

آنالیز ایزوتوپی بور توسط طیف سنج جرمی با چشمه یونی حرارتی

افسانه احمدی*، احسان اله ضیایی، سید حسین مزیدی، جلال ولی زاده

پژوهشکده علوم هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای

چکیده

امکان اندازه‌گیری نسبت ایزوتوپی عنصر بور با طیف‌سنج جرمی 260-MAT جهت افزایش دامنه کاربرد این دستگاه را مورد بررسی قرار دادیم. از آنجائیکه انرژی یونش بور بالاست ($1/298\text{ eV}$) و قابلیت کاربرد چشمه یونی حرارتی به عناصر با انرژی یونش پایین (6 eV) مانند لانتانیدها محدود می‌گردد، با بررسی پارامترهای موثر بر یونش حرارتی از جمله ترکیب شیمیایی نمونه و دمای فیلامانهای تبخیر و یونش با ایجاد شرایط مناسب، اندازه‌گیریهای فراوانی ایزوتوپی انجام شد. نتایج نشان داد که با انتخاب مناسب این پارامترها می‌توان نسبت ایزوتوپی بور را با دقتی برابر 0.2% و با قدرت تفکیکی حدود 400 با این طیف‌سنج اندازه‌گیری کرد.

واژه‌های کلیدی: بور- نسبت ایزوتوپی- یونش حرارتی- طیف‌سنجی جرمی- قدرت تفکیک

مقدمه

بور پنجمین عنصر جدول تناوبی، دارای دو ایزوتوپ پایدار با جرمهای 10 و 11 و درصد فراوانی به ترتیب 19.9% و 80.1% است که ترکیب ایزوتوپی آن در طبیعت متغیر می‌باشد. در تکنولوژی هسته‌ای از ترکیبات مختلف بور به خصوص 10B به علت دارا بودن سطح مقطع جذب نوترون بالای آن (3800 barn) به منظور تنظیم کردن راکتیویته راکتورهای آبی تحت فشار به طور وسیعی استفاده می‌شود. ترکیب اسید بوریک به عنوان کنترلر شیمیایی به مایع خنک‌کننده راکتور اضافه می‌شود، پودر کاربرد بور برای ساخت میله‌های کنترل راکتور و دی‌بورید زیرکونیوم برای جبران سموم تولید شده در راکتور مانند گزنون و سمیریوم مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱]. ترکیبات 10B غنی شده در نیمه رساناها کاربرد فراوانی دارند.

برای تعیین درصد ایزوتوپی بور توسط طیف‌سنج جرمی، روشهای یونش متفاوتی وجود دارد که عبارتند از: برخورد الکترون به گاز نمونه حاوی بور

یونش حرارتی منفی

یونش حرارتی مثبت

از آنجائیکه دستگاه طیف‌سنج جرمی موجود در آزمایشگاه دارای چشمه یونی حرارتی مثبت بود، تنها به بررسی چگونگی به کارگیری روش یونش حرارتی مثبت برای آنالیز ایزوتوپی بور پرداخته شد. اولین بار *Palmer* با استفاده از یک میکروگرم تترا بورات سدیم و یونش آن روی فیلامان تکی در چشمه یونی، جریانی در حد $10^{-13} A$ از یونهای $Na_2^{10}BO_3^+$ با جرم ۸۸ و $Na_2^{11}BO_3^+$ با جرم ۸۹ به دست آورد که پس از تصحیح سهم ^{17}O ^{16}O با جرم ۸۹ مقدار نسبت B^{11}/B^{10} را برابر $1.80/1$ گزارش کرد [۲].

Spitzer مقدار ۲ میکرو گرم از تترا بورات را روی فیلامان تتالیوم قرار داد و به آرامی دما را تا ذوب شدن نمونه افزایش داد. جریان یونی $10^{-12} A \times 5$ در $1000-750^\circ C$ تولید شد و به وسیله کلکتور فارادی مونیتور گردید. نسبت ایزوتوپی به دست آمده با این روش 1.099 گزارش شد.

Goris و *Shima* نسبت 1.01 و 1.051 را گزارش نمودند. *De Biever* از روش تبدیل اسید بوریک خالص H_3BO_3 به کمک سود خالص ($NaOH$) به نمک براکس به نسبت $2NaOH:H_3BO_3$ بهره گرفت و نسبت ایزوتوپی B^{11}/B^{10} برابر 1.0444 گزارش شد. به طور کلی نسبت ایزوتوپی تعیین شده در تکنیک براکس بستگی به تکرارپذیری نمونه گذاری، مقدار نمونه و خلوص آن و نسبت مولی $Na:B$ داشت.

Spivack برای یونش حرارتی در اندازه‌گیری نسبت ایزوتوپی بور از $Cs_2B_4O_7$ استفاده کرد. پیک اصلی $Cs_2^{11}BO_3^+$ و $Cs_2^{10}BO_3^+$ با جرمهای 309 و 308 بودند.

Xino روش تترا بورات سزیم را به وسیله پوشاندن فیلامان با گرافیت بهبود بخشید و در نتیجه جریان پایدار یونی $10^{-11} A \times 2$ را برای مدت طولانی چند ساعت حفظ کرد. و با آنالیز 10 نمونه نسبت ایزوتوپی B^{11}/B^{10} را برابر 1.053 گزارش نمود [۳ و ۴].

در این مقاله با بررسی روشهای مختلف برای تعیین نسبت ایزوتوپی بور با استفاده از طیف سنج جرمی، $260-MAT$ چگونگی دستیابی به فن آوری بکارگیری چشمه یونی حرارتی مثبت، برای عنصری با انرژی یونش بالا مانند بور فراهم گردید.

روش کار

اساساً در چشمه یونی حرارتی، نمونه به صورت محلولی از نمک کلرید، نیترات یا اکسید نمونه به مقداری در حد نانو تا میکرو گرم روی فیلامانی از جنس رینیوم، تنگستن یا تتالوم گذارده و خشک می شود. سپس با گرم کردن فیلامان در محدوده $2000-500$ K اتم ها و مولکولهای تبخیر شده از فیلامان تبخیر به سطح فیلامان یونش برخورد می کنند و برای زمان کوتاهی روی سطح یونش جذب و یونیده می شوند. بطور کلی هنگامیکه اتم یا مولکولی خنثی روی یک سطح فلزی داغ در مدت کافی برای رسیدن به تعادل ترمودینامیکی جذب شود، تراز الکترون ظرفیت اتم جذب شونده پهن می شود (پهنای این باند انرژی بستگی به دما، تابع کار سطح، پتانسیل یونش اتم نمونه و فاصله دارد) و تابع کار سطح فلزی تغییراتی می کند که منجر به تبادل یک الکترون بین اتم جذب شونده و سطح جذب کننده می گردد که این پدیده، یونش سطحی یا حرارتی نامیده می شود [۵]. ترکیب شیمیایی نمونه پارامتر مهمی است که بر نوع یونهای ایجاد شده و دمای بهینه فیلامانها اثر بسزایی دارد از اینرو ترکیب مناسب، بایستی دارای نقطه ذوب پایین، دمای تجزیه بالا و همچنین ذرات تبخیر شونده با جرم مولکولی نسبتاً بزرگ و فشار بخار کافی باشد. به علاوه در دسترس بودن آن و نمونه سازی بدون انجام پروسه های سخت شیمیایی از پارامترهای دیگر انتخاب ترکیب شیمیایی نمونه است [۶]. در این آزمایش از تترابورات سدیم به عنوان نمونه استفاده شد [۷]. در حدود $10 \mu L$ از محلول اسید بوریک و تترابورات سدیم به غلظت 1 mgB/ml توسط پیپت میکرولیتر در مرکز فیلمان گذاشته شد. مقدار کمتر از $1 \mu g$ باعث عدم پایداری و شدت مناسب جریان یونی بود و مقدار بیشتر از $20 \mu g$ آن، باعث فوران نمونه هنگام گرم شدن فیلمان می گردید. لازم به ذکر است قبل از نمونه گذاری جهت به حداقل رساندن میزان پیک زمینه و نویز، ابتدا سطح فیلامانهای از جنس Re به ابعاد $(4 \times 7 \times 9) \text{ mm}$ که قبلاً روی پایه‌های نگهدارنده جوش داده شده اند با اعمال جریان در حدود 4 A تحت شرایط خلاء 10^{-6} mbar در مدت 25 min تمیز شدند. آنگاه توسط پیپت میکرولیتر نمونه گذاری انجام گرفت و محلول روی فیلامان به وسیله دستگاه آماده سازی حرارتی موجود در آزمایشگاه، تحت جریان $2-1 \text{ A}$ در زمان 5 min خشک شد تا یک لایه نازک و همگن روی فیلامان تشکیل گردد.

طیف سنج جرمی مورد استفاده MAT-۲۶۰ ساخت شرکت Finnigan با چشمه یونی حرارتی می باشد. آنالیزور آن، قطاع مغناطیسی از نوع تک کانونی است که به وسیله تغییر میدان مغناطیسی می توان طیف جرمی نمونه مورد آنالیز را به دست آورد. زاویه قطاع 90° و شعاع انحناء 23 cm است که بیم یونی تحت زاویه 26.5° به این قطاع وارد و از آن خارج می شود. شکاف خروجی از چشمه یونی 0.2 mm و شکاف ورودی به دکتکتور 0.6 mm است. برای جمع آوری یونهای عبور کرده از آنالیزور می توان ازدتکتور قیف فارادی یا تکثیر کننده الکترون استفاده نمود که برای تقویت جریان الکتریکی ایجاد شده به یک تقویت کننده با مقاومت $10^{-1} \Omega$ مجهز شده است. به منظور آنالیز نمونه، خلأ محفظه چشمه یونی و آنالیزور به ترتیب 10^{-7} mbar و 10^{-8} mbar بود. برای به دست آوردن جریان پایدار یونی فیلامانهای تبخیر و یونش به

ترتیب تا 2.6 A و 5.5 A گرم شدند. از آنجائیکه فراوانی طبیعی ایزوتوپهای ^{10}B و ^{11}B به ترتیب 19.9% و 80.1% است، پیک پایه مربوط به جرم 11 amu می باشد. با اعمال ولتاژ شتاب ثابت 10 KV با تنظیم میدان مغناطیسی در محدوده جرمی مورد نظر، دمای فیلامان یونش را تا مشاهده پیک مربوط به ایزوتوپ ^{11}B به آرامی افزایش دادیم. سپس برای به دست آوردن جریان یونی پایدار با شدت کافی (100 mv) فیلامانهای یونش و تبخیر حرارت داده شدند. برای اندازه گیری متوسط نسبت ایزوتوپی و انحراف استاندارد نسبی با جاروب مغناطیسی در محدوده جرمی مربوطه، ده اسکن انجام گرفت.

بحث و نتیجه گیری

نتایج نشان داد برای آنالیز ایزوتوپی بور، دستگاه موجود با ایجاد شرایط خاص، دارای توانایی مناسب از نظر تغییر محدوده میدان مغناطیسی برای تفکیک جرمها یا ایزوتوپهای سبک $11-10 \text{ amu}$ است. همچنین اگر قدرت تفکیک به صورت $M/(M-M').b/a$ تعریف شود، که در آن $M=11$ و $M'=10$ و b فاصله دو پیک، a پهنای پیک مربوط به M (ایزوتوپ با بیشترین فراوانی) در 10% ارتفاع است، اندازه قدرت تفکیک برابر 400 می شود که نشان می دهد دو پیک مجاور به خوبی از یکدیگر تفکیک شده اند. به علاوه همانطور که در جدول ۱ نشان داده شده است، دقت نتایج در حدود 0.2% در فراوانی طبیعی ایزوتوپهای بور است (ذکر در صد فراوانی ضروریست زیرا دقت به فراوانی ایزوتوپی بستگی دارد) که در محدوده قابل قبول می باشد.

جدول ۱- در صد فراوانی ایزوتوپی اندازه گیری شده

SCAN No.	$^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$	$\%^{11}\text{B}$	$\%^{10}\text{B}$
۱	۴/۲۱	۸۰/۷۹	۱۹/۲۱
۲	۴/۰۸	۸۰/۳۱	۱۹/۶۹
۳	۴/۰۷	۸۰/۲۸	۱۹/۷۲
۴	۴/۰۵	۸۰/۲۰	۱۹/۸۰
۵	۴/۰۸	۸۰/۳۱	۱۹/۶۹
۶	۴/۰۴	۸۰/۴۳	۱۹/۵۷
۷	۴/۱۱	۸۰/۲۸	۱۹/۷۲
۸	۴/۰۱	۸۰/۰۴	۱۹/۹۶
۹	۴/۰۹	۸۰/۳۶	۱۹/۶۴
۱۰	۴/۰۵	۸۰/۲۰	۱۹/۸۰
Mean value $\pm 2\sigma$		۸۰/۳۲ $\pm ۰/۲$	۱۹/۶۸ $\pm ۰/۲$

ماخذ و منابع:

1. G. Ghoppin, J.O. Lilijenzin, J. Rydberg, Radiochemistry and Nuclear chemistry, 3rd Ed. Butterworth- Heumann, Woburn, Chapter 19 and 20, 2002
2. I.T. Platzner, Modern isotope ratio mass spectrometry, John Wiley, p.220-223, 1997
3. John R. de Laeter, *Application of inorganic mass spectrometry*, 2001
4. Edmond de Hoffmann and Vincent, Mass spectrometry principles and application, 2001
5. A new concept positive (negative) surface ionization source equipped with a high porosity ionizer, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, B142(1998)578-591
6. Y.K. Xiao, E.S. Beary and J.D. Fassett, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, 85, 203 (1988)
7. Precise boron isotopic analysis of aqueous samples, W. P. Leeman, R. D. Vocke, *Geochimica et Cosmochimica Acta* Vol. 55. Pp. 3901-3907 (1991)