

Instytut Fizyki UMCS
Zakład Fizyki Jądrowej

Kierownik: prof. dr Włodzimierz Żuk

Longin GŁADYSZEWSKI, Alina NAGNAJEWICZ

Efekt wyróżnienia izotopowego w zjawisku termoemisji jonowej litu

Эффект фракционирования изотопов при термоэмиссии лития

Fractionation Effect in Thermionic Emission of Lithium Isotopes

WSTĘP

Termoemisyjne źródła jonów przeznaczone do analizy izotopowej ciał stałych wykazują znaczny efekt wyróżnienia izotopowego, sprawiający, że badane stosunki zawartości izotopów w próbce nie są identyczne z mierzonymi stosunkami natężeń prądów jonowych [1, 7]. Wielkością charakteryzującą efekt wyróżnienia izotopowego jest tzw. współczynnik wyróżnienia, definiowany jako stosunek względnej zawartości izotopów w części wzbogacanej do ich względnej zawartości w części wyczerpywanej.

Ponieważ strumień jonów jest wzbogacony w izotop lekki, zatem:

$$\alpha = \frac{N_1}{N_2} \cdot \frac{N_2}{N_1}$$

gdzie: α - współczynnik wyróżnienia izotopowego,
 $\frac{N_1}{N_2}$ - stosunek zawartości izotopów w strumieniu,
 $\frac{N_2}{N_1}$ - stosunek zawartości izotopów w próbce.

Można więc uzyskać informację o stosunkach izotopowych w próbce przez pomiar stosunków izotopowych w strumieniu jonów spektrometru mas, jeśli znana jest wartość współczynnika wyróżnienia α :

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{1}{\alpha} \cdot \frac{n_2}{n_1} \quad (1)$$

Dotychczas powszechnie przyjmowano dla α wartość $\alpha = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$, $M_2 > M_1$ [3, 8], ale w kilku publikacjach stwierdzono konieczność stosowania innych wartości współczynnika wyróżnienia [4, 5].

Autorzy niniejszej publikacji przeprowadzili pomiary, mające na celu eksperymentalne znalezienie wielkości współczynnika wyróżnienia izotopowego w przypadku termoemisji jonowej litu.

ZASADA POMIARU

Wzór (1) dotyczy przypadku analizy próbki traktowanej jako niewyczerpywalny zbiornik atomów. Jeśli jednak do analizy użyje się próbki o masie bardzo niewielkiej (rzędu kilku mikrogramów), w czasie jej parowania stwierdza się dodatkowe zmiany w rejestrowanym składzie izotopowym strumieni jonowych, będące odbiciem zmian składu izotopowego próbki pozostającej na anodzie źródła jonów.

W miarę przedłużania czasu pracy źródła jonów, anoda wzbogaca się w izotop cięższy, zgodnie z zależnością podaną przez Rayleigha [2, 3].

$$\left(\frac{N_2}{N_1}\right)_t = \left(\frac{N_2}{N_1}\right)_0 \cdot \left(\frac{M_2}{M_1}\right)^{\alpha-1} \quad (2)$$

gdzie: $\left(\frac{N_2}{N_1}\right)_t$ - stosunek zawartości izotopów w próbce po upływie czasu t od chwili rozpoczęcia odparowywania,

$\left(\frac{N_2}{N_1}\right)_0$ - stosunek zawartości izotopów w próbce przed rozpoczęciem odparowywania.

Zgodnie ze wzorem (1) można zapisać:

$$\left(\frac{n_2}{n_1}\right)_t = \frac{1}{\alpha} \left(\frac{N_2}{N_1}\right)_0 \cdot \left(\frac{M_2}{M_1}\right)^{\alpha-1} \quad (3)$$

Ilość wyparowanej substancji jest wykładniczą funkcją czasu:

$\frac{dM}{dt} = -\gamma M$, gdzie: $\gamma = \gamma_1 + \gamma_2$ - prawdopodobieństwo wyparowania jonu (γ_1) lub atomu (γ_2):

$$M = M_0 e^{-\gamma t} \quad (4)$$

$\gamma = A \exp\left[-\frac{E^+}{kT}\right] + B \exp\left[-\frac{E^0}{kT}\right]$; E^+ , E^0 - ciepło parowania jonu i atomu.

Podczas eksperymentu stwierdzono, że natężenie prądu z anody źródła jonów jest również wykładniczą funkcją czasu:

$$J = eM\gamma, \quad e\gamma, M_0 e^{-\alpha t} = J_0 e^{-\alpha t} \quad (5)$$

Prawdopodobieństwo γ znaleziono, badając zmianę natężenia prądu jonowego jako funkcję czasu. Wprowadzając do wzoru (3) wartość $\frac{M_0}{M} = e^{\alpha t}$, otrzymano:

$$\left(\frac{n_2}{n_1}\right)_t = \frac{1}{\alpha} \left(\frac{N_2}{N_1}\right)_0 e^{(\alpha-1)\alpha t} \quad (6)$$

Logarytm ostatniej zależności jest liniową funkcją czasu:

$$\ln\left(\frac{n_2}{n_1}\right)_t = \ln\left(\frac{N_2}{N_1}\right)_0 - \ln \alpha + \gamma(\alpha-1)t \quad (7)$$

z tangensem kąta nachylenia wynoszącym $\xi = \gamma(\alpha-1)$.

Zatem:

$$\alpha = 1 + \frac{\xi}{\gamma}$$

Na wartość stosunku izotopowego ekstrapolowaną do chwili zero otrzymamy:

$$\left(\frac{n_2}{n_1}\right)_{t=0} = \frac{1}{\alpha} \left(\frac{N_2}{N_1}\right)_0$$

skąd poszukiwany stosunek:

$$\left(\frac{N_2}{N_1}\right)_0 = \alpha \left(\frac{n_2}{n_1}\right)_{t=0}$$

APARATURA, WYNIKI POMIARÓW

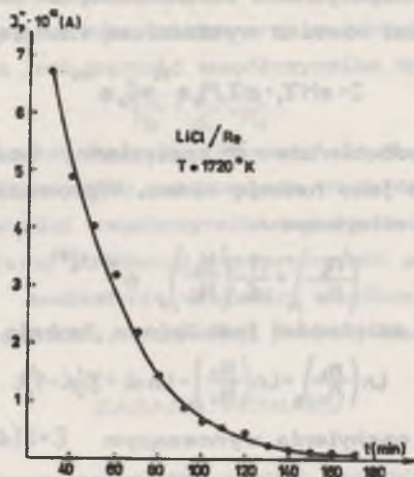
Pomiary przeprowadzono za pomocą spektrometru mas typu MI-1201, zaopatrzonego w termoemisyjne źródło jonów. Próbkę w postaci wodnego roztworu LiCl nanoszono na anodę renową i wygrzewano za pomocą promiennika podczerwieni. Ilość naniesionego związku wynosiła od 3 do 5 μg .

Po ustaleniu temperatury anody rejestrowano natężenie prądu jonowego i stosunki izotopowe $\frac{\text{Li}7}{\text{Li}6}$ jako funkcje czasu. Z zależności (5) znajdowano wartość γ , zaś z badań zmiany składu izotopowego (równ. (7)) - wartość $\xi = (\alpha-1)\gamma$, skąd otrzymano: $\alpha = 1 + \frac{\xi}{\gamma}$. Opracowanie wyników pomiarów przeprowadzono za pomocą maszyny cyfrowej "Odra". Uzyskane wartości ξ i γ wynoszą:

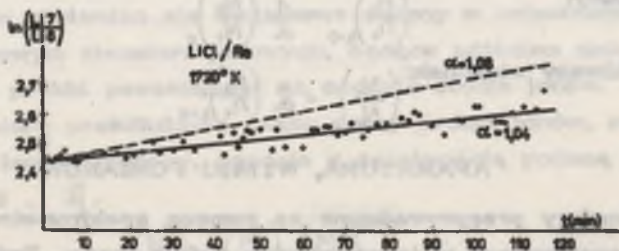
$$\xi = 0,001519 \pm 0,000008, \quad \gamma = 0,0359 \pm 0,0003,$$

$$\text{skąd: } \alpha = 1,042 \pm 0,013.$$

Ekstrapolowana do chwili $t = 0$ wartość stosunku izotopowego $\frac{\text{Li}7}{\text{Li}6}$ dla strumienia jonów wynosiła: $\left(\frac{n_2}{n_1}\right)_{t=0} = 11,42$ (próbka LiCl pochodzenia przemysłowego).



Ryc. 1. Zależność natężenia prądu jonowego litu od czasu



Ryc. 2. Zależność logarytmu stosunku izotopowego wiązki jonowej litu od czasu odparowywania próbki. Z pomiaru tangensa kąta nachylenia prostej otrzymuje się wartość $\gamma(\alpha - 1)$ (równ. (7)). Linia przerywana oznacza zlogarytmowaną funkcję Rayleigha dla

$$\alpha \cdot \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} = 1,08$$

Po wprowadzeniu poprawki na efekt wyróżnienia izotopowego, przyjmując $\alpha = 1,042$, otrzymano:

$$\left(\frac{N_7}{N_6}\right)_0 = 11,90 \pm 0,08$$

Za pomocą tego samego zestawu aparaturowego przeprowadzono pomiary składu izotopowego litu zawartego w meteorycie "Pudłask". Dane z pomiarów zostały umieszczone w tab. 1. Zawiera

Tab. 1. Stosunki izotopowe litu różnego pochodzenia

Próbka	$\left(\frac{\text{Li}7}{\text{Li}8}\right)_0$	α	$\left(\frac{\text{Li}7}{\text{Li}6}\right)_0$	Publikacja
Meteoryt "Pułtusk"	11,30 \pm 0,12	1,042	11,77	niniejsza praca
LiCl (próbka nr H-13)	11,42 \pm 0,08	1,042	11,90	niniejsza praca
Meteoryt "Saratow"	11,84 \pm 0,10	1,052	12,46	[4]
Li ₂ O	11,56 \pm 0,04	1,080	12,48	[8]

ona również wyniki pomiarów przeprowadzonych przez innych autorów, korzystających z odmiennych wartości współczynnika wyróżnienia izotopowego.

PIŚMIENNICTWO

1. Re u t e r s w a r d C.: Arkiv Fys. 11, 1 (1956).
2. C o h e n K.: The Theory of Isotope Separation, McGraw-Hill Book Comp., New York 1951.
3. E b e r h a r d t A., D e l w i c h e R., G e i s s J.: Z. Naturforsch, 19a, 736 (1964).
4. Л е в с к и й Л.К., М у р и н а А.Н., З а с л а в с к и й В.Г.: Геохимия I, I (1969).
5. Л е в с к и й Л.К., М у р и н а А.Н., З а с л а в с к и й В.Г.: Геохимия 6, 75I (1969).
6. И с а к о в К.А., П л ю с н и н Г.С., Б р а н д т Э.Г.: Геохимия 6, 7.8 (1969).
7. Ż u k W., G ł a d y s z e w s k i L., Z i n k i e w i c z J.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, 15, 131 (1961).
8. H i g a t s b e r g e r M. J.: Acta Phys. Austriaca 9, 179 (1955).

Р Е З Ю М Е

Исследовалось фракционирование изотопов лития. Этот эффект можно описать формулой Релея но при разной от $\alpha = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$ величине коэффициента фракционирования. В работе представлена новая метод вычисления этого коэффициента.

S U M M A R Y

The isotopic effect occurring during the evaporation of microgram samples of lithium chlorides is studied. The isotopic ratios $Li7/Li6$ show a time dependence variation corresponding to a Rayleigh distillation formula, but the observed fractionation factor is smaller than the one applied so far. The new value of this factor has been found by using the method described in the paper.