



ارزیابی پارامترهای مؤثر بر کاهش انحراف جرم به منظور افزایش صحت در تجزیه‌ی ایزوتوپی اورانیم به وسیله‌ی طیف‌سنجی جرمی زمان پرواز پلاسمای جفت شده‌ی القایی (ICP-TOF-MS)

جواد یزدانی*^۱، مسعود آقا‌حسینی^۱، محمدرضا رضوانیان‌زاده^۲، رسول سیاری^۱

۱. شرکت سوخت رآکتورهای هسته‌ای، صندوق پستی: ۴۳۵۵۱-۱۴۳۷۶، اصفهان - ایران

۲. پژوهشکده‌ی چرخه‌ی سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۸۴۸۶-۱۱۳۶۵، تهران - ایران

چکیده: صحت اندازه‌گیری نسبت ایزوتوپی در تمام دستگاه‌های طیف‌سنج جرمی پلاسمای جفت شده‌ی القایی به دلیل وجود پدیده‌ی انحراف جرم تحت تأثیر قرار می‌گیرد. انحراف جرم بیان‌گر اختلاف در نسبت‌سنجی ایزوتوپی اندازه‌گیری شده با مقدار حقیقی است. در این پژوهش علاوه بر معرفی کامل این پدیده، نقاط به وجود آورنده‌ی آن شامل پلاسمای محدودده‌ی پتانسیل‌های لنتزهای یونی و آشکارساز بررسی شده است. تأثیر غلظت گونه‌ی اورانیم، میدان الکتریکی در پشت مخروط دوم، تغییرات ولتاژ آشکارساز، توان مصرف شده در پلاسمای سرعت جریان ورود نمونه بر روی انحراف جرم نشان داده شده است. براساس نتایج و مقادیر بهینه‌ی به دست آمده، در یک محیط آبی بدون مزاحمت، کم‌ترین انحراف جرم (خطای نسبی ۰/۳٪) برای نسبت‌سنجی ایزوتوپی عنصر اورانیم با مقدار انحراف معیار نسبی ۱/۲٪ در غلظت ۰/۳ mg/L هنگامی حاصل شد که ولتاژ لنتزهای یونی ۱ و ۲ در دستگاه طیف‌سنج جرمی زمان پرواز پلاسمای جفت شده‌ی القایی به ترتیب ۷۰۰- و ۵۵۰- ولت بود و دستگاه با پلاسمای با توان ۱۰۰۰ وات، نرخ جریان نمونه‌ی ۰/۷۸ ml/min و با ولتاژ آشکارسازی ۲۴۵۰- ولت، تنظیم شده بود.

کلیدواژه‌ها: انحراف جرم، طیف‌سنج جرمی، زمان پرواز، پلاسمای جفت شده‌ی القایی، تجزیه‌ی ایزوتوپی

Evaluation of Effective Parameters in Mass Bias for Increase of Accuracy in Isotopic Analysis of Uranium by ICP-TOF-MS

J. Yazdani*¹, M. Aghahoseini¹, M.R. Rezvanianzadeh², R. Sayyari¹

1. Nuclear Reactors Fuels Company, P.O.Box: 14376-43551, Isfahan - Iran

2. Nuclear Fuel Cycle Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOI, P.O.Box: 11365-8486, Tehran - Iran

Abstract: The accuracy of isotopic compositions measurement is affected by all the ICP-MS instruments because of the phenomenon known as mass bias, where it is defined as difference between the measured and true values in an isotopic analysis. This research has introduced mass bias and also evaluated the effective parameters including concentration of uranium, electrical field behind the second or skimmer cone, detector voltage, plasma power and nebulizer flow. The least mass bias with a relative error -0.3% for the isotopic analysis of uranium results in aqueous media without interference of the matrix with 1.2% RSD of 0.3 mg/L concentration, while the voltages of ion lens 1 and 2 in the ICP-TOF-MS were -700V and -550V, respectively. The instrument was set in the plasma power of 1000 watts, nebulizer flow of 0.78 ml/min, and the detector voltage of -2450V.

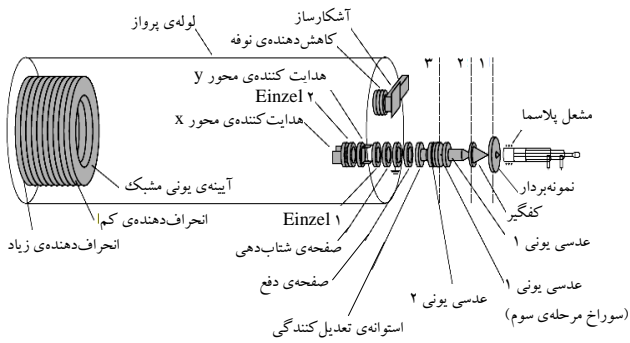
Keywords: Mass Bias, ICP-TOF-MS, Isotopic Analysis

۱. مقدمه

انحراف جرم^(۱) از یون‌های شتاب‌داده شده‌ی با جرم متفاوتی ناشی می‌شود که طبیعتاً دارای انرژی جنبشی متفاوت هم هستند. در نتیجه، دافعه‌ی الکترواستاتیک بین این یون‌ها در ناحیه‌ی پشت مخروط دوم (کفگیر^(۲) در شکل ۱) نیز متغیر است که تحت عنوان اثر بار-فضا از آن نام برده می‌شود [۱، ۲، ۳]. این اثر باعث می‌شود ایزوتوپ‌های سنگین‌تر بیش‌تری (نسبت به ایزوتوپ‌های سبک‌تر) در محور باریکه‌ی یونی شتاب گرفته به سمت تجزیه‌گر و آشکارساز، وجود داشته و باعث خطا در نسبت‌سنجی ایزوتوپی شود. مقدار انحراف جرم علاوه بر وابستگی به دستگاه‌وری، تابع جرم مطلق ایزوتوپ مورد نظر، انرژی جنبشی یونی آن، چگالی یون‌ها و میزان دافعه‌ی بین آن‌ها نیز است. به دلیل این که جرم ایزوتوپ و انرژی جنبشی (صرف نظر از تغییرات بسیار کم آن) ضمن تجزیه ثابت هستند، ایجاد انحراف جرم عمدتاً به دلیل اثر بار-فضا است. به این ترتیب، هر تغییری که این اثر را تشدید کند می‌تواند تأثیر زیادی در خطای مربوط به انحراف جرم در تجزیه به وجود آورد. غلظت و بافت نمونه، میدان‌های الکتریکی اعمال شده به باریکه‌ی یونی در قسمت لنت‌های یونی، توان پلاسما، سرعت جریان ورود نمونه، تغییرات ولتاژ آشکارساز از جمله‌ی عامل‌های مؤثر بر این پدیده هستند که در این پژوهش مورد ارزیابی قرار گرفته‌اند.

به طور آرمانی، کارایی عبور^(۳) یون‌ها در سرتاسر یک طیف‌سنج جرمی مستقل از نسبت جرم به بار آن‌ها است، ولی در واقع هیچ دستگاهی از این نوع وجود ندارد. یون‌های با نسبت جرم به بار متفاوت دارای کارایی عبور متفاوتی هستند. تفاوت در کارایی عبور از مجموع اثرات چندین قسمت دستگاه شامل بخش یونش (توان پلاسما، بافت، غلظت و سرعت ورود نمونه)، لنت‌های یونی، تجزیه‌گر و آشکارساز به وجود می‌آید.

در مورد توان پلاسما به نظر می‌رسد که انحراف جرم در توان‌های پایین پلاسما (اصطلاحاً پلاسما سرد تقریباً کم‌تر از ۱۰۰۰ W) کاملاً به بافت و غلظت گونه حساس می‌شود، که در آن یون‌های تجزیه شونده سهمی بیش‌تر از گونه‌های پلاسما تشکیل می‌دهند تا زمانی که از پلاسماهای داغ (با مقدار بسیار زیاد گونه‌ی Ar^+) استفاده شود.



شکل ۱. طرح‌واره‌ی آرایش پلاسما، لنت‌های یونی و آشکارساز در طیف‌سنج جرمی زمان پرواز پلاسما جفت شده‌ی القایی محوری.

با تغییر بافت نمونه نسبت به استاندارد، اثر بار-فضای ایجاد شده در پشت مخروط دوم نمونه‌گیری، در ایجاد انحراف جرم بارزتر می‌شود. هر چند در نگاه اول این اثر ناچیز است اما خطای چشمگیری در غلظت‌های ۱۰ تا ۱۰۰ ppm به وجود می‌آورد. در این حالت استفاده از شیوه‌ی عنصر جرمی همسایه^(۴) (AME) بسیار مفید است [۱، ۴].

کارایی آشکارسازهای شمارگر یون در ضمن تجزیه‌ی نمونه و استاندارد، می‌تواند تغییر کند اما این خطا نسبت به نایقینی اندازه‌گیری استاندارد کاملاً کم‌تر است. از طرفی بعضی از این آشکارسازها برای سرعت‌های شمارش کم، پاسخ غیرخطی دارند که این خطا باید با استفاده از استانداردهای مناسب در این محدوده‌ی غلظتی تصحیح شود. آشکارسازهای شمارگر یونی معمولی و آن‌هایی که دارای شیوه‌ی دوگانه^(۵) هستند، بیش‌ترین تأثیر بر انحراف جرم را دارند که البته با جای‌گزینی انواع مرغوب دینود^(۶) اصلاح می‌شوند [۵]. برای یون‌های با انرژی یکسان، آن‌هایی که جرم سبک‌تری دارند، وقتی به الکتروود اول این آشکارسازها برخورد می‌کنند، الکترون‌های ثانویه‌ی بیش‌تری نسبت به جرم‌های سنگین‌تر تولید می‌کنند که پس از تقویت توسط بهره‌ی این آشکارسازها، باعث ایجاد انحراف جرم زیادی می‌شوند. آشکارسازهای فنجان فارادی^(۷) از این قاعده مستثنی هستند.

در تجزیه‌گرهای قطبی^(۸)، یون‌های سنگین‌تر زمان بیش‌تری را برای عبور از میدان اعمال شده به وسیله‌ی این نوع تجزیه‌گر صرف می‌کنند و از این رو بیش‌تر تحت تأثیر پراکندگی قرار می‌گیرند و به جهت کارایی عبور پایین‌تر، باعث انحراف جرم



جرمی یونش گرمایی و طیف سنج جرمی پلاسمای جفت شده‌ی القایی میدان قطعی^(۱۱) (SF-ICP-MS) نیز کاربرد دارد. در این بین نزدیکی رفتار ترمودینامیکی و سینتیکی گونه‌ی مورد نظر با استاندارد داخلی استفاده شده، حایز اهمیت است. به عنوان مثال رفتار عنصر Ag در پلاسمای کاملاً با Cd متفاوت است [۱۰، ۱۱]. به دلیل عدم وجود جفت ایزوتوپ پایدار برای اورانیم و نیز نبود عنصر جرمی همسایه‌ی مناسب برای این گونه، از روش تجزیه‌ی متناوب استاندارد- نمونه استفاده می‌شود. برای استفاده از روش عنصر جرمی همسایه از رابطه‌های زیر استفاده می‌شود

$$K_{\text{pow}} = (1 + \varepsilon_{\text{pow}}) \Delta m$$

$$K_{\text{exp}} = \exp(\Delta m \varepsilon_{\text{exp}})$$

$$K_{\text{lin}} = 1 + (\Delta m \varepsilon_{\text{lin}})$$

(۲)

که در آن، Δm اختلاف جرم دو ایزوتوپ و ε تفاوت جرم^(۱۲) بر واحد جرم برای معادله‌های مذکور است که از روی جدول‌های موجود به دست می‌آید. رابطه‌های انحراف جرم بین ایزوتوپ‌ها معمولاً با تابع‌های نمایی توضیح داده می‌شوند. هر چند قانون‌های خطی و توانی نیز بعضی مواقع برای ایزوتوپ‌های با جرم‌های سبک مانند Li و B به کار می‌روند.

در این پژوهش پارامترهای غلظت ماده‌ی تجزیه شونده، تأثیر میدان الکتریکی بر روی باریکه‌ی یونی در ناحیه‌ی پشت مخروط دوم، تغییر ولتاژ آشکارساز، تغییر توان مصرفی پلاسمای و تغییر سرعت جریان ورود نمونه بر روی میزان و نحوه‌ی تغییر انحراف جرم در تجزیه‌گر ایزوتوپی عنصر اورانیم مورد بررسی قرار گرفته است.

۲. بخش تجربی

۱.۲ مواد

استاندارد پودر UO_2 تأیید شده توسط آژانس بین‌المللی انرژی اتمی با درصد غنای 3.36 ± 0.08 مورد استفاده قرار گرفت.

۲.۲ دستگاه‌وری

- طیف سنج جرمی پلاسمای جفت شده‌ی القایی زمان پرواز مدل رونسانس با سیستم ورودی شیشه‌ای معمولی شامل

می‌شوند. این اثر در تجزیه‌های مغناطیسی وجود ندارد [۶]. برخلاف طیف سنج جرمی یونش گرمایی^(۹) (TIMS)، انحراف جرم در طیف سنج جرمی پلاسمای جفت شده‌ی القایی، به دلیل ورود مداوم نمونه به پلاسمای مستقل از زمان است. در دستگاه‌های زمان پرواز^(۱۰) سرعت (انرژی) باریکه‌ی یونی اولیه، تحت تأثیر پارامترهای مؤثر بر انحراف جرم قرار می‌گیرد. این در حالی است که در آرایش‌ها و طراحی‌های محوری این دستگاه مقدار انحراف جرم از لحاظ نظری کم‌تر است چون بسته‌های یونی خارج شده از لنزهای یونی هیچ تغییر سرعتی در طول لوله‌ی پرواز، برای رسیدن به آشکارساز ندارند و کارایی انتقال آن‌ها بسیار کم‌تر تحت تأثیر قرار می‌گیرد [۷]. به هر حال این پدیده‌ها در مقایسه با اثر بار-فضا، که پیش از این به آن اشاره شد، اثر چندانی ندارند.

سه روش تصحیح انحراف جرم، بسته به نوع هسته‌ی پایدار و ناپایدار وجود دارد [۱]. در مورد عنصر اورانیم از شیوه‌ی تجزیه‌ی متناوب نمونه- استاندارد استفاده می‌شود. در این روش، ابتدا استاندارد ایزوتوپی مورد تأیید قرار گرفته تجزیه می‌شود و پس از دست‌یابی به درصد انحراف معیار نسبی (RSD%) مورد نظر، تجزیه‌ی نمونه انجام شده و در پایان نیز مجدداً استاندارد مذکور تجزیه می‌شود. میانگین به دست آمده از دو استاندارد محاسبه شده و انحراف جرم مشاهده شده، بر روی نمونه اعمال می‌شود. به عبارت دیگر، نمونه براساس استاندارد ایزوتوپی مورد تأیید قرار گرفته بهنجار می‌شود. برای اندازه‌گیری نسبت ایزوتوپی درست از ضریب تصحیح K به صورت زیر استفاده می‌شود

$$K = \frac{R_{\text{حقیقی}}}{R_{\text{مشاهده شده}}} \quad (۱)$$

که در آن، $R_{\text{حقیقی}}$ نسبت ایزوتوپی استاندارد مورد تأیید و مشاهده شده $R_{\text{نسبت ایزوتوپی اندازه‌گیری شده}}$ است.

روش استاندارد خارجی [۸، ۹]، زمان‌بر است و می‌توان به جای آن از یک استاندارد داخلی ایزوتوپی که به نمونه اضافه می‌شود، استفاده کرد تا به طور هم‌زمان انحراف جرم مشاهده شده بر روی استاندارد داخلی، برای گونه‌ی مورد نظر نیز اعمال شود. دقت و صحت روش استفاده از عنصر جرمی همسایه، منوط به استفاده از یک گونه‌ی ایزوتوپی پایدار و با جرم نزدیک به جرم گونه‌ی مورد نظر بدون ایجاد مزاحمت است. روش اخیر برای تجزیه‌ی هم‌زمان در استفاده از دستگاه‌های طیف سنج



- در غلظت‌های بسیار پایین، سهم بیش تری از گونه‌های پلاسما را یون‌های Ar^+ تشکیل می‌دهد. این تغییر بافت پلاسما احتمالاً سهم نسبی دافعه‌ی الکترواستاتیکی بین یون‌های Ar^+ با $^{235}U^+$ (گونه‌ی سبک‌تر) را نسبت به گونه‌ی $^{238}U^+$ ، بیش‌تر تحت تأثیر قرار می‌دهد.

شکل ۳ تأثیر نسبت غلظت نمونه‌ی مجهول به نمونه‌ی استاندارد (R_C) را نشان می‌دهد. ملاحظه می‌شود که برای نسبت‌های کم‌تر از ۶٪، تغییر مقدار ضریب K ، کم‌تر از ۱ درصد است. بنابراین این نکته باید مورد توجه قرار گیرد که برای استفاده از کاهش انحراف جرم به روش تجزیه‌ی هم‌زمان استاندارد- نمونه، هم غلظت کردن نمونه‌ی مجهول و نمونه‌ی استاندارد از قبل باید انجام شود. این پدیده شبیه استفاده از منحنی مقیاس‌بندی مناسب برای تجزیه‌ی کمی است.

۲.۳ تأثیر میدان الکتریکی در ناحیه‌ی پشت مخروط دوم

شکل ۴ نتایج بررسی اثر تغییر ولتاژ لنز یونی ۱ را که با قطعه‌ی مخروط دوم دستگاه در یک پتانسیل قرار دارد (در شکل ۱ به یک‌دیگر متصل هستند)، در شرایط مندرج در جدول ۲، به عنوان بخش تأثیرگذار بر اثر فضا- بار نشان می‌دهد. نتایج بررسی اثر تغییر ولتاژ لنز یونی ۲ به عنوان دومین صفحه‌ی باردار، در شرایط مندرج در جدول ۳ نیز در شکل ۵ نشان داده شده است.

اتاقک اسپری چرخه بادی و مهپاش هم‌مرکز، لوله‌ی تزریق^(۱۳) کوارتزی و پمپ پریستالتیک ۳ کاناله؛

- ظروف شیشه‌ای شستشو داده شده با نیتریک اسید گرم و سپس با آب فوق خالص، UO_2 تأیید شده توسط آژانس، پس از انحلال در نیتریک اسید گرم و به حجم رساندن، توسط دستگاه ICP-OES در غلظت ۰٫۳ppm تعیین مقدار شد.

- کلیه‌ی اندازه‌گیری‌ها یک ساعت پس از پایدار شدن دستگاه در دو نوبت و توسط دو تجزیه‌گر انجام شد.

۳. بحث و نتایج

۱.۳ تأثیر غلظت ماده‌ی تجزیه‌شونده

شکل ۲ نتایج بررسی تأثیر تغییر غلظت گونه‌ی اورانیم بر روی انحراف جرم در شرایط مشخص شده در جدول ۱ را نشان می‌دهد. وجود انحراف جرم (انحراف از مقدار $K=1$)، می‌تواند به دلیل تأثیر عامل‌های زیر باشد:

- دافعه‌ی الکترواستاتیکی به وجود آمده بین ایزوتوپ‌های $^{235}U^+ - ^{238}U^+$ ، $^{235}U^+ - ^{238}U^+$ و $^{238}U^+ - ^{238}U^+$ در پشت مخروط دوم دستگاه که به دلیل تغییر غلظت گونه در پلاسما به وجود آمده است؛

جدول ۱. مشخصات دستگاهی اعمال شده برای بررسی تأثیر غلظت

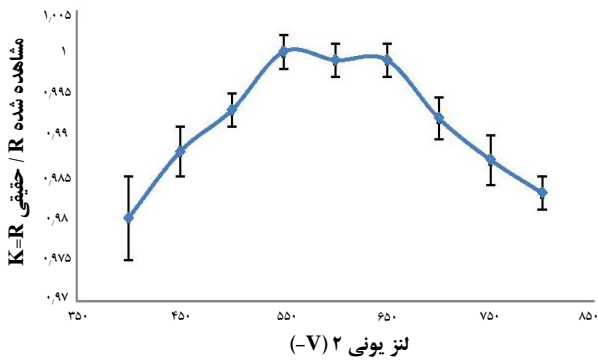
ولتاژ آشکارساز (V)	توان پلاسما (W)	نرخ جریان نمونه (ml/min)	لنز یونی ۱ (لنز یونی ۲)	زمان انتگرال‌گیری (s)	تعداد اندازه‌گیری
-۲۴۰۰	۱۱۰۰	۰٫۸۵	۱٫۱۷	۲۰	۱۰

جدول ۲. مشخصات دستگاهی اعمال شده برای بررسی تأثیر میدان الکتریکی به لنز یونی ۱

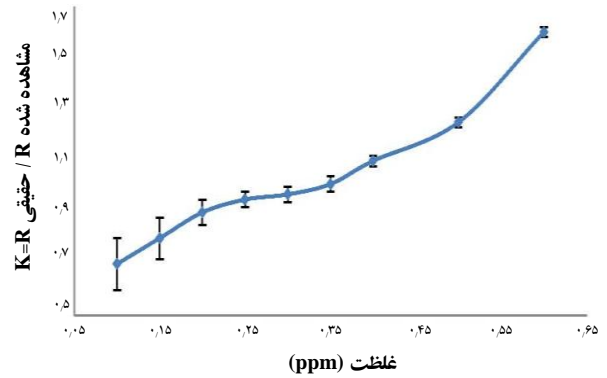
ولتاژ آشکارساز (V)	توان پلاسما (W)	نرخ جریان نمونه (ml/min)	غلظت گونه (mg/l)	لنز یونی ۲	زمان انتگرال‌گیری (s)	تعداد اندازه‌گیری
-۲۴۰۰	۱۱۰۰	۰٫۸۵	۰٫۳	-۵۵۰	۲۰	۱۰

جدول ۳. مشخصات دستگاهی اعمال شده برای بررسی تأثیر میدان الکتریکی به لنز یونی ۲

ولتاژ آشکارساز (V)	توان پلاسما (W)	نرخ جریان نمونه (ml/min)	غلظت گونه (mg/l)	لنز یونی ۱	زمان انتگرال‌گیری (s)	تعداد اندازه‌گیری
-۲۴۰۰	۱۱۰۰	۰٫۸۵	۰٫۳	-۷۰۰	۲۰	۱۰



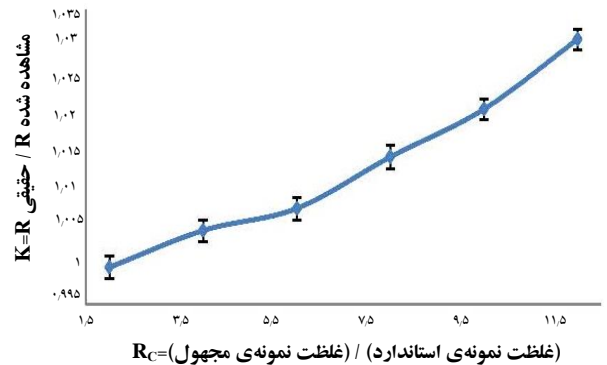
شکل ۵. تأثیر تغییر ولتاژ لنز یونی ۲ بر انحراف جرم.



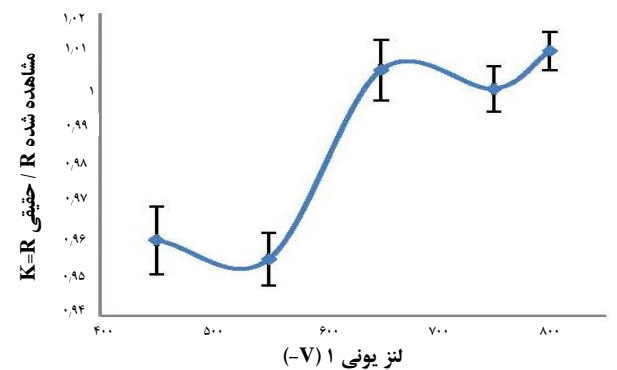
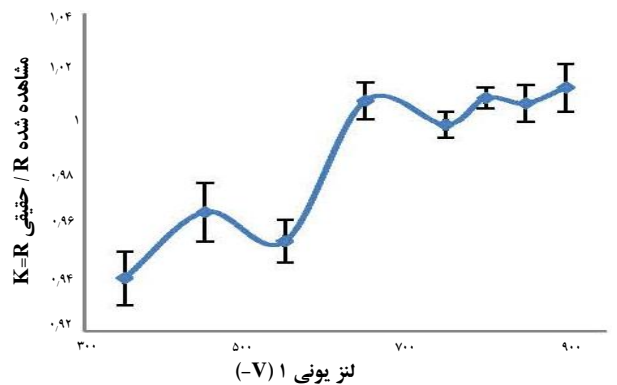
شکل ۲. تأثیر غلظت گونه‌ی اورانیم بر روی انحراف جرم.

نفوذ بار و اثرات الکترواستاتیک سبب جدایی بار در باریکه‌ی یونی شده و بار خالص آن اساساً مثبت می‌شود. این موضوع به این صورت توجیه می‌شود که جریان پلاسما تا قبل از مخروط دوم به دلیل یکسان بودن مقدار عددی چگالی یون‌ها و الکترون‌ها تقریباً خنثی است؛ بنابراین جریان بار خالص بسیار کوچک است. اما بعد از مخروط دوم و به دلیل عدم وجود جریان پلاسما در این ناحیه (به دلیل قطر بسیار کوچک این مخروط و تبعیت از قانون گراهام)، الکترون‌ها به دلیل داشتن جرم کم و انرژی گرمایی زیاد که منجر به تحرک بیش‌تر آن‌ها نسبت به یون‌ها می‌شود، از باریکه‌ی یونی به بیرون نفوذ کرده و باعث به وجود آمدن یک پوشش الکترونی در پشت مخروط دوم و خارج از باریکه‌ی یونی می‌شود. این، خود باعث نفوذ مجدد یون‌های مثبت به این ناحیه می‌شود تا شرط خنثی بودن پایدار بماند ولی این نفوذ به دلیل تفاوت جرم یون‌ها با جرم الکترون‌ها با تأخیر همراه است که باعث می‌شود بار خالص باریکه‌ی یونی روی محور جریان اساساً مثبت شود. این میدان الکتریکی شعاعی به وجود آمده (به دلیل ناهم‌ترازی بارهای منفی و مثبت در محور جریان)، هنگامی که در معرض میدان الکتریکی خارجی (ولتاژ لنزهای یونی و مشخصاً ۱ و ۲) قرار می‌گیرد، دچار یک انبساط یا واگرایی شعاعی بیش‌تر می‌شود.

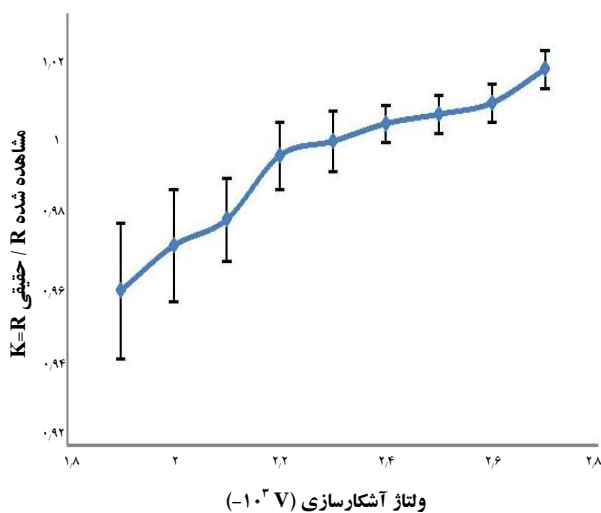
یون‌های با جرم متفاوت (در این جا ^{238}U و ^{235}U) که طبیعتاً دارای انرژی جنبشی اولیه‌ی متفاوت حاصل از پدیده‌ی انبساط فراصوتی^(۱۴) [۳، ۴] هستند، در این میدان شعاعی به صورت جزئی از یک‌دیگر جدا می‌شوند و اصل هم‌ترازی هنگام ورود به تجزیه‌گر در طیف‌سنج جرمی پلاسمای جفت شده‌ی القایی نقض شده و تفاوت جرم به وجود می‌آید که بخشی از انحراف جرم را



شکل ۳. تأثیر نسبت غلظت نمونه‌ی مجهول به نمونه‌ی استاندارد بر انحراف جرم.



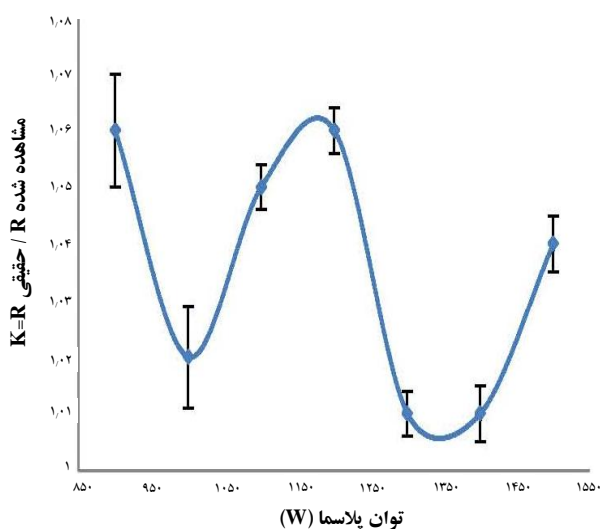
شکل ۴. تأثیر تغییر ولتاژ لنز یونی ۱ بر انحراف جرم در روز اول و دوم (محدوده‌ی گسترده‌تر).



شکل ۶. تأثیر تغییر ولتاژ آشکارسازی بر روی انحراف جرم.

جدول ۴. وابستگی دقت به ولتاژ آشکارسازی برای تعداد ۱۰ اندازه‌گیری.

ولتاژ آشکارساز (V)	RSD%
۱۹۰۰	۸٫۳
۲۰۰۰	۸٫۱
۲۱۰۰	۵٫۳
۲۲۰۰	۴٫۲
۲۳۰۰	۱٫۸
۲۴۰۰	۱٫۶
۲۵۰۰	۱٫۵
۲۶۰۰	۱٫۶
۲۷۰۰	۱٫۴



شکل ۷. رابطه بین توان پلاسما و انحراف جرم.

تحت عنوان اثر فضا- بار شامل می‌شود. شکل‌های ۴ و ۵ تأثیر تغییر ولتاژ لنت‌های یونی ۱ و ۲ بر روی میدان الکتریکی شعاعی ایجاد شده در پشت مخروط دوم را نشان می‌دهد. تفسیر شکل‌های به دست آمده خارج از موضوع این پژوهش است.

۳.۳ تأثیر ولتاژ آشکارسازی

شکل ۶ نشان‌دهنده‌ی وابستگی انحراف جرم به تغییر ولتاژ آشکارسازی است.

در ولتاژهای پایین آشکارسازی، احتمالاً به دلیل عدم وجود نیروی الکترواستاتیک کافی برای جذب و هدایت یون‌های مثبت، علاوه بر از دست رفتن دقت (افزایش RSD% در اندازه‌گیری نسبت‌سنجی نشان داده شده در جدول ۴)، ایزوتوپ سبک‌تر بیش‌تر تحت تأثیر مسیر ۱۸۰ درجه‌ای تجزیه‌گر زمان پرواز قرار می‌گیرد (شکل ۱) و کم‌تر به آشکارساز می‌رسد و در نهایت سبب می‌شود مقدار K کم‌تر از یک شود. در ولتاژهای بالاتر، این عامل دیگر مؤثر نیست و ویژگی دیگری از آشکارسازهای شمارش یون نمایان می‌شود و آن افزایش حساسیت به گونه‌ی سبک‌تر است که باعث ایجاد الکترون‌های ثانویه‌ی بیش‌تری بر روی دینودهای این نوع آشکارسازها می‌شود [۱۰] که طبیعتاً باعث می‌شود مقدار K از یک فراتر رود.

۴.۳ تأثیر توان پلاسما

شکل ۷ رابطه بین توان پلاسما و انحراف جرم را نشان می‌دهد. احتمالاً پلاسماهای سرد و داغ به دلیل تولید مقدار متفاوت یون‌های Ar^+ نسبت به یون‌های نمونه، محیط‌های متفاوتی را به وجود می‌آورند که خود باعث ایجاد انحراف جرم در قسمت پلاسمای دستگاه طیف‌سنج جرمی پلاسمای جفت شده‌ی القایی می‌شود. پلاسمای سرد (توان کم‌تر از ۱۰۰۰ W) به دلیل داشتن سهم بیش‌تر یون‌های ماده‌ی تجزیه‌شونده (که راحت‌تر از اتم‌های پایدار Ar یونیده می‌شوند) نسبت به Ar^+ ، دارای انحراف جرم متفاوتی از پلاسمای گرم (توان‌های بالاتر) است. بنابراین انتظار می‌رود منحنی با افزایش یا کاهش توان پلاسما، در یک جهت دارای شیب باشد اما آنچه در شکل مشاهده می‌شود این توضیحات را توجیه نمی‌کند.



براساس نتایج و مقادیر بهینه‌ی به دست آمده، در یک محیط آبی بدون مزاحمت، کم‌ترین انحراف جرم (خطای نسبی ۰/۳٪) برای نسبت‌سنجی ایزوتوپی عنصر اورانیم با مقدار انحراف معیار نسبی ۱/۲٪ در غلظت ۰/۳ mg/L هنگامی حاصل می‌شود که ولتاژ لنتزهای یونی ۱ و ۲ در یک دستگاه طیف‌سنج جرمی زمان پرواز پلاسمای جفت شده‌ی القایی، به ترتیب، ۷۰۰- و ۵۵۰- ولت بوده و دستگاه با پلاسمای به توان ۱۰۰۰ وات، نرخ جریان نمونه‌ی ۰/۷۸ ml/min و با ولتاژ آشکارسازی ۲۴۷۰- ولت، تنظیم شده باشد.

پی‌نوشت‌ها

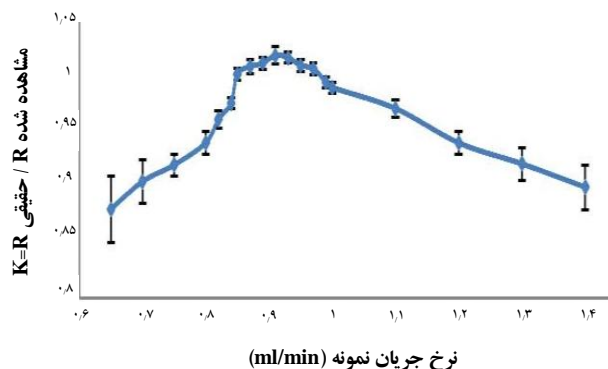
1. Mass Bias
2. Skimmer Cone
3. Transmittance Efficiency
4. Adjacent Mass Element
5. Dual Mode
6. Dynode
7. Faraday Cup
8. Quadrupole
9. Thermal Ionization MS
10. Time of Flight
11. Sector Field ICP-MS
12. Mass Discrimination
13. Injector
14. Supersonic Expansion

۵.۳ تأثیر نرخ جریان ورود نمونه

شکل ۸ اختلاف در انحراف جرم مبتنی بر اختلال به وجود آمده در محیط پلاسمای به سبب ورود مقادیر متفاوت نمونه را نشان می‌دهد. آنچه در این بین حایز اهمیت است ناپایداری خوانش (افزایش %RSD) به مدت چند دقیقه در بعد از تغییر این پارامتر است که باید مدنظر قرار گیرد. لازم به ذکر است که الگوی شدت قله‌ی ^{238}U بر حسب سرعت جریان ورود نمونه نیز مشابه این شکل بوده و بیان‌گر آن است که با افزایش بیش از حد ورود نمونه، دمای پلاسمای کم شده و کاهش یونش و به دنبال آن کاهش شدت گونه‌ی مورد نظر انجام می‌شود. کاهش شدت قله می‌تواند با افزایش توان پلاسمای جبران شود.

۴. نتیجه‌گیری

برای جلوگیری از بروز خطای اندازه‌گیری در نسبت ایزوتوپی، کاهش و جبران انحراف جرم ضروری است. استفاده از روش تجزیه‌ی پی در پی استاندارد و نمونه و میانگین‌گیری از نتایج به همراه بهینه‌سازی عامل‌های مؤثر بر این اثر، حایز اهمیت است. عامل‌هایی مانند غلظت ماده‌ی تجزیه شونده، توان پلاسمای و نرخ ورود نمونه که شرایط پلاسمای را تحت تأثیر قرار می‌دهند، همراه با عامل‌های مؤثر بر مسیر باریکه‌ی یونی مانند ولتاژ آشکارساز و ولتاژهای اعمال شده به لنتزهای یونی از جمله‌ی مهم‌ترین پارامترها برای بهینه‌سازی به شمار می‌روند. لازم به ذکر است که نتایج به دست آمده در این پژوهش می‌تواند با تغییر سخت‌افزار دستگاه‌ها مانند نوع تجزیه‌گر، زاویه‌ی بین پلاسمای و آشکارساز، تعداد لنتزهای یونی و ابعاد آن‌ها تحت تأثیر قرار گیرد اما آنچه مهم است درک دقیق انحراف جرم و توانایی بهینه کردن آن براساس سخت‌افزار دستگاه و شرایط محلول نمونه است.



شکل ۸. تغییر انحراف جرم با نرخ جریان ورود نمونه.



1. M. Simon, Nelms (Ed.), ICP Mass Spectroscopy Handbook, Blackwell, CRC Press (2005) 58-62.
2. A. Montaser, Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, Wiley-VCH, New York (1998) 421-501.
3. L.A. Allen, Evaluation of Isotopic Analysis, Anal Chem. 69 (1997) 2384-2391.
4. D.J. Douglas, (Ed. A. Montaser), ICP-MS, Principal and Applications, Wiley-VCH, New York (1998) 503-588.
5. T.F.D. Mason, Ph.D. Thesis, Imperial College London (2003).
6. P.H. Dawson (Ed), Analysis with ICP-MS, Elsevier, Amsterdam (1976) 143.
7. R. Thomas, Practical Guide to ICP-MS, Marcel Dekker, Maryland, USA (2004).
8. ASTM C1474, Standard Test Method for Analysis of Isotopic Composition of Uranium in Nuclear-Grade Fuel Material by Quadrupole Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (2010).
9. F. Vanhaecke, P. Degryse, Isotopic Analysis; Fundamentals and Applications Using ICP-MS, WILEY-VCH (2012).
10. H.P. Longerich, Heavy Metal Isotopic Analysis, Spectrochim Acta, 42B (1987) 39-48.
11. M. Simon, Nelms (Ed.), ICP Mass Spectroscopy Handbook, Blackwell, CRC Press (2005) 163-164.