

KHẢ NĂNG TÁCH VẠCH CHÌ ĐỒNG VỊ KHI NÂNG CAO ĐỘ PHÂN LY CỦA MÁY QUANG PHỔ CÁCH TỬ DFS 8-3

PHAN NGỌC HÀ, ĐỖ QUANG HOÀ

I. MỞ ĐẦU

Để xác định hàm lượng đồng vị chì và tỷ số đồng vị của nó trong mẫu địa chất người ta sử dụng nhiều phương pháp, như phân tích trên các máy phổ có độ phân giải cao, khối phổ kế, plasma - khối phổ ICP-MS.

Trong bài báo này trình bày một phương pháp xác định đồng vị dựa vào phổ nguyên tử, để từ đó nghiên cứu về tuổi trong các mẫu địa chất.

II. CƠ SỞ LÝ THUYẾT

Về cơ bản phân tích phổ đồng vị theo phổ nguyên tử có cùng nguyên tắc với phân tích phổ các nguyên tố thông thường, nghĩa là đều tìm cách xác định tỷ số hai vạch phổ và các hàm lượng của chúng. Trong phổ đồng vị mỗi đồng vị trong một nguyên tố cho trước có thành phần phổ nằm trong cấu trúc vạch phổ nguyên tử của nguyên tố đó, vì vậy hàm lượng đồng vị sẽ tăng khi cường độ vạch tăng. Khi phân tích định tính ta có thể biết đồng vị này hay đồng vị khác của nguyên tố có mặt trong thành phần của cấu trúc vạch phổ hay không. Tuy nhiên cần phải thấy khi không có mặt thành phần đồng vị trong phổ cũng chưa thể nói không có đồng vị trong mẫu nghiên cứu vì nó còn phụ thuộc vào vạch phổ được chọn, độ nhạy và độ phân giải, độ chống chất phổ đối với mỗi máy quang phổ. Do vậy chỉ có các máy quang phổ có độ phân giải lớn mới áp dụng được để nghiên cứu vấn đề này.

1. Đặc điểm của phép phân tích phổ đồng vị

a) Sự phụ thuộc của tỷ số cường độ vạch đồng vị vào tỷ nồng độ đồng vị.

Điều cơ bản của các phép phân tích phổ định lượng của một nguyên tố bất kỳ là tìm được sự phụ thuộc giữa cường độ vạch phân tích và vạch so

sánh với hàm lượng của các nguyên tố đó. Dùng mẫu chuẩn so sánh, dựng đường cong phân tích từ đó tìm được hàm lượng nguyên tố chưa biết. Trong phân tích phổ đồng vị tỷ số cường độ của hai đồng vị hay thành phần đồng vị với hàm lượng đồng vị trong mẫu, về mặt lý thuyết khi không xét đến hiện tượng tự hấp thụ, và ở trạng thái cân bằng nhiệt động ta có biểu thức :

$$I_1/I_2 = \alpha_1 C_1/\alpha_2 C_2$$

ở đây : I_1, I_2 là cường độ hai vạch đồng vị, C_1, C_2 là hàm lượng nguyên tố, α_1, α_2 là các hệ số đặc trưng cho tính chất của mẫu như tốc độ bay hơi, khả năng khuếch tán nguyên tử trong vùng phóng điện, quá trình tái hợp hay năng lượng phân ly của các nguyên tử. Vì thế mỗi nguyên tố có một hệ số α khác nhau. Song điều đó chỉ đúng với các nguyên tố nhẹ như H, He, Li,... Đối với các nguyên tố nặng tính chất vật lý của đồng vị thực tế là như nhau (năng lượng phân ly, nhiệt độ bay hơi...) khi đó ta có :

$$I_1/I_2 = C_1/C_2$$

Vì vậy trong trường hợp các nguyên tố nặng và trung bình khi không có tự hấp thụ tỷ số cường độ vạch và nồng độ của chúng có mối quan hệ khá đơn giản. Đồ thị của biểu thức

$$\lg I_1/I_2 = \lg C_1/C_2$$

là đường thẳng đi qua gốc toạ độ, và tạo góc 45° và $C_1 = C_2 = 50\%$

$$c_1 = \frac{I_1}{I_2} \cdot 100$$

$$1 + \frac{I_1}{I_2}$$

từ đó ta thấy, chỉ cần đo được tỷ số cường độ vạch ta có thể tính được nồng độ đồng vị trong mẫu không cần dùng etalon.

b) Sự ảnh hưởng của phòng

Sự ảnh hưởng của phòng lên vạch phổ thể hiện bởi biểu thức :

$$\lg = \frac{I_1 + I_\phi}{I_2 + I_\phi} = f \left(\lg \frac{C_1}{C_2} \right)$$

Cho thấy khi phòng ở hai vạch như nhau sẽ không ảnh hưởng đến phân tích đồng vị.

II. THỰC NGHIỆM

1. Năng suất phân ly của máy quang phổ cách tử DFS-8-3

Khi so sánh ưu nhược điểm của các yếu tố tán sắc khác nhau cho phân tích quang phổ, một đặc trưng cơ bản thường được chú ý đến là năng suất phân giải, độ truyền qua của phổ và khoảng phổ tự do. Điều này rất quan trọng cho việc lựa chọn thiết bị và bố trí thí nghiệm cho phù hợp.

Năng suất phân giải phổ của các máy quang phổ thường sử dụng các yếu tố tán sắc dựa trên hiệu ứng quang học như tán sắc qua lăng kính, nhiễu xạ, giao thoa. Nếu gọi Δs_m là sai lệch quãng đường cực đại giữa các bước sóng giao thoa của thiết bị, tức là giữa các chùm từ vạch đầu và vạch cuối của cách tử hoặc là giữa chùm trực tiếp và chùm phản xạ lần thứ m trong giao thoa kế Fabry-Perot, hai bước sóng λ_1 và $\lambda_2 = \lambda_1 + \Delta\lambda$ có thể còn phân biệt được nếu Δs_m thỏa mãn điều kiện :

$$\Delta s_m = m\lambda_2 - (m+1)\lambda_1 \tag{1}$$

Sự khác nhau của hai bước sóng ít nhất bằng đơn vị. Trong trường hợp này, cực đại giao thoa của λ_1 trùng với cực tiểu đầu tiên của λ_2 . Từ phương trình trên chúng ta thu được giới hạn dưới cho năng suất phân giải.

$$\Delta\lambda/\lambda = \Delta s_m/\lambda \tag{2}$$

Đó là giới hạn năng suất phân giải của cách tử tại bước sóng λ theo lý thuyết.

Thực tế đối với một máy quang phổ, năng suất phân giải còn bị hạn chế do nhiễu xạ Fraunhofer qua lỗ. Độ sai lệch trên mặt phẳng ra Δx_2 là :

$$\Delta x_2 = f_2(\lambda/a) \tag{3}$$

Trong đó a là đường kính lỗ (đối với hệ chiếu sáng ba thấu kính đó là thấu kính trung gian), f_2 là tiêu cự của thấu kính sau lỗ.

Cho khe vào có độ rộng b, khoảng phân tách Δx_2 giữa hai đỉnh cường độ của vạch $I(\lambda_1)$ và $I(\lambda_2)$ phải thỏa mãn

$$\Delta x_2 = f_2 \frac{\lambda}{a} + b \frac{f_2}{f_1} \tag{4}$$

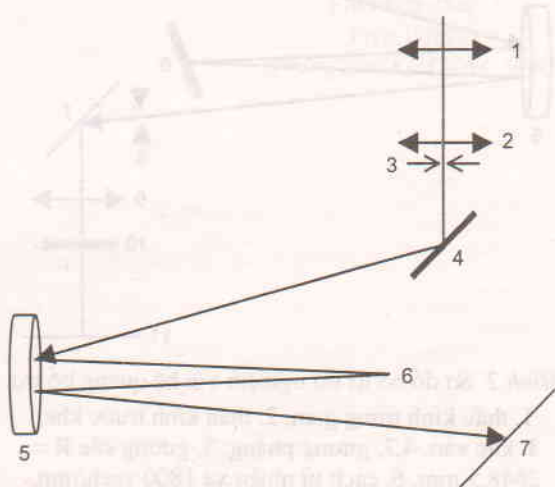
f_2 và f_1 tương ứng là tiêu cự của thấu kính trước và sau phân tử tán sắc, $\lambda = (\lambda_1 + \lambda_2)/2$.

Để thỏa mãn tiêu chuẩn Rayleigh với $\Delta x_2 = f_2(d\theta/d\lambda)$ ta có khoảng phân giải phổ nhỏ nhất là :

$$\Delta\lambda \geq \left(\frac{\lambda}{a} + \frac{b}{f_1} \right) \left(\frac{d\theta}{d\lambda} \right)^{-1} \tag{5}$$

Trong đó $(d\theta/d\lambda)$ là sự thay đổi góc lệch theo bước sóng. Đối với mỗi bước sóng phân tích độ mở khe vào có một giá trị cực tiểu được tính theo công thức $b_{\min} \geq 2\lambda f_1/a$. Cường độ vạch phổ ra thay đổi tuyến tính theo độ rộng khe.

Đối với hệ máy quang phổ cách tử DFS-8-3 (cấu tạo như hình 1) có cách tử 1800 vạch/mm, bước sóng phân tích $\lambda = 4500\text{Å}$, $d\lambda/dx = 2\text{Å/mm}$, độ rộng khe 0,025 mm, thấu kính giữa có đường kính 10 mm, $f_1 = 320$ mm.



Hình 1. Sơ đồ cấu tạo hệ quang học của máy quang phổ cách tử DFS-8-3

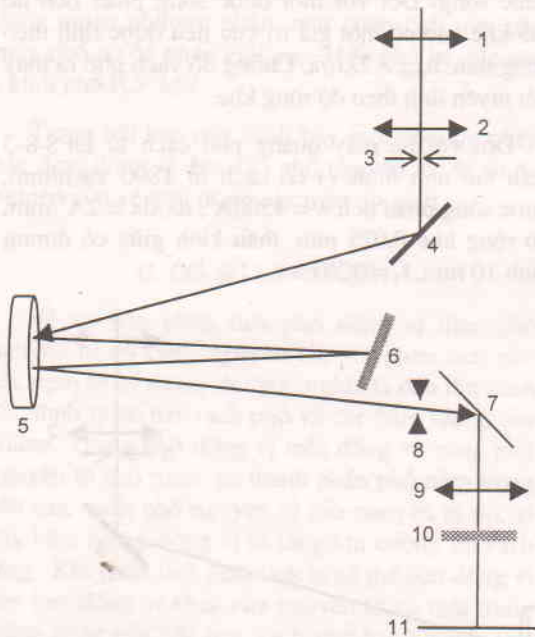
- 1. thấu kính trung gian, 2. thấu kính trước khe,
- 3. khe vào, 4. gương phẳng, 5. gương cầu R = 2648,5 mm,
- 6. cách tử nhiễu xạ 1800 vạch/mm,
- 7. mặt phẳng ra

Kết hợp các điều kiện (2) và (5) với độ rộng khe vào là 0,025 mm ta tính được giá trị năng suất phân ly lý thuyết là 0,078 Å° . (với độ rộng khe cực tiểu là 0,018 mm tương ứng là 0,056 Å°).

Đối với hai vạch chì đồng vị Pb^{204} và Pb^{208} cách nhau một khoảng $0,03A^0$ [5] thì không thể sử dụng để xác định hai vạch này. Nếu ta sử dụng khe có độ rộng nhỏ hơn có thể tăng năng suất phân ly nhưng cường độ ra sẽ rất yếu.

2. Xây dựng hệ quang hỗ trợ nâng cao năng suất phân ly của máy

Để có thể tách được hai vạch chì Pb^{204} và Pb^{214} cần phải tăng năng suất phân ly của hệ lên ít nhất là 2 lần nữa. Để nhằm mục đích này, có thể sử dụng một hệ quang học ngoài trên cơ sở giao thoa kế Fabry-Perot hoặc một máy quang phổ khác có năng suất phân ly cao hơn. Ở đây, Mô hình được giới thiệu là sử dụng một giao thoa kế (hình 2).



Hình 2. Sơ đồ bố trí thí nghiệm với hệ quang hỗ trợ

1. thấu kính trung gian, 2. thấu kính trước khe,
3. khe vào, 4, 7. gương phẳng, 5. gương cầu $R = 2648,5$ mm, 6. cách tử nhiễu xạ 1800 vạch/mm,
8. khe ra, 9. chuẩn trục, 10. giao thoa kế, 11. màn ghi

Hai vạch chì đồng vị có bước sóng cách nhau là $0,03A^0$ tức là cách nhau $0,010$ mm trên mặt phẳng ra của máy quang phổ. Một khe ra 8 được bố trí tại mặt phẳng ra để chọn lọc bước sóng muốn phân tích. Vạch phổ ra được chuẩn trục lại và cho qua giao thoa kế 10, ảnh phổ được quan sát trên màn 11. Khi lựa chọn khả năng phân ly của giao thoa kế thích hợp có thể xác định được đơn vạch của Pb^{204} và Pb^{214} .

Độ phân giải phổ $\nu/\Delta\nu$ hoặc $\lambda/\Delta\lambda$ của một giao thoa kế được xác định bằng khoảng phổ tự do $\delta\nu$ và độ phẩm chất của giao thoa kế F^* [1]. Trong đó

$$\delta\nu = \frac{c}{\Delta s} = \frac{c}{2d\sqrt{n^2 - \sin^2 \alpha}} \quad (6)$$

c là vận tốc ánh sáng trong chân không, n là chiết suất, α là góc tới

$$F^* = \frac{\pi\sqrt{R}}{1-R} \quad (7)$$

R là độ phản xạ của giao thoa kế.

Từ các thông số phổ tại vùng phân tích (bước sóng của Pb^{204} : $4416,186A^0$ và của Pb^{214} : $4416,189A^0$, độ rộng của vạch $\sim 0,01A^0$ [5]) Nếu như ta sử dụng giao thoa kế có độ phân giải sau có thể phân ly được hai vạch phổ đó ($\Delta\lambda = 0,03A^0$) :

$$\frac{\nu}{\Delta\nu} = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = \frac{441,6}{0,003} = 138666$$

do đó : $\Delta\nu = 0,5$ GHz

Giao thoa kế cần chọn các thông số : $R = 0,69$ tại bước sóng 450 nm ($F^* = 20$), $d = 1$ cm, $n = 1,5$ (chiết suất của thủy tinh quang học hoặc thạch anh).

Khoảng phổ tự do $\delta\nu$ sẽ bằng $1,39$ GHz ($\Delta\nu > \delta\nu/F^* = 0,07$).

Giao thoa kế Fabry-Perot IT-51-30 (USSR) bề mặt phản xạ Ag có hệ số phản xạ khoảng 70% trong vùng phổ tử ngoại gần và nhìn thấy, khoảng cách d : $0,5$ cm, 1 cm, 2 cm đủ khả năng để thu được những kết quả này

Từ những kết quả ghi nhận được về cường độ có thể tính được tỷ lệ phân trăm khối lượng giữa hai đồng vị này.

3. Đồng vị chì trong quặng PbS

Để bổ sung trong các tính toán lý thuyết chúng tôi đo một mẫu quặng PbS bằng phương pháp kích hoạt γ . Trong dải phổ năng lượng quặng PbS chúng tôi thấy xuất hiện đồng vị Pb^{204} và Pb^{214} xuất hiện trong phổ γ có đỉnh $351,9$ kev. Hai đồng vị này có nguồn gốc từ họ uran phân rã. Phương pháp kích hoạt có thể cho ta sự có mặt của các đồng vị chì PbS, tuy nhiên các đồng vị Pb^{206} , Pb^{207} , Pb^{208} chưa ghi được do phương tiện kỹ thuật. Riêng Pb^{214} tỷ số đồng vị là rất nhỏ.

Do đặc tính của phân tích phổ đồng vị là dựa trên nguyên tắc của phân tích phổ thông thường với các đặc điểm riêng của nó nên trong thực nghiệm để đo được phổ đồng vị chúng tôi đã sử dụng một hệ quang bổ trợ làm tăng khả năng phân ly của máy phổ cách tử DFS-8-3. Tính toán lý thuyết đã chứng tỏ khả năng phân ly của máy với hệ bổ trợ đã vượt quá khoảng cách của 2 vạch đồng vị chì. Chuẩn bị một mẫu quặng chì PbS tự nhiên qua phân tích bằng phương pháp kích hoạt γ xác định các đồng vị có mặt trong mẫu để làm cơ sở so sánh với tính toán lý thuyết.

Do chưa có điều kiện để xét hết các hiệu ứng vật lý xảy ra khi giảm độ rộng khe vào và sự mất mát năng lượng do hiện tượng nhiễu xạ, trong các thí nghiệm sau này chúng tôi sẽ nghiên cứu tiếp và sẽ đo các mẫu địa chất dùng trong nghiên cứu tuổi tuyệt đối sử dụng trên hệ quang học bổ trợ.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] W. DEMTRODER, 1995 : *Laser spectroscopy*. Springer,
 [2] T. DORING, M. SCHWIKOWSKI, H.W. GAGGELER, 1997 : *Fresenius' Journal of analytical*

[3] PHAN NGỌC HÀ, ĐỖ QUANG HOÀ, 1996 : “Phân tích quặng đa kim bằng phương pháp quang phổ phát xạ dùng vật liệu thu phổ mới”. Những vấn đề hiện đại của quang học và quang phổ.

[4] PHAN NGỌC HÀ, 1998 : Ứng dụng máy tính trong phân tích quang phổ phát xạ xác định hàm lượng kim loại nặng trong nước tự nhiên và nước thải. Tc Khoa học Đại học Quốc gia Hà Nội.

[5] Г.Ф. ОП, 1989 : Cơ sở của địa chất đồng vị (dịch từ Anh văn, Nxb "МИП", Moskva).

SUMMARY

Detection capability of isotope PbS lead by improving resolved power of grating spectrograph DFS-8-3

The analyze of isotopic element is important in geological studying. In this paper author presented the theory and demonstration model to improve the capability of monochromater DFS-8 by using supplement optical device.

Ngày nhận bài : 5-10-2001

Viện Địa chất,
 Viện Vật lý
 (Trung tâm KHTN&CNQG)