

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

ИЗОТОПНЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

А. Р. Стриганов

1. ВВЕДЕНИЕ

В большинстве своём химические элементы являются смесями нескольких изотопов, различающихся атомными весами. Для исследования изотопного состава применяется ряд методов, которые основаны либо непосредственно на различии атомных весов изотопов (масс-спектрометрический метод), либо на различии их физических свойств (денситометрический метод, рефрактометрический метод анализа воды, анализ газов по их теплопроводности, методы анализа по радиоактивным свойствам изотопов, спектральные методы по атомным и молекулярным спектрам).

Наиболее эффективным и универсальным является масс-спектрометрический метод, при помощи которого были получены все основные данные по изотопному составу естественных элементов и который с успехом используется для анализа разделённых и обогащённых продуктов. Все остальные методы менее универсальны и в большинстве случаев обладают меньшей точностью. Однако важным преимуществом этих методов перед масс-спектрометрическим является значительно большая доступность и дешевизна аппаратуры, которая необходима для их постановки, а также простота самих методов, в ряде случаев не требующих высокой подготовки от исполнителя.

Почти все упомянутые выше методы изотопного анализа в той или иной степени рассмотрены в весьма ценной книге А. И. Бродского¹. Однако об изотопном спектральном анализе по атомным спектрам в этой книге сказано очень мало, хотя этот метод давно применяется для исследования изотопного состава естественных элементов и разделённых продуктов и особенно успешно был использован в последние годы для изотопного анализа ряда важных объектов. Поэтому нам представляется полезным осветить основы метода спектрального анализа для определения

изотопного состава по атомным спектрам и в пределах небольшой статьи дать обзор опубликованных работ по изотопному спектральному анализу.

2. ОСНОВЫ МЕТОДА ИЗОТОПНОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ПО АТОМНЫМ СПЕКТРАМ ИСПУСКАНИЯ

В основе изотопного спектрального анализа лежат те же факты, что характерны и для обычного спектрального анализа элементов. Примерно к 1930 году было установлено, что каждому изотопу, входящему в состав данного элемента, отвечают свои характерные компоненты, на которые расщепляются обычные спектральные линии. Кроме того, было обнаружено, что интенсивность компонент, принадлежащих данному изотопу, возрастает с ростом концентрации этого изотопа в пробе. Исходя из этого, было очевидно, что при помощи спектрального метода могут производиться как качественные, так и количественные анализы изотопного состава по существу такими же приёмами, которые были приняты в то время для спектрального анализа элементов.

Эти возможности с успехом были использованы при исследовании изотопного состава ряда элементов. В результате спектроскопическим путём были обнаружены новые изотопы и для некоторых элементов по соотношению интенсивностей соответствующих компонент была найдена относительная распространённость изотопов. Спектральный метод в ряде случаев был удачно использован также для определения степени обогащения при разделении изотопов.

Для того чтобы дать более полное представление о сущности метода изотопного спектрального анализа, необходимо кратко остановиться на структуре спектральных линий, а также рассмотреть вопрос о зависимости отношения интенсивности двух компонент, принадлежащих различным изотопам, от относительной концентрации этих изотопов.

3. СТРУКТУРА СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ

Электронные оболочки изотопов одного и того же элемента идентичны как по своему строению, так и по числу электронов. Отсюда благодаря одинаковым электронным конфигурациям оптические спектры таких изотопов внешне ничем не отличаются друг от друга и укладываются в единую серийную схему мультиплетности. Однако тщательные исследования, выполненные с помощью спектральных приборов большой разрешающей силы, показывают, что некоторые спектральные линии почти всех элементов являются сложными, состоящими из ряда близко расположенных друг к другу компонент.

В качестве примера на рис. 1 и 2 приведены сложные структуры спектральных линий церия и рубидия, полученные при помощи высокоразрешающих приборов путём возбуждения обычного церия и рубидия в разрядной трубке с полым катодом. Структура линии $\text{Ce II } 4628,2 \text{ \AA}$ в каждом порядке интерференции состоит, как мы видим, из двух компонент, принадлежащих основным чётно-чётным изотопам Ce^{140} и Ce^{142} , содержание которых в естественном церии равно соответственно 88,48 и 11,07%. В данном случае каждому изотопу церия отвечает своя и только одна компонента, относящаяся к структуре данной спектральной линии. Несколько иная картина получается в спектре рубидия. Структура линии $\text{Rb I } 7800,2 \text{ \AA}$ представлена четырьмя компонентами, хотя естественный рубидий содержит только два изотопа Rb^{85} и Rb^{87} в концентрациях соответственно 72,8 и 27,2%. Из этих четырёх компонент две средние компоненты *A* и *B* принадлежат Rb^{85} , в то время как две крайние *a* и *b* относятся к Rb^{87} . Таким обра-

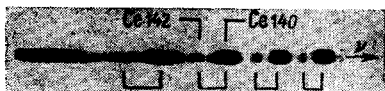


Рис. 1. Изотопическая структура линии $\text{Ce II } 4628,2 \text{ \AA}$.

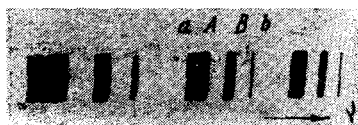


Рис. 2. Сверхтонкая структура резонансной линии $\text{Rb I } 7800,2 \text{ \AA}$.

зом, в случае рубидия каждому изотопу отвечают две компоненты, которые составляют структуру данной спектральной линии.

В рассмотренных примерах структура линии церия представляет собой чисто изотопическую структуру, обусловленную изотопическим смещением линий, в то время как на линии рубидия проявляется, помимо изотопического смещения, так называемая сверхтонкая структура, которая обусловлена расщеплением линий одного и того же изотопа на несколько компонент. Исходя из этого, видно, что в образовании сложной структуры линий играют роль два эффекта: изотопическое смещение и сверхтонкое расщепление линий. Оба эти эффекта являются результатом взаимодействия электронной оболочки атома с ядром и обычно в структуре линий они проявляются вместе. Поэтому, вообще говоря, сложная структура линий большинства элементов является результатом наложения сверхтонкой структуры на изотопическую структуру.

Из сказанного ясно, что структура спектральных линий многих элементов, состоящих из нескольких изотопов, будет иметь довольно сложный характер, так как, помимо изотопической структуры, возникающей в результате различного изотопического смещения данной линии для каждого изотопа, линии некоторых из этих изо-

топов дают сверхтонкую структуру в виде дополнительного расщепления на ряд компонент. Иначе говоря, спектральные линии таких элементов состоят из нерасщепленных и расщепленных компонент отдельных изотопов.

На рис. 3 в качестве примера схематически представлена структура линии $\text{Hg I } 5460,7 \text{ \AA}$. Эта линия состоит из 15 компонент, принадлежащих шести основным изотопам ртути (содержание седьмого стабильного изотопа Hg^{196} в естественной пробе недостаточно для

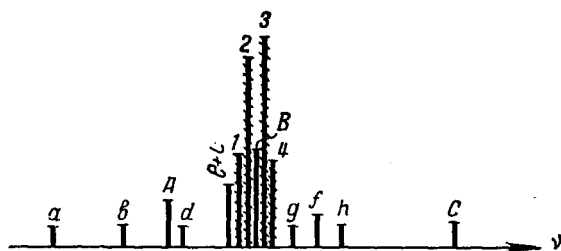


Рис. 3. Изотопическая и сверхтонкая структуры линии $\text{Hg I } 5460,7 \text{ \AA}$.

обнаружения его компоненты). Четыре компоненты этой сложной структуры 1, 2, 3, 4 представляют собой смещённые линии изотопов Hg^{198} , Hg^{200} , Hg^{202} и Hg^{204} , три компоненты A, B, C относятся к расщеплённой линии изотопа Hg^{199} , остальные восемь a, b, c, d, e, f, g, h принадлежат к расщеплённой линии изотопа Hg^{201} . Компоненты e и c совпадают друг с другом, все остальные наблюдались раздельно. Высота каждой компоненты структуры соответствует приблизительно относительной интенсивности данной компоненты по сравнению с другими.

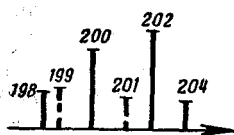


Рис. 4. Изотопическая структура линии $\text{Hg I } 5460,7 \text{ \AA}$.

Мы видим, что структура рассмотренной линии ртути представляет собой сложную картину. Она состоит из изотопической структуры и сверхтонкой структуры, причём сверхтонкое расщепление испытывают только линии двух изотопов Hg^{199} и Hg^{201} , в то время как изотопическое смещение присуще линиям всех изотопов ртути. Последнее следует непосредственно из рис. 4, где пунктирными линиями представлено положение центров тяжести*) отдельных компонент изотопов Hg^{199} и Hg^{201} наряду с компонентами других изотопов.

*) Центр тяжести определяет положение линии, состоящей из отдельных компонент, и находится из условия $\sum a_i I_i = 0$, где a_i есть расстояние соответствующей компоненты от центра тяжести, а I_i — её интенсивность.

Из приведённых примеров видно, что степень сложности структуры линий определяется тремя условиями: 1) числом изотопов, которые входят в состав данного элемента; 2) числом изотопов, линии которых, помимо изотопического смещения, испытывают и сверхтонкое расщепление; 3) количеством компонент, на которое расщепляются линии этих изотопов. Первое условие связано, как мы видим, с изотопическим смещением, второе и третье — со сверхтонким расщеплением.

Изотопическая структура в атомных спектрах возникает в результате смещения друг относительно друга энергетических уровней атомов различных изотопов одного и того же элемента*). В качестве примера на рис. 5 дана схема переходов для линии $\text{Ce II } 4628,2 \text{ \AA}$ в случае двух изотопов Ce^{140} и Ce^{142} . Слева против верхнего и нижнего уровней даны символы термов, справа даны массовые числа изотопов, к которым относятся соответствующие термы. В результате смещения нижнего уровня изотопов Ce^{140} и Ce^{142} получается, как это следует из опыта (рис. 1), дублетная структура линии, схематически изображённая внизу рис. 5. Расстояние между компонентами равно $0,054 \text{ см}^{-1}$.

Нетрудно видеть, что независимо от того, испытывает ли изотопическое смещение нижний или верхний терм или смещаются оба терма, число компонент изотопической структуры линий будет равно числу изотопов, которые входят в состав данного элемента. Значит, если изотопическое смещение проявляется, то сложность изотопической структуры непосредственно определяется изотопным составом элемента.

Изотопный состав природных элементов весьма разнообразен. Элементы с нечётным порядковым номером Z имеют в своём составе не более двух стабильных изотопов, причём 22 из них являются простыми, состоящими из одного изотопа (F, Na, Al, P, Sc и т. д.). Основная часть элементов с чётным Z состоит из 3—7 стабильных изотопов. Простым элементом в этой группе является бериллий, к двухизотопным элементам относятся гелий и углерод, наибольшее число стабильных изотопов имеет олово (10 изотопов), ксенон (9 изотопов), кадмий и теллур (по 8 изотопов).

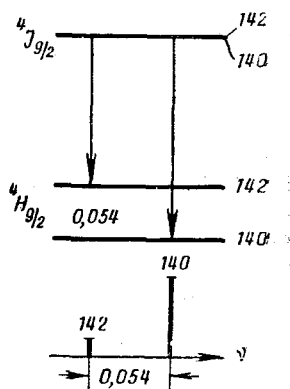


Рис. 5. Схема уровней и структура линии $\text{Ce II } 4628,2 \text{ \AA}$.

*) Изотопический эффект в атомных спектрах лёгких, средних и тяжёлых элементов был недавно подробно рассмотрен А. Р. Стригановым и Ю. П. Донцовым².

Исходя из этого, можно понять, что наиболее простая изотопическая структура будет у элементов с нечётным порядковым номером Z , более сложная изотопическая структура будет у элементов с чётным Z (за исключением Be, He и C). Существенное значение имеет также концентрация того или иного изотопа в данном элементе. Опыт показывает, что компоненты изотопов, концентрация которых ниже 1%, как правило, не проявляются в изотопической структуре линии, полученной при помощи приборов высокого разрешения. Это значит, что изотопическая структура спектральных линий некоторых элементов с 3—4 изотопами будет состоять из 1—2 компонент (O, Ne, S, A, Ca, Ce). Точно так же изотопическая структура наиболее сложных по числу изотопов элементов (Sn, Xe, Cd, Te) будет не сложнее структуры некоторых семи изотопных элементов, таких, как Mo, Nd, Sm.

Сверхтонкая структура в атомных спектрах является результатом расщепления энергетических уровней атома вследствие магнитного взаимодействия между ядром и электронной оболочкой*). Теория показывает, что если данный энергетический уровень характеризуется квантовым числом J , соответствующим полному моменту количества движения электронной оболочки, а атомное ядро характеризуется квантовым числом I ядерного момента количества движения (спин ядра**), то число расщеплённых подуровней определяется следующим образом:

$$\left. \begin{array}{l} \text{при } J \geq I \text{ будет } 2I + 1 \text{ подуровней,} \\ \text{при } J < I \text{ будет } 2J + 1 \text{ подуровней.} \end{array} \right\} \quad (1)$$

Зная квантовые числа J и I , легко установить значения квантового числа F полного момента количества движения атома для каждого подуровня по формуле

$$F = (J + I), (J + I - 1), \dots, |J - I|. \quad (2)$$

Легко видеть, что уровни всех атомов, для которых спин $I = 0$, будут всегда одиночными. Точно так же будут одиночными все уровни, для которых квантовое число $J = 0$. Если спин ядра $I = 1/2$, то все уровни с $J > 0$ будут расщепляться на два подуровня. Так же для ядер с $I > 0$ все уровни с $J = 1/2$ будут дублетными.

Зная структуру уровней в атоме, можно установить структуру данной спектральной линии. Для этого необходимо учесть известные правила отбора:

$$\Delta F = 0, \pm 1, \quad (3)$$

кроме случаев $F_1 = 0 \rightarrow F_2 = 0$,

*) Подробное рассмотрение сверхтонкой структуры в атомных спектрах дано в книге С. Э. Фриша³.

**) Ради краткости квантовое число I принято называть, также как и момент количества движения, спином ядра.

согласно которым переходы между подуровнями возможны только тогда, когда квантовое число F либо изменяется на ± 1 , либо остаётся неизменным (кроме переходов, когда верхнему и нижнему уровням отвечает число $F=0$).

Исходя из вышесказанного, спектральные линии атомов, ядра которых имеют спины $I=0$, будут всегда одиночными, т. е. сверхтонкая структура у них будет отсутствовать. Линии всех остальных атомов, ядра которых имеют спин $I>0$, будут иметь сложную структуру, состоящую из двух и более компонент, за исключением очень немногих случаев «запрещённых» линий, когда верхний и нижний уровни имеют квантовые числа $J=0$ или соответственно $J=0$ и $J=2$. Таким образом, сверхтонкая структура спектральных линий однозначно определяется двумя квантовыми числами I и J . Чем больше спин I при одновременно большом квантовом числе J для обоих уровней, тем сложнее будет сверхтонкая структура спектральных линий.

На рис. 6 в качестве примера дана схема переходов между подуровнями в случае линии $\text{RbI } 7800,2 \text{ \AA}$, фотография сверхтонкой структуры которой приведена нами на рис. 2. На этой схеме раздельно представлены переходы для двух изотопов Rb^{85} и Rb^{87} . Поскольку спины ядер этих изотопов равны соответственно $5/2$ и $3/2$, то верхние уровни с $J=3/2$ для атомов обоих изотопов должны

были бы расщепиться на четыре подуровня с квантовыми числами соответственно $F=4, 3, 2, 1$ и $F=3, 2, 1, 0$. Однако величина расщепления для этих подуровней настолько мала, что практически их можно считать неразрешимыми. Нижние уровни с $J=1/2$ будут расщепляться в случае обоих изотопов на два подуровня с квантовыми числами $F=3$ и 2 для Rb^{85} и $F=2$ и 1 для Rb^{87} . Величина расщепления нижнего термина Rb^{85} ($0,096 \text{ см}^{-1}$) примерно в два раза меньше величины расщепления того же самого термина Rb^{87} ($0,220 \text{ см}^{-1}$). Это объясняется тем, что магнитный момент ядра Rb^{87} ($\mu = +1,35$ ядерного магнетона) в два раза меньше магнитного момента ядра Rb^{85} ($\mu = +2,75$ ядерного магнетона). В результате переходов, в соответствии с правилом отбора, с верхних нерасщеплённых уровней на нижние дублетные уровни спектральные линии того и другого изотопов рубидия расщепляются на две компоненты.

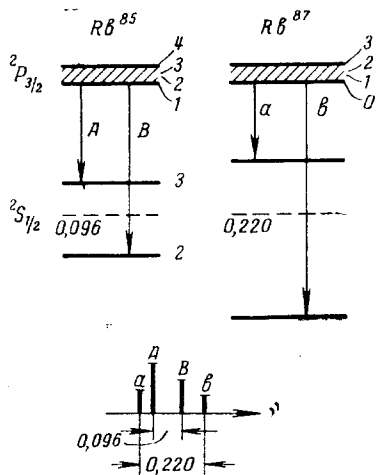


Рис. 6. Схема уровней и структура линии $\text{RbI } 7800,2 \text{ \AA}$.

Общая сверхтонкая структура линии рубидия схематически представлена на рис. 6 внизу. Таким образом, сверхтонкая структура линии рубидия находит полное теоретическое объяснение.

На основе экспериментальных данных в настоящее время установлено:

1. Спины чётно-чётных ядер, состоящих из чётного числа протонов и чётного числа нейтронов, равны нулю.

2. Спины чётно-нечётных и нечётно-чётных ядер, состоящих соответственно из чётного числа протонов и нечётного числа нейтронов и наоборот, принимают только полуцелые значения от $1/2$ до $9/2$.

3. Спины нечётно-нечётных ядер, состоящих из нечётных чисел протонов и нейтронов, принимают целые значения от 1 до 7.

Из сказанного выше следует, что каждому чётно-чётному изотопу в структуре данной спектральной линии отвечает всегда только одна компонента. Все другие изотопы дают более сложную структуру, состоящую из нескольких компонент. Отсюда следует, что чисто изотопической структурой обладают спектральные линии элементов, в состав которых входят только чётно-чётные изотопы. Линии остальных элементов испытывают и изотопическое смещение и сверхтонкое расщепление.

Таким образом, сложность сверхтонкой структуры спектральной линии (если не учитывать величины расщепления и интенсивности компонент) для элементов с чётным порядковым номером Z определяется числом чётно-нечётных изотопов, которые входят в состав данного элемента в спектроскопически обнаружимых концентрациях. Точно так же для элементов с нечётным Z сложность сверхтонкой структуры определяется числом нечётно-чётных и нечётно-нечётных изотопов, находящихся в составе этого элемента.

Опыт показывает, что сверхтонкая структура спектральных линий быстро растёт по своей ширине от элемента к элементу с ростом Z . Для лёгких элементов сверхтонкая структура в спектральных линиях мала. В спектре водорода, например, она не может быть обнаружена при помощи самой совершенной спектроскопической техники высокой разрешающей силы. В спектре лития на искровой линии $5484,7 \text{ \AA}$ она достигает примерно $0,5 \text{ см}^{-1}$ и уже довольно легко разрешима при помощи интерферометров. Для средних и тяжёлых элементов сверхтонкая структура многих спектральных линий становится настолько широкой, что в случае некоторых элементов разрешается при помощи спектрографа с большой дифракционной решёткой с дисперсией в $1,0\text{--}2,0 \text{ \AA/мм}$. Здесь можно указать на сверхтонкую структуру искровых линий индия, ширина которой достигает для ряда линий $4\text{--}5 \text{ см}^{-1}$. Сверхтонкая структура 300 линий InI была промерена на дифракционном спектрографе с дисперсией в $2 \text{ \AA/мм}$. В искровом спектре празеодима была изме-

рена сверхтонкая структура 200 линий при помощи спектрографа с вогнутой решёткой с дисперсией в $1,5 \text{ Å/мм}$, причём ширина структуры достигала $0,7\text{—}1,5 \text{ см}^{-1}$. Недавно была разрешена сверхтонкая структура линий америция при помощи спектрографа с шестиметровой решёткой с дисперсией в $1,5 \text{ Å/мм}$.

Изотопическая структура тоже меняется по своей ширине в зависимости от Z . Для лёгких и тяжёлых элементов она настолько значительна, что может быть на некоторых спектральных линиях без труда обнаружена при помощи сравнительно небольшого спектрографа с дисперсией в $2\text{—}5 \text{ Å/мм}$. Примером может служить изотопическое смещение в спектре водорода и урана. Для средних же элементов изотопическая структура настолько мала, что с трудом наблюдается при помощи интерферометров с максимально большой разрешающей способностью.

Сверхтонкая и изотопическая структуры подавляющего большинства природных элементов в настоящее время уже в той или иной мере изучены. Полученные до 1952 г. экспериментальные данные собраны в специальные таблицы⁴. На основе этих данных, используя соответствующие источники возбуждения спектров и спектроскопическую технику, во многих случаях можно исследовать изотопный состав тех или иных проб. Этот метод, как мы покажем ниже, с успехом был применён для решения ряда важных научных и практических проблем.

4. ЗАВИСИМОСТЬ ОТНОШЕНИЯ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ ДВУХ ИЗОТОПИЧЕСКИХ ЛИНИЙ ОТ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ИЗОТОПОВ

Основной задачей при разработке любого метода количественного спектрального анализа является нахождение зависимости между отношением интенсивности двух сравниваемых линий (примеси и основы пробы) от концентрации анализируемого элемента. Эта зависимость в случае спектрального анализа элементов находится обычно экспериментально по эталонным пробам. Затем она изображается в виде так называемого градуировочного графика, который используется для анализа неизвестных проб. Нами было показано, что в случае изотопного спектрального анализа зависимость отношения интенсивностей двух изотопических линий (или двух компонент изотопической структуры, относящихся к разным изотопам одного и того же элемента) от относительной концентрации изотопов может быть исследована теоретически³.

Как известно, интенсивность спектральной линии в отсутствии самопоглощения в источнике света выражается формулой

$$I = N_0 \frac{g_m}{g_0} e^{-\frac{E_m}{kT}} A_{mn} h\nu, \quad (4)$$

где N_0 — общее число невозбуждённых атомов в зоне разряда, g_m и g_0 — статистические веса для верхнего и нижнего уровней, E_m — энергия верхнего уровня, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура газа, A_{mn} — вероятность перехода с верхнего уровня E_m на нижний уровень E_n , h — постоянная Планка, ν — частота излучаемой линии. Можно предполагать, что общее число атомов N_0 , находящихся в зоне разряда, пропорционально концентрации C данного элемента в пробе:

$$N_0 = \alpha C. \quad (5)$$

Тогда окончательно получим:

$$I = \alpha C \frac{g_m}{g_0} e^{-\frac{E_m}{kT}} A_{mn} h \nu. \quad (6)$$

Это выражение можно представить в виде формулы

$$I = \alpha \beta C, \quad (7)$$

где произведение $\alpha \beta$ является коэффициентом пропорциональности, причём величина α обусловлена свойствами пробы, а величина β зависит от природы данной спектральной линии.

Выразим теперь отношение интенсивностей двух изотопических линий в двухизотопной пробе. Статистические веса и вероятности переходов для одинаковых квантовых состояний, к которым относятся компоненты изотопической структуры одной и той же спектральной линии, будут для обоих изотопов одинаковы. Легко пока-

зать также, что численные значения величин $e^{-\frac{E_{m_1} - E_{m_2}}{kT}}$ и $\frac{\nu_1}{\nu_2}$ для любой пары изотопов без существенной ошибки можно принять равными единице. Так, например, в случае изотопов урана (U^{235} и U^{238}) произведение этих величин для линии $4244,4 \text{ \AA}$ равно $0,99992$, в случае изотопов водорода (H и D) для линии $6562,8 \text{ \AA}$ оно достигает $0,99892$. Отсюда для отношения интенсивностей двух изотопических линий получается весьма простое выражение

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{\alpha_1 C_1}{\alpha_2 C_2}. \quad (8)$$

Коэффициент α не зависит от природы спектральной линии. Для изотопов одного и того же элемента этот коэффициент будет различаться только в случае лёгких элементов, для которых благодаря относительно большому различию в массах изотопов наблюдается заметное различие в некоторых физических свойствах. Физические свойства изотопов средних и тяжёлых элементов практически одинаковы. Исходя из этого, можно считать, что для них

$\alpha_1 = \alpha_2$, тогда получим:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{C_1}{C_2}. \quad (9)$$

Таким образом, в случае средних и тяжёлых элементов при отсутствии самопоглощения линий имеет место простая пропорциональность между отношением интенсивностей двух изотопических компонент и относительной концентрацией изотопов. Градуировочный график, построенный в обычно принятых логарифмических координатах, будет представлять собой прямую линию с наклоном в 45° , проходящую через начало координат при $C_1 = C_2 = 50\%$.

Для изотопов лёгких элементов $\alpha_1 \neq \alpha_2$. Логарифмируя формулу (8), получим выражение для градуировочного графика

$$\lg \frac{I_1}{I_2} = \lg \frac{C_1}{C_2} + \lg \frac{\alpha_1}{\alpha_2}. \quad (10)$$

Этот градуировочный график будет прямолинейным с наклоном в 45° , но в отличие от прежнего случая он будет смещён вдоль оси интенсивностей на отрезок, численно равный $\lg \frac{\alpha_1}{\alpha_2}$. Величина и направление этого смещения определяются различием физических свойств двух изотопов. Так, например, у водорода энергия диссоциации молекул меньше, чем у дейтерия, поэтому $\alpha_1 > \alpha_2$, отсюда $\lg \frac{\alpha_1}{\alpha_2} > 0$. Значит, градуировочный график будет смещаться вдоль оси $\lg \frac{I_1}{I_2}$ в сторону положительных значений. То же самое должно наблюдаться и в случае других лёгких элементов, поскольку температура кипения для лёгких изотопов меньше, чем для тяжёлых.

Если доплеровская ширина линии сравнима с шириной аппаратной функции, то на отношении интенсивностей изотопических линий будет сказываться доплеровское уширение, поскольку этот эффект зависит от атомного веса изотопов. Легко показать, что отношение интенсивностей изотопических линий в максимуме кривой распределения будет в этом случае выражаться формулой

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{\alpha_1 C_1}{\alpha_2 C_2} \sqrt{\frac{A_1}{A_2}}, \quad (11)$$

где $\sqrt{\frac{A_1}{A_2}}$ есть поправка на доплеровское уширение, причём A_1 и A_2 — атомные веса изотопов. В случае тяжёлых элементов (для изотопов с атомным весом $A > 100$) этой поправкой можно пренебречь. Поэтому простая зависимость в форме (9) для изотопов

тяжёлых элементов сохраняется. Для изотопов лёгких элементов величина $\sqrt{\frac{A_1}{A_2}}$, связанная с доплеровским уширением, имеет существенное значение, и поэтому окончательное выражение для градуировочного графика будет:

$$\lg \frac{I_1}{I_2} = \lg \frac{C_1}{C_2} + \lg \frac{a_1}{a_2} + \lg \sqrt{\frac{A_1}{A_2}}. \quad (12)$$

Из этого выражения видно, что доплеровское уширение скаывается только на смещении градуировочного графика. Поскольку $A_1 < A_2$, величина $\lg \sqrt{\frac{A_1}{A_2}} < 0$. Значит, в результате доплеровского уширения градуировочный график будет смещаться вдоль оси $\lg \frac{I_1}{I_2}$ в сторону отрицательных значений. Так как смещение, определяемое величиной $\lg \frac{a_1}{a_2}$, направлено в противоположную сторону, то суммарное смещение будет представлять собой суперпозицию обоих эффектов.

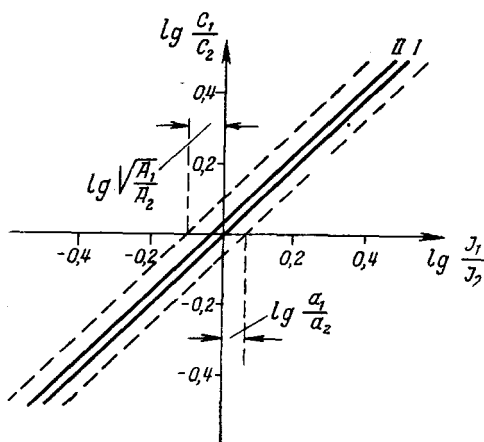


Рис. 7. Градуировочные графики при отсутствии самопоглощения.

Это смещение может быть оценено теоретически и найдено экспериментально путём исследования градуировочного графика при помощи эталонов.

На рис. 7 приведены теоретические градуировочные графики для изотопических линий при отсутствии самопоглощения. Прямая I является характерной для изотопов тяжёлых элементов. Прямая II относится к изотопам лёгких элементов. Пунктирными прямыми показано, куда смещалась бы прямая для лёгких элементов при учёте различия

в коэффициентах α_1 и α_2 , а также в результате различия атомных весов изотопов.

При наличии самопоглощения градуировочный график в случае изотопного анализа может быть выражен следующим образом:

$$\lg \frac{I_1}{I_2} = \lg \frac{C_1^{b_1}}{C_2^{b_2}}, \quad (13)$$

где b_1 и b_2 есть наклон «кривой» роста ⁶. Величины b_1 и b_2 характеризуют самопоглощение излучения данной длины волны в светящемся облаке. Значения их изменяются в зависимости от концентрации: при малых концентрациях C_1 (или C_2) величина b_1 (или b_2) равна 1, при больших концентрациях C_1 (или C_2) величина b_1 (или b_2) достигает некоторого минимального значения b_0 . Поскольку при увеличении концентрации одного изотопа концентрация другого изотопа соответственно уменьшается, то значение показателя степени в формуле (13) во всём интервале концентраций для одного изотопа уменьшается от 1 до b_0 , в то время как для другого изотопа — увеличивается от b_0 до 1.

Наше рассмотрение ⁵ показывает, как это видно из рис. 8, что в результате самопоглощения градуировочный график (кривая II) в случае двух изотопических линий может заметно отклоняться от нормальной прямой, проходящей при отсутствии самопоглощения под углом 45° к оси концентрации (прямая I).

В среднем интервале концентраций градуировочный график при наличии самопоглощения становится криволинейным, и лишь небольшие участки такого графика приближённо могут считаться прямолинейными. Угол наклона этих участков к оси концентраций будет меньше 45° . На обоих концах при высоких концентрациях одного из изотопов (C'_1 или C'_2 , причём $C'_1 = C'_2$), при которых самопоглощение достигает максимума ($b_1 = b_2 = b_0$), градуировочный график представляет собой прямую линию с наклоном, близким к 45° . Оба эти участка смещены относительно начала координат по оси интенсивностей на одну и ту же величину, равную $A_0 = \pm (1 - b_0) \lg C'_1$.

Истинный ход градуировочных графиков может сильно искажаться наличием фона около фотометрируемых линий и взаимным наложением сравниваемых компонент изотопической структуры. При наложении одинакового фона на обе линии градуировочный график в среднем интервале концентраций (рис. 9) поворачивается по

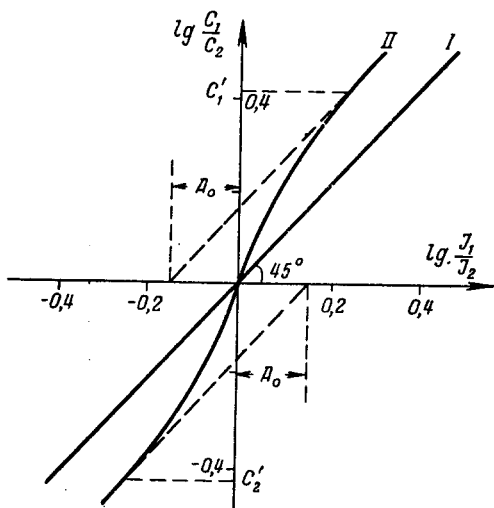


Рис. 8. Градуировочный график при наличии самопоглощения.

направлению к оси концентраций около точки, которая соответствует равным по интенсивности линиям ($\lg \frac{I_1}{I_2} = 0$). В нижнем и верхнем интервалах градуировочный график изгибается, приближаясь к оси концентраций. При наложении фона на одну из сравниваемых линий градуировочный график, помимо изменения наклона и искривления на обоих концах, смещается вправо или влево по оси абсцисс (рис. 9). Если учесть фон, то градуировочный график

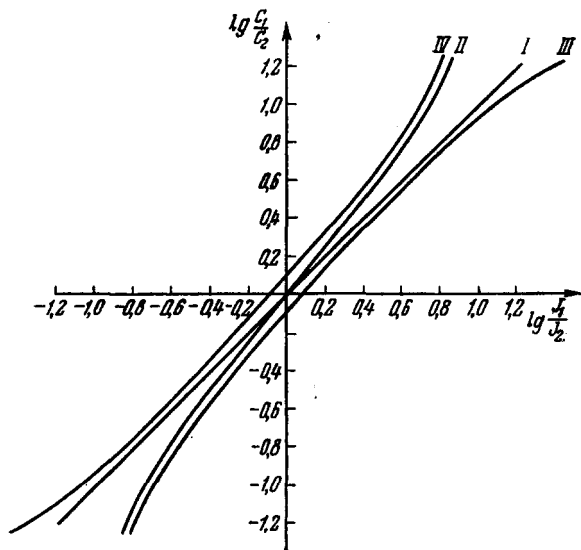


Рис. 9. Влияние фона на градуировочный график: I — при отсутствии фона, II — при наложении одинакового фона на обе линии, III и IV — при наложении фона на одну линию.

должен выпрямляться и проходить по отношению к оси концентраций под углом 45° . Взаимное наложение проявляется тогда, когда интенсивность двух изотопических линий сильно отличается друг от друга и яркая линия одного изотопа накладывается своим крылом на слабую линию другого изотопа. В этом случае градуировочный график в нижнем и верхнем участках интервала концентраций будет изгибаться к оси концентраций, как это показано на рис. 10. Точки перегиба a_1 и a_2 определяются конкретными экспериментальными условиями (расстоянием между изотопическими линиями, их шириной, временем экспозиции и т. д.). Вполне понятно, что если учесть взаимное наложение частично перекрывающихся спектральных линий, то градуировочные графики должны спрямляться, прибли-

жаясь на концах к нормальному графику при отсутствии наложения.

Мы видим, таким образом, что в случае изотопного спектрального анализа для получения надёжных результатов необходима эталонировка метода с целью установления характера зависимости между величинами $\frac{I_1}{I_2}$ и $\frac{C_1}{C_2}$. Истинная зависимость между этими величинами даже при отсутствии реабсорбции может быть сильно искажена взаимным наложением сравниваемых линий и фоном в спектре. Эталонировка необходима в данном случае для того, чтобы установить эту искажённую эмпирическую зависимость или найти правильный способ оценки фона и наложения и их учёта. В лёгких элементах к этому ещё добавляется эффект смещения градуировочных графиков в результате различного доплеровского уширения у линий разных изотопов и различной энергии диссоциации молекул или различной температуры кипения для этих изотопов. Поэтому нельзя заранее постулировать в случае изотопного анализа простое равенство между величинами $\frac{I_1}{I_2}$ и $\frac{C_1}{C_2}$, не исследуя этой зависимости по эталонам.

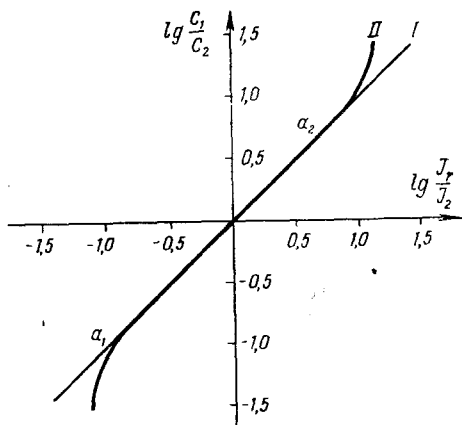


Рис. 10. Влияние взаимных наложений на градуировочный график: I — при отсутствии наложения, II — при наличии наложения.

5. ПРИМЕНЕНИЕ ИЗОТОПНОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

Для исследования изотопного состава естественных элементов при помощи спектрального метода впервые были использованы молекулярные спектры, изотопическое смещение в которых достигает в некоторых случаях значительных величин и без труда обнаруживается спектральными приборами средней дисперсии. При помощи молекулярных спектров в 1927—1929 гг. были открыты тяжёлые изотопы углерода ^{13}C , азота ^{15}N и кислорода ^{17}O и ^{18}O , которые не удалось обнаружить в то время масс-спектрометрическим методом. На основе молекулярных спектров были получены также первые данные (хотя и очень приблизительные) по распространённости

этих изотопов в природных условиях. В частности, по кислороду лучшие результаты были получены В. Н. Кондратьевым и Д. И. Еропкиным¹⁰.

Изотопическая и сверхтонкая структуры в атомных спектрах впервые были использованы для исследования изотопного состава элементов Шюлером и его сотрудниками. В 1931 г. Шюлер и Кейстон¹¹, изучая сверхтонкую структуру дуговых и искровых линий таллия, установили, что естественный таллий состоит из двух изотопов Tl^{203} и Tl^{205} . Годом позже Шюлер и Джонес¹² обстоятельно проанализировали структуру ряда дуговых и искровых линий свинца и открыли четвёртый изотоп Pb^{204} , который не был отмечен первыми масс-спектроскопическими исследованиями. По интенсивности компонент они оценили концентрацию этого изотопа в естественном свинце в 1%, что достаточно хорошо соответствует принятой в настоящее время величине 1,37%. В 1932 г. Юри, Бриквид и Мерфи¹³, используя спектральный метод, открыли в обогащённом водороде дейтерий. По отношению интенсивности изотопических линий трёх членов серии Бальмера (H_β , H_γ , H_δ) они оценили распространённость тяжёлого водорода в естественных условиях. Следует отметить также, что четыре основных изотопа платины (Pt^{194} , Pt^{195} , Pt^{196} , Pt^{198}) были обнаружены при помощи спектрального метода¹⁴, причём спектроскопические исследования были проведены раньше исследований другими методами. На основе измерения интегральной интенсивности компонент сверхтонкой и изотопической структуры ряда линий была найдена относительная распространённость этих изотопов в естественной платине¹⁵, что в дальнейшем было подтверждено масс-спектроскопическими измерениями. Хорошие результаты были получены для распространённости изотопов свинца. Действительно, изотопный состав обычного свинца, найденный ещё в 1936 г. на основе анализа структуры линии $Pb\ II\ 5372,1\text{\AA}$, хорошо соответствует принятым в настоящее время масс-спектрометрическим данным¹⁷, как это видно из нижеследующей таблицы:

Метод \ Изотоп				
	208	207	206	204
Спектральный	51,5	21,3	26,3	0,8%
Масс-спектрометрический . . .	52,38	21,11	25,15	1,37%

Большой интерес был проявлен к исследованию изотопного состава свинца различного происхождения. Спектроскопическим путём было установлено, что изотопный состав уранового и ториевого

свинца существенно отличается друг от друга¹⁸. Оказалось, что в случае свинца, полученного из урановой руды, наиболее яркой компонентой изотопической структуры линий является компонента изотопа Pb^{206} , что соответствует конечному продукту радиоактивного распада урана. Точно так же наиболее яркой компонентой в случае спектра свинца, полученного из ториевой руды, является компонента изотопа Pb^{208} , который образуется в результате радиоактивных превращений ториевого ряда. Розе и Странатан¹⁹, используя пробы свинца из минералов с различным содержанием урана, отчётливо показали естественное обогащение изотопом Pb^{206} , которое происходит в результате распада первичных продуктов в процессе существования Земли. Из относительных количеств изотопов Pb^{206} : Pb^{207} был оценён геологический возраст Земли, причём полученная величина оказалась в хорошем согласии с результатами, найденными другими методами²⁰.

Метод спектрального количественного анализа изотопного состава с успехом был использован в некоторых случаях для контроля процесса обогащения и для определения степени обогащения при разделении изотопов. Ещё в 1932 г. Юри, Бриквид и Мерфи¹³ применили этот метод для изотопного анализа обогащённого водорода, полученного фракционной перегонкой жидкого водорода. Обогащённый водород в виде газа поступал в разрядную трубку Вуда²¹ диаметром около 1 см и в ней возбуждался при помощи высоковольтного трансформатора, на выходных клеммах которого напряжение достигало 3000—4000 в. В качестве спектрального прибора применялся шестиметровый диффракционный спектрограф с дисперсией во втором порядке 1,3 Å/мм. В том же 1932 г. Герц²² применил спектральный анализ для оценки обогащения неона изотопом Ne^{22} диффузионным методом. По отношению интенсивностей компонент изотопов Ne^{22} и Ne^{20} определялась относительная концентрация Ne^{22} в обогащённых фракциях при помощи гейслеровой трубки. Для расщепления компонент изотопической структуры был использован интерферометр Фабри—Перо, скрещённый с призматическим спектрографом. Точно такой же метод был использован и для изотопного анализа обогащённого аргона²³. В последнем случае для получения более узких линий трубка Гейслера охлаждалась жидким воздухом. Позже спектральный метод был применён для изотопного анализа рублидия²⁴ и таллия²⁵, разделённых при помощи электромагнитного метода. Для возбуждения спектров рублидия и таллия служила разрядная трубка с полым катодом, охлаждаемая жидким воздухом. Для разрешения изотопической и сверхтонкой структуры спектральных линий применялся эталон Фабри—Перо, скрещённый в обоих случаях с трёхпризменным спектрографом. В случае рублидия в разрядную трубку закладывалась проба весом в 0,05 мг, причём этого количества оказалось вполне достаточно для получения сверхтонкой структуры резонансных линий.

Этим, пожалуй, и ограничивалось применение спектрального метода изотопного анализа в первый период, который кратко освещён в книге Копфермана²⁶. Применение спектрального анализа в это время хотя и не носило промышленного характера, но оно имело важное значение для исследования изотопного состава естественных элементов и некоторых обогащённых продуктов. После второй мировой войны спектральный метод был использован для изотопного анализа таких продуктов, как тяжёлая вода, газообразные смеси водорода с дейтерием, разделённые и обогащённые изотопы лития и урана. Ниже мы кратко дадим литературный обзор опубликованных материалов по этим четырём объектам, имеющим важное значение для проблемы использования ядерной энергии.

6. ИЗОТОПНЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ГАЗООБРАЗНЫХ СМЕСЕЙ ВОДОРОДА И ДЕЙТЕРИЯ

Более или менее успешные попытки применить спектральный метод для количественного анализа газообразных смесей изотопов водорода предпринимались уже давно. Так, например, Ван Тагелен²⁷ анализировал смеси H_2 и D_2 в интервале концентраций от 15 до 85% дейтерия с точностью $\pm 2\%$ от содержания компоненты меньшей концентрации. Однако лишь в 1952 г. были опубликованы более

обстоятельные исследования по этому вопросу. Бройда, Майеру и Моргану²⁸ удалось разработать достаточно надёжный фотоэлектрический метод спектрального анализа газообразных смесей водорода и дейтерия.

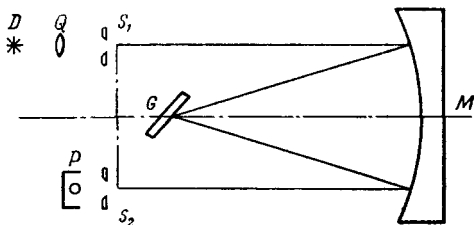


Рис. 11. Оптическая схема монохроматора: D — источник света, Q — конденсор, S_1 — входная щель, S_2 — выходная щель, M — сферическое зеркало, G — дифракционная решётка, P — фотоумножитель.

вогнутым зеркалом ($F = 75$ см) с плоской дифракционной решёткой длиной в 7,5 см с 12 000 штрихами на 1 см. Оптическая схема этого прибора дана на рис. 11. Решётка даёт максимальную интенсивность спектра в первом порядке. Линейная дисперсия прибора в этом порядке достигает $10,4 \text{ Å/мм}$. Разрешающая сила подбиралась путём изменения ширины входной и выходной щелей так, чтобы надёжно разрешались линии H и D, оставаясь при этом достаточно яркими, и чтобы высота пиков с хорошим приближением соответствовала интегральной интенсивности линии. Ширина

Спектральная установка. В качестве спектрального прибора был использован автоколлимационный монохроматор с

входной и выходной щелей колебалась в пределах от 20 до 40 μ , причём, для того чтобы уменьшить запаздывание самописца, выходная щель бралась несколько шире, чем входная. Наряду с основными линиями серии Бальмера в спектре наблюдались «духи» Роуланда, которые располагались на расстоянии 1,2 Å и 2,7 Å от основной линии и составляли примерно $1/_{200}$ её интенсивности.

Монохроматор был снабжён фотоэлектрическим регистрирующим устройством, состоящим из фотоумножителя, усилителя постоянного тока и самописца. Усилитель с узкой полосой пропускания давал усиление в пределах от 2 до 800, в результате чего можно было наблюдать очень маленькие сигналы. Запаздывание самописца не превышало 1 сек. *). Продолжительность двойного измерения составляла меньше 1 минуты.

Источник возбуждения и вакуумная система. В качестве источника возбуждения спектра был использован безэлектродный высокочастотный разряд в разрядной трубке, которая присоединена была к вакуумной системе. Разрядная трубка состояла из стеклянного (пирексового) цилиндра диаметром 8 мм, длиной 10 см, помещённого в стеклянную рубашку для охлаждения проточной водой во время разряда. Первые же опыты показали, что работать с замкнутыми трубками невозможно, так как в процессе разряда сильно искажается состав анализируемой пробы за счёт выделения окклюдированных газов. Поэтому была создана установка, позволяющая получать регулируемый поток газа через разрядную трубку. Схема этой вакуумной установки дана на рис. 12. Она предназначена для составления и анализа эталонных проб, а также для определения изотопного состава готовых смесей $H_2 + D_2$. Эталонные пробы составляют в стеклянном трёхлитровом смесительном баллоне, в который впускаются в нужных пропорциях газообразные водород и дейтерий через нагретые палладиевые трубки. Давление в смесительном баллоне измеряется при помощи ртутного U-образного манометра. Смесительный баллон используется также и для приёма анализируемых готовых газообразных смесей, которые заранее отбираются в специальные баллоны для проб. Для анализа газообразная проба из смесительного баллона впускается при помощи крана S_1 в вакуумную систему с разрядной трубкой. Поток газа регулируется кранами S_1 и S_2 и несколькими капиллярами, расположенными параллельно друг другу, и контролируется при помощи ртутного манометра M_F . Давление в разрядной трубке может измеряться либо маленьким ртутным манометром M_T , либо манометром Мак-Леода G, отградуированным до 2 мм рт. ст. Балластные баллоны служат для поддержания постоянными давления и потока в разрядной трубке. Ловушки, предназначенные для улавливания паров воды и ртути, охлаждались смесью сухого льда с ацетоном.

*) Подробное описание монохроматора дано в работе ²⁹.

Пользоваться жидким воздухом не рекомендуется, так как было обнаружено селективное поглощение H_2 на стенках ловушек. Откачка системы осуществлялась последовательно расположенными диффузионным (ртутным) и форвакуумным насосами.

Для возбуждения свечения в трубке был использован высокочастотный генератор мощностью в 400 *вт* с частотой 150 *Мгц*. Генератор присоединялся к разрядной трубке при помощи высокочастотного кабеля длиной в $1/4$ волны с параллельно включённым

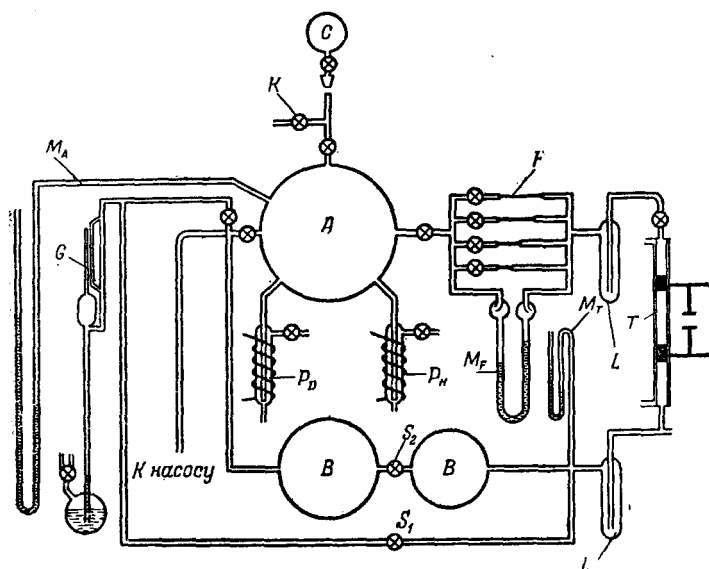


Рис. 12. Схема вакуумной установки для анализа $H_2 + D_2$: А — смешительный баллон, В — балластные баллоны ёмкостью 0,5 и 1 л, С — баллон для анализируемых проб, F — капиллярные трубки, G — манометр Мак-Леода, K — капиллярное отверстие для впуска воздуха, L — ловушки; M_A , M_F и M_T — ртутные манометры, P_D и P_H — палладиевые трубки, S_1 и S_2 — краны для регулировки давления и скорости потока, Т — разрядная трубка, ⊕ — двухходовые краны.

конденсатором переменной ёмкости для настройки (рис. 12). Для снижения помех, которые могут искажать показания электронных схем и приборов, подводящие проводники вместе с конденсатором полезно поместить в металлический ящик. Интенсивность свечения может в значительной области изменяться при помощи изменения ёмкости конденсатора. Более тонкие изменения интенсивности осуществляются изменением катодного сопротивления. В процессе анализов интенсивность свечения трубки должна быть как можно более постоянной, так как сравниваемые линии Н и D измеряются не одно-

временно. Проверка показала, что интенсивность линий может поддерживаться в процессе разряда постоянной с точностью до 1% в час, в то время как одно измерение продолжается 1 минуту. Авторы испытали генератор с частотой в 2450 Мгц мощностью в 125 вт. С этим генератором свечение в трубке было в 10 раз интенсивнее, но зато наблюдалось большое самопоглощение. Охлаждаемая водой трубка в этом случае не работала, так как вода при такой частоте теряет свои диэлектрические свойства.

Выбор спектральных линий. Для проведения анализов в интервале концентраций от 85 до 99% D_2 в H_2 были использованы линии H_α (6562,8 Å) и D_α (6561,0 Å). На рис. 13 дана фотоэлектрическая запись этих линий с двумя различными скоростями

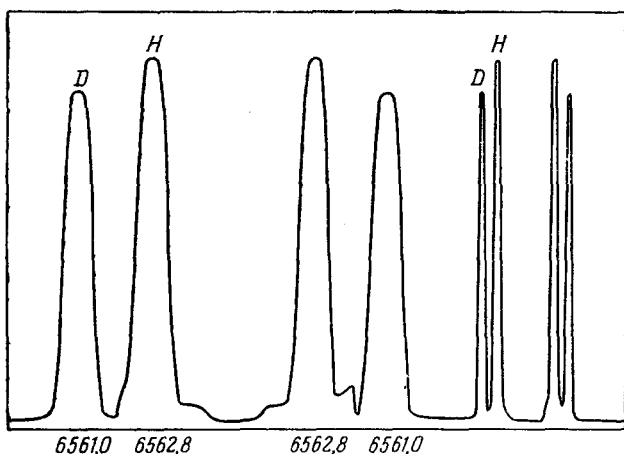


Рис. 13. Фотоэлектрическая кривая спектра $H_2 + D_2$.

(2 и 10 Å/мин.), причём ширина входной щели монохроматора равнялась 15 μ , а ширина выходной щели — 25 μ .

Выбор оптимальных рабочих условий. Как уже отмечалось, зависимость отношения интенсивностей двух изотопических линий от относительной концентрации изотопов в исследуемой пробе выражается формулой (8). Здесь коэффициент пропорциональности $\frac{a_1}{a_2}$ в случае водорода может изменяться от давления и скорости потока в разрядной трубке, от характера разряда и т. д. При разработке методики желательно подобрать такие условия опыта, при которых коэффициент пропорциональности в формуле (8) был бы, близок к единице, а отношение интенсивностей линий дейтерия и водорода $\frac{I_D}{I_H}$ являлось бы функцией относительной концентрации

этих изотопов $\frac{C_D}{C_H}$ в исследуемой пробе и не зависело от небольших колебаний в условиях опыта. Иначе говоря, с практической точки зрения условия стабильности требуют, чтобы изменения величины $\frac{I_D}{I_H}$, вызванные колебаниями давления, температуры разряда и т. д., были бы несравненно меньше изменений, обусловленных колебаниями величины $\frac{C_D}{C_H}$. В этой связи авторы, поставив перед собой задачу повышения точности и чувствительности метода, подробно исследовали влияние на отношение интенсивности $\frac{I_D}{I_H}$ давления, скорости пото-

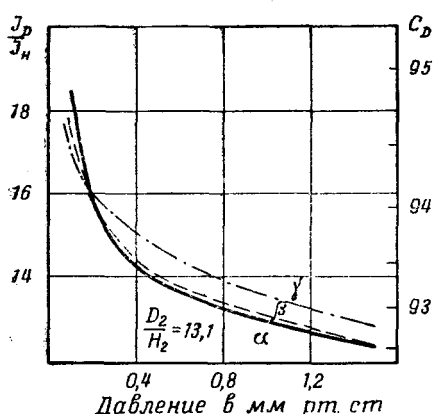


Рис. 14. Зависимость отношения интенсивностей линий от давления.

влений это уменьшение приблизительно пропорционально обратной величине давления, а для более высоких давлений оно носит линейный характер. При больших давлениях наименьшее значение $\frac{I_D}{I_H}$ даёт линия α , при низких давлениях — линия γ . Это зна-

чит, что какая-то доля эффекта обусловлена атомным возбуждением. На рис. 15 по тем же экспериментальным данным представлена интенсивность линий в зависимости от давления. Максимальная интенсивность каждой спектральной линии принята здесь за единицу, а интенсивности этих же линий при других давлениях взяты относительно соответствующего максимума (следует помнить, что на самом деле линия дейтерия в 13 раз ярче линии водорода). Легко видеть, что во всех трёх случаях линия дейтерия достигает максимума при более низком давлении, чем линия водорода. Кроме того, следует отметить, что линия γ достигает максимальной интен-

ка, интенсивности свечения в разрядной трубке, параметров генератора, размеров трубки и её расположения перед щелью монохроматора.

Экспериментальная зависимость отношения интенсивностей $\frac{I_D}{I_H}$ в случае пробы с концентрацией 93,0% D_2 дана на рис. 14 для трёх линий серии Бальмера (α , β и γ). Кривые показывают, что отношение $\frac{I_D}{I_H}$ умень-

шается с повышением давления, причём для низких да-

сивности при наиболее низком давлении, за ней идёт линия β , а затем уже линия α , которая даёт максимум при наиболее высоком давлении.

Пока ещё нет полного теоретического объяснения найденного явления зависимости отношения интенсивности линий D и H от давления. Однако с практической точки зрения исследование этого

эффекта имеет важное значение. Полученные данные говорят о том, что при проведении анализов нужно строго придерживаться определённого давления в разрядной трубке, надёжно контролируя его при помощи манометра.

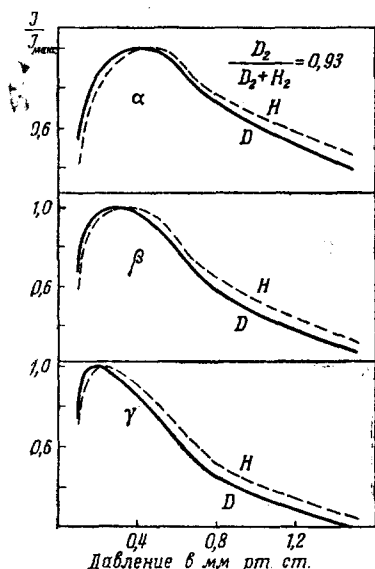


Рис. 15. Зависимость интенсивностей линий от давления.

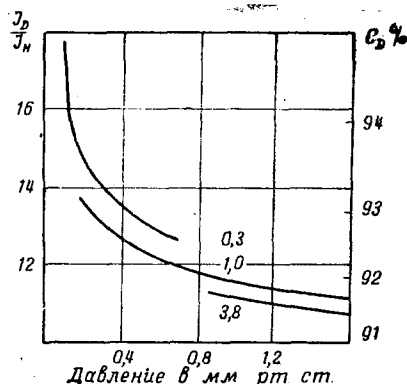


Рис. 16. Зависимость отношения интенсивностей от давления при различной скорости потока.

На рис. 16 дана экспериментально найденная зависимость отношения интенсивности $\frac{I_D}{I_H}$ от давления при различных скоростях потока в разрядной трубке (0,3; 1,0; 3,8 $\text{см}^3/\text{мин}$). График показывает, что увеличение скорости потока приводит к увеличению величины $\frac{I_D}{I_H}$. Отсюда видно, насколько важно сохранять во время работы скорость потока постоянной. В установке авторов перепад давления в манометре M_F (рис. 12) поддерживался в пределах 19,0—22,0 мм рт. ст., что соответствует предельным значениям потока 0,90—1,20 $\text{см}^3/\text{мин}$. Отношение $\frac{I_D}{I_H}$ в этих условиях практически оставалось постоянным.

Для того чтобы найти влияние изменения яркости свечения разряда на отношение $\frac{I_D}{I_H}$, постепенно увеличивалось расстояние между пластинками конденсатора (рис. 12), в результате чего понижалась интенсивность свечения. Эти опыты показали, что при средних давлениях (приблизительно 0,5—1,0 мм рт. ст.) отношение $\frac{I_D}{I_H}$ немного понижается, а при более низких и высоких давлениях повышается с понижением интенсивности линий Н и D. Отсюда вытекает необходимость поддерживать неизменными электрические условия разряда (настройку генератора, силу тока и т. д.).

Понижение интенсивности свечения происходит также и при отсутствии охлаждающей смеси в ловушках. Это объясняется тем, что часть энергии расходуется на возбуждение ртутных паров. Однако отношение $\frac{I_D}{I_H}$ при этом не меняется. Точно так же при переходе от водяного охлаждения разрядной трубки к воздушному интенсивность свечения понижается, но и в этом случае отношение $\frac{I_D}{I_H}$ изменяется очень незначительно.

Специально проведенные исследования, результаты которых представлены в таблице I, показывают, что интенсивность свечения

Таблица I

Диаметр трубки в мм	Давление в трубке в мм рт. ст.	I_D	I_H	$\frac{I_D}{I_D + I_H} \cdot 100$
2	0,520	268,8	29,36	90,14
4	0,550	83,8	6,69	92,60
8	0,510	22,92	1,686	93,13

разряда и отношение $\frac{I_D}{I_H}$ весьма заметным образом зависят от диаметра разрядной трубки. Если увеличение I_H с уменьшением диаметра трубки происходит в отношении 1:3,8:17, то соответствующее уменьшение поперечного сечения трубки выражается отношением 1:4:16. Это значит, что энергия поглощается газом независимо от диаметра трубки. Уменьшение величины $\frac{I_D}{I_D + I_H}$ с уменьшением диаметра трубки обусловлено, повидимому, увеличением самопоглощения более яркой линии D.

При данной концентрации пробы величина $\frac{I_D}{I_H}$ испытывает заметные изменения в зависимости от положения разрядной трубки относительно щели монохроматора. Так, например, при давлении в 0,09 мм рт. ст. отношение $\frac{I_D}{I_H}$ для линий α , β и γ примерно на 5% меньше, если перед щелью находится не середина трубки, а её край (имеется в виду поперечное положение трубки по отношению к оптической оси; ось трубки направлена вдоль щели). При продольном положении трубки (при наблюдении с торца, когда трубка направлена вдоль оптической оси) величина $\frac{I_D}{I_H}$ для линий β и γ остаётся такой же, как и при наблюдении середины трубки при поперечном её положении, однако для линии α эта величина на 30% меньше. При давлении 0,6 мм рт. ст. отношение $\frac{I_D}{I_H}$ для линии α при наблюдении с торца оказалось тоже значительно меньше. Очевидно, что найденное в случае линии α для обоих давлений понижение величины $\frac{I_D}{I_H}$ при наблюдении с торца обусловлено более заметным самопоглощением в толще разряда.

Приведённые данные показывают, насколько важен правильный выбор размеров разрядной трубки и её расположения относительно щели спектрального прибора. Необходимо строго придерживаться однажды выбранных размеров и расположения трубки в последующей работе.

Калибровка метода и точность. В связи с обнаруженной зависимостью отношения интенсивностей $\frac{I_D}{I_H}$ от ряда факторов возникла необходимость калибровки метода по эталонам. Задачей калибровки было подобрать такие рабочие условия, при которых измеряемое отношение интенсивностей давало бы непосредственно значение концентрации. Для изготовления эталонных проб были использованы электролитический водород и дейтерий, содержащий 0,3% H_2 . Давления отсчитывались по манометру M_A (рис. 12) с точностью до $\pm 0,2$ мм рт. ст. Если контролировать температуру в смесителе, то точность составления эталонных проб можно довести до $\pm 0,1\%$.

Достоверность любого метода анализа характеризуется точностью, воспроизводимостью и правильностью результатов. Точность определяется погрешностью или отклонением единичного измерения от среднего из данного ряда измерений, полученных при идентичных условиях. Воспроизводимость представляет собой погрешность, которая характеризует изменение результатов анализа при выполнении их

в продолжение значительного времени. Под правильностью понимается отклонение результатов анализа от истинной концентрации. Легко видеть, что воспроизводимость включает в себя и ошибку измерений, которая характеризует точность; правильность определяется точностью и воспроизводимостью измерений, а также ошибкой в исходных концентрациях эталонных проб. Обычно эти три понятия погрешности в результатах анализа характеризуются средней арифметической или средней квадратичной ошибкой, которая может относиться как к отдельным определениям, так и к среднему результату анализа.

В таблице II представлены результаты 10 определений одной и той же пробы, проведенных в течение 15 минут, которые характеризуют

Таблица II

I_D	I_H	$\frac{I_D}{I_H}$	C_D в %	ΔC_D
28,04	3,104	9,033	90,03	-0,04
28,16	3,104	9,072	90,07	-0,01
28,28	3,112	9,087	90,09	+0,09
28,20	3,108	9,073	90,07	0,00
28,24	3,116	9,062	90,06	-0,02
28,36	3,108	9,124	90,12	+0,04
28,24	3,112	9,074	90,07	0,00
28,28	3,116	9,075	90,07	0,00
28,24	3,108	9,086	90,08	+0,01
28,28	3,116	9,075	90,07	0,00
Среднее		9,076	90,075	$\pm 0,02$

точность метода при постоянном давлении (0,365 мм рт. ст.) и скорости потока. Из таблицы следует, что средняя абсолютная погрешность отдельного определения равна $\pm 0,02\%$. Опыты по оценке воспроизводимости дали среднюю погрешность в $\pm 0,07\%$. Проверка правильности анализов по одной эталонной пробе показала, что абсолютное расхождение между измеренным значением концентрации и истинной величиной (масс-спектрометрический анализ) достигает $\pm 0,35\%$ для концентрации в 90%. Это показывает, что авторы недостаточно хорошо откалибровали метод по эталонам.

Специально проведенные опыты по исследованию влияния воздуха на результаты анализа показали, что добавки воздуха к смеси

$D_2 + H_2$, достигающие даже 50%, не вносят никаких изменений в соотношение интенсивностей $\frac{I_D}{I_H}$.

Выводы. В результате проведенных исследований разработан метод изотопного анализа газообразных смесей $D_2 + H_2$ в интервале концентраций 85—99% дейтерия. Метод может быть применен и для более низких концентраций. Средняя абсолютная погрешность для 90% пробы равна $\pm 0,35\%$, относительная погрешность $\pm 0,4\%$. При помощи более обстоятельной калибровки точность анализов может быть значительно улучшена. В случае другой компоненты смеси (H_2) относительная погрешность спектрального метода будет равна для 10%-ной концентрации примерно $\pm 1-2\%$.

Исходя из литературных данных, средняя относительная погрешность масс-спектрометрического метода изотопного анализа водорода и дейтерия равна примерно $\pm 2-3\%$ ³⁰. Это означает, что оптический спектральный метод не уступает по точности масс-спектрометрическому. Что касается независимости результатов от посторонних примесей в исследуемой пробе, быстроты анализов и дешевизны их, то все преимущества безусловно на стороне спектрального метода.

7. ИЗОТОПНЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ТЯЖЕЛОЙ ВОДЫ

В известной монографии Киршбаумана³⁰ спектральному методу анализа изотопного состава тяжелой воды отведено скромное место. Автор указывает, что спектроскопический метод не очень точен и может применяться только при наличии спектрографа высокой разрешающей силы. Никаких экспериментальных результатов, характеризующих точность и воспроизводимость спектрального метода, в монографии не проведено. Поэтому весьма уместно остановиться на недавно опубликованной работе Бройда, Моровитца и Сельгиной³¹, которые провели подробные исследования по спектрометрическому определению изотопов водорода в обогащенной воде. В результате ими был разработан фотоэлектрический метод спектрального количественного анализа изотопного состава воды в интервале концентраций от 0,015 до 99% D_2O в H_2O .

Спектральная установка, источник возбуждения и вакуумная система. Спектральная установка и источник возбуждения, использованные авторами упомянутой работы, описаны в предыдущем разделе. Разрядная трубка, охлаждаемая водой, присоединялась к вакуумной системе, при помощи которой создавался поток паров воды. Схема вакуумной установки представлена на рис. 17. Она состоит из двух независимых ветвей. Левая ветвь предназначена для прокачки паров воды при помощи диффузионного (масляного) и форвакуумного насосов через разрядную трубку. Правая

ветвь служит для откачки одним форвакуумным насосом пространства над исследуемой пробой перед впуском паров в левую часть системы. Сосуды для проб снабжены стандартными конусообразными стеклянными шлифами, что обеспечивает быструю замену проб. Впуск паров в левую часть вакуумной системы осуществляется при помощи кранов, расположенных над сосудами. Для регулирования давления

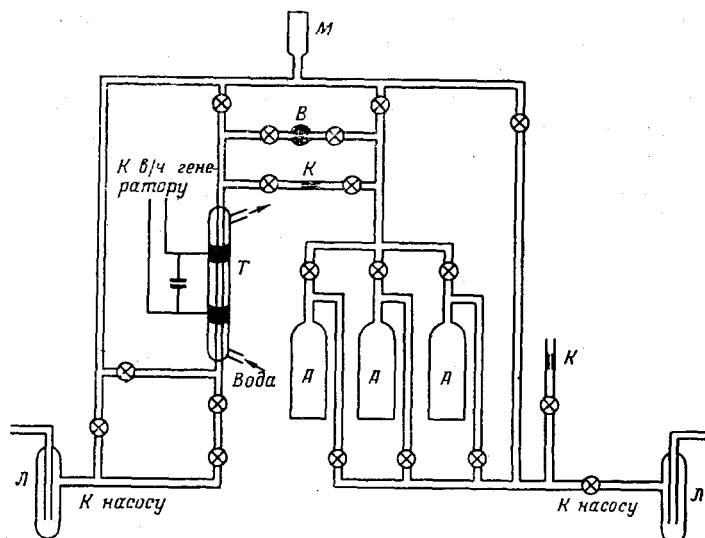


Рис. 17. Схема вакуумной установки для анализа тяжелой воды: А — сосуды для проб, К — капилляр, В — вентиль, Т — разрядная трубка, М — ионизационный манометр, Л — ловушка, ⊕ — двухходовой кран.

в разрядной трубке использованы параллельно расположенные капилляры и металлический, медленно открывающийся вентиль. Давление в обеих ветвях системы измеряется поочередно при помощи ионизационного манометра, рассчитанного на область давления от 10^{-4} до 10 мм рт. ст. Высокочастотный разряд возбуждался при помощи генератора мощностью в 150 вт с частотой 150 Мгц.

Выбор спектральных линий. Для проведения анализов были использованы линии H_3 (4861,3 Å) и D_3 (4860,0 Å), которые давали при фотоэлектрической записи большие пики, что объясняется максимальной чувствительностью фотоумножителя в этой области спектра. На рис. 18 представлена картина расположения пиков линий H_3 , D_3 и «духа» G_H , полученная при регистрации спектра пробы с концентрацией D_2O около 1%. В интервале концентраций 1—99% D_2O в H_2O для проведения анализов измерялись интенсивности линий D_3 и H_3 , в то время как для интервала концентраций 0,015—1% D_2O удобнее было сравнивать интенсивности D_3 и G_H . Возможность такого сравне-

ния не вызывает возражений, поскольку отношение интенсивности «духа» к интенсивности самой линии остаётся для данной оптической системы постоянным. Для того чтобы исключить какой-либо произвол, линия основы (или «духа») и фон фотометрировались на определённых расстояниях от пика дейтерия. Это не вносит ошибок в окончательные результаты, так как спектры эталонов при установлении градуировочных графиков фотометрируются таким же способом.

Выбор оптимальных рабочих условий. Оказалось, что загрязнения от предыдущих проб больше всего проявляются при использовании для напуска паров воды в систему с разрядной трубкой металлического вентиля, хотя последний и незаменим для тонкой регулировки давления. Поэтому в случае серийных анализов для на-

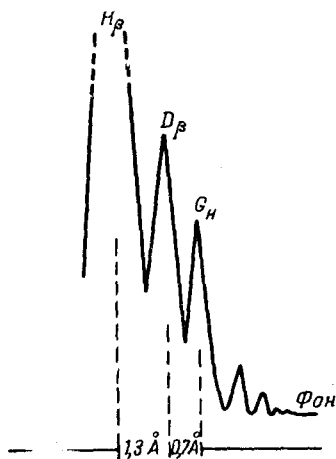


Рис. 18. Фотоэлектрическая кривая спектра смеси $H_2O + D_2O$.

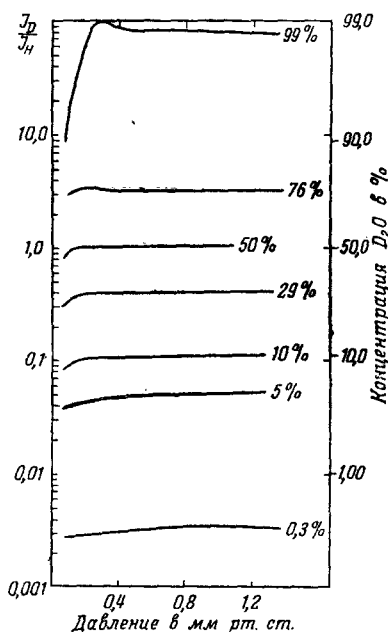


Рис. 19. Влияние давления на отношение интенсивностей.

пуска рекомендуется пользоваться стеклянным запорным краном и капилляром (рис. 17), которые даже при большой разнице в концентрациях вводимых паров обеспечивают очистку вакуумной системы в пределах 1 % в течение трёх минут и полную очистку в течение одного часа. Ионизационный манометр, имеющий много металлических деталей, замедляет удаление следов от предыдущих проб. Поэтому в процессе измерений рекомендуется выключать манометр и контролировать давление по изменению протяжённости разряда в трубке.

Экспериментальный материал о влиянии давления в трубке на отношение интенсивностей линий D_β и H_β представлен на рис. 19. Здесь

дана зависимость отношения интенсивностей $\frac{I_D}{I_H}$ от изменения давления для семи проб различных концентраций D_2O в H_2O (0, 3, 5, 10, 29, 50, 76 и 99%). Полученные данные показывают, что при давлении 0,4 мм рт. ст. отношение $\frac{I_D}{I_H}$ изменяется не больше, чем на 0,2% при изменении давления на 0,01 мм рт. ст. Это значит, что если давление в разрядной трубке поддерживается с точностью до 0,01 мм рт. ст., то относительная ошибка, зависящая от давления, не превышает 0,2%. Зависимость суммарной интенсивности $I_H + I_D$ от давления представлена на рис. 20. Эта зависимость оказалась одинаковой для различных концентраций D_2O . Кривая достигает максимума при 0,4 мм рт. ст. Это давление

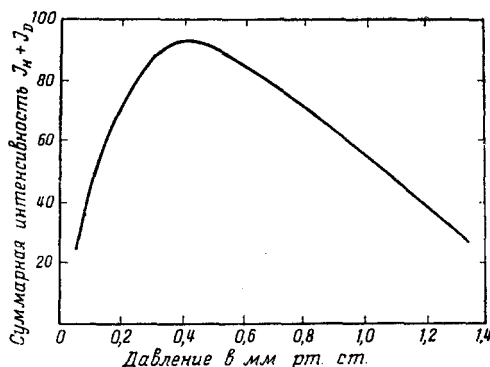


Рис. 20. Зависимость суммарной интенсивности $I_H + I_D$ от давления.

и было принято для анализов, так как в этом случае удаётся работать при наибольшей интенсивности на плоском участке кривой.

Следует отметить, что при изменении давления в разрядной трубке меняется и скорость потока, поэтому упомянутые выше экспериментальные данные (рис. 19 и 20) характеризуют суммарный эффект. Скорость потока является функцией давления в трубке, геометрии вакуумной системы, а также зависит от мощности насосов. Для концентраций, меньших 50% D_2O авторы установили, что при постоянном давлении отношение $\frac{I_D}{I_H}$ увеличивается с увеличением скорости потока (скорость потока определяется взвешиванием пробы до и после опыта). Для анализов скорость потока подбирается в зависимости от размеров пробы и скорости измерений.

Вследствие значительной разницы в упругости насыщенных паров H_2O и D_2O при комнатной температуре испаряющаяся проба воды $\text{H}_2\text{O} + \text{D}_2\text{O}$ будет обогащаться D_2O . Для того чтобы выявить ошибку, связанную с этим эффектом, проба 0,5 мл была введена в установку, а затем целиком испарена, причём в процессе испарения были сделаны измерения отношения $\frac{I_D}{I_H}$. Полученные результаты представлены на рис. 21. Исходя из этой кривой, можно найти размер

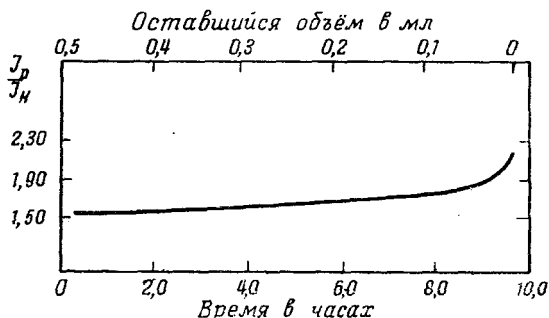


Рис. 21. Влияние фракционного испарения.

минимальной пробы, а также оценить величину погрешности, связанной с фракционным испарением. Относительное давление паров H_2O , D_2O и DHO изменяется с температурой пробы. Опытные данные показывают, что отношение $\frac{I_D}{I_H}$ изменяется на 0,15% при изменении температуры на один градус. Для анализов брались пробы объемом до 1 мл при комнатной температуре.

Характер разряда может изменяться с изменением силы тока, настройки подводящего контура с ёмкостью, расположения электродов по отношению к разрядной трубке и температуры воды в рубашке. Опыт показывает, что изменение некоторых из этих параметров оказывает существенное влияние на величину $\frac{I_D}{I_H}$. Поэтому, для того чтобы избежать дополнительных ошибок в анализах, нужно поддерживать силу тока и температуру воды постоянными и не менять настройку контура и расположение электродов. Анализы выполнялись при силе тока в 175 ма. Настройка генератора соответствовала максимально протяжённому разряду в трубке. Температура воды, при помощи которой охлаждалась трубка, была комнатная.

Градуировочные графики и точность. Для построения градуировочных кривых были приготовлены эталонные пробы в виде смесей дистиллированной и тяжёлой воды 99,8% обогащения,

которые взвешивались с точностью до 0,1 мг. На рис. 22 и 23 даны градуировочные графики для двух интервалов концентраций

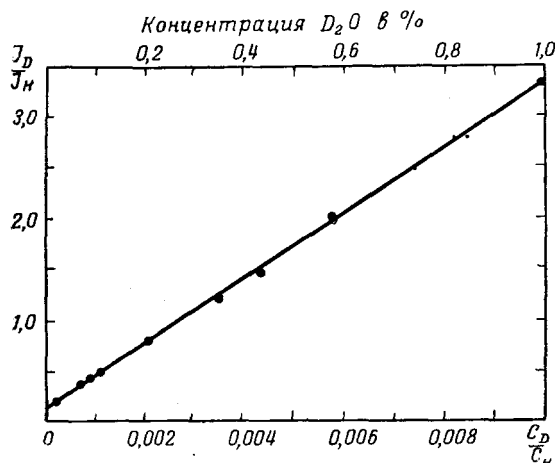


Рис. 22. Градуировочная кривая для интервала концентраций 0—1% D_2O .

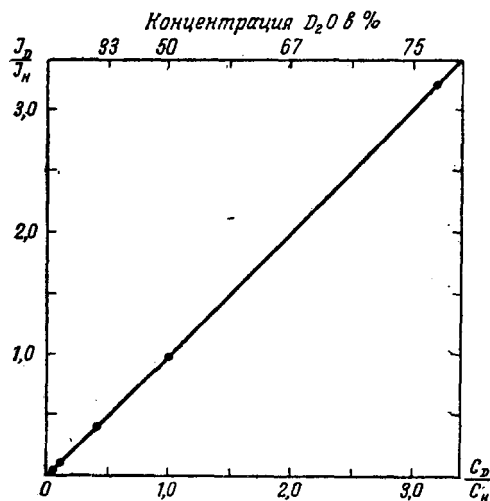


Рис. 23. Градуировочная кривая для интервала концентраций 1—80% D_2O .

тяжёлой воды в H_2O . Проведённые анализы показали, что спектральный метод обладает высокой точностью и хорошей воспроизводи-

мостью. В таблице III даны абсолютная и относительная средняя квадратичная ошибка анализа для интервала концентраций 0,01—99,8% D_2O при оптимальных условиях.

Таблица III

Концентрация D_2O в %	Средняя квадратичная погрешность в %	
	абсолютная	относительная
99,8	0,002	0,002
99,0	0,001	0,001
90,9	0,01	0,01
50,0	0,25	0,05
9,09	0,01	0,01
0,99	0,001	0,1
0,10	0,0007	0,7
0,01	0,0002	2,0

На рис. 24 показана воспроизводимость при определении изотопного состава пробы с концентрацией 21% D_2O . Здесь даны резуль-

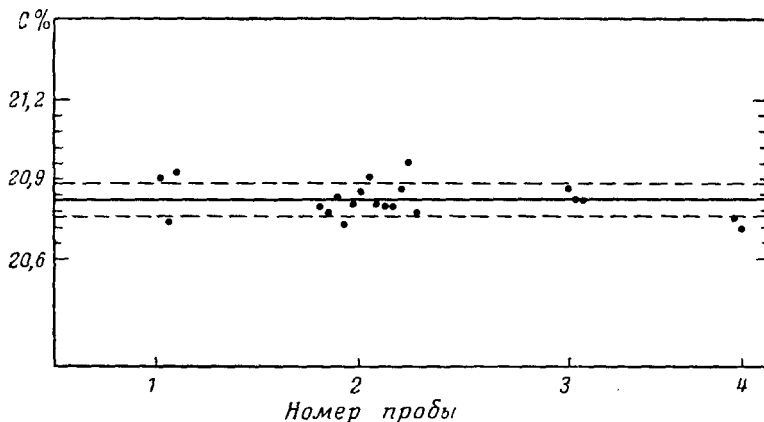


Рис. 24. Результаты анализов четырёх одинаковых проб.

таты анализов, полученные в разное время. Каждая точка представляет среднее из 10 определений с пределами средней квадратичной

ошибки. Среднее из всех отсчётов представлено сплошной горизонтальной линией. Две штриховые линии дают пределы средней квадратичной погрешности из всей серии определений. Эти данные подтверждают очень высокую точность спектрального метода. Опыт показывает, что продолжительность одного анализа не превышает 1 часа.

В ы в о д ы. Точность масс-спектрометрического метода, обычно применяемого для анализа изотопного состава воды, оценивается, как известно³⁰, в $\pm 2 - 5\%$. Мы видим, таким образом, что метод оптической спектроскопии не уступает по точности масс-спектрометрическому методу, обладая по сравнению с последним рядом несомненных преимуществ. Действительно, в случае оптического спектрального анализа пары воды анализируются непосредственно в отличие от масс-спектрометрического метода. Здесь не требуется разлагать воду и переводить её в газообразное состояние. Важным преимуществом является также то, что на результаты спектрального анализа не влияют посторонние загрязнения в пробе, поэтому не требуется никакой предварительной очистки. Отсюда следует, что метод спектрального анализа изотопного состава воды является более быстрым и дешёвым по сравнению со многими другими методами.

Помимо анализа воды, спектроскопический метод уже сейчас применяется для исследования водных гидратных соединений и водных кристаллов, для определения неустойчивого водорода, который входит в состав молекул³¹. Этот метод с успехом используется также в медицине и биологии для определения содержания D_2O в крови, для исследования водного обмена в артериях, капиллярах, конечностях и т. д.³²

8. ИЗОТОПНЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЛИТИЯ

Исчерпывающие данные о структуре спектральных линий лития впервые были получены Шюлером и его сотрудниками³³, которые надёжно разрешили две наиболее яркие линии LiI 6707,8 Å и $LiII$ 5484,7 Å. Оказалось, что искровая линия 5484,7 Å состоит из 13 компонент, возникающих в результате мультиплетного и сверхтонкого расщепления, а также изотопического смещения термов.

В структуре дуговой линии 6707,8 Å было найдено три компонента, являющиеся результатом мультиплетного расщепления и изотопического смещения. Обстоятельные данные по изотопическому смещению резонансной линии LiI 6707,8 Å были получены Хьюзом³⁴. В 1934 г. эта линия была использована Орнштейном и его сотрудниками³⁵ для определения относительной распространённости изотопов в естественном литии. Было установлено, что отношение $\frac{Li^{17}}{Li^{16}}$

равно 8,1. Эта величина довольно сильно отличается от принятого в настоящее время значения 12,7, найденного масс-спектрометрическим методом¹⁷. Однако более поздние, тщательно проведённые определения³⁸, выполненные фотоэлектрическим методом с учётом инструментальных ошибок и самопоглощения линии $\text{LiI } 6707,8 \text{ \AA}$, дали более близкую величину 13,5.

Большое внимание было обращено в последние годы на разработку метода изотопного спектрального анализа обогащённого лития. В 1952 г. была опубликована работа Стакенброекера, Смита, Вернера и Мак-Нелли³⁶, которые применили для этих целей фотографический метод. Позже эти же авторы опубликовали работу³⁷, в которой был описан разработанный ими в поисках лучшего решения фотоэлектрический метод. Подробные исследования, посвящённые разработке фотоэлектрического метода анализа изотопного состава лития, были проведены в это же время Броди, Фредом и Томкинсом³⁸. Ниже на основе двух вышеупомянутых работ^{37,38} будет дано краткое описание и рассмотрена точность фотографического и фотоэлектрического методов. После этого будут кратко изложены наиболее интересные данные из третьей работы³⁸.

А. Фотографический метод

Экспериментальная установка. Если иметь в виду линию $\text{LiI } 6707,8 \text{ \AA}$, то, исходя из критерия Релея, для разрешения двух одинаковых по интенсивности изотопических линий Li^6 и Li^7 , расположенных друг от друга на расстоянии $0,16 \text{ \AA}$, необходима разрешающая сила порядка 40 000. Для разделения же сильно различающихся по интенсивности линий требуется значительно бóльшая разрешающая сила. В соответствии с этим для изотопного анализа лития была использована шестидюймовая дифракционная решётка с радиусом кривизны $6,4 \text{ м}$ и с 12 000 штрихами на сантиметр, смонтированная по схеме Пашена — Рунге. Эта спектральная установка обеспечивала в первом порядке дисперсию в $1,2 \text{ \AA/мм}$ и разрешающую силу в 75 000.

При изотопном анализе лития необходим источник низкой температуры для уменьшения доплеровского уширения с одновременно низкой плотностью паров, чтобы уменьшить самопоглощение. В качестве такого источника была использована разрядная трубка с полым катодом, позволяющая быстро заменять пробу. Улучшенная конструкция такой трубки, рекомендованная авторами в другой работе³⁷, показана на рис. 27 (см. ниже описание фотоэлектрического метода). В процессе разряда катод охлаждался (при помощи специальной рубашки) проточной водой. Разрядный ток был порядка 35 ма . В качестве рабочего газа применялся гелий, который во время разряда циркулировал через трубку и угольную ловушку. Схема циркуляционной вакуумной

системы показана на рис. 25. В процессе разряда давление в трубке поддерживалось равным 2 мм рт. ст., причём контроль его осуществлялся при помощи ионизационного вакуумметра с точностью до 2%.

Анализируемые пробы брались в виде соединения Li_2SO_4 весом в 4 мг и закладывались непосредственно в углубления катода. После этого туда наливалась дистиллированная вода, ко-

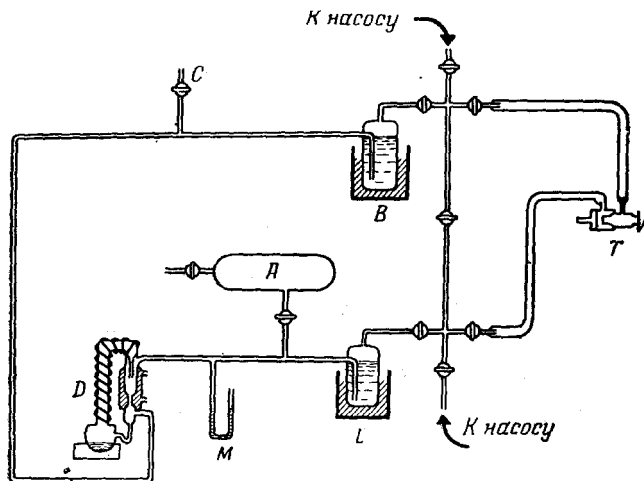


Рис. 25. Циркуляционная вакуумная система: T — трубка, L — ловушка, охлаждаемая жидким азотом, M — манометр, A — баллон с гелием, D — диффузионный насос, B — угольная ловушка, охлаждаемая жидким азотом, C — ионизационный манометр.

торая затем выпаривалась в печке. В результате на стенках катодной полости осаждался сернокислый литий в виде равномерно-го слоя.

Для того чтобы можно было работать с сильно различающимися по интенсивности линиями, перед щелью спектрографа устанавливался вращающийся сектор, ослаблявший в 10 раз верхнюю половину спектра. С каждой пробы фотографировалось шесть спектров с экспозицией в 60 сек. Измерения производились при помощи денситометра. Отношение интенсивностей воспроизводилось на данной фотопластинке с точностью до 1%. Для контроля экспозиций был использован фотоумножитель, который устанавливался на линию $\text{Li } 4602,9 \text{ \AA}$ и был соединён с электрометром.

Выбор спектральных линий. Наиболее подходящей спектральной линией для проведения анализов оказалась линия

Li I 6707,8 Å. Она является наиболее интенсивной линией в спектре лития, испытывающей по сравнению с другими линиями наибольшее изотопическое смещение. Линия Li II 5484,7 Å хотя и обладает в два раза бóльшим изотопическим смещением, но её труднее возбудить и её структура гораздо сложнее, чем у линии Li 6707,8 Å.

На рис. 26 внизу схематически представлена структура резонансной линии 6707,8 Å, а сверху дана схема переходов, объясняющая эту структуру. Исходя из рисунка, видно, что, помимо изотопического смещения, каждая из спектральных линий изотопов Li^6 и Li^7 расщепляется в результате мультиплетного расщепления верхнего терма на две компоненты (*a* и *b*, *c* и *d*). Однако вследствие равенства величин изотопического смещения и ширины расщепления коротковолновая компонента изотопа Li^6 совпадает с длинноволновой компонентой изотопа Li^7 . Поэтому в структуре линии 6707,8 Å наблюдаются вместо четырёх компонент три, из которых две крайние *a* и *d* принадлежат изотопам Li^6 и Li^7 соответственно, а средняя является суммарной компонентой *b* + *c* тех же изотопов. Поскольку теоретическое отношение интенсивностей дублетов $I_a:I_b$ и $I_c:I_d$ равно 1:2, то при отсутствии самопоглощения соотношение интенсивностей трёх наблюдаемых компонент в естественном литии выражается следующим образом:

$$I_a:I_{b+c}:I_d = 2,4:35,5:62,1.$$

При использовании для спектрального анализа линии 6707,8 Å измеряются интенсивности крайних компонент. Если учесть теоретическое отношение интенсивностей линий дублета, то отношение изотопических линий, по которым определяется концентрация изотопа в пробе, будет выражаться так:

$$\frac{I_6}{I_7} = 2 \frac{I'_6}{I'_7},$$

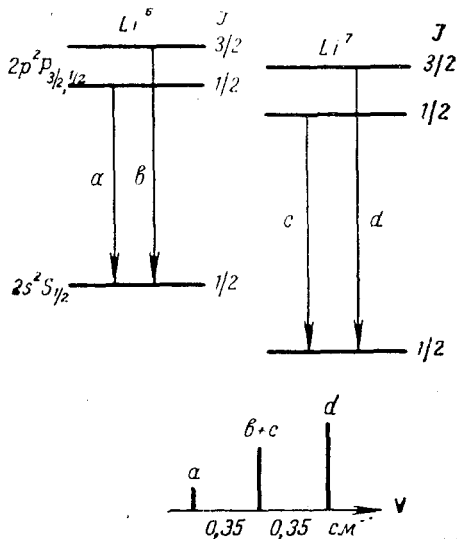


Рис. 26. Структура линии Li I 6707,8 Å.

где I_6' — интенсивность слабой компоненты линии Li^6 , I_7'' — интенсивность сильной компоненты линии Li^7 .

Выбор оптимальных рабочих условий. Для выбора экспериментальных условий, обеспечивающих наилучшую воспроизводимость отношения интенсивностей $\frac{I_6}{I_7}$, были исследованы геометрия разрядной трубки, влияние давления в трубке, влияние величины пробы, силы тока, промежутка между анодом и катодом.

Исходя из этих исследований, было найдено, что интенсивности линий и их отношение $\frac{I_6}{I_7}$ меняются с изменением давления гелия в трубке, достигая максимума примерно при 2 мм рт. ст. Это давление было принято в качестве рабочего давления. Предельной оказалась проба в 10 мг; большие по весу пробы приводят к большому самопоглощению. Для выполнения анализов использовались пробы весом в 2 мг. При непрерывном горении разряда в течение 10 часов отношение интенсивностей $\frac{I_6}{I_7}$ уменьшалось примерно на 3%, в то время как продолжительность фотографирования спектров не превышала 20 минут.

Экспериментально найденная зависимость между отношением $\frac{I_6}{I_7}$ и силой тока показывает, что величина $\frac{I_6}{I_7}$ возрастает с увеличением силы тока. Это объясняется большим самопоглощением линии изотопа Li^7 , присутствующего в пробах в более высоких концентрациях, чем изотоп Li^6 . Рекомендуется поэтому работать при минимально низкой силе тока — 35 ма.

Градуировочные графики и точность. Для выполнения анализов был построен градуировочный график в интервале концентраций от 2,5 до 10% Li^6 в Li^7 . Эталоны были проанализированы масс-спектрометрическим методом. Угол наклона графика оказался равным примерно 40° . Абсолютная средняя квадратичная погрешность при анализе естественного лития оценивается авторами в $\pm 0,23\%$ Li^6 . Отсюда относительная погрешность составляет примерно $\pm 3\%$ от содержания этого изотопа.

Б. Фотоэлектрический метод

Спектральная установка. В качестве спектрального прибора был использован такой же дифракционный спектрограф, как и в случае фотографического метода. Для того чтобы переоборудовать этот спектрограф в двухканальный фотоэлектрический монохроматор, необходимо было разделить спектральные линии Li^6

и Li^7 , расположенные друг от друга на расстоянии 0,1 мм, для раздельного их фотометрирования. С этой целью специально были изготовлены и пристроены к прибору: 1) устройство для смещения щели, 2) цилиндрическое зеркало для увеличения спектра, 3) устройство для разделения пучка, 4) две выходные щели и 5) комплект линз для фокусировки линий на фотоумножители.

Устройство для смещения щели представляет собой стеклянную пластинку толщиной 8 мм, которая помещается на пути лучей между щелью и решёткой. Пластинка может вращаться вокруг вертикальной оси при помощи рычага, связанного с микрометрическим винтом. Перемещение микрометра на 0,13 мм (это соответствует повороту стеклянной пластинки на 1,5 минуты) сдвигает изображение спектра приблизительно на 0,002 Å. Цилиндрическое зеркало ($F = 152$ мм) служит для того, чтобы отклонить в сторону от оптической оси решётки и вновь сфокусировать несколько ниже дублетную линию Li 6707,8 Å. Увеличение зеркала равно приблизительно 10, это значит — дисперсия в окончательном изображении спектра будет 0,1 Å/мм. Отсюда расстояние между крайними компонентами изотопов Li^6 и Li^7 будет достигать 3,2 мм. Устройство для раздельного измерения линий состоит из двух зеркал, при помощи которых каждая линия изображается на выходной щели, расположенной перед фотоумножителем. Ширина входной щели равна 0,1 мм (в длинах волн 0,125 Å), ширина выходной щели составляет приблизительно 0,4 мм (0,04 Å). Авторы установили, что ошибка в установке микрометра достигает 0,13 мм. Это даёт погрешность в результатах измерений отношения интенсивностей 0,3%.

Для фотоэлектрических измерений были использованы два фотоумножителя, каждый из которых воспринимал одну линию. Фотоумножители соединялись с двумя конденсаторами ёмкостью 0,1 и 0,5 мкф, которые могли заряжаться до 5 в в течение 20 сек. Интенсивности линий измерялись путём сравнения напряжения конденсаторов с эталонным напряжением в 1 в. Фотоумножители мало чувствительны к линии 6707,8 Å, поэтому оказалось необходимым возможно точнее компенсировать темновой ток. Это осуществляется при помощи особого прибора, который позволяет автоматически вносить необходимые поправки в измерения. В течение первой секунды конденсаторы заряжаются суммарным током (включая темновой ток), в течение второй секунды щель спектрографа закрывается и одновременно меняется направление тока, в результате чего конденсаторы разряжаются темновым током. Таким образом, при отсчёте полной экспозиции конденсаторы в течение 10 сек. заряжаются под действием света, а в течение других 10 сек. происходит компенсация темнового тока.

Разрядная трубка. Для возбуждения спектра применялась разрядная трубка с полым катодом, устройство которой в собранном

и разобранном виде представлено на рис. 27. Эта трубка даёт возможность так же быстро менять пробу, как и в случае обычной дуги. Алюминиевый катод представляет собой стаканчик, внешние размеры которого равны: длина — 30 мм, диаметр — 12 мм. Углубление катода диаметром 6 мм достигает в длину 25 мм. Медный анод с двумя трубками для впуска и выпуска гелия может надёжно закрепляться на оптической оси спектрографа, обеспечивая тем самым воспроизводимую установку трубки для серии анализов. Медный вкладыш придаёт определённое направление потоку газа. Анод и вкладыш могут применяться без замены для ряда анали-

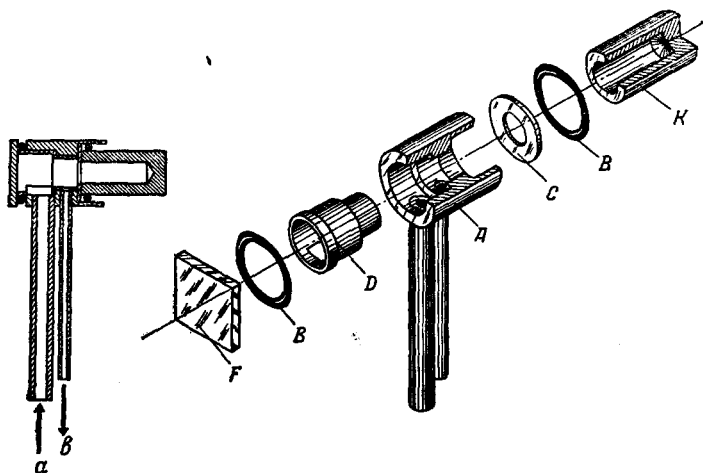


Рис. 27. Разрядная трубка с полым катодом: *K* — алюминиевый катод, *B* — прокладка, *C* — промежуточное стекло, *A* — медный анод, *D* — медный вкладыш, *F* — окошко, *a* и *b* — отверстия для входа и выхода газа.

зов. Для окошка рекомендуются обычные предметные стёкла от микроскопов, которые периодически должны заменяться. Кольцеобразные прокладки для уплотнения легко очищаются и могут долго применяться без замены. Промежуточное стекло для изоляции (толщиной в 1 мм) может служить для выполнения сотни анализов.

Охлаждение катода проточной водой осуществлялось при помощи специального зажима из двух половин, соединённых между собой толстостенной резиновой трубкой (рис. 28). Этот зажим перед началом анализа надевается на катод, при закладке новой пробы он быстро и легко снимается. Исследуемые пробы лития весом в 0,4 мг использовались в виде сульфата. В качестве рабочего

газа применялся гелий. Вместо циркуляционной системы к трубке присоединялись вакуумный насос, баллон с чистым гелием, вентиль для напуска газа и манометр для измерения давления. Анализы проводились в потоке гелия при давлении 4 мм рт. ст. Полосатый спектр, обусловленный посторонними газообразными примесями, даже при наличии небольшой течи был очень слабым и не вносил заметных помех.

Для питания разрядной трубки применялся специально изготовленный генератор, который обеспечивал достаточное постоянство условий возбуждения. Максимальное напряжение генератора равно 760 в,

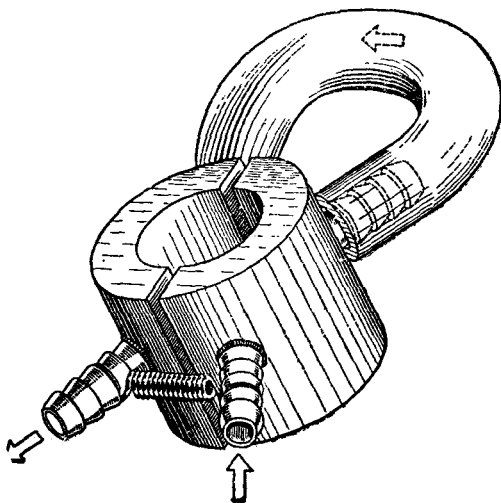


Рис. 28. Зажим для охлаждения катода.

сила тока могла изменяться в пределах от 10 до 140 ма. Сила тока во время разряда устанавливалась примерно в 100 ма и поддерживалась постоянной с точностью до $\pm 0,5$ ма.

Результаты и точность. Градуировочные графики были построены по эталонам, проанализированным масс-спектрометрическим методом. Исследования показали, что в результате изменения настройки спектрографа во времени в данные анализов вносится дополнительная погрешность. При необходимости эту погрешность можно исключить, сравнивая друг за другом анализируемую и эталонную пробы. В таблице IV даны результаты спектрального анализа 12 проб с 30%-ным содержанием Li^6 , которые были откорректированы в процессе измерений при помощи эталонов. Исходя из этих данных, видно, что средняя относительная погрешность для 30%-ной пробы равна $\pm 0,5\%$ от концентрации. Отсюда следует, что фотоэлектри-

ческий метод превосходит по точности и по скорости анализов фотографический метод.

Таблица IV

№ пробы	Концентрация в %	Отклонение от среднего	Относительная погрешность в %
1	30,3	+0,1	+0,3
2	30,2	0,0	0,0
3	30,0	-0,2	-0,7
4	30,1	-0,1	-0,3
5	30,3	+0,1	+0,3
6	30,3	+0,1	+0,3
7	30,6	+0,4	+1,3
8	30,3	+0,1	+0,3
9	30,0	-0,2	-0,7
10	30,1	-0,1	-0,3
11	30,1	-0,1	-0,3
12	30,0	-0,2	-0,7
Среднее	30,2	+0,14	+0,46

Определение относительной распространённости. Фотоэлектрический метод был использован для определения относительной распространённости изотопов в естественном литии³⁸. В этой работе применялась обычная разрядная трубка с полым катодом Шюлера—Гальноу, связанная с циркуляционной системой для очистки рабочего газа. Интересно отметить, что для уменьшения самопоглощения авторы разработали источник с низкой интенсивностью свечения. Для этого в полость катода был вставлен графитовый электрод в виде небольшого стаканчика и к пробе лития добавлен в качестве «носителя» калий. В этих условиях оказалось возможным уменьшить пробу лития до 2 мкг. Графитовый стаканчик пропитывался апиэзоном N, растворённым в петролейном эфире. Техника внесения пробы была такова. Сначала в стаканчик наливалось 10 мл водного раствора, содержащего 1 мг калия в виде хлорида. После выпаривания в стаканчик вводился сульфат лития (2 мкг) в виде водного раствора. Для равномерного осаждения объём этого раствора доводился до 50 мл. После испарения на стенках стаканчика получался равномерный слой. Рабочим газом служила смесь гелия и аргона, составленная в отношении 1:1. Во время раз-

ряда поддерживалось давление в 1,5 мм рт. ст. Катод охлаждался жидким воздухом. Для того чтобы обезгазить графитовый электрод, трубка работала сначала при силе тока в 10—40 ма. Затем вся вакуумная система откачивалась, в трубку вводилась новая порция газа и сила тока увеличивалась до 70 ма. В этих условиях нормальная интенсивность свечения сохранялась примерно в течение двух часов.

Структура линии $\text{LiI } 6707,8 \text{ \AA}$ разрешалась при помощи большого дифракционного спектрографа с 9-метровой решёткой, установленной по схеме Пашена—Рунге. Работа велась в четвёртом

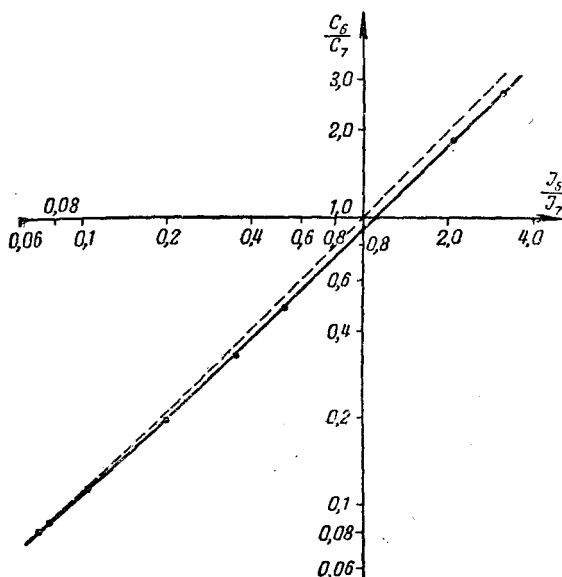


Рис. 29. Градуировочный график для лития.

порядке, где дисперсия достигала $0,35 \text{ \AA/мм}$. В качестве внутреннего стандарта при фотоспектральной регистрации спектра использовалась та же линия лития в первом порядке. Эта линия воспринималась вторым фотоумножителем. Сигналы от фотоумножителей усиливались, а затем записывались самописцем. Измеряя отношения интенсивностей аналитической линии и внутреннего стандарта, можно автоматически учитывать колебания интенсивности источника.

Для того чтобы установить, имеется ли соответствие между отношениями $\frac{I_6}{I_7}$ и $\frac{C_6}{C_7}$, были приготовлены эталонные пробы $\text{Li}^6 + \text{Li}^7$ с точностью до 5%. При определении отношения интенсивностей был учтён фон и сделаны соответствующие поправки. Полученные авторами результаты в интервале концентраций от 7 до 70% представлены на рис. 29 в виде обычного градуировочного графика

в логарифмических координатах. Поскольку наклон градуировочной прямой не меняется, самопоглощение в источнике света практически отсутствует. Наряду с этим важно отметить, что угол наклона меньше 45° и прямая сдвинута относительно точки $\frac{C_6}{C_7} = 1$ вправо по оси интенсивностей. Отсюда следует, что простое равенство между величинами $\frac{I_6}{I_7}$ и $\frac{C_6}{C_7}$ отсутствует. Это обстоятельство, повидимому, объясняется недостаточно правильным учётом фона, а также различной скоростью диффузии атомов Li^6 и Li^7 в разрядной трубке, а может быть, и другими эффектами, что обсуждалось нами при рассмотрении хода градуировочных графиков для изотопного анализа лёгких элементов. Из обнаруженного сдвига градуировочного графика видно, что величина относительной распространённости $\frac{C_7}{C_6} = 13,5$, найденная авторами³⁸ для естественного лития, завышена. Последнее подтверждается отклонением этой величины от общепринятого в настоящее время значения (12,7), найденного масс-спектрометрическим методом¹⁷.

9. ИЗОТОПНЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ УРАНА

В 1949 г. Бекхартом, Стакенброкером и Адамсом³⁹ было обнаружено большое изотопическое смещение ряда линий в спектре урана. Одновременно ими было указано на возможность спектрального анализа изотопного состава урана. В 1952 г. Броди⁴⁰ использовал фотоэлектрический метод для изотопного спектрального анализа обогащённого урана. Ниже описана установка и изложены полученные им результаты по изотопному анализу урана.

Спектральная установка. Для получения спектра применялся трёхметровый дифракционный спектрограф Берда, разрешающая сила которого в первом порядке равна 60 000, а линейная дисперсия 5,6 Å/мм. Перед прорезью камеры на место кассеты устанавливалось особое фотоэлектрическое устройство для регистрации спектра. Главными элементами этого устройства являлись два фотумножителя, которые располагались против фотометрируемых линий в специальных держателях. При регистрации эти держатели с фотумножителями перемещались поперёк линий при помощи микрометрического винта, приводимого в движение сельсинным моторчиком. Особые переключатели меняли направление хода, как только фотумножители достигали предельного положения. Скорость записи могла меняться в пределах от 0,2 до 16 мм в минуту. Для получения правильных пиков ширина входной щели была взята в 0,03 мм, ширина выходной щели — 0,01 мм и скорость записи — 0,2 мм в минуту.

Свет от источника во время записи перерывался 60 раз в секунду при помощи вращающегося сектора. В результате в фотумножите-

лях генерировался пульсирующий ток. Этот ток затем усиливался усилителем переменного тока с частотой в 60 периодов, причём при этом исключался темновой ток. Усиленный сигнал переменного тока выпрямлялся вибратором и после этого направлялся в самописец, позволяющий непосредственно регистрировать отношения сигналов от двух фотометрируемых линий. При желании самописец может применяться в качестве микроамперметра, в этом случае сигнал от фотоумножителя сопоставляется с известной силой тока от батареи.

Поскольку сила тока фотоумножителя пропорциональна интенсивности света, падающего на фотокатод, и так как интенсивность спектральной линии пропорциональна концентрации данного изотопа в пробе, то при отсутствии фона и самопоглощения сила тока фотоумножителя должна быть пропорциональна концентрации.

Источник. В качестве источников возбуждения были испытаны трубка с полым катодом и конденсированная искра. В полый катод, охлаждаемый водой, закладывалась проба весом в несколько миллиграммов. Рабочим газом служил аргон, который циркулировал через разрядную трубку при давлении 3 мм рт. ст. На трубку накладывалось напряжение в 300 в от специального генератора, сила тока была принята в 100 ма. Измерения начинались после 20-минутного свечения разрядной трубки, когда разряд достигал достаточной яркости.

Исходя из желания уменьшить продолжительность анализов, автор использовал искру, применяя ту же самую спектральную установку и те же спектральные линии. Поскольку в данном случае линии оказались более широкими, то работа велась в спектре третьего порядка. Для возбуждения искры применялся генератор Берда мощностью в 0,5 квт с напряжением во вторичной цепи трансформатора 25 000 в. Колебательный контур состоял из ёмкости 0,12 мкф, индуктивности 50 мкгн и вспомогательного искрового промежутка, последовательно включённого по отношению к основному промежутку. Искра давала два разряда за полупериод. Верхним электродом служил медный стержень диаметром 6 мм, нижним — исследуемый образец металлического урана. Сила тока в первичной цепи трансформатора поддерживалась во время разряда в 2,7 а.

Спектральные линии. Аналитической линией служила искровая линия урана 4244, 37 Å, которая разрешается на две компоненты U^{235} 4244,126 Å и U^{238} 4244,372 Å⁴¹. Линией сравнения (внутренний стандарт) была взята линия U II 4090,13 Å, которая не испытывает изотопического смещения. Фотоэлектрическое устройство записывало отношения интенсивностей линий $\frac{4244,13}{4090,13}$ и $\frac{4244,37}{4090,13}$.

Если учесть, исходя из фотометрических кривых, поправки на фон, то можно определить отношение интенсивностей двух изотопических линий $\frac{I_{235}}{I_{238}}$. В случае полого катода фотометрировались линии,

расположенные в спектре второго порядка, при работе с искрой использовался спектр третьего порядка.

Результаты и точность. Поскольку в пробах обогащенного урана присутствует изотоп U^{234} и не исключено самопоглощение в источнике возбуждения, то прежде всего необходимо было установить характер зависимости между величинами $\frac{I_{235}}{I_{238}}$ и $\frac{C_{235}}{C_{238}}$. В случае полого катода оказалось, что эти две величины просто равны друг другу. Повидимому, это объяснялось взаимной компенсацией двух противоположно действующих эффектов. Разброс в анализах одной и той же пробы, выполненных друг за другом при непрерывном горении трубки, оказался небольшим, за исключением естественной пробы. Средняя относительная ошибка отдельного определения для концентрации в 7,04% достигает $\pm 1,1\%$, для 3,72% она равна $\pm 1,8\%$, для естественной пробы $\pm 12\%$. Средние результаты из 10 определений дают очень хорошую точность. Для упомянутых концентраций относительная ошибка оказывается в этом случае соответственно равной $\pm 0,3$, $\pm 0,5$, $\pm 3,5\%$. Сравнительно большая погрешность при определении концентрации в естественной пробе объясняется ошибками в учёте фона и взаимного наложения.

В случае искры равенство между величинами $\frac{I_{235}}{I_{238}}$ и $\frac{C_{235}}{C_{238}}$ отсутствует. Автор объясняет это наличием самопоглощения и недостаточным разрешением линий U^{235} и U^{238} . Путём введения поправок можно получать правильные величины, которые будут соответствовать масс-спектрометрическим данным. Полученные результаты позволяют оценить в данном случае среднюю относительную погрешность в $\pm 0,3\%$ для концентраций в 93% U^{235} .

Эти данные показывают, что, несмотря на ряд неудачных решений некоторых частных вопросов (сравнение разных спектральных линий, использование искры с электродами из металлического урана, недостаточно тщательный учёт фона и взаимного наложения линий), получена всё же хорошая точность. Поэтому ясно, что более тщательная работа по развитию метода спектрального анализа изотопного состава обогащенного урана должна дать ещё лучшие результаты.

10. ТОЧНОСТЬ МЕТОДОВ ИЗОТОПНОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

В согласии с экспериментальными данными относительная погрешность при определении изотопного состава спектральным методом уменьшается с ростом концентрации одного изотопа в двухизотопной пробе. Рассмотрим более подробно характер изменения погрешности с изменением концентрации. Градуировочный график в общем случае выражается формулой

$$\lg \frac{I_1}{I_2} = b \lg \frac{C_1}{C_2} = b \lg \frac{C_1}{1 - C_1}, \quad (14)$$

где I_1 и I_2 — интенсивности двух изотопических линий, C_1 и C_2 — относительные концентрации изотопов в пробе, b — тангенс угла наклона градуировочного графика. Обозначим для простоты $\lg \frac{I_1}{I_2} = y$. Тогда аналитическое выражение градуировочного графика примет вид

$$y = b \lg \frac{C_1}{1 - C_1}. \quad (15)$$

Значение y является измеряемой величиной, по которой находится неизвестная концентрация C_1 . Можно считать, что абсолютная погрешность при определении величины y остаётся постоянной, не меняясь с изменением абсолютного значения y , или, иначе говоря, с изменением концентрации C_1 в пределах от 0 до 100%. На самом деле абсолютная погрешность несколько больше на краях этой области, где приходится учитывать взаимное наложение изотопических линий, но пока мы не будем принимать это во внимание, так как учёт этого обстоятельства не изменил бы в принципе наши выводы.

Для абсолютной погрешности можно написать выражение

$$dy = \pm d \left(b \lg \frac{C_1}{1 - C_1} \right).$$

Продифференцировав его, найдём:

$$dy = \pm \frac{b}{\ln 10} \frac{dC_1}{C_1(1 - C_1)},$$

откуда абсолютная погрешность при определении концентрации будет:

$$dC_1 = \pm \frac{\ln 10}{b} dy \cdot C_1(1 - C_1). \quad (16)$$

Если $dy = \text{const}$, то выражение (16) можно представить в виде

$$dC_1 = \pm KC_1(1 - C_1), \quad (17)$$

где $K = \frac{2,3}{b} dy$. Исследуя эту функцию на минимум и максимум, легко установить, что при $C_1 = 1/2$ (концентрация 50%) абсолютная погрешность достигает максимума, причём $dC_{\text{макс}} = \pm \frac{K}{4}$, при $C_1 > 1/2$ и $C_1 < 1/2$ абсолютная погрешность постепенно уменьшается, приближаясь к нулю при $C_1 = 0$ и $C_2 = 1$.

Относительная погрешность будет выражаться формулой

$$\frac{dC_1}{C_1} = \pm K(1 - C_1), \quad (18)$$

откуда следует, что относительная погрешность будет постепенно убывать с ростом концентрации: при $C_1 = 0$ она будет достигать

наибольшего значения $\frac{dC_1}{C_1} = \pm K$, при $C_1 = 1/2$ она будет вдвое меньше $\frac{dC_1}{C_1} = \pm \frac{K}{2}$, при $C_1 = 1$ будет приближаться к нулю.

На рис. 30 пунктирными линиями дано графическое представление характера изменения абсолютной и относительной погрешности с изменением концентрации одного изотопа в другом в соответствии

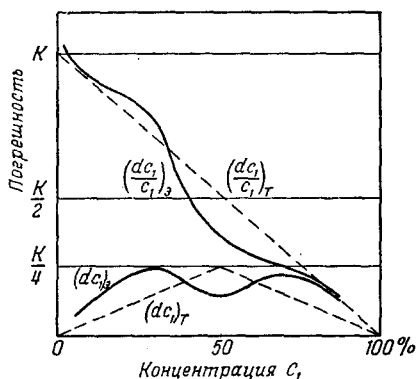


Рис. 30. Зависимость погрешности от концентрации.

с вышеизложенными выводами. Сплошными линиями представлена экспериментальная зависимость абсолютной и относительной погрешности от концентрации с учётом взаимного наложения изотопических линий и условий их разрешения.

Высокая точность методов изотопного спектрального анализа, а также независимость результатов измерений от посторонних примесей в пробе объясняется рядом благоприятных обстоятельств, которые присущи спектральному методу. Прежде всего следует отметить,

что сравниваемые изотопические линии относятся к переходам между одними и теми же (немного смещёнными) термами. В результате этого изотопические линии являются в высшей степени гомологическими парами, отношение интенсивностей которых практически не зависит от случайных изменений условий разряда в процессе фотометрирования линий или фотографирования спектра. Если при обычном спектральном анализе гомологическими линиями считаются те, для которых разность потенциалов возбуждения не превышает $0,06 \text{ эВ}^{42}$, в случае, например, изотопного анализа урана, условие гомологичности в 4000 раз выше. Вторым благоприятным моментом является использование удвоенного эффекта изменения отношения интенсивностей двух изотопических линий в зависимости от изменения концентрации. В случае обычного спектрального количественного анализа линия примеси сравнивается с линией основного вещества, интенсивность которой при одинаковых условиях фотометрирования или съёмки в разных пробах остаётся неизменной. В изотопном анализе, если одна из линий с изменением концентрации становится ярче, то другая линия становится слабее. Поэтому соотношение интенсивностей таких линий более сильно изменяется с изменением отношения концентрации двух изотопов. И, наконец, третьим важным обстоятельством, которое относится только к фотографическим методам, является близкое расположение друг к дру-

гу сравниваемых изотопических линий. В этом случае неравномерность фотографических свойств эмульсии в гораздо меньшей степени искажает истинное отношение интенсивностей линий. Таким образом, в случае изотопного анализа ошибки, вызванные источником возбуждения и фотопластинкой, играющие в обычном спектральном анализе главную роль, сведены к минимуму.

11. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исходя из рассмотренных литературных данных, можно прийти к выводу, что за последние четыре года сделаны существенные успехи в деле развития и применения изотопного спектрального анализа. На примерах водорода, тяжёлой воды, лития и урана доказана эффективность этого метода и его применимость для практических целей. Оказалось возможным количественно определять изотопный состав упомянутых объектов в широкой области концентраций (примерно от 1 до 90%) и с более высокой точностью (относительная погрешность в среднем меньше 1% от содержания), чем точность обычного спектрального анализа примесей в элементах и сплавах. Весьма важным преимуществом спектрального метода определения изотопного состава является независимость результатов анализа от наличия любых количеств посторонних примесей в пробе. Поэтому в отличие от всех других методов, применяемых для определения изотопного состава обогащённых продуктов, спектральный анализ не требует никакой предварительной очистки пробы.

Рассмотренные экспериментальные градуировочные графики полностью подтверждают теоретически найденную нами зависимость между относительной интенсивностью изотопических линий и относительной концентрацией изотопов для лёгких и тяжёлых элементов; они подтверждают также характер изменения этой зависимости при наличии самопоглощения, фона и взаимного наложения линий. Это показывает, что при разработке спектрально-аналитических методов изотопного анализа важное значение имеет калибровка метода по эталонам для установления истинной зависимости относительной интенсивности изотопических линий от относительной концентрации изотопов.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Бродский, Химия изотопов, Изд. АН СССР, 1952.
2. А. Р. Стриганов и Ю. П. Донцов, УФН LV, вып. 3, 315—390 (1955).
3. С. Э. Фриш, Спектроскопическое определение ядерных моментов, Гостехиздат, 1948.
4. P. Brix und K. P. f e r m a n n, Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik, 6-е изд. т. I, ч. 5, Berlin, 1952, стр. 1—69.
5. А. Р. Стриганов, Зав. лаб. 12. 1476 (1955).
6. С. Л. Мандельштам, Введение в спектральный анализ, Гостехиздат, 1946.

7. A. S. King and R. T. Birge, *Phys. Rev.* **34**, 376, 379 (1929); *Nature* **124**, 87 (1929).
8. S. M. Naudé, *Phys. Rev.* **34**, 1498 (1929); **36**, 333 (1936).
9. G. H. Dicke and H. D. Badcock, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **13**, 670 (1927), W. F. Giaque and H. L. Jonston, *Nature* **123**, 318, 831 (1929).
10. В. Н. Кондратьев и Д. И. Еропкии, *ДАН СССР* **1**, 445 (1934).
11. H. Schüler und J. E. Keyston, *Zeits. f. Phys.* **70**, 1 (1931).
12. H. Schüler und E. G. Jones, *Naturwiss.* **20**, 171 (1932).
13. H. C. Urey, F. G. Brickwedde and G. M. Murphy, *Phys. Rev.* **39**, 164 (1932); **40**, 1, 464 (1932).
14. B. Fuchs und H. Kopfermann, *Naturwiss.* **23**, 372 (1935); B. Venkatasachar, *Proc. Ind. Acad. Sci., A.* **1**, 955 (1935).
15. B. Venkatasachar, *Proc. Ind. Acad. Sci., A.* **1**, 955 (1935); B. Jaeckel und H. Kopfermann, *Zeits. f. Phys.* **99**, 492 (1936); S. Tolansky and E. Lee, *Nature* **137**, 908 (1936).
16. J. L. Rose and R. K. Stranathan, *Phys. Rev.* **49**, 916 (1936).
17. И. П. Селинов, *Атомные ядра и ядерные превращения*, т. I, Гостехиздат, 1951.
18. H. Kopfermann, *Zeits. f. Phys.* **75**, 363 (1932).
19. J. L. Rose and R. K. Stranathan, *Phys. Rev.* **50**, 792 (1936).
20. И. Е. Старик, *Радиоактивные методы определения геологического времени*, ГОИТИ, 1938.
21. R. W. Wood, *Proc. Roy. Soc.* **97**, 455 (1920).
22. G. Hertz, *Zeits. f. Phys.* **79**, 108 (1932).
23. H. Kopfermann und H. Krüger, *Zeits. f. Phys.* **105**, 389 (1937).
24. W. Walcher, *Zeits. f. Phys.* **108**, 376 (1938).
25. H. Kopfermann und W. Walcher, *Zeits. f. Phys.* **122**, 465 (1944).
26. H. Kopfermann, *Kornmomente*, Leipzig, 1940.
27. A. Van Tiggelen, *Bull. Soc. chim. Belges* **55**, 133 (1946).
28. H. P. Broida and J. W. Moyer, *J. Opt. Soc. Am.* **42**, 37 (1952); H. P. Broida and G. H. Morgan, *Anal. Chemistry* **24**, 799 (1952).
29. W. G. Fastie, *J. Opt. Soc. Am.* **42**, 641 (1952).
30. И. Киршенбаум, *Тяжёлая вода*, ИЛ, 1953.
31. H. P. Broida, H. J. Morowitz and M. Selgin, *J. Research Nat. Bur. Stand.* **52**, 293 (1954); H. J. Morowitz and H. P. Broida, *Anal. Chem.* **24**, 1657 (1952).
32. E. D. Freis, T. F. Higgins and H. J. Morowitz, *J. Appl. Physiol.* **5**, 526 (1953).
33. H. Schüler, *Ann. der Phys.* **76**, 292 (1925); *Naturwiss.* **15**, 971 (1927); *Zeits. f. Phys.* **42**, 487 (1927); **58**, 735 (1929); **66**, 431 (1930).
34. D. S. Hughes, *Phys. Rev.* **38**, 857 (1931).
35. L. S. Ornstein, J. A. Vreeswijk and G. Wolfsohn, *Physika* **1**, 53 (1934).
36. G. L. Stukenbroeker, D. D. Smith, G. K. Werner and J. R. McNally, *J. Opt. Soc. Am.* **41**, 870 (1951); **42**, 383 (1952).
37. G. K. Werner, D. D. Smith, S. J. Owenshine, O. B. Rudolph and J. R. McNally, *J. Opt. Soc. Am.* **42**, 870 (1952); **45**, 202 (1955).
38. J. K. Brody, M. Fred and F. S. Tomkins, *J. Opt. Soc. Am.* **42**, 870 (1952); *Spectrochimica Acta* **6**, 383 (1954).
39. L. E. Burkhart, G. Stukenbroeker and S. Adams, *Phys. Rev.* **75**, 83 (1949).
40. J. K. Brody, *J. Opt. Soc. Am.* **42**, 408 (1952).
41. А. Р. Стриганов и Л. А. Коростылёва, *ЖЭТФ* **29**, 393 (1955).
42. В. К. Прокофьев, *Фотографические методы количественного спектрального анализа*, часть II, Гостехиздат, М., 1951.