, v. 258, No. 17, p. 4228.
163. Hautecler S., Resen B. Bull. cl. sci. Acad. roy. Belg., 1959, v. 45, No. 3, p. 790.
164. Henderson W. R., Matsen F. A., Robertson W. W. J. Chem. Phys., 1965, v. 43, No. 4, p. 1290.
165. Jongorius H. M., Kocveringe J. L., Oskam H. J. Physica, 1959, v. 25, No. 5, p. 406.
166. Friedl W. Z. Naturf., 1959, B. 14a, Nr. 9, S. 848.
167. Herman L., Herman R. Nature, 1962, v. 193, No. 4811, p. 156.
168. Herman L., Herman R. J. phys. et radium, 1963, v. 24, No. 1, p. 73.
169. Cooper C. D., Cobb G. C., Tolnas E. L. J. Molec. Spectroscopy, 1961, v. 7, No. 3, p. 223.
170. Кузнецова Л. А., Кузяков Ю. А., Шпанский В. А., Хуторецкий В. М. «Вестн. МГУ, химия», 1964, № 3, с. 19.
171. Зайдель А. Н., Петров А. А., Вейнберг Г. В. Спектрально-изотопный метод определения водорода в металлах. Изд. ЛГУ, 1957.
172. Зайдель А. Н. Основы спектрального анализа. М., Физматгиз, 1965.
173. Вейнберг Г. В., Зайдель А. Н., Петров А. А. «Оптика и спектроскопия», 1956, т. 1, с. 972.
174. Оганов М. Н., Стриганов А. Р. «Атомная энергия», 1957, т. 3, с. 113.
175. Van Tiggelen A. Bull. Soc. Chim. Belges, 1946, v. 55, p. 133.
176. Van Tiggelen A., Wijnen J. Spectrochim. Acta, 1949, v. 3, p. 655.
177. Van Tiggelen A., Wijnen J. Bull. Soc. Chim. Belges, 1947, v. 56, p. 312.
178. Зайдель А. Н., Немец В. М., Петров А. А. «Ж. прикл. спектр.», 1965, т. 2, с. 1.
179. Зайдель А. Н., Петров А. А. «Ж. прикл. спектр.», 1965, т. 3, с. 383.
180. Broida H. P., Morowitz H. J., Selgin M. J. Res. Nat. Bur. Stand., 1954, v. 52, p. 293.
181. Morowitz H. J., Broida H. P. Analyt. Chem., 1952, v. 24, p. 1657.
182. Донцов Ю. П., Стриганов А. Р. «Ж. аналит. хим.», 1957, т. 12, с. 5.
183. Львов Б. В. В сб.: Труды Государственного института прикладной химии, 1960, вып. 45, с. 128.
184. Львов Б. В., Мосичев В. И. В сб.: Работы по термодинамике и кинетике химических процессов. Л., Госхимиздат, 1962, с. 269.
185. Орлова Н. М. Физические основы спектрально-изотопного метода применительно к водороду. Автореферат кандидатской диссертации, ЛГУ, 1970.
186. Мессис Г., Бархон Е. Электронные и ионные столкновения. Пер. с англ. М., Изд-во иностр. лит., 1958.
187. Кондратьев В. Н. Кинетика химических газовых реакций. М., Изд-во АН СССР, 1958.
188. Stevenson D. P. J. Chem. Phys., 1947, v. 15, No. 6, p. 409.
189. Dibeler V. H., Mohler F. L., Wells E. J., Reese R. M. J. Res. Nat. Bur. Stand., 1950, v. 45, p. 288.
190. Friedel R. A., Sharkey A. G. J. Chem. Phys., 1949, v. 17, p. 584.
191. Fiquet-Fayard F. Bull. Soc. Chim. Belges, 1964, v. 73, p. 373, 386.

192. Fiquet-Fayard F., Guyon P. M. J. chim. phys., 1963, v. 60, p. 1069.
193. Fiquet-Fayard F., Guyon P. M. J. chim. phys., 1965, v. 62, p. 817.
194. Rosenstock H. M., Vallenstein M. B., Warhaftig A. L., Eyring H. Proc. Nat. Acad. Sci (USA), 1952, v. 38, p. 667.
195. Beckey H. D., Warneck P. Z. Naturf., 1955, B. 10a, Nr. 6.
196. Broida H. P., Moyer J. W. J. Opt. Soc. Amer., 1952, v. 42, p. 37.
197. Broida H. P., Morgan G. H. Analyt. Chem., 1952, v. 24, p. 799.
198. Фриш С. Э. Оптические спектры атомов. М.—Л., Физматгиз, 1963.
199. Ladenburg R., Levy S. Z. Phys., 1930, B. 65, S. 189.
200. Robinson E. S., Briesmeister A. C., McInter B., Potter R. Radioisotopes in the Physical Sciences and Industry, Conference Proceedings, Copenhagen 1960, IAEA, UNESCO, 1962, v. 2, p. 431.
201. Рогинский С. З. Теоретические основы изотопных методов изучения химических реакций. М., Изд-во АН СССР, 1956.
202. Мосичев В. И., Львов Б. В., Харцизов А. Д. «Ж. прикл. спектр.», 1965, т. 2, с. 9; Radioisotopy (Praha), 1965, v. 6, p. 833.
203. Larkin F. S., Thrush V. A. Preprint 10th Sympos. (Internat.) Combust., s. a. No. 3 (1964); РЖФиз., 16Б 522 (1965).
204. Львов Б. В., Мосичев В. И. «Атомная энергия», 1961, т. 10, с. 279.
205. Львов Б. В., Мосичев В. И. В сб.: Работы по термодинамике и кинетике химических процессов. Л., Госхимиздат, 1962, с. 277.
206. Зайдель А. Н., Островская Г. В. «Оптика и спектроскопия», 1960, т. 9, с. 137.
207. Львов Б. В., Мосичев В. И., Сенюга С. А. «Заводская лаборатория», 1962, т. 28, с. 1322.
208. Зайдель А. Н., Лазеева Г. С., Петров А. А. «Вестн. ЛГУ», 1963, № 4, с. 55.
209. Мосичев В. И., Львов Б. В. В сб.: Химия и технология изотопов. М.—Л., Госхимиздат, 1964, с. 64.
210. Якоби Ю. А., Максимов С. И. «Изв. АН СССР. Сер. физ.», 1959, т. 23, с. 1103.
211. Препаративная органическая химия. М., Госхимиздат, 1959.
212. Стриганов А. Р., Свентицкий Н. С. Таблицы спектральных линий нейтральных и ионизованных атомов. М., Атомиздат, 1966.
213. Жиглинский А. Г., Фафурина Э. Н. «Ж. прикл. спектр.», 1966, т. 5, с. 557.
214. Александрук В. М., Жиглинский А. Г., Кунд Г. Г. и др. «Геохимия», 1967, с. 637.
215. Жиглинский А. Г., Полянский В. А., Туркин Ю. И. «Ж. прикл. спектр.», 1971, т. 15, вып. 6, с. 1085.
216. Егизбаева К. Е., Калинин С. К., Файн Э. Е. «Ж. прикл. спектр.», 1967, т. 7, вып. 6, с. 924.

**ГЛАВА 13.****ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ****ИЗОТОПОЗАМЕЩЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ****13.1. Общие замечания**

Применение ИК-спектроскопии для решения изотопно-аналитических задач можно рассматривать в нескольких аспектах. Во-первых, с помощью ИК-спектров поглощения можно решать задачи идентификации положения изотопного атома в молекуле или, другими словами, задачи качественного изотопного анализа. Во-вторых, метод ИК-спектроскопии позволяет определять молярные концентрации данной изотопической модификации анализируемого химического соединения. И, наконец, при необходимости может быть определена атомная концентрация изотопных атомов относительно всех атомов рассматриваемого элемента молекулы или отдельной функциональной группы, в которой произведено изотопное замещение. Например, если рассматривать молекулу метилового спирта, в которой один из четырех атомов водорода замещен дейтерием, то возможны две изотопные формы этого соединения —  $\text{CH}_2\text{DOH}$  и  $\text{CH}_3\text{OD}$ . Таким образом, задача изотопного анализа в данном случае состоит прежде всего в определении того, в какой из функциональных групп произошло изотопное замещение, и измерении молекулярной концентрации изотопозамещенной формы. По результатам этих измерений может быть рассчитана атомная концентрация изотопов относительно всех четырех атомов водорода метилового спирта или только относительно атомов водорода гидроксильной или метильной группы.

Прежде чем перейти к обсуждению конкретных примеров использования ИК-спектроскопии в изотопном анализе, полезно хотя бы кратко обсудить ряд общих вопросов, связанных с проблемами качественного и количественного анализа изотопозамещенных соединений по ИК-спектрам поглощения, а также используемые при этом способы расчета молярных концентраций изотопных разновидностей молекул и некоторые методические особенности техники ИК-спектроскопии, обусловленные свойствами изотопозамещенных соединений.

### 13.2. Изменения в колебательных спектрах молекул при изотопном замещении

Соотношения между частотами изотопических молекул

Частоты основных колебаний молекулы определяются ее геометрическим строением, распределением масс внутри молекулы и ее силовым полем. Хорошим приближением при рассмотрении колебаний изотопических молекул является представление о том, что при изотопном замещении электронная оболочка молекулы не изменяется, а следовательно, сохраняется и потенциальная функция, определяющая колебания ядер.

Ввиду различия масс частоты нормальных колебаний изотопозамещенных молекул не совпадают. При этом относительное смещение какой-либо частоты будет велико, если нормальные колебания изотопозамещенного атома имеют значительную амплитуду, и мало, если он не участвует в нормальном колебании. Кроме того, смещение частоты тем больше, чем больше различие масс изотопов. Так, наиболее сильный изотопный эффект наблюдается при замещении водорода дейтерием.

Собственные частоты нормальных колебаний  $\omega_i$  получаются из решения векового уравнения вида [1]:

$$(D_{lj} - \delta_{lj}\omega^2) = 0 \quad (l, j = 1, 2, \dots, n), \quad (13.1)$$

где  $(D_{lj}) = (\sum_{i=1}^n A_{li}K_{ij})$  — матрица коэффициентов полного взаимодействия;  $n$  — число независимых внутренних координат, равное  $3N-6$  ( $N$  — число атомов в молекуле);  $(A_{li})$  — матрица кинематических коэффициентов, являющаяся функцией обратных масс колеблющихся атомов и геометрических параметров молекулы;  $(K_{ij})$  — матрица динамических коэффициентов, характеризующих силовое поле молекулы;  $\delta_{lj}=1$  при  $l=j$  и  $\delta_{lj}=0$  при  $l \neq j$ .

Вековые уравнения изотопических молекул характеризуются тем, что для них динамические коэффициенты  $K_{ij}$  одинаковы, а в кинематических  $A_{li}$  изменяются лишь массы замещенных атомов. Коэффициенты полного взаимодействия изотопозамещенной молекулы, следовательно, имеют вид\*

$$D'_{lj} = \sum_{i=1}^n A'_{li}K_{ij}. \quad (13.2)$$

Уравнения для коэффициентов  $D_{lj}$  и  $D'_{lj}$  позволяют установить ряд соотношений, связывающих частоты изотопозамещенных молекул.

---

\* Здесь и в дальнейшем штрихом будут отмечены величины для изотопозамещенных молекул.

Наиболее употребительным является так называемое правило произведений для частот двух изотопических молекул [2]:

$$\frac{\prod_{i=1}^n (\omega'_i)^2}{\prod_{j=1}^n \omega_j^2} = \frac{\det(A'_{ii})}{\det(A_{ii})}. \quad (13.3)$$

При некоторых практических применениях более удобной оказывается другая форма записи этого соотношения [3]:

$$\frac{\prod_{i=1}^n (\omega'_i)^2}{\prod_{j=1}^n \omega_j^2} = \frac{\prod_{i=1}^N m_i^3 (M')^3 \prod_j J'_j}{\prod_{i=1}^n (m'_j)^3 M^3 \prod_i J_i}, \quad (13.4)$$

где  $m_i$  — массы колеблющихся атомов;  $M$  — полная масса молекулы;  $J_1, J_2, J_3$  — ее главные моменты инерции.

Во многих молекулах основные частоты намного больше остальных, например частоты валентных колебаний групп ХН. Из-за малой массы атома водорода эти колебания представляют собой в основном движения атомов водорода относительно неподвижных тяжелых атомов. Это дает возможность разделить вековое уравнение на два — для высоких и низких частот отдельно [4, 5]. Тогда и правило произведений может быть применено для высоких и низких частот в отдельности.

Из соотношений между матрицами  $(D_{ij})$  и  $(D'_{ij})$  может быть получено также правило сумм произведений квадратов частот изотопических молекул [6, 7]. На практике большим распространением пользуется правило сумм, являющееся частным случаем более общего правила [8, 9]:

$$\sum_I \sum_{i=1}^n \omega_i^2 = \sum_{II} \sum_{j=1}^n \omega_j^2. \quad (13.5)$$

Суммы с индексами I и II содержат по два члена. В эти суммы молекулы объединяются так, чтобы каждая сумма содержала одинаковое число эквивалентных изотопных атомов. Для молекул, имеющих несколько изотопических модификаций, таких сумм может быть составлено также несколько. Например, для тетраэдрической молекулы  $XY_4$ , в которой возможно замещение атома Y его изотопом Y', правила сумм записываются следующим образом:

$$\left. \begin{aligned} \Sigma \omega_i^2(XY_4) + \Sigma \omega_i^2(XY'_4) &= 2\Sigma \omega_i^2(XY_2Y'_2); \\ \Sigma \omega_i^2(XY_4) + \Sigma \omega_i^2(XY'_4) &= \Sigma \omega_i^2(XY_3Y') + \Sigma \omega_i^2(XYY'_3); \\ \Sigma \omega_i^2(XY_3Y') + \Sigma \omega_i^2(XYY'_3) &= 2\Sigma \omega_i^2(XY_2Y'_2). \end{aligned} \right\} \quad (13.6)$$

Существует еще множество других полезных правил, связывающих частоты колебаний изотопических молекул [10—15].

Рассмотренные соотношения выполняются для совокупности всех частот молекулы. В случае изотопических молекул одинаковой симметрии соотношения выполняются для каждого типа симметрии в отдельности. Если изотопное замещение понижает симметрию молекулы, то необходимо учитывать правила распада типов симметрии точечных групп. Тогда соотношения выполняются только для тех колебаний, симметрия которых сохраняется. Вышеприведенные соотношения строго выполняются для частот нормальных колебаний и являются хорошим приближением для наблюдаемых основных частот.

Правила для частот изотопических молекул при практическом использовании могут служить для проверки интерпретации частот колебаний молекул, а также для определения концентрации некоторых из них, если все остальные известны. При расчете частот нормальных колебаний эти правила служат для проверки вычислений. Правило произведений в отличие от правила сумм может быть применено для любой пары изотопических молекул. С другой стороны, преимуществом правила сумм является возможность его применения, когда неизвестны геометрические параметры молекулы.

Из экспериментальных данных известно, что некоторые колебательные частоты связаны с наличием в молекуле определенных групп атомов и появляются вместе с этими группами в самых разных молекулах. Такие частоты называются характеристическими. Свойство характеристичности частот крайне важно для изотопно-аналитической практики, поскольку позволяет определять положения изотопного атома в молекуле и расшифровку основных частот колебаний изотопических молекул без решения полной колебательной задачи.

Теория характеристических частот была разработана Л. С. Маянцем [16]. Им же даны критерии характеристичности частоты и формы нормального колебания молекулы в некоторой совокупности внутренних координат. Колебательная частота  $\nu_i$  называется характеристической, если  $\nu_i^2 \approx D_{ii}$ , где  $D_{ii}$  — диагональные элементы матрицы полного взаимодействия. Это означает, что все коэффициенты  $D_{ij}$  и  $D_{ji}$  ( $i, j = 1, 2, \dots$ ) малы и при данном нормальном колебании фактически изменяется только одна внутренняя координата. Подобное определение характеристичности может быть выведено также и для совокупности внутренних координат группы какой-либо молекулы.

Частоты колебаний обладают высокой степенью характеристичности, если массы атомов, образующих данную внутреннюю координату, сильно различаются между собой и соответствующая силовая постоянная существенно отличается от остальных. Таковы валентные колебания связей ОН, NH, СН и их дейтероаналогов и в несколько меньшей степени валентные колеба-

ния связей C—Cl, C—Br и др. Сравнительно независимыми от остальной части молекулы являются колебания групп, имеющих кратные связи (C≡C, C≡N, C=O и др.), если эти группы не относятся к сопряженной системе. Деформационные колебания, даже при условии больших различий масс атомов, обычно менее характеристичны. Таблицы характеристических групповых частот колебаний для многих органических и неорганических групп приведены в работах [17—20].

Если частота колебания группы XA высоко характеристична, то с хорошим приближением выполняется равенство

$$\nu_i = \sqrt{D_{ii}} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K}{\mu}}, \quad (13.7)$$

где  $K$  — силовая постоянная связи;  $\mu$  — приведенная масса группы XA. Такое же приближенное соотношение может быть написано для характеристической частоты колебания группы XA'. Тогда

$$\nu_i/\nu'_i = \sqrt{\mu'/\mu}. \quad (13.8)$$

Замена атома водорода на дейтерий приводит к уменьшению частоты колебания связи X—H в  $\sqrt{2}$  раз. Указанное смещение является предельно возможным. Реально наблюдаются несколько меньшие смещения из-за неполной характеристичности и ангармоничности колебаний [21].

Из всего сказанного можно сделать вывод, что при изотопном замещении путем простого расчета можно определить смещение характеристической полосы поглощения. В случае других более сложных смешанных типов колебаний происходит нарушение характеристичности и простой подсчет смещения не может быть произведен. Кроме того, изотопическое замещение, и особенно дейтерирование, может привести к изменению формы колебаний или появлению механического резонанса между колебаниями, нерезонирующими в исходных молекулах. Например, в молекуле HCN дейтерирование приводит к появлению механического резонанса между валентными колебаниями групп C≡N и C—D [22], а в молекуле CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>Br — к изменению формы большинства нормальных колебаний. Тогда для отнесения или предсказания частот различных изотопных форм необходимо рассчитать нормальные колебания.

На основании представления о характеристичности получены некоторые приближенные соотношения для основных частот изотопических молекул. Так, согласно эмпирическому правилу Нетера [23], соблюдается приближенное постоянство  $\nu_i/\nu'_i$  для однотипных колебаний различных, но подобных молекул. Например, для частот валентных колебаний групп CH<sub>3</sub> и CD<sub>3</sub> монохлорметана и монобромметана выполняется следующее соотношение:

$$\nu_i^{\text{CH}_3\text{Cl}}/\nu_i^{\text{CD}_3\text{Cl}} = \nu_i^{\text{CH}_3\text{Br}}/\nu_i^{\text{CD}_3\text{Br}}. \quad (13.9)$$

Это правило экспериментально проверено и на других молекулах. Лучше всего оно выполняется для характеристических частот.

Модифицированное правило сумм для частот нормальных колебаний молекул типа AX при изотопическом замещении в группе атомов X получено в предположении, что замена радикала A в гомологическом ряду молекул радикалом A<sup>I</sup>, A<sup>II</sup> мало возмущает силовое поле и матрицу кинетической энергии, характеризующую колебания группы X [24]. При этом показано, что сумма квадратов изменений частот нормальных колебаний определенных типов симметрии при изотопическом замещении не зависит от радикала A. Это приближенное правило проверено и хорошо выполняется для алифатических спиртов, N-амидов и ациклических амидов. Трудность применения данного правила на практике состоит в необходимости точного предварительного отнесения частот к определенным типам колебаний.

### Соотношения между интенсивностями полос поглощения изотопических молекул

Абсолютная интенсивность ИК-полосы поглощения, соответствующей нормальному колебанию  $Q_l$ , определяется выражением [25, 26].

$$I_l = \frac{\pi N_l}{3c} \left( \frac{\partial P}{\partial Q_l} \right)^2, \quad (13.10)$$

где  $N_l$  — число молекул в единице объема;  $c$  — скорость света;  $\partial P / \partial Q_l$  — производная полного дипольного момента молекулы по нормальной координате, соответствующей данному нормальному колебанию.

Для интенсивностей полос поглощения изотопических молекул могут быть получены соотношения, аналогичные правилам произведения и сумм для частот колебаний. Для вывода этих правил надо выразить производные дипольного момента молекулы по нормальной координате  $\partial P / \partial Q_l$  через производные по естественным колебательным координатам  $\partial P / \partial Q_i$  [27]. В окончательном виде правила для интенсивностей формулируются следующим образом:

$$\sum_{i=1}^n I_i / \omega_i^2 = \sum_{j=1}^n I'_j / (\omega'_j)^2 \quad [27, 28]; \quad (13.11)$$

$$\sum_I \sum_{i=1}^n I_i = \sum_{II} \sum_{j=1}^n I_j \quad [29, 30]. \quad (13.12)$$

Второе соотношение полностью аналогично правилу сумм для частот колебаний и пояснением к нему может служить уже приведенный выше пример молекулы XY<sub>4</sub>.

Оба правила ограничены в своем применении. Они выполняются, если дипольный момент молекулы в равновесном со-

стоянии равен нулю. Для дипольных молекул эти правила справедливы только для колебаний определенного типа симметрии, при которых поворот всей молекулы в пространстве отсутствует или пренебрежимо мал. Модификации этих правил для дипольных молекул даны Л. М. Свердловым [31].

В случае дипольных молекул производная дипольного момента по нормальной координате может быть представлена в виде [32, 33]:

$$\frac{\partial P}{\partial Q_l} = \sum_k \frac{\Delta P}{\Delta S_k} L_{kl} + [\Omega \times P], \quad (13.13)$$

где  $\Delta P/\Delta S_k$  и  $\partial P/\partial Q_l$  — эффективные производные дипольного момента молекулы по координатам симметрии и нормальным координатам соответственно, причем величина  $\Delta P/\Delta S_k$  не зависит от изотопозамещения;  $\Omega$  — вектор угловой скорости вращения. Тогда правила сумм и правила произведений выполняются для эффективных интенсивностей изотопических молекул:

$$I_{\text{эф}l} = \frac{\pi N_l}{3c} \left( \frac{\partial P}{\partial Q_l} \right)^2, \quad (13.14)$$

где  $\frac{\partial P}{\partial Q_l} = \frac{\Delta P}{\Delta Q_l} + [\Omega \times P]$ .

При  $P=0$   $I_{\text{эф}l}$  переходит в  $I_l$ .

Как и в случае частот, рассмотренные правила для изотопических молекул одинаковой симметрии выполняются для каждого типа симметрии в отдельности. Приведенные правила проверены для ряда молекул [34—39] и могут быть полезными для нахождения неизвестных интенсивностей полос поглощения, а также для контроля правильности их вычисления.

По аналогии с понятием о характеристических частотах колебаний можно также говорить о характеристичности интенсивностей полос основных колебаний. Однако необходимо отметить, что характеристичность интенсивностей — явление гораздо более редкое.

Для колебаний, характеристичных по частоте и по интенсивности, должно приближенно выполняться соотношение

$$I_k/v_k^2 = I'_k/(v'_k)^2. \quad (13.15)$$

Это соотношение, по-видимому, не всегда хорошо выполняется для характеристических частот дейтерозамещенных молекул, так как дейтерирование часто приводит к изменению формы характеристического колебания [40].

### 13.3 Качественный изотопный анализ по ИК-спектрам поглощения

Качественный анализ изотопозамещенных соединений основан на представлении о характеристических частотах. Руководствуясь значениями характеристических частот отдельных функ-

циональных групп в молекуле, можно идентифицировать различные изотопические модификации для многих ароматических соединений, алифатических углеводов, спиртов, альдегидов, эфиров, органических кислот и т. д. Наличие в колебательном спектре характеристических частот позволяет с большой достоверностью определять функциональную группу, в которой произошло замещение, сопоставлением спектров изотопозамещенных молекул со спектрами необогащенных аналогов. При этом для идентификации положения изотопного атома наиболее удобны частоты валентных колебаний, так как они во многих случаях отличаются высокой характеристичностью. Как уже отмечалось, коэффициент смещения полос при замене водорода на дейтерий для полос валентных колебаний связей  $\text{CH}$ ,  $\text{NH}$ ,  $\text{OH}$  и др. не больше  $\sqrt{2}$ .

В табл. 13.1 приведены частоты валентных колебаний групп, содержащих водород и дейтерий, для некоторых соединений. Можно заметить, что характеристические частоты как дейтерированных групп, так и их недейтерированных аналогов расположены в узком спектральном интервале. При дейтерировании сохраняется относительное расположение частот характеристических колебаний. Так, частоты колебаний ароматических групп располагаются выше, чем частоты алифатических  $\text{CD}$ -групп, как и в незамещенных аналогах.

В качестве примера идентификации на основе известных характеристических частот рассмотрим качественный анализ метиламина ( $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ), дейтерированного по группе  $\text{CH}_3$  или  $\text{NH}_2$ . Исчезновение в спектре полос  $3361$  и  $3427 \text{ см}^{-1}$  с одновременным появлением новых полос  $2479$  и  $2556 \text{ см}^{-1}$  однозначно указывает, что замещение произошло в группе  $\text{NH}_2$ . Напротив, исчезновение полос  $2985$ ,  $2961$  и  $2820 \text{ см}^{-1}$  и появление полос  $2236$ ,  $2203$  и  $2077 \text{ см}^{-1}$  свидетельствует о дейтерировании группы  $\text{CH}_3$ .

Значительно меньшие смещения частот валентных колебаний наблюдаются при изотопическом замещении атомов азота, углерода, кислорода, бора. Например, смещение для валентных колебаний группы  $\text{C}-\text{N}$  при замене изотопа  $^{12}\text{C}$  на  $^{13}\text{C}$  составляет  $\sim 10 \text{ см}^{-1}$ , группы  $\text{C}-\text{O}$  также  $\sim 10 \text{ см}^{-1}$  при замене  $^{12}\text{C}$  на  $^{13}\text{C}$  и  $\sim 30 \text{ см}^{-1}$  при замене изотопа  $^{16}\text{O}$  на  $^{18}\text{O}$ . Тем не менее и в этом случае инфракрасные спектры могут быть с успехом использованы для контроля избирательности изотопического замещения. Например, в молекуле уксусного ангидрида  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  возможны два положения изотопного атома  $^{18}\text{O}$  — в карбонильной группе и в группе  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ . Две интенсивные полосы в инфракрасном спектре при  $1750$  и  $1827 \text{ см}^{-1}$  относятся к валентным колебаниям группы  $\text{C}=\text{O}$ , отличающимся значительной характеристичностью для молекул, имеющих сходную карбонильную структуру [55—58]. Деформационному колебанию группы  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  соответствует полоса в области  $1175-$

Таблица 13.1

Частоты валентных колебаний  $\text{XH}_n$ - и  $\text{XD}_n$ -групп в некоторых соединениях

Молекула	Изотопо- замещенная группа*	$\nu_{\text{XH}_n}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{\text{XD}_n}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{\text{XH}}/\nu_{\text{XD}}$	Литера- тура
$\text{CHCl}_3$	CH	3021	2245	1,35	[41]
$\text{CH}_3\text{Br}$	$\text{CH}_3$	2861 2972	2088 2151	1,37 1,38	[42, 43]
$\text{H}_2\text{O}$	$\text{OH}_n$	3651 3756	2666 2789	1,37 1,35	[44—46]
	$\text{OH}_a$	3290 3425	2435 2550	1,35 1,34	
$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{CH}_3$	2889	2074	1,39	[47, 48]
		2960	2209	1,34	
		3000	2224	1,35	
	$\text{OH}_n$	3679	2716	1,35	
	$\text{OH}_a$	3337	2485	1,34	
$\text{C}_6\text{H}_6$	$\text{C}_6\text{H}_6$	3063	2270	1,36	[49, 50]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	2920 2980	2126 2211	1,37 1,34	[51]
	$\text{C}_6\text{H}_5$	3030—3074	2260—2300	1,36	
$\text{NH}_3$	$\text{NH}_3$	3336	2405	1,38	[52]
		3470	2565	1,35	
$\text{CH}_3\text{NH}_2$	$\text{NH}_2$	3361	2479	1,36	[53]
		3427	2556	1,34	
	$\text{CH}_3$	2985	2236	1,33	
		2820	2103	1,35	
		2961	2077	1,36	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	$\text{NH}_2_n$	3418	2495	1,37	[54]
		3500	2610	1,34	

\* Индекс n обозначает неассоциированную, а—ассоциированную молекулу.

1045  $\text{см}^{-1}$  [59]. В работе [60] при изучении спектра уксусного ангидрида, обогащенного изотопом  $^{18}\text{O}$ , было замечено, что полосы 1754 и 1827  $\text{см}^{-1}$  имеют пониженную интенсивность по сравнению со спектром аналога природного изотопного состава, а также появляются новые полосы 1735 и 1818  $\text{см}^{-1}$ . В то же время поглощение в области 1175—1045  $\text{см}^{-1}$  практически одинаково в обоих образцах. Таким образом, было установлено, что атомы  $^{18}\text{O}$  находятся в карбонильной группе.

Идентификация изотопического замещения становится более сложной при наличии в молекуле одготипных химических групп, например,  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$  или  $\text{NH}$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{NH}_3$ , поскольку области валентных колебаний указанных групп перекрываются. При качественном анализе таких соединений более удобно исследование поглощения в области деформационных колебаний, которые во многих случаях достаточно характеристичны. Например, исследование поглощения в области деформационных колебаний группы  $\text{CH}$  ( $\nu=1380$  и  $\nu=1450$   $\text{см}^{-1}$ ) позволяет установить, произошло ли замещение водорода на дейтерий в группе  $\text{CH}_2$  или  $\text{CH}_3$ . Полоса 1380  $\text{см}^{-1}$  соответствует симметричному деформационному колебанию группы  $\text{CH}_3$ , поглощение в области 1450  $\text{см}^{-1}$  состоит из полос, соответствующих симметричному колебанию группы  $\text{CH}_2$  и антисимметричным колебаниям группы  $\text{CH}_3$ . Исчезновение полосы 1380  $\text{см}^{-1}$  указывает, что дейтерирование произошло в группе  $\text{CH}_3$ . Изменение поглощения в области 1450  $\text{см}^{-1}$  при относительном сохранении поглощения в области 1380  $\text{см}^{-1}$  и появлении полосы в области  $\sim 1050$   $\text{см}^{-1}$  свидетельствует о дейтерировании группы  $\text{CH}_2$ . Таким методом были идентифицированы, в частности, изотопные модификации

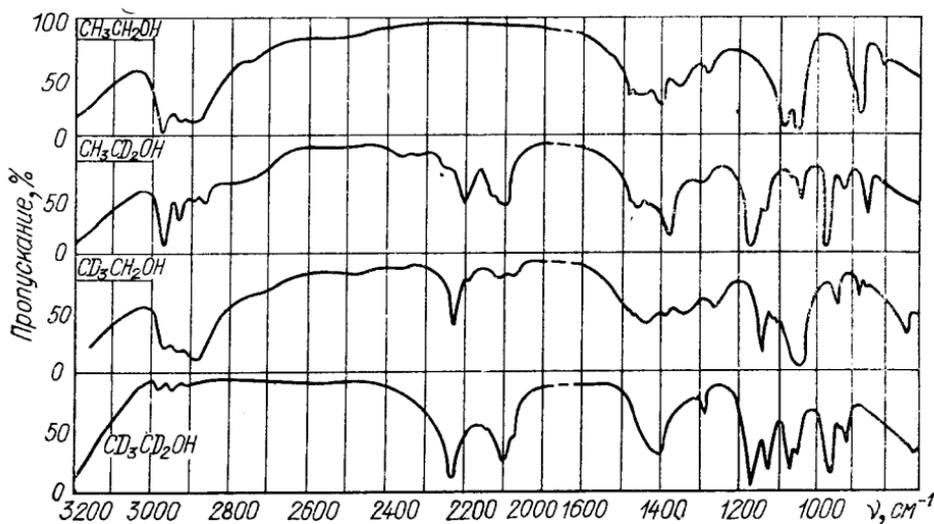


Рис. 13.1. ИК-спектры дейтерозтанолов.

симметрично замещенных форм галоидных алкилов типа  $CD_3CH_2X$  и  $CH_3CD_2X$  [60].

Использование понятия о характеристичности частот колебаний становится недостаточным для идентификации изотопных атомов и их относительного расположения при большом числе эквивалентных атомов в данной функциональной группе. Такое положение, например, имеет место при анализе соединений, со-

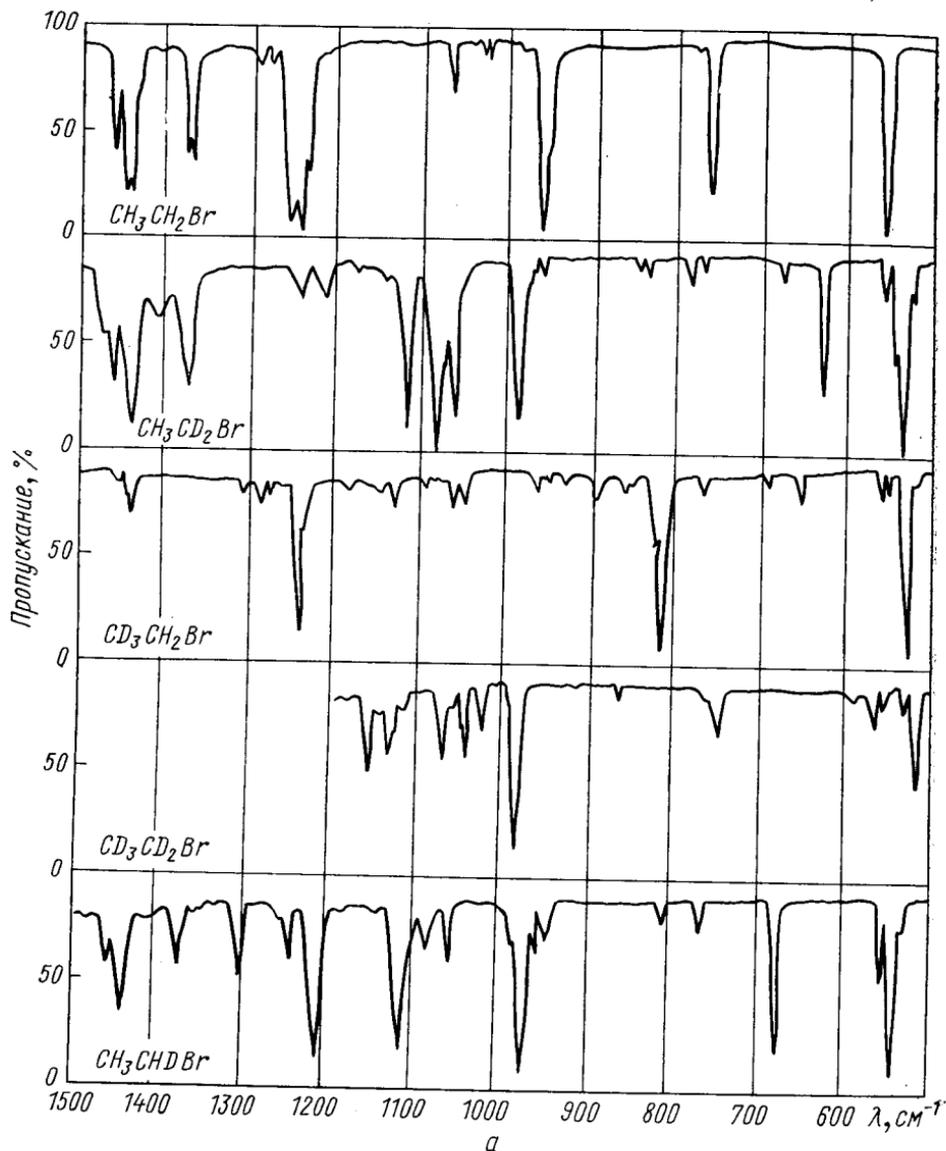
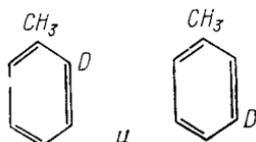


Рис. 13.2. ИК-спектры изотопических модификаций бромистого этила в  $a$  — спектрофотометр UR-20, пары бромистого этила конденсировались на пластинку из  $d=100$  мм, давление

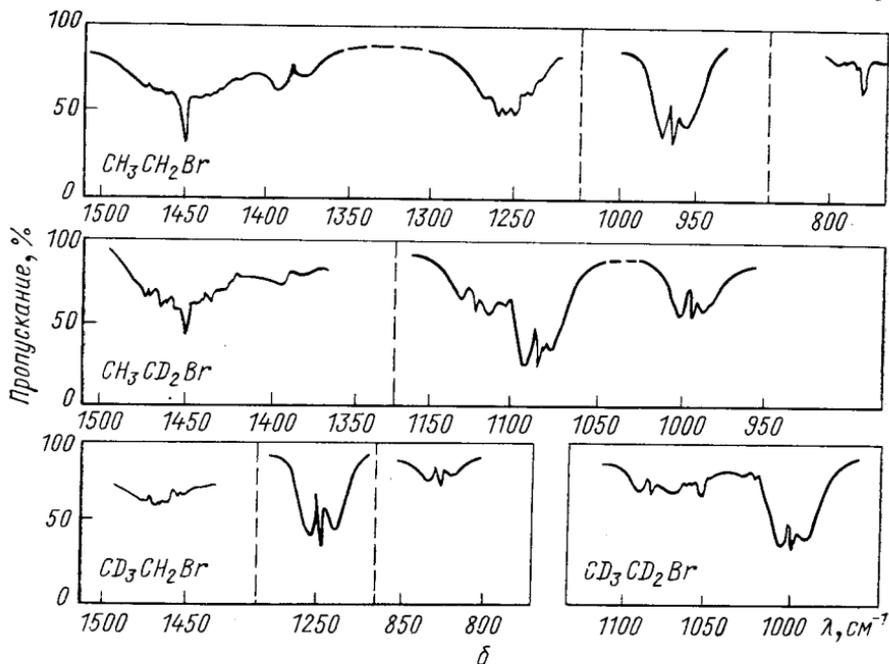
держащих функциональные группы  $\text{CH}_3$  или  $\text{C}_6\text{H}_5$  с тремя и пятью эквивалентными атомами и т. п. В этом случае нельзя однозначно приписать полосы, наблюдаемые в области характеристических частот, определенной изотопной модификации молекулы.

Поясним сказанное на примере двух изотопических модификаций монодейтеротолуола:



В спектре *o*-монодейтеротолуола и *m*-монодейтеротолуола в области валентных колебаний группы  $\text{CD}$  наблюдаются полосы при  $2220$  и  $2252 \text{ см}^{-1}$  соответственно. Простое сравнение спектра легкого толуола и монодейтеротолуола не дает возможности определить пространственное расположение дейтерия. Требуется предварительные сведения о спектре рассматриваемой изотопической молекулы.

Расшифровка полос в области валентных колебаний групп  $\text{CH}$  и  $\text{CD}$  осложняется также и тем, что в эту область спектра



твердой (а) и газовой (б) фазах:

КВг, охлаждаемую до температуры жидкого азота; б — спектрофотометр ИКС-16, паров  $10\text{--}150 \text{ мм рт. ст.}$

падают частоты обертонов колебаний групп СН и CD и в результате часто имеет место резонанс Ферми. Как правило, число частот при этом превышает теоретически возможное. Условия резонанса изменяются при изотопном замещении. Рассмотрим в качестве примера еще одну модификацию монодейтеротолуола:



В этом случае в области валентных колебаний группы CD наблюдаются две полосы сравнимой интенсивности при 2230 и 2252  $\text{см}^{-1}$ . Из них вторая полоса обусловлена резонансом колебания группы CD с первым обертоном частоты 1121  $\text{см}^{-1}$ .

Таким образом, когда в молекуле присутствуют однотипные группы и (или) группы с большим числом частично замещенных эквивалентных атомов, необходимо, как правило, предварительное знание спектра конкретной изотопической модификации. Для этого приходится исследовать спектры модельных соединений, обладающих известной структурой. Таким путем была, например, разработана методика идентификации спиртов  $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH}$  и  $\text{CD}_3\text{CH}_2\text{OH}$ . Знание спектров полностью замещенных изотопических форм  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  и  $\text{CD}_3\text{CD}_2\text{OH}$  не позволяет идентифицировать указанные промежуточные формы. На рис. 13.1 приведены ИК-спектры поглощения перечисленных изотопических модификаций этанола, полученные на спектрофотометре UR-10 при толщине поглощающего слоя 0,015 мм. Наблюдаемые различия в спектрах могут быть использованы для идентификации изотопических разновидностей этанола в образцах неизвестного изотопного состава.

Возможен и другой путь решения задачи, который оказывается единственным при отсутствии данных о спектрах модельных соединений. Этот путь состоит в полном решении колебательной задачи — вычислении частот и форм колебаний на основании экспериментальных данных. Такой подход был развит, в частности, в работе [61] при разработке методик качественного и количественного анализа изотопических модификаций бромистого этила  $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{Br}$ ,  $\text{CD}_3\text{CH}_2\text{Br}$ ,  $\text{CD}_3\text{CD}_2\text{Br}$  и  $\text{CH}_3\text{CHDBr}$ . С этой целью были изучены ИК-спектры поглощения различных изотопных разновидностей бромистого этила в широком спектральном интервале (400—4000  $\text{см}^{-1}$ ) для газообразного, жидкого и твердого состояний (рис. 13.2).

Общая схема решения поставленной задачи состояла в следующем. По характеру контуров колебательно-вращательных полос поглощения полосы были идентифицированы с определен-

ными типами симметрии. Затем с использованием экспериментальных данных по положению основных полос поглощения было рассчитано силовое поле молекулы бромистого этила. При построении матрицы кинематических коэффициентов были отделены высокие частоты и в дальнейшем весь расчет проводился для двенадцати низкочастотных колебаний. При этом использовались данные о точном геометрическом строении молекулы и истинные физические массы атомов водорода и дейтерия. С помощью полученного силового поля рассчитывали нормальные колебания всех возможных изотопических модификаций бромистого этила. Результаты расчета позволили сделать определенные заключения о степени локализации нормальных колебаний на данной связи или угле. В частности, выяснилось, что в спектре бромистого этила, а также в спектрах дейтерированных и, вероятно, галоидных аналогов большинство нормальных колебаний нельзя приписать изменениям определенного угла или длины определенной связи. Большая часть нормальных колебаний носит смешанный характер. Внутренние деформационные колебания метильных и метиленовых групп сравнительно хорошо локализованы лишь в молекулах, содержащих кинематически изолированные группы, т. е. в  $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{Br}$  и  $\text{CD}_3\text{CH}_2\text{Br}$ . Но независимо от локализации полосы поглощения ножничного колебания группы  $\text{CH}_2$  и асимметричных деформационных колебаний группы  $\text{CH}_3$  лежат в области  $1450\text{--}1470\text{ см}^{-1}$ . При дейтерировании полосы смещаются в область  $1040\text{--}1080\text{ см}^{-1}$ .

Заканчивая обсуждение вопросов качественного изотопного анализа методами ИК-спектроскопии, укажем, что подробные данные о колебательных спектрах большого числа парафиновых, нафтеновых, непредельных, ароматических углеводородов и их дейтероаналогов приведены в работе [62]. Там же имеются сведения о галоидзамещенных углеводородах различных классов, а также о кислород-, азот-, сера-, кремний- и борсодержащих соединениях различной степени дейтерирования. Эти данные могут сослужить большую пользу при решении задач качественного изотопного анализа.

### **13.4. Некоторые вопросы количественного изотопного анализа методом ИК-спектроскопии**

Изотопная чистота анализируемого вещества определяется методом его получения и степенью обогащения данным изотопом исходных реагентов. Для приготовления различных соединений на основе разделенных изотопов в основном используются два метода: метод химического синтеза и метод обмена [63, 64].

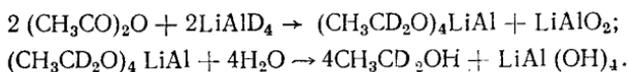
Метод обмена является более универсальным, так как многие изотопозамещенные соединения можно получить из одних и тех же реагентов. Метод синтеза применяется, если в молекуле нужно заменить изотопом один из нескольких эквивалентных

атомов какой-либо функциональной группы. Обычно химическая чистота получаемых соединений более высока в случае метода обмена, чем при получении их методом химического синтеза, при котором зачастую образуются не всегда легко отделяемые химические примеси. Существенно при этом, что химические примеси, как и основное соединение, содержатся в виде различных изотопических модификаций. Например, метиламин, как правило, содержит примесь аммиака. В метиламине-D<sub>2</sub> в зависимости от обогащения дейтерием аминной группы могут присутствовать в заметных количествах легкий метиламин, метиламин-D<sub>1</sub> и изотопные разновидности аммиака (ND<sub>3</sub>, ND<sub>2</sub>H, NDH<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>).

В зависимости от способа получения изотопозамещенных соединений их количественный анализ имеет свои особенности. Поэтому рассмотрим в отдельности оба случая.

### Анализ соединений, полученных методом синтеза

Простейшими примерами синтезов органических дейтеросоединений являются реакции восстановления дейтерием, реакции гидролиза и гидратации тяжелой водой и др. Затем из простых соединений, полученных по этим реакциям, синтезируют более сложные. В зависимости от метода синтеза и содержания изотопов в исходных реагентах в конечном продукте присутствуют определенные изотопные примеси — изотопические модификации данного вещества. Например, этиловый спирт CH<sub>3</sub>CD<sub>2</sub>OH получают восстановлением уксусного ангидрида литий-алюминий-дейтеридом с последующим гидролизом легкой водой полученного комплексного соединения:



Получение этилового спирта CD<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH отличается лишь тем, что восстанавливают уксусную кислоту, дейтерированную по метильной группе, легким алюмогидридом лития. Если тяжелый ацетальдегид восстанавливать алюмодейтеридом лития и полученный комплекс гидролизовать тяжелой водой, то можно получить полностью дейтерированный спирт — CD<sub>3</sub>CD<sub>2</sub>OH.

Каждому из трех спиртов сопутствуют свои изотопические примеси. Так, в спирте CH<sub>3</sub>CD<sub>2</sub>OH в качестве примесных форм можно ожидать CH<sub>3</sub>CHDOH и CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH, количество которых определяется степенью дейтерирования алюмодейтерида лития. В спирте CD<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH присутствуют изотопические модификации, различающиеся степенью дейтерирования метильной группы: CD<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>OH, CDH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH и CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH. Кроме того, для первых двух изотопических форм может наблюдаться различное пространственное положение дейтерия метильной группы относительно гидроксильной. В спирте CD<sub>3</sub>CD<sub>2</sub>OH следует ожидать

примесные изотопные формы  $CD_3CD_2OH$ ,  $CD_3CDHOH$ ,  $CD_3CDHOD$ ,  $CD_2HCD_2OD$  и другие возможные модификации различной степени дейтерирования метильной, метиленовой и гидроксильной групп. Кроме изотопических примесей в каждом синтезированном соединении имеются характерные для данного метода синтеза химические примеси. В спирте  $CD_3CD_2OD$  характерными химическими примесями являются вода и серный эфир, так как алюмодейтерид лития используется для реакции в виде раствора в серном эфире.

Таким образом, синтезированное изотопное соединение представляет собой зачастую весьма сложную смесь. Принципиально количественный изотопный анализ таких соединений не отличается от анализа многокомпонентных смесей: выбирается аналитическая полоса поглощения примесной изотопозамещенной формы, по которой определяется содержание этой примеси. Аналитическая полоса должна по возможности удовлетворять следующим условиям: быть достаточно интенсивной, располагаться в удобной спектральной области и не маскироваться полосами поглощения остальных компонентов смеси.

Результаты изотопного анализа можно представить в виде

$$C_x = \left(1 - \sum_m \frac{C_m}{C_0}\right), \quad (13.16)$$

где  $C_x$  — концентрация определяемой изотопной формы данного вещества;  $C_1, C_2, \dots, C_m$  — концентрации примесных изотопных форм;  $C_0$  — полная концентрация основного вещества. Величина  $C_0$  нуждается в независимом определении, так как помимо изотопических примесей в веществе имеются химические примеси.

Часто используемые на практике атомные концентрации  $C_Y$  связаны с  $C_m$  соотношением

$$C_Y = \sum_{m+1} A_{m+1} C_{m+1}, \quad (13.17)$$

где  $A_{m+1}$  — коэффициент, определяющий отношение числа замещенных атомов ко всем атомам данного элемента молекулы или какой-либо функциональной группы. Например, молекулярная концентрация  $CD_4$  в метане

$$C_{CD_4} = \left[1 - \frac{1}{C_0} (C_{CD_3H} + C_{CD_2H_2} + C_{CDH_3} + C_{CH_4})\right].$$

Соответственно атомная доля дейтерия в метане может быть рассчитана по формуле

$$C_D = 1C_{CD_4} + \frac{3}{4} C_{CD_3H} + \frac{2}{4} C_{CD_2H_2} + \frac{1}{4} C_{CDH_3}.$$

Очевидно, изотопный анализ синтезированных соединений наиболее прост, когда в веществе присутствует минимальное

число изотопозамещенных форм. Этот случай характерен для замещения в функциональной группе, содержащей один эквивалентный атом. Так, при замещении водорода дейтерием в гидроксильной группе спиртов имеется два типа молекул. При замещении в метиленовой группе возможны три типа изотопических молекул. Еще большее число изотопных разновидностей данной молекулы появляется при замещении водорода в бензольном кольце. В результате чем больше эквивалентных атомов в функциональной группе, тем сложнее становится анализ.

В случае невозможности провести градуировку измерений количественный изотопный состав может быть установлен косвенным методом. Для этого анализируемое соединение переводится в другое, для которого методика изотопного анализа разработана. Например, изотопный анализ бора в соединениях, легко переводимых в трехфтористый или треххлористый бор, может быть осуществлен по определению относительного содержания изотопов бора в этих соединениях. Общий изотопный состав любого дейтерированного соединения (по водороду) может быть установлен путем изотопного анализа воды, полученной в результате сжигания данного соединения.

В случае двухатомных молекул, а также и некоторых многоатомных, когда нет возможности или необходимости в проведении точного количественного анализа, приближенная оценка общей концентрации изотопных атомов может быть выполнена на основе соотношения (13.15) для полос поглощения характеристических колебаний. Однако этим соотношением необходимо пользоваться с большой осторожностью. Так, для валентных колебаний групп  $\text{CH}$  и  $\text{CD}$  метана и бензола оно выполняется с большой точностью [35, 65], а для валентных колебаний хлороформа — значительно хуже.

### Анализ соединений, полученных методом обмена

Рассмотрим особенности количественного изотопного анализа веществ, полученных методом обмена, на примере дейтерированных соединений [66]. Обмен изотопов водорода и дейтерия между соединениями типа  $\text{AH}_m$  и  $\text{BD}_n$  можно в общем виде представить уравнением



После достижения равновесия в обменной реакции распределение дейтерия между реагирующими компонентами характеризуется константой равновесия  $K_p$  или коэффициентом обмена  $\alpha$ . Константа равновесия при этом может быть выражена через статистические суммы [67]:

$$K_p = \left( \frac{Z'}{Z} \right)_{\text{AH}_m}^n / \left( \frac{Z'}{Z} \right)_{\text{BD}_n}^m, \quad (13.18)$$

где

$$\frac{Z'}{Z} = \frac{S}{S'} \prod_n \frac{v'_n}{v_n} \cdot \frac{e^{-v'_n/2}}{1 - e^{-v'_n}} \cdot \frac{1 - e^{-v_n}}{e^{-v_n/2}}; \quad (13.19)$$

$$v_n = 1,438\omega_n/T;$$

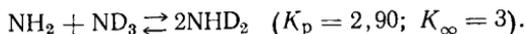
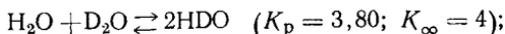
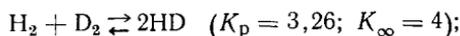
$\omega_n$  — частота основных колебаний;  $T$  — абсолютная температура;  $S, S'$  — числа симметрии [68, 69].

Поскольку в реакции участвуют молекулы, имеющие соответственно  $m$  и  $n$  обменоспособных атомов, то одновременно протекает  $m \cdot n$  обменных реакций, каждая из которых характеризуется своей константой равновесия  $K_{p_i}$ . Между константой равновесия и коэффициентом обмена соблюдается соотношение [70]

$$\alpha = (K_{p_i}/K_{i\infty})^{1/mn}, \quad (13.20)$$

где  $K_{i\infty}$  — предельное значение константы, определяемое числами симметрии изотопных молекул и соответствующее равновероятностному распределению изотопов между молекулами системы, которое устанавливается при достаточно высокой температуре.

Формула (13.20) получена в предположении равновероятностного распределения изотопов в молекулах с разными соотношениями изотопов, например для аммиака между молекулами  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_2\text{D}$ ,  $\text{NHD}_2$  и  $\text{ND}_3$ . Подобное приближение достаточно для изотопов всех элементов, кроме водорода, замена которого на дейтерий существенно изменяет нулевые энергии, особенно в случае легких молекул. Однако изучение многочисленных данных по исследованию реакций изотопного обмена водорода показало, что в большинстве систем распределение дейтерия при температурах, близких к комнатной, не очень сильно отличается от равновероятностного, т. е.  $\alpha \approx 1$ . Ниже приведены данные из работы [71] для четырех реакций изотопного обмена при температуре  $25^\circ\text{C}$ :



Таким образом, только у молекулярного водорода отклонение  $\alpha$  от единицы составляет 20%, а у аммиака и воды оно не превышает 5%. Поэтому в дальнейшем для простоты примем равновероятностное распределение дейтерия между различными изотопозамещенными формами данного вещества. Вообще же говоря, все вычисления могут быть проведены для конкретных соединений и при  $\alpha \neq 1$  (см. разд. 13.5).

Рассмотрим обмен между тяжелой водой и веществом типа  $\text{AH}_n$ , содержащим  $n$  обменоспособных атомов водорода. При равновесии в системе будут присутствовать следующие разновидности изотопозамещенных молекул:  $\text{AH}_n$ ,  $\text{AH}_{n-1}\text{D}$ ,  $\text{AH}_{n-2}\text{D}_2$ , ...,  $\text{AD}_n$ . При условии равновероятностного распределения дейтерия между всеми изотопными формами данной молекулы концентрация молекул типа  $\text{AH}_{n-i}\text{D}_i$  [72]

$$C_{\text{AH}_{n-i}\text{D}_i} = (1-y)^{n-i} y^i \frac{n!}{i!(n-i)!}, \quad (13.21)$$

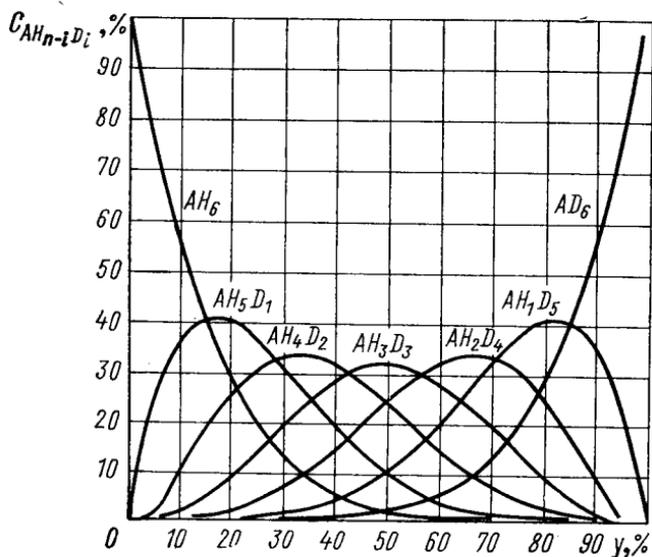


Рис. 13.3. Равновесный изотопный состав молекул  $\text{AH}_6$  при различных концентрациях дейтерия.

где  $y$  — атомная доля дейтерия в веществе. Таким образом, для изотопных соединений, полученных способом обмена, существует определенная зависимость между концентрацией отдельной изотопозамещенной формы и атомным содержанием дейтерия в веществе. Поэтому количественный изотопный анализ в таких случаях часто оказывается более простым, чем для соединений, полученных синтетическим методом.

В равновесной системе обменивавшегося вещества, содержащего  $n$  обменоспособных атомов водорода, присутствует  $n+1$  разновидностей изотопных молекул. Зависимость содержания этих молекул от атомной концентрации дейтерия в веществе приведена на рис. 13.3. При этом характер изменений крайних форм  $\text{AD}_n$  и  $\text{AH}_n$  аппроксимируется кривыми вида  $(1-y)^n$  и  $y^n$  соответственно, а молекул типа  $\text{AH}_{n-i}\text{D}_i$  ( $i=1, 2, \dots, n-1$ ) — кривой (13.21), имеющей максимум при некотором значении  $y$ .

Пусть в ИК-спектре исследуемого вещества молекулам типа  $\text{AH}_{n-i}\text{D}_i$  ( $i=0, 1, 2, \dots, n$ ) соответствует полоса поглощения, характеризуемая коэффициентом поглощения  $K_\nu$ . Тогда согласно закону Ламберта — Бера

$$C_{\text{AH}_{n-i}\text{D}_i} = D_\nu / K_\nu d, \quad (13.22)$$

где  $D_\nu$  — оптическая плотность образца при частоте  $\nu$ ;  $d$  — толщина поглощающего слоя образца. Подставляя выражение (13.21), получаем

$$D_\nu = \frac{n!}{i!(n-i)!} \cdot K_\nu d (1-y)^{n-i} y^i. \quad (13.23)$$

Следовательно, зависимость оптической плотности полосы поглощения, принадлежащей молекуле типа  $\text{AH}_{n-i}\text{D}_i$ , от  $y$  также аппроксимируется кривыми, подобными изображенным на рис. 13.3. Таким образом, оптическая плотность полосы какой-либо изотопной формы молекулы может служить мерой не только ее концентрации, но и мерой общего содержания дейтерия в данном веществе.

При некоторой атомной доле  $y$  существует тип молекул  $\text{AH}_{n-i}\text{D}_i$ , концентрация которых наиболее быстро изменяется при изменении  $y$ . Очевидно, количественный изотопный анализ по этой оптимальной изотопозамещенной форме позволяет с наибольшей точностью определять значения  $y$ .

Чтобы определить оптимальное значение  $i$ , продифференцируем формулу (13.21) по  $y$ :

$$\frac{dC_{\text{AH}_{n-i}\text{D}_i}}{dy} = \frac{n!}{i!(n-i)!} y^{i-1} (1-y)^{n-i-1} (i-ny). \quad (13.24)$$

Исследуя эту производную на максимум, можно видеть, что при  $y \ll 1$  оптимальная изотопозамещенная форма соответствует значению  $i=1$ . При  $y=0,5$  оптимальное значение  $i$  соответствует максимальной величине биномиального коэффициента  $n!/i!(n-i)!$ , т. е.  $i=n/2$  при четных  $n$  и  $i=(n+1)/2$  при нечетных  $n$ . При значении  $y$ , близком к единице,  $i=n-1$ .

Рассмотрим случай малой атомной доли дейтерия в веществе, т. е.  $y \ll 1$ . Тогда  $C_{\text{AH}_{n-1}\text{D}_1} = ny(1-y)^{n-1} \approx ny$  и с учетом формулы (13.22)

$$y = D_\nu^{\text{AH}_{n-1}\text{D}_1} / K_\nu dn. \quad (13.25)$$

Таким образом, градуировочный график, построенный в координатах  $y, D^{\text{AH}_{n-1}\text{D}}$  при  $y \ll 1$  будет аппроксимироваться прямой линией. В заданном интервале изменения  $y$  отклонения от линейности будут тем больше, чем больше  $n$ . При этом следует иметь в виду, что одна и та же концентрация изотопозамещенных молекул типа  $\text{AH}_{n-1}\text{D}$  при промежуточных значениях соответствует двум разным значениям  $y$  (при  $y \ll 1$  и  $y \approx 1$ ). Поэтому

при количественном анализе по данному методу необходимо предварительно по спектру идентифицировать основную изотопическую форму вещества —  $\text{AH}_n$  или  $\text{AD}_n$ .

С ростом  $y$  отклонение зависимости  $D_v^{\text{AH}_{n-1}\text{D}} = f(y)$  от линейной быстро возрастает. Величина  $\partial C_{\text{AH}_{n-1}\text{D}_i} / \partial y$  становится малой, что приводит к уменьшению точности анализа. Поэтому следует переходить к определению следующей изотопозамещенной формы. Ее зависимость от  $y$  выражается кривой вида  $(1-y)^{n-i}y^i$ . Чем больше  $n$ , тем больше подобных кривых должно быть использовано для проведения изотопного анализа с достаточной точностью при изменении  $y$  в широком диапазоне концентраций. Анализ подобным методом будет осложняться еще и тем, что при больших  $n$  полуколичественная оценка  $y$  становится затруднительной из-за большого числа изотопозамещенных форм данного вещества. Поэтому для определения  $y$  в широком интервале концентраций более целесообразно использовать следующую разновидность изложенного выше метода.

Из формулы (13.21) следует, что

$$\frac{C_{\text{AH}_{n-i}\text{D}_i}}{C_{\text{AH}_{n-i-1}\text{D}_{i+1}}} = \frac{i+1}{n-1} \cdot \frac{1-y}{y}. \quad (13.26)$$

Таким образом, отношение концентраций молекул смежных изотопных форм и отношение атомных концентраций водорода и дейтерия в веществе находятся в линейной зависимости. Градуировочный график, построенный в координатах

$$(1-y)/y; \quad D_v^{\text{AH}_{n-i}\text{D}_i} / D_v^{\text{AH}_{n-i-1}\text{D}_{i+1}},$$

должен иметь вид прямой, проходящей через начало координат. Если по такому графику определять отношение  $(1-y)/y$ , то расчет атомной концентрации дейтерия в веществе сводится к формуле

$$C_D = \frac{1}{1 + \frac{1-y}{y}} \cdot 100. \quad (13.27)$$

Данный метод не требует предварительной оценки концентрации изотопов в веществе, так как соотношение (13.26) вполне однозначно при изменении  $y$ .

Таким образом, атомную концентрацию дейтерия в соединении, полученном по методу обмена, можно определять по измеренной оптической плотности одной или двух полос поглощения. В первом методе для получения конечного результата необходимо в измеренную величину  $y$  ввести поправку на содержание основного вещества в анализируемой пробе. Во втором методе

наличие в образце химических примесей не влияет на результат определения  $y$ , так как величина

$$\left(\frac{1-y}{y}\right) = A \frac{D_v^{AH_{n-i}D_i} K_v^{AH_{n-i-1}D_{i+1}}}{D_v^{AH_{n-i-1}D_{i+1}} K_v^{AH_{n-i}D_i}} \quad (13.28)$$

не зависит от толщины поглощающего слоя. Полученное значение  $y$  позволяет при необходимости рассчитать концентрации всех изотопных форм данного вещества по формуле (13.21).

### 13.5. Некоторые вопросы техники изотопного анализа по ИК-спектрам поглощения

Экспериментальная техника изотопного анализа по ИК-спектрам поглощения имеет ряд особенностей по сравнению с общей экспериментальной техникой качественного и количественного спектрального анализа. Эти особенности определяются, во-первых, малыми количествами анализируемых изотопных соединений, во-вторых, трудностью приготовления образцов сравнения и, наконец, способностью многих соединений к обмену с водой, содержащейся в воздухе и на стенках химической посуды [73].

#### Подготовка образцов к анализу

При подготовке образцов к анализу следует учитывать различие физико-химических свойств изотопных соединений, а также возможность изотопного обмена. Многочисленные примеры различного рода изотопных эффектов в физико-химических свойствах изотопозамещенных соединений уже рассматривались в основном тексте настоящей книги. Чтобы избежать ошибок, связанных с этими эффектами, при анализе по ИК-спектрам поглощения пробы на анализ необходимо отбирать путем либо полного испарения анализируемого вещества в газовую кювету (при анализе газов), либо полного растворения навески пробы (при анализе жидких и твердых веществ).

Как уже было указано в основном тексте, в легко обменивающихся типах связей обмен дейтерия на водород может произойти с молекулами воды, адсорбированными на стенках применяемой посуды, на поверхностях деталей кювет, стенках пипеток, а также при соприкосновении с парами воды в воздухе, с влагой, имеющейся в растворителе, и т. д. Так, по данным работы [73], на стенках даже очень тщательно высушенной посуды остается пленка адсорбированной воды, количество которой зависит от состава стекла, температуры высушивания и условий хранения.

Исходя из опыта работы с изотопозамещенными соединениями, можно рекомендовать следующий комплекс мер предо-

сторожности, позволяющих в значительной мере ослабить влияние процессов изотопного обмена на результаты анализа.

Для отбора и хранения проб целесообразно применять посуду, изготовленную из кварца и снабженную двойными шлифами. Перед сушкой желательны промывать посуду ацетоном и хранить ее в эксикаторе с осушителем. Каждая пипетка и кювета могут применяться лишь для единичного отбора проб, повторное заполнение можно производить только после дополнительного споласкивания их ацетоном и сушкой под инфракрасной лампой. Применяемые растворители необходимо подвергать тщательной осушке, а содержание остаточной воды в растворителях контролировать по ИК-спектрам [74]. Отбор гигроскопичных и легко обменивающихся веществ следует производить в сухой камере. Газовые кюветы целесообразно хранить под вакуумом, а при отборе проб промывать их парами анализируемого вещества.

### Методы количественных измерений

Количественные измерения по ИК-спектрам поглощения основываются на законе Ламберта — Бера в дифференциальной и интегральной формах:

$$D_{\nu} = \ln(I_{0\nu}/I_{\nu}) = K_{\nu}Cd; \quad (13.29)$$

$$\int D_{\nu}d\nu = Cd \int K_{\nu}d\nu, \quad (13.30)$$

где  $I_{0\nu}$  — интенсивность света, падающего на образец;  $I_{\nu}$  — интенсивность света, прошедшего через образец.

Возможность применения закона Ламберта — Бера для анализа основывается на пропорциональности  $D_{\nu}$  или  $\int D_{\nu}d\nu$  и концентрации  $C$ .

При количественных измерениях изотопного состава применяются как метод непосредственного использования закона Ламберта — Бера, так и метод градуировочного графика. По первому методу обычно анализируются соединения, у которых на полосы поглощения примесных изотопных форм не накладываются полосы основной изотопической компоненты и других возможных изотопных и химических примесей. Коэффициент поглощения анализируемой примеси определяется предварительно по спектру образца с известным изотопным и химическим составом. При анализе по второму методу для построения градуировочного графика необходима серия образцов сравнения.

Оптическая плотность поглощения в максимуме полосы обычно определяется относительно «базовой» линии [75—78]. При этом способ проведения «базовой» линии чаще всего устанавливается экспериментально так, чтобы выполнялась линейная зависимость между оптической плотностью и концентрацией примеси в образцах сравнения.

## Образцы сравнения

В качестве соединений, используемых для градуировки измерений при количественном изотопном анализе, служат различные изотопические модификации данного соединения. Как правило, соединения, используемые для составления эталонов, должны быть чистыми. Однако, если достаточная химическая чистота изотопных соединений может быть обеспечена применением соответствующих методов очистки, достижение изотопной чистоты ограничено такими факторами, как одновременное присутствие нескольких изотопов в исходных реагентах и коэффициент обмена  $\alpha$ . Поэтому используемые для приготовления образцов сравнения изотопные соединения чаще всего представляют собой смесь нескольких изотопных разновидностей данного вещества, и, следовательно, прежде чем составлять смеси, необходимо установить количественный изотопный состав исходных компонентов.

Если исходное соединение получено методом обмена, то достаточно определение общего изотопного состава, который при необходимости позволяет рассчитать по формуле (13.21) содержание любой изотопической формы. Если же исходным является образец, полученный синтетическим методом, то содержание в нем различных изотопных модификаций должно быть определено независимым методом. Для этой цели может использоваться метод масс-спектрометрии или комбинированный метод, в котором общее содержание изотопов определяется, например, методом эмиссионной спектроскопии, а содержание отдельных изотопных модификаций вещества — по ИК-спектрам. Поясним сказанное на примере. Пусть необходимо определить изотопный состав бромистого этила  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ . Примесными изотопическими формами могут быть  $\text{C}_2\text{H}_5\text{DBr}$  и  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ . При этом концентрация молекул  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$  может быть определена по ИК-спектрам с привлечением данных о значении коэффициента поглощения в максимуме аналитической полосы для реактивного образца, а концентрация молекул  $\text{C}_2\text{H}_5\text{DBr}$  — по разности между общим содержанием дейтерия, определенным при анализе воды, полученной от сжигания данного образца, и теоретически возможным содержанием дейтерия с учетом содержания легкой формы. Подобный анализ может быть выполнен лишь в случае ограниченного числа примесных форм.

Количество изотопных соединений, имеющихся в распоряжении для составления образцов сравнения, как правило, ограничено. Поэтому наиболее целесообразно применять для составления смесей весовой метод.

## Чувствительность

Чувствительность изотопного анализа, как и химического, определяется рядом факторов: интенсивностью и степенью изо-

лированности аналитических полос поглощения, методами и точностью измерения интенсивностей. Так, при дифференциальном методе измерения [79] может быть достигнута более высокая чувствительность, чем при компенсационном [80].

Особенность метода анализа соединений, полученных по методу обмена, — более высокая чувствительность по сравнению с анализом синтетических соединений, так как  $y \sim nD_v$ , где  $n$  — число обменоспособных изотопных атомов. Чем больше  $n$ , тем выше чувствительность при равных интенсивностях аналитических полос. Высокая чувствительность может быть достигнута в случае анализа простых дейтерированных соединений. Действительно, в случае изотопного анализа тяжелой воды она составляет  $\sim 3 \cdot 10^{-3}$  ат. % D [81]. В общем случае для большинства дейтерированных соединений чувствительность составляет 0,1—1%, для соединений с изотопами бора, кислорода, азота — 1—10%.

### Точность

При отсутствии систематической погрешности точность количественного спектрального анализа характеризуется средней квадратической погрешностью. Будем исходить из предположения, что погрешность изотопного анализа по ИК-спектрам поглощения зависит только от погрешностей определения оптической плотности аналитических полос  $\Delta D_v$  и содержания основного вещества  $\Delta C_0$ . Это предположение равносильно условию малой погрешности составления образцов сравнения. Рассмотрим характер изменения погрешностей изотопного анализа в зависимости от содержания определяемых изотопических разновидностей в анализируемой пробе.

При анализе соединений, полученных по методу синтеза, концентрация искомой изотопической формы определяется формулой (13.16). Тогда

$$\Delta C_x = (C_0 \Delta \sum_m C_m - \sum_m C_m \cdot \Delta C_0) / C_0^2. \quad (13.31)$$

При  $\Delta C_0 \ll C_0$  и  $\sum_m C_m \leq C_0$

$$\Delta C_x = (\Delta \sum_m C_m) / C_0 \quad (13.32)$$

и, следовательно, погрешность изотопного анализа в этом случае пропорциональна суммарной погрешности определения всех примесных изотопических форм и обратно пропорциональна концентрации основного вещества.

В случае изотопного анализа соединений, полученных по методу обмена, отыскиваемая аналитическая зависимость отношения оптических плотностей аналитических полос поглощения и отношения атомных концентраций изотопов имеет вид

$$y/(1-y) = AD_{v_1}/D_{v_2}.$$

Отсюда

$$\Delta[y/(1-y)] = A(D_{v_2}\Delta D_{v_1} - D_{v_1}\Delta D_{v_2})/D_{v_2}^2. \quad (13.33)$$

Исследуя эту функцию на минимум и максимум, легко установить, что при  $D_{v_1} = D_{v_2}$  и  $\Delta D_{v_1} = \Delta D_{v_2}$  погрешность анализа достигает минимума. При  $D_{v_1} \neq D_{v_2}$  погрешность увеличивается и определяется в основном погрешностью измерения меньших оптических плотностей. Погрешность изотопного анализа не зависит от погрешности определения концентрации основного вещества.

### 13.6. Примеры практического применения ИК-спектроскопии для изотопного анализа

#### Тяжелая вода

Изотопному анализу тяжелой воды посвящена подавляющая часть исследований в области изотопной аналитической ИК-спектроскопии. Обзор работ по этому вопросу имеется в основном тексте книги. Из обзора следует, что методы изотопного анализа воды для концентраций больше 96% и меньше 3% дейтерия являются хорошо отработанными и общепринятыми. Для среднего интервала концентраций такого общепринятого метода не существует. В этом диапазоне полосы валентных колебаний полутяжелой воды HDO невозможно отделить от полос соответствующих колебаний молекул H<sub>2</sub>O и D<sub>2</sub>O. Напротив, полосы деформационных колебаний всех изотопических модификаций воды разделяются достаточно хорошо, однако только в одной работе [82] они были использованы для анализа.

Метод изотопного анализа водорода в воде в диапазоне концентраций 2—98 ат. % D по полосам деформационных колебаний был развит в работах [83, 84].

#### Дейтерированные спирты. Определение содержания дейтерия в гидроксильной группе

Рассмотрим особенности изотопного анализа спиртов на примере метилового спирта. Аналогичная методика анализа может применяться для анализа и других спиртов: этилового, бутилового, изопропилового, а также фенола. Изучению ИК-спектров изотопических разновидностей метилового спирта посвящена обширная литература [47, 48, 85—88]. Молекула метанола принадлежит к точечной группе C<sub>3</sub> и имеет 12 нормальных колебаний. Из них 8 относятся к полносимметричному представлению A<sup>I</sup>, а четыре — к асимметричному A<sup>II</sup>. Все нормальные колебания активны в ИК-спектре. В табл. 13.2 приведены волновые числа основных колебаний молекул CH<sub>3</sub>OH, CH<sub>3</sub>OD, CD<sub>3</sub>OH и CD<sub>3</sub>OD в газовой фазе.

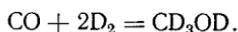
Таблица 13.2

Волновые числа основных колебаний газообразных спиртов,  $\text{см}^{-1}$  [47]

Тип симметрии	Обозначение	$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{OD}$	$\text{CD}_3\text{OH}$	$\text{CD}_3\text{OD}$
$A^I$	$\nu_1$	1033	1039	980	981
	$\nu_2$	2883	2885	2074	2074
	$\nu_3$	1455	1459	1133	1136
	$\nu_4$	3679	2716	3691	2718
	$\nu_5$	1345	865	1296	775
	$\nu_6$	2960	2965	2209	2213
	$\nu_7$	1070	1210	857	1029
	$\nu_8$	1425	1420	1038	1074
$A^{II}$	$\nu_9$	3000	3000	2224	2260
	$\nu_{10}$	1160	1160	882	888
	$\nu_{11}$	1475	1475	1074	1089
	$\nu_{12}$	270	—	256	195

При переходе к жидкой фазе или при растворении происходит образование водородных связей между молекулами метанола и между молекулами метанола и растворителя. Поэтому спектр метанола в конденсированной фазе существенно отличается от спектра газа, особенно в области, соответствующей колебаниям гидроксильной группы [48].

Рассмотрим схему анализа метанола, дейтерированного либо только по гидроксильной группе ( $\text{CH}_3\text{OD}$ ), либо замещенного по дейтерию как в гидроксильной, так и в метильной группе ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ). Метанол, дейтерированный по гидроксилу, получают гидролизом соответствующего алкоголята или противоточным обменом недейтерированного аналога с тяжелой водой. Полностью дейтерированный метанол получается взаимодействием окиси углерода с дейтерием по реакции



Как в первом, так и во втором случае получаемый продукт содержит примеси воды ( $\sim 10\%$ ). При этом происходит равновесное распределение дейтерия между водой и гидроксильной группой спирта (константа равновесия  $K_p=0,9$ ). Примесными изотопическими формами являются  $\text{CH}_3\text{OH}$  при анализе метанола  $\text{CH}_3\text{OD}$  и  $\text{CD}_3\text{OH}$  при анализе метанола  $\text{CD}_3\text{OD}$ .

Сравнительное изучение спектров основной и примесной изотопических форм метанола показало, что наиболее чувствительной аналитической полосой молекул  $\text{CH}_3\text{OH}$  и  $\text{CD}_3\text{OH}$  является полоса валентного колебания группы  $\text{OH}$   $\nu_4$ . На рис. 13.4 представлены спектры жидких соединений  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CD}_3\text{OH}$  и  $\text{CD}_3\text{OD}$  в области валентных колебаний групп  $\text{OH}$  и  $\text{OD}$ . Полоса валентного колебания группы  $\text{OH}$  расположена при  $\nu_4=3337 \text{ см}^{-1}$ . Анализ по полосе  $\nu_4$  осложняется тем, что на нее накладываются

полосы валентных колебаний легкой и полутяжелой воды. Учесть это положение на полосу примесных изотопических форм метанола не представляется возможным, поскольку интенсивность полос воды в этой области будет определяться не только ее содержанием в анализируемом образце, но и степенью дейтерирования.

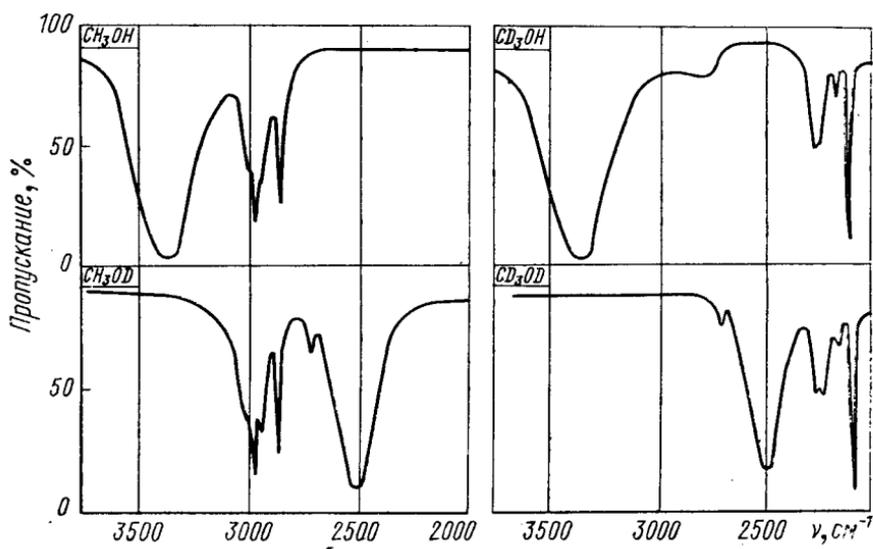


Рис. 13.4. ИК-спектры метанола в жидкой фазе (спектрофотометр ИКС-14 с призмой LiF,  $d=15$  мкм).

Вода от спирта отделяется растворением анализируемых образцов в четыреххлористом углероде. В тройной системе  $H_2O-CH_3OH-CCl_4$  образуются два отслаивающихся раствора: верхний — раствор  $CH_3OH$  и  $CCl_4$  в  $H_2O$ , нижний — раствор  $CH_3OH$  и  $H_2O$  в  $CCl_4$ . При этом подобные системы обладают свойством солютропии, т. е. изменением избирательности фаз по отношению к распределяемому между ними веществу: при малых содержаниях спирта он концентрируется главным образом в водном слое, а при высоких — в слое  $CCl_4$ . Для анализа целесообразно использовать нижний слой. При концентрации спирта в  $CCl_4$  порядка 4—7 об. % содержание воды в нижнем слое не превышает 1—1,5% всего растворенного в этом слое спирта. Такое содержание воды не должно мешать изотопному анализу спиртов. К тому же эта концентрация воды распределяется между тремя изотопными формами.

Таким образом, задача изотопного анализа спиртов, дейтерированных по гидроксильной группе, сводится к составлению растворов анализируемого спирта в предварительно осушенном  $CCl_4$  с концентрацией 4—7%, определению общей концентрации

спирта в  $\text{CCl}_4$  и определению концентрации спирта, не содержащего дейтерия в гидроксильной группе.

Определение общей концентрации спирта в  $\text{CCl}_4$ . Общая концентрация спирта в  $\text{CCl}_4$  определялась по полосам валентных колебаний группы  $\text{CH}$  или  $\text{CD}$  ( $\nu_2$ ,  $\nu_6$  и  $\nu_9$ ). Указанные полосы обладают большой характеристичностью не только по частоте, но и по форме [47]. Поэтому можно ожидать, что интенсивность этих полос мало будет изменяться при замещении водорода на дейтерий в гидроксильной группе.

Для упрощения процедуры анализа целесообразно пользоваться значениями коэффициентов поглощения в максимумах полос  $\nu_6$  для  $\text{CH}_3\text{OD}$  и  $\nu_2$  для  $\text{CD}_3\text{OD}$ . Полученные значения коэффициентов поглощения полосы  $\nu_6$  для  $\text{CH}_3\text{OD}$  и  $\text{CH}_3\text{OH}$  сохраняются постоянными с разбросом  $\pm 7\%$ , а полосы  $\nu_2$  для  $\text{CD}_3\text{OH}$  и  $\text{CD}_3\text{OD}$  с разбросом  $\pm 5\%$ .

Общая концентрация спирта в  $\text{CCl}_4$  определялась по градуировочному графику, построенному по растворам сравнения безводных спиртов  $\text{CD}_3\text{OD}$  и  $\text{CH}_3\text{OD}$  в  $\text{CCl}_4$ . Измерения проводились относительно серого фильтра с пропусканием  $14\%$  на аналитической длине волны. Градуировочные графики (рис. 13.5) строились в координатах  $\ln(I_\phi/I_\nu)$ ,  $C$  ( $I_\phi$  — интенсивность света, прошедшего через фильтр). Относительная погрешность определений составляла  $\pm 1-3\%$ .

Определение концентрации примесных изотопических форм. Концентрации спиртов  $\text{CH}_3\text{OH}$  и  $\text{CD}_3\text{OH}$  определялись по полосе валентного колебания группы  $\text{OH}$ . При концентрации спирта в  $\text{CCl}_4$   $5-7\%$  часть молекул присутствует в растворе в виде мономеров, а другая часть образует ассоциаты за счет водородной связи [89]. Измерения проводились по полосе  $\nu = 3337 \text{ см}^{-1}$ , относящейся к ассоциированным молекулам. В этом случае необходимо работать с растворами одинаковой концентрации, так как интенсивность ассоциированной полосы зависит от концентрации спирта в растворе. В связи с этим была принята следующая процедура измерений.

После определения общей концентрации анализируемого образца в  $\text{CCl}_4$  составлялся раствор определяемой изотопной модификации ( $\text{CH}_3\text{OH}$  или  $\text{CD}_3\text{OH}$ ) с такой же концентрацией. Затем измерялась оптическая плотность в максимуме полосы  $\nu = 3337 \text{ см}^{-1}$  для приготовленного раствора сравнения ( $D_1$ ) и

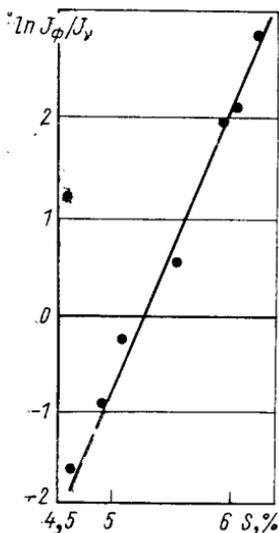


Рис. 13.5. Градуировочный график для определения общей концентрации спирта  $\text{CH}_3\text{OH}$  и  $\text{CH}_3\text{OD}$ .

раствора анализируемого образца ( $D_2$ ). Концентрация спирта  $\text{CH}_3\text{OH}$  или  $\text{CD}_3\text{OH}$  в анализируемом образце  $\text{CH}_3\text{OD}$  или  $\text{CD}_3\text{OD}$  рассчитывалась по формуле

$$C_{\text{CH}_3\text{OH}} = D_2/D_1.$$

Представляло интерес также проверить выполнимость закона Ламберта — Бера для смесей изотопических молекул, образующих ассоциаты. Результаты такой проверки приведены в табл. 13.3.

Т а б л и ц а 13.3

Результаты определения концентрации спирта  $\text{CH}_3\text{OH}$  в смесях сравнения, %

Приготовлено	Найдено	Приготовлено	Найдено
9,80	10,4	68,12	66,5
15,21	14,7	81,30	80,9
27,45	27,9	90,59	90,6
43,41	45,1	95,90	96,1

Результаты, представленные в таблице, свидетельствуют о том, что коэффициент поглощения в максимуме полосы не зависит от соотношения концентраций  $\text{CH}_3\text{OH}$  и  $\text{CH}_3\text{OD}$ . Коэффициент поглощения в максимуме полосы  $\nu = 3337 \text{ см}^{-1}$  сохраняет свое значение также при замене группы  $\text{CH}_3$  на  $\text{CD}_3$ . Полученные результаты позволяют использовать легкий метиловый спирт в качестве образца сравнения. Относительная погрешность составляет  $\pm 5-7\%$ . Время проведения анализа по описанной методике не превышает 1 ч. Чувствительность метода позволяет определять содержание изотопов в диапазоне 0,1—99,5% D. При необходимости чувствительность может быть увеличена.

### Дейтерохлороформ

Изотопный анализ хлороформа относится к числу простейших, поскольку в дейтерохлороформе содержатся всего две изотопные разновидности по водороду —  $\text{CHCl}_3$  и  $\text{CDCl}_3$ . Однако подробное описание методов изотопного анализа хлороформа отсутствует. В работах [90, 91] содержатся только рекомендации по способам проведения анализа.

Молекула хлороформа принадлежит к точечной группе  $C_{3v}$  и имеет шесть нормальных колебаний. Из них три —  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  и  $\nu_3$  — относятся к полносимметричному представлению  $A_1$  и три —  $\nu_4$ ,  $\nu_5$  и  $\nu_6$  — к вырожденному  $E$ . Все шесть колебаний активны в ИК-спектре. На рис. 13.6 представлены ИК-спектры молекул

$\text{CHCl}_3$  и  $\text{CDCl}_3$ . Содержание дейтерия в  $\text{CDCl}_3$  составляло 94,6%. В табл. 13.4 приведены волновые числа полос поглощения основных колебаний  $\text{CHCl}_3$  и  $\text{CDCl}_3$ , заимствованные из работы [92].

Как видно из таблицы, наибольший изотопический сдвиг испытывают частоты валентного колебания группы  $\text{CH}$   $\nu_1$  и деформационного колебания группы  $\text{CH}$   $\nu_5$ ;  $\Delta\nu_1=775 \text{ см}^{-1}$  и

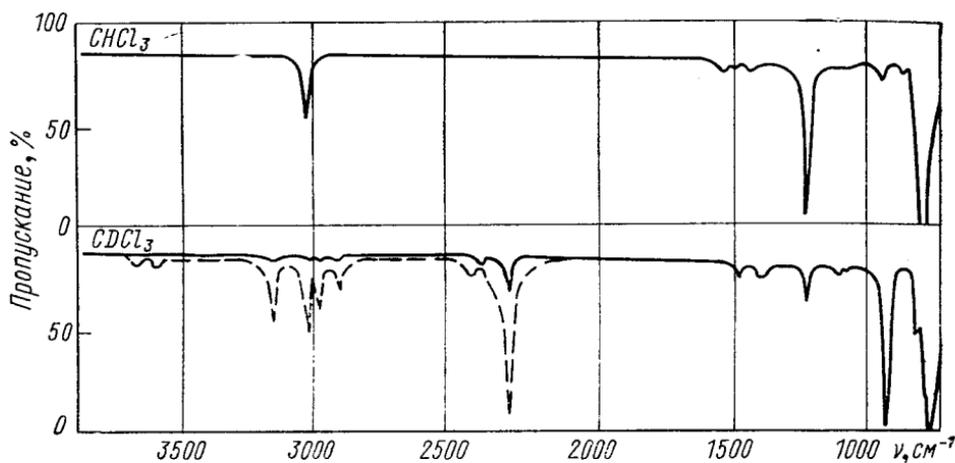


Рис. 13.6. ИК-спектры молекул  $\text{CHCl}_3$  и  $\text{CDCl}_3$

(спектрофогометр UR=10; ————  $d=15 \text{ мкм}$ ; ————  $d=0,25 \text{ мм}$ ).

$\Delta\nu_5=297 \text{ см}^{-1}$ . Эти полосы лежат в удобной спектральной области, достаточно интенсивны и не перекрываются другими полосами основных колебаний ни одной из изотопных разновидностей.

Таблица 13.4

Волновые числа полос поглощения основных колебаний,  $\text{см}^{-1}$  [92]

Тип симметрии	Обозначение	$\text{CHCl}_3$	$\text{CDCl}_3$
$A_1$	$\nu_1$	3020	2245
	$\nu_2$	667	648
	$\nu_3$	366	365
$E$	$\nu_4$	761	735
	$\nu_5$	1217	910
	$\nu_6$	262	261

I. Изотопный анализ по полосе валентного колебания группы  $\text{CH}$ . Изотопный анализ хлороформа заключается в определении концентрации одной из двух изо-

тонных модификаций. При содержании дейтерия выше 50 ат. % наиболее просто определять примесь легкого хлороформа по полосе валентного колебания группы СН. Для широкого интервала концентраций наиболее удобно измерять коэффициент поглощения в максимуме полосы  $\nu = 3020 \text{ см}^{-1}$ .

Измерения проводились на однолучевом спектрометре ИКС-12 по точкам для разных толщин поглощающего слоя в кювете переменной толщины. Каждая толщина промерялась интерферометрически. Получено значение коэффициента поглощения  $K_{3020} = 346 \pm 8 \text{ см}^{-1}$ .

Содержание  $\text{СНCl}_3$  в анализируемых образцах рассчитывалось по формуле

$$C_{\text{СНCl}_3} = D_{3020} / K_{3020} d,$$

где  $D_{3020}$  — оптическая плотность в максимуме полосы  $3020 \text{ см}^{-1}$ ;  $d$  — толщина поглощающего слоя, *см*. При анализе использовались толщины поглощающего слоя от 0,200 до 1 мм в зависимости от концентрации дейтерия в образцах. Как видно из рис. 13.6, в образцах дейтерохлороформа на полосу  $\nu = 3020 \text{ см}^{-1}$  накладывается частично полоса  $\nu = 2970 \text{ см}^{-1}$ . Учет этого наложения проводился в предположении симметричности контуров.

Представляло также интерес на простом примере хлороформа проверить выполнимость закона Ламберта — Бера для смесей изотопических молекул. Оказалось, что для широкого диапазона концентрации дейтерия коэффициент поглощения при  $\nu = 3020 \text{ см}^{-1}$  остается постоянным в пределах погрешностей измерений. Относительная погрешность определений изотопного состава по этому методу составила  $\pm 3-5\%$ .

II. Изотопный анализ по полосе деформационного колебания группы СН. В отличие от полосы валентного колебания на полосу деформационного колебания группы СН не накладываются полосы  $\text{СDCl}_3$ . Она интенсивнее полосы валентного колебания, и коэффициент поглощения в максимуме можно измерить точно только в растворе. Рассмотрим процедуру анализа по этой полосе, основанную на методе добавок [93—95].

Предварительно оценивают количество легкого хлороформа в анализируемом образце по полосе валентного колебания. Затем к образцу добавляют определенные количества  $\text{СНCl}_3$ . Обычно в образец вводят две-три добавки. Добавки выбирают с таким расчетом, чтобы

$$C_{1 \text{ доб}} \approx C_0; \quad C_{2 \text{ доб}} \approx 2C_0, \quad \dots, \quad C_{n \text{ доб}} \approx nC_0,$$

где  $C_0$  — примерная концентрация  $\text{СНCl}_3$  в исходном образце. Далее измеряют оптическую плотность поглощения в максимуме полосы  $\nu = 1217 \text{ см}^{-1}$  как в исходном образце, так и после введения добавок. Все измерения проводят в кювете постоянной толщины ( $d = 0,022 \text{ мм}$ ). По результатам измерений строят

график зависимости  $D_{1217} = f(C_{i \text{ доб}})$  (рис. 13.7). Из рисунка видно, что

$$D_{i \text{ доб}}/D_0 = (C_{i \text{ доб}} + X)/X, \quad (13.34)$$

где  $X$  — длина отрезка  $AC_0$ . С другой стороны, из закона Ламберта — Бера  $D_{i \text{ доб}} = K_{1217} C_{i \text{ доб}} d$ , а  $D_0 = K_{1217} C_0 d$ , где  $C_i$  — общая концентрация  $\text{CHCl}_3$  в образце. Отсюда

$$D_{i \text{ доб}}/D_0 = C_{i \text{ доб}}/C_0.$$

Подставляя это соотношение в исходную формулу (13.34), получаем

$$C_0 = C_i X / (C_{i \text{ доб}} + X). \quad (13.35)$$

Так как

$$C_i =$$

$$= \frac{C_0 v + v_{i \text{ доб}}}{v + v_{i \text{ доб}}} \text{ и } C_{i \text{ доб}} = \frac{v_{i \text{ доб}}}{v + v_{i \text{ доб}}},$$

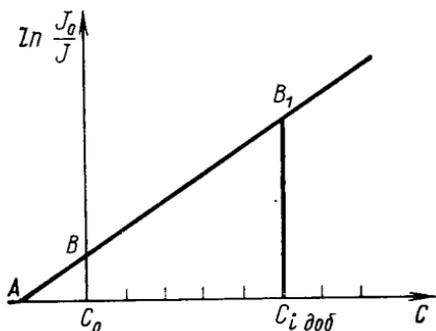


Рис. 13.7. Градуировочный график для метода добавок.

где  $v$  и  $v_{i \text{ доб}}$  — объемы растворов исходного  $\text{CDCl}_3$  и добавленного  $\text{CHCl}_3$ , то, подставляя значения  $C_i$  и  $C_{i \text{ доб}}$ , выраженные через объемные (молярные) концентрации, в формулу (13.35), получаем

$$C_0 = X/(1 + X). \quad (13.36)$$

Анализ по полосе деформационного колебания проводился в диапазоне концентраций дейтерия 80—100%. Образцы с большим содержанием  $\text{CHCl}_3$  трудно анализировать по такому методу, так как точность анализа снижается из-за необходимости работать с кюветами малой толщины. Относительная погрешность определений по этому методу составляет  $\pm 3$ —5%.

III. Изотопный анализ по отношению интенсивностей полос  $\nu_1^{\text{CHCl}_3}$  и  $\nu_1^{\text{CDCl}_3}$ . Изотопный анализ по отношению интенсивностей полос валентных колебаний групп  $\text{CH}$  и  $\text{CD}$  молекул  $\text{CHCl}_3$  и  $\text{CDCl}_3$  дает возможность не учитывать содержание основного вещества в анализируемой пробе. Анализ основан на предварительном определении оптических плотностей в максимумах полос  $\nu = 3020$  и  $2245 \text{ см}^{-1}$  для  $\text{CHCl}_3$  и  $\text{CDCl}_3$  соответственно. Измерения проводились в кювете постоянной толщины (0,037 мм). Отношение концентраций  $\text{CHCl}_3$  и  $\text{CDCl}_3$  определялось непосредственно из измеренного отношения оптических плотностей  $D_{3020}$  и  $D_{2245}$  с учетом найденного различия в интенсивностях полос для изотопно чистых образцов. Относительная погрешность определений таким методом составляет  $\pm 5$ —7%.

На основе имеющихся данных представляет интерес проверить для полос валентных колебаний групп СН и CD хлороформа выполнимость соотношения

$$J_{\nu_1}^{\text{CHCl}_3} / J_{\nu_1}^{\text{CDCl}_3} = (\nu_1)_{\text{CHCl}_3}^2 / (\nu_1)_{\text{CDCl}_3}^2.$$

Это соотношение должно хорошо выполняться для характеристических колебаний (см. разд. 13.1). Оказалось, что экспериментально определенное отношение интегральных интенсивностей  $J_{\nu_1}^{\text{CHCl}_3} / J_{\nu_1}^{\text{CDCl}_3}$  на 30% превосходит величину  $(\nu_1)_{\text{CHCl}_3}^2 / (\nu_1)_{\text{CDCl}_3}^2$ . Такое расхождение можно объяснить изменением формы нормального колебания  $\nu_1$  при замене атома водорода на дейтерий.

Результаты некоторых сравнительных определений изотопного состава хлороформа по ИК-спектрам и по методу эмиссионного спектрального анализа приведены в табл. 13.5.

Таблица 13.5

Сравнительные результаты изотопного анализа некоторых образцов дейтерохлороформа

Концентрация $\text{CHCl}_3$ по ИК-спектрам, %			Содержание водорода, ат. %, определенное методом эмиссионной спектроскопии
метод I	метод II	метод III	
1,19	1,16	—	—
3,75	3,71	3,6	3,8
3,92	3,86	4,2	4,2
10,1	9,81	9,85	10,3
63,4	—	64,7	65,2
81,5	—	79,2	80,1

Результаты, представленные в таблице, являются средними из 5—7 измерений. В пределах погрешностей измерений наблюдается хорошее совпадение результатов, полученных различными методами.

### Бромистый этил

Аналитические полосы поглощения и условия проведения анализа приведены в табл. 13.6. В образцах  $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{Br}$  определялись примеси  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$  и  $\text{CH}_3\text{CHDBr}$ , а в образцах  $\text{CH}_3\text{CHDBr}$  определялось содержание  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$  и  $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{Br}$ . Относительная среднеквадратическая погрешность единичного определения в обоих случаях равна  $\pm 3$ — $5\%$ , а чувствительность анализа —  $0,1\%$  при определении  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$  и  $0,3\%$  при определении  $\text{CH}_3\text{CHDBr}$  в  $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{Br}$  и  $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{Br}$  в  $\text{CH}_3\text{CHDBr}$ .

Таблица 13.6

Условия проведения изотопного анализа этилбромида —  $d_1$  и  $d_2$ 

Основная изотопическая форма	Примесные формы	Спектрометр	Волновое число аналитической полосы, $см^{-1}$	Толщина кюветы с образцом, мм	Толщина кюветы сравнения, мм	Спектральная ширина щели, $см^{-1}$
$CH_3CD_2Br$	$CH_3CH_2Br$ $CH_3CDHBr$	ИКС-6 (ИКС-14)	770	0,02	0,5	4,8
			680	0,03	0,5	5,2
$CH_3CHDBr$	$CH_3CH_2Br$ $CH_3CD_2Br$	ИКС-6 (ИКС-14)	770	0,02	0,5	4,8
			633	0,03	0,5	5,5

## Трехфтористый и треххлористый бор

Молекулы трехфтористого и треххлористого бора принадлежат к точечной группе  $D_{3h}$  и имеют по четыре основных колебания:  $\nu_1(A_1')$ ,  $\nu_2(A_2')$ ,  $\nu_3(E')$ ,  $\nu_4(E')$ . Из них колебания  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  и  $\nu_4$  активны в ИК-спектре. Волновые числа основных полос приведены в табл. 13.7.

Таблица 13.7

Волновые числа основных колебаний  $BF_3$  и  $BCl_3$ ,  $см^{-1}$  [96]

$^{11}BF_3$	$^{10}BF_3$	$^{10}BCl_3$	$^{11}BCl_3$	Обозначения
480,4	482,0	243	243	$\nu_4$
691,3	719,5	474,3	454,9	$\nu_2$
1445,9	1497,0	993,7	954,2	$\nu_3$

Рассмотрим методики анализа молекул  $BF_3$  и  $BCl_3$  по полосам валентного колебания и первого обертона валентного колебания.

Изотопный анализ трехфтористого бора. В спектре  $BF_3$  наиболее интенсивна полоса  $\nu_3$  с положением максимумов при  $\nu=1497$  и  $1446$   $см^{-1}$  для молекул  $^{10}BF_3$  и  $^{11}BF_3$  соответственно. Эта же полоса обладает и наибольшим изотопическим сдвигом. Методика изотопного анализа бора по полосе  $\nu_3$  описана в работе [97]. В качестве аналитических полос могут быть использованы также полосы с максимумами при  $\nu=2900$  и  $3008$   $см^{-1}$ , относящиеся к первому обертому колебанию  $\nu_3$ . Изотопический сдвиг в этом случае составляет  $108$   $см^{-1}$ .

На рис. 13.8 приведены спектры двух образцов трехфтористого бора с различным изотопным составом, полученные в области  $2800—3100$   $см^{-1}$  на однолучевом спектрометре ИКС-12

с призмой LiF и в области  $1400\text{--}1550\text{ см}^{-1}$  на однолучевом спектрометре ИКС-6 с призмой NaCl. Полосы  $\nu_3$  имеют две вращательные ветви  $P$  и  $R$ , полосы первого обертона  $2\nu_3$  имеют три вращательные ветви  $P$ ,  $Q$  и  $R$ . В первом случае оптическую плотность целесообразно измерять в максимуме  $R$ -ветви, а во втором — в максимуме  $Q$ -ветви.

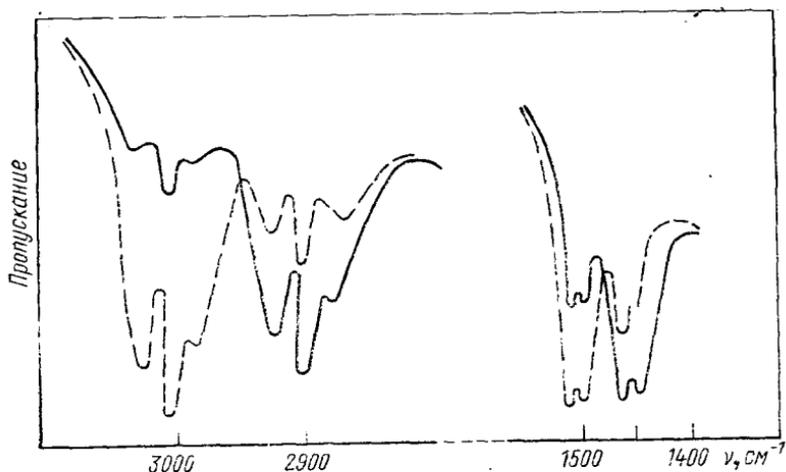


Рис. 13.8. ИК-спектры  $\text{BF}_3$ :

— — образец природного изотопного состава; - - - - образец с обогащением 85 ат. %  $^{10}\text{B}$ .

Метод анализа по полосам  $2\nu_3$  имеет ряд преимуществ. Во-первых, в области спектра, соответствующей  $Q$ -ветви обертона  $2\nu_3$ , можно практически пренебречь перекрыванием обеих

полос, тогда как перекрывание полос основного тона гораздо более существенно. Во-вторых, полосы  $2\nu_3$  расположены в более удобной спектральной области. Для работы могут быть использованы кварцевые кюветы с впаиваемыми окнами из оптического кварца. Это обстоятельство весьма существенно при работе с таким агрессивным продуктом, как гексафтористый бор, для которого затруднителен выбор материалов для изготовления кювет.

Градуировочный график приведен на рис. 13.9. Для построения его использовались смеси сравнения, проанализированные предварительно на масс-спектро-

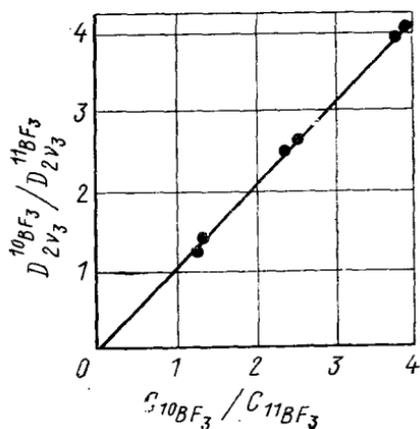


Рис. 13.9. Градуировочный график для определения отношения содержаний  $^{10}\text{BF}_3/^{11}\text{BF}_3$ .

метре. Измерения выполнялись при толщине поглощающего слоя 180 мм и давлении паров в кювете 600 мм рт. ст. Оптические плотности измерялись в максимумах Q-ветвей полосы  $2\nu_3$ . Как видно из рисунка, градуировочный график имеет вид прямой, проходящей через начало координат под углом  $45^\circ$ . Это означает, что справедливо равенство

$$D_{2\nu_3}^{10\text{BF}_3} / D_{2\nu_3}^{11\text{BF}_3} = C_{10\text{BF}_3} / C_{11\text{BF}_3}$$

и, следовательно, по полосам  $2\nu_3$  возможен изотопный анализ без применения эталонов. В табл. 13.8 приведены результаты анализа некоторых образцов.

Таблица 13.8

Содержание  $^{10}\text{BF}_3$ , %

По ИК-спектрам	По масс-спектру	Относительное расхождение, %
16,4	16,1	1,8
18,6	19,3	3,6
26,3	27,1	2,9
56,8	55,3	2,6
82,9	84,0	1,3

Таким образом, относительное расхождение данных двух независимых методов не превышает 4%. Время проведения одного анализа составляет 20—25 мин.

Изотопный анализ треххлористого бора. Как и в случае трифторида бора, в спектре треххлористого бора наиболее интенсивной является полоса основного колебания  $\nu_3$  ( $\nu_3^{10\text{BCl}_3} = 994 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_3^{11\text{BCl}_3} = 954 \text{ см}^{-1}$ ). Спектр двух образцов  $\text{BCl}_3$  с различным содержанием изотопов бора, полученный на однолучевом спектрометре ИКС-6 с призмой  $\text{NaCl}$ , приведен на рис. 13.10. Толщина поглощающего слоя составляла 20 мм, давление паров в кювете 12 мм рт. ст. Градуировочный график, построенный по образцам с изотопным составом, известным из масс-спектрометрических измерений, представлен на рис. 13.11.

Методика применялась для контроля процесса разделения изотопов бора. При этом в принципе могло происходить и частичное фракционирование изотопов хлора. Поэтому необходимо было убедиться в том, что изменение изотопного состава хлора в  $\text{BCl}_3$  не будет отражаться на результатах изотопного анализа бора. Молекула  $\text{BCl}_3$  имеет четыре изотопные разновидности по хлору:  $\text{B}^{35}\text{Cl}_3$ ,  $\text{B}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}$ ,  $\text{B}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}_2$ ,  $\text{B}^{37}\text{Cl}_3$ . Оценим изотопическое смещение полосы  $\nu_3$  для крайних разновидностей:  $^{10}\text{B}^{35}\text{Cl}_3$  и  $^{10}\text{B}^{37}\text{Cl}_3$ . Для этого запишем правило Теллера — Редлиха для колебаний типа  $E$ ,  $\nu_3$  и  $\nu_4$ :

$$\frac{(\nu_3\nu_4)^2 {}^{10}\text{B}^{35}\text{Cl}_3}{(\nu_3\nu_4)^2 {}^{10}\text{B}^{37}\text{Cl}_3} = \frac{m_{35}}{m_{37}} \cdot \frac{m_{10} + 3m_{35}}{m_{10} + 3m_{37}} = 1,002.$$

Отсюда видно, что максимальное смещение полосы  $\nu_3$  не превышает  $2 \text{ см}^{-1}$ . По-видимому, реально происходящие изменения изотопного состава хлора при ректификации  $\text{BCl}_3$  не-

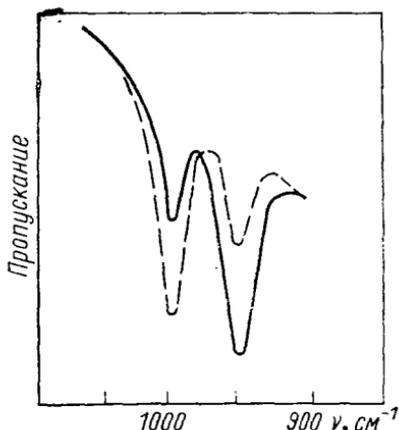


Рис. 13.10. ИК-спектры  $\text{BCl}_3$ :  
 — образец природного изотопного состава; — — образец с обогащением 85 ат. %  $^{10}\text{B}$ .

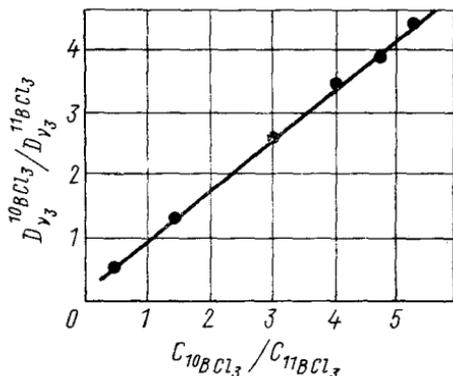


Рис. 13.11. Градуировочный график для определения отношения содержания изотопов  $^{10}\text{BCl}_3/^{11}\text{BCl}_3$ .

лики и не должны сказываться на результатах изотопного анализа бора. Полученный вывод был проверен путем сопоставления результатов анализа образцов  $\text{BCl}_3$  по ИК-спектрам с результатами анализа тех же образцов масс-спектрометрическим методом (табл. 13.9).

Таблица 13.9

Содержание  $^{10}\text{BCl}_3$ , %

По ИК-спектрам	По масс-спектру	Относительное расхождение, %	По ИК-спектрам	По масс-спектру	Относительное расхождение, %
15,1	15,4	2	29,1	29,0	0,4
19,7	19,0	3,6	51,2	53,1	3,7
26,9	28,1	4,3	52,4	51,8	1,1

Таким образом, в пределах погрешностей измерений наблюдается достаточно хорошее соответствие данных двух методов. Время анализа по ИК-спектрам не превосходило 30 мин.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волькенштейн М. В., Ельяшевич М. А., Степанов Б. И. Колебания молекул. М., Гостехиздат, 1949, т. 1, сс. 181, 183.
2. Redlich O. Z. phys. Chem., 1935, В. 28, S. 371.
3. Маянц Л. С. Теория и расчет колебаний молекул. М., Изд-во АН СССР, 1960.
4. Wilson E. B. J. Chem. Phys., 1941, v. 9, p. 78.
5. Wilson E. B. J. Chem. Phys., 1939, v. 7, p. 1047.

6. Свердлов Л. М. «Докл. АН СССР», 1952, т. 86, с. 513.
7. Decius J. C., Wilson E. V. J. Chem. Phys., 1951, v. 19, p. 1409.
8. Свердлов Л. М. «Докл. АН СССР», 1951, т. 78, с. 1115.
9. Bigeleisen. J. Chem. Phys., 1958, v. 28, p. 694.
10. Свердлов Л. М. «Оптика и спектроскопия», 1960, т. 8, с. 36.
11. Свердлов Л. М. «Докл. АН СССР», 1953, т. 88, с. 249.
12. Свердлов Л. М. «Докл. АН СССР», 1954, т. 94, с. 451.
13. Machida K. J. Chem. Phys., 1963, v. 38, p. 1360.
14. Татевский В. М. «Ж. физ. хим.», 1951, т. 25, с. 274.
15. Свердлов А. С. «Оптика и спектроскопия», 1958, т. 5, с. 702.
16. Маянц Л. С. «Труды ФИАН», 1950, т. 5.
17. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. Пер. с англ. М., Изд-во иностр. лит., 1963.
18. Дункан А., Горди В., Норман Дж. и др. Применение спектроскопии в химии. Пер. с англ. М., Изд-во иностр. лит., 1959.
19. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и органических соединений. Пер. с англ. М., «Мир», 1966.
20. Кросс А. Введение в практическую инфракрасную спектроскопию. Пер. с англ. М., Изд-во иностр. лит., 1961.
21. Грибов Л. А. Введение в теорию и расчет колебательных спектров многоатомных молекул. Изд. ЛГУ, 1965, гл. IX.
22. Свердлов Л. М. «Докл. АН СССР», 1957, т. 112, с. 706.
23. Noether H. D. J. Chem. Phys., 1943, v. 11, p. 97.
24. Uno T., Machida K. Spectrochim. Acta, 1962, v. 18, p. 279.
25. Волькенштейн М. В., Ельяшевич М. А., Степанов Б. И. Колебания молекулы. М., Гостехиздат, 1949, т. 2, гл. 17, 18.
26. Вильсон Е., Дешнуд Дж., Кросс П. Теория колебательных спектров молекул. Пер. с англ. М., Изд-во иностр. лит., 1960.
27. Волькенштейн М. В., Ельяшевич М. А., Степанов Б. И. Колебания молекулы. М., Гостехиздат, 1949, т. 2, гл. 19.
28. Crawford V. Z. J. Chem. Phys., 1952, v. 20, p. 977.
29. Decine J. C. J. Chem. Phys., 1952, v. 20, p. 1039.
30. Свердлов Л. М. «Оптика и спектроскопия», 1960, т. 8, с. 253.
31. Свердлов Л. М. «Оптика и спектроскопия», 1964, т. 17, с. 947.
32. Crawford V. J. Chem. Phys., 1952, v. 20, p. 979.
33. Moreillo J., Herranz J., Biarge J., Cierva R. Anal. de fisica J. guimica, 1959, v. A—55, p. 77.
34. Свердлов Л. М. «Оптика и спектроскопия», 1960, т. 8, с. 594.
35. Свердлов Л. М. «Оптика и спектроскопия», 1961, т. 10, с. 33.
36. Rieger Jonve M. Compt. rend., 1966, v. 262C, p. 441.
37. Свердлов Л. М. «Оптика и спектроскопия», 1958, т. 4, с. 697.
38. Свердлов Л. М. «Оптика и спектроскопия», 1961, т. 11, с. 35.
39. Свердлов Л. М. «Оптика и спектроскопия», 1959, т. 6, с. 729.
40. Грибов Л. А. Теория интенсивностей в инфракрасных спектрах многоатомных молекул. М., Изд-во АН СССР, 1963.
41. Wood R. W., Rank D. H. Phys. Rev., 1935, v. 48, p. 63.
42. Noether H. D. J. Chem. Phys., 1942, v. 10, p. 664.
43. Nielsen J. R., Ward N. V. J. Chem. Phys., 1942, v. 10, p. 81.
44. Nielsen H. H. Phys. Rev., 1941, v. 59, p. 565.
45. Nielsen H. H. Phys. Rev. 1942, v. 62, p. 422.
46. Буланин М. О. «Оптика и спектроскопия», 1957, т. 2, с. 557.
47. Monigie P., Mareottion-Maclou. J. phys. rad., 1960, v. 21, p. 634.
48. Stuart A. V., Suterland Ce. V. B. M. J. Chem. Phys., 1956, v. 24, p. 559.
49. Angus W. R., Ingold C. K., Leclie A. H. J. Chem. Soc., 1936, p. 952.
50. Brodersen S., Zangseth A. Mat. Fys. Skr. Dan. Vid. Selsk., 1956, v. 1, N 7.
51. Перегудов Г. С., Ковнер М. А. «Оптика и спектроскопия», 1949. № 2, с. 155.
52. Burgess J. S. Phys. Rev., 1949, v. 76, p. 1267.
53. Cray P., Lord R. C. J. Chem. Phys., 1957, v. 26, p. 690.

54. Cvans J. S. Spectrochim. Acta, 1960, v. 16, p. 428.
55. Brans R. B., Gore C. R., Ziddel U., Williams V. Z. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 1943, v. 15, p. 659.
56. Coone R. Ce. Chem. and Industr., 1955, p. 142.
57. Davison W. H. T. J. Chem. Soc., 1951, p. 2456.
58. Lecomte J. Bull. Soc. France, 1955, p. 719.
59. Colthup A. J. Opt. Soc. Amer., 1950, v. 40, p. 397.
60. Васильева Л. М., Демиденкова И. В. Сборник рефератов научно-исследовательских работ по изотопам за 1966 г. Л., 1967, с. 28.
61. Демиденкова И. В. Методы анализа соединений, обогащенных стабильными изотопами, по инфракрасным спектрам поглощения. Автореферат канд. дисс. ЛГУ, 1970.
62. Свердлов Л. М., Ковнер М. А., Крайнов Е. П. Колебательные спектры многоатомных молекул. М., «Наука», 1970.
63. Миклухин Г. П. Изотопы в органической химии. Киев, Изд-во АН УССР, 1961.
64. Шатенштейн А. И. Изотопный обмен и замещение водорода в органических соединениях. М., Изд-во АН СССР, 1960.
65. Langenbucher F., Meeke R. Spectrochim. Acta, 1965, v. 21, p. 1287.
66. Васильева Л. М., Демиденкова И. В. «Ж. прикл. спектр.», 1970, т. 12, с. 290.
67. Бродский А. И. Химия изотопов. М., Изд-во АН СССР, 1957, с. 340.
68. Bigeleisen J., Mayer M. Ce. J. Chem. Phys., 1947, v. 15, p. 261.
69. Wilson E. B. Chem. Rev., 1940, v. 27, p. 17.
70. Варшавский Я. М., Вайсберг С. Э. «Ж. физ. хим.», 1955, т. 29, с. 523.
71. Киршенбаум И. Тяжелая вода. Пер. с англ. М., Изд-во иностр. лит., 1953.
72. Wirtz K. Phys. Rev., 1942, v. 43, p. 465.
73. Мак Бен Д. Сорбция газов и паров твердыми телами. Пер. с англ. М., Изд-во иностр. лит., 1934, с. 155.
74. Карякин А. В., Петров А. В., Сендеров Э. Э., Сухановская А. И. «Ж. анал. хим.», 1966, т. 21, с. 840.
75. Pirlet G. Bull. Soc. Chim. Belges, 1949, v. 58, p. 28.
76. Pirlet G. Bull. Soc. Chim. Belges, 1950, v. 59, p. 352.
77. Allen E., Riemann W. Analyt. Chem., 1953, v. 25, p. 1325.
78. Кесслер И. Методы инфракрасной спектроскопии в химическом анализе. Пер. с англ. М., «Мир», 1964.
79. Collier G. L. Singleton F. J. Appl. Chem., 1956, v. 6, p. 495.
80. Чулановский В. М. Введение в молекулярный спектральный анализ. М., Гостехиздат, 1950.
81. Боргест В. А. «Оптика и спектроскопия», 1961, т. 11, с. 558.
82. Manadevan E. G. Analyst, 1967, v. 92, p. 717.
83. Демиденкова И. В. «Ж. прикл. спектр.», 1969, т. 11, с. 824.
84. Демиденкова И. В. Вопросы спектрального анализа. ЛДНТП, 1969, с. 11.
85. Barnes R. B., Gore R. C., Stafford R. W., Williams V. Z. Analyt. Chem., 1948, v. 20, p. 402.
86. Чулановский В. М. «Усп. физ. наук», 1959, т. 68, с. 147.
87. Ens A., Murgay F. E. Can. J. Chem., 1957, v. 35, p. 170.
88. Liddel U., Becker E. D. J. Chem. Phys., 1956, v. 25, p. 173.
89. Чулановский В. М. «Докл. АН СССР», 1955, т. 101, с. 649.
90. Буланин М. А. «Изв. АН СССР», 1959, т. 23, с. 1224.
91. Hine J., Peek R. C., Oakcs B. D. J. Amer. Chem. Soc., 1954, v. 76, p. 827.
92. Shimanouchi T., Suzuki J. J. Molec. Spectrosc., 1961, v. 6, p. 277.
93. Foster J., Langstroth G., Me D. Proc. Roy. Soc., 1935, v. 153, p. 141.
94. Gatterer A. Spectrochim. Acta, 1941, v. 1, p. 513.
95. Oertel A. J. Coun. Sci. Industr. Res. Austr., 1944, v. 17, p. 225.
96. Lindeman L. P. J. Chem. Phys., 1956, v. 24, p. 242.
97. Gage D. H., Barker E. F. J. Chem. Phys., 1939, v. 7, p. 455.

# ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Предисловие к русскому изданию . . . . .	3
Предисловие к немецкому изданию . . . . .	5
Введение . . . . .	7
<b>Глава 1. Катарометрия</b> . . . . .	<b>15</b>
1.1. Изотопный эффект в теплопроводности . . . . .	15
1.2. Катарометрия в потоке газа при атмосферном давлении . . . . .	17
Ячейка теплопроводности . . . . .	17
1.3. Катарометрическое определение содержания дейтерия . . . . .	22
Непрерывный метод . . . . .	23
Метод плато . . . . .	25
Пиковый метод . . . . .	29
Подготовка проб . . . . .	31
1.4. Катарометрия в статических условиях при низком давлении газа . . . . .	33
Список литературы . . . . .	36
<b>Глава 2. Денсиметрия</b> . . . . .	<b>38</b>
2.1. Денсиметрия жидкостей . . . . .	38
Плотность изотопных разновидностей воды . . . . .	39
2.2. Пикнометрия . . . . .	41
2.3. Поплавковые методы . . . . .	46
Метод изменения температуры . . . . .	46
Метод изменения давления . . . . .	50
Метод магнитной компенсации . . . . .	50
Микро- и полумикрометоды . . . . .	51
2.4. Капельные методы . . . . .	52
Метод падающей капли . . . . .	52
Метод висячей капли . . . . .	57
2.5. Очистка и нормализация воды для денсиметрического изотопного анализа . . . . .	58
2.6. Денсиметрия твердых веществ . . . . .	61
2.7. Денсиметрия газов . . . . .	62
Список литературы . . . . .	63
<b>Глава 3. Рефрактометрия</b> . . . . .	<b>67</b>
3.1. Показатель преломления . . . . .	67
3.2. Измерение показателя преломления . . . . .	68
3.3. Результаты рефрактометрического изотопного анализа . . . . .	72
3.4. Погрешности рефрактометрического изотопного анализа . . . . .	74
3.5. Показатель преломления тяжелоокислородной воды $\text{H}_2^{18}\text{O}$ . . . . .	76
3.6. Изотопный анализ органических соединений . . . . .	78
Список литературы . . . . .	78

<b>Глава 4. Электрометрия</b>	80
4.1. Изотопные эффекты	80
4.2. Изотопный анализ методом потенциометрии	82
4.3. Изотопный анализ путем измерения электропроводности растворов	84
Список литературы	88
<b>Глава 5. Эффузиометрия и вискозиметрия</b>	90
5.1. Основы эффузиометрии	90
5.2. Эффузиометрический анализ дейтерия	92
5.3. Вискозиметрия	93
Список литературы	94
<b>Глава 6. Тензометрия и криометрия</b>	96
6.1. Общие замечания	96
6.2. Прямое манометрическое измерение	97
6.3. Метод нагретой проволоки	98
6.4. Осмометрическое измерение давления пара	100
6.5. Криометрический изотопный анализ	102
Список литературы	103
<b>Глава 7. Спектроскопия. Общие вопросы</b>	104
7.1. Общие замечания	104
7.2. Качественные аспекты изотопного спектрального анализа	106
Изотопический эффект в атомных спектрах	106
Изотопический эффект в молекулярных спектрах	112
7.3. Количественные аспекты изотопного спектрального анализа	119
Связь между изотопным составом и интенсивностью изотопических компонент в эмиссионных спектрах	119
Связь между изотопным составом и интенсивностью изотопических компонент в абсорбционных спектрах	123
7.4. Разрешение изотопических смещений	125
7.5. Измерение интенсивности света	128
Фотографическое измерение интенсивности	128
Фотоэлектрическое измерение интенсивности	130
Измерение отношений интенсивностей и регистрация спектров	132
Список литературы	134
<b>Глава 8. Спектроскопия. Практические применения метода</b>	137
8.1. Атомный эмиссионный спектральный анализ газообразных веществ	137
Водород	138
Инертные газы	143
Кислород	145
Ртуть	146
8.2. Изотопный анализ твердых веществ по эмиссионным спектрам атомов	149
Литий	151
Бор	154
Стронций	155
Свинец	156
Уран	158
Плутоний	161
8.3. Молекулярный эмиссионный спектральный анализ изотопного состава	162
Водород	163
Бор	164

Углерод . . . . .	165
Азот . . . . .	166
Кислород . . . . .	172
Сера . . . . .	173
Полоний . . . . .	175
Литий . . . . .	176
Другие вещества . . . . .	177
8.4. Специальные применения метода эмиссионного спектрального изотопного анализа . . . . .	177
8.5. Атомно-абсорбционный спектральный анализ . . . . .	178
Литий . . . . .	182
Уран . . . . .	184
Ртуть . . . . .	186
Гелий . . . . .	186
8.6. Молекулярный абсорбционный спектральный анализ изотоп- ного состава . . . . .	188
Дисперсионные методы . . . . .	188
Недисперсионные методы . . . . .	194
Список литературы . . . . .	195
<b>Глава 9. Ядерный магнитный резонанс . . . . .</b>	<b>201</b>
9.1. Основы метода . . . . .	201
9.2. Основы количественного анализа . . . . .	206
9.3. Возможности обнаружения изотопов и источники погрешностей . . . . .	212
9.4. Прямой изотопный анализ . . . . .	217
Элементарный анализ . . . . .	217
Позиционный анализ . . . . .	221
9.5. Различные случаи изотопного распределения . . . . .	226
9.6. Косвенный изотопный анализ . . . . .	231
Список литературы . . . . .	238
<b>Глава 10. Газовая хроматография . . . . .</b>	<b>240</b>
10.1 Общие замечания и определения . . . . .	240
10.2. Основы теории газовой хроматографии . . . . .	242
10.3. Методы определения коэффициента разделения . . . . .	246
Метод Зидемана и Жилади . . . . .	247
Метод Бланка . . . . .	249
Метод Глюкауфа . . . . .	251
10.4. Прочие вопросы газовой хроматографии . . . . .	251
Высота эквивалентной теоретической тарелки . . . . .	251
Газ-носитель, типы колонок и сорбентов . . . . .	252
Детекторы . . . . .	253
Расчет хроматограмм . . . . .	254
10.5. Практические примеры газохроматографического изотопного анализа . . . . .	255
Водород . . . . .	256
Дейтерированные органические соединения . . . . .	262
Кислород . . . . .	269
Список литературы . . . . .	271
<b>Глава 11. Радиометрия . . . . .</b>	<b>273</b>
11.1. Принципы метода . . . . .	273
11.2. Дейтерий . . . . .	281
11.3. Изотоп ${}^6\text{Li}$ . . . . .	285
11.4. Изотоп ${}^{10}\text{B}$ . . . . .	289
11.5. Изотоп ${}^{18}\text{O}$ . . . . .	292
11.6. Изотоп ${}^{235}\text{U}$ . . . . .	296

11.7. Изотопный анализ других элементов . . . . .	298
Список литературы . . . . .	301
<b>Глава 12. (Дополнение 1). Оптическая спектроскопия. Оценка возможностей метода применительно к изотопному анализу элементов. В. И. Мосичев . . . . .</b>	<b>305</b>
12.1. Общие замечания . . . . .	305
12.2. Температура газа в источниках света для изотопного спектрального анализа . . . . .	307
12.3. Аппаратурная ширина спектральных линий . . . . .	312
Требования к точности изготовления зеркал . . . . .	313
Юстировка зеркал на параллельность . . . . .	314
Контрастность интерференционной картины . . . . .	316
12.4. Учет взаимного наложения изотопических компонент . . . . .	319
12.5. Экспериментальные данные по изотопическому эффекту в атомных спектрах. Оценка возможностей изотопного спектрального анализа . . . . .	323
12.6. Изотопический эффект в электронно-колебательных спектрах двухатомных молекул. Выбор молекул и полос для изотопного анализа . . . . .	330
12.7. Связь между относительной интенсивностью изотопических компонент и изотопным составом образца в атомных спектрах . . . . .	337
Диссоциация . . . . .	339
Рекомбинация . . . . .	342
Прочие эффекты . . . . .	343
12.8. Некоторые дополнительные примеры практического применения метода . . . . .	345
Водород-тригетиевые смеси . . . . .	345
Анализ лития с применением высокочастотного возбуждения спектров . . . . .	349
Анализ бора по компонентам ротационной структуры в электронно-колебательных спектрах . . . . .	352
Анализ углерода ( $^{12}\text{C}$ — $^{14}\text{C}$ ) в радиоактивных препаратах . . . . .	355
Фотоэлектрическая установка на основе спектрографа ИСП-22 для изотопного анализа азота . . . . .	358
Магний . . . . .	361
Европий . . . . .	363
Анализ других элементов . . . . .	365
Список литературы . . . . .	366
<b>Глава 13. (Дополнение 2). ИК-спектроскопия изотопозамещенных соединений. И. В. Демиденкова, В. И. Мосичев . . . . .</b>	<b>372</b>
13.1. Общие замечания . . . . .	372
13.2. Изменение в колебательных спектрах молекул при изотопном замещении . . . . .	373
Соотношения между частотами изотопических молекул . . . . .	373
Соотношения между интенсивностями полос поглощения изотопических молекул . . . . .	377
13.3. Качественный изотопный анализ по ИК-спектрам поглощения . . . . .	378
13.4. Некоторые вопросы количественного изотопного анализа методом ИК-спектроскопии . . . . .	385
Анализ соединений, полученных методом синтеза . . . . .	386
Анализ соединений, полученных методом обмена . . . . .	388
13.5. Некоторые вопросы техники изотопного анализа по ИК-спектрам поглощения . . . . .	393
Подготовка образцов к анализу . . . . .	393
Методы количественных измерений . . . . .	394

Образцы сравнения . . . . .	395
Чувствительность . . . . .	395
Точность . . . . .	396
13.6. Примеры практического применения ИК-спектроскопии для изотопного анализа . . . . .	397
Тяжелая вода . . . . .	397
Дейтерированные спирты. Определение содержания дейтерия в гидроксильной группе . . . . .	397
Дейтерохлороформ . . . . .	401
Бромистый этил . . . . .	405
Трехфтористый и треххлористый бор . . . . .	406
Список литературы . . . . .	409

*Г. Мюллер, К. Майерсбергер, Х. Шпринц*

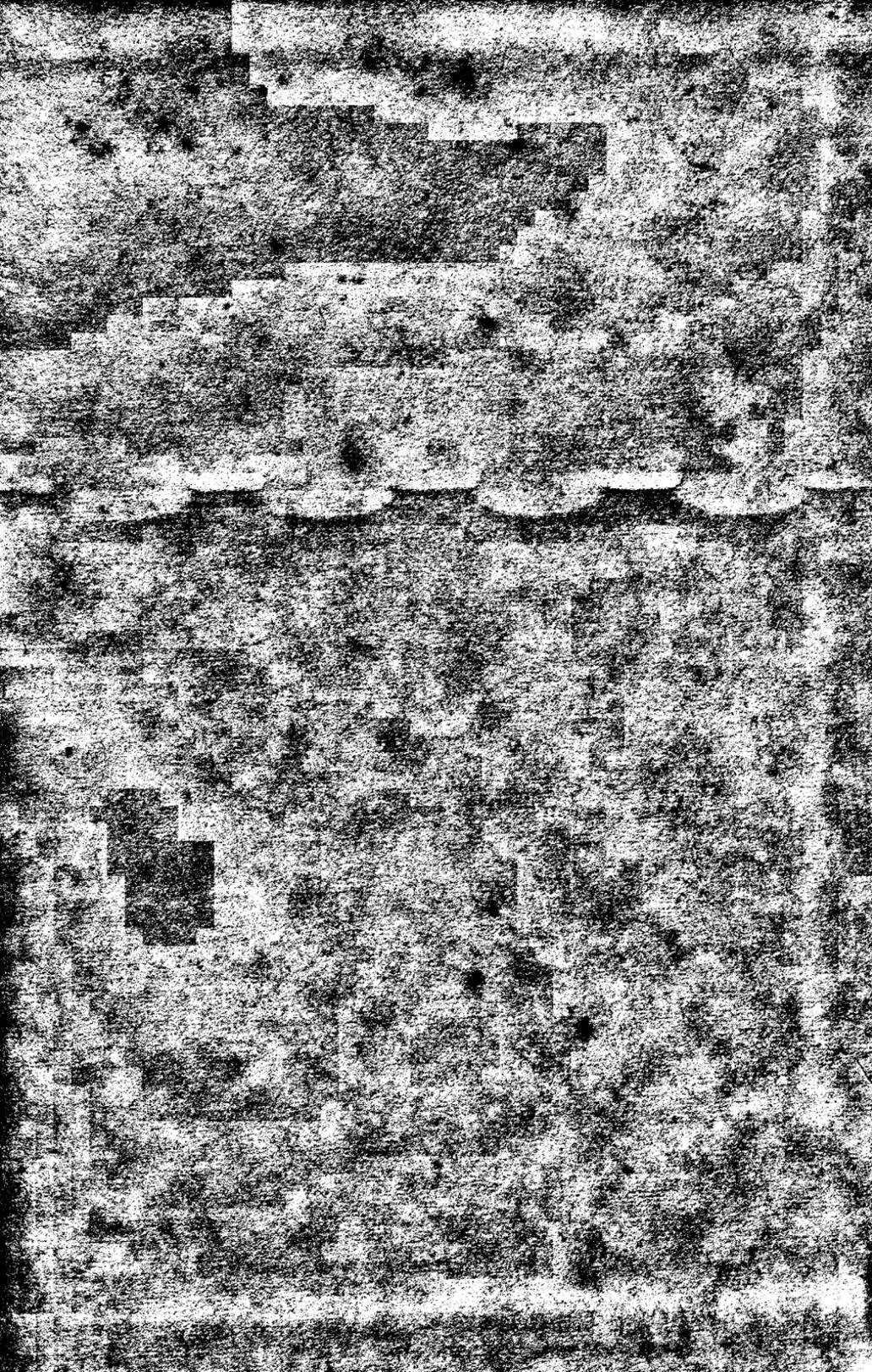
**СПЕЦИАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА  
СТАБИЛЬНЫХ ИЗОТОПОВ**

**Редактор Ю. С. Аборин**  
**Художественный редактор А. Т. Кирьянов**  
**Художник В. П. Сысоев**  
**Технический редактор Е. И. Мазель**  
**Корректоры О. Р. Харламова, Н. А. Смирнова**

Сдано в набор 28/VIII 1973 г. Подписано к печати 12/XII 1973 г. Т-14876 Формат 60×90<sup>1/16</sup>  
 Бумага типографская № 2 Усл. печ. л. 26 Уч.-изд. л. 28,46 Тираж 1000 экз. Цена 3 р. 05 к.  
 Зак. изд. 69297 Зак. тип. 513

Атомиздат, 103031, Москва, К-31, ул. Жданова, 5/7.

Московская типография № 6 Союзполиграфпрома при Государственном комитете  
 Совета Министров СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.  
 109088, Москва, Ж-88, Южнопортовая ул., 24.





xp-4

224

D4

---

22/71