

热表面电离源同位素丰度测量的理论模型

张路平

(YFP 理化研究所, 四川 成都 610002)

摘要: 根据对热表面电离源同位素丰度测量过程中样品蒸发的微观研究, 提出如下三条假设: (1) 未被外层原子覆盖的原子才能蒸发; (2) 被外层原子覆盖的原子只能扩散不能蒸发; (3) 同位素原子的扩散几率与蒸发几率成正比。根据这三条假设建立了样品原子数的微分方程及边界条件, 推导出了不同扩散系数的样品原子数的理论公式, 从理论上讨论了熔融态、固态样品以及蒸发分解同时发生的样品同位素丰度比与样品消耗量间的关系。研究表明: 扩散系数 $> 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ 的样品同位素丰度比与样品消耗量的关系与 H. Kanno 得出的结论相同, 扩散系数 $< 5 \times 10^{-21} \text{ m}^2/\text{s}$ 的样品同位素丰度比与样品消耗量无关, 等于实际值; 蒸发分解同时发生的样品同位素丰度比与分解率蒸发率之比有关。

关键词: 质谱学; 热表面电离源理论模型; 扩散系数; 蒸发率

中图分类号: O 657. 63; O 552. 2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-2997(2003)02-332-05

20 世纪 70 年代初, H. Kanno 提出了热离子源同位素分馏的理论模型^[1], 推出了理论公式, 并预言了同位素丰度比与样品消耗量间的关系。这个模型考虑不够周全, 建立的方程也不齐全。本工作拟创立一个理论模型, 考虑了样品原子的扩散, 推导出不同扩散系数的样品同位素丰度比的理论公式。

1 理论模型

1.1 微分方程的建立

为建立热表面电离源同位素丰度测量的理论模型, 提出如下三条假设:

- (1) 未被外层原子覆盖的原子才能蒸发;
- (2) 被外层原子覆盖的原子只能扩散不能蒸发;
- (3) 同位素原子的扩散几率与蒸发几率成正比。

建立如图 1 所示的样品原子层位置坐标系。令任意元素 U 的同位素分别为 U_5 、 U_8 , ΔX 为样

品原子层间距离, n 为样品原子层数, $N(X, t)$ 、 $N_5(X, t)$ 、 $N_8(X, t)$ 为样品蒸发时间 t 第 X 原子层的 U 、 U_5 、 U_8 原子数, D 为扩散系数 (m^2/s), r 、 r_5 、 r_8 为单原子层 U 、 U_5 、 U_8 的蒸发率, $D = D_0/(r/\Delta X)$, $k_5 = r_5/r$, $k_8 = r_8/r$ 。于是

$$D \frac{\partial^2 N}{\partial X^2} - \frac{\partial N}{\partial X} = \frac{\partial N}{\partial t} / r \quad (1)$$

$$k_5 (D \frac{\partial^2 N}{\partial X^2} - \frac{\partial N}{\partial X}) \frac{N_5}{N} = \frac{\partial N_5}{\partial t} / r \quad (2)$$

$$k_8 (D \frac{\partial^2 N}{\partial X^2} - \frac{\partial N}{\partial X}) \frac{N_8}{N} = \frac{\partial N_8}{\partial t} / r \quad (3)$$

初始条件:

$$\begin{aligned} N(0, t) &= N_0, \\ N_5(0, t) &= N_5^0, \\ N_8(0, t) &= N_8^0 \end{aligned} \quad (4)$$

根据偏微分方程(1)(2)有:

$$\frac{\partial N_5 / \alpha}{\partial N / \alpha} = \frac{N_5}{N} k_5 \quad (5)$$

根据初始条件(4)解偏微分方程(5)有:

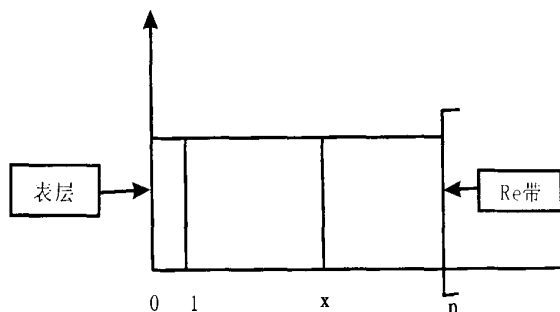


图1 样品原子层位置坐标系

Fig 1 Positions of the atomic layers in coordinates

$$N_5/N_0^5 = (N/N_0)^{k_5} \quad (6)$$

$$\text{同理} \quad N_8/N_0^8 = (N/N_0)^{k_8} \quad (7)$$

边界条件为:

$$-N(0, t) + D \frac{\partial N(0, t)}{\partial x} = \frac{\partial N(0, t)}{\partial x} / r \quad (1.1)$$

$$\frac{\partial N(n, t)}{\partial x} = 0 \quad (1.2)$$

1.2 样品原子数 N 随时间 t 的变化规律

令 $N(x, t) = N_0 e^{\lambda x - ct}$, λ 是原子的平均自由程, 代入偏微分方程(1)有:

$$D\lambda^2 - \lambda + c = 0 \quad (8)$$

当 $1 - 4Dc \geq 0$ 时, 根据方程(8)、边界条件(1.1)有:

$$a = \frac{1}{2D}$$

$$\beta_n = \frac{\sqrt{4Dc_m - 1}}{2D}$$

$$\theta_n = \text{tg}^{-1} \frac{\sqrt{4Dc_m - 1}}{1 - 2c_m}$$

$$\frac{\sqrt{4Dc_m - 1}}{2D} + \text{tg}^{-1} \frac{\sqrt{4Dc_m - 1}}{1 - 2c_m} + \text{tg}^{-1} \sqrt{4Dc_m - 1} = m\pi \quad (m = 1, 2, \dots)$$

于是 $N(x, t)$ 的通解为:

$$N(x, t) = \sum_{m=1}^{\infty} A_m e^{a\lambda - c_m t} \sin(\beta_n x + \theta_n) \quad (13)$$

根据初始条件(4)有:

$$N_0 e^{-a\lambda} = \sum_{m=1}^{\infty} A_m \sin(\beta_n x + \theta_n) \quad (13.1)$$

因 $\sin(\beta_n x + \theta_n)$ 不是正交函数, 按

$$\sin \frac{(l-1/2)\pi}{n} x \cos \frac{(l-1/2)\pi}{n} x \text{ 展开有:}$$

$$\sin(\beta_n x + \theta_n) = \sum_{l=1}^{\infty} \alpha_{nl} \sin \frac{(l-1/2)\pi}{n} x$$

$$D \leq 0.5, \lambda = 1, c = 1 - D$$

于是 $N(x, t)$ 的解为:

$$N(x, t) = \begin{cases} N_0 e^{\lambda x - ct} & \text{当 } x - crt \leq 0 \text{ 时} \\ N_0 & \text{当 } x - crt > 0 \text{ 时} \end{cases} \quad (9)$$

当 $1 - 4Dc < 0$ 时:

$$\lambda = \frac{1 + i\sqrt{4Dc - 1}}{2D} = a \pm i\beta \quad (10)$$

解的形式为:

$$N_m(x, t) = A_m e^{a\lambda - c_m t} \sin(\beta_n x + \theta_n) \quad (11)$$

把(11)式代入边界条件(1.1) (1.2) 及根据(10)式有:

$$\left. \begin{aligned} & a = \frac{1}{2D} \\ & \beta_n = \frac{\sqrt{4Dc_m - 1}}{2D} \\ & \theta_n = \text{tg}^{-1} \frac{\sqrt{4Dc_m - 1}}{1 - 2c_m} \\ & \frac{\sqrt{4Dc_m - 1}}{2D} + \text{tg}^{-1} \frac{\sqrt{4Dc_m - 1}}{1 - 2c_m} + \text{tg}^{-1} \sqrt{4Dc_m - 1} = m\pi \quad (m = 1, 2, \dots) \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

$$+ \sum_{l=1}^{\infty} b_{nl} \cos \frac{(l-1/2)\pi}{n} x \quad (13.2)$$

其中:

$$\alpha_{nl} = \frac{2}{n} \int \sin(\beta_n x + \theta_n) \sin \frac{(l-1/2)\pi}{n} x dx$$

$$b_{nl} = \frac{2}{n} \int \sin(\beta_n x + \theta_n) \cos \frac{(l-1/2)\pi}{n} x dx$$

把(13.2)式代入(13.1)式有:

$$N_0 e^{-a\lambda} = \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} A_m \alpha_{nl} \sin \frac{(l-1/2)\pi}{n} x$$

$$\sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} A_m b_m \cos \frac{(l-\frac{1}{2})\pi}{n} \chi$$
$$= \sum_{l=1}^{\infty} A_l^1 \sin \frac{(l-\frac{1}{2})\pi}{n} \chi +$$
$$\sum_{l=1}^{\infty} B_l^1 \cos \frac{(l-\frac{1}{2})\pi}{n} \chi \tag{13.3}$$

其中: $A_l^1 = \frac{2}{n} \int_0^N e^{-a\chi} \sin \frac{(l-\frac{1}{2})\pi}{n} \chi d\chi$

$$B_l^1 = \frac{2}{n} \int_0^N e^{-a\chi} \cos \frac{(l-\frac{1}{2})\pi}{n} \chi d\chi$$

于是 $\left. \begin{aligned} \sum_{m=1}^{\infty} \alpha_m A_m &= A_l^1 \\ \sum_{m=1}^{\infty} b_m A_m &= B_l^1 \end{aligned} \right\} \tag{13.4}$

(13.4) 式无精确解, 可取前 k 项作近似解。
对不同 D 求近似解列于表 1。

表 1 不同 D 的样品 $N(X, t)$ 的近似解
Table 1 Approximate solutions of $N(X, t)$ under the various D

m	$D = 10^{11}$					$D = 10^5$					$D = 10^4$				
	A_m (N_0)	β_m (π/n)	θ_m (π)	c_m ($1/n$)	$N(0, t_0)^*$ (N_0)	A_m (N_0)	β_m (π/n)	θ_m (π)	c_m ($1/n$)	$N(0, t_0)^*$ (N_0)	A_m (N_0)	β_m (π/n)	θ_m (π)	c_m ($1/n$)	$N(0, t_0)^*$ (N_0)
0**	1	10^{-5}	0.5	1	0.9	0.9998	0.01	0.495	1	0.9	0.998	0.03	0.484	1	0.9
1	- 8.7/ D	1	- 0.49	0.1 <i>D</i>	0	- 8.7/ D	1	- 0.49	0.1 <i>D</i>	0	- 8.7/ D	1	- 0.49	0.1 <i>D</i>	10^{-50}
2	- 8.5/ D	2	- 0.48	0.4 <i>D</i>	0	- 8.5/ D	2	- 0.48	0.4 <i>D</i>	0	- 8.5/ D	2	- 0.48	0.4 <i>D</i>	0
3	- 7.0/ D	3	- 0.47	0.9 <i>D</i>	0	- 7.0/ D	3	- 0.47	0.9 <i>D</i>	0	- 7.0/ D	3	- 0.47	0.9 <i>D</i>	0
4	- 5.3/ D	4	- 0.46	1.5 <i>D</i>	0	- 5.3/ D	4	- 0.46	1.5 <i>D</i>	0	- 5.3/ D	4	- 0.46	1.5 <i>D</i>	0
5	- 3.8/ D	5	- 0.45	2.4 <i>D</i>	0	- 3.8/ D	5	- 0.45	2.4 <i>D</i>	0	- 3.8/ D	5	- 0.45	2.4 <i>D</i>	0
6	- 2.6/ D	6	- 0.44	3.5 <i>D</i>	0	- 2.6/ D	6	- 0.44	3.5 <i>D</i>	0	- 2.6/ D	6	- 0.44	3.5 <i>D</i>	0
7	- 1.7/ D	7	- 0.43	4.7 <i>D</i>	0	- 1.7/ D	7	- 0.43	4.7 <i>D</i>	0	- 1.7/ D	7	- 0.43	4.7 <i>D</i>	0
8	- 1.1/ D	8	- 0.42	6.2 <i>D</i>	0	- 1.1/ D	8	- 0.42	6.2 <i>D</i>	0	- 1.1/ D	8	- 0.42	6.2 <i>D</i>	0
9	- 0.7/ D	9	- 0.41	7.8 <i>D</i>	0	- 0.7/ D	9	- 0.41	7.8 <i>D</i>	0	- 0.7/ D	9	- 0.41	7.8 <i>D</i>	0

$$\text{Max} \left| \frac{N_0 - \sum_{m=0}^9 N_m(X, 0)}{N_0} \right| \approx 1.7 \times 10^{-10}$$
$$\sqrt{\frac{\sum_{k=1}^{n-1} [N_0 - \sum_{m=0}^9 N_m(X, 0)]^2}{nN_0}} \approx 10^{-11}$$

$$\text{Max} \left| \frac{N_0 - \sum_{m=0}^9 N_m(X, 0)}{N_0} \right| \approx 1.7 \times 10^{-4}$$
$$\sqrt{\frac{\sum_{k=1}^{n-1} [N_0 - \sum_{m=0}^9 N_m(X, 0)]^2}{nN_0}} \approx 10^{-5}$$

$$\text{Max} \left| \frac{N_0 - \sum_{m=0}^9 N_m(X, 0)}{N_0} \right| \approx 1.7 \times 10^{-3}$$
$$\sqrt{\frac{\sum_{k=1}^{n-1} [N_0 - \sum_{m=0}^9 N_m(X, 0)]^2}{nN_0}} \approx 10^{-4}$$

注* $t_0 = \ln 0.9/(r/n)$; ** $m = 0$ 项为 $m = 1$ 的另一个解。由表 1 可以看出: 当 $D > 10^4$ 时, $m \geq 1$ 项可以约去, 只取 $m = 0$ 项。
Note: * $t_0 = \ln 0.9/(r/n)$; ** the values of $m = 0$ item is a other solution of $m = 1$ item.

1.3 同位素丰度分析测量值的变化规律

令 U_5^+ 、 U_8^+ 分别为 U_5 、 U_8 的离子流强度, R 为丰度比(U_5/U_8)的测量值, 则

$$U_5^+ = \int_0^1 r_5 \frac{\partial N / \partial \chi}{N} N_5 d\chi + r_5 N_5(0, t)$$
$$U_8^+ = \int_0^1 r_8 \frac{\partial N / \partial \chi}{N} N_8 d\chi + r_8 N_8(0, t)$$
$$R = \frac{\int_0^1 r_5 \frac{\partial N / \partial \chi}{N} N_5 d\chi + r_5 N_5(0, t)}{\int_0^1 r_8 \frac{\partial N / \partial \chi}{N} N_8 d\chi + r_8 N_8(0, t)}$$

$$= \frac{N_5(n-1, t) - (1-k_5)N_5(0, t)}{N_8(n-1, t) - (1-k_8)N_8(0, t)} \tag{14}$$

表 2 参数表
Table 2 Approximate values of the parameters used in discussion

$\Delta X/m$	r/s	$r\Delta X^2/(m^2/s^{-1})$	n	k_5, k_8	$ k_5 - k_8 $
$\approx 10^{-9}$	$\approx 10^{-2}$	$\approx 10^{-20}$	≈ 100	≈ 1	≤ 0.14

2 讨 论

以下讨论所涉及的参数的取值如表 2。

①以熔融态蒸发 $D_0^{[2]} \approx 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, $D \approx 10^{11}$ 的样品

样品原子数 N 随时间 t 的变化规律服从 (13) 式, 根据 (6) (7) (14) 式有:

$$R = k_5/k_8 (U_5/U_8) e^{-(k_5/k_8)ct} \\ = k'_5 (U_5/U_8) (1 - \Delta N/N)^{k'_5-1} \quad (15)$$

$\Delta N/N$ 为样品的消耗量, $k'_5 = k_5/k_8$

②以固态蒸发 $D_0^{[2]} \approx 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$, $D \approx 10^5$ 的样品

样品原子数 N 随时间 t 的变化如 (13) 式, 根据 (6) (7) (14) 式有:

$$R = k_5/k_8 (U_5/U_8) (1 \pm 3 \times 10^{-6}) e^{-(k_5/k_8-1)r_8 t} \\ = k'_5 (U_5/U_8) (1 - \Delta N/N)^{k'_5-1} \quad (15)$$

③以固态蒸发 $0.5 < D < 10^5$ 的样品

样品原子数 N 随时间 t 的变化如 (13) 式, R 由 (6) (7) (14) 式计算。

④以固态蒸发, $D < 0.5$ 的样品

样品原子数 N 随时间 t 的变化如 (9) 式, 根据 (6) (7) (14) 式有:

$$R = U_5/U_8 \quad (16)$$

⑤ $D > 10^5$ 、在蒸发过程中部分转化为 $D < 0.5$ 的样品

在样品蒸发初期, 当 $D > 10^5$ 时, R 由 (15) 式计算。

在样品蒸发中期, 当 $0.5 < D < 10^5$ 时, R 由 (6) (7) (13) (14) 计算。

在样品蒸发后期, 当 $D < 0.5$ 时

$$R = \left(\frac{\mu}{1+\mu} \right)^{(k'_5-1)} (U_5/U_8) \quad (17)$$

μ 为样品转化率比蒸发率

根据 (14) 作出不同扩散系数样品同位素丰度比与样品消耗量间的关系示于图 2。

3 结 论

由以上讨论可知:

(1) 当 $D > 10^5$ 时, R 与样品消耗量 $\Delta N/N$ 的关系如 (15) 式。

(2) 当 $D < 0.5$ 时, R 与样品消耗量无关, 等于实际值。

(3) 当 $0.5 < D < 10^5$ 时, 测量值 R 由 (6)、(7)、(14)、(13) 式计算。

$D > 10^5$ 、在蒸发过程中部分转化为 $D < 0.5$ 的样品, R 在样品蒸发初期由 (15) 式计算, 在样品蒸发中期由 (14) 式计算, 在样品蒸发后期由 (17) 式计算。

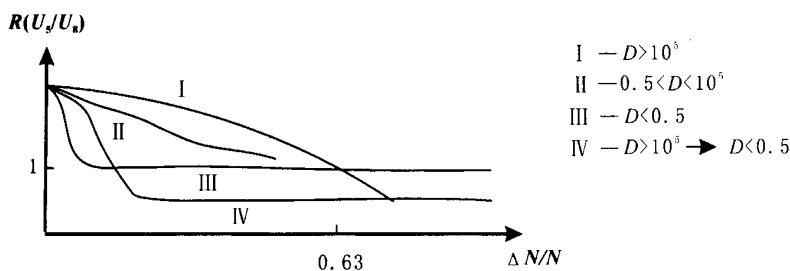


图 2 测量值与样品蒸发量的关系曲线

Fig 2 Correlation curves between isotope ratios R and evaporation rates $\Delta N/N$

参考文献

- [1] Moore LJ, Heald EF, Filliben JJ. An Isotopic Fractionation Model for the Multiple Filament Thermal Ion Source in Adv. in Mass Spectrom,

Daly NR Edited, Heyde & Son L td, London, Vol 7A, 1978, 448~474

- [2] 亚当森 AW 著[美], 顾惕人译. 表面的物理化学 (上册). 北京: 科学出版社, 1984.

Theory about Determination of Isotope Abundance by Thermal Ionization

ZHANG Luping

(YFP Physics & Chemistry Lab, Chengdu, 610002, China)

Abstract: Three hypotheses is put forward, based on microexamination about sample evaporation during determination of isotope abundance by thermal ionization: 1. Only atoms uncovered by outer layer atoms can be vapoured; 2. Atoms covered by outer layer atoms can diffuse but cannot vapour; 3. The probability of diffusion of isotope atoms is in direct proportion to its probability of evaporation. The differential equations and boundary conditions are established, based on these hypotheses. The theoretical formula about sample atom number with different diffusion coefficient are reasoned out; the relationship between the isotope abundance ratio and the sample wastage of melting and solid samples and the samples simultaneously at evaporation and decomposition are discussed in theory. The study indicates that the relationship between the sample isotope abundance ratios and the sample wastage with diffusion coefficient $> 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ is accordant to the discuss of H. Kanno; the sample isotope abundance ratio with diffusion coefficient $< 5 \times 10^{-21} \text{ m}^2/\text{s}$ is independent of sample wastage and is equal with real value; the isotope abundance ratio of the samples simultaneously at evaporation and decomposition is related to the ratio of dissolution and evaporation.

Key words: mass spectrometry; theory model; thermal ionization; diffusion coefficient; evaporation coefficient

南京大学现代分析中心非标防酸洁净室 通过专家评审达到国际先进水平

2002 年 12 月 7 日来自中国科学院、国土资源部、教育部等系统 11 位专家教授对我校分析中心 985 公开招标项目——痕量元素与同位素非标防酸洁净室工程进行了评审鉴定。评审组听取了工程委托方—南京大学现代分析中心和工程承包方—南京秦淮环保净化工程有限公司的介绍,实地查看了该净化室和有关技术资料,按照评审鉴定程序,现场由评审组推荐二名代表进行现场抽查检测,依照《洁净室施工及验收规范》(JGJ71-90)对该工程全面评审和鉴定,最后一致认为:由南京大学现代分析中心杨杰东教授、王银喜副教授和李惠民工程师共同主持策划以及方案设计,南京秦淮环保技术工程有限公司,南京秦淮环保净化工程设备厂(总经理、厂长:王百诚)具体设计施工的南京大学现代分析中心非标防酸洁净室工程,经检测,净化技术指标达到了国际先进水平,完全满

足了痕量元素与同位素化学分析室的要求。该工程造价低,质量优异。

该痕量元素与同位素非标防酸洁净室也是与南京大学成矿作用国家开放实验室联合共建的实验室,目前除原有英国 VG354 同位素质谱仪以外,近期将引进世界上最先进的高分辨多接收等离子质谱仪(MC-ICP-MS),将开展超微量样品痕量元素和同位素分析测试方法研究(如单颗粒锆石 U-Pb、Sm-Nd、Rb-Sr)以及新技术新方法研究。它是全校教学科研服务实验工作平台的一部分,昼夜对全校师生以及国内外从事地球科学等学科科研教学与生产部门人员开放,并对外提供一流的检测服务,力争为南京大学创国际先进水平大学和我国的地球与行星科学事业的发展做贡献。

(南京大学现代分析中心供稿)