

آنالیز ایزوتوپی ایزوتوپهای پایدار با فشار بخارهای متفاوت، بوسیله طیف سنج جرمی یونیزاسیون حرارتی مثبت و تحلیل نتایج حاصل از آن

معصومه شربتداران*، هوشیار سیدی، حسن نورکجوری

سازمان انرژی اتمی ایران، پژوهشکده تحقیقات کشاورزی، پزشکی و صنعتی
گروه پژوهشی ایزوتوپها، صندوق پستی ۳۱۴۸۵/۴۹۸، کرج

چکیده:

نسبت ایزوتوپی ایزوتوپهای پایدار لیتیم، استرانسیم، تالیم، نیکل، مولیبدن و بور با استفاده از چشمه یونی حرارتی و آنالیزور مغناطیسی شعاعی اندازه گیری شد. ایزوتوپهای استرانسیم، تالیم و نیکل به فرم نیترا ته و ایزوتوپ لیتیم و مولیبدن به ترتیب بصورت لیتیم پرکلرات و محلول آمونیاکی مولیبدن بر روی فیلمان بار گذاری شده اند. و برای آنالیز ایزوتوپی بور از نمک برآکس استفاده شد. فیلمان رنیم برای کلیه ایزوتوپهای مذکور استفاده شد و برای ایزوتوپ لیتیم که دارای انرژی یونس و فشار بخار پایین می باشد از تکنیک فیلمان تکی (Single Filament) و برای ایزوتوپهای با فشار بخار بالاتر از تکنیک فیلمان دوتایی (Double Filament) بهره گرفته شد. ایزوتوپ بور که دارای فشار بخار بسیار بالاتری نسبت به سایر ایزوتوپها است با استفاده از تکنیک فیلمان دوتایی یون ملکولی بصورت $Na_2BO_2^+$ شناسایی شد. انحراف استاندارد نسبی (RSD) (Relative Standard Deviation) در این آزمایشات ۱/۰۲٪ و خطای نسبی (RE) (Relative Error) ۰/۳۶٪، و نتایج از تکرارپذیری خوبی برخوردار می باشد.

مقدمه:

ایزوتوپهای پایدار برای بطور گسترده در علوم هسته‌ای کاربردهای ویژه‌ای بکار گرفته می‌شوند. لذا خلوص ایزوتوپی آنها از اهمیت بالایی برخوردار است، که در صد غنای ایزوتوپی آنها با روشهای گوناگونی اندازه گیری می شود. یکی از تکنیکهای ویژه جهت نیل به این هدف، که پاسخ دقیقتری نسبت به سایر تکنیکها دارد طیف سنجی جرمی است. تکنیک مذکور همراه با تجهیزات متفاوت در دنیا جهت تعیین در صد غنای ایزوتوپی عناصر بکار گرفته می شود [۱-۴].

در تکنیک طیف سنجی جرمی یونیزاسیون مثبت (PTIMS) تشکیل یونها ی مثبت بصورت تئوری بوسیله معادله ساها - لانگمیر تشریح می شود و راندمان یونیزاسیون در چشمه یونی حرارتی به دما، تابع کار فیلمان و انرژی

* msharbatdaran@nrcam.org

یونش عنصر مورد آنالیز بستگی دارد. به عبارت دیگر در این تکنیک هر چه تابع کار فیلمان بیشتر و انرژی یونیزاسیون نمونه کمتر باشد عمل یونیزاسیون با موفقیت بیشتری صورت می‌گیرد [۵]. لازم به ذکر است هنگامیکه فشار بخار و انرژی یونیزاسیون نمونه پایین باشد چون در شروع تبخیر قسمت قابل توجهی از نمونه یونیزه می‌گردد از تک فیلمان (Single Filament) برای انجام عمل یونیزاسیون استفاده می‌شود. و در صورتیکه انرژی یونیزاسیون و فشار بخار نمونه زیاد باشد هنگام تبخیر میزان یونیزاسیون کاهش می‌یابد لذا حداقل جریان یونی لازم برای انجام آنالیز بدست نمی‌آید. برای رفع این مشکل و بالا بردن راندمان یونیزاسیون از فیلمان دیگری که روبروی فیلمان تبخیر قرار می‌گیرد استفاده می‌شود که به آن فیلمان یونیزاسیون گویند که این نوع چشمه یونی را چشمه یونی دو فیلمان (Double Filament) نامیده می‌شود [۶]. در این مقاله درصد غنای ایزوتوپی ایزوتوپهای پایدار با فشار بخار پایین مانند: Sr, Tl, Li و ایزوتوپهای پایدار Mo, B, Ni که همگی دارای فشار بخار بالا هستند با روش PTIMS اندازه‌گیری شد و شرایط آنالیز، تهیه نمونه، نوع ماده بارگذاری شده بر روی فیلمان و چشمه یونی استفاده شده بطور کامل بحث شده است.

روش کار:

تهیه نمونه:

ایزوتوپهای Sr و Tl و Ni که در ابتدا به فرم اکسیدی بوده اند با اسید نیتریک غلیظ به فرم نیتراته تبدیل و Li به صورت محلول لیتیم پر کلرات برای بار گذاری بر روی فیلمان تهیه شد. برای آنالیز ایزوتوپی مولیبدن و بور بترتیب از محلول آمونیاکی مولیبدن جهت تولید یون مولیبدات MoO_4^{2-} [۷] و نمک براکس $Na_2B_4O_7$ استفاده شد [۸]. از آنجا که میزان پیک زمینه (Blank) در تعیین نسبت ایزوتوپی عناصر مشکل ایجاد می‌کند تمیز کردن سطح فیلمان و اعمال جریان در سطح فیلمان باعث می‌شود که میزان پیک زمینه و نویز به حداقل میزان خود برسد و تعیین نسبت ایزوتوپی با خطای کمتری صورت پذیرد. به همین دلیل قبل از نمونه گذاری، فیلمان رنیم به ابعاد $(9.5 \times 0.6 \times 0.03 \text{ mm}^3)$ با اسید نیتریک رقیق در یک حمام التراسونیک کاملاً تمیز و سپس در محفظه خلأ تحت فشار کمتر از 10^{-6} Torr حداقل بمدت ۱ ساعت با جریان 5A حرارت داده شد. بر اساس تجربه ما فیلمان و پایه های آن وسایر اجزاء چشمه یونی نباید بوسیله HCl تمیز گردد. زیرا یون کلر ایجاد ترکیبات فراری میکند که میزان Back ground را در سیستم طیف سنجی جرمی افزایش می‌دهد بخصوص زمانی که قطعات چشمه یونی از جنس Steel باشد.

دستگاه طیف سنج جرمی:

طیف سنج جرمی که در این آنالیز بکار گرفته شد از نوع Beifen, LZD-207، مجهز به چشمه یونی حرارتی و آنالیزور جرمی از نوع تک تمرکز (Single Focusing) می باشد که بوسیله تغییر میدان مغناطیسی می توان طیف جرمی نمونه ها را ثبت کرد. شعاع انحناء پرتو یونی ثابت و بازایه انحراف ۶۰ درجه برابر با ۲۵ سانتی متر است. برای جمع آوری یونهای خروجی از آنالیزور جرمی از یک دکتور قیف فارادی و برای تقویت جریان الکتریکی ایجاد شده در اثر برخورد یون به دکتور از تقویت کننده D.C. با مقاومت $3.3 \times 10^{11} \Omega$ استفاده می شود.

نتایج:

نتایج حاصل از محاسبات مربوط به آنالیز طیف جرمی ایزوتوپیهای نیکل، استرانسیم، تالیم و لیتیم در جدولهای ۱-۴ آمده است.

جدول ۱- نتایج حاصل از محاسبات مربوط به طیف جرمی لیتیم طبیعی

ایزوتوپیهای لیتیم	درصد غنای ایزوتوپی محاسبه شده برای لیتیم طبیعی (%)	در صد غنای ایزوتوپی لیتیم طبیعی بر اساس جداول معتبر (%)
${}^6\text{Li}$	90.38	92.5
${}^7\text{Li}$	9.62	7.5

جدول ۲- نتایج حاصل از محاسبات مربوط به طیف جرمی استرانسیم طبیعی و غنی شده

ایزوتوپیهای استرانسیم	درصد غنای ایزوتوپی محاسبه شده برای استرانسیم-۸۸ (${}^{88}\text{Sr}$) (%)	درصد غنای ایزوتوپی محاسبه شده برای استرانسیم طبیعی (%)	در صد غنای ایزوتوپی استرانسیم طبیعی بر اساس جداول معتبر (%)
${}^{84}\text{Sr}$	>۹۹/۵	0.43	0.56
${}^{86}\text{Sr}$	Neg*	9.97	9.86
${}^{87}\text{Sr}$	Neg*	7.1	7
${}^{88}\text{Sr}$	Neg*	82.50	82.58

* Neg کمتر از حد تشخیص دستگاه می باشد.

جدول ۳- نتایج حاصل از محاسبات مربوط به طیف جرمی تالیم طبیعی و غنی شده

ایزوتوپهای تالیم	درصد غنای ایزوتوپی محاسبه شده برای تالیم- ۲۰۳ (^{203}Tl) (%)	درصد غنای ایزوتوپی محاسبه شده برای تالیم طبیعی (%)	در صد غنای ایزوتوپی تالیم طبیعی بر اساس جداول معتبر (%)
^{203}Tl	99.73	29.60	29.52
^{205}Tl	0.27	70.40	70.48

جدول ۴- نتایج حاصل از محاسبات مربوط به طیف جرمی نیکل طبیعی و غنی شده

ایزوتوپهای نیکل	درصد غنای ایزوتوپی محاسبه شده برای نیکل-۵۸ (^{58}Ni) (%)	درصد غنای ایزوتوپی محاسبه شده برای نیکل طبیعی (%)	در صد غنای ایزوتوپی نیکل طبیعی بر اساس جداول معتبر (%)
^{58}Ni	>۹۹/۵	15.50 %	68.27
^{60}Ni	Neg*	9.27 %	26.10
^{61}Ni	Neg*	15.61 %	1.13
^{62}Ni	Neg*	16.30 %	3.59
^{64}Ni	Neg*	9.51 %	0.91

* Neg کمتر از حد تشخیص دستگاه می باشد.

بحث و نتیجه گیری:

برای اندازه گیری نسبت ایزوتوپی ایزوتوپهای غنی شده بوسیله تکنیک طیف سنجی جرمی یونش حرارتی مثبت PTIMS فرم شیمیایی ایزوتوپ مورد نظر باید در نظر گرفته شود. برای برخی از عناصر، ترکیبات ساده آنها و برای برخی دیگر ترکیبات پیچیده مورد نیاز می باشد. بخصوص خواص فیزیکی و شیمیایی مشخص مورد انتظار می باشد. بعنوان مثال یک ترکیب مناسب، باید به لحاظ شیمیایی در دمای اتاق پایدار باشد و باید دارای قابلیت انحلال در آب یا اسیدهای رقیق داشته باشد به همین دلیل عناصری مثل استرانسیم، تالیم و نیکل از فرم اکسیدی به فرم نیترا ته تبدیل می شوند که به راحتی در آب قابل حل می باشند. لیتیم نیز بصورت پرکلرات استفاده می شود زیرا در این حالت به راحتی در آب حل می شود. اما ایزوتوپ مولیبدن در محلولهای اسیدی حتی در HF هم حل نمی شود به همین دلیل اکسید مولیبدن با استفاده از محلول آمونیاک به یون مولیبدات تبدیل شده و سپس

آنالیز شد [۷]. و برای ایزوتوپ بور نیز از نمک براکس جهت اندازه گیری ایزوتوپی استفاده شده است (جدول ۵) [۸].

فیلمان رنیم با تابع کار 4.97eV و نقطه ذوب 3180°C برای همه عناصر استفاده شده است بنابراین آنچه که در راندمان یونش ایزوتوپها اثر گذار است دو عامل دمای فیلمان و انرژی یونش ایزوتوپ مورد نظر می باشد. همانطور که در جدول ۵، ملاحظه می شود، لیتیم دارای انرژی یونیزاسیون پایین تری نسبت به سایر ایزو توپهای موجود در جدول می باشد لذا از تکنیک فیلمان تکی برای آنالیز لیتیم استفاده شده است در صورتیکه برای سایر ایزو توپها که دارای انرژی یونیزاسیون بالاتری هستند از تکنیک فیلمان دوتایی بهره گرفته شد.

جدول ۵- نتایج حاصل از محاسبات مربوط به طیف جرمی نیکل طبیعی و غنی شده

Ii(A)	Ia(A)	جریان مگنت	نمونه	انرژی یونیزاسیون (ev)	ایزوتوپ پایدار
----	1.62	29,30	LiClO_4	5.39	${}^6\text{Li}, {}^7\text{Li}$
2.33	1.12	110,112,113,114	SrNO_3	5.69	${}^{84}\text{Sr}, {}^{86}\text{Sr}, {}^{87}\text{Sr}, {}^{88}\text{Sr}$
2.73	1.19	176,177	$\text{Tl}(\text{NO}_3)_3$	5.81	${}^{203}\text{Tl}, {}^{205}\text{Tl}$
3.01	1.63	117,119,120,121, 122, 123,125	MoO_4^{2-}	7.10	${}^{92}\text{Mo}, {}^{94}\text{Mo}, {}^{95}\text{Mo}, {}^{96}\text{Mo}, {}^{97}\text{Mo}, {}^{98}\text{Mo}$
4.32	1.98	90,92,93,94,95	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	7.633	${}^{58}\text{Ni}, {}^{60}\text{Ni}, {}^{61}\text{Ni}, {}^{62}\text{Ni}, {}^{64}\text{Ni}$
5.06	4.54	88, 89	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	8.296	${}^{10}\text{B}, {}^{11}\text{B}$

هم چنین با افزایش انرژی یونیزاسیون از لیتیم به بور شرایط برای آنالیز با روش PTIMS سخت تر می شود و جریان مورد نیاز برای یونیزاسیون افزایش می یابد بطوریکه کاتیون بور به دلیل انرژی یونیزاسیون حدود 8.296 eV تشکیل نمی شود و یون ملکولی Na_2BO_2^+ شناسایی می شود.

هم چنین نتایج حاصل از محاسبات طیف جرمی مربوط به عناصر لیتیم، استرانسیم، تالیم و نیکل به ترتیب در جدول ۱-۴ آمده است و نتایج مربوط به مولیدن و بور قبلاً گزارش شده است [۷و۸]. این نتایج با خطای نسبی (Relative Error) (RE) ۰/۳۶٪ و انحراف استاندارد نسبی (Relative Standard Deviation) (RSD) ۱/۰۲٪ بدست آمده است و نتایج از تکرارپذیری خوبی برخوردار می باشد.



مراجع:

- 1- G. Choppin, J. O. Liljenzin, J. Rydberg, *Radiochemistry and Nuclear Chemistry*, 3rd Ed. Butterworth-Heinemann, Woburn, Chapter 19 and 20, 2002.
 - 2- S. Eisenhut, K. G. Heumann, identification of ground water contamination by lanfills using precise boron isotope ratio measurements with negative thermal ionization mass spectrometry, *J. Anal. Chem.*, 4-5, 359, 2002.
 - 3- A. Claudia, S. Bellato, A. A. Menegario, M. Fernanda, Boron isotope ratios in plants enriched in ^{10}B as determined by direct injection nebulization inductively coupled plasma mass spectrometry, *Com. in Soil Sci. and Plant Anal.*, 11-12, 32, 2001.
 - 4- K. Wittmaack, Ch. Hansen and E. Werner, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, B12, 222, 1986.
 - 5- J. R. Laeter, "Application of inorganic mass spectrometry", Wiley, Canada, 2001.
 - 6- A. Gotz and K. G. Heumann, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 83, 319, 1988.
- ۷- معصومه شربتداران، عبدالجواد نوین روز، هوشیار سیدی، کنفرانس هسته‌ای ایران، ۱۶ و ۱۷ اسفند ماه ۸۳، بوشهر
- ۸- معصومه شربتداران، هوشیار سیدی، حسن نورکجوری، کنفرانس هسته‌ای ایران، ۱۶ و ۱۷ اسفند ماه ۸۴، مشهد مقدس