# **SPEKTROMETRIA MAS**

Współczesne fizyczne metody spektrometrii mas stosowane do określania składu pierwiastkowego lub cząsteczkowego substancji, możemy podzielić na podstawowe grupy:

 metody, w których korzysta się bezpośrednio z oddziaływań wiązki naładowanych cząstek z badaną substancją: Rutherford Backscattering Spectroscopy Nuclear Reaction Analysis Elastic Recoil Detection Analysis Channeling

 metody, w których określa się bezpośrednio masy jonów wiązki Magnetic Mass Spectrometry Accelerator Mass Spectroscopy

• metody spektrometrii czasu przelotu Time of Flight Współczesne metody spektrometrii mas stosowane są do:

- określania składu substancji z analizy cząstek głównie naładowanych
- określania głębokościowych rozkładów stężeń praktycznie wszystkich pierwiastków
- Główną przeszkodą stosowania tych metod jest konieczność dysponowania akceleratorem umożliwiającym uzyskiwanie naładowanych cząstek o energiach w zakresie MeV.

# Secondary Ion Mass Spectrometry



- to czuła metoda pomiaru składu pierwiastkowego próbki
- dobrze zogniskowana wiązka jonów o energii ~kilka keV do kilku setek keV bombarduje powierzchnię
- wpadający jon powoduje kaskadę zderzeń w powierzchniowych warstwach próbki
- rozpylone w wyniku kaskady zderzeń pojedyncze atomy mogą być elektrycznie obojętne lub naładowane dodatnio/ujemnie
- za pomocą jonizatora zwiększa się udział jonów wtórnych
- energie i masy mierzy się za pomocą analizatora magnetycznego, elektrycznego lub metodą czasu przelotu
- dobrze skolimowana wiązka jonów pierwotnych pozwala na otrzymanie map zawartości poszczególnych pierwiastków z przestrzenną zdolnością rozdzielczą około 1 µm



"Please call us for a special offer of only \$130,000 for our laboratory-demonstration system."

Features of the Desktop SIMS Chemical Microscope

High sensitivity for detection of chemical trace contamination at ppm levels
Detection of all elements and their isotopes including lithium, beryllium and boron (except hydrogen).

Chemical surface imaging

Chemical depth profile

Data interpretation with peak identification software and library of SIMS spectra.

 Identification of organic species based on the information about molecular structure.

Bench-top Unit with complete self-checking routine

Automatic operation under Windows 98/NT

Affordable and low cost of operation (10% of conventional SIMS systems)

•Ease of use and high sample throughput with good reliability



mm

# Masowe widmo odcisku palca na płytce metalowej

Masowe widmo zanieczyszczenia powierzchni olejem

### Analiza mas z mikrowiązką laserową Laser Microprobe Mass Analyser

- to metoda podobna do SIMS
- do rozpylania materiału próbki stosuje się wiązkę laserową skolimowaną do rozmiarów mniejszych od 1  $\mu$ m
- badany materiał umieszcza się w polu widzenia mikroskopu optycznego i wybrane pod mikroskopem miejsca preparatu naświetla się krótkim impulsem z lasera
- podczas naświetlania obszar o objętości od 10<sup>-12</sup> do 10<sup>-13</sup> cm<sup>3</sup> ulega rozpyleniu
- zjonizowana część rozpylonych jonów jest analizowana w spektrometrze mas metodą czasu przelotu
- granica wykrywalności w LAMMA wynosi ~10<sup>-20</sup> g, co odpowiada względnej granicy wykrywalności rzędu dziesiętnych części ppm
- przestrzenna zdolność rozdzielcza wynosi 0.5 1 μm

**RBS** - najstarsza i najczęściej stosowana z metod spektrometrii mas Po raz pierwszy zastosowana przez S. Rubina w 1959 roku do badania stali oraz aerozoli osadzanych na powierzchni aluminium.

Opis ruchu cząstek wiązki w ośrodku amorficznym zbudowanym z atomów pierwiastka  $Z_2M_2$  o gęstości atomowej n<sub>o</sub>.



- płaska próbka jest bombardowana prostopadle wiązką N<sub>o</sub> cząstek o energii E<sub>o</sub>, ładunku Z<sub>1</sub>e i masie M<sub>1</sub>
- ruch przedstawiony na rysunku
- cząstka po wejściu do ośrodka oddziałuje głównie z elektronami, stopniowo traci energię (dE/dx) i na głębokości x<sub>1</sub> ma już tylko energię E<sub>1</sub> równą

gdzie dE/dx opisuje straty energii w określonym ośrodku, określonych cząstek o określonej energii

$$E_1 = E_o - \int_0^{x_1} \left[ \frac{dE(x)}{dx} \right] dx$$

• jeśli cząstka rozproszy się sprężyście na jądrze  $\rm M_2$  pod kątem $\Theta$  na głębokości  $\rm x_1$  to

$$E_1' = kE_1(x_1)$$

gdzie k jest kinematycznym współczynnikiem osłabienia

$$k = \left[\frac{M_{1}\cos\Theta + \sqrt{M_{2}^{2} - M_{1}^{2}\sin\Theta^{2}}}{M_{1} + M_{2}}\right]^{2}$$

• liczba cząstek rozproszonych w warstwie o grubości  $\Delta x_1$  znajdującej się na głębokości  $x_1$  w kąt bryłowy d $\Omega$  wynosi

$$dN = N_o n_o \frac{d\sigma(E_1, \Theta)}{d\Omega} d\Omega dx_i$$

różniczkowy przekrój czynny na rozpraszanie cząstki  $E_1, Z_1, M_1$  przez cząstkę  $M_2, Z_2$ 

 po rozproszeniu cząstka porusza się dalej w ośrodku amorficznym i jej energia E<sub>2</sub> rejestrowana przez detektor wynosi

$$E_{2}(x_{1}) = kE_{1}(x_{1}) - \int_{x_{1}/\cos\Theta}^{0} \frac{dE(x)}{dx}\Big|_{E_{1}'} dx$$

• detektor cząstek, o kącie detekcji d $\Omega$  umieszczony pod kątem  $\Theta$ względem bombardującej wiązki zarejestruje w przedziale  $(E_2, E_2 + dE_2)$ 

$$\frac{dN}{dE_2} (E_2(x_1)) = N_o n_o \frac{d\sigma(E_1, \Theta)}{d\Omega} d\Omega \frac{dx_i}{dE_2}$$

#### cząstek

• w układzie, w którym bombardująca cząstka porusza się, a rozpraszająca jest unieruchomiona (LAB), to  $d\sigma(E_1,\Theta)/d\Omega$  należy zapisać

$$\left[\frac{d\sigma(E_1,\Theta_{LAB})}{d\Omega}\right]_{LAB} = \left[\frac{Z_1Z_2e^2}{E_1}\right]^2 \frac{1}{\sin(\Theta_{LAB})^4} \frac{\left[1 - \left(\frac{M_1}{M_2}\sin\Theta_{LAB}\right)^2 + \cos\Theta_{LAB}\right]^2}{\sqrt{1 - \left(\frac{M_1}{M_2}\sin\Theta_{LAB}\right)^2}}\right]$$
(8)

 natomiast w układzie środka masy różniczkowy przekrój czynny wynosi

$$\left[\frac{d\sigma(E_1,\Theta_{LAB})}{d\Omega}\right]_{CM} = \left[\frac{Z_1Z_2e^2}{4E_1\sin(\Theta_{CM}/2)^2}\right]^2$$

(9)

- jeśli masa cząstki rozpraszającej jest znacznie większa od masy cząstki rozpraszanej, to zamiast wzoru (8) można stosować znacznie prostszy wzór (9)
- korzystając z (7) i (9) otrzymamy

$$\frac{dN}{dE_2} \left( E_2(x_1) \right) = N_o n_o \left[ \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_1 \sin(\Theta_{CM}/2)^2} \right]^2 d\Omega \frac{dx}{dE_2}$$

(10)

#### ponieważ zachodzi

$$\frac{dx_1}{dE_2} = \frac{1}{\left(\frac{dE_1}{dx_1}\right)} \frac{dE_1}{dE_2}$$

to z (10) otrzymamy

$$\frac{dN}{dE_2} \left( E_2(x_1) \right) = N_o n_o \left[ \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_1 \sin(\Theta_{CM}/2)^2} \right]^2 d\Omega \frac{1}{\left(\frac{dE_1}{dx_1}\right)} \frac{dE_1}{dE_2}$$



 w tarczach złożonych z kilku pierwiastków na głębokości x w warstwie Δx cząstki rozpraszają się na różnych jądrach

• dla tarczy dwuskładnikowej rejestrowane widma to suma

$$\frac{dN(E_2)}{dE_2}\Big|_{AB} = \frac{dN(E_2)}{dE_2}\Big|_A + \frac{dN(E_2)}{dE_2}\Big|_B$$

lecz tu należy uwzględnić, że strata energii też zachodzi w mieszaninie, więc

$$\frac{dE}{dx}(E)\Big|_{AB} = \frac{n_A}{n_A + n_B} \frac{dE}{dx}(E)\Big|_A + \frac{n_B}{n_A + n_B} \frac{dE}{dx}(E)\Big|_B$$

• powyższe można uogólnić dla większej liczby pierwiastków tworzących tarczę

#### • wyprowadzając równanie (12) zaniedbano



- efekt 'stragglingu' na głębokość x docierają cząstki o trochę różniących się energiach od E<sub>1</sub>
- nie uwzględniono, że wchodząca wiązka nie jest idealnie monoenergetyczna, lecz posiada pewien rozkład

## Dla oceny przydatności metody istotne znaczenie ma:

#### Masowa zdolność rozdzielcza ΔM/M

tu istotne znaczenie ma stosunek mas cząstki rozpraszanej do cząstki rozpraszającej – określa, jak bliskie sobie masy można rozdzielić

#### Głębokościowa zdolność rozdzielcza

jest określona przez funkcję strat energetycznych dE/dx(E), która w istotny sposób zależy od składu analizowanej substancji oraz od doboru parametrów wiązki bombardujących cząstek (masa atomowa, energia) – określa jaką minimalną grubość warstwy penetrowanej przez naładowane cząstki można zidentyfikować w widmie wstecznie rozpraszanych cząstek

#### Dolna granica wykrywalności

w substancji dwuskładnikowej określona jest przez stosunki kwadratów liczb atomowych obu składników co wynika bezpośrednio ze stosunków przekrojów czynnych wyrażonych wzorem (9) – określa jakie najmniejsze stężenie danego pierwiastka można określić.

Korzystając z :

$$k = \left[\frac{M_{1}\cos\Theta + \sqrt{M_{2}^{2} - M_{1}^{2}\sin\Theta^{2}}}{M_{1} + M_{2}}\right]^{2}$$
$$(x_{1}) = N_{0}n_{0}\left[\frac{Z_{1}Z_{2}e^{2}}{Z_{1}Z_{2}e^{2}}\right]^{2}d\Omega\frac{1}{(1-x)^{2}}$$

 $dE_1$ 

$$\frac{dN}{dE_2}(E_2(x_1)) = N_o n_o \left[ \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_1 \sin(\Theta_{CM}/2)^2} \right] d\Omega \frac{1}{\left(\frac{dE_1}{dx_1}\right)} \frac{dE_1}{dE_2}$$
$$\frac{dN(E_2)}{dE_2} \bigg|_{AB} = \frac{dN(E_2)}{dE_2} \bigg|_A + \frac{dN(E_2)}{dE_2} \bigg|_B$$
$$\frac{dE}{dx}(E) \bigg|_{AB} = \frac{n_A}{n_A + n_B} \frac{dE}{dx}(E) \bigg|_A + \frac{n_B}{n_A + n_B} \frac{dE}{dx}(E) \bigg|_B$$

można z widma energetycznego RBS wyznaczyć:

- masę rozpraszającej cząstki
- rozkłady głębokościowe stężenia atomów wszystkich pierwiastków, z których jest zbudowana analizowana substancja



naładowanych z jednorodną próbką oraz schemat wstecznie rozproszonych cząstek.

 $E_2$ 





Widmo energetyczne rozproszonych pod kątem 170° jonów He<sup>+</sup> na wielowarstwowej tarczy krzemowej, na której powierzchni, po uprzednim naparowaniu warstwy Ni, utworzono warstwę węglową o cienkiej przypowierzchniowej warstwie domieszkowanej jonami Fe i Ta. Energia początkowa bombardujących Jonów He wynosiła 1800 keV. Ze względu zarówno na energię początkową, jak i na straty jonów He w analizowanej próbce w widmie RBS nie obserwuje się jonów rozproszonych na krzemie.



Widmo energetyczne wstecznie rozproszonych pod kątem 170° protonów o energii początkowej 1800 keV bombardujących wielowarstwową tarczę krzemową, na której powierzchni, po uprzednim naparowaniu warstwy Ni, utworzono warstwę węglową o cienkiej przypowierzchniowej warstwie domieszkowanej jonami Fe i Ta.



Widmo energetyczne wstecznie rozproszonych pod kątem 170° protonów o energii początkowej 2400 keV bombardujących próbkę zliofilizowanej krwi.

# Ograniczenia:

- stosunki przekrojów czynnych pierwiastków są równe stosunkom kwadratów ich liczb atomowych - jest to istotne ograniczenie detekcji lekkich pierwiastków występujących wraz z ciężkimi
- wstecznie rozproszone cząstki niosą informację praktycznie z warstwy o grubości równej połowie ich zasięgu w badanej substancji (od kilku do kilkudziesięciu µm)
  - wykrywalność lekkich pierwiastków można znacznie zwiększyć dobierając energie tak, by wstrzelić się w pik rozproszenia rezonansowego

# Ograniczenia:

• przy doborze odpowiednich parametrów wiązki bombardującej można poprawić istotnie wykrywalność niektórych pierwiastków lub izotopów korzystając z możliwych reakcji jądrowych (NRA)

to wykorzystuje się głównie dla lekkich pierwiastków - C, O, N, S
detekcja wstecznie rozproszonych cząstek przydatna do określania stężeń pierwiastków o Z<sub>2</sub>>>Z<sub>1</sub>

 stężenia lekkich pierwiastków określa się wykorzystując ich wybicie Przez ciężkie pociski - metoda ERDA najczęściej wykorzystywana jest dla określania stężeń najlżejszych pierwiastków

 odpowiedni dobór zarówno typu padających cząstek jak i ich energii wpływa na poprawę dolnej granicy wykrywalności lekkich pierwiastków w tarczy

# Nuclear Reaction Analasis

Poprzez dobór odpowiednich parametrów wiązki padającej ( $E_o, Z_1, A_1$ ) można korzystając z możliwych reakcji jądrowych, w istotny sposób poprawić wykrywalność niektórych pierwiastków.

Metodę nazywamy NRA – najczęściej stosowana do detekcji lekkich pierwiastków, takich jak Li, C, O i S.

## Elastic Recoil Detection Analysis

 $M_1 >> M_2$ 





Zasada stosowania metody ERDA do określania stężeń pierwiastków o liczbie masowej mniejszej od liczby masowej jonów wiązki bombardującej.

#### MAGNETYCZNA SPEKTROMETRIA MAS (MMS, AMS)

• metoda, w której do rozdzielania jonów wykorzystuje się pole magnetyczne

- mamy tu prostą interpretację wyników
- dużą rozdzielczość masową
- wysoką czułość i możliwy pomiar stężeń ~10<sup>-12</sup>

Zarówno w MMS i AMS próbka jest rozpylana wiązką jonów

- powstające jony przyspiesza się w polu elektrycznym do energii ~kilku keV (MMS) lub kilku MeV (AMS)
- oraz wykorzystuje się fakt, że cząstka o prędkości v i o ładunku q w polu magnetycznym **B** doznaje działania siły Lorentza

$$\hat{F} = \frac{q}{c} \hat{v} \times \hat{B}$$

i zmienia kierunek.

Ponieważ na cząstkę o masie M poruszającą się po torze o promieniu **r** działa siła

więc zachodzi związek

$$\begin{array}{c}
\hat{F} = \frac{Mv^2}{r} \hat{r} \\
\frac{q}{c} \hat{V} \times \hat{B} = \frac{Mv^2}{r} \hat{r}
\end{array}$$

Energia kinetyczna naładowanej cząstki o ładunku q przyspieszonej w stałym polu elektrycznym E o różnicy potencjałów U jest równa

$$\frac{Mv^2}{2} = qU$$

$$\frac{M}{q} = \frac{1}{2U} \left(\frac{Br}{c}\right)^2$$

magnes odchylający akcelerator "tandem" źródło jonów wraz ze wstępną magnetyczną separacją mas

więc

Stąd wynika w jaki sposób można określić masy cząstek obdarzonych ładunkiem q i przyspieszanych w polu U.

#### SPEKTROSKOPIA MAS CZASU PRZELOTU



- Wykorzystuje się pomiar prędkości uzyskanej przez naładowaną cząstkę przyspieszaną w stałym polu elektrycznym i stąd wyznacza się jej masę
- Prędkość wyznacza się mierząc czas, w którym przelatuje ona określony odcinek drogi
- Technika nosi nazwę Time of Flight
- SygnałSTART to przejście przez cienką folię Sygnał STOP - sygnał detektora np. mierzącego energię

# Akceleratorowa Spektrometria Masowa Accelerator Mass Spectrometry



# Spektrometria masowa:



- spark source mass spectrometry
- inductively coupled plasma mass spectrometry
- gas chromatography mass spectrometry
- secondary ion mass spectrometry
- accelerator mass spectrometry

promieniowanie kosmiczne pierwotne i wtórne



#### tarcza z materiału ziemskiego

 produkcja lekkich kosmogenicznych izotopów promieniotwórczych

#### tarcza z materiału pozaziemskiego

 (meteoryty, materiał księżycowy) produkcja cięższych kosmogenicznych izotopów promieniotwórczych

informacja o procesach zachodzących w danym środowisku

### metoda znaczników promieniotwórczych (radionuclide tracing)

potencjalne narzędzie do badania środowiska i jego powiązań z człowiekiem

# zadania:

badanie zależnych od czasu procesów zachodzących w środowisku poprzez pomiar tzw. długożyciowych radionuklidów kosmogenicznych

- w materiale ziemskim
- w materiale pozaziemskim (meteoryty, materiał księżycowy)
- pomiar atomów znaczonych o ekstremalnie niskich koncentracjach
- badanie procesów metabolizmu człowieka poprzez pomiar radionuklidów podawanych do organizmu
- badania podstawowe i badanie procesów technologicznych

# 1913 rok

George de Hevesy wykorzystuje RaD (22 letni <sup>210</sup>Pb) do badania dynamiki procesów chemicznych z wykorzystaniem ołowiu – to było przed wprowadzeniem pojęcia izotopu

80 lat później Accelerator Mass Spectrometry zastępuje licznik Geigera, lecz zasada pozostaje ta sama określenie niskich koncentracji pierwiastków promieniotwórczych (metoda znaczników promieniotwórczych)



- pomiar natężenia emitowanego promieniowania
  - to metoda rejestracji promieniowania

bezpośredni pomiar liczby atomów promieniotwórczych
to metoda zliczania atomów

# Aspekty eksperymentalne

T<sub>1/2</sub> >> t<sub>pomiaru</sub> - w czasie pomiaru dużo więcej jąder przeżywa niż rozpada się

# Przykład:

Próbka włosa

= 1mg C w postaci protein tworzących keratynę
~5\*10<sup>19</sup> atomów <sup>12</sup>C
~6\*10<sup>7</sup> atomów <sup>14</sup>C

 $^{14}C/^{12}C \sim 1.2*10^{-12}$ 

# Pomiar <sup>14</sup>C

metoda rejestracji promieniowania

 $T_{1/2}$ =5730 lat  $\rightarrow$  1 rozpad <sup>14</sup>C/1 godz.

 metoda zliczania atomów (AMS) przy 1% wydajności ~6\*10<sup>5</sup>zarejestrowanych atomów <sup>14</sup>C/1 godz. pomiaru

dla relatywnie niewielkich koncentracji pierwiastka promieniotwórczego o długim czasie życia przewaga metody zliczania atomów nad metoda rejestracji promieniowania

# Zasada AMS

- zamiana badanego materiału na wiązkę jonów
- rozdzielenie i analiza jonów


" akceleratorowa spektrometria masowa"

Podstawowe części układu:

- źródło jonów produkcja jonów ujemnych
- analiza wybór
- przyspieszanie
- obdzieranie jonów z elektronów
- przyspieszanie
- analiza wybór
- rejestracja identyfikacja

# Źródło jonów

#### Własności: • duży prąd wiązki • mała emitancja wiązki



### źródło sputteringowe



- jony Cs<sup>+</sup> powstają na sferycznej tantalowej powierzchni ogrzanej do ~1100°C w wyniku efektu Saha-Langmuir'a
- jony Cs<sup>+</sup> przyspieszane są przez różnicę potencjałów kilku keV pomiędzy sferą i badaną tarczą
- jony Cs<sup>+</sup> ogniskowane są polem elektrostatycznym na powierzchni tarczy o  $\emptyset$ <1 mm
- wybite z tarczy ujemne jony, np. C<sup>-</sup> wyciągane są przez tę samą różnicę potencjałów i ogniskowane przez sferycznie symetryczne pole elektrostatyczne

#### niskoenergetyczny magnes analizujący

- widmo masowe ze źródła jest wstępnie analizowane w polu magnetycznym 90<sup>0</sup> magnesu
- w płaszczyźnie ogniskowania dobra separacja masowa, np..  ${\sim}7$  cm dla  $^{13}{\rm C}-^{14}{\rm C}$
- podczas "wstrzykiwania izotopu "rzadkiego" prąd stabilnego izotopu mierzony jest w kubku Faradaya
- "wstrzykiwanie" izotopu stabilnego możliwe jest poprzez przykładane krótkie wysokonapięciowe impulsy
- możliwe szybkie przełączanie pomiędzy różnymi izotopami

### stripper

do przeładowania wiązki +  $\rightarrow$  \_\_\_\_\_ do rozbijania wiązań molekularnych np. <sup>12</sup>CH<sub>2</sub> czy <sup>13</sup>CH

•gazowy

• stały

### długożyciowe izotopy kosmogeniczne w AMS

Radio nuclide	Half-life (years)	Stable isobar	Negative ion of stable isobar
<sup>10</sup> Be	(1.52 +/- 0.05 )×10 <sup>6</sup>	<sup>10</sup> B <sup>16</sup> O, <sup>9</sup> Be <sup>17</sup> O	yes, yes
$^{14}\mathrm{C}$	$(5.730 \pm 0.040) \times 10^{3}$	$^{14}N$	no
<sup>26</sup> Al	$(7.1 \pm 0.2) \times 10^5$	$^{26}Mg$	no
<sup>36</sup> C1	$(3.01 \pm 0.02) \times 10^5$	<sup>36</sup> Ar, <sup>36</sup> S	no, yes
<sup>41</sup> Ca	$(1.04 \pm 0.05) \times 10^5$	<sup>41</sup> KH <sub>3</sub> , <sup>41</sup> KDH	no, yes
<sup>129</sup> I	$(1.7 \pm 0.1) \times 10^{7}$	<sup>129</sup> Xe	no

### pomiar czasu przelotu

+

pomiar  $\Delta E - E$ 

identyfikacja

### transport wiązki jonów dodatnich

- ogniskowanie przez dublet kwadrupolowy
- układ steerer'ów x-y
- 15° elektrostatyczny deflektor

własności typowych analizujących magnesów



# Wydajność metody AMS

#### iloczyn

- wydajności źródła ~1/20
- wydajności transmisji w akceleratorze ~1/2
- wydajności ekstrakcji wiązki ~1/10 1

# $\epsilon \sim 1/400 - 1/40$

# stabilizacja pracy akceleratora

- wykorzystywane pola magnetyczne i elektryczne używane w analizie wiązki mogą wywoływać fluktuacje napięcia elektrody przyspieszającej
- podczas wstrzykiwania izotopu stabilnego mierzony prąd w kubku Faradaya przy magnesie analizującym
- mierzone położenie wiązki wewnątrz kubka Faradaya zależność od fluktuacji jej energii

można sterować stabilizacją napięcia przyspieszającego

# Zastosowania AMS

### Pierwsze wykorzystanie AMS – 1939 rok

 L. W. Alvarez i R Cornog Phys. Rev. 56 (1939) 379 wykorzystują 60 in. Cyklotron w Berkeley do pomiaru T<sub>1/2</sub> <sup>3</sup>H, który uważano wtedy za cięższy od <sup>3</sup>He

### dodatkowy wynik tej pracy

- określenie stosunku <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He w gazie przemysłowym i w helu atmosferycznym jako 10<sup>-8</sup> i 10<sup>-7</sup>
- wartości złe o około 1 rząd
- poprawnie określono wyższą zawartość <sup>3</sup>He w atmosferze to wynik ciągłej produkcji przez promieniowanie kosmiczne

# Radio Izoto ру kosmo genicz ne



W. Kutschera, NIM B50 (1990)252

## Przykłady analizowanych widm



# 14C

własności:

- produkcja  ${}^{14}N(n,p){}^{14}C$  przez neutrony z promieniowania kosmicznego Q=0.626 MeV,  $\sigma$ =1.8 barna, ~2 atomy/cm<sup>2</sup>/s
- $T_{1/2} = 5730 \pm 40$  lat
- <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> i <sup>12</sup>CO<sub>2</sub> wchłaniany przez wszystkie żywe organizmy
- <sup>14</sup>C jest dobrym izotopem dla metody datowania do ~50000 lat wstecz – okres działalności człowieka
- 1 g węgla zawarty w żywym organizmie zawiera ~6\*10<sup>10</sup> atomów <sup>14</sup>C --- ~14 rozpadów/minutę
  produkcja i rozpad osiągają stan równowagi

- mamy dobrze określony stosunek <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C
- 96% węgla znajduje się w oceanach
- 4% w atmosferze i biosferze
- mamy dokładną i ciągłą kalibrację zawartości <sup>14</sup>C dokonaną przez pomiary słojów drzew



 mamy dokładną i ciągłą kalibrację zawartości <sup>14</sup>C dokonaną przez pomiary słojów drzew



• zaniedbywana produkcja <sup>14</sup>C na powierzchni ziemi

osłonna rola atmosfery poprzez absorpcję termicznych neutronów niewielki przekrój czynny na wychwyt neutronu poprzez stabilny <sup>13</sup>C (~10<sup>-3</sup>barna) i mała abundancja izotopu <sup>13</sup>C (~1.1%)

 do określenia stosunku <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C wykorzystuje się możliwości małych akceleratorów typu tandem

- datowanie płótna Całunu Turyńskiego na okres 1260 – 1390 A.D.
- datowanie okresu działalności Człowieka z Alp Tyrolskich na 3120 3350 B.C.
- datowanie "śladów Człowieka w Ameryce Północnej" na 3000 6000 B.C.
- określenie map rozkładu <sup>14</sup>C w wodach oceanów w celu wyjaśnienia globalnych ruchów wodnych
- określenie wpływu zlodowaceń na zasoby oceaniczne poprzez datowanie foraminifera (małe żyjątka) zbieranych z osadów dennych
- analiza krzywych kalibracji zawartości <sup>14</sup>C początkowe informacje dotyczące wpływu "kosmicznych" i/lub klimatycznych procesów na całkowitą zawartość stosunku <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C

- zastosowania biomedyczne
- znakowanie <sup>14</sup>C protamin do badania ich powiązań z DNA i śledzenia efektów genetycznych
- wpływ związków na kancerogenezę

- $\bullet$  datowanie "śladów Człowieka w Ameryce Północnej" na  $3000-6000\ B.C.$
- datowanie ma ogromne znaczenie dla antropologów
- zastosowana metoda pomiaru zależnej od czasu deorientacji (początkowo lewoskrętnie zorientowanego) aminokwasu wyekstrahowanego z kolagenu kości dawała zaskakujący wynik ~20000 BC
- wynik metody AMS zgodny z ideą pojawienia się człowieka w tej części świata z Azji w okresie ostatniego zlodowacenia

# • datowanie okresu działalności Człowieka z Alp Tyrolskich na 3120 - 3350 B.C.

a nie na późniejszy okres brązu

 określenie map rozkładu <sup>14</sup>C w wodach oceanów w celu wyjaśnienia globalnych ruchów wodnych

 określenie wpływu zlodowaceń na zasoby oceaniczne poprzez datowanie foraminifera (małe żyjątka) zbieranych z osadów dennych

 zakrojony na szeroką skalę program towarzystwa oceanograficznego w celu weryfikacji modeli globalnych ruchów wodnych

 analiza krzywych kalibracji zawartości <sup>14</sup>C – początkowe informacje dotyczące wpływu "kosmicznych" i/lub klimatycznych procesów na całkowitą zawartość stosunku <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C

# <sup>14</sup>C - zastosowania • datowanie płótna Całunu Turyńskiego na okres 1260 – 1390 A.D.



#### historia Całunu:

- Konstantynopol ~1200 roku (poszlaki)
- pierwszy ślad historyczny `1350 roku
  - Lirey Francja
- od 1502 roku kaplica zamku w Chambery
- 4 grudnia 1532 pożar kaplicy
- 1534 rok uznanie Całunu przez Klemensa VII
- 14 września 1578 dociera do Turynu
- w XIX w. 6 wystawień
- pierwsze zdjęcie fotograficzne 1898 włoski fotograf-amator adwokat Secondo Pia - od tego czasu rozpoczął się okres naukowych badań nad Całunem
- drugie zdjęcie w 1931 roku (te znamy do dnia dzisiejszego) zrobił zawodowy fotograf Giuseppe Enrie
- 1969 r. pierwsze zebranie Komisji Naukowej do Spraw Prowadzenia Badań nad Całunem ostatnie oficjalne zdjęcia (pierwsza kolorowa fotografia)



**UIREY** 

CHAMBÉRY

#### historia Całunu:

#### • 1978 r., pontyfikat Pawła VI telewizyjne wystawienie Całunu

- kryminolog szwajcarski Max Frei pobiera próbki pyłków, pobrano próbki do badań hematologicznych i mikroskopowych, fragment do badań towaroznawczych

- 1980 r. prywatne wystawienie Całunu w czasie wizyty Jana
   Pawła II w Turynie - był drugim w historii papieżem, który osobiście oddał cześć Całunowi
- 21 IV 1988 r. pobranie próbek do datowania metodą <sup>14</sup>C
- 11 IV 1997 pożar restaurowanej Kaplicy Całunu
- 1998 r. wystawienie w 100 rocznicę pierwszej fotografii
- 2000 r. ostatnie wystawienie Całunu



#### **Badania nad Całunem turyńskim** prowadzą:

- medycyna
  - teologia
  - orientalistyka
  - archeologia
  - ikonografia
  - fotografia
  - chemia
  - fizyka
  - prawo

- etnografia
- historia
- tekstylologia
- archeonumizmatyka
- geografia
- matematyka i goniometria
- dendrologia
- astronomia



#### Powróćmy do Całunu

- 1978 the Shroud of Turin Research Project (STURP)
- **1983 badania interkalibracyjne** w ośrodkach nadzoruje the British Museum
- 1986 spotkanie w Turynie przedstawicieli wybranych 7 ośrodków
- **1987 oferta 3 ośrodków** (Oxford, Arizona, Zurich) wybrana przez arcybiskupa Turynu
- the British Museum nadzór i statystyczne
   opracowanie wyników z ośrodków wykonujących pomiary
- spotkanie omawiające procedurę poboru prób zatwierdzoną przez arcybiskupa Turynu
- 21 IV 1988 pobór prób

### Procedura poboru prób

- wycięto wycinek (10 mm \* 70 mm) z miejsca tuż powyżej poboru próby w 1973 roku
- wycięta próba daleko od miejsca łat i przepaleń
- z wycinka otrzymano trzy oddzielne próbki (~50mg) zapakowane w folie aluminiowe i umieszczone w trzech kontenerach pod okiem arcybiskupa Turynu
- analogicznie przygotowano i zapakowano po trzy próbki kontrolne z eksponatów muzealnych
- zestawy po cztery kontenery przekazano do laboratoriów
- wszystkie operacje przygotowywania prób (poza ładowaniem do kontenerów) dokumentowano na video i fotografowano
- laboratoria nie znały numeru pojemnika z próbką Całunu

#### Próby kontrolne:

- Len z grobowca Qasr Ibrim w Nubii
   odkryty w 1964 r. (szacowany na 11-
  - 12 wiek AD
- Len z mumii
   Kleopatry (110BC -75AD)
- Lniane nici z kapy biskupiej z Bazyliki Saint Maximin z Vermont (1290 -1390 AD)

Wynik datowania płótna Całunu turyńskiego metodą AMS

1260 - 1390 AD

**Próby kontrolne:** 

- len z grobowca Qasr Ibrim w Nubii odkryty w 1964 r. (szacowany na 11-12 wiek AD datowany na 1026 - 1160 AD
- len z mumii Kleopatry (110BC -75AD) datowany na 9BC 78 AD
- Iniane nici z kapy biskupiej z Bazyliki Saint Maximin z Vermont (1290 -1390 AD) datowane na 1263 - 1283 AD

#### Zastrzeżenia:

różnice między znaleziskami kontrolnymi a Całunem: • próbki kontrolne do czasu i od czasu odkrycia przechowywane w dość "sterylnych" warunkach - nie narażone na zanieczyszczenia

> Metoda <sup>14</sup>C daje najdokładniejsze wyniki w przypadku próbek przechowywanych bez kontaktu z otoczeniem - największe rozbieżności obserwuje się w przypadku próbek silnie zanieczyszczonych

najbardziej narażone na zanieczyszczenia są tkaniny zbudowane z włókien o średnicy mikronów - ich powierzchnia wystawiona na działanie zanieczyszczeń jest olbrzymia Najpełniejsze prace dodatkowe o wpływie warunków przechowywania tkanin na stopień ich zanieczyszczenia wykonał Kuznietzov w Moskwie

- materiały lniane poddane wysokim temperaturom w obecności wody, dwutlenku i tlenku węgla wchłaniają młodszy węgiel - praktycznie materiał jest "odmładzany"
- w wyniku działania mikroorganizmów obecnych w Całunie może dochodzić do wchłaniania "młodego" węgla przez włókna lniane również po zakończeniu życia rośliny

problematyka datowania Całunu jest otwarta

# 10Be — monitor promieniowania kosmicznego

## własności:

- produkcja w wyniku oddziaływania wysokoenergetycznych protonów i wtórnych neutronów z jądrami N i O
- $T_{1/2} = 1.6 * 10^6$  lat
- niska abundancja <sup>9</sup>Be w materiale ziemskim
- duże prawdopodobieństwo produkcji <sup>10</sup>Be wynoszące ~0.05 atomów/cm<sup>2</sup>/s
- wysoka wartość stosunku <sup>10</sup>Be/<sup>9</sup>Be
- niedługi czas pozostawania izotopu <sup>10</sup>Be w atmosferze ~1 rok

<sup>10</sup>Be – czuły monitor natężenia promieniowania kosmicznego (informacja o magnetycznej aktywności Słońca jest niezwykle ważna w kilku dziedzinach)

dane satelitarne informują nas o dodatniej korelacji pomiędzy magnetyczną aktywnością Słońca a słoneczną 'promienistością' zmiana magnetycznej aktywności Słońca

modulacja natężenia promieniowania słonecznego

modulacja szybkości produkcji radionuklidów kosmogenicznych

### <sup>10</sup>Be – zastosowania

- historia produkcji <sup>10</sup>Be w atmosferze zapisana w pokładach lodu
- $\sim 10^7$  atomów/kg lodu

- aktywność słoneczna związana z liczbą plam jest rejestrowana od 1843 roku po odkryciu 11 –letniego cyklu
- natężenie promieniowania dobiegającego do Ziemi jest modulowane aktywnością słoneczną
- pole magnetyczne Słońca zamrożone w wietrze słonecznym wpływa na natężenie promieniowania kosmicznego szczególnie w obszarze niskich energii i prowadzi do modulacji szybkości radionuklidów kosmogenicznych

Zależność koncentracji <sup>10</sup>Be w rocznych warstwach lodu z Greenland w porównaniu z aktywnością Słońca.



 roczne warstwy lodu rozróżnialne poprzez wyraźnie zmienny stosunek stabilnych izotopów tlenu <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O

a absolutna skala czasowa określana przez pik trytu z bomby wodorowej z 1963 r. piki kwasowe z wybuchów wulkanicznych Tambora (1815) i Laki (1783)

• próby roczne cięte  $\sim 2$ kg, mielone i mieszane z 0.5 mg <sup>9</sup>Be i odparowane i zamienione na BeO

Zależność koncentracji <sup>10</sup>Be w rocznych warstwach lodu z Greenland w porównaniu z aktywnością Słońca.



- znaleziono antykorelacje pomiędzy koncentracją <sup>10</sup>Be i liczbą plam słonecznych
- to wynik redukcji natężenia promieni kosmicznych spowodowany silniejszym ekranowaniem Ziemi przez słoneczne pole magnetyczne
- minima plam są prawie stałe a odpowiadające maksima <sup>10</sup>Be zmieniają się znacznie wskazując na to że plamy nie są identycznymi wskaźnikami całkowitej aktywności magnetycznej Słońca
możliwość badania aktywności Słońca i historii oddziaływania Słońce-Ziemia w ciągu długiego okresu

#### możliwe wskazówki do odpowiedzi na pytania:

- co steruje cyklicznością zmian aktywności słonecznej
- jaki wpływ ma aktywność słoneczna na klimat ziemski

# 36C1 — znacznik hydrologiczny

## własności:

- produkcja w wyniku oddziaływania wysokoenergetycznych protonów i wtórnych neutronów z jądrami atmosferycznego <sup>40</sup>Ar
- $T_{1/2} = 3.02 * 10^5$  lat
- prawdopodobieństwo produkcji <sup>36</sup>Cl wynoszące ~10<sup>-3</sup> atomów/cm<sup>2</sup>/s
- koncentracja <sup>36</sup>Cl w wodzie deszczowej i śniegu wynosi ~10<sup>6</sup> atomów/litr
- stosunek <sup>36</sup>Cl/<sup>35</sup>Cl ~10<sup>-12</sup>

#### <sup>36</sup>Cl – zastosowania

Stosunek <sup>36</sup>Cl/<sup>35</sup>Cl mierzony wzdłuż dróg wodnych pozwala na określenie:

- szybkości parowania zbiorników wodnych
- rozkładu dużych podziemnych zbiorników wodnych według okresu ich powstania

#### Problemy

Możliwa produkcja in situ  ${}^{35}Cl(n,g){}^{36}Cl(\sigma=43 b)$  poprzez neutrony ze spontanicznego rozpadu  ${}^{238}U$ , z promieniowania kosmicznego i z reakcji ( $\alpha$ ,n) uranu i toru

istotny wkład do poziomu <sup>36</sup>Cl

## 129 \_\_\_\_\_ znacznik antropogeniczny

## własności:

- produkcja w wyniku oddziaływania wysokoenergetycznych protonów i wtórnych neutronów z jądrami atmosferycznego Xe
- $T_{1/2} = 1.6 * 10^7$  lat
- prawdopodobieństwo produkcji <sup>129</sup>I wynoszące ~10<sup>-8</sup> atomów/cm<sup>2</sup>/s spowodowane niską koncentracją Xe w atmosferze wynoszącą ~8.7\*10<sup>-8</sup>
- zasoby ziemskie <sup>129</sup>I ~10<sup>-6</sup> w atmosferze, pozostała część w oceanach i osadach
- stosunek  ${}^{129}I/{}^{127}I \sim 10^{-12}$

### Problemy

- możliwa produkcja in situ ze spontanicznego rozpadu <sup>238</sup>U
- reakcji (n)<sup>128,130</sup>Te w litosferze
- próby z bronią jądrową
- reaktory jądrowe  $\rightarrow \sim 200$ kg <sup>129</sup>I co stanowi ~1% zasobów
- przetwarzanie paliwa
- awaria w Czarnobylu  $\rightarrow \sim 1.2$  kg <sup>129</sup>I

 $\rightarrow$  ~20000 przekroczony poziom naturalny

## Meteoryty

- skład meteorytu zależy bardzo silnie od ich typu
- rejestracja oddziaływania z wysokoenergetycznym promieniowaniem kosmicznym (E>1000 MeV)
  - produkty reakcji z promieniowaniem niskoenergetycznym leżą blisko powierzchni meteorytu i są odparowane po jego przejściu przez atmosferę
- istotny w pomiarach jest izotop  ${}^{59}\text{Ni}$  (T<sub>1/2</sub>=76000y) powstający w reakcjach  ${}^{58}\text{Ni}(n,\gamma){}^{59}\text{Ni}$

możliwość pomiaru w Aragonne, Canberra Munich



- wyniki pomiaru z Aragonne (ATLAS = 641 MeV) pozwala na separację <sup>59</sup>Ni od silnego tła stabilnego izotopu <sup>59</sup>Co
- koncentracja <sup>59</sup>Ni (powstającego w wyniku wychwytu termicznych neutronów) dostarcza informacji o pozaziemskich rozmiarach meteorytu

#### materiał księżycowy

- zawiera wynik oddziaływania z wysokoenergetycznym i niskoenergetycznym promieniowaniem kosmicznym
- koncentracja izotopu <sup>59</sup>Ni powstającego w wyniku reakcji <sup>56</sup>Fe(α,n)<sup>59</sup>Ni przy jednocześnie niskiej zawartości Ni i Co w materiale księżycowym umożliwia
  - badanie emisji cząstek α w wyniku erupcji słonecznych
    pomiar abundancji helu na Słońcu w przeszłości

## Wyniki badań pilotażowych w Argonne

- określono koncentrację <sup>59</sup>Ni z 0.5 mm skały księżycowej wystawionej na działanie promieniowania kosmicznego przez ~2 mld lat (datowanie ze stosunku <sup>81</sup>Kr<sup>/84</sup>Kr)
- otrzymano 2.4\*10<sup>11</sup>atomów <sup>59</sup>Ni/ kg skały
- szybkość produkcji ~1\*10<sup>-5</sup> at/cm<sup>2</sup>/s
- rezultat w zgodzie z oszacowaniami otrzymanymi z satelitarnych pomiarów natężenia emitowanych ze Słońca cząstek  $\alpha$

Pełna rekonstrukcja historii ekspozycji powierzchni Księżyca na Słoneczne cząstki α możliwa po otrzymaniu:

- głębokościowego rozkładu koncentracji izotopu <sup>59</sup>Ni
- informacji o małej lecz stałej erozji powierzchni Księżyca w wyniku bombardowania mikrometeorytami (~mm)

- archeologia
- antropologia
- sztuka
- glacjologia
- astrofizyka
- biomedycyna
- klimatologia
- fizyka promieni kosmicznych
- fizyka środowiska
- geochronologia
- hydrologia
- paleontologia
- oceanografia
- sedymentologia
- wulkanologia
- minerologia
- fizyka ciała stałego
- badanie Księżyca i meteorytów

Wykorzystanie metody AMS w ciągu ostatnich lat w:

#### **The Seven Spheres of our Environment Sphere**

Areas where the measurement of long-lived radioactive or stable nuclides at low concentration is of interest.

- Atmosphere cosmic-ray production; study of trace gases: e.g., CO<sub>2</sub>, CO, OH, O<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>; transport and origin of aerosols
- Biosphere dating in archeology and other fields; in-vivo tracer studies in humans; "bomb peak" dating
- Hydrosphere dating of groundwater; global ocean circulation pattern; paleoclimatic studies in ocean and lake sediments
- Cryosphere dating of ice cores and paleoclimatic studies in glaciers and polar ice sheets; variation of cosmic-ray intensity
- Lithosphere exposure dating and erosion studies of surface rocks; paleoclimatic studies in loess; tectonic plate subduction; Trace elements in minerals
- **Cosmosphere** cosmic ray record in meteorites and lunar material; supernovae occurrence; search for exotic particles
- **Technosphere** releases from nuclear industry and atmospheric nuclear testing; neutron flux of Hiroshima bomb; characterization of fission material; bomb-peak identification; trace elements in ultra-pure materials. In the most cases long-lived radionuclides at low concentrations cannot be measured at through radioactive