ANNALES
UNIVERSITATIS MARIAE CURIE-SKŁODOWSKA
LUBLIN — POLONIA
VOL. XLIX, 12 SECTIO AAA 1994

Instytut Fizyki UMCS
Pracownia Spektrometrii Mas

Stanisław HAŁAS

Działalność naukowo-badawcza w Pracowni Spektrometrii Mas

Research Work in Mass Spectrometry Laboratory

WSTĘP

Chociaż formalnie Pracownia Spektrometrii Mas została wydzielona z Zakładu Fizyki Jądrowej na początku r. 1988, to jej początków należy się doszukiwać w r. 1968, kiedy to po zakupieniu nowego spektrometru radzieckiego MI-1305 przez prof. Włodzimierza Żuka został utworzony zespół w składzie: mgr Jerzy Lis, inż. Jacek Stupnicki i mgr Janina Szaran. W r. 1968. prof. Żuk w tym zespole zatrudnił autora niniejszej notatki, a w kilka lat później — mgra Wojciecha Wołącewicza i mgra Andrzeja Trembaczowskiego. Po śmierci prof. Żuka z zespołu odszedł inż. Stupnicki, a jego miejsce zajęła mgr Bożena Jasińska. W tym czasie także mgr Wołącewicz przeszedł na etat stały do Zespołu Biofizyki. W momencie utworzenia Pracowni w r. 1988 stan zatrudnienia wyglądał następująco: doc. dr hab. Stanisław Hałas — kierownik, dr Longin Gładyszewski — adiunkt, dr Janina Szaran — adiunkt, mgr Jerzy Lis — asystent naukowo-techniczny, mgr Andrzej Trembaczowski — asystent naukowo-techniczny, mgr Roman Kazański — asystent naukowo-techniczny.

W Pracowni byli także doktoranci: mgr Mariusz O. Jędrysek z Instytutu Nauk Geologicznych Uniwersytetu Wrocławskiego, mgr Andrzej Dudziak z Zakładu Fizyki Politechniki Lubelskiej, mgr Bożena Jasińska ze Studium Doktoranckiego Instytutu Fizyki.

Tab. 1. Wykaz tematów grantów realizowanych w Pracowni Spektrometrii Mas w latach 1990-1994

L.p.	Nazwa i numer tematu badawczego	Czas trwania projektu	Kierownik tematu i główni wykonawcy	Źródło finansowania i przyznane środki
1.	Investigation of $^{13}C/^{12}C$ in soil CO_2 in Lublin upland. nr 5144/R2/RB	od 15.12.1988 do 14.12.1991	doc. dr hab. Stanisław Hałas *mgr inż. Andrzej Dudziak*	IAEA* 5000 $
2.	Zapis izotopowy węgla i tlenu jako metoda interpretacji wydarzenia późnodewońskiego na obszarze Polski. nr P/02/029	od 14.12.1990 do 30.06.1991	doc. dr hab. Stanisław Hałas *dr Michał Gruszczyński* *doc. dr hab Antoni Hoffman* *dr Krzysztof Małkowski*	KBN 181 mln zł
3.	Badanie powierzchni metali metodą termoemisji jonowej. nr 2 1332 91 01	od 01.07.1991 do 30.09.1992	dr hab. Longin Gładyszewski *mgr Roman Kazański*	KBN 40 mln zł
4.	Eksperymentalne badanie stałej równowagi reakcji wymiany izotopowej w układzie CO_3 roztwór - CO_2 gaz. nr 2 0348 91 01	od 01.07.1991 do 31.12.1992	doc. dr hab. Stanisław Hałas *dr Janina Szaran* *dr Halina Niezgoda*	KBN 60 mln zł
5.	Badanie powierzchni metali metodą termoemisji jonowej. nr 2 P 302 080 05	od 01.01.1993 do 31.12.1994	dr hab. Longin Gładyszewski *mgr Roman Kazański*	KBN 80 mln zł
6.	Geochronologia izotopowa oparta na rozpadzie potasu-40. nr 6 P201 005 05	od 01.07.1993 do 30.06.1995	prof. Stanisław Hałas *dr Janina Szaran* *mgr Tomasz Durakiewicz* *mgr Jarosław Kusiak*	KBN 550 mln zł

* IAEA - International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria.

GŁÓWNE KIERUNKI DZIAŁALNOŚCI

Działalność naukowa w Pracowni Spektrometrii Mas skupia się na następujących zagadnieniach:

1. Analiza izotopowa wodoru, węgla, tlenu i siarki w litosferze, hydrosferze i atmosferze oraz badanie wyróżnienia izotopowego tych pierwiastków w warunkach kontrolowanych laboratoryjnie.
2. Geochronologia izotopowa w oparciu o rozpad promieniotwórczy potasu-40.
3. Badanie zjawiska termoemisji jonowej.
4. Radioastronomiczne obserwacje Słońca.

Uzyskane wyniki, które zostały opublikowane po r. 1988, są syntetycznie przedstawione w „Raportach Instytutu Fizyki", gdzie można także znaleźć coroczne spisy publikacji.

Bardziej szczegółowo o tematyce badawczej w Pracowni Spektrometrii Mas można się zorientować na podstawie tematów prac doktorskich (p. Tabela: Doktoraty na Wydziale Matematyki i Fizyki) oraz projektów badawczych po r. 1988 (Tab. 1). Przedtem działalność badawcza była finansowana w ramach Centralnego Programu Badań Podstawowych 01.06 kierowanego przez prof. Zdzisława Wilhelmiego z Uniwersytetu Warszawskiego.

APARATURA

Pierwsze precyzyjne analizy izotopowe wykonane w r. 1969 dotyczyły siarki. Do osiągnięcia precyzji pomiarów stosunków izotopowych $^{34}S/^{32}S$ rzędu 0,1°/₀₀ była konieczna modyfikacja spektrometru MI-1305, polegająca na wykonaniu przez p. Tadeusza Lewandowskiego kolektorów do zbierania wiązek jonowych SO_2^+ o masach 64 i 66 oraz zbudowaniu nowego dwukanałowego układu dozującego gaz do źródła jonów. Spektrometr był wyposażony w dwukanałowy układ dozujący, ale dozowanie gazów — próbki i wzorca — odbywało się przez zawory igłowe, co było czasochłonne i prowadziło do wyróżnienia izotopowego rzędu 1°/₀₀. Z tego powodu poczatkowe wyniki analizy izotopowej były obarczone błędem standardowym wynoszącym ok. 0,5 °/₀₀.

Radykalną poprawę uzyskano dopiero po zbudowaniu automatycznego układu dozującego opatentowanego i opublikowanego przez autora niniejszej notatki. W tym układzie gaz był wprowadzany przez stalowe kapilary o średnicy wewnętrznej ok. 0,1 mm i długości około 50 cm, ściskane u ich

wylotu celem wyrównania drożności obu kanałów. Wyloty kapilar były zamontowane w podwójnym zaworze pneumatycznym z teflonową membraną. Przełączanie z próbki na wzorzec odbywa się przez doprowadzenie próżni na zewnątrz teflonowej membrany — w ten sposób uniknięto stosowania zbiorników ze sprężonym gazem, jak to ma miejsce w typowych zaworach pneumatycznych.

Istotną zaletą zbudowanego wówczas automatycznego układu dozującego (i użytkowanego do dzisiaj w dwóch spektrometrach w Lublinie) było to, że wylot kapilary próbki jest całkowicie zamknięty, gdy dozowany jest wzorzec i *vice versa*. Umożliwiło to zbudowanie przystawki w kanale próbki do analizy nanomolowych ilości próbki CO_2 lub SO_2, co było przedmiotem rozprawy habilitacyjnej autora. Uruchomienie przystawki do analizy małych próbek dało początek nowym tematom badawczym, jak: analiza izotopowa atmosferycznego CO_2 (dr Janina Szaran), glebowego CO_2 (dr Andrzej Dudziak) oraz analiza izotopowa siarki zanieczyszczającej atmosferę (temat realizowany obecnie we współpracy z drem Zdzisławem Migaszewskim z Państwowego Instytutu Geologicznego w Kielcach) czy analiza izotopowa siarki w torfach (temat realizowany obecnie z drem Mariuszem Orionem Jędryskiem z Wrocławia i prof. E. Wadą z Tokio).

Spektrometr MI–1305 nie nadawał się do analizy izotopowej wodoru z uwagi na niewłaściwą geometrię komory analizatora. Dlatego też, gdy zaistniała potrzeba analizy D/H w próbkach wód i węglowodorów, zbudowałem spektrometr cykloidalny w oparciu o doświadczenia z pracy magisterskiej, którą wykonałem w pracowni profesora Bogdana Adamczyka. Spektrometr cykloidalny do analizy izotopowej wodoru działa w UMCS od r. 1984, a jego kopia od kilku lat w Zakładzie Fizyki Środowiska AGH w Krakowie.

Obecnie w Pracowni Spektrometrii Mas cztery spektrometry mas są wykorzystywane do analizy izotopowej i jeden spektrometr do analizy zjawiska termoemisji jonowej (dr hab. Longin Gładyszewski). Dwa z tych spektrometrów zostały nam podarowane przez Państwowy Instytut Geologiczny, z którym od wielu lat współpracujemy.

Najnowszym osiągnięciem aparaturowym jest uruchomienie linii ultrawysokopróżniowej do wydzielania, czyszczenia i pomiaru próbek argonu w celu datowania minerałów i skał. W roku jubileuszowym UMCS ta linia zaczęła działać, dając wyniki datowania porównywalne z wynikami z laboratoriów w Niemczech, Szwajcarii, Szkocji i USA. Pomiary ilości argonu prowadzi się metodą wzorca wewnętrznego, którym jest czysty izotop ^{38}Ar zakupiony w Szwajcarii. Rozpoczęto również badania metodą $^{40}Ar/^{39}Ar$ stosując „naświetlanie" próbek szybkimi neutronami w reaktorze jądrowym w Świerku.

Na zakończenie należy wspomnieć o radioteleskopie służącym do rejestracji aktywności Słońca na częstości 220 MHz. Został on zbudowany i zainstalowany w Pracowni Dydaktyki Astronomii przez dra hab. Longina Gładyszewskiego w r. 1976.

OSIĄGNIĘCIA W ZAKRESIE ELEKTRONIKI

Spektrometr mas jest urządzeniem próżniowo-elektronicznym. Pionierem konstruowania — w Pracowni — układów elektronicznych do spektrometrów mas, zwłaszcza do pomiaru bardzo słabych prądów jonowych, jest dr hab. Longin Gładyszewski, który jeszcze jako asystent profesora Żuka konstruował elektrometry i zasilacze źródła jonów do drugiego spektrometru lubelskiego (z 90° sektorowym polem magnetycznym). Poważnym osiągnieciem dr hab. Gładyszewskiego z zakresu elektroniki było zbudowanie i skompletowanie zestawu aparatury do badań składowej sumowej prądów jonowych w spektrometrze mas. W dziele tym brał także udział mgr Roman Kazański.

Ważnym wydarzeniem dla Pracowni była wizyta znanego amerykańskiego geochemika izotopowego doktora Jima R. O'Neila, w listopadzie 1979 roku. Był to okres, gdy było trudno kupić cokolwiek z *drugiego obszaru płatniczego*, tj. za dewizy. Jim O'Neil widząc nasz cyfrowy blok pomiarowy (opisany przez Stanisława Hałasa i Zbigniewa Skorzyńskiego w „J. Phys." E1980, 1981) z czterodziałaniowym kalkulatorem na wyjściu podarował nam kalkulator programowany TI-59 z drukarką (cena takiego kompletu wynosiła wówczas 500 $). Program obróbki danych napisał, według mojego algorytmu, mgr Piotr Staniaszek. Układ ten okazał się bardzo trwały — działał sprawnie do maja r. 1994, kiedy to został zastąpiony przez układ 3-kolektorowy ze wzmacniaczami AD 310J, kartą przetwornika analogowo-cyfrowego i komputerem AT. Przebudowy tej dokonał najmłodszy pracownik naszego zespołu — mgr Tomasz Durakiewicz.

Kilka lat wcześniej został skomputeryzowany spektrometr cykloidalny przez byłego mojego magistranta — Adama Kamińskiego (obecnie doktoranta Uniwersytetu w Chicago). W tym miejscu chciałbym podkreślić wielkie zasługi Adama Kamińskiego w budowie pierwszej wersji linii argonowej. W skład tej linii wchodzą między innymi *zimne palce*, tj. szklane wymrażarki wypełnione węglem aktywnym. W tych wymrażarkach w krótkich odcinkach czasu kondensuje się argon w temperaturze ciekłego azotu, poza tym powinny być one stale utrzymywane w temperaturze powyżej 100°C dla uniknięcia adsorpcji wody i innych gazów. W tym celu powszechnie stosuje

się nasuwane piecyki elektryczne. Powstaje oczywista niedogodność dla operatora i niebezpieczeństwo dla linii ultrawysokopróżniowej. Więc, trochę dla żartu, poprosiłem Adama Kamińskiego, aby wykonał układ elektroniczny zasilajacy spiralę grzejną nawiniętą na *zimny palec* i samoczynnie zmniejszający natężenie prądu przepływającego przez spiralę w momencie jej zamrażania ciekłym azotem. Adam Kamiński rozwiązał to zadanie w ciągu kilku dni.

W rok później mgr Durakiewicz zbudował bardziej elegancką wersję opartą na patencie Stanisława Hałasa i Adama Kamińskiego (mostek oporowy z możliwością zasilania jednego z ramion ze źródła napięcia zewnętrznego). Ponadto mgr Durakiewicz znacznie ulepszył konstrukcję *zimnych palców* (co zostało opisane w „Isotope Geoscience") oraz skonstruował układ elektroniczny stukrotnie rozszerzający zakres pomiarowy próżniomierza Piraniego (publikacja w „Vacuum").

Specjalną rolę w tworzeniu oryginalnych układów do spektrometrów mas odegrał mgr inż. Jarosław Sikora, który po drugim magisterium (pierwsze uzyskał na Wydziale Elektroniki Politechniki Warszawskiej) był zatrudniony przez kilka lat w Pracowni na etacie z PIG–u. Mgr Sikora jest wykonawcą wielu układów zasilania źródła jonów, stabilizatora prądu elektromagnesu oraz dwuhallotronowego wskaźnika m/e. Ten ostatni przyrząd mierzy stosunek masy jonów do ich ładunku z dokładnością 0,01 jednostki masy i jest wysoce przydatny podczas ustawiania wiązki jonowej na środek szczeliny wąskiego kolektora. Obecnie mgr Sikora pracuje nad tezą doktorską na temat zmniejszania fluktuacji wiązki elektronowej w źródle jonów spektrometru mas.

OPUBLIKOWANE MONOGRAFIE I ROZPRAWY

Z łącznej liczby publikacji pracowników zespołu Pracowni Spektrometrii Mas (ponad 200 w bieżącym roku) najwięcej przypada na prace naukowe publikowane w czasopismach zagranicznych i krajowych oraz komunikaty publikowane w materiałach konferencyjnych. Sporadycznie ukazywały się także podręczniki, opisy patentowe i artykuły popularnonaukowe. W popularyzacji osiągnięć Pracowni dużą rolę odegrały opublikowane rozprawy i monografie. W r. 1980 została wydana przez PWN monografia *Spektrometria mas i elektromagnetyczna separacja izotopów*, pod redakcją Włodzimierza Żuka. Trzy rozdziały tej monografii (*Pomiar składu izotopowego pierwiastków*, ss. 105–169; *Procesy rozdzielania izotopów zachodzące w przyrodzie*, ss. 289-346; *Rozpad promieniotwórczy a skład izotopowy pierwiastków. Wyznaczanie wieku geologicznego*, ss. 347–418) są autorstwa W. Żuka, S. Hałasa,

J. Szaran, J. Lisa, L. Gładyszewskiego, J. M. Zinkiewicza i E. Chomicza. W latach 1982–1994 zostały wydane dwie rozprawy habilitacyjne i dwie monografie.

1. Hałas S.: *Precyzyjna analiza izotopowa nanomolowych ilości gazu metodą tłoka gazowego* (rozprawa habilitacyjna, 57 stron), Wyd. UMCS, Lublin 1982.
2. Jędrysek M. O. (redaktor): *Course Book of Isotope Geology* (materiały trzeciej szkoły Fizyki Minerałów, 202 strony), Wrocław 1990.
3. Gładyszewski L.: *Zastosowanie metody fluktuacji termoemisji jonowej do badań niektórych efektów na powierzchni ciała stałego* (rozprawa habilitacyjna), Wyd. UMCS, Lublin 1990.
4. Durakiewicz T. i Hałas S. (redaktorzy): *Datowanie minerałów i skał w oparciu o rozpad promieniotwórczy potasu-40* (materiały Ogólnopolskiej Sesji Naukowej, 40 stron), PTF, Lublin 1994.

KONFERENCJE NAUKOWE

Aczkolwiek pracownicy zatrudnieni w Pracowni Spektrometrii Mas biorą aktywny udział w wielu konferencjach naukowych (p. „Raporty Instytutu Fizyki"), to dotychczas zostały zorganizowane dwie konferencje:

1. *Isotope Workshop I, Lublin, 20–22 May 1992.* W warsztacie izotopowym wzięło udział 40 osób, w tym 15 obcokrajowców. Wygłoszono około 10 wykładów i 20 referatów.
2. Ogólnopolska Sesja Naukowa *Datowanie minerałów i skał w oparciu o rozpad promieniotwórczy potasu-40.* Sesja miała miejsce w dniach 27–28 października 1994. Udział wzięło 17 osób, wygłoszono 5 wykładów. Konferencja ta ma być organizowana co dwa lata.

SUMMARY

An outline of the development of research in Mass Spectrometry Laboratory is presented. Three major research topics are:

1) **Study of natural variations of stable isotope ratios of carbon, oxygen, sulphur and hydrogen.**
2) **Investigation of thermal ionization phenomena by the method of the ion current noise.**
3) **Dating of minerals and rocks by potassium–argon and $^{40}Ar/^{39}Ar$ methods.**