

wystąpić niepożądane efekty, których jedynie przez odpowiednią konstrukcję można uniknąć.

Podwyższenie temperatury źródła powyżej 300°C powoduje wydzielanie się gazów z powierzchni elektrod i izolatorów i wystąpienie tła w widmie masowym. Konstrukcja źródła powinna więc zapewniać możliwość osiągnięcia wysokiej temperatury piecyka i utrzymania stosunkowo niskiej pozostałych jego części. Wysoka temperatura źródła jest także i z tego względu niepożądana, że powoduje nierównomierne rozszerzanie się poszczególnych części źródła. Ustawienie szczelin w następstwie zostaje naruszone i wydajność źródła spada.

Niemniej niepożądanym jest osadzanie się par badanych ciał na powierzchni szczelin i izolatorów. W wyniku tego w widmach masowych pojawiają się maksyma pochodzące z poprzednio badanych próbek, tj. obserwuje się efekt pamięci źródła.

Formowanie się osadu na izolatorach prowadzi do upływu po ich powierzchni prądów i zmiany potencjału elektrod. Natomiast osad na elektrodach i brzegach szczelin może pod wpływem bombardowania elektronowego lub jonowego elektryzować się. W obu przypadkach właściwości ogniskujące szczeliny zostają naruszone, spada intensywność i zdolność rozdzielcza.

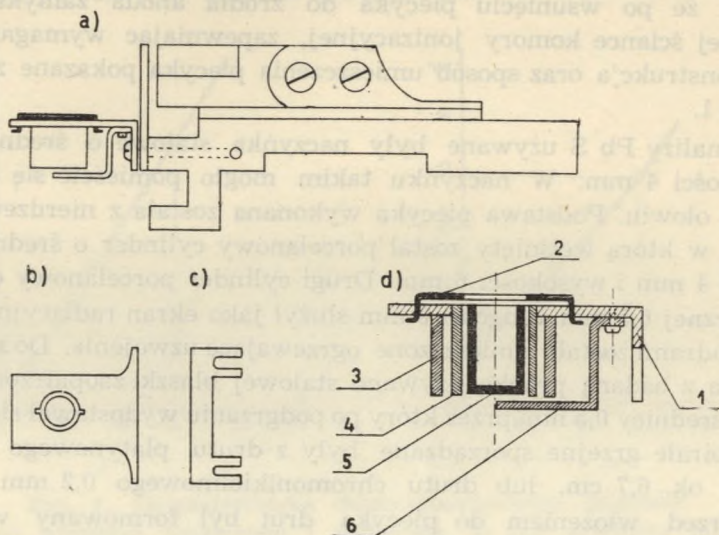
W literaturze znajdujemy opisy źródeł, których konstrukcja ma zapobiegać niepożądanym efektom. Badane próbki przeprowadza się w stan pary za pomocą grzejników jak też drogą bombardowania elektronami (1) (2). Opisy konstrukcji wykonanych w latach ostatnich można znaleźć w szeregu pracach (3) (4) (5). Specjalnie trudna jest technika wprowadzania próbek bez otwierania aparatury. Do tego celu służą odpowiedniej konstrukcji śluzy próżniowe (6).

Konstrukcja źródła

Opisane w poprzedniej pracy źródło jonów dla gazów zostało zmodyfikowane do celów analizy pierwiastków trudnolotnych. Układ szczelin i ogólna konstrukcja źródła pozostały bez większych zmian, natomiast dodatkowo dobudowany został mały piecyk wraz z naczynkiem pojemności ok. 30 mm^2 dla umieszczania w nim badanych próbek. Piecyk przymocowany został do części wytwarzającej wiązkę elektronową i zasilany przez przewody podobnie jak i przewody katody, wtopione w szlif boczny. Wraz z tym szlifem i katodą źródła jonów, piecyk mógł być łatwo wyjmowany z aparatury celem wymiany próbki względnie oczyszczenia.

Po założeniu bocznego szlif, anoda przyspieszająca elektrony oraz piecyk uzyskiwały potencjał komory jonizacyjnej źródła. W tym położe-

niu piecyk znajdował się w komorze jonizacyjnej źródła pod elektrodą wytwarzającą usuwające pole elektryczne, po stronie przeciwnej szczelin jonowych źródła. Otwór piecyka skierowany był ku szczelinom jonowym, wytworzony zaś strumień molekularny przedostawał się w tym kierunku



Rys. 1. Konstrukcja piecyka dla izotopowej analizy pierwiastków trudnołotnych. a) Sposób umocowania piecyka, b), c) Widok piecyka z góry i w rzucie bocznym, d) Przekrój przez piecyk — rysunek ten został w stosunku do poprzednich powiększony dwukrotnie: 1 — podstawa piecyka, wykonana z nierdzewnej stali, 2 — część utrzymująca pokrywę, 3 — zewnętrzny cylinder porcelanowy, 4 — wewnętrzny cylinder porcelanowy, 5 — stalowe naczynko, 6 — wspornik

przez wycięty w elektrodzie usuwającej jony z obszaru jonizacji otwór (na rys. 2 poprzedniej pracy elektroda 5). W górnej części komory jonizacyjnej strumień molekularny był jonizowany prostopadłą do jego kierunku rozchodzenia się wiązką elektronów. Dla umożliwienia wsunięcia piecyka do komory jonizacyjnej źródła, w jej bocznej ścianie zostało wykonane odpowiednie wycięcie.

Opisana konstrukcja pozwalała na wymianę próbek bez konieczności naruszania położenia szczelin źródła. Podobnie jak i w źródle przeznaczonym do analizy gazów, komora jonizacyjna wraz z układem szczelin jonowych przymocowana została do pokrywy komory odchyień spektrometru. Przewody zasilające szczeliny jonowe źródła jak też dwa przewody od termoogniwa przechodziły przez tę pokrywę. Spojenie termoogniwa znajdowało się nad elektrodą usuwającą jony wskutek czego termoogniwo wyznaczało temperaturę komory jonizacyjnej źródła w tym miejscu.

Dla uzyskania dostatecznej czułości źródła konieczną jest jego szczelność. Poza szczeliną jonową oraz elektronową komora jonizacyjna nie może posiadać dodatkowych połączeń z komorą odchyień spektrometru. Celem zapewnienia tego warunku położenie szlifów bocznych było tak dobrane, że po wsunięciu piecyka do źródła anoda zamykała otwór w bocznej ścianie komory jonizacyjnej, zapewniając wymaganą szczelność. Konstrukcja oraz sposób umieszczenia piecyka pokazane zostały na rysunku 1.

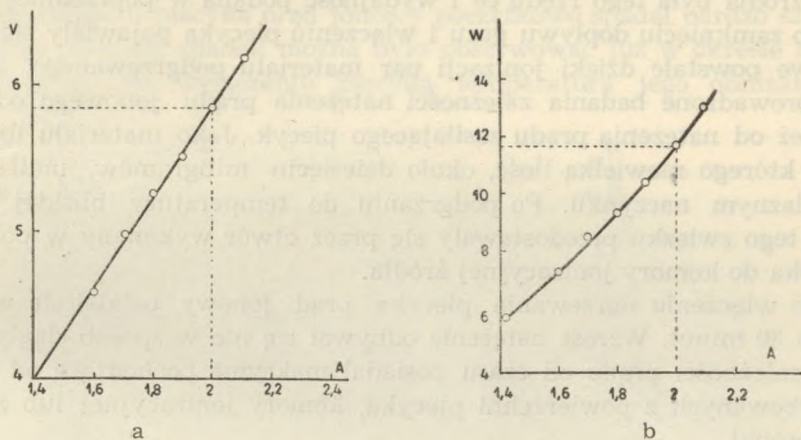
Do analizy Pb S używane były naczynka stalowe o średnicy 3 mm i głębokości 4 mm. W naczynku takim mogło pomieścić się do 90 mg siarczku ołowiu. Podstawa piecyka wykonana została z nierdzewnej stali 0,7 mm, w którą wciśnięty został porcelanowy cylinder o średnicy wewnętrznej 4 mm i wysokości 6 mm. Drugi cylinder porcelanowy o średnicy wewnętrznej 6,5 mm, długości 5 mm służył jako ekran radiacyjny. Pomiedzy cylindrami zostało umieszczone ogrzewające uzwojenie. Do zamknięcia naczynka z badaną próbką używano stalowej blaszki zaopatrzonej otworkiem o średnicy 0,5 mm, przez który po podgrzaniu wydostawał się strumień pary. Spirale grzejne sporządzane były z drutu platynowego 0,15 mm, długości ok. 6,7 cm, lub drutu chromonikielinowego 0,2 mm, długości 8 cm. Przed włożeniem do piecyka drut był formowany w postaci płaskiego zygzaka, a następnie wsuwany pomiędzy porcelanowe cylindry piecyka. Przy takim wykonaniu grzejnika tworzył on jeden niepełny zwój, wobec czego wytworzone przez prąd piecyka pole magnetyczne było słabe i nie działało w sposób dostrzegalny na jonizującą gaz wiązkę elektronów.

Grzejnik platynowy w temperaturze pokojowej posiadał opór 0,41 Ω , natomiast przy zasilaniu napięciem 5,4 V prąd płynący przez grzejnik miał natężenie 2, 3 A, wobec czego jego opór wzrastał do 2,34 Ω . Temu przyrostowi oporu dla platyny odpowiada wzrost temperatury do około 1320° C. Wprawdzie temperatura topnienia platyny wynosi 1773° C, jednak już przy natężeniu prądu nieco przewyższającym 2,3 A grzejnik platynowy przetapiał się. Należy to tłumaczyć nierównomiernym odprawianiem ciepła od drutu co powoduje wzrost temperatury niektórych jego części powyżej temperatury topnienia.

Znacznie lepsze wyniki zostały osiągnięte przy użyciu drutu chromonikielinowego 0,2 mm, długości 8 cm. Wobec dużego oporu właściwego chromonikieliny drut mógł być dostatecznie gruby i przegrzewanie się poszczególnych jego części nie następowało. Opór grzejnika z chromonikieliny niezależnie od temperatury wynosił ok. 2,9 Ω co było o tyle niewygodne, że nie pozwalało wnioskować o temperaturze grzejnika. Na rysunku 2a pokazana została zależność pomiędzy natężeniem prądu,

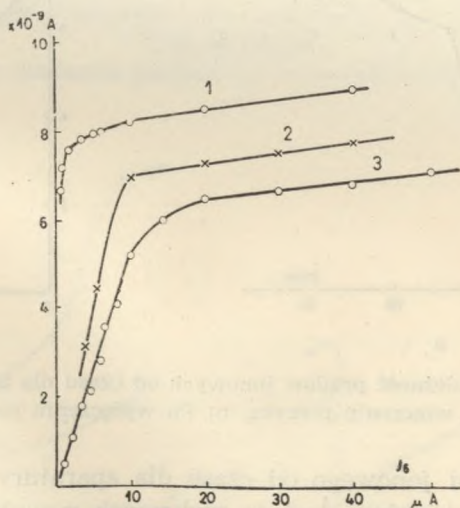
a napięciem na końcach grzejnika chromonikielinowego, na rys. 2b zależność mocy od natężenia prądu. W obu przypadkach zaznaczono punkt pracy, któremu odpowiada prąd około 2 A.

Skonstruowane źródło jonów posiadało przewód doprowadzający gaz i mogło służyć także do badania pierwiastków w stanie lotnym. Celem



Rys. 2. Charakterystyka chromonikielinowego grzejnika

a) Zależność pomiędzy natężeniem i napięciem, b) Moc grzejnika jako funkcja natężenia



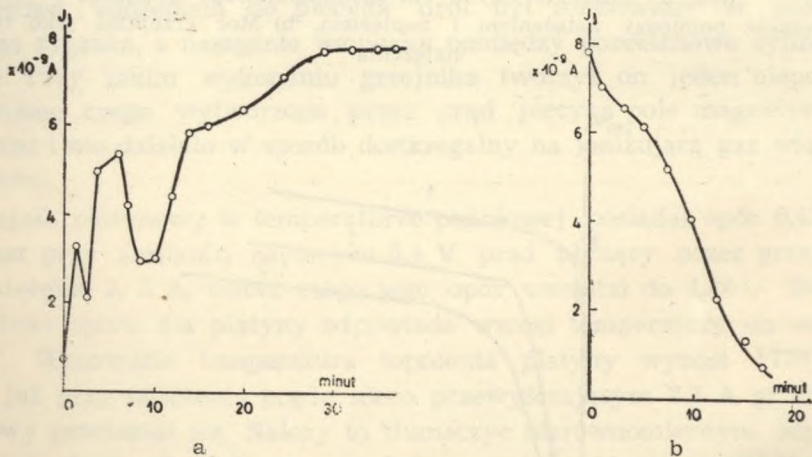
Rys. 3. Zależność prądu jonowego od natężenia wiązki elektronowej dla różnych napięć wyciągających jony

1 — napięcia wyciągające 17 V, 2 — 3 V, 3 — 0 V

sprawdzenia właściwego ustawienia szczelin, zostały wyznaczone zależności prądów jonowych od natężenia wiązki elektronowej jonizującej gaz. Podane na rysunku 3 wykresy dla trzech różnych napięć elektrody 5 usuwającej jony podobne są do odpowiednich krzywych uzyskanych dla źródła przeznaczonego wyłącznie do badania gazów. Także i wydajność źródła była tego rzędu co i wydajność podana w poprzedniej pracy.

Po zamknięciu dopływu gazu i włączeniu piecyka pojawiały się prądy jonowe powstałe dzięki jonizacji par materiału podgrzewanego. Zostały przeprowadzone badania zależności natężenia prądu jonowego od czasu jak też od natężenia prądu zasilającego piecyk. Jako materiału używano PbS, którego niewielką ilość, około dziesięciu miligramów, umieszczano w żelaznym naczynku. Po podgrzaniu do temperatury bliskiej 400°C pary tego związku przedostawały się przez otwór wykonany w pokrywie piecyka do komory jonizacyjnej źródła.

Po włączeniu ogrzewania piecyka prąd jonowy ustalał się w ciągu 10 do 30 minut. Wzrost natężenia odbywał się nie w sposób ciągły i wykres zależności prądu od czasu posiadał maksyma pochodzące od gazów desorbowanych z powierzchni piecyka, komory jonizacyjnej lub z badanej próbki.

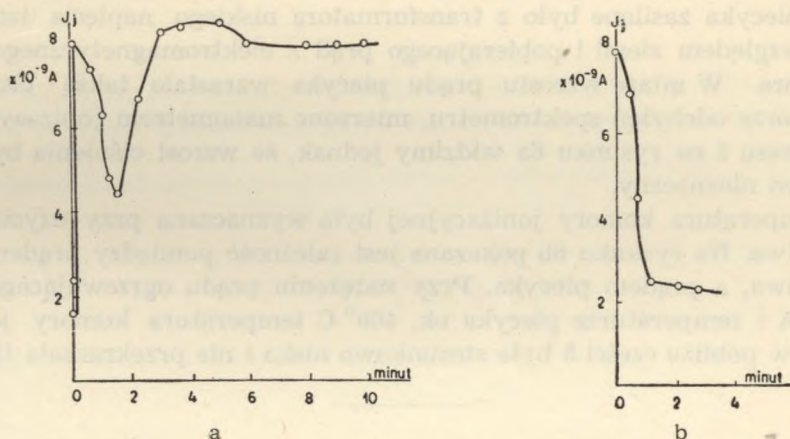


Rys. 4. Zależność prądów jonowych od czasu dla próbki PbS
a) Po włączeniu piecyka, b) Po wyłączeniu piecyka

Zależność prądu jonowego od czasu dla aparatury jeszcze niedostatecznie odgazowanej podana jest na wykresach rysunku 4a i b. Widzimy, że przed ustaleniem się natężenia prądu jonowego pojawiają się dwa maksyma. Na rysunku 5a, b pokazane zostały podobne wykresy dla próbki Pb S, która wraz z źródłem jonów była już poprzednio przez dłuższy czas odgazowywana, następnie zaś znajdowała się pod ciśnieniem

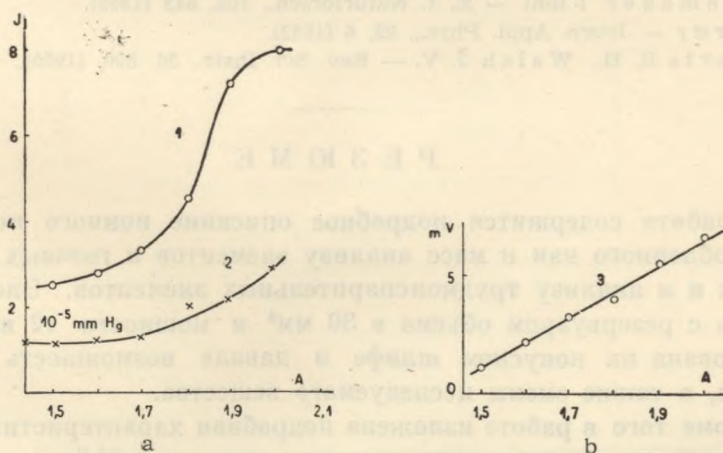
wyższym, rzędu 10^{-2} mm Hg. W tym przypadku ustalenie się prądu jonowego poprzedza tylko jedno maksimum pojawiające się prawie natychmiast po włączeniu piecyka. Niewątpliwie maksimum to pochodzi od gazów desorbowanych z ogrzewanych powierzchni i nie jest związane z badanym związkem (PbS).

Po wyłączeniu piecyka prąd jonowy początkowo spadał bardzo szybko, zaś dalszy powolny spadek można było obserwować już w okresie znacznie dłuższym. Po wyłączeniu piecyka temperatura jego obniżała się



Rys. 5. Zależność prądów jonowych od czasu dla próbki PbS przez dłuższy czas odgazowywanej

a) Po włączeniu piecyka, b) Po wyłączeniu piecyka



Rys. 6. Prąd jonowy, ciśnienie oraz temperatura jako funkcje prądu zasilającego piecyk
1 — prąd jonowy dostarczany przez źródło, 2 — ciśnienie w komorze odchyień spektrometru, 3 — napięcie na biegunach termoogniwa

i parowanie PbS ustawało prawie natychmiast, widocznie jednak ścianki komory mogły jeszcze przez dłuższy czas wydzielać zaadsorbowane uprzednio gazy.

Zależność prądu jonowego od prądu zasilającego piecyk pokazana jest na rysunku 6a. Punkty wykresu uzyskano nanosząc prądy jonowe jakie ustalały się po zasilaniu przez dłuższy czas piecyka prądem o oznaczonym na osi poziomej natężeniu.

Dla prądu 2 A krzywa ma przebieg prawie poziomy i prąd jonowy stosunkowo mało zależy od zmian w natężeniu prądu zasilającego. Uzwojenie piecyka zasilane było z transformatora niskiego napięcia izolowanego względem ziemi i pobierającego prąd z elektromagnetycznego stabilizatora. W miarę wzrostu prądu piecyka wzrastało także ciśnienie w komorze odchyłń spektrometru, mierzone manometrem jonizacyjnym. Z wykresu 2 na rysunku 6a widzimy jednak, że wzrost ciśnienia był stosunkowo nieznaczny.

Temperatura komory jonizacyjnej była wyznaczana przy użyciu termooogniwa. Na rysunku 6b pokazana jest zależność pomiędzy prądem termooogniwa, a prądem piecyka. Przy natężeniu prądu ogrzewającego piecyk 2 A i temperaturze piecyka ok. 400° C temperatura komory jonizacyjnej w pobliżu części 5 była stosunkowo niska i nie przekraczała 150° C.

- 1) Friedman L. — J. Chem. Phys., 23, 477 (1955).
- 2) Palmer G. H., Aitken K. L. — J. Sci. Instr., 30, 314 (1953).
- 3) Bernas R. H., Nier A. O. — Rev. Sci. Instr., 19, 895 (1948).
- 4) Kistemaker i inni — Z. f. Naturforsch., 10a, 843 (1955).
- 5) Murrely — Journ. Appl. Phys., 23, 6 (1952).
- 6) Roberts R. H., Walsh J. V. — Rev. Sci. Instr., 26, 890, (1955).

Р Е З Ю М Е

В работе содержится подробное описание ионного источника, приспособленного как к масс анализу элементов и газовых соединений, так и к анализу трудноиспарительных элементов. Электрическая печь с резервуаром объема в 30 мм³ и мощности 12 ватт была смонтирована на конусном шлифе и давала возможность легкого введения, а также смены исследуемого вещества.

Кроме того в работе изложена подробная характеристика источника и вычислена зависимость ионных токов для PbS от силы тока нагревающего печь, а также и от продолжительности его действия.

SUMMARY

The paper contains the description of an ion source adapted to the mass analysis of elements and compounds, volatile and non volatile. A 12 W. — furnace of 30 mm³ capacity is attached to the cone of socket joint which facilitates dismounting and clearing of the apparatus.

The characteristic of the source has been found. In particular ion currents for PbS were measured at different intensities of the current energizing the furnace and at different times of heating.

Potencjometryczna Tytracja drog AgNO₃. — Roztwory
w rozpuszczalniku ciekłym za pomocą Na₂S

Potencjometryczna mierzalność mierzalności AgNO₃ w ciekłym
rozpuszczalniku za pomocą Na₂S

Charakterystyka źródła jonowego przeznaczona do analizy masowej
substancji stałych i ciekłych

W niniejszym artykule opisano urządzenie do analizy masowej, które umożliwia
analizę substancji stałych i ciekłych w rozpuszczalniku ciekłym za pomocą
potencjometrycznej tytracji.

	g/100 ml 0,1 N
AgNO ₃	0,941 g
Ag ₂ O	1,000 g
Ag ₂ S	0,071 g
Ag ₂ SO ₄	1,100 g
Ag ₂ CO ₃	1,200 g

Urządzenie służy do analizy masowej substancji stałych i ciekłych. Wzrost
ciężkości ciała, co jest wynikiem analizy, może być mierzony za pomocą
Na₂S w rozpuszczalniku ciekłym. Urządzenie umożliwia także możliwość
mierzenia potencjometrycznej mierzalności mierzalności AgNO₃ w ciekłym
rozpuszczalniku. Wzrost ciężkości ciała, co jest wynikiem analizy, może być
mierzone za pomocą Na₂S w rozpuszczalniku ciekłym.

