

**OSRODEK
NAUKOWO-
PRODUKCYJNY
MATERIAŁÓW
PÓŁPRZEWODNIKOWYCH
WARSZAWA**

PRACE ONPMP

**ANALIZA PLATYNY I RODU
ZA POMOCĄ
SPEKTROMETRU MASOWEGO**

1975

Nr 4

OSRODEK NAUKOWO-PRODUKCYJNY
MATERIAŁÓW PÓŁPRZEWODNIKOWYCH

Zakład Analiz

Z. PATRYAS
J. BUKOWSKI
J. LITWIN

ANALIZA PLATYNY I RODU
ZA POMOCĄ SPEKTROMETRU MASOWEGO

Wydawnictwa Przemysłu Maszynowego "WEMA"

KOLEGIUM REDAKCYJNE

Redaktor Naczelny: Bolesław Jakowlew

Z-ca Redaktora Naczelnego: Paweł Drzewiecki

Redaktorzy działowi:

Jan Bekisz

Bohdan Ciszewski

Zenon Horubała

Andrzej Hruban

Czesław Jaworski

Edward Szabelski

Władysław Włosiński

Sekretarz Redakcji: Ewa Brojan

Adres Redakcji:

Warszawa, ul. Konstruktorska 6, tel. 43-74-61

Do użytku służbowego

WPM "WEMA", Warszawa 1974. Wyd. I. Format B5. Nakład 100+25 egz. 1758/74

Wstęp

W ostatnich dziesięciu latach w krajach produkujących gospodarczo nastąpił szybki rozwój różnych zastosowań spektrometrii masowej. Między innymi stwierdzono, że jest to szczególnie użyteczna metoda w analizie elementarnej ciała stałego [1, 2, 3]. Wykorzystanie jej w tym zakresie stało się możliwe po skonstruowaniu odpowiedniego iskrowego źródła jonów [4] i wysokiej klasy spektrometrów podwójnie ogniskujących [5, 6].

Spektrometry takie produkowane są przez kilkanaście firm, z których wyróżnić należy przede wszystkim:

- 1/ AEI /Anglia/
- 2/ Bell and Howell CEC /USA/
- 3/ CSF /Francja/
- 4/ JEOL /Japonia/
- 5/ Nuclide /USA/
- 6/ Varian - MAT /RFN/

Dobre spektrometry muszą charakteryzować się między innymi dużą czułością i zdolnością rozdzielczą oraz niezawodnością działania. Ponieważ są to przyrządy próżniowe $/10^{-9}$ Tr/, zawierające szereg elektronicznych podzespołów wysokonapięciowych /układy iskrzenia, przyspieszania, ogniskowania jonów itp./, a także wbudowane i towarzyszące precyzyjne podzespoły pomiarowe /elektrometry 10^{-13} C, densytometry lub powielacze elektronowe/, cena ich jest znaczna i wynosi w zależności od wyposażenia od 80 do 200 tys. dolarów.

Do należytego wykorzystania spektrometru niezbędny jest zespół specjalistów kilku dziedzin - fizyków, chemików i elektroników oraz odpowiednio wykwalifikowani pracownicy pomocniczy. Konieczne są także służby remontowe znające problemy wysokiej próżni i układów elektronicznych.

Prawdopodobnie, wspomniany wysoki koszt aparatury i dodatkowe znaczne koszty obsługi spowodowały, że w kraju pierwsze trzy spektrometry do śladowych analiz ciał stałych zostały względnie niedawno zakupione i są używane dopiero od kilku lat. Jednakże należy się spodziewać, że w najbliższym czasie potrzeby hutnictwa, przemysłu metali czystych i geologii spowodują kilkakrotne zwiększenie liczby tego rodzaju urządzeń. Wynika to głównie z uniwersalności omawianej metody, jej czułości i dostatecznej szybkości otrzymywania wyników analitycznych. W zasadzie umożliwia ona oznaczenie wszystkich pierwiastków /poza kilkoma/ w dowolnym materiale stałym, z granicą wykrywalności 10^{-7} %. Jest to metoda bezwzorcowa, odpowiednia także do badania izolatorów i półprzewodników. Szczególnie jednak jest ona przystosowana do analizy metali o wysokiej temperaturze topnienia.

Aparatura i zasada działania

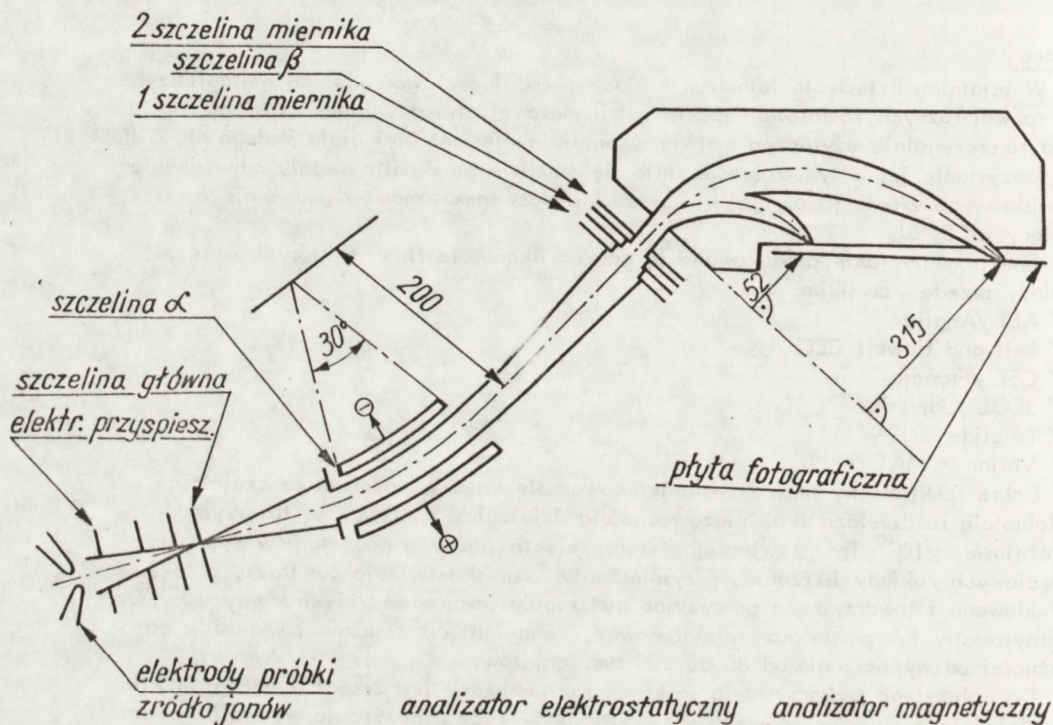
Badania przeprowadzono za pomocą spektrometru masowego JMS-01B/M/ produkcji JEOL. Jest to spektrometr masowy o podwójnym ogniskowaniu typu Mattaucha-Herzoga [5, 6] ze źródłem iskrowym [4].

Schemat spektrometru masowego pokazano na rys. 1.

Jak widać na rysunku, spektrometr masowy składa się z trzech zasadniczych części:

- źródła jonów,
- analizatorów elektrostatycznego i magnetycznego,
- detektora jonów.

Źródło jonów w spektrometrze masowym do analizy ciał stałych jest źródłem iskrowym o częstotliwości radiowej.



Rys. 1. Schemat spektrometru masowego typu Mattauch-Herzoga

Podstawowe części źródła jonów to: elektrody z badanego materiału, szczelina przyspieszająca i szczelina główna.

Pomiędzy elektrody przykładane jest pulsujące wysokie napięcie o powtarzalności impulsu od 10 Hz do 10 kHz i czasie trwania impulsu 20, 40 lub 80 μ s. /regulowane skokowo/. W wyniku próżniowego wyładowania iskrowego następuje odparowanie i jonizacja badanej próbki. Wzbudzenie iskrowe zapewnia prawie identyczną wydajność jonizacji większości pierwiastków [7, 8, 9]. Podkreślić jednak należy, że i w tym przypadku trzeba liczyć się z wyróżnieniem niektórych składników próbek /p. str. 12/.

Jony wytworzone w obszarze elektrod przyspieszane są różnicą potencjałów między elektrodą przyspieszającą a uziemioną tarczą szczeliny głównej. Napięcie przyspieszające V_0 można regulować od 2 do 25 kV.

Strumień jonów pada następnie na szczelinę główną o szerokości s_0 regulowanej od około 20 do 100 μ m. Ogranicza ona szerokość wiązki jonów, która dalej ulega dwukrotnemu ogniskowaniu, kolejno przez pole elektrostatyczne i magnetyczne.

Ponieważ energia przyspieszonych jonów zawiera się w szerokim przedziale około 2 keV [10] wiązka jest ujednorodniana energetycznie w analizatorze elektrostatycznym. Jest on kondensatorem, składającym się z dwóch koncentrycznych sferycznych okładek o promieniu krzywizny a_e równym 200 mm i kącie odchylenia 30° . Między okładki przykłada się napięcie elektrostatyczne, równe dziesiątej części napięcia przyspieszającego. Ze strumienia jonów, odchylonego i zogniskowanego w analizatorze elektrostatycznym, za pomocą szczeliny wycinane są z całego strumienia jony w niewielkim przedziale energetycznym. Po przejściu przez blok szczelin mierzących prąd jonowy i ładunek, wiązka monoenergetyczna wchodzi następnie do analizatora magnetycznego.

Analizator magnetyczny o kącie odchylenia 90° ogniskuje jony w płaszczyźnie nachylonej do płaszczyzny wejścia pod kątem 45° . Promień krzywizny toru jonów w prostopadłym polu magnetostatycznym jest określony wzorem:

$$a_m = \frac{c/M_i V_a}{H}^{1/2} \quad /1/$$

gdzie:

- a_m - promień krzywizny toru jonów /cm/,
 - c - stała równa 143,6,
 - V_a - napięcie przyspieszające jony /V/,
 - H - indukcyjność pola magnetycznego /Gs/,
 - M_i - masa atomowa jednododatniego jonu i /j.m./.
- (Masa atomowa węgla $^{12}\text{C} = 12.0000$ /j.m./.)

Ponieważ napięcie przyspieszające jest jednakowe dla wszystkich jonów, promień krzywizny toru każdego jonu jest proporcjonalny do pierwiastka kwadratowego z masy jonu. Reguła ta jest słuszna dla pojedynczo naładowanych jonów. W ogólności promień jest zależny od $M_i = m_i / ne$ / m_i - masa jonu, ne - ładunek jonu/. Jony, odpowiednio do stosunku ich m/ne , ogniskowane są w różnych miejscach płaszczyzny ogniskowej. W płaszczyźnie tej umieszcza się detektor jonów.

Zdolność rozdzielcza R takiego układu jest odwrotnie proporcjonalna do szerokości szczeliny głównej:

$$R \sim \frac{a_e}{s_o} \quad /2/$$

gdzie:

- a_e - promień krzywizny pola elektrostatycznego równy 200 mm,
- s_o - szerokość szczeliny głównej /20 - 100 μm /.

Detektorem jonów są specjalne płyty fotograficzne Ilford Q2 o wymiarach 380 x 50 mm. Umożliwiają one wykrywanie wszystkich jonów, których promień toru w polu magnetostatycznym wynosi minimum 52 mm, a maksimum 315 mm. Otrzymany przez nas eksperymentalnie stosunek między masami niskimi a wysokimi zogniskowanymi na płycie wynosi 1 : 40 i jest zgodny z wyliczonym na podstawie znajomości torów, który jest równy 1 : 36. Wszystkie więc jony mające stosunek mas 1 : 40 mogą być rejestrowane jednocześnie na płycie fotograficznej.

Wysokość wiązki jest ograniczona do 1 mm, a ponieważ wysokość płyty wynosi 50 mm, można na jednej płycie wykonać maksymalnie 30 ekspozycji. Do przeprowadzenia analizy ilościowej niezbędne jest skalibrowanie płyty fotograficznej

stosując około 15 "naświetleń". Dokładne oznaczenia wymagają jednak zużycia całej płyty.

Warstwa emulsyjna płyt ma grubość około $1,6 \mu\text{m}$ i zawiera bardzo gęsto ułożone kryształy bromku srebrowego o średnicy $0,8 \mu\text{m}$. Maksymalna czułość płyt Ilford Q2 leży w zakresie nadfioletu. Zarazem są one czułe na jony o dużej energii kinetycznej. Najmniejsza liczba lekkich, jonów jednododatnich konieczna do wywołania zauważalnego zaczerwienienia na płycie wynosi około 10^5 jonów/ mm^2 [11].

W źródle iskrowym spektrometru masowego materiał elektrody rozkładany jest prawie w całości na składniki podstawowe. Linie widma masowego pochodzą przede wszystkim od pojedynczo zjonizowanych jonów izotopów pierwiastków znajdujących się w badanej próbce [8]. Oprócz linii pojedynczo naładowanych jonów pojawiają się na płycie fotograficznej również linie wielokrotnie naładowanych jonów, jonów wieloatomowych i inne.

Linie spektralne pojedynczo naładowanych jonów.

W przypadku pojedynczo naładowanych jonów o masie m_i linia spektralna pojawi się na płycie fotograficznej w miejscu odpowiadającym wartości $m_i/e = M_i$ gdyż dyspersja w polu magnetycznym jest zależna od m/ne . Jeżeli w próbce znajduje się pierwiastek mający kilka izotopów o masach m_1, m_2, m_3 - to pojedynczo naładowane jony tych izotopów będą zarejestrowane na płycie fotograficznej w miejscach odpowiadających wartościom $m_1/e = M_1, m_2/e = M_2, m_3/e = M_3$ - jako linie spektralne o natężeniu odpowiednim do zawartości procentowej izotopów w danym pierwiastku. Linie spektralne pojedynczo naładowanych jonów są na ogół liniami o większym natężeniu, niż linie wielokrotnie naładowanych jonów.

Linie spektralne wielokrotnie naładowanych jonów

Ponieważ próbka jest jonizowana w iskrze wysokonapięciowej o częstotliwości zazwyczaj ok. 1 kHz, powstają również jony wielokrotnie naładowane. Mogą one mieć ładunek 10 e, a nawet wyższy. Konsekwencją tego jest pojawienie się na płycie fotograficznej linii spektralnych odpowiadających wartościom $m/1e, m/2e, m/3e \dots m/10e \dots$ np. na płycie "naświetlonej" rodem zauważyć można następujące linie wywołane przez wielokrotnie naładowane jony ^{103}Rh

$103/2 = 51,5$ dla jonów podwójnie naładowanych

$103/3 = 34,33$ dla jonów potrójnie naładowanych

$103/4 = 25,75$ dla jonów poczwórnie naładowanych

•

•

$103/10 = 10,3$ dla jonów dziesięciokrotnie naładowanych

•

•

Natężenie linii jonów wielokrotnie naładowanych szybko maleje ze wzrostem ładunku jonu. Jony wielokrotnie naładowane wywołują na płycie fotograficznej zaczerwienienie większe niż jony pojedynczo zjonizowane uderzające w płytę w tej samej liczbie. Ponieważ jednak prawdopodobieństwo powstania jonu n -krotnie zjonizowanego jest mniejsze niż jonu $n-1$ -krotnie zjonizowanego i efekt ten przeważa nad poprzednim, w rezultacie całkowite natężenie linii jest mniejsze.

Linie spektralne jonów wieloatomowych

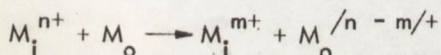
Powstawanie jonów wieloatomowych, składających się z więcej niż z 3 atomów, jest zjawiskiem stosunkowo rzadkim. Ogólnie można powiedzieć, że atomy o małej masie atomowej tworzą procentowo więcej jonów wieloatomowych niż atomy o dużej masie [11]. W przypadku ^{103}Rh powstają jony dwuatomowe $^{103}\text{Rh}_2^+$ o masie $2m/e = 206$. Natężenie takiej linii spektralnej jest wielokrotnie mniejsze od natężenia linii spektralnej jonów jednoatomowych $^{103}\text{Rh}^+$.

Linie spektralne jonów kompleksowych

Bardzo rzadkim zjawiskiem jest pojawianie się na płycie fotograficznej linii spektralnych jonów powstałych z atomów różnych pierwiastków, np.: Al_2O^+ , AlN^+ , FeO^+ , FeOH^+ , Fe_2O^+ itp. Występują one tylko wtedy, gdy tworzące je pierwiastki są w próbce w dużej ilości.

Linie spektralne wywołane zmianą ładunku jonów

Pomimo wysokiej próżni w spektrometrze masowym, a w szczególności w obszarze analizatorów, zderzenia jonów z gazami szczątkowymi powodują w wyniku reakcji:



powstanie linii spektralnych na płycie fotograficznej w miejscu $M_i n/m^2$ lub $M_i 1/n$

M_i i M_o - masy atomowe jonu i cząsteczki gazu szczątkowego,
 n, m - liczba ładunku.

Miejsce wystąpienia linii spektralnej na płycie i jej obraz będzie zależny od obszaru, w którym nastąpiła zmiana ładunku. Poniżej zestawiono miejsca zmiany ładunku i związane z nimi efekty.

Miejsce zmiany ładunku	Efekt
1. W polu elektrostatycznym	Linia rozmyta w kierunku mas niższych od $n/m^2 M_i$.
2. Między polem elektrostatycznym i magnetycznym	Wyraźna linia spektralna w miejscu $n/m^2 M_i$.
3. W polu magnetycznym	Linia rozmyta w kierunku mas wyższych od $1/n M_i$.

Analiza jakościowa

Linie spektralne na płycie fotograficznej ułożone są w porządku rosnących stosunków masy do ładunku. Dlatego wartości m/ne nieznanymi linii spektralnych mogą być określone z położenia tych linii na płycie fotograficznej.

W spektrometrze mas typu Mattaucha-Herzoga odległość g między punktem wejścia jonów w pole magnetyczne i punktem, w którym jony są ogniskowane dając linie spektralne na płycie fotograficznej, określona jest następującym wzorem:

$$g = \sqrt{2} a_m = \sqrt{2} \frac{(V_a - m/ne)^{1/2}}{H} \quad /3/$$

gdzie:

- a_m - promień toru jonów
- V_a - napięcie przyspieszające jony
- H - natężenie pola magnetycznego
- m - masa atomowa jonu
- ne - ładunek jonu

Wzór /3/ można przedstawić w następującej postaci:

$$\vartheta = k^{-1} M^{1/2} \quad /4/$$

gdzie:

$$k^{-1} - \text{stała} = \frac{(2V_a)^{1/2}}{H}$$

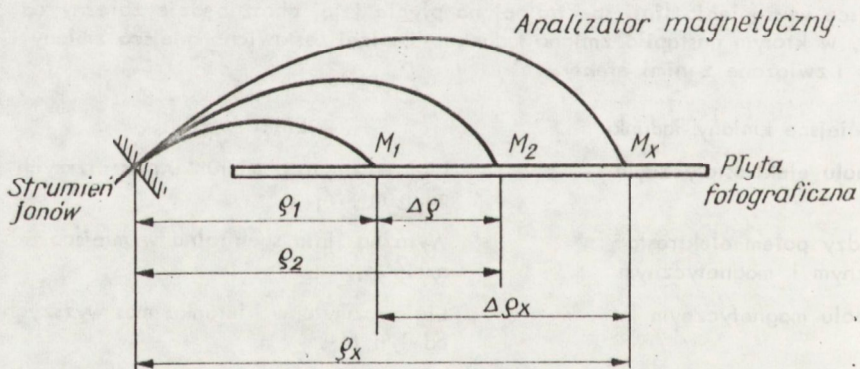
$$M - m/ne$$

W przypadku gdy główny składnik /pierwiastek/ jest znany, linie spektralne pojedynczo i wielokrotnie naładowanych jonów mogą być określone bezpośrednio, ponieważ pojawiają się już przy bardzo krótkiej ekspozycji.

Przyjmując, że masa głównego składnika /izotopu/ badanego materiału jest równa m_s , a ładunek ne :

$$M_s = \frac{m_s}{ne}$$

Wybierając dwie linie spektralne głównego składnika i przypisując im odpowiednio do wartości m/ne - M_1 i M_2 oraz odpowiednie wartości ϑ_1 i ϑ_2 jak na rysunku 2



Rys. 2. Zależność pomiędzy torami jonów w polu magnetycznym i położeniem linii spektralnych na płycie fotograficznej

otrzymamy:

$$\vartheta_1 = k^{-1} M_1^{1/2} \quad /5/$$

$$\vartheta_2 = k^{-1} M_2^{1/2} \quad /6/$$

Zakładając, że $M_2 > M_1$ i oznaczając odległość między liniami $\Delta\vartheta$

$$\vartheta_2 = \vartheta_1 + \Delta\vartheta \quad /7/$$

Z równań /5,6,7/ otrzymujemy

$$\frac{\varrho_1 + \Delta\varrho}{\varrho_1} = \left(\frac{M_2}{M_1}\right)^{1/2} \quad /8/$$

Wartość ϱ_1 otrzymujemy z pomiaru $\Delta\varrho$ na płycie fotograficznej.
Jeżeli ϱ_x odpowiada linii o nieznannej masie M_x , to

$$\varrho_x = \varrho_1 + \Delta\varrho_x \quad /9/$$

$$\frac{\varrho_1 + \Delta\varrho_x}{\varrho_1} = \left(\frac{M_x}{M_1}\right)^{1/2} \quad /10/$$

$$M_x = \left(\frac{\varrho_1 + \Delta\varrho_x}{\varrho_1}\right)^2 M_1 \quad /11/$$

$$M_x^{1/2} = k (\varrho_1 + \Delta\varrho_x) \quad /12/$$

gdzie:

$$k = \frac{M_1^{1/2}}{\varrho_1} \quad /13/$$

Zależność między masą jonu a jego położeniem można przedstawić w następujący sposób:

$$M_1^{1/2} = k\varrho_1 \quad /14/$$

$$M_2^{1/2} = k\varrho_2 \quad /15/$$

Z równań /14/ i /15/ otrzymujemy:

$$k = \frac{M_2^{1/2} - M_1^{1/2}}{\varrho_2 - \varrho_1} = \frac{M_2^{1/2} - M_1^{1/2}}{\Delta\varrho} \quad /16/$$

Po podstawieniu k do równania /12/ otrzymujemy

$$M_x = \left[M_1^{1/2} + \frac{\Delta\varrho_x}{\Delta\varrho} (M_2^{1/2} - M_1^{1/2}) \right]^2 \quad /17/$$

Ogólną zasadą przeprowadzania analizy jakościowej jest:

- wstępne rozpoznanie niektórych linii na płycie i pomiar odległości $\Delta \varrho$, między nimi,
- przypisanie liniom odpowiednich wartości mas M ,
- obliczenie odwrotności wektora jednostkowego osi ogniskowania w kilku miejscach płyty z zależności /16/

$$k = \frac{\Delta M}{\Delta \varrho} = \frac{M_2^{\frac{1}{2}} - M_1^{\frac{1}{2}}}{\varrho_2 - \varrho_1},$$

- pomiar wszystkich odległości pomiędzy już znanymi i jeszcze nie rozpoznanymi liniami,
- obliczenie masy nieznaną linią zgodnie ze wzorem /17/

$$M_x = \left[M^{\frac{1}{2}} + k \cdot \Delta \varrho_x \right]^2,$$

gdzie:

M - masa znanej linii

M_x - masa nierozpoznanej linii

$\Delta \varrho_x$ - odległość między znaną i nieznaną linią,

- na podstawie atlasów linii masowych przypisanie obliczonym masom odpowiednich jonów,
- zestawienie wszystkich rozpoznanych linii i wybranie z nich najodpowiedniejszych do analizy ilościowej. Należy w tym miejscu zwracać szczególną uwagę na możliwość koïncydencji linii i wielkość tła płyty w pobliżu linii.

Procedura powyższa jest pracochłonna i niekiedy zawodna. Można mianowicie za linię zanieczyszczenia uznać niesłusznie linię tła przyrzędu lub jedną z linii pochodzących od substancji macierzystej.

I tak np. na płytach pojawia się w obszarze 197 linia, którą można zidentyfikować jako linię $^{197}\text{Au}^{+1}$ o masie 196.9672 j.m. (masa $^{12}\text{C} = 12.0000$.) Jednakże jest też możliwe, że linia ta pochodzi tylko z tła spektrometru i jest linią tlenu tantalu $^{181}\text{Ta} \text{ } ^{16}\text{O}^{+1}$ o masie 196.8407.

Rozdzielenie tych linii na płycie jest nieosiągalne, gdyż wymagana do tego zdolność rozdzielcza R musiałaby wynosić co najmniej 7433, czyli więcej niż można uzyskać w naszym spektrometrze.

Innym przykładem nakładania się dwóch linii zanieczyszczeń w próbce może być $^{59}\text{Co}^{+1}$ i $^{118}\text{Sn}^{+2}$, do rozdzielania których jest potrzebna zdolność rozdzielcza - 3300.

Jedynym rozsądnym sposobem rozwiązywania tych i podobnych problemów jest systematyczne zestawianie wszystkich linii masowych danego materiału, odczytywanych z wielu różnych płyt i opierając się na takich zestawieniach, po uwzględnieniu osiągalnej zdolności rozdzielczej, przyporządkowanie jonów odpowiednim liniom.

W związku z powyższym opracowano kilka systemów zbierania i zestawiania linii masowych pojawiających się na płytach fotograficznych. Na ich podstawie moż-

na było np. stwierdzić, że ponieważ linia $^{181}\text{Ta}^{+1}$ jest słabsza niż wspomniana wyżej linia $^{181}\text{Ta}^{16}\text{O}^{+1}$, a poza tym występuje linia 98.5, więc w niektórych analizowanych próbkach rzeczywiście znajduje się złoto, które po zjonizowaniu daje jony $^{197}\text{Au}^{+1}$ i $^{197}\text{Au}^{+2}$ o masach odpowiednio 196.9672 i 98.4833 j.m. Podobnie, do identyfikacji kobaltu, który ma tylko jeden izotop o masie 58.9332, służyć może oddzielna linia $^{59}\text{Co}^{+2}$ o masie 29.4666.

W zestawieniach /atlasach/ należy uwzględnić możliwość nakładania się linii dopiero po zmierzeniu zdolności rozdzielczej efektywnie osiągniętej na danej płycie fotograficznej.

Gdyby wchodząca w pole magnetostaticzne wiązka jonów była monoenergetyczna i nieskończenie wąska, jony o identycznej masie $M_i = \frac{m_i}{ne}$ padałyby dokładnie na ten sam punkt osi ogniskowania ϱ_i .

Ogólne równanie osi ogniskowania /por. rys. 2/ przedstawia wzór/4/, czyli dla danego jonu i:

$$\varrho_i = k^{-1} M_i^{1/2} \quad /18/$$

Jednakże, ponieważ ujednorodnianie energii w analizatorze elektrostatycznym /por. str. 4/ nie jest zupełne, natężenie pola magnetostaticznego jest częściowo zmienne w czasie i w przestrzeni - jony o masie M_i nie ogniskują się dokładnie w tym samym miejscu ϱ_i , ale rozkładają się "dzwonowo" dookoła tej wartości. Rozkład ten jest odwzorowywany przez detektor - płytę fotograficzną, na której obraz utojony powstaje w zasadzie zgodnie z prawdopodobieństwem trafienia jonów w kryształ halogenku srebrowego. Własności płyty, ze względu na różną czułość ziaren, ich dyspersję objętościową itp. [12] wnoszą do tej statystyki dodatkowy udział.

Ponieważ wiązka jonów wchodząca w pole magnetostaticzne nie jest w rzeczywistości nieskończenie wąska, ale ma szerokość najwęższej szczeliny, czyli szczeliny głównej s_0 spektrometru, wpływy przypadkowych fluktuacji napięć i pól oraz własności materiałów światłoczułego poszerzają obrazy szczeliny głównej tak, że linia masowa na płycie ma "rozmyte" brzegi, a po przetworzeniu przez mikrofotometr, w zależności od ładunku, kształt trójkąta równoramiennego, krzywej Gaussa lub trapezu (por. rys. 5, 6, 7, 8, 11, 12 i 13). Wszystkim tym liniom można przypisać szerokość w połowie wysokości sygnału, czyli tzw. półszerokość b , która zależy hiperbolicznie (por. str. 4) od szerokości s_0 ustawionej szczeliny głównej i od wyżej wspomnianych efektów przypadkowych.

Pośrednio może ona być miarą zdolności rozdzielczej R uzyskanej na danej płycie fotograficznej.

Zróżniczkowanie równania /4/ i zastąpienie wartości graficznych przez skończone przyrosty prowadzi do wzoru:

$$\Delta \varrho = k^{-1} \frac{1}{2} M^{-1/2} \Delta M \quad /19/$$

Dzieląc stronami /4/ przez /19/ otrzymuje się:

$$\frac{\varrho}{\Delta \varrho} = \frac{k^{-1} M^{1/2}}{k^{-1} \Delta M} = 2 \frac{M}{\Delta M} \quad /20/$$

Stosunek $\frac{M}{\Delta M}$ jest nazywany zdolnością rozdzielczą R:

$$R = \frac{M}{\Delta M} \quad /21/$$

Podstawiając równanie definicyjne /21/ do /20/ otrzymuje się:

$$2R = \frac{\rho}{\Delta \rho} \quad /22/$$

Ponieważ $\Delta \rho$ może być równa półszerokości linii b o danej masie M_i równanie /22/ można przekształcić:

$$R = \frac{1}{2} \rho_i \cdot \frac{1}{b} = \frac{1}{2} k^{-1} M_i^{1/2} \cdot \frac{1}{b} \quad /23/$$

gdź ρ_i zgodnie z równaniem /18/ jest równe $k^{-1} \cdot M_i^{1/2}$.

Z /23/ wynika, że znając k, więc także i odwrotność k, masę jonu M_i oraz półszerokość b linii - można otrzymać doświadczalnie efektywną zdolność rozdzielczą R. w danym obszarze płyty fotograficznej. Inny praktyczny sposób wyznaczania zdolności rozdzielczej otrzymuje się przez przekształcenie równania /23/

$$\begin{aligned} R &= \frac{1}{2} k^{-1} M_i^{1/2} \cdot \frac{1}{b} = \frac{1}{2} k^{-1} \frac{M_i}{M_i^{1/2}} \cdot \frac{1}{b} = \\ &= \frac{1}{2} k^{-1} \frac{M_i}{\Delta M} \cdot \frac{\Delta M}{M_i^{1/2}} \cdot \frac{1}{b} = \frac{\bar{M}}{\Delta M} k^{-1} \Delta M^{1/2} \cdot \frac{1}{b} = \end{aligned}$$

$$R = \frac{\bar{M}}{\Delta M} \cdot \frac{\Delta \rho}{b} \quad /24/$$

We wzorze /24/ $\frac{\bar{M}}{\Delta M}$ nie jest efektywną zdolnością rozdzielczą zdefiniowaną równaniem /21/, ale stosunkiem tablicowych wartości średniej masy \bar{M} i różnicą tablicowych mas dwóch jonów ΔM .

Aby posłużyć się wzorem /24/, należy obliczyć średnią arytmetyczną \bar{M} mas dwóch pobliskich jonów, różnicę mas ΔM między nimi, zmierzyć odległość $\Delta \rho$ między liniami i ich półszerokość b. Np. dla linii $^{56}\text{Fe}^{+3}$ $M = 18.6450$, dla $^{37}\text{Cl}^{+2}$ $M = 18.4829$, $\Delta M = 0.1621$, $\bar{M} = 18,6$, zaś $\Delta \rho$ i b - do odczytania z taśmy papierowej samopisu.

W ten sposób praktycznie stwierdzono, że zdolność rozdzielcza przy analizie platyny i rodu wynosiła ok. 2000, przy nastawionej szerokości szczeliny głównej 30 μm .

Oba sposoby wyznaczania zdolności rozdzielczej, pierwszy ze wzoru /23/ - oparty na znajomości k oraz półszerokości b i masy tylko jednej linii spektrometrycznej i drugi - oparty o wzór /24/, podają metodę mierzenia R jedynie dobrze rozdzielonych linii, w praktyce osobnych.

Jeżeli zdolność rozdzielcza R jest według atlasów równa stosunkowi $\frac{M}{\Delta M}$, wtedy jak widać z równania /24/, odległość między liniami jest równa ich półszeroko-

ści, czyli z dwóch linii tworzy się jedna. Zjawisko to nazywane jest koincydencją linii. W takim przypadku nie jest możliwe stwierdzenie, czy dany ślad na płycie pochodzi od dwóch jonów, czy od jednego. Obserwując więc na płycie fotograficznej albo na papierze rejestratora tylko jedną linię - nie mamy pewności, czy pochodzi ona od jednego tylko jonu, czy od większej ich liczby.

Przykładem tego było wspomniane nakładanie się linii $^{197}\text{Au}^{+1}$; $^{181}\text{Ta}^{16}\text{O}^{+1}$, lub $^{59}\text{Co}^{+1}$ i $^{118}\text{Sn}^{+2}$.

W pewnych przypadkach może to doprowadzić do istotnych błędów w analizie jakościowej, a następnie ilościowej.

Z jednej strony łatwo jest w przypadku koincydencji linii stwierdzić w analizowanej próbce nieobecność jakiegoś pierwiastka, a z drugiej - co bardziej prawdopodobne - podać za wysoką wartość stężenia jakiegoś pierwiastka, opierając się na sfotometrowanym zaczernieniu nie od jednego, ale większej liczby jonów.

Analiza ilościowa

Energia łuku próżniowego [13] jest dostatecznie wysoka do miejscowego odparowania i kilkunastokrotnego /p. tab. 6/ zjonizowania materiału próbki, znacznie przekraczając ciepło parowania i potencjał jonizacji [14] zarówno platyny lub rodu jak i zanieczyszczeń. Dzięki temu liczba jonów danego rodzaju, wytworzonych w źródle, prawie nie zależy od pierwiastków zanieczyszczeń i składnika głównego, ale jest z dobrą zgodnością wprost proporcjonalna do liczby odpowiednich atomów znajdujących się w elektrodach, czyli także do stężenia zanieczyszczeń w platynie lub w rodzie. Jednakże proporcjonalność ta nie dotyczy pierwiastków znacznie różniących się ciepłem parowania i potencjałami jonizacji od składnika głównego. W szczególności, rozpuszczone w cieple stałym gazy szlachetne oraz wodór, azot i tlen w trakcie iskrzenia dyfundują z materiału próbki przez jej powierzchnię do próżni. To odgazowanie powoduje niekontrolowane zmiany zawartości zanieczyszczeń elektrod i w konsekwencji uniemożliwia ich analizę ilościową. Także przypadkowa jonizacja gazów szczątkowych, znajdujących się w źródle iskrowym, to jest węglowodorów z oleju pomp dyfuzyjnych oraz atmosferycznych - tlenu i azotu, dodatkowo uniemożliwia oznaczenie węgla oraz wodoru, azotu i tlenu. Do tego rodzaju analiz należy stosować inny typ źródła.

Jony, po rozdzieleniu wiązki w polu magnetoostatycznym na poszczególne wiązki izotopowe i zogniskowaniu zgodnie ze wzorem 1/, uderzają w materiał światłoczuły płyty fotograficznej aktywując ziarna halogenku srebrowego, które po wywołaniu obrazu utajonego dają zaczernienie proporcjonalnie do logarytmu z liczby jonów padających na jednostkę powierzchni płyty. Dlatego też porównując zaczernienia poszczególnych linii masowych, a właściwie zaczernienia linii zanieczyszczeń z zaczernieniem linii substancji macierzystej - platyny lub rodu, można określić stosunek liczby jonów zanieczyszczeń do liczby jonów składnika głównego, a więc także odpowiednie stosunki atomów, czyli stężenia atomowe.

Porównań takich można dokonywać za pomocą różnych metod - wizualnej, czyli ostatnich linii, densytometrycznej, Seidela lub Churchilla [15]. Procedury te są zbliżone do stosowanych w spektrografii emisyjnej [16]. Ponieważ pierwsza z nich nie zapewnia należytej dokładności, trzecia jest przystosowana przede wszystkim do oznaczeń śladowych, a ostatnia do większych stężeń, do analizy dostarczonych próbek rodu i platyny, zawierających znaczną liczbę zanieczyszczeń na poziomie 0,1 - 1000 ppm, zastosowano więc metodę densytometryczną, jako najbardziej uniwersalną.

Densytometryczna metoda analizy zacierzeń linii masowych

Powierzchniowa gęstość ziarn srebra może być zgodnie z prawem Lamberta - Beera, w ujęciu Nuttinga, [17] liczbowo wyrażana jako gęstość optyczna D:

$$D = \lg \frac{1}{T} \quad , \quad /25/$$

gdzie:

T - jest procentową transmisją linii na płycie fotograficznej.

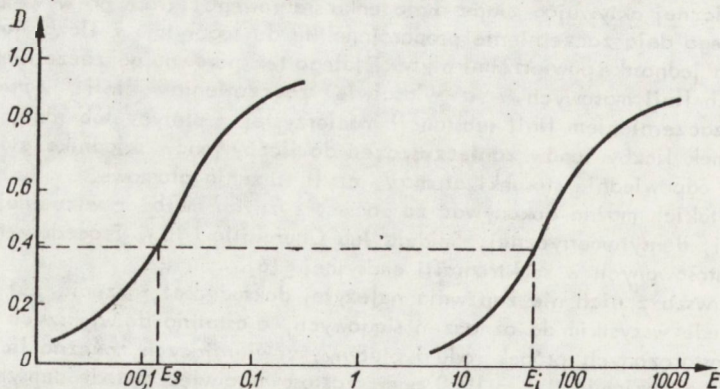
Płyty fotograficzne Ilford Q₂, stosowane w spektrometrii masowej, charakteryzują się prostoliniową zależnością gęstości optycznej D od logarytmu liczby jonów (log E) w zakresie D od około 0,1 do 1,0 oraz dwóch rzędów wielkości E - ładunku całkowitego jonów.

Ponieważ w próbkach platyny lub rodu składnika głównego jest o kilka rzędów wielkości więcej niż któregośkolwiek z zanieczyszczeń, bezpośrednie dzielenie gęstości optycznych odpowiednich linii i wyliczanie z nich stężenia nie jest poprawne, gdyż w ten sposób porównywałoby się dwie gęstości inaczej zależące od liczby jonów. Aby uniknąć tego błędu - należy wykreślić krzywą charakterystyczną płyty fotograficznej.

W tym celu na płycie fotograficznej "naświetla" się kilkanaście razy widmo masowe badanej próbki, stosując kolejno ekspozycje różniące się między sobą jak 1: $\sqrt{10}$. Zaczyna się od ekspozycji $E_{\min} = 1 \cdot 10^{-13}C$ i przez $3 \cdot 10^{-13}C$, $1 \cdot 10^{-12}C$, $3 \cdot 10^{-12}C$ itd. - dochodzi się do $E_{\max} = 1 \cdot 10^{-6}C$. Za każdym razem, po ekspozycji, przesuwa się kasetę z płytą względem wysokości wiązki jonowej. Ładunki E (C) mierzone są elektrometrem z kondensatorem drgającym. Fotografię płyty (negatyw) pokazano na rys. 4.

Z płyty tej, po wykonaniu opisanej uprzednio analizy jakościowej, wybiera się linie zanieczyszczeń do oznaczenia ilościowego, a następnie fotometruje je wraz z liniami składnika głównego. Do fotometrowania służy mikrofotometr (densytometr) z samopiszzącym rejestratorem kompensacyjnym, z którego odczytuje się transmisję T poszczególnych linii, w maksimum ich wysokości.

Logarytm odwrotności tych wartości odkłada się względem log E otrzymując krzywe charakterystyczne płyty fotograficznej wykreślone dla składnika głównego i oddzielnie dla pierwiastków zanieczyszczeń. Przykładem ich jest rys. 3.



Rys. 3. Krzywe charakterystyczne płyty fotograficznej wykreślone dla składnika głównego i zanieczyszczenia

W przypadku pierwiastków mających kilka izotopów - krzywe charakterystyczne wykreślane są z linii wszystkich izotopów.

W metodzie densytometrycznej porównuje się ekspozycje dające linie o tej samej gęstości optycznej, a nie gęstości optyczne otrzymane dla jednej ekspozycji. Umożliwia to obliczenie ilości zanieczyszczeń mniejszej o kilka rzędów wielkości od ilości składnika głównego.

Schemat obliczeń ilościowych

Do wywołania na płycie fotograficznej linii platyny lub rodu potrzebna jest ekspozycja $E_s / C/$ o wiele mniejsza niż ekspozycja $E_i / C/$ niezbędna do powstania linii o tym samym zaciemnieniu pochodzącej od pierwiastka i znajdującego się w badanej próbce w znikomej ilości.

$$E_s \ll E_i \quad /26/$$

Wartości E_s i E_i odczytuje się przy gęstości optycznej $D = 0,5$, czyli w zakresie prostoliniowym krzywej charakterystycznej. Wstawia się je następnie do wzoru na stężenie:

$$C_i = \frac{E_s}{E_i} \cdot \frac{x}{100} \cdot \frac{I_s}{I_i} \cdot \frac{S_s}{S_i} \cdot \frac{A_i}{A_s} \cdot \frac{N_i}{N_s} \cdot 10^6 \quad /27/$$

otrzymując wynik w ppm atomowych, czyli w liczbie atomów zanieczyszczenia na 10^6 atomów składnika głównego.

We wzorze /27/ poszczególne symbole oznaczają:

- E_s i E_i - ekspozycje, przy których linia standardu /platyny lub rodu/ i linia zanieczyszczenia i mają taką samą gęstość optyczną,
- x - procentową zawartość platyny lub rodu w badanej próbce, w przypadku metali czystych $x = 100$,
- I_s i I_i - procentowe zawartości izotopów platyny lub rodu oraz zanieczyszczenia i , których linie użyto do analizy,
- S_s i S_i - współczynniki czułości rodu lub platyny oraz zanieczyszczenia i ,
- A_s^s i A_i^i - powierzchnie linii masowych platyny lub rodu i zanieczyszczenia i ,
- N_s^s i N_i^i - stosunek ilości pojedynczo naładowanych jonów do ilości wielokrotnie naładowanych jonów, jeżeli do obliczeń bierze się linie różnie zjonizowanych jonów platyny lub rodu oraz zanieczyszczenia i .

Procentowe zawartości izotopów odczytuje się z tabel [18]. Współczynniki czułości, a właściwie względny współczynnik czułości $\frac{S_s}{S_i}$ ustala się doświadczalnie dla danego spektrometru, danego składnika głównego, w tym przypadku platyny lub rodu, oraz danego zanieczyszczenia. Można tego dokonać mając wzorcowe próbki o znanej zawartości zanieczyszczeń. Nie dysponując takimi wzorcami, współczynnik ten przyjęto za równy jedności. Należy jednak zaznaczyć, że zawiera się on normalnie w granicach 0,8 - 3 [7] i tylko nieliczne pierwiastki mają ten współczynnik większy.

Powierzchnie pod liniami uwzględnia się przyjmując zazwyczaj współczynniki przeliczeniowe dla poszczególnych zakresów widma masowego [7]. Przy obliczeniach stężeń zanieczyszczeń platyny stosowano $A_s/A_i = 1$ dla zakresu mas 150 - 238, 0,75 dla zakresu mas 80 - 150 i 0,5 dla zakresu 1 - 80. Natomiast dla rodu

przyjęto $A_s/A_i = 0,66$ dla zakresu 1 - 80, 1 dla zakresu 80 - 150 i 1,5 dla mas powyżej 150.

Współczynnik N_s/N_i jest równy 1 gdy bierze się do obliczeń linie jonów o tym samym stopniu jonizacji.

Opisana powyżej metoda densytometryczna umożliwia także dokonywanie obliczeń ilościowych w przypadku, gdy linie zanieczyszczeń wykształcają się na silnym tle, w pobliżu linii pojedynczo lub wielokrotnie zjonizowanych jonów składnika głównego /por. rys. 5 i rys. 11/.

Silne i szerokie linie masowe składnika głównego zachodzą niejednokrotnie na inne linie, wpływając na ich wysokości. Wpływ ten uwzględnia się zakładając, że:

- tło pochodzi jedynie od platyny lub rodu o danym stopniu jonizacji,
- natężenie linii masowych zanieczyszczeń jest tak małe, że nie wpływa ono na linie rodu lub platyny.

W celu odjęcia gęstości optycznej tła od gęstości optycznej linii:

- odczytuje się z papieru rejestratora wysokość linii z tłem platyny lub rodu oraz samo tło w pobliżu linii,

- oblicza się z odczytanych wartości odpowiednie gęstości optyczne linii z tłem i bez tła,

- odkłada się obie gęstości optyczne na osi rzędnych /rys. 3/,

- odczytuje się za pomocą wykresu krzywej charakterystycznej jonu platyny lub rodu, będącego źródłem tła, dwie ekspozycje odpowiadające obu gęstościom optycznym,

- odejmuje się od siebie odczytane ekspozycje,

- obliczoną różnicę, równoważną ekspozycji linii bez tła odkłada się na osi rzędnych /rys. 3/,

- odczytuje odpowiadającą tej ekspozycji gęstość optyczną linii bez tła,

- odczytaną gęstość optyczną używa do sporządzenia krzywej charakterystycznej zanieczyszczenia. Dopiero z tej krzywej odczytuje się wartość E_i przy $D = 0,5$ i wstawia ją do wzoru /27/.

Powyższa procedura wymaga szczególnie starannego wykreślenia górnej części krzywej charakterystycznej składnika głównego. Stosowano ją na przykład w trakcie przeprowadzania analizy złota w platynie lub molibdeniu w rodzie.

Przeliczenia wyników ze stężeń atomowych na wagowe dokonuje się za pomocą wzoru:

$$W_i = C_i \cdot \frac{\bar{M}_i}{\bar{M}_s} \quad /ppm (w)/, \quad /28/$$

gdzie:

W_i - stężenie wagowe zanieczyszczenia i w próbce w ppm /w/

C_i - stężenie atomowe zanieczyszczenia i w próbce w ppm /a/

\bar{M}_i - średnia masa atomowa zanieczyszczenia i

\bar{M}_s - średnia masa atomowa platyny lub rodu.

Analiza platyny

Opracowana metoda oznaczania zanieczyszczeń w platynie za pomocą spektrometru masowego umożliwia analizę platyny wysokiej czystości i oznaczanie 72 pierwiastków (o zawartości poniżej 0,1% (a)).

W tabeli 1 przedstawiono granice wykrywalności różnych pierwiastków w platynie.

Tabela 1

Lp.	Liczba pierwiastków	Granica wykrywalności 10^{-4} % (w)	Pierwiastki
1	7	0,001 i niżej	Li, Be, B, F, Na, Al, P
2	28	0,001 - 0,01	Mg, Si, S, Cl, Ca, Cs, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, As, J, Sc, Ba, La, Ce, Pr, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu, U
3	23	0,01 - 0,1	K, Cu, Ga, Ge, Se, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Rh, Pd, Ag, In, Sn, Sb, Te, Nd, Sm, Yb, Hf, Th
4	10	0,1 - 1	Ti, Zn, Mo, Ru, Cd, W, Re, Tl, Pb, Bi
5	4	powyżej 1	Os, Ir, Au, Hg

Powyżej 75% pierwiastków można oznaczać w platynie na poziomie 10^{-6} % (w) i niżej.

Opracowana metoda nie pozwala oznaczać wodoru, węgla, azotu, tlenu, tantalu ani gazów szlachetnych.

Do badań użyto próbki platyny dostarczone przez Mennicę Państwową w postaci proszku i wzorca SRM No 680 - (platyna wysokiej czystości) oraz SRM No 681 (platyna domieszkowana) z National Bureau of Standards (Państwowy Urząd Normalizacyjny Stanów Zjednoczonych).

Ponieważ próbki badanego materiału, używane jako elektrody w źródle iskrowym spektrometru, powinny mieć kształt walców lub prostopadłościanów o długości 12 - 20 mm i średnicy lub przekątnej małej ściany 1 - 2 mm, odpowiedni kształt elektrod otrzymano prasując je pod ciśnieniem 200 kg/cm². Forma do prasowania elektrod wykonana jest z żelaza i dlatego należy się liczyć z tym, że jest możliwe powierzchniowe zanieczyszczenie materiałem formy, przede wszystkim żelazem i chromem.

Oczyszczanie powierzchniowe elektrod za pomocą trawienia jest w tym przypadku niedopuszczalne ze względu na ich dużą porowatość. Z tego powodu oczyszczanie przeprowadzono w źródle jonów, wstępnie wygrzewając i iskrząc próbkę/p. str. 17/. Wzorce (drut \varnothing 0,51 mm) trawiono w czystej wodzie królewskiej.

Warunki pracy spektrometru masowego

Właściwe przygotowanie spektrometru masowego ma istotny wpływ na wyniki analizy. Proces przygotowania spektrometru prowadzi do obniżenia tła własnego przyrządu oraz usunięcia z "pamięci" przyrządu materiału uprzednio badanego.

Jeżeli ciśnienie w analizatorze elektrostatycznym jest wyższe niż $8 \cdot 10^{-9}$ Tr lub jeżeli za pomocą spektrometru badano uprzednio inny materiał, należy oczyścić i odgazować układ próżniowy.

W tym celu, przed wprowadzeniem próbek platyny do źródła jonów, wytrawiano w wodzie królewskiej tantalowe uchwyty próbek, szczeliny i tarcze ochronne. Wnętrze źródła jonów oczyszczano drobnopięnistym papierem ściernym i usuwano pył batystem zwilżonym w acetonie cz.d.a.

Układ próżniowy wygrzewano przez 16 - 24 godzin.

Po wprowadzeniu próbek do źródła jonów i odpompowaniu do ciśnienia 10^{-7} Tr, próbki wygrzewano w temperaturze około 200°C przez około 1 godz w celu usunięcia gazowych zanieczyszczeń z ich powierzchni. Po ochłodzeniu próbek prowadzono końcowy proces oczyszczania elektrod w warunkach pracy spektrometru, tzn. prowadzono iskrzenie próbek do wyiskrzenia ładunku $1 \cdot 10^{-7}\text{C}$.

Wprost proporcjonalnie do szerokości s_0 szczeliny głównej /rys. 1/ rośnie jej powierzchnia, czyli prąd jonowy, oraz skraca się czas naświetlania płyty ładunkiem tej samej wielkości. Stwierdzono doświadczalnie, że podczas iskrzenia platyny czas naświetlania ładunku 10^{-7}C , w zależności od szerokości szczeliny głównej, zmienia się jak w tabeli 2.

Tabela 2

Lp.	Szerokość szczeliny głównej s_0 (μm)	Czas naświetlania (godz)
1	5	5 - 8
2	10	2,5 - 3
3	15	2 - 2,5
4	20	1,5 - 2
5	30	1 - 1,25
6	40	0,5 - 0,75
7	50	0,25 - 0,5
8	60	0,25 - 0,5
9	70	0,25
10	80	0,2
11	90	0,2
12	100	0,15

W tabeli 2 podano wartości czasu iskrzenia już po dokonaniu przediskrzenia, czyli ostatecznego oczyszczania próbek w spektrometrze bezpośrednio przed analizą. Stwierdzono, że stosując szerokość szczeliny 40 - 50 μm , udaje się naświetlić na płycie fotograficznej maksymalny ładunek $3 \cdot 10^{-7}\text{C}$ (razem z przediskrzeniem i ładunkami mniejszymi od $1 \cdot 10^{-13}\text{C}$ do $1 \cdot 10^{-7}\text{C}$) w ciągu 3 - 4 godzin. Naświetlenie płyty maksymalnym ładunkiem $1 \cdot 10^{-6}\text{C}$ (razem $1,55 \cdot 10^{-6}\text{C}$) wymaga około 6 - 8 godzin.

Podczas naświetlania płyt fotograficznych platyną szerokość szczeliny wynosiła od 30 do 70 μm . Zbytne zwiększanie szczeliny głównej nie jest właściwe, gdyż z jej wzrostem maleje zdolność rozdzielcza. Jest to parametr określający możliwość wykształcenia w danym zakresie mas dwóch oddzielnych linii spektralnych o założonej różnicy mas. Innymi słowy, zwiększenie zdolności rozdzielczej zmniejsza prawdopodobieństwo koincydencji linii, częste zwłaszcza w zakresie małych mas, a w szczególności, gdy materiał przeznaczony do analizy ma dużo zanieczyszczeń.

Analizę platyny przeprowadzono przy najwyższym dopuszczalnym napięciu - około 25 kV, gdyż ze wzrostem energii kinetycznej jonów rośnie ilość srebra wydzielonego przez nie na płycie fotograficznej.

Miarą czułości analizy może być minimalna liczba jonów wywołujących zaczerwienie na milimetrze kwadratowym materiału światłoczułego.

Według danych literaturowych [3] - do powstania obrazu Pt^{+1} na płytach Ilford Q₂, stosowanych jako detektor, przy różnych napięciach przyspieszających wystarcza jonów:

Tabela 3

Lp.	Napięcie przyspieszające /kV/	Liczba jonów/mm ²
1	2,5	$1 \cdot 10^8$
2	5,0	$3 \cdot 10^7$
3	10,0	$1 \cdot 10^7$
4	15,0	$4 \cdot 10^6$
5	20,0	$2,5 \cdot 10^6$
6	25,0	$2 \cdot 10^6$

Jak widać z tabeli 3 - dziesięciokrotne zmniejszenie napięcia - od 25 kV do 2,5 kV - zwiększa niezbędną liczbę jonów, czyli obniża czułość pięćdziesięciokrotnie. Z tego powodu korzystne jest stosowanie możliwie największego napięcia przyspieszającego.

Do wartości napięcia przyspieszającego dobrano napięcie w analizatorze elektrostatycznym około 2,55 kV, przy którym uzyskiwano największy prąd jonowy.

Do analizy platyny uznano za najodpowiedniejszy zakres mas od ok. 6 j.m.a. do 238 j.m.a., to znaczy zakres pozwalający oznaczyć zanieczyszczenia od litu do uranu.

Przy napięciu przyspieszającym jony - ok. 25 kV, wymagany zakres mas otrzymujemy na płycie fotograficznej przy natężeniu prądu wzbudzającego pole magnetyczne równym 4,2 A.

Eksperymentalnie dobrano warunki wzbudzenia iskry próżniowej. Za najbardziej odpowiednio uznano:

- napięcie anodowe tyratronu generatora iskrzenia - 3,8 - 4,0 kV,
- częstotliwość impulsu - 3 kHz,
- długość impulsu - 40 μs.

Warunki naświetlania płyty zestawiono w tabeli 4.

Tabela 4

Ciśnienie w źródle jonów	$1 \cdot 10^{-7}$ Tr
Ciśnienie w analizatorze elektrostatycznym	$8 \cdot 10^{-9}$ Tr
Szerokość szczeliny głównej	30 - 70 μm
Prąd zasilania elektromagnesu	4,2 A
Napięcie przyspieszające	24,8 kV
Napięcie w analizatorze elektrostatycznym	2,55 kV
Napięcie anodowe tyratronu generatora iskrzenia	3,8 - 4 kV
Częstotliwość impulsu	3 kHz
Długość impulsu	40 μs

Warunki wywoływania płyt fotograficznych m.in. mają wpływ na takie parametry, jak nachylenie i długość zakresu prostoliniowego krzywej charakterystycznej, czyli na granicę wykrywalności oraz także na tło płyty fotograficznej. Skrócenie czasu wywoływania pozwala zmniejszyć tło, które bardzo utrudnia prowadzenie analizy, jednakże należy się liczyć w takim przypadku z obniżeniem czułości analiz, gdyż bardzo słabe linie mogą nie zostać wywołane.

Ustalono następujący proces wywoływania płyt:

a/ wywoływanie płyty przez trzy minuty w roztworze o następującym składzie:

- metal	2,3 g
- siarczyn sodu bzw.	72,0 g
- hydrochinon	8,8 g
- węglan sodu jednowodny	56,0 g
- bromek potasu	4,0 g
- woda	1,0 l

b/ kąpiel w roztworze /5% roztwór kwasu octowego/ przerywającym proces wywoływania - ok. 10 s.

c/ utrwalenie w utrwalaczu uniwersalnym U-1 /prod. Fotón/ przez około 12 minut.

Temperatura kąpeli wywoływania, roztworu przerywającego wywoływanie oraz utrwalacza: $20^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$.

d/ płukanie w wodzie bieżącej około 30 minut,

e/ płukanie w wodzie destylowanej około 1 minuty,

f/ suszenie płyty w temperaturze pokojowej, w zaciemnionym miejscu.

Analiza jakościowa platyny

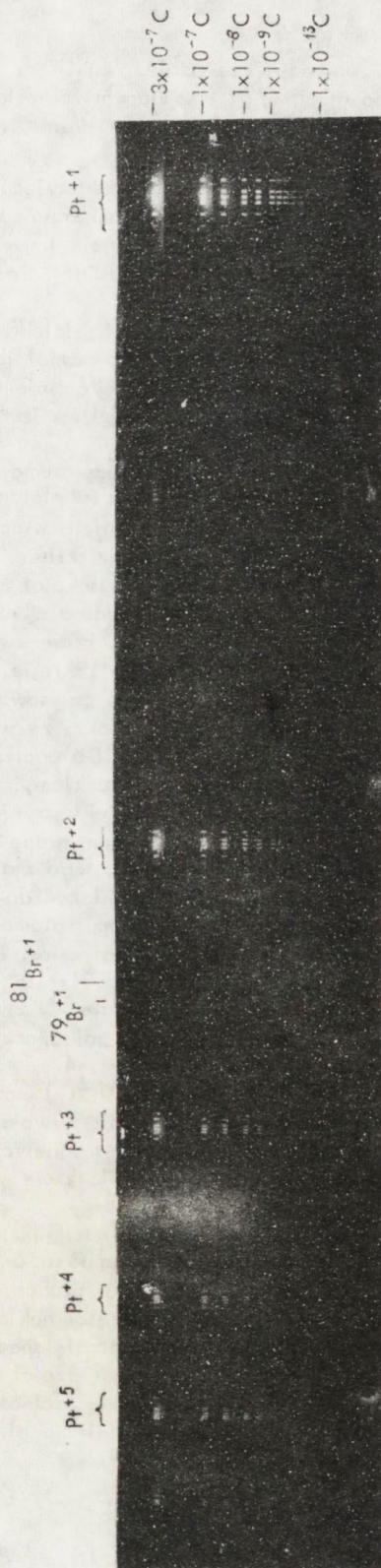
Na rys. 4 pokazano fotografię negatywową fragmentu płyty fotograficznej naświetlonej platyną. W rzeczywistości płyta jest biała z czarnymi liniami. Dane o płycie fotograficznej podano w tabeli 5.

Tabela 5

Zakres mas	27 - 208 j.m.
Największy naświetlony ładunek	$3 \cdot 10^{-7}$ C
Liczba ekspozycji	16
Szerokość szczeliny głównej	30 μm
Zdolność rozdzielcza	2500

Od lewej do prawej strony fotografii rośnie masa jonów. Najmocniejsze linie po prawej stronie płyty pochodzą od jonów platyny pojedynczo naładowanych. Kolejno od prawej - $^{198}\text{Pt}^{+1}$ (7,21%), $^{196}\text{Pt}^{+1}$ (25,3%), $^{195}\text{Pt}^{+1}$ (33,8%), $^{194}\text{Pt}^{+1}$ (32,9%), $^{192}\text{Pt}^{+1}$ (0,78%), $^{190}\text{Pt}^{+1}$ (0,0127%). W nawiasach podano procentowe zawartości poszczególnych izotopów w platynie. W centralnej części płyty widoczne były, nawet przy najkrótszych ekspozycjach, linie podwójnie, potrójnie i wielokrotnie naładowanych jonów poszczególnych izotopów platyny.

W obszarze 180 - 230 j.m.a. oraz 30 - 120 j.m.a. widoczne było tło, które wywołane zostało - w pierwszym przypadku wokół linii platyny pojedynczo naładowanej, a w drugim przypadku (słabsze) w obszarze występowania linii Pt^{+2} - Pt^{+6} . Ponadto wyraźnie widoczne były linie jonów platyny, które zmieniły ładunek z +3 na +2 (zakres mas 145 - 150) oraz bardzo silne linie o masie 79 i 81 odpowiadające liniom bromu.



Rys. 4. Fotografia negatywowa fragmentu płyty fotograficznej naświetlonej platyną

Nałężenia linii zanieczyszczeń zależą od ilości zanieczyszczenia, a również od stopnia zjonizowania atomów. W omawianym zakresie mas mamy szereg silnych, pojedynczych linii, których interpretacja jest prosta (np. $^{37}\text{Cl}^{+2}$, $^{56}\text{Fe}^{+3}$, $^{75}\text{As}^{+4}$ w zakresie 18.5 - 18.8 j.m.a.).

Interpretację i analizę ilościową utrudnia zdarzająca się często w tym zakresie mas całkowita lub częściowa koincydencja linii. Przypadek całkowitego nałożenia się zachodzi dla linii 20.5, na którą składają się jony $^{41}\text{K}^{+2}$ i $^{123}\text{Sb}^{+6}$. Różnica między masami tych jonów wynosi 0.0054. Zdolność rozdzielcza przyrządu jest za mała by je odseparować.

Wiedząc, że stosunek dwukrotnie do sześciokrotnie zjonizowanych w źródle iskrowym jonów wynosi ok. 500, pominięto udział jonów Sb w formowaniu linii. Przykładem częściowej koincydencji mogą być linie $^{65}\text{Cu}^{+4}$ i $^{195}\text{Pt}^{+12}$. W tym przypadku różnica mas wynosi 0.0152 i możliwe jest oddzielne fotometrowanie linii miedzi.

Na wykresach rejestratora w zakresie mas atomowych 47 - 67 zaobserwowano ze sobą linie pochodzących od kolejnych izotopów platyny 3- i 4-krotnie zjonizowanych.

Linie $^{190}\text{Pt}^{+4}$ i $^{192}\text{Pt}^{+4}$ są dobrą ilustracją wspomnianego faktu /wzór 27/, że miarą całkowitej ilości jonów padających na kliszę jest powierzchnia pod krzywą fotometryczną. W omawianym przypadku wysokości obu krzywych niewiele się różnią, a większa zawartość izotopu ^{192}Pt wynika z większej szerokości krzywej.

Liniiom Pt towarzyszy występowanie tła, które zwiększa błąd popełniany przy analizie ilościowej znajdujących się w tym zakresie pierwiastków. Pomiedzy liniami $^{196}\text{Pt}^{+3}$, na bardzo silnym tle, widać było zarysowujący się pik złota $^{197}\text{Au}^{+3}$. Odpada tu możliwość ilościowej analizy złota, ze względu na bardzo niekorzystny stosunek nałężenia linii do nałężenia tła. Do analizy wykorzystano linie złota otrzymane przy naświetlaniu mniejszym ładunkiem, gdzie tło było znacznie mniejsze. Zmniejszenie się tła przy mniejszych ekspozycjach widać wyraźnie na rys. 4.

W zakresie 145 - 149 j.m.a. stwierdzono grupę czterech linii powstałych w wyniku zmiany ładunku jonów Pt. Mechanizm tego zjawiska opisano na str. 6.

Linie te, zwane często liniami Astona, są łatwe do rozpoznania ze względu na asymetryczny kształt. Od strony niższych mas atomowych występuje charakterystyczny "ogon" tła, prawa zaś krawędź linii jest ostra. Tło towarzyszące tym liniom obserwować można na rys. 4, przy ładunku $3 \cdot 10^{-7}\text{C}$.

Widmo masowe platyny jest bardzo bogate w związku z tym, że platyna ma 6 izotopów. Oprócz linii wywołanych przez pojedynczo naładowane jony, występują linie wielokrotnie naładowanych jonów /rys. 4/.

Przy bardzo długich ekspozycjach ($1 \cdot 10^{-6}\text{C}$) można zidentyfikować linie platyny Pt^{+16} . Ponadto na płycie występują linie wywołane przez jony zmieniające ładunek w analizatorach elektrostatycznym i magnetycznym.

W tabeli 6 pokazano wartości m/ne linii, które występują na płycie naświetlonej platyną.

Opierając się na danych tabeli 6 dotyczących linii wielokrotnie zjonizowanej platyny przeprowadzono, zgodnie z procedurą opisaną na str. 6-11, rozpoznanie wszystkich zanieczyszczeń występujących w analizowanej próbce. Ponieważ otrzymane widmo masowe składało się z bardzo wielu w części nakładających się na siebie linii, w trakcie przyporządkowywania posługiwano się specjalnie sporządzonym w tym celu wykazem zawierającym zestawienie większości linii masowych pierwiastków, które może zawierać próbka, oraz obliczone zdolności rozdzielcze, niezbędne do zauważalnego rozdzielania sąsiadujących linii na płycie.

Tabela 6

Wartości m/ne jonów pojedynczo i wielokrotnie naładowanych

Pr	190	192	194	195	196	198
	0,0127%	0,78%	32,9%	33,8%	25,3%	7,21%
1 ⁺	189.9599	191.9614	193.9628	194.9648	195.9650	197.9675
2 ⁺	94.9800	95.9807	96.9814	97.4824	97.9825	98.9838
3 ⁺	63.3200	63.9871	64.6543	64.9883	65.3217	65.9892
4 ⁺	47.4900	47.9904	48.4907	48.7412	48.9912	49.4919
5 ⁺	37.9920	38.3923	38.7926	38.9930	39.1930	39.5935
6 ⁺	31.6600	31.9936	32.3271	32.4941	32.6608	32.9946
7 ⁺	27.1371	27.4231	27.7090	27.8521	27.9950	28.2811
8 ⁺	23.7450	23.9952	24.2453	24.3706	24.4956	24.7459
9 ⁺	21.1066	21.3290	21.5136	21.6628	21.7739	21.9964
10 ⁺	18.9960	19.1961	19.3963	19.4965	19.5965	19.7968
11 ⁺	17.2691	17.4510	17.6021	17.7241	17.8150	17.9970
12 ⁺	15.8300	15.9968	16.1636	16.2471	16.3304	16.4973
13 ⁺	14.6123	14.7662	14.9202	14.9973	15.0742	15.2283
14 ⁺	13.5686	13.7115	13.8545	13.9261	13.9975	14.1405
15 ⁺	12.6640	12.7974	12.9309	12.9977	13.0643	13.1978
16 ⁺	11.8725	11.9976	12.1477	12.1853	12.2478	12.3730
7 → 6	36.9367	37.3258	37.7150	37.9098	38.1043	38.4937 ^{x/}
6 → 5	45.5904	46.0707	46.5511	46.7916	47.0316	47.5122 ^{x/}
5 → 4	59.3625	59.9879	60.6134	60.9265	61.2391	61.8849 ^{x/}
4 → 3	84.4266	85.3162	86.2057	86.6510	87.0955	87.9856 ^{x/}
5 → 3	105.5333	106.6452	107.7571	108.3138	108.8694	109.9820 ^{x/}
3 → 2	142.4700	143.9711	145.4720	146.2236	146.9737	148.4756 ^{x/}

^{x/} Wartości M linii, które wywołały jony platyny zmieniające ładunek w analizatorach

Z tego wykazu wybrano linie odpowiednie do oznaczenia ilościowego pierwiastków, które mogą znajdować się w próbkach platyny. Zestaw tych linii zamieszczono w tabeli 7.

Tabela 7

Pierwias-tek	I. masowa	Pierwias-tek	I. masowa	Pierwias-tek	I. masowa
Li	7	Ge	72	Pr	141
Be	9	As	75	Nd	146
B	11	Se	80	Sm	149
F	9 1/2	Br	79	Eu	153
Na	23	Rb	85	Gd	157
Mg	12 1/2 i 24	Sr	88	Tb	159
Al	13 1/2 i 27	Y	89	Dy	163
Si	9 1/3 i 28	Zr	90	Hó	165

Pierwias- tek	I. masowa	Pierwias- tek	I. masowa	Pierwias- tek	I. masowa
P	15 1/2	Nb	93	Er	166
S	10 2/3	Mo	47 1/2 i 92	Tm	169
Cl	19 1/3	Ru	101	Yb	172
K	13 1/3	Rh	103	Lu	175
Ca	17 1/2 i 35	Pd	105	Hf	178
Sc	22 1/2 i 45	Ag	107	W	182
Ti	23 1/2 i 48	Cd	111	Re	185
V	25 1/2 i 51	In	115	Os	189
Cr	26 1/2 i 52	Sn	118	Ir	95 1/2 i 191
Mn	27 1/2 i 55	Sb	121	Au	98 1/2 i 197
Fe	56	Te	128	Hg	202
Co	29 1/2 i 59	J	127	Tl	205
Ni	58 i 62	Cs	133	Pb	208
Cu	63	Ba	135	Bi	209
Zn	67	La	139	Th	232
Ga	69	Ce	140	U	238

Granica wykrywalności zanieczyszczeń w platynie

W czasie przeprowadzanych badań stwierdzono, że przy naświetlaniu płyty ma-
łymi ładunkami platyny (rys. 4) linie jonów $^{190}\text{Pt}^{+1}$ o zawartości $1,27 \cdot 10^{-4}\%$,
jonów $^{192}\text{Pt}^{+1}$ o zawartości $7,8 \cdot 10^{-3}\%$ i jonów $^{198}\text{Pt}^{+1}$ o zawartości $7,2 \cdot 10^{-2}\%$
powstają odpowiednio przy ładunku $4 - 6 \cdot 10^{-11}\text{C}$, $6 \cdot 10^{-13}\text{C}$ - $1 \cdot 10^{-12}\text{C}$
i $8 \cdot 10^{-14}\text{C}$ - $1 \cdot 10^{-13}\text{C}$. Powierzchnie omawianych linii wynoszą około
 $0,08 \text{ mm}^2$. Stąd wynika, że dla pierwiastka o jednym izotopie najmniejszy naświe-
tlony ładunek potrzebny do wywołania zaczernienia o powierzchni $0,08 \text{ mm}^2$ na
płytcie fotograficznej wynosi średnio około $6 \cdot 10^{-15}\text{C}$, gdyż:

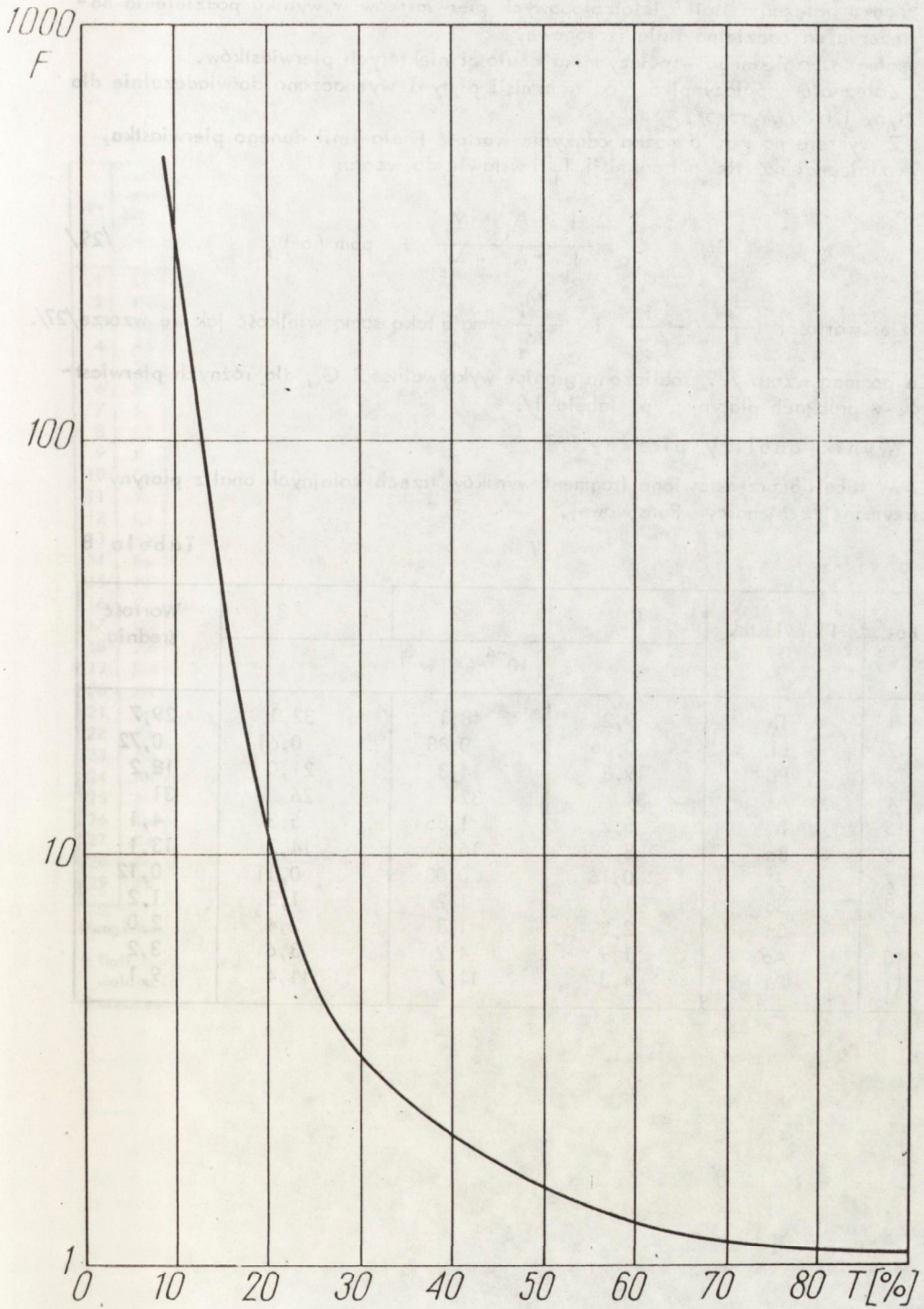
$$1,27 \cdot 10^{-4} \cdot 4 \cdot 10^{-11} = 5,1 \cdot 10^{-15}\text{C}$$

Powierzchnia bardzo słabych linii innych pierwiastków jest nawet dwukrotnie
mniejsza. Ładunek potrzebny do wywołania linii o dwukrotnie mniejszej powierzch-
ni wynosi około $E_0 = 3 \cdot 10^{-15}\text{C}$.

Ponieważ maksymalny ładunek wynosi $1 \cdot 10^{-6}\text{C}$, najmniejszą ilość pierwiastka,
którego jony wywołają przy tym ładunku linię na płycie wyraża wzór:

$$G_0 = \frac{3 \cdot 10^{-15}}{1 \cdot 10^{-6}} = 3 \cdot 10^{-9} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ ppm (a)}$$

Jest to dolna granica wykrywalności metody dla pierwiastków jednoizotopowych
i przy tle równym zero. Jednakże efektywna granica wykrywalności G_w poszcze-
gólnych pierwiastków jest często gorsza i zależy od niżej wymienionych czynników:
- tła powstałego w wyniku zderzeń jonów i gazów szczątkowych,
- nakładania się tła linii głównego składnika na odległe linie zanieczyszczeń,
/zjawisko to jest bardzo wyraźne, gdy akumulacja ładunku jest szybsza niż jego
odpływ po powierzchni płyty. Występuje ono tym wyraźniej, im naświetlanie pły-
ty przeprowadzane jest silniejszym strumieniem jonów/.



- zadywienia płyty spowodowanego przez halo elektronowe, głównie po stronie wysokich mas, od silnych linii masowych,
- spadku natężenia linii wieloizotopowych pierwiastków w wyniku podzielenia natężenia na oddzielne linie izotopowe,
- małego względnego współczynnika czułości niektórych pierwiastków.

Zależność współczynnika F od transmisji płyty T wyznaczono doświadczalnie dla platyny i rodu /rys. 5/.

Z wykresu na rys. 5 można odczytać wartość F dla linii danego pierwiastka, wykształconej na tle o transmisji T_T i wstawić do wzoru:

$$G_w = G_o \frac{I_s \cdot A_i \cdot M_i}{I_i \cdot A_s \cdot M_s} F \text{ ppm } (a), \quad /29/$$

gdzie: wartości $\frac{I_s}{I_i}$, $\frac{A_i}{A_s}$ i $\frac{M_i}{M_s}$ mają taką samą wielkość jak we wzorze /27/.

Za pomocą wzoru /29/ obliczono granice wykrywalności G_w dla różnych pierwiastków w próbkach platyny /p. tabela 1/.

Wyniki analizy platyny

W tabeli 8 przedstawiono fragment wyników trzech kolejnych analiz platyny otrzymanej z Mennicy Państwowej.

Tabela 8

Lp.	Pierwiastek	1	2	3	Wartość średnia
		[10 ⁻⁴ % (w)]			
1	Th	9,2	48,1	32,1	29,7
2	Bi	0,66	0,88	0,61	0,72
3	Pb	19,3	14,3	21,0	18,2
4	Au	34	32	26	31
5	Ir	5,2	1,85	5,3	4,1
6	Ba	8,8	16,3	14,3	13,1
7	J	0,16	0,08	0,11	0,12
8	Sb	1,0	1,2	1,3	1,2
9	Sn	2,2	1,3	2,4	2,0
10	Ag	1,9	4,2	3,6	3,2
11	Pd	4,3	11,7	11,4	9,1

Wyniki analizy wzorca NBS Pt - 680

Lp.	Symbol	Stężenia zanieczyszczeń w ppm /w/						Obliczenia dla normalnego rozkładu			Dane wg atestu NBS-680	
		I	II	III	IV	V	VI	Średnia arytm.	Odchylenia stand.		Wartość	Przedział
									bezwzgl.	wzgl.		
1	Li	0,221	0,080	0,050	0,080	0,080	0,050	0,093	0,064	0,68		
2	Na	10,0	3,0	0,64	10,0	9,8	0,56	5,7	4,75	0,84		
3	Mg	0,18	0,10	0,08	0,10	0,11	0,10	0,11	0,035	0,31	1,0	0,050 - 2,0
4	Al	2,3	0,37	0,43	0,28	0,65	0,31	0,72	0,78	1,08		
5	Si	1,0	0,30	0,46	0,25	0,60	0,30	0,48	0,28	0,58		
6	P	0,26	0,27	0,39	0,40	0,40	0,20	0,32	0,087	0,27		
7	S	0,060	0,015	-	-	-	-	0,037				
8	Cl	0,80	0,3	0,22	0,17	0,26	0,14	0,31	0,24	0,78		
9	K	270,0	162,0	100,0	171,0	72,0	6,41	130,0	91,5	0,70		
10	Ca	6,2	2,7	17,01	6,0	5,1	1,5	6,4	5,5	0,86		
11	V	0,052	0,050	0,013	0,030	0,080	0,03	0,042	0,023	0,55		
12	Cr	5,2	2,0	2,3	1,6	2,3	0,65	2,34	1,53	0,65		
13	Mn	0,37	0,24	0,31	0,16	0,31	0,1	0,25	0,10	0,41		
14	Fe	16,5	10,1	12,5	7,9	13,6	3,9	10,7	4,46	0,41	0,7	0,60 - 2,6
15	Ni	2,6	2,5	1,4	1,1	1,5	0,7	1,64	0,76	0,46	1,0	0,30 - 1,0
16	Co	0,13	0,1	0,1	0,06	0,16	0,04	0,098	0,044	0,45		
17	Cu	1,0	0,8	0,7	0,65	0,63	0,34	0,68	0,21	0,31	0,1	0,087 - 1,0
18	Zn	1,5	1,2	0,76	1,2	0,80	0,42	0,98	0,39	0,40		
19	Ga	0,5	0,2	0,16	1,6	0,20	?	0,53	0,61	1,15		
20	As	0,07	0,03	0,02	0,01	0,07	?	0,040	0,028	0,71		
21	Br	0,16	0,2	0,05	0,05	0,14	0,08	0,11	0,062	0,55		
22	Pd	3,2	2,0	1,3	0,7	1,4	0,97	1,6	0,90	0,56	0,2	
23	Ag	0,55	0,15	0,19	0,08	0,17	0,23	0,23	0,16	0,72	0,1	0,06 - 1,0
24	Rh	0,47	0,58	0,82	0,35	0,55	0,6	0,56	0,156	0,28	0,2	0,090 - 1,0
25	In	?	0,95	0,63	?	0,80	0,18	0,64	0,33	0,52		
26	Sn	0,8	0,82	0,62	0,53	0,67	0,6	0,67	0,11	0,17		
27	Te	1,3	0,59	0,28	0,27	0,22	0,23	0,48	0,42	0,88		
28	Au	?	2,1	?	1,5	1,0	?	1,5	0,55	0,36	1,0	0,1 - 8,0
29	Pb	3,0	2,2	3,6	3,5	1,54	1,3	2,52	0,99	0,39	1,0	0,60 - 3,0

Uwagi do tabel 9 i 10:

- linii izotopowej na płycie fotograficznej nie znaleziono /zawartość pierwiastka poniżej granicy wykrywalności/

? oznaczenie niemożliwe /wada emulsji fotograficznej/

Tabela 10

Wyniki analizy wzorca NBS Pt - 681

Lp.	Symbol	Stężenia zanieczyszczeń w ppm /w/						Obliczenia dla normalnego rozkładu			Dane wg atestu NBS - 681	
		I	II	III	IV	V	VI	Średnia arytm.	Odchylenia stand.		War-tość	Przedział
									bezwzgl.	wzgl.		
1	Li	0,08	?	?	?	?	?					
2	B	0,004	?	?	0,007	?	?					
3	Na	4,0	3,6	0,65	10,0	7,2	14,4	6,64	4,9	0,75		
4	Mg	104,0	72,0	40,0	10,0	180,0	360,0	127,7	128,0	1,0	12,0	4,7 - 15,0
5	Al	3,0	3,0	0,26	6,25	0,36	5,0	2,98	2,41	0,81		
6	Si	11,0	13,0	8,0	6,0	15,0	19,0	12,0	4,7	0,39		
7	P	2,2	0,54	0,8	3,7	1,35	2,4	1,8	1,17	0,64		
8	S	1,2	?	?	?	?	?					
9	Cl	0,21	0,06	0,10	0,10	0,07	0,03	0,095	0,06	0,65		
10	K	20,7	1,26	2,4	16,2	7,7	11,7	10,0	7,7	0,77		
11	Ca	58,5	45,0	23,4	75,0	81,0	180,0	77,1	54,5	0,71		
12	Ti	5,4	?	3,8	7,2	1,3	7,2	5,0	2,5	0,50		
13	V	1,56	0,50	3,4	3,5	1,8	2,3	2,17	1,15	0,53		
14	Cr	2,1	0,3	0,8	4,0	1,6	15,6	4,1	5,8	1,42		
15	Fe	19,6	13,65	14,85	32,2	23,7	28,5	22,1	7,42	0,37	5,0	3,5 - 12,0
16	Ni	3,4	1,6	1,7	4,5	2,5	0,48	2,36	1,43	0,60	0,5	0,5 - <1,0
17	Cu	55,8	29,0	19,6	64,8	50,4	91,8	51,9	25,8	0,50	5,0	2,0 - 6,3
18	Zn	1,17	0,45	0,31	1,5	0,9	0,9	0,87	0,44	0,51		
19	As	0,12	0,05	?	0,14	0,09	0,09	0,098	0,034	0,35		
20	Zr	26,7	13,0	14,2	22,0	19,2	18,8	18,98	5,05	0,26	11,0	10,6 - 11,5
21	Rh	39,0	35,1	16,8	39,0	28,0	35,0	32,1	8,52	0,26	9,0	5,2 - 10,0
22	Pd	39,5	19,5	29,0	52,5	42,4	42,0	36,5	12,6	0,34	6,0	4,0 - 6,1
23	Ag	57,5	10,9	11,0	30,0	30,2	37,8	29,5	17,5	0,59	2,0	1,4 - 2,1
24	In	1,3	0,3	0,34	0,54	0,27	0,38	0,52	0,39	0,75		
25	Sn	2,3	1,4	1,25	3,7	2,5	2,64	2,3	0,90	0,39		
26	Sb	?	1,85	0,1	0,3	0,2	3,6	1,21	1,5	1,25		
27	Te	0,46	0,23	?	0,65	0,3	0,38	0,40	0,16	0,40		
28	Ir	8,0	10,8	8,9	14,2	9,4	9,9	10,2	2,17	0,21	11,0	5,0 - 11,0
29	Au	59,0	35,7	16,5	42,8	30,6	30,6	35,9	14,2	0,40	9,0	5,0 - 10,0
30	Pb	237,0	69,0	72,6	244,0	173,8	137,5	155,6	76,8	0,49	12,0	8,5 - 15,0

Z danych tabeli 8 wynika, że tylko dla niektórych pierwiastków ich zawartości obliczone z trzech oddzielnych analiz są podobne - np. dla złota, rodu i antymonu. Zdecydowana większość pierwiastków wykazuje wyraźne odstępstwa kolejnych oznaczeń od wartości średniej. Spowodowane to może być albo niepewtarzalnością analizy za pomocą spektrometru masowego, czyli wadą metody, albo niejednorodnością rozkładu zanieczyszczeń w badanej próbce.

Inne dane eksperymentalne jak, przede wszystkim, różne natężenia linii zanieczyszczeń przy tej samej całkowitej liczbie jonów docierających do płyty, a zarazem każdorazowe właściwe odwzorowywanie składu izotopowego pierwiastków zanieczyszczeń i platyny wskazują, że za rozrzut wyników dookoła wartości średniej głównie jest odpowiedzialna niejednorodność badanej próbki. Jest to zresztą zgodne z wynikami badania różnych próbek proszkowych w innych laboratoriach [19].

Ocenę powtarzalności metody można przeprowadzić po uzyskaniu próbki o gwarantowanej jednorodności. Ocenę jednorodności danej próbki przeprowadza się wyskrzypując kilkanaście lub kilkadziesiąt razy znaczną ilość dostarczonego materiału. Oznaczenia takie są bardzo kosztowne.

Przeprowadzono badania na wzorcach platyny NBS PT-680 i NBS PT-681. Wyniki badań przedstawiono w tabelach 9 i 10.

Analiza rodu

Opracowano metodą oznaczania śladowych zawartości zanieczyszczeń w rodzie. W tabeli 11 zestawiono granice wykrywalności różnych pierwiastków z podziałem na 5 grup /por. tab. 1 dla platyny. - str. 16/.

Tabela 11

Liczba pierwiastków	Granice wykrywalności 10^{-4} % (w)	Pierwiastki
3	< 0,001 i niżej	Li, Be, B
21	0,001 - 0,01	F, Na, Mg, Al, P, Se, Br, Sr Y, Ba, La, Ce, Pr, Eu, Tb, Tm, Lu, Au, Bi, Th, U
38	0,01 - 0,1	Si, S, Cl, K, Ca, Sc, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Rb, Zr, Nb, Sb, Te, J, Cs, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Yb, Hf, W, Re, Os, Ir, Pt, Hg, Tl, Pb
8	0,1 - 1	Ti, V, Cr, Mo, Ag, Cd, In, Sn
2	powyżej 1	Ru, Pd

Więcej niż 80% pierwiastków w rodzie można oznaczać od poziomu 10^{-6} % (w) lub niższego. Oznaczanie ilościowe wodoru, azotu, tlenu oraz gazów szlachetnych, a także węgla i tantalu nie jest możliwe (por. str. 12).

Do opracowania metody użyto dwóch próbek rod, dostarczonych przez Mennicę Państwową, w postaci proszku. Próbki miały symbole: A/2 i A/3. Rod prasowano w specjalnej formie, a następnie próbki odpowiedniego kształtu umocowywano za pomocą uchwytów w źródle jonów, w którym, pod próżnią, oczyszczano je podobnie jak próbkę platyny /s. 16/.

Po zakończeniu analizy platyny, a przed analizami rod, spektrometr przygotowano, postępując jak opisano wyżej /p. str. 16-17/.

W źródle iskrowym próbki rod zachowywały się analogicznie jak próbki platyny. Łuk próżniowy w chwili stykania elektrod był bardzo intensywny - obszar wyładowywania energicznie świecił, produkując jednocześnie znaczną liczbę jonów. Przy szczelinie głównej 30 μm otrzymywano prąd jonowy rzędu 10^{-1} nA. Jednakże po jednej lub dwóch sekundach, iskrzenie ustawało, co zmuszało operatora do ciągłego naprzemiennego zbliżania i oddalania od siebie elektrod, celem utrzymania możliwie ciągłego wyładowania.

Ponieważ natężenie prądu jonowego w trakcie iskrzenia rod jest podobne do natężenia prądu przy iskrzeniu platyny, więc czas analizy jest też zbliżony. Zastosowano też poprzednio stosowaną szerokość szczeliny głównej, tj. 30 - 50 μm .

Stosowano najwyższe dopuszczalne napięcie przyspieszające - 24,8 kV. Płyty Ilford Q2 są nieco bardziej czułe na jony rod niż platyny. Zgodnie z danymi tabeli 12 [3] liczba jonów rod, niezbędna do wywołania zauważalnego obrazu na milimetrze kwadratowym materiału światłoczułego, znacznie spada ze zwiększeniem napięcia przyspieszającego V_a .

Tabela 12

Lp.	Napięcie przyspieszające (kV)	Liczba jonów/mm ²
1	2,5	$1,5 \cdot 10^6$
2	5	$8,0 \cdot 10^5$
3	10	$2,9 \cdot 10^5$
4	15	$1,6 \cdot 10^5$
5	20	$1,0 \cdot 10^4$
6	25	$9,0 \cdot 10^4$

Przy ustalonej wartości napięcia przyspieszającego dobrano napięcie 2,55 kV między elektrodami sferycznego analizatora elektrostatycznego.

Ze względu na dużą liczbę pierwiastków zanieczyszczających rod, analizy prowadzono w pełnym zakresie mas atomowych pierwiastków, od litu do uranu, czyli od masy 6 do 240.

Zastosowano:

- napięcie anodowe lampy generatora iskrzenia 3,5 kV
- powtarzalność impulsu 10 kHz
- czas trwania jednego impulsu 20 μs .

Zestawienie parametrów naświetlania płyt podaje tabela 13.

Wywoływanie płyt przeprowadzono analogicznie jak dla platyny /s. 19/.

Tabela 13

1	Ciśnienie w źródle jonów	$1 \cdot 10^{-7}$ Tr
2	Ciśnienie w analizatorze elektrostatycznym	$8 \cdot 10^{-9}$ Tr
3	Szerokość s_0 szczeliny głównej	30 - 50 μm
4	Prąd zasilania elektromagnesu	4,2 A
5	Napięcie przyspieszające	24,8 kV
6	Napięcie na okładkach analizatora elektrostatycznego	2,55 kV
7	Napięcie anodowe generatora iskrzenia	3,5 kV
8	Częstotliwość impulsu	10 kHz
9	Długość impulsu	20 μs

Analiza jakościowa rodu

Widmo masowe rodu jest uboższe od widma platyny, ponieważ rod ma tylko jeden izotop. W widmie znajduje się natomiast sporo linii wywołanych przez jony zmieniające ładunek w obszarze analizatorów. W tabeli 14 pokazano wartości m/ne linii, które występują na płycie naświetlonej rodem.

Tabela 14

Wartości m/ne jonów pojedynczo i wielokrotnie naładowanych

Rh +1	102.9048	+9	11.4338
+2	51.4524	+10	10.2905
+3	34.3016	+11	9.3550
+4	25.7262	+12	8.5754
+5	20.5810	+13	7.9150
+6	17.1508	+14	7.3503
+7	14.7007	+15	6.8603
+8	12.8631		

Wartość M jonu wieloatomowego:

$$\text{Rh}_2^+ - 205.8096$$

Wartości M linii, które wywołały jony rodu zmieniające ładunek

7 - 6	20.0047	6 - 3	68.5346
6 - 5	24.6972	3 - 2	77.1786
7 - 5	28.8133	7 - 3	80.0291
5 - 4	32.1578	4 - 2	102.9048
6 - 4	38.5893	5 - 2	128.6310
7 - 4	45.0209	6 - 2	154.3572
4 - 3	45.6897	7 - 2	180.0834
5 - 3	57.1122	2 - 1	205.8096

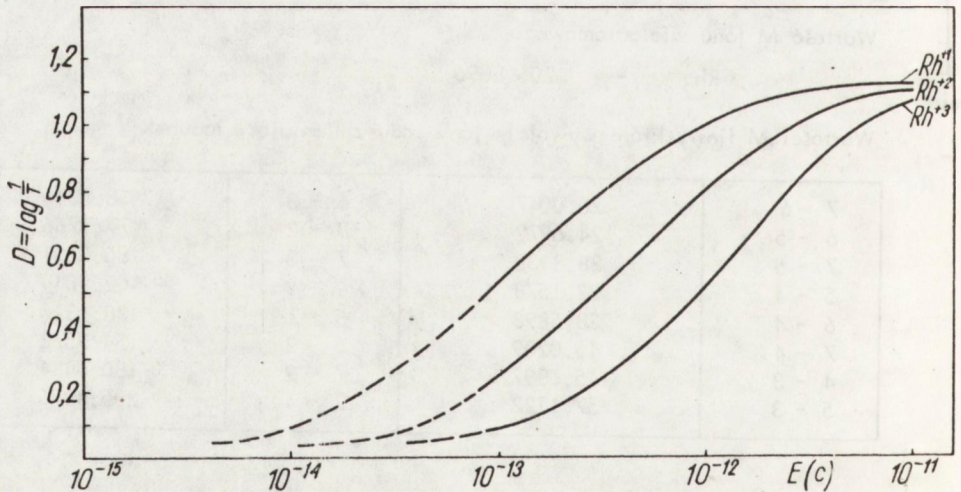
Po uwzględnieniu wszystkich linii na płycie fotograficznej wybrano odpowiednie linie do oznaczania ilościowego pierwiastków, które mogą znajdować się w próbkach rodu. Zestaw tych linii zamieszczono w tabeli 15.

Tabela 15

Li	7	Al	13 1/2	Ca	13 1/3	Fe	56	U 238
Be	9	Si	9 1/3	Sc	45	Co	59	
B	11	P	15 1/2, 31	Ti	48	Ni	58, 61	
F	19	S	10 2/3	V	25 1/2	Cu	63	
Na	23	Cl	35	Cr	26, 53	Zn	66	
Mg	24	K	19 1/2	Mn	55	Ga	69	
Ga	69	Pd	105	Pr	141	Hf	178	
Ge	74	Ag	107	Nd	146	W	184	
As	75	Cd	111	Sm	149	Re	185	
Se	78	In	115	Eu	153	Os	189	
Br	79	Sn	120	Gd	157	Ir	193	
Rb	85	Sb	121	Tb	159	Pt	195	
Sr	88	Te	128	Dy	163	Au	197	
Y	89	J	127	Ho	165	Hg	202	
Zr	90	Cs	133	Er	166	Tl	205	
Nb	93	Ba	135	Tm	169	Pb	208	
Mo	95	La	139	Yb	172	Bi	209	
Ru	49 1/2	Ce	140	Lu	175	Th	232	

Granica wykrywalności

Podczas badań stwierdzono, że przy naświetlaniu płyty małymi ładunkami linia jonu $^{103}\text{Rh}^+$ ma gęstość optyczną 0,6 przy ładunku $1,4 \cdot 10^{-13}\text{C}$, a dla ładunku $3,2 \cdot 10^{-13}\text{C}$ - 0,8. Powierzchnia linii rodu wynosi około $0,06\text{ mm}^2$. Na rys. 6 pokazano krzywe charakterystyczne płyty fotograficznej dla jonów Rh^{+1} , Rh^{+2} i Rh^{+3} .



Z rysunku 6 wynika, że już ładunek $5 \cdot 10^{-15} \text{C}$ wywołuje linię o gęstości optycznej 0,05, co potwierdza dane z tabeli 12. Dla linii o mniejszej szerokości (w zakresie od 1 - 80 j.m.) ładunek potrzebny do wywołania linii na płycie o powierzchni równej $0,04 \text{ mm}^2$ wynosi około $3 \cdot 10^{-15} \text{C}$.

Postępując zgodnie z podanymi obliczeniami (s. 23), określono granice wykrywalności poszczególnych zanieczyszczeń w rodzie (tabela 11).

Wyniki analizy próbek rodzu

W tabeli 16 przedstawiono wyniki analizy dwóch próbek rodzu.

Tabela 16

Wyniki analizy dwóch próbek rodzu / 10^{-4} % (w) /

Lp.	Pierwiastek	Rh A/2				Rh A/3
		x_1	x_2	x_3	\bar{x}	\bar{x}
1	Li	6,4	4,7	2,8	4,3	2,5
2	Be	0,27	0,14	0,46	0,29	-
3	B	37	14	18	23	0,9
4	F	0,042	0,05	0,1	0,064	11
5	Na	35,7	21,3	68	41,7	powyżej 1%
6	Mg	176	117	151	146	40
7	Al	61	40	63	55	55
8	Si	29,5	52	60	47,2	3000
9	P	1,4	2,1	3,5	2,3	2,2
10	S	30,2	64,8	21,6	35,3	440
11	Cl	1610	1230	1370	1740	powyżej 1%
12	K	245	192	331	256	320
13	Ca	67,5	68,3	48,1	61	310
14	Ti	0,54	0,7	1,26	0,83	4
15	V	2,4	2,9	4,2	3,2	17
16	Cr	28,8	36,1	19,7	28,2	5
17	Mn	7,4	4,3	8,9	6,7	2,6
18	Fe	94	88	112	98	490
19	Co	0,09	0,11	0,16	0,12	1,4
20	Ni	3	8,7	4,2	5,3	26,2
21	Cu	30	39,4	18,7	29,4	92,5
22	Zn	2	1,6	6,2	3,3	81
23	Ga	-	-	-	-	0,8
24	As	1,2	2,3	0,8	1,4	8
25	Se	-	-	-	-	2,3
26	Br	3,7	5,3	6,6	5,2	36,8
27	Rb	0,21	0,66	0,4	0,42	2,7
28	Sr	0,54	0,51	0,90	0,65	6
29	Ru	-	-	-	-	12,5
30	Pd	106	174	117	132	9,7
31	Ag	11,3	12,6	8,7	10,7	4,6
32	In	-	-	-	-	65,8
33	Sb	-	-	-	-	4,6

Lp.	Pier- wiastek	Rh A/2				Rh A/3
		x_1	x_2	x_3	\bar{x}	
34	Sn	-	-	-	-	13
35	Te	-	-	-	-	3,3
36	Ba	22,1	16,6	31,4	23,4	9,7
37	Ir	47,6	39,1	62,3	50	89,6
38	Pt	497	618	421	512	52
39	Au	6,9	4,2	8,1	6,4	7,8
40	Pb	-	-	-	-	122
41	Th	1,5	1,2	1,1	1,3	19

Literatura

1. Ahearn A.J.: Mass spectrometric analysis of solids, Elsevier publishing company /1966/.
2. Addink N.W.H.: Quantitative determination of impurities by means of spark source mass spectrometry, Mass Spectrometry, Academic Press, str. 223 - 231.
3. Kienitz H.: Massenspektrometrie, Verlag Chemie GmbH/1968/.
4. Hannay N.B., Ahearn A.J.: Anal. Chem. 26, 1056 /1954/.
5. Everling F., Mattauch J.: Z. Naturf. 11 a, 68 /1956/.
6. Mattauch J., Herzog R.: Z. Physik 89, 786, /1934/.
7. Крег Р.Д., Эррок Г.А., Вальдрон Ж.Д.: Определение примесей в твердых телах при помощи масс-спектрометра с искровым ионным источником. Успехи масс-спектрометрии, 140-158, Москва 1963.
8. Holliday J.S., Swift P., Wolstenholme W.A.: Quantitative analysis by spark source mass spectrometry, Adv.in mass spectr. vol. 3, str. 143 /1966/.
9. Чупахин М.С., Главин Г.Г.: Журнал Аналитической Химии, 18, 618 (1963).
10. Honig R.E.: Analysis of solids by mass spectrometry, Adv.in mass spectr., vol. 3, str. 101 /1966/.
- II. Чупахин М.С.: Журнал Аналитической Химии, XXII, 3(1967).
12. Romer W.: Teoria procesu fotograficznego, PWN, Warszawa /1955/.
13. Dempster A.J.: Rev.Sci. Instr., 7, 46 /1936/.
14. Goshgarian B.B., Jensen A.U. -Interatomic properties of solids demonstrated by spark ion source, 12-th ASTM E-14, Montreal, 350 /1964/.
15. Owens E.B.: Photographic emulsions as ion detectors in quantitative mass-spectrography. Mass Spectr.Anal. of Solids, Elsevier Publishing 55 - 110 /1966/.
16. Kemula W., Hulanicki A.: Spektralna analiza emisyjna, PWN, Warszawa /1956/.
17. Nutting P.G.: Phil. Magazine, 26, 423 /1913/.
18. Brunne C., Vashage M.: Massenspektrometrie, Verlag Karl Thiernig K.G. München /1964/.
19. Owens E.B.: The Mass Spectrographic Analysis of Powdered Samples, Advances in Mass Spectrometry, 3, 197 - 207, /1966/.

1. Adams A. J. The ...
2. Adams H. J. ...
3. ...
4. ...
5. ...
6. ...
7. ...
8. ...
9. ...
10. ...
11. ...
12. ...
13. ...
14. ...
15. ...
16. ...
17. ...
18. ...
19. ...

