ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 1985

Seria: MATEMATYKA-FIZYKA z. 47 Nr kol. 832

Stanisław HAŁAS

Instytut Fizyki UMCS, Lublin

POMIAR KONCENTRACJI TRYTU W WODACH METODĄ SPEKTROMETRII MAS[x)]

Streszczenie. W pracy zreferowano nowoczesną technikę pomiaru niskich koncentracji trytu za pomocą analizy ilości radiogenicznego helu-3 będącego produktem rozpadu trytu. Technika ta wykorzystuje wysokiej czułości i o dużej zdolności rozdzielczej spektrometr mas. Hel radiogeniczny jest ekstrahowany po określonym czasie z próbki wody początkowo odgazowanej.

Nowa metoda jest bardziej dokładna i mniej czasochłonna niż klasyczna metoda zliczania cząstek beta, lecz wymaga kosztownej aparatury, ponieważ spektrometr mas spełniający powyższe warunki musi być dość duży (r = 30 cm). Z tego powodu czynione są rozważania nad możliwością stosowania mniej kosztownych rozwiązań. Autor proponuje zastąpienie dużego instrumentu małym spektrometrem cykloidalnym (d = 6 cm).

WSTĘP

Badanie niskich koncentracji trytu w wodach naturalnych szeroko rozpowszechnioną techniką zliczania niskoenergetycznych cząstek beta napotyka na poważne trudności przy koncentracjach poniżej 1 jednostki trytowej (1 atom trytu na 10^{18} atomów wodoru). W latach siedemdziesiątych alternatywną metodę pomiaru niskich koncentracji trytu w wodach oceanicznych opracowali Clarke et al. (1976) oraz Jenkins i Clarke (1976). Metoda ich opiera się na użyciu spektrometru mas do pomiaru ilości radiogenicznego ^3He nagromadzonego w próbce wody w ciągu określonego czasu.

Porównanie klasycznej metody licznikowej z techniką opartą na spektrometrii mas przemawia na korzyść nowej metody (Weiss, 1979). Na szczególne podkreślenie zasługuje w nowej metodzie brak czasochłonnych ogniw przygotowywania próbki (destylacji próbki, wzbogacania w tryt, preparatyki chemicznej). Czas pomiaru na spektrometrze mas jest znacznie krótszy (15 min) w porównaniu z czasem zliczania cząstek beta (1000 min.).

Przy okazji analizy ilości helu radiogenicznego można badać również stosunek izotopowy $^3He/^4He$ rozpuszczonego w wodach. Okazuje się, że w po-

x) Praca finansowana z tematu MR.I.5 (Uniwersytet Warszawski).

łączeniu z koncentracją trytu stosunek ten stanowi dodatkowe źródło informacji o dynamice wód w naturalnych zbiornikach wodnych (Torgersen et al., 1978).

Dokładność metody opartej na spektrometrii mas jest kilkakrotnie wyższa w porównaniu z dokładnością najlepszych urządzeń licznikowych. Jedyną wadą nowej metody jest dość długi czas zbierania ^3He, od dwóch tygodni do roku.

Ponieważ metoda ta nie była jeszcze zastosowana w Polsce, wydaje się celowe jej zreferowanie na konferencji "Metody chronologii bezwzględnej" ze zwróceniem uwagi na możliwość użycia taniego spektrometru cykloidalnego do pomiarów $^3He/^4He$.

1. FIZYCZNE PODSTAWY METODY

Istota omawianej tutaj metody polega na pomiarze ilości ^3He wytworzonego przez rozpad promieniotwórczy trytu w ciągu określonego czasu. Z prawa rozpadu promieniotwórczego wynika, że liczba atomów n^3He wytworzonego w czasie w chwili t_1 do t_2 jest wprost proporcjonalna do liczby atomów trytu, n^3H, w chwili t_1

$$n^3He_{\text{zmierzona}} = n^3H_{\text{w chwili } t_1}\left[1 - e^{-\lambda(t_2-t_1)}\right], \tag{1}$$

gdzie

$\lambda = \ln 2/T$ jest stałą rozpadu trytu;

$T = 12{,}430$ lat $= 4540$ dni (Hulston et al., 1981).

Z równania (1) można określić ilość atomów trytu w badanej próbce wody w chwili t_1, natomiast ilość atomów trytu w momencie pobrania próbki, t_o, wyraża się wzorem:

$$n^3H_{\text{w chwili } t_o} = n^3He_{\text{zmierzona}} \frac{e^{\lambda(t_1-t_o)}}{1 - e^{-\lambda(t_2-t_1)}} \tag{2}$$

Dzieląc obie strony tego równania przez ilość wszystkich atomów wodoru w próbce wody i mnożąc przez 10^{18}, otrzymamy wzór na koncentrację trytu w jednostkach trytowych. W praktyce analitycznej zamiast ilości atomów ^3He podaje się objętość, jaką zajmowałby hel w warunkach normalnych, a zamiast ilości atomów wodoru podaje się masę próbki wody, odpowiedni wzór na koncentrację trytu w momencie pobrania próbki ma więc postać:

$$C^3H_{\text{w chwili } t_o} = A \cdot \frac{V^3He}{m_{\text{próbki}}} \cdot \frac{e^{\lambda(t_1-t_o)}}{1 - e^{-\lambda(t_2-t_1)}}, \tag{3}$$

gdzie stała $A = 0.40187 \times 10^{15}$, jeśli v^3He jest podawana w cm^3 (w warunkach normalnych), a masa próbki w gramach H_2O.

Przy wyznaczaniu koncentracji trytu tą metodą muszą być spełnione następujące warunki:

1) w chwili t_1 próbka wody była dokładnie odgazowana,
2) w czasie przechowywania próbki od chwili t_1 do t_2 nie zachodziła dyfuzja helu przez ścianki zbiornika,
3) cała ilość ^3He została odebrana z próbki w chwili t_2 i dokładnie zmierzona. Warunki te spełnia opisany niżej przebieg analizy. Opis jest oparty na pracach Clarke et al. (1976), Jenkins (1979) oraz Lynch i Kay (1981).

2. POBIERANIE I DEGAZACJA PRÓBEK

Próbki wody w ilości 50-100 g pobiera się do rurki miedzianej, której końce zaciska się przy całkowitym wypełnieniu rurki. W ten sposób do próbnika dostaje się wyłącznie badana woda wraz z rozpuszczonymi w niej gazami.

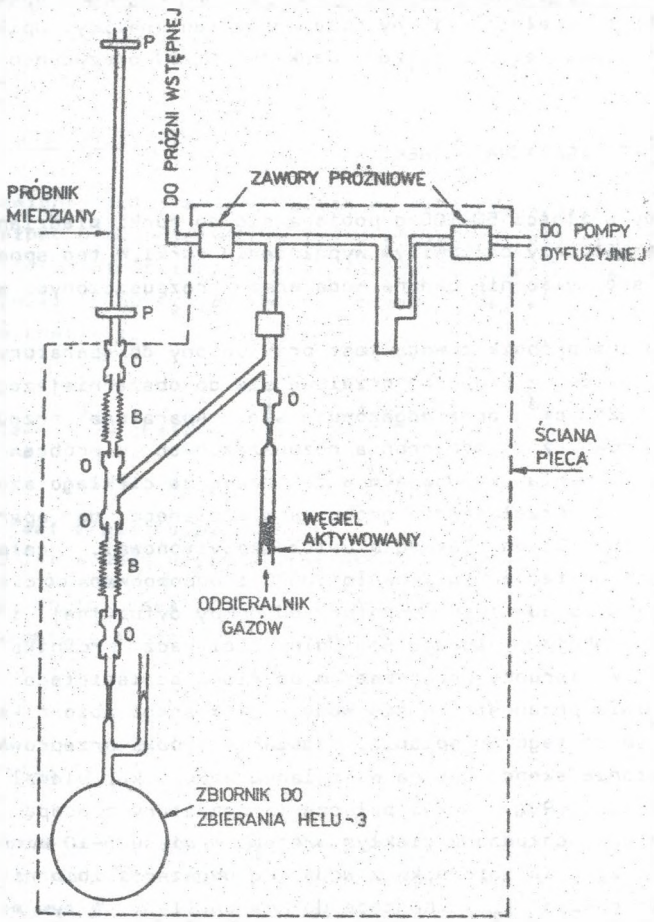
W laboratorium próbnik z wodą jest przyłączony do aparatury próżniowej, w której próbkę wody z próbnika przelewa się do obszerniejszego zbiornika szklanego ($v \approx 200\ cm^3$) oraz odgazowuje się. Aparatura przedstawiona na rys. 1 służy również do odbierania rozpuszczonych w próbce gazów przez adsorbcję ich na węglu aktywowanym w temperaturze ciekłego azotu.

Na początku, po przełączeniu próbnika miedzianego do aparatury (poprzez złącze typu Cajon z okrągłą uszczelką vitonową), cała aparatura jest wygrzewana do temperatury około 100^oC i odpompowana do ciśnienia 10^{-5} tora. Następnie, po odcięciu aparatury od pompy dyfuzyjnej i ochłodzeniu do temperatury pokojowej luzuje się dolny zaciskacz próbnika miedzianego i przez nacisk w kierunku prostopadłym do śladu odciśniętego przez zaciskacz umożliwia przedostanie się wody do szklanego zbiornika z przewężeniem służącym do jego odtapiania. Degazację próbki przeprowadza się gdy cała woda zostanie skondensowana w szklanym zbiorniku. Niemal zupełne odgazowanie próbki (> 99%) wymaga połączenia aparatury z pompą dyfuzyjną, poprzez wymrażarkę chłodzoną ciekłym azotem, w ciągu 5-10 minut przy jednoczesnym potrząsaniu zbiornika z wodą. Po degazacji zbiornik jest odtapiany. Jest to chwila t_1 wchodząca do równań (1-3). W tym miejscu należy uczynić uwagę na temat możliwych błędów wprowadzonych przez proces degazacji.

Po pierwsze, podczas degazacji ulega odparowaniu około 3% początkowej ilości wody. Pozostała woda wzbogaca się w izotopy ciężkie, a więc również i w tryt. Wskutek tego otrzymuje się zawyżone wyniki pomiarów koncentracji trytu o około 0,1 jednostki trytowej. Wartość poprawki, którą trzeba odjąć od zmierzonej koncentracji, może być oszacowana ze wzoru:

$$C = C_m \frac{\Delta M}{M} (1 - \alpha), \qquad (4)$$

gdzie: C_m - wartość zmierzona, $\Delta M/M$ - względny ubytek masy wskutek odparowania próbki, α - współczynnik frakcjonowania izotopów zdefiniowany jako stosunek T/H w parze wodnej do tegoż stosunku izotopowego w cieczy. Według Clarke et al. (1976) wartość $\alpha = 0,87$ w temperaturze $20^{o}C$.



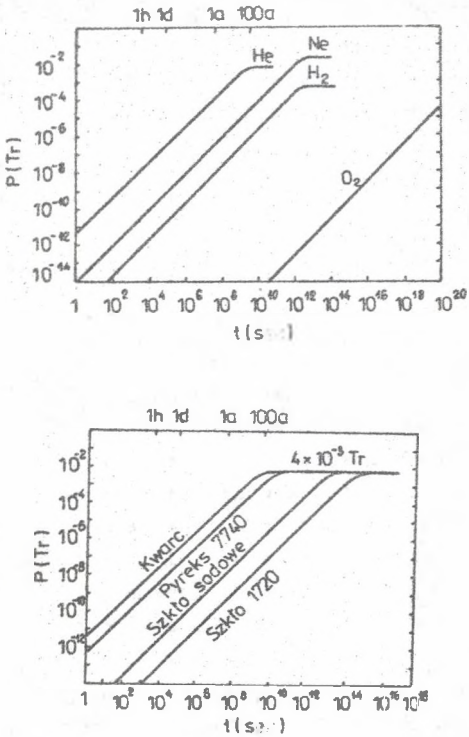
Rys. 1. Aparatura do ekstrakcji helu z próbek wód
O - złącza próżniowe z elastomerowymi uszczelkami, B - mieszki próżniowe

Po drugie, podczas odtapiania zbiornika ze szkła wydziela się pewna ilość helu o składzie izotopowym zbliżonym do helu atmosferycznego. Chodzi tu o ilość rzędu 10^{-9} cm^3 w warunkach normalnych, co daje udział w ^3He rzędu 10^{-15} cm^3. Poprawkę w mierzonej ilości ^3He uwzględnia się łącznie

wraz z ilością helu, która przedyfundowuje z atmosfery przez uszczelki vitonowe w czasie wprowadzania wydzielonego z próbki ^3He do spektrometru mas.

3. PRZECHOWYWANIE ODGAZOWANYCH PRÓBEK

Czas przechowywania = $t_2 - t_1$ jest uzależniony od koncentracji trytu w badanej wodzie. W rutynowych pomiarach opisanych w literaturze waha się w przedziale od 2 tygodni do 6 miesięcy. Próbki przechowuje się w zamrażalniku, w temperaturze około -20°C, aby zapobiec dyfuzji wydzielającego się izotopu ^3He. Z długim czasem przechowywania wiąże się problem dyfuzji helu atmosferycznego przez szkło zbiornika. Jak wykazały badania Altimose (1961), przepuszczalność różnych gatunków szkła dla helu waha się w szerokich granicach. Ilustruje to rys. 2, zaczerpnięty z pracy przeglądowej Nortona (1962). Najlepsze pod tym względem okazały się szkła 1720 i 1723 firmy Corning Glass Works zawierające 65% (SiO_2 + + B_2O_3 + P_2O_5) oraz 35% innych tlenków. Czysty kwarc (SiO_2) jest natomiast wysoce przepuszczalny dla helu.



Rys. 2. Rysunek ilustrujący przepuszczalność gazów przez szkła w temp. 20°C, wg Nortona (1962): (a) Ciśnienie cząstkowe różnych gazów atmosferycznych jako funkcja czasu w odpompowanym początkowo zbiorniku kwarcu o grubości ścian 1 mm i objętości 330 cm^3. (b) Akumulacja helu atmosferycznego w zbiornikach o geometrii jak wyżej, lecz wykonanych z różnych gatunków szkła

4. ZASADA POMIARU ILOŚCI ^3He NA SPEKTROMETRZE MAS

Po upływie pożądanego czasu gromadzenia radiogenicznego helu -3 zbiornik z próbką ponownie przyłącza się do aparatury przedstawionej na rys. 1 poprzez vitonowy pierścień uszczelniający. Po odpompowaniu całej aparatury do ciśnienia 10^{-5} tora zamyka się zawór pompy dyfuzyjnej i zbija się szklaną końcówkę zbiornika. Ekstrakcję gazu przeprowadza się podobnie jak degazację, z tą różnicą że gaz przepompowuje się za pomocą pompy rtęciowej do starannie odpompowanej i odłączonej od ukła-

du próżniowego komory spektrometru mas (próżnia statyczna, ciśnienie $<10^{-8}$ tora). Po drodze gaz przechodzi przez szereg wymrażarek i sorbentów z węglem aktywnym i tytanem. Również po wprowadzeniu gazu do komory spektrometru komora jest ciągle pompowana przez dwie pompy getterowe z tytanem. Pompy te utrzymują na niskim poziomie wodór resztkowy i inne gazy, nie odpompowując helu.

Pomiar ilości ^3He na spektrometrze mas polega na zmierzeniu wielkości wiązki jonów $^3He^+$, którą poprawia się na wspomniane wyżej zanieczyszczenia helem atmosferycznym. Poprawkę oblicza się z wielkości wiązki jonowej $^4He^+$ i wyznaczonego eksperymentalnie stosunku $^3He^+/^4He^+$ dla helu atmosferycznego. Obydwie wiązki jonowe są mierzone jednocześnie.

Bezwzględna wielkość wiązki jonowej $^3He^+$ może być przeliczona na ilość cm^3, jaką zajmowałby ten izotop helu w warunkach normalnych, jeśli porównamy ten wynik z wielkością wiązki jonowej $^3He^+$ wydzielonego ze ściśle odmierzonej ilości powietrza. Skład izotopowy helu oraz jego zawartość w powietrzu wynoszą odpowiednio:

$$^3He/^4He = 1{,}384 \times 10^{-6} \pm (0{,}4\%),$$

$$c = 5{,}240 \pm 0{,}005 \text{ cz. obj. He na } 10^6 \text{ cz. obj. suchego powietrza}$$

(Jenkins, 1979).

Ilość helu wzorcowego (atmosferycznego) zadozowana do spektrometru mas powinna dawać wielkości wiązek jonowych $^3He^+$ tego samego rzędu, które są mierzone w badanych próbkach, ponieważ czułość spektrometru nieco zależy od ilości gazu wprowadzonego do komory spektrometru. Stosowanie znacznie większych ilości wzorca spowodowałoby niepotrzebną komplikację cechowania spektrometru. Na przykład u Jenkinsa (1979) wzorzec przygotowuje się przez zaczerpnięcie 0,7646 cm^3 powietrza ze zbiornika o objętości 14,7 litra napełnionego czystym powietrzem i rozprężenia tej ilości do innego zbiornika o objętości 405,5 cm^3, skąd czerpane są ilości po 0,3735 cm^3 do pomiarów na spektrometrze mas. Ilość helu wprowadzona tą drogą do spektrometru wynosi $3{,}5 \times 10^{-9}$ cm ^4He i $4{,}9 \times 10^{-15}$ cm^3 ^3He (objętości w warunkach normalnych). Ostatnia liczba odpowiada ilości ^3He wydzielonej z próbki 45 mg o zawartości trytu około 1 jednostki trytowej.

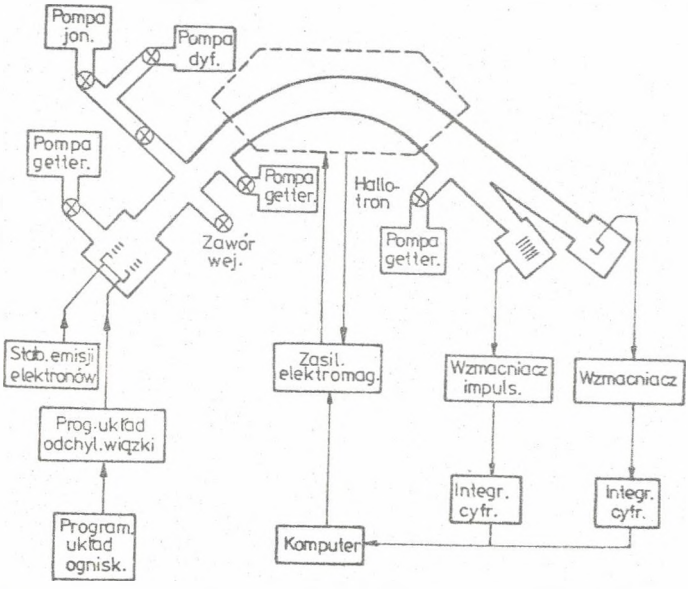
5. SPEKTROMETR MAS

Spektrometr mas do pomiarów małych ilości ^3He powinien spełniać następujące warunki:

1) cechować się wysoką zdolnością rozdzielczą $M/\Delta M = 600$ do 1000, ze względu na konieczność oddzielenia wiązki jonowej $^3He^+$ od $(HD^+ + H_3^+)$,

2) mieć dużą czułość zapewniającą sygnał rzędu 1000 jonów ^3He na sekundę przy wprowadzonej ilości ^3He rzędu 10^{-12} cm^3,
3) umożliwiać jednoczesny pomiar obydwu wiązek jonów helu, tj. pomiar metodą dwukolektorową, ze względu na dużą odległość między wiązkami i konieczność utrzymywania wiązki $^3He^+$ w obrębie wąskiej szczeliny,
4) komora spektrometru wraz ze źródłem jonów, kolektorami etc. powinny mieć w sumie małą objętość ze względu na to, że wielkość mierzonych prądów jonowych jest wprost proporcjonalna do ciśnienia gazu.

Spełnienie powyższych warunków w przypadku pojedynczoogniskującego spektrometru, np. z 90° sektorowym polem magnetycznym, implikuje promień krzywizny toru jonów 25-30 cm. Wszystkie dotychczas opisane w literaturze instrumenty do pomiarów ilości ^3He, w tym również spektrometry komercjalne produkowane przez Nuclide CO, (USA) oraz VG Micromass, typ MM 3000 (W. Bryt.), są wzorowane na spektrometrze Clarke et al. (1976), i cechują się takim właśnie promieniem krzywizny. Duże rozmiary spektrometru pociągają z kolei znaczny koszt budowy urządzenia, zniechęcając wielu potencjalnych użytkowników do pomiarów koncentracji trytu tą techniką.



Rys. 3. Schemat układu próżniowego i elektronicznego spektrometru MM 3000

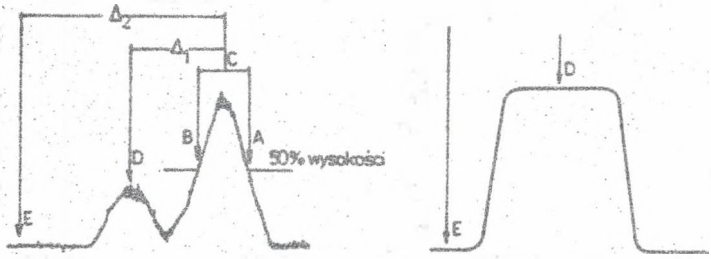
Rysunek 3 przedstawia schemat układu próżniowego i elektronicznego spektrometru MM 3000. Spektrometr ten jest uniwersalnym instrumentem do analizy wszystkich gazów szlachetnych, jednakże tylko hel może być analizowany dwukolektorowo. Z powodu małego natężenia wiązki $^3He^+$ ($\lesssim 10^3$ jonów/sek) jest ona mierzona techniką impulsową przy wykorzystaniu powielacza elektronowego dającego impulsy od poszczególnych jonów padających na

pierwszą dynodę. Wiązka $^4He^+$ jest mierzona za pomocą czułego wzmacniacza prądu stałego, którego wejście jest połączone z puszką Faradaya. Odległość między szczelinami kolektorów może być precyzyjnie regulowana z zewnątrz.

Spektrometr MM 3000 ma szczelinę wejściową 0,075 mm, co przy promieniu trajektorii jonów w polu magnetycznym, równym 25 cm dla $^3He^+$ i 29 cm dla $^4He^+$, pozwala na osiągnięcie wymaganej zdolności rozdzielczej i czułości. Źródło jonów jest wyposażone w zewnętrzny magnes w celu zwiększenia drogi elektronów jonizujących gaz.

6. TECHNIKA POMIARU SKRAJNIE MAŁYCH ILOŚCI ^3He

Przy pomiarze ilości helu radiogenicznego wydzielonego z próbek o niskiej koncentracji trytu, poniżej 1 jednostki trytowej, wiązka jonów $^3He^+$ może być trudna do zauważenia, mimo stosowania techniki impulsowej. Lynch i Kay (1981) opisali sposób ustawienia wiązki $^3He^+$ w takim przypadku. Sposób polega na wykorzystaniu zawsze obecnej wiązki jonów wodoru $HD^+ + H_3^+$ należącej do tej samej liczby masowej[x)]. Na rys. 4 są przedstawione dwa fragmenty widma mas, z jakim mamy do czynienia przy analizie helu. Pierwszy fragment należy do liczby masowej 3 i jest otrzymany na kolektorze z wąską szczeliną, drugi jest wierzchołkiem $^4He^+$ otrzymanym na szerokim kolektorze.



Rys. 4. Rysunek wyjaśniający technikę pomiaru $^3He/^4He$. Punkty D oznaczają środki wierzchołków $^3He^+$ i $^4He^+$, natomiast punkt C oznacza środek nierozdzielonego dubletu HD^+ i H_3^+

W czasie pomiaru wiązek jonowych helu centralne ustawienie wiązek jonowych względem szczelin kolektorów reprezentują punkty D na skali mas (rys. 4). Gdy wierzchołek $^3He^+$ ginie w tle szumów, takie ustawienie może być wykonane kierując najpierw do wąskiej szczeliny wiązkę jonów $HD^+ + H_3^+$ (punkt C na skali mas), a następnie przesunąć ją o Δ_1 zwiększając odpo-

x) Jest to ciasny dublet masowy możliwy do rozdzielenia dopiero przy zdolności rozdzielczej $M/\Delta M \lesssim 2000$.

wiednio napięcie przyspieszające jony. Skalę mas można precyzyjnie określić z szerokości połówkowej wierzchołka $HD^+ + H_3^+$ (punkty A i B, rys. 4). Po zmierzeniu średniej wielkości sygnałów w punktach D ponownie wraca się do punktu C, aby precyzyjnie przesunąć wiązki jonowe o Δ_2, tj. do punktów E na rys. 4 w celu zmierzenia tła.

Stosunek izotopowy $^3He/^4He$ oblicza się ze wzoru:

$$^3He^+/^4He = \frac{\text{wysokość wierzchołka } [^3He^+] - \text{tło}}{\text{wysokość wierzchołka } [^4He^+] - \text{tło}} \times G \qquad (5)$$

gdzie G jest współczynnikiem wyznaczanym eksperymentalnie przez pomiar stosunku izotopowego wzorca (He atmosferycznego).

7. CYKLOIDALNY SPEKTROMETR MAS DO ANALIZY ^3He

Zdaniem autora niniejszego artykułu zastosowanie spektrometru cykloidalnego do analizy małych ilości ^3He powinno znacznie obniżyć koszt aparatury. Spektrometr tego typu wykorzystuje ogniskujące własności skrzyżowanych pól elektrycznego i magnetycznego. Pierwsze spektrometry tego typu zostały szczegółowo opisane w pracy Bleakney'a i Hipple'a (1938), a w 20 lat później skonstruowano spektrometr cykloidalny o zdolności rozdzielczej 2000 do 4000 (Voorhiss et al., 1958).

Nazwa spektrometru pochodzi od cykloidalnej trajektorii jonów w skrzyżowanych polach E i B. Jak pokazują równania ruchu, jony poruszające się tylko w płaszczyźnie prostopadłej do linii sił pola magnetycznego wychodzące z określonego punktu A zostaną dokładnie skupione, niezależnie od kierunku i wartości ich prędkości początkowej, w punkcie B położonym na prostej prostopadłej do linii sił obu pól. Odległość AB wyraża się wzorem

$$d = 2\pi \frac{ME}{eB^2}, \qquad (6)$$

gdzie M - masa jonu w kg, E - natężenie pola elektrycznego w V/m, e - ładunek jonu w kulombach, B - indukcja magnetyczna w teslach.

Ze wzoru (6) wynika natychmiast, że zdolność rozdzielcza spektrometru

$$\frac{M}{\Delta M} = \frac{d}{\Delta d} \qquad (7)$$

jest określona sumą szerokości szczelin, wejściowej i wyjściowej i odległością między nimi. Teoretycznie więc konieczna dla analizy ^3He zdolność rozdzielcza 600 może być otrzymana przy d = 6 cm i jednakowej szerokości szczelin wynoszącej 0,05 mm. Spektrometr o takiej geometrii powinien mieć czułość porównywalną z czułością 90^0 instrumentu MM 3000, który ma wpraw-

dzie szerszą szczelinę wejściową, lecz o wiele bardziej ograniczony kąt rozbieżności wiązki jonów.

Zdolność rozdzielcza zbliżona do teoretycznej może być otrzymana pod warunkiem osiągnięcia wysokiego stopnia jednorodności pól E i B. W spektrometrach cykloidalnych opisanych w literaturze jednorodne pole E było wytwarzane przez układ elektrod, wyciętych wewnątrz w celu wytworzenie wolnej przestrzeni dla ruchu jonów lub przez uzwojenie z cienkiego drutu oporowego podłączone końcami do skrajnych płaskich płyt. Ten ostatni sposób, opisany przez Andrew (1967), ma tę zaletę, że liczba elektrod wymagających zasilanie została zredukowana do minimum. Rozwiązanie to zapewnie więc wysoce jednorodne pole E, upraszcza konstrukcję spektrometru, jednakże należy się liczyć z pewnym zakłóceniem pola B przez własne pole uzwojenia oporowego. Rozpoczęte w pracowni spektrometrii mas Instytutu Fizyki budowa tego typu spektrometru do analizy izotopowej wodoru pozwoli na wykonanie eksperymentów mających na celu znalezienie optymalnej geometrii dla instrumentu o zdolności rozdzielczej niezbędnej do analizy ^{3}He.

6. POMIAR NATĘŻEŃ SŁABYCH WIĄZEK JONOWYCH W SPEKTROMETRZE CYKLOIDALNYM

W 90° spektrometrze Carke et al. (1976) jak też w instrumentach komercjalnych tego typu (Halverson i Herzog, 1981; Lynch i Kay, 1981) do pomiaru słabej wiązki jonowej ^{3}He została zaprzęgnięta kosztowna technika impulsowa z powielaczem elektronowym jako detektorem. Użycie powielacza nie jest możliwe, gdy kolektor znajduje się w polu magnetycznym, co ma miejsce w przypadku spektrometru cykloidalnego jak też ze 180° polem magnetycznym. Ponadto w projektowanym spektrometrze cykloidalnym energia kinetyczna jonów ma wynosić około 100 eV, a więc jest za niska do ich detekcji za pomocą powielacza.

Sytuacja nie jest jednak beznadziejna. Pomiary małych prądów można bardzo dokładnie prowadzić metodą kondensatorową, stosowaną od wielu lat w pracowni Instytutu Fizyki UMCS (Hałas i Skorzyński 1980; 1981). Jest to technika wysoce ekonomiczna, a przy tym jej dokładność nie ustępuje dokładności techniki impulsowej. W porównaniu z tą ostatnią jest mniej wygodna tylko przy zdejmowaniu widma mas, ponieważ widmo musi być zdejmowane punkt po punkcie. Nie stanowi to istotnego utrudnienia w analizie małych ilości ^{3}He, gdyż pomiar przeprowadza się w ściśle określonych punktach widma mas, jak to było opisane wcześniej.

W przypadku pomiaru wiązki $^3He^+$ o natężeniu poniżej 1000 jonów/s, kondensator służący do zbierania ładunku elektrycznego należałoby odłączyć od wejścia elektrometru na czas jego ładowania, aby zapobiec rozładowywaniu kondensatora prądem siatkowym lampy elektrometrycznej (lub prądem bazy tranzystora polowego). Problem ten nie istnieje przy stosowaniu elektrometrów wibracyjnych (por. np. Hałas, 1980).

WNIOSKI

Spektrometria mas zaoferowała hydrologii atrakcyjną metodę badania koncentracji trytu jak też stosunku izotopowego helu rozpuszczonego w wodach naturalnych. Zasadniczą przeszkodą w rozpowszechnieniu się tej techniki jest wysoki koszt związany z zakupem dużego instrumentu, jakim jest 90° spektrometr mas o promieniu krzywizny 30 cm.

W związku z tym istnieje pilna potrzeba znalezienia rozwiązań tańszych a zwłaszcza eksperymentalnego sprawdzenia propozycji autora dotyczącej zastosowania spektrometru cykloidalnego z pomiarem natężeń prądów jonowych metodą kondensatorową.

Ponadto powinny być podjęte wysiłki nad uproszczeniem i udoskonaleniem układu dozującego oraz procesu obróbki próbki. Uproszczenia powinny iść w kierunku maksymalnego wyeliminowania szkła, uszczelnień elastomerowych oraz rtęci w układzie dozującym.

Wydaje się, że używanie szklanych zbiorników do przechowywania próbki może być zastąpione przez ponowne użycie tych samych rurek miedzianych, nieprzepuszczalnych dla helu, w których były kolekcjonowane próbki. W tym przypadku próbka musi być dołączona do układu dozującego przez otwieranie górnego zacisku próbnika.

Przepompowywanie gazu z układu dozującego do komory spektrometru może dobywać się za pomocą mieszka spawanego zamiast niebezpiecznej ze względów BHP pompy rtęciowej. Próżniowy mieszek spawany w przekroju podłużnym jest podobny do harmonijki, w związku z czym jego wewnętrzna objętość po ściśnięciu jest bardzo mała.

PODZIĘKOWANIE

Panom Profesorom T. Florkowskiemu i A. Zuberowi jestem wdzięczny za udostępnienie mi najnowszej literatury z zakresu hydrologii izotopowej.

LITERATURA

Altimose V.O., 1961, Helium diffusion through glass; J. Appl. Phys. 32, 1309-1316.

Andrew D., 1967, Trans. 3rd Int. Vac. Cong., Pergamon Press,New York 1967 vol. 2, s. 527, cyt. za Weston G.F., 1980.

Measurement of ultra-high vacuum. Part 2. Partial pressure measurements; Vacuum 30, 49-67.

Bleakney W., Hipple J.A., 1938, A new mass spectrometer with improved focusing properties; Phys. Rev. 53, 521-529.

Clarke W.B., Jenkins W.J., Top Z., 1976, Determination of tritium by mass spectrometric measurement of ^{3}He; Int. J. Appl. Rad. Isotopes 27, 515-522.

Halverson J.E., Herzog L.F., 1981, A static $^3He/^4He$ gas mass spectrometer for low level tritium concentration measurements; [w:] "Methods of low-level counting and spectrometry", IAEA, Vienna, 525-531.

Hałas S., Skórzyński Z., 1980, An inexpensive device for digital measurements of isotopic ratios; J. Phys. E. Sci. Instrum. 13, 346-349.

Hałas S., Skorzyński Z., 1981, Economical method of on-line data processing for an isotope-ratio mass spectrometer; J. Phys. E: Sci. Instrum. 14, 509-512.

Hałas S., 1980, Pomiary bezwzględne i względne. Metoda jedno- i dwukolektorowa; [w:] W. Żuk (red.), Spektrometria mas i elektromagnetyczna separacja izotopów; PWN, Warszawa.

Hulston J.R., Taylor C.B., Lyon G.L., Stewart M.K., Cox M.A., 1981, Environmental isotopes in New Zealand hydrology 2: Standards, measurement techniques, and reporting of measurements for oxygen-18, deuterium and tritium in water; N.Z. J. Sci. 24, 313-322.

Jenkins W., Clarke W.B., 1976, The distribution of ^3He in the western Atlantic Ocean; Deep-Sea Res. 23, 481-494.

Jenkins W.J., 1979, Mass spectrometric measurement of tritium and ^3He; [w:] Low-level tritium measurement; IAEA, Vienna, 179-189.

Lynch M.C.F., Kay D.J., 1981, Performance of a mass spectrometer for determining low tritium levels from $^3He/^4He$ measurements: [w:] Methods of low-level counting and spectrometry; IAEA, Vienna, 511-523.

Norton F.J., 1962, Gas permeation through the vacuum envelope; Trans. Natl. Vacuum Symp. 8, 8-41.

Torgersen T., Clarke W.B., Jenkins W.J., 1978, The tritium helium-3 method in hydrology; [w:] Isotope Hydrology 1978; IAEA, Vienna, 917-930.

Voorhies H.G., Robinson L.F., Hall L.G., Brubaker W.M., Berry C.E., 1958, Theoretical and experimental study of high-mass high-resulution mass spectrometers; [w:] Advances in Mass Spectrometry; vol. 1, Pergamon Press, London, 44-64.

Weiss W., 1979, A comparison between the β-counting and the He-3 ingrow technique for low-level tritium work; [w:] Low-level tritium measurement IAEA Vienna, 1981, 191-193.

ИЗМЕРЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ТРИТИЯ В ВОДЕ МАССОВЫМ СПЕКТРОМЕТРОМ

Р е з ю м е

Дан обзор нового метода измерения малых концентраций трития с использованием анализа количества радиогенного гелия-3 являющегося дочерным нуклидом распада трития. Этот анализ производится с помощью чувствительного масс спектрометра с достаточно большой разрешающей способностю для разделения пика $3He^+$ от дублета $HD^+ + H_3^+$. Радиогенный гелий экстрагируется через некоторое время после предварительной дегазации образца воды.

Новый метод более точный и менее затруднительный чем классический метод счета бета-частиц, но требует употребления дорогого прибора так как масс спектрометр удовлетворяющий выше упомянутым условиям должен быть довольно большим (r = 30 см). Поэтому в докладе рассматриваются более экономические решения. Автор предлагает использовать в месте большого прибора малый циклоидальный масс спектрометр (d = 6 см).

THE MEASUREMENT OF TRITIUM CONCENTRATION IN WATER BY MEANS OF MASS SPECTROMETRY

S u m m a r y

A review of recently developed helium-3 ingrow technique for measurement of low-level tritium concentration is presented. This technique employes a high sensivity and high resolution mass spectrometer to determine the quantities of helium-3 by tritium decay. The radiogenic helium is extracted after a certain time from an initially outgased water sample.

This technique is more precise and less time - consuming in comparison to the clasical beta counting technique but it needs an expensive instrument because the mass spectrometer which meet the above requirements must be quite large (r $\approx$ 30 cm). Therefore the search for more economic solutions is considered. Author proposes to replace the large instrument by the Andrew - type cycloidal mass spectrometer of 6 cm distance between the entrance and $^{3}He^{+}$ - colector slits.