

KHẢO SÁT SỰ MỞ RỘNG CỦA VẠCH QUANG PHỔ PHÁT XẠ VÀ HẤP THỤ CỦA NGUYÊN TỐ BẠC ($\lambda_{Ag} : 3280 \text{ \AA}$) TRONG PHÂN TÍCH QUANG PHỔ MẪU QUẶNG

Savay keomany
Nguyễn Văn Bửu

Mở đầu :

Mẫu quặng là mẫu rất phức tạp gồm rất nhiều nguyên tố có hàm lượng rất lớn và cũng rất nhỏ. Trong phương pháp phân tích quang phổ xác định hàm lượng các nguyên tố trong mẫu địa chất các nguyên tố đó lại ảnh hưởng lẫn nhau về mặt vật lý, hóa học trong nguồn sáng phân tích (hồ quang, ngọn lửa) làm ảnh hưởng đến độ nhạy và độ chính xác của phép phân tích.

Bài báo cáo này nhằm nghiên cứu những ảnh hưởng trên đối với sự mở rộng vạch của nguyên tố phân tích trong phương pháp phân tích quang phổ xác định các nguyên tố trong mẫu quặng.

Kết quả, nghiên cứu trên góp phần đánh giá đầy đủ độ chính xác của phương pháp phân tích quang phổ xác định nguyên tố Ag trong mẫu địa chất bằng phương pháp quang phổ phát xạ và hấp thụ nguyên tử.

1. Công thức dùng để tính sự mở rộng vạch :

Từ công thức cơ bản của mẫu giao thoa kế Fabry—Perot [1, 2]

$$2ne \cos \varphi = K\lambda$$

với : n — Chiết suất không khí ; e — Khoảng cách giữa 2 bản

φ — Góc lệch ; K — Bậc giao thoa ; λ — Bước sóng.

Có thể suy ra được công thức tính sự mở rộng vạch quang phổ :

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda r \Delta r}{f^2 \beta^2} \quad (2)$$

Trong đó :

$\Delta\lambda$: Bán độ rộng vạch, f : Tiêu cự thấu kính trước khe máy đơn sắc :

$$\beta = \frac{f_1}{f_2} = \frac{\text{tiêu cự thấu kính buồng ảnh}}{\text{tiêu cự thấu kính chuẩn trực}}$$

r : Bán kính vân giao thoa,

Δr : Bán độ rộng vân.

Cả 2 phương pháp quang phổ phát xạ và hấp thụ nguyên tử, vạch của nguyên tố bạc dùng để nghiên cứu là :

λ_{Ag} : 3280 Å° là vạch của sự chuyển dời từ mức 30473K về mức cơ bản (đơn vị K: đọc là Kayser và bằng cm^{-1}) [3-4].

Phần I

A) KHẢO SÁT SỰ MỞ RỘNG VẠCH Ag TRONG QUANG PHỔ PHÁT XÁ

1. Khảo sát nhiệt độ các dạng điện cực [6, 7]

Các dạng điện cực dùng để nghiên cứu có 3 dạng sau đây :

1. Dạng điện cực thường với đường kính lỗ trong 3,5mm độ sâu 3mm
2. Dạng điện cực tiện với đường kính ngoài 4mm và với đường kính lỗ trong 2mm, độ sâu 4.5mm.
3. Dạng điện cực thắt với đường kính lỗ trong 3,5mm, độ sâu 3mm.

Máy móc sử dụng : - Máy đơn sắc PGS2, Hồ quang đr2 và máy UBI một chiều, kính ảnh TUnI.

Dùng phương pháp xác định tỷ số cường độ của 2 vạch của cùng một nguyên tố để tính toán nhiệt độ [3]. Ở đây chúng tôi dùng 2 vạch Zn với bước sóng λ_{Zn} : 3075,9 Å° và λ_{Zn} : 3072 Å° để xác định nhiệt độ.

Mẫu được chuẩn bị với hàm lượng Zn cố định 0,3% và các hàm lượng Na, K, Ca, và hỗn hợp (K + Na + Ca) từ 0,3% đến 10%. Chế độ chụp được chọn như sau : Hồ quang một chiều 10A, hồ quang xoay chiều 10A và 20A.

Kết quả thu được : Cả 3 dạng điện cực trên thì điện cực thứ 3 có nhiệt độ cao nhất. Nhiệt độ khi dùng dòng một chiều là 6650°K, khi dùng dòng xoay chiều 10A là 6500°K và 20A là 6900°K. Khi thêm những chất phụ Na và K thì nhiệt độ hồ quang giảm nhiều nhất là 550°K cũng như khi thêm hỗn hợp Na + K + Ca thì nhiệt độ hồ quang giảm nhiều nhất cũng là 550°K : ngược lại khi thêm chất phụ Ca thì nhiệt độ hồ quang không thay đổi.

2. Khảo sát sự mở rộng quang phổ vạch của Ag trong mẫu quang (λ : 3280 Å°):

Để nghiên cứu sự mở rộng vạch quang phổ Ag chúng tôi dùng giao thoa kế Fabry-perot thạch anh ghép phối hợp với máy đơn sắc PGS2 [2].

Mẫu chuẩn là mẫu địa chất trong nhóm Pirit vàng mặt nguyên tố Ag, với các thành phần của các nguyên tố còn lại trong mẫu đã biết trước. Mẫu được pha theo nồng độ Ag từ $3 \cdot 10^{-3}$... 10^{-1} %. Chọn một mẫu có nồng độ bạc thích hợp làm nền và thay đổi nồng độ Na từ 0,5%... 0,05%. lấy điện cực dạng thứ 3 làm điện cực nghiên cứu và áp dụng công thức (2) để tính toán.

Kết quả thu được :

Giá trị của bán độ rộng vạch ở 3280 Å° cho trong bảng sau :

Nồng độ Ag (%)	$\Delta \lambda$ 3280 (Å°)	N. độ Na (%)	$\Delta \lambda$ 3280 (Å°)	dòng (A)	$\Delta \lambda$ 3280 (Å°)
$3 \cdot 10^{-3}$	$0,0172 \pm 5 \cdot 10^{-3}$	0,05	$0,01393 \pm 10^{-3}$	12	$0,0146 \pm 10^{-4}$
$5 \cdot 10^{-3}$	$0,0189 \pm 10^{-3}$	0,1	$0,01431 \pm 5 \cdot 10^{-3}$	14	$0,0167 \pm 8 \cdot 10^{-4}$
10^{-3}	$0,0274 \pm 3 \cdot 10^{-3}$	0,3	$0,01604 \pm 10^{-3}$	16	$0,0229 \pm 2 \cdot 10^{-3}$
		0,5	$0,0225 \pm 4 \cdot 10^{-4}$	20	$0,0235 \pm 2 \cdot 10^{-3}$

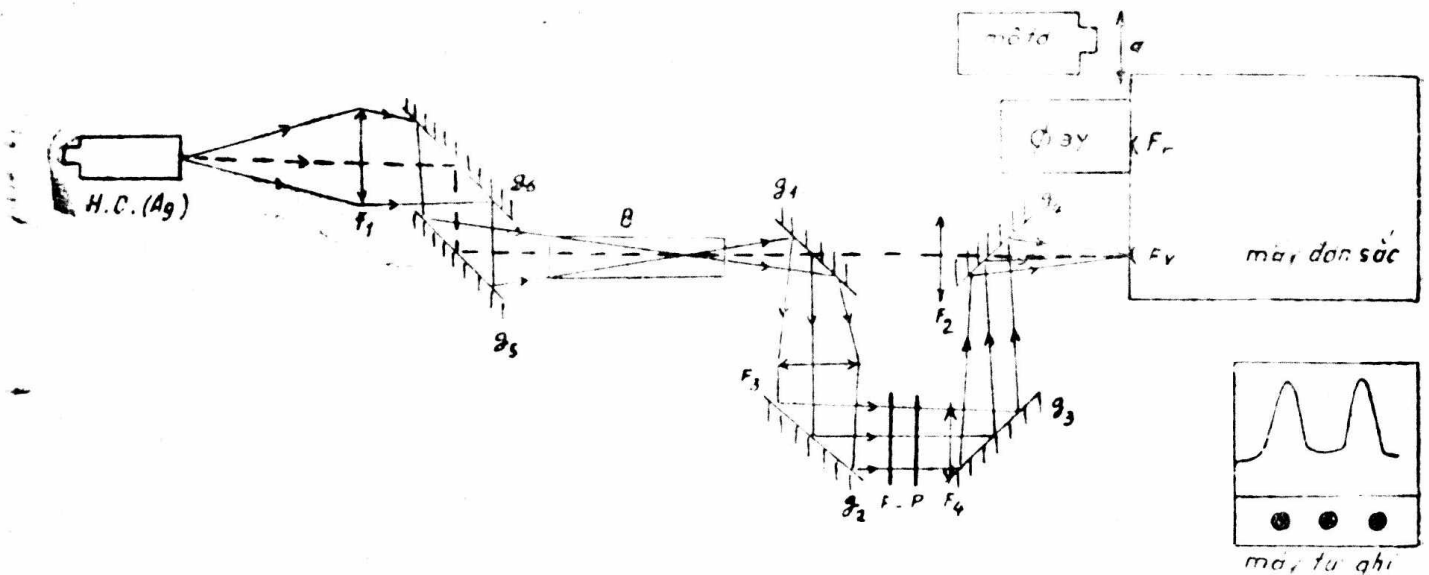
Nhận xét kết quả: Khi thay đổi nồng độ Ag từ $3.10^{-4}\%$ đến $10^{-3}\%$ thì bán độ rộng vạch Ag ($\Delta\lambda 3280$) tăng lên rất chậm từ $0,0172\text{A}^\circ$ đến $0,0254\text{A}^\circ$ (hình 1).

– Khi trong mẫu Ag có nồng độ Na thay đổi từ $0,05\%$ đến $0,5\%$ thì bán độ rộng vạch Ag ($\Delta\lambda 3280$) cũng tăng lên từ $0,01393\text{A}^\circ$ đến $0,0225\text{A}^\circ$ (hình 1).

– Khi thay đổi cường độ dòng điện từ 12A đến 20A thì bán độ rộng vạch Ag ($\Delta\lambda 3280$) tăng lên nhanh từ $0,0146\text{A}^\circ$ đến $0,0235\text{A}^\circ$ (hình 2).

B) Khảo sát sự mở rộng vạch quang phổ Ag ($\lambda_{Ag}: 3280\text{A}^\circ$) bằng phương pháp hấp thụ nguyên tử trong ngọn lửa khí Acetylene (C_2H_2):

1. Bố trí thí nghiệm: Thí nghiệm được tiến hành trên máy hấp thụ nguyên tử Jarrell Ash Nippon của Nhật bản. Theo điều kiện cho phép chúng tôi đặt hệ quang học thêm vào máy trên theo hình khối dưới đây



Sơ đồ khối: Đường đi của ánh sáng.

1 – Đường nét liền là đường đi của ánh sáng bố trí theo thí nghiệm; Đường nét đứt là đường đi của ánh sáng theo máy chưa bố trí thí nghiệm; H.C (Hollow cathode): Đèn cathode rỗng của nguyên tố bạc (Ag); f_1, f_2 : là thấu kính trước và sau ngọn lửa của máy chưa bố trí theo thí nghiệm; g_1, g_2, g_3, g_4 : là gương phản xạ mặt ngoài bằng nhôm; F.P: là giao thoa kế Fabry-perot thạch anh; F_v, F_r : là khe vào và khe ra của máy đơn sắc; M: là hệ mô tơ đưa khe ra lên và xuống; mũi tên «a» là chiều lên và xuống của khe ra (F_r); $\phi \ni y$: – là nhân quang điện của máy và ghi trên máy tự ghi Hà lan; B: là đầu phun ngọn lửa.

2. **Mẫu chuẩn:** Mẫu dung dịch chuẩn đã được tạo ra từ mẫu địa chất (như ở phần phát xạ) với hàm lượng Ag thích hợp là từ $10^{-4}\%$ đến $10^{-3}\%$. Nghiên cứu ảnh hưởng của Na và K đến sự mở rộng vạch Ag; với nồng độ Ag thích hợp và thay đổi nồng độ Na và K mỗi thứ với nồng độ $2.10^{-2}\%$ đến $2.10^{-3}\%$.

3. **Quá trình tiến hành đo:** Đèn cathode rỗng Ag được chiếu sáng với công suất dòng $I_{max} = 15\text{mA}$. Ánh sáng được tập trung vào ngọn lửa được đốt bởi khí acetylene (C_2H_2) + không khí và tạo sự nguyên tử hóa mẫu dung dịch Ag trong ngọn lửa này. Ánh sáng qua ngọn lửa đi theo đường nét liền trên phần thí nghiệm vào khe vào (F_v) máy đơn sắc. Cùng một lúc với việc đưa mẫu vào ngọn

lửa thì hệ motor bắt đầu chạy, dịch chuyển khe ra (Fr) và bộ tự ghi cũng bắt đầu hoạt động. Đèn cathode rỗng và hệ số khuếch đại của $\phi \ni y$ được cố định từ đầu đến cuối suốt quá trình đo.

Hệ motor chạy với vận tốc 1/54cm/s và bộ tự ghi chạy với vận tốc 1/2 cm/s

1 - Kết quả thu được: Do bán độ rộng ($\Delta\lambda_{Ag}$) của vạch Ag: $\lambda_{Ag}: 3280\text{Å}$ tính theo công thức (2) ở phần §.1.

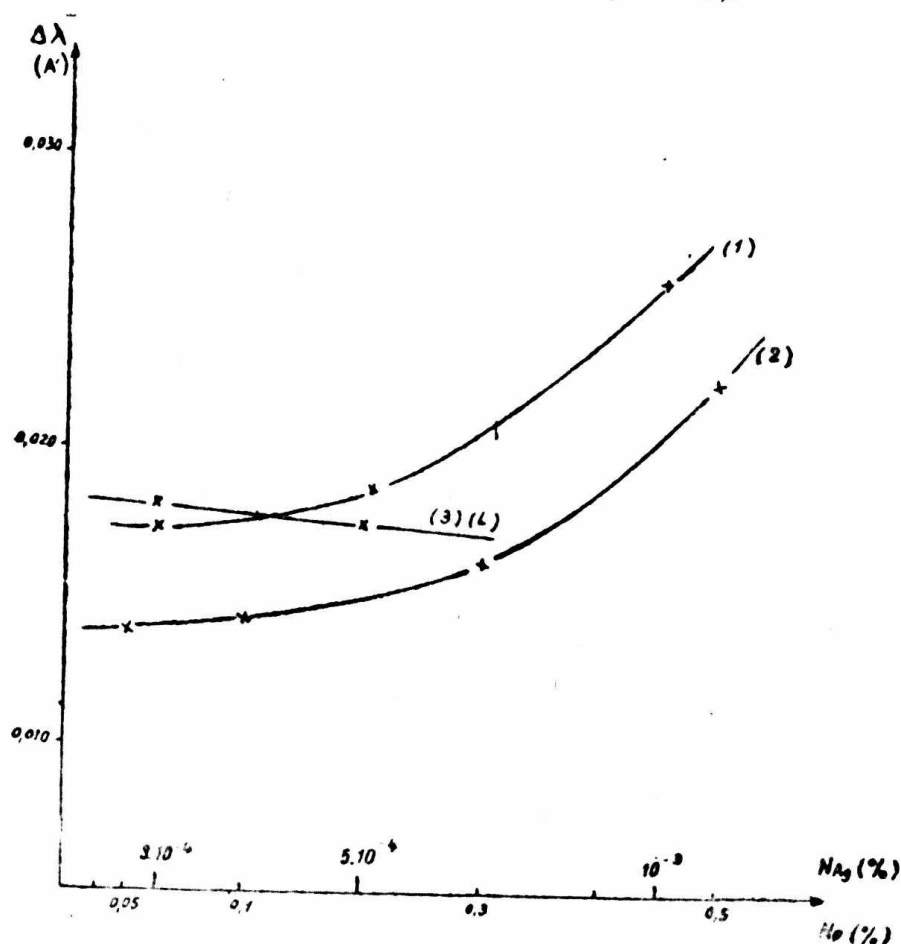
Nồng độ N_{Ag} (%)	$\Delta\lambda_{Ag}$ (Å°)	N. độ Na (%)	$\Delta\lambda_{Ag}$ (Å°)	N. độ K (%)	$\Delta\lambda_{Ag}$ (Å°)
Fát xạ*	$0,0241 \pm 5.10^{-4}$	0,02	$0,0213 \pm 9.10^{-4}$	0,02	$0,0246 \pm 2.10^{-4}$
0,0001	$0,020 \pm 2.10^{-4}$	0,01	$0,0253 \pm 3.10^{-4}$	0,01	$0,024 \pm 8.10^{-4}$
0,0003	$0,0234 \pm 4.10^{-4}$	0,002	$0,0226 \pm 10^{-4}$	0,002	$0,0233 \pm 5.10^{-4}$
0,0005	$0,0275 \pm 3.10^{-4}$	nền	$0,0230 \pm 2.10^{-4}$		

(*) Ánh sáng đèn cathode rỗng Ag qua ngọn lửa chưa đưa mẫu cơ Ag vào

Nhận xét kết quả: Khi thay đổi nồng độ Ag từ $10^{-4}\%$ đến $5.10^{-4}\%$ thì bán độ rộng vạch tăng từ $0,020 \text{ Å}^\circ$ đến $0,0275 \text{ Å}^\circ$ (hình 3).

- Khi thay đổi nồng độ Na trong mẫu bạc (Ag) từ $2.10^{-3}\%$ đến $2.10^{-2}\%$ thì bán độ rộng vạch Ag không thay đổi chỉ dao động xung quanh giá trị của bán độ rộng vạch Ag khi chưa có Na (nền) (hình 3).

- Khi thay đổi nồng độ K trong mẫu bạc (Ag) từ 2.10^{-3} đến $2.10^{-2}\%$ thì bán độ rộng vạch Ag tăng từ $0,0133 \text{ Å}^\circ$ đến $0,0246 \text{ Å}^\circ$ (hình 3).

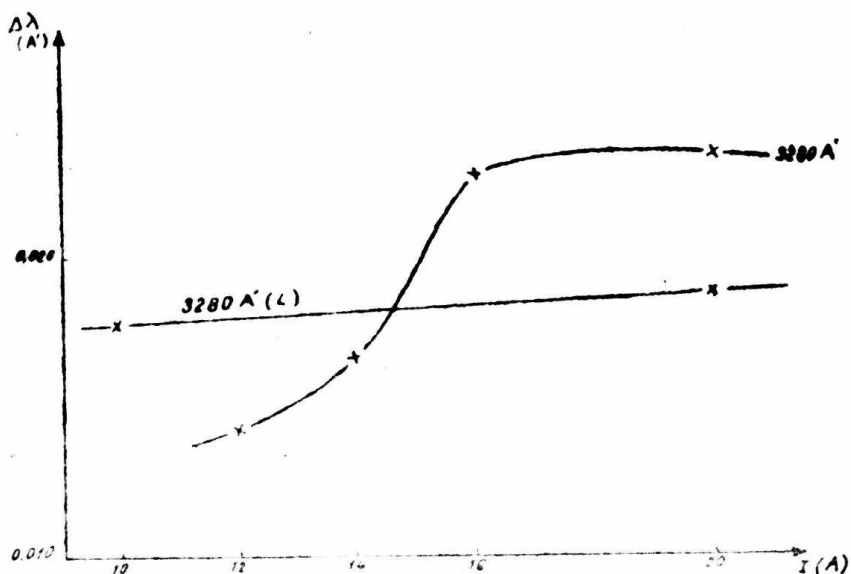


Hình 1: Đường cong biểu diễn sự mở rộng vạch phát xạ Ag ($\lambda_{Ag}: 3280 \text{ Å}^\circ$):

– theo nồng độ nguyên tố bạc (1)

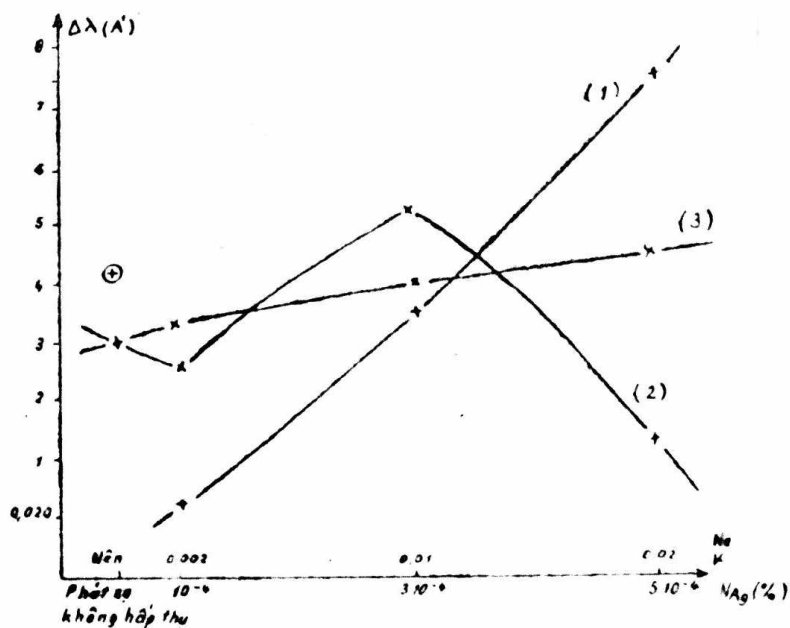
– theo nồng độ nguyên tố Na (cố định nồng độ bạc (Ag) (2)

Ghi chú; Đường cong biểu diễn sự mở rộng vạch Ag [$\lambda_{Ag}: 3280 \text{ \AA}^\circ$ (L)]. Tính theo lý thuyết công thức sự mở rộng Doppler (3).



Hình 2: Đường cong biểu diễn sự mở rộng vạch phát xạ Ag ($\lambda_{Ag}: 3280 \text{ \AA}^\circ$) theo cường độ dòng điện hồ quang.

Ghi chú: Đường cong biểu diễn sự mở rộng vạch Ag [$\lambda_{Ag}: 3280 \text{ \AA}^\circ$ (L)] tính theo lý thuyết công thức sự mở rộng doppler.



Hình 3: Đường cong biểu diễn sự thay đổi bán độ rộng vạch hấp thụ Ag ($\lambda_{Ag}: 3280 \text{ \AA}^\circ$) theo nồng độ N_1 của Ag (1) của Na (2), của K (3).

KẾT LUẬN

a) Phương pháp quang phổ phát xạ:

— Việc tăng mật độ nguyên tử Ag trong ngọn lửa hồ quang cũng như cường độ dòng điện làm tăng bán độ rộng của vạch Ag.

— Trong ngọn lửa hồ quang có nhiệt độ hàng nghìn độ có thể nguyên tử hóa các nguyên tố, và có thể ion hóa các nguyên tố, nhất là các nguyên tố kim loại kiềm có thể ion hóa thấp. Do đó trong ngọn lửa hồ quang sẽ xuất hiện áp lực điện tử, ion, nguyên tử và cả phân tử, mặt khác, do tác dụng của nhiệt độ, áp suất, điện trường v.v... độ bán rộng của vạch quang phổ tăng lên (6.7).

b) Phương pháp hấp thụ nguyên tử:

Việc tăng mật độ nguyên tử Ag trong ngọn lửa cũng làm cho bán độ rộng của vạch Ag tăng lên

— Trong ngọn lửa không khí + Acetylene (C_2H_2) với nhiệt độ $2100^\circ C$ thì chỉ có khả năng tạo thành ion của nguyên tử kim loại kim loại kiềm với thể ion hóa rất thấp như K, Rb và Cs. Ngược lại đối với những nguyên tố kim loại kiềm có thể ion hóa cao hơn lại ít có khả năng tạo thành ion như Na và Li (5). Vậy khi tăng nồng độ Na vào mẫu thì bán độ rộng vạch Ag không tăng lên, ngược lại khi tăng nồng độ K vào trong mẫu thì trong ngọn lửa không chỉ tồn tại những nguyên tử sẵn có trong mẫu mà có cả điện tử, phân tử và ion tự do làm cho bán độ rộng vạch Ag tăng lên.

Sự mở rộng thu được bằng 2 phương pháp trên là sự chồng chất các độ mở rộng do các nguyên nhân khác nhau xảy ra trong hồ quang cũng như trong ngọn lửa

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Ф.А. Королев спектроскопия высокой разещающей силы.
2. С. Толанский спектроскопия высокой разещающей силы.
3. Đinh Văn Hoàng. Cấu trúc phổ nguyên tử.
4. Charler H. Corliss and, William. R. Bozman: Experimental transition probabilities for spectral lines of seventy elements.
5. Pinta Manrice. Spectrometrie d'absorption atomique.
6. Русанов. А.К. Основы количественного спектрального анализа руд и минералов изд «чедра» Москва 1971.
7. Русанов А.К. Алексеева В.М. Хитров Г. количественное спектральное определение редких и рассеянных элементов изд Москва 1960.

Савай Кэомани, Нгуен Ван Бьу

РАСШИРЕНИЕ ЭМИССИОННЫХ И АБСОРЦИОННЫХ ЛИНИЙ
СЕРЕБРА В РУДАХ ($\lambda_{Ag}: 3280 \text{ \AA}$)

Присутствия элементов Na K и изменение количества серебра в рудах влияют на расширение эмиссионных и абсорционных линий серебра. Полученные результаты применяются в количественном анализе в рудах.

Savay Keomany, Nguyen Van Bui

EMISSION AND ABSORPTION SPECTRAL LINE BROADENING
 $\lambda_{Ag}: 3280 \text{ \AA}$ OF SILVER IN THE MINERAL SAMPLES

The participation of the potassium and the sodium elements, and the variation of the silver elements density in the mineral samples have the influence to the emission and the absorption spectral line broadening of the silver element.

The obtained results can be applied in the quantitative analysis of the silver element in the mineral samples.

Bộ môn Vật lý Quang phổ
Trường Đại học Tổng hợp Hà Nội

Nhận bài ngày 1-8-1986

(Xem tiếp trang 6)

$$f(\mathbf{x}, \eta) = h(\mathbf{x}) \exp \left[\sum_{i=1}^k \xi_i U_i(\mathbf{x}) + \sum_{i=1}^k \frac{U_i^2(\mathbf{x})}{2\sigma_i^2} + v(\eta) \right]$$
$$\eta = (\xi_1, \dots, \xi_k, \sigma_1, \dots, \sigma_k)$$

является (ϵ, ϵ) — полной совокупностью и статистика $(U_1(\mathbf{x}), \dots, U_k(\mathbf{x}))$ представляет собой (ϵ, ϵ) — полной статистикой.

Le Ngọc Bương

(G, ϵ, δ) — COMPLETE STATISTICS

In this paper we give a definition of (G, ϵ, δ) — complete statistics and prove that the exponential family whose density function forms is given by

$$f(\mathbf{x}, \eta) = h(\mathbf{x}) \exp \left[\sum_{i=1}^k \zeta_i U_i(\mathbf{x}) + \sum_{i=1}^k \frac{U_i^2(\mathbf{x})}{2\sigma_i^2} + v(\eta) \right]$$
$$\eta = (\zeta_1, \dots, \zeta_k, \sigma_1, \dots, \sigma_k)$$

is (ϵ, ϵ) — complete family and statistics $(U_1(\mathbf{x}), \dots, U_k(\mathbf{x}))$ is (ϵ, ϵ) — complete statistics

Khoa Toán
Trường Đại học Tổng hợp Hà Nội

Nhận bài ngày 25-10-1986