

شبیه‌سازی کامپیوتری برای نمایش تغییرات شدت یون‌های تابشی هم‌جرم بر حسب زمان در اسپکترومتری جرمی

نوشته: مینو کریمی *

چکیده

به منظور افزایش دقت اندازه‌گیری نسبت‌های ایزوتوپی عناصر مورد مطالعه در اسپکترومتری جرمی، برای نمایش تغییرات شدت یون‌های تابشی مربوط به هر ایزوتوپ بر حسب زمان، شبیه‌سازی کامپیوتری شده است. این شبیه‌سازی با استفاده از معادلات استوکس انجام گرفته است. در برنامه کامپیوتری نوشته شده برای این منظور، پس از تعیین ضرایب مناسب‌ترین مدل ریاضی که حداکثر انطباق را با داده‌های تجربی دارد، خطای کلی مدل به صورت جمع مربعات خطاها محاسبه گردیده و مدل بدست آمده همراه با داده‌های تجربی ترسیم می‌گردد.

مقدمه

نمی‌باشند در بررسی‌های طیف سنجی جرمی، بدلیل تاثیرگذاری عوامل گوناگون بر روی شدت جریان یونی حاصل از نمونه، مانند نحوه تجمع نمونه و ضخامت آن بر روی فیلامان، درجه حرارت فیلامان و غیره، و نیز به علت این که این عوامل را نمی‌توان به دقت کنترل نمود، شدت جریان یونی مربوط به هر جرم به طور مطلق، از نظر سنجش کمی جرم مورد نظر، فاقد ارزش می‌باشد. معمولاً برای حذف این اثرات از کمیت شدت نسبی جریان یونی استفاده می‌شود (Armstrong, 1968). از طرف دیگر، اندازه‌گیری شدت جریان یونی نسبی موکول به اندازه‌گیری مستقل دو شدت یونی مربوط به دو جرم مختلف است که بدلیل تک آشکارساز بودن سیستم، لزوماً می‌باید به طور غیرهم‌زمان انجام گیرد.

بدلیل افت و خیزهای جریان یونی، اندازه‌گیری غیر هم‌زمان این جریان‌ها، دقت اندازه‌گیری شدت نسبی جریان یونی را کاهش می‌دهد. خطای این اندازه‌گیری، در پاره‌ای از کاربردهای اسپکترومتری جرمی، مانند سن‌سنجی با استفاده از تجزیه‌های رادیو اکتیو طبیعی، محدودیت غیرقابل اغمازی را بوجود می‌آورد.

در اسپکترومترهای جرمی که به روش یونیزاسیون حرارتی کار می‌کنند، تحت مناسب‌ترین شرایط برای جداسازی و اندازه‌گیری جرم‌های مختلف یعنی در شرایطی که میزان یونیزاسیون کلی نمونه به حد نسبتاً پایداری رسیده باشد، شدت یون‌های تابشی مربوط به هر جرم (ایزوتوپ‌های مختلف عنصر مورد مطالعه)، نسبت به زمان دارای افت و خیزهایی می‌باشد که معمولاً کنترل آن‌ها از عهده اپراتور دستگاه خارج است (Moore, et al., 1973). این افت و خیزها، بسته به میزان پایداری یونیزاسیون کلی نمونه، گاه به چند درصد نیز می‌رسد (Chen, et al., 1975). در نوعی از اسپکترومترهای جرمی که جهت دریافت طیف جرمی، از یک سیستم تک آشکارساز استفاده می‌شود، معمولاً به منظور آشکارسازی یک محدود جرمی، یا چند جرم مشخص، از تغییر دادن پیوسته یا پله‌ای شدت میدان مغناطیسی استفاده می‌شود (Armstrong, 1972). روشن است که به این ترتیب یون‌های مربوط به جرم‌های مختلف، به طور هم‌زمان قابل آشکارسازی و مطالعه



Computer Simulation for intensity variations of ion current in

mass spectrometry.

By: M. Karimi *

Abstract

In this article, a computer simulation program is developed to formulate the variations of Ion current Intensity in terms of time in mass spectrometry analysis of the elements. The aim of this simulation is to increase the accuracy of isotope ratio measurements. Stocks equations has been used in this simulation. The computer program prepared, fits the best polynomial to the experimental data, calculates the sum of the square errors as the total error of the model and finally plots the diagram of the calculated model along with the experimental data.

در این رابطه، شدت جریان یونی، زمان t و ضریب جمله i ام می باشد.
یا توجه به این که کلیه داده های تجربی باید در رابطه بالا صدق کنند، رابطه مذکور به شکل زیر در می آید:

$$\sum_{j=1}^m I_j = \sum_{i=1}^n a_i \sum_{j=1}^m t_j^i$$

معادله (۱)

که I_j و t_j به ترتیب شدت جریان یونی و زمان مربوط به داده تجربی j ام و n ، m به ترتیب تعداد داده های تجربی و مرتبه معادله استوکس می باشد.

شبیه سازی کامپیوتری برای نمایش تغییرات شدت یون های تابشی هم جرم بر حسب زمان می تواند از تاثیر افت و عزیزها در اندازه گیری شدت مطلق کاسته و دقت اندازه گیری شدت نسبی را تا حد مطلوبی افزایش دهد.

شرح محاسبات

در مقاله حاضر، شبیه سازی کامپیوتری بر مبنای تعداد زیادی (در حدود ۲۰) داده تجربی مربوط به شدت یون های تابشی هم جرم در زمان های مختلف انجام گرفته است. این داده ها از طریق جاروب کردن (Scan) میدان مغناطیسی، در وضعیت جریان کلی یونی نسبتاً پایدار بدست می آید (Sollner, 1993). با توجه به این که مدل کامپیوتری مطلوب، دارای هر فرم ریاضی که باشد، قابل تبدیل به معادله استوکس مرتبه n می باشد (Khan, 1975)، در مقاله حاضر سعی بر این بوده است که یک معادله استوکس مرتبه n ، به فرم زیر از بین داده های تجربی عبور داده شود:

$$I_j = \sum_{i=0}^n a_i t_j^i$$

با ضرب کردن طرفین معادله ۱ در $t^0, t^1, t^2, \dots, t^n$ معادلاتی به فرم زیر بدست می آید:

$$\sum_{j=1}^m a_j = \sum_{i=1}^n t_i = \sum_{j=1}^m a_j t_j^{n+1}$$

معادله (۲)

$$\sum_{j=1}^m a_j = a_2 t^2 \sum_{i=1}^n t_i = a_2 t^0 \sum_{j=1}^m a_j t_j^{n+2}$$

معادله (۳)

$$\sum_{j=1}^m a_j = \sum_{i=1}^n a_i = \sum_{j=1}^m a_j t_j^{2n}$$

معادله (n+1)

به این ترتیب یک دستگاه n+1 معادله n+1 مجهولی بدست می آید که با حل آن‌ها ضرایب a_j محاسبه می‌شوند تعیین هر یک از این ضرایب، به حل یک دترمیتان $(n+1) \times (n+1)$ موکول می‌شود که عناصر این دترمیتان، با استفاده از داده‌های تجربی، قابل محاسبه می‌باشند.

برنامه کامپیوتری مورد نیاز جهت انجام محاسبات بالا و بدست آوردن ضرایب چند جمله‌ای‌ها نوشته شد.

اجرای برنامه به این ترتیب است که ابتدا از داده‌های تجربی یک معادله استوکس درجه یک عبور داده شده و ضرایب مربوطه محاسبه می‌شود سپس با استفاده از معادله ریاضی بدست آمده، در کلیه زمان‌های t مقدار a حساب شده و با شدت I تجربی مقایسه می‌گردد و خطای کلی به فرم جمع مربعات خطاها:

$$s = \sum_{j=1}^m (I_0 - I_j)^2$$

محاسبه می‌گردد.

پس از این مرحله، یک معادله استوکس درجه دو از داده‌ها عبور داده شده و پس از انجام محاسبات لازم، خطای کلی جدید، تعیین می‌شود چنانچه خطای کلی، نسبت به مقدار قبلی افزایش داشته باشد، معادله استوکس قبلی (درجه یک) به عنوان بهترین چند جمله‌ای انتخاب می‌شود در غیر این صورت محاسبات تا یافتن بهترین معادله استوکس با کمترین خطای کلی ادامه می‌یابد ضمناً در هر یک از مراحل بالا، پس از تعیین ضرایب معادله استوکس، تابع بدست آمده، همراه با نقاط تجربی بر روی صفحه مانیتور ترسیم می‌گردد. این کار امکان مقایسه، چشمی مدل محاسبه شده را با داده‌های تجربی فراهم می‌سازد.

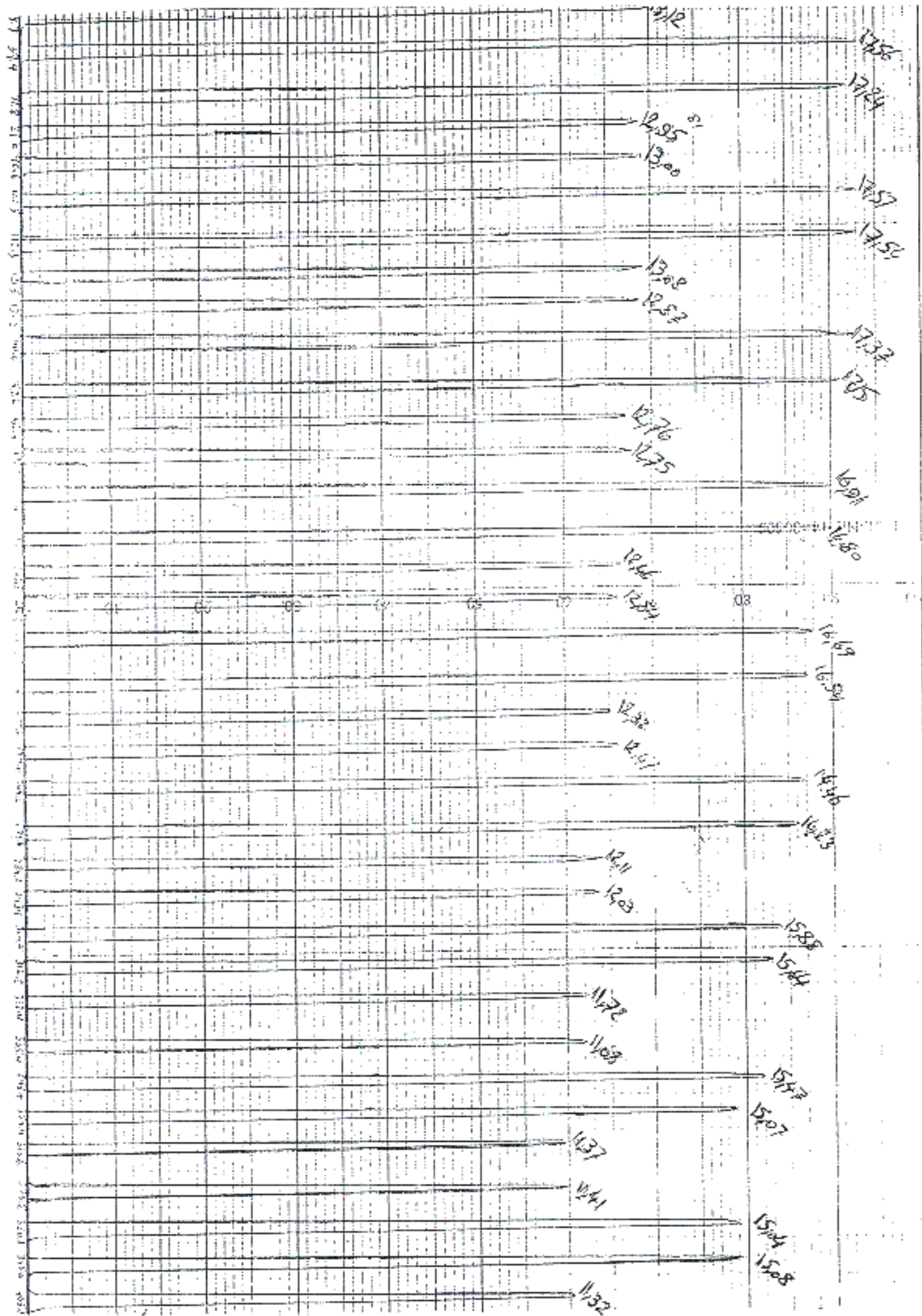
مثال

به منظور تعیین نسبت U-238 / U-235 در یک نمونه محلول اورانیم، طیف جرمی آن توسط اسپکترومتر جرمی Varian- TH5 مورد مطالعه قرار گرفت. این دستگاه از نوع یونیزاسیون حرارتی بوده و در آن برای آشکارسازی یون‌ها از یک مولتی پلایر الکترون ثانوی استفاده می‌شود.

عمل جاروب کردن ۱۸ بار انجام شده و طیف جرمی مربوطه ثبت گردید (شکل ۱). داده‌های حاصل از این طیف و نسبت ایزوتوپی U-238 / U-235 حاصل از آن‌ها در جدول شماره (۱) آمده است. در این جدول، مجموع خطای مربعی (نسبت به مقدار میانگین) و حداکثر انحراف داده‌ها از میانگین نیز ذکر شده است، چنانکه از این جدول برمی آید، انحراف استاندارد برابر است با:

میانگین نسبت ایزوتوپی / مجموع خطاهای مربعی = SD
SD = 22.285/2.146 = .035





شکل (۱) - طیف جرمی اورانیوم دریافت شده توسط دستگاه اسپکترومتر جرمی (Varian TH5).



جدول ۱- نتایج تجربی اخذ شده از طیف جرمی شکل ۱

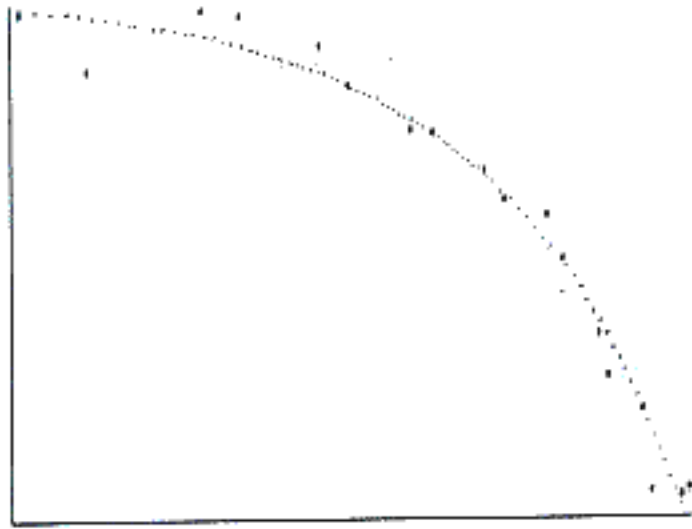
238 U	235 U	ISOTOPIC RATIO
1.756	.01312	133.8415
1.724	.01295	133.1274
1.757	.01300	135.1538
1.754	.01308	134.0979
1.737	.01287	134.9650
1.715	.01276	134.4044
1.691	.01275	132.6275
1.690	.01246	135.6340
1.669	.01254	133.0941
1.654	.01232	134.2533
1.646	.01247	131.9968
1.623	.01211	134.0215
1.585	.01203	131.7540
1.564	.01172	133.4471
1.547	.01165	132.7897
1.507	.01137	132.5418
1.504	.01141	131.8142
1.508	.01132	133.2156

AVERAGE ISOTOPIC RATIO=133.4877
 SUM OF SQUARE ERRORS=22.28581
 MAXIMUM DEVIATION FROM THE AVERAGE=2.146301

اینک با استفاده از برنامه کامپیوتری نوشته شده، بهترین معادله استوکس برای تغییرات شدت ^{238}U نسبت به زمان محاسبه و ترسیم می‌گردد:

EXPEIMENTAL DATA:

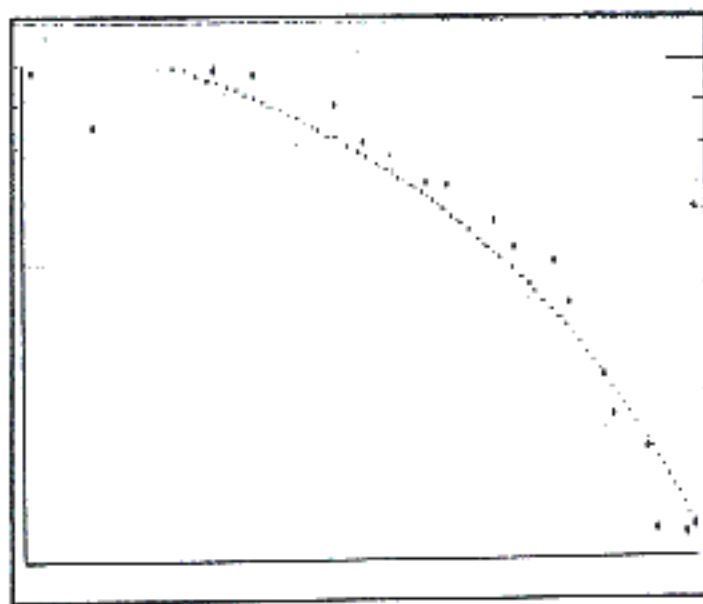
TIME	INTENSIT
.0594	1.756
.0718	1.724
.1005	1.757
.1123	1.754
.1410	1.737
.1532	1.715
.1824	1.691
.1940	1.690
.2228	1.669
.2349	1.654
.2640	1.646
.2754	1.623
.3044	1.585
.3128	1.564
.3454	1.547
.3544	1.507
.3862	1.504
.3956	1.508



COEFFICIENTS FOR 2nd DEGREE POLYNOMIAL

 COEFFICIENT FOR X^0= 1.771164
 COEFFICIENT FOR X^1=-.1356331
 COEFFICIENT FOR X^2=-1.488337

 SUM OF SQUARE ERRORS= .1185257



COEFFICIENTS FOR 1st DEGREE POLYNOMIAL

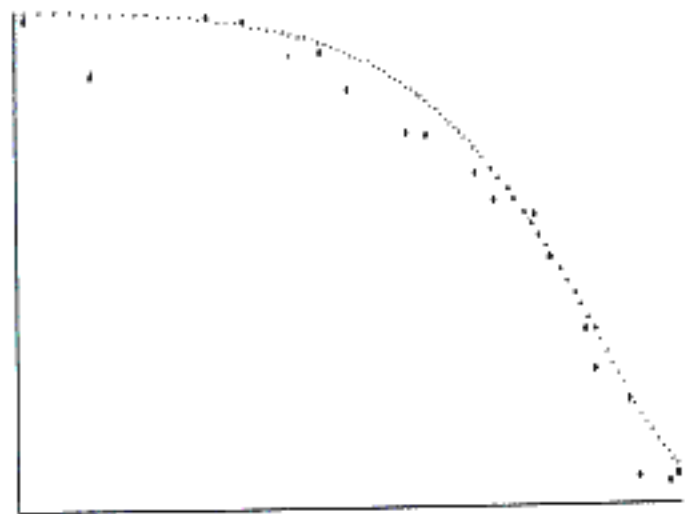
 COEFFICIENT FOR X^0= 1.832136
 COEFFICIENT FOR X^1=-.8143614

 SUM OF SQUARE ERRORS= .1774952

COEFFICIENTS FOR 4th DEGREE POLYNOMIAL

 COEFFICIENT FOR X^0= 1.754735
 COEFFICIENT FOR X^1= 9.986202E-02
 COEFFICIENT FOR X^2= .5501669
 COEFFICIENT FOR X^3=-17.53813
 COEFFICIENT FOR X^4= 29.31988

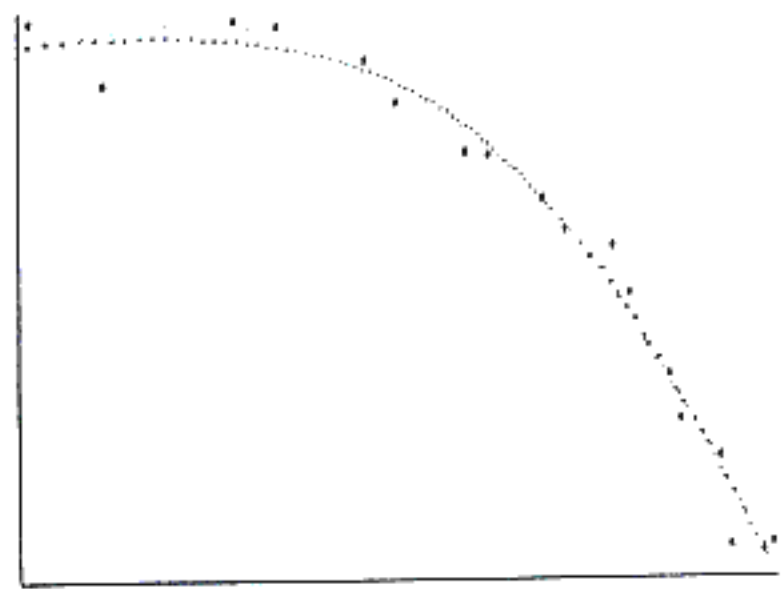
 SUM OF SQUARE ERRORS= .1436364



3rd DEGREE POLYNOMIAL IS THE BEST

 COEFFICIENT FOR X^0= 1.703400
 COEFFICIENT FOR X^1= 1.118447
 COEFFICIENT FOR X^2=-7.774015
 COEFFICIENT FOR X^3= 9.182009

 SUM OF SQUARE ERRORS= .1068694



COEFFICIENTS FOR 3rd DEGREE POLYNOMIAL

 COEFFICIENT FOR X^0= 1.703400
 COEFFICIENT FOR X^1= 1.118447
 COEFFICIENT FOR X^2=-7.774015
 COEFFICIENT FOR X^3= 9.182009

 SUM OF SQUARE ERRORS= .1068694

با استفاده از این معادله ریاضی، شدت U-238 برای زمان‌های مورد نظر، محاسبه گردید که نتایج آن در جدول شماره (۲) آمده است.

چنان که این محاسبات نشان می‌دهند، بهترین معادله برای نمایش تغییرات شدت U-238 نسبت به زمان، معادله استوکس درجه سه می‌باشد. مجموع خطاهای مربعی حاصل از این معادله 0.107 می‌باشد.

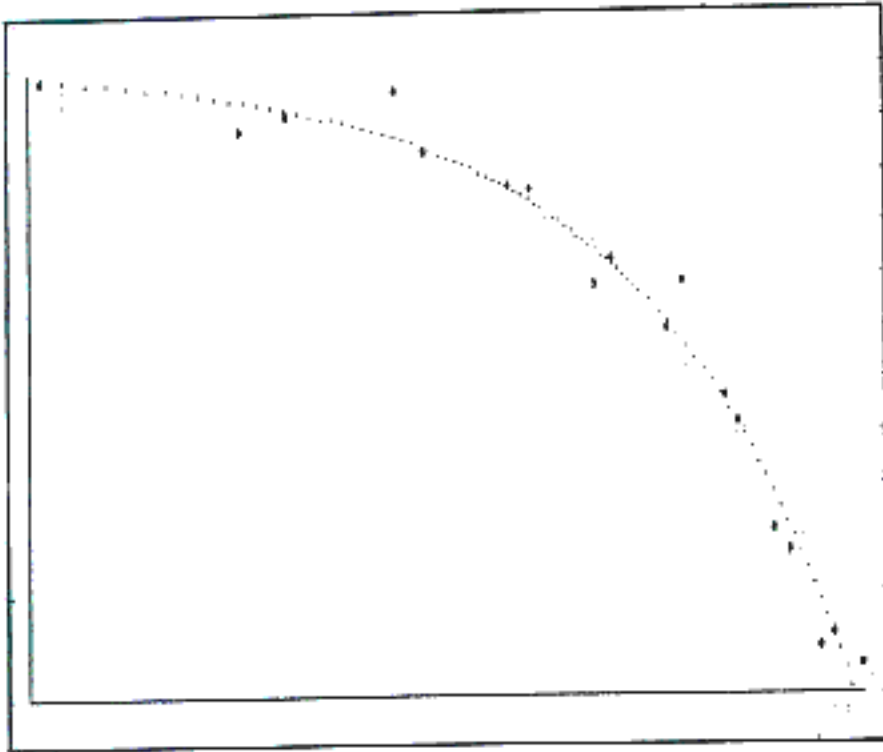
جدول ۲- نتایج حاصل از مدل ریاضی بدست آمده برای U-238

CALCULATING INTENSITY FOR GIVEN TIMES

TIME	EXPERIMENTAL INTENSITY	CALCULATED INTENSITY
.0594	1.756	1.744330
.0718	1.724	1.747026
.1005	1.757	1.746605
.1123	1.754	1.743965
.1410	1.737	1.732285
.1532	1.715	1.725303
.1824	1.691	1.704485
.1940	1.690	1.694837
.2228	1.669	1.668240
.2349	1.654	1.656179
.2640	1.646	1.625799
.2754	1.623	1.613590
.3044	1.585	1.582503
.3128	1.564	1.573631
.3454	1.547	1.540622
.3544	1.507	1.532079
.3862	1.504	1.504747
.3956	1.508	1.497698

TIME	CALCULATED INTENSITY
.0497	1.740911
.0810	1.747868
.0916	1.747678
.1215	1.740998
.1308	1.737238
.1624	1.719333
.1722	1.712360
.2032	1.686716
.2126	1.678038
.2442	1.646645
.2540	1.636403
.2842	1.604129
.2939	1.593711
.3224	1.563639
.3354	1.550442
.3636	1.523680
.3758	1.513135
.4051	1.491134

اینک با استفاده از برنامه کامپیوتری نوشته شده، بهترین معادله، استوکس برای تغییرات شدت 235-لا نسبت به زمان محاسبه و ترسیم می گردد:



THIS PROGRAM IS TO PLOT THE BEST

 N-DEGREE POLYNOMIAL TO GIVEN DATA

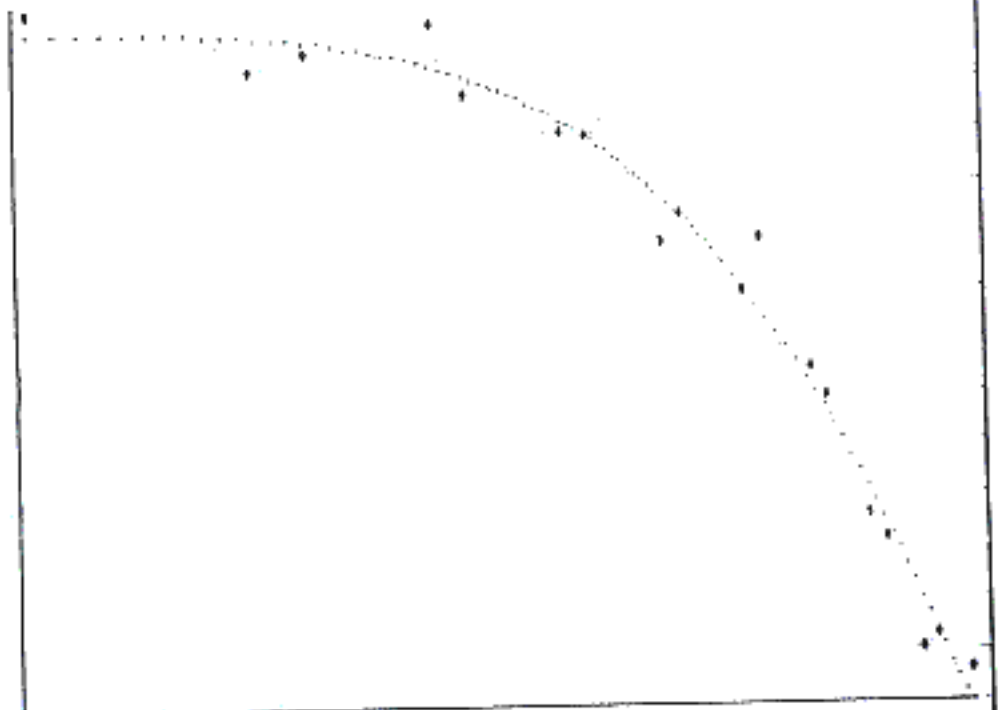
TIME	INTENSITY
.0497	.01312
.0810	.01295
.0916	.01300
.1215	.01308
.1308	.01287
.1624	.01276
.1712	.01275
.2032	.01246
.2126	.01254
.2442	.01232
.2540	.01247
.2842	.01211
.2939	.01203
.3224	.01172
.3354	.01165
.3636	.01137
.3758	.01141
.4051	.01132

COEFFICIENTS FOR 1st DEGREE POLYNOMIAL

 COEFFICIENT FOR X⁰= 1.359422E-02
 COEFFICIENT FOR X¹=-5.547814E-03
 SUM OF SQUARE ERRORS= .1598995

COEFFICIENTS FOR 2nd DEGREE POLYNOMIAL

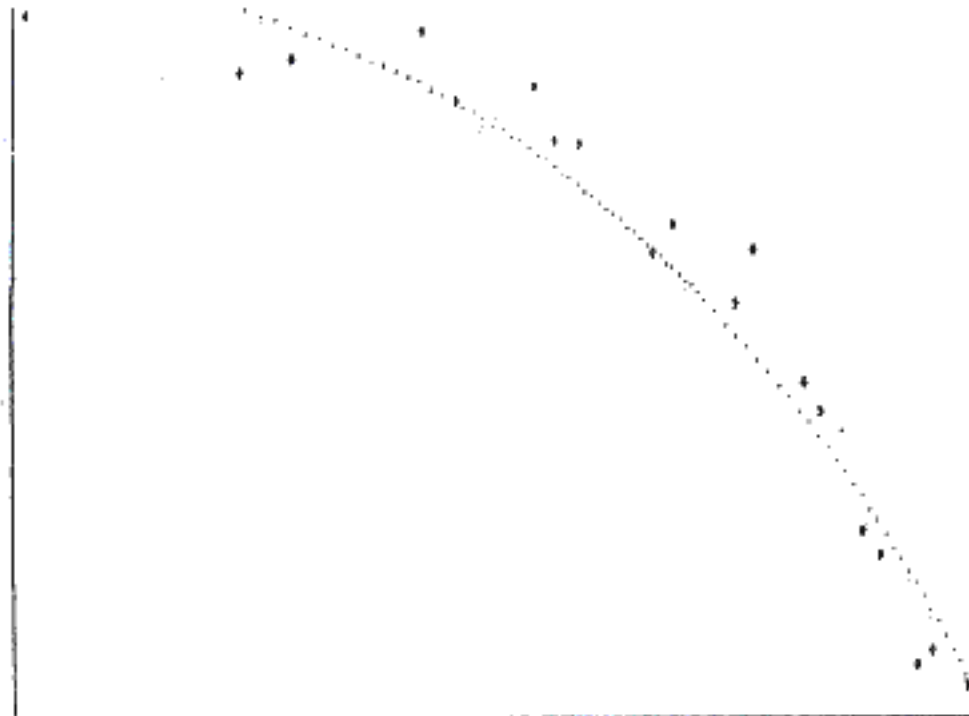
 COEFFICIENT FOR X⁰= 1.321315E-02
 COEFFICIENT FOR X¹=-1.278575E-03
 COEFFICIENT FOR X²=-9.376378E-03
 SUM OF SQUARE ERRORS= 9.714624E-02



COEFFICIENTS FOR 3rd DEGREE POLYNOMIAL

 COEFFICIENT FOR X^0= 1.296607E-02
 COEFFICIENT FOR X^1= 3.42174E-032
 COEFFICIENT FOR X^2=-.0331341
 COEFFICIENT FOR X^3= .0347788

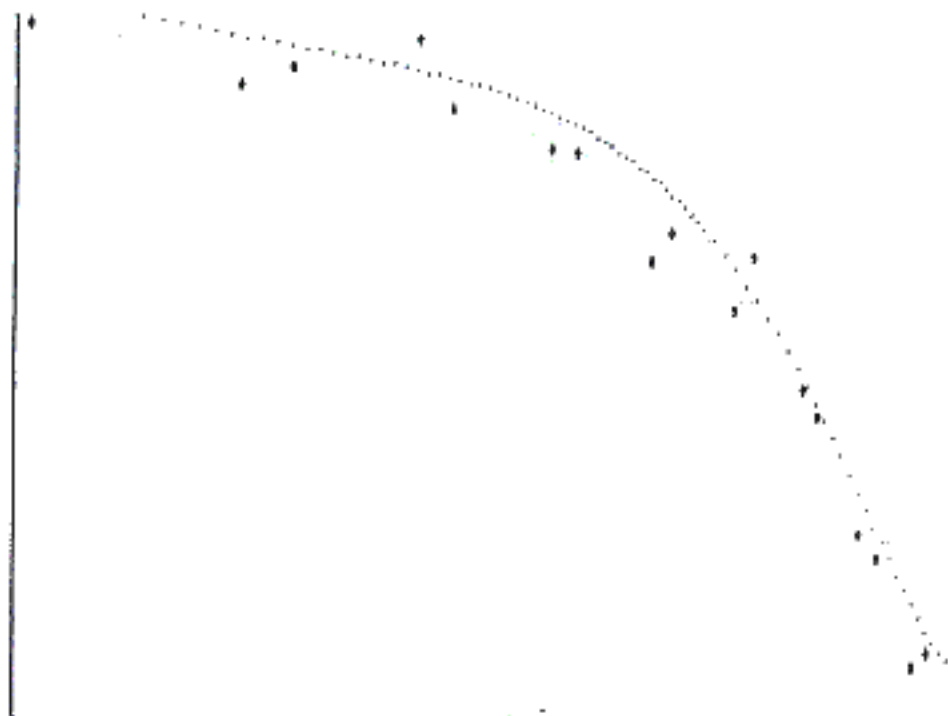
 SUM OF SQUARE ERRORS= 9.683068E-02



COEFFICIENTS FOR 4th DEGREE POLYNOMIAL

 COEFFICIENT FOR X^0= 1.351835E-02
 COEFFICIENT FOR X^1=-9.552462E-03
 COEFFICIENT FOR X^2= 7.534066E-02
 COEFFICIENT FOR X^3=-.3167895
 COEFFICIENT FOR X^4= .3865323

 SUM OF SQUARE ERRORS= .1375267



3rd DEGREE POLYNOMIAL IS THE BEST

 COEFFICIENT FOR X^0= 1.296607E-02
 COEFFICIENT FOR X^1= 3.421704E-03
 COEFFICIENT FOR X^2=-.0331341
 COEFFICIENT FOR X^3= .0347788

 SUM OF SQUARE ERRORS= 9.683068E-02

چنانکه از این جدول بر می آید، مجموع خطاهای مربعی مقادیر محاسبه شده (نسبت به مقدار میانگین) 8.953558 می باشد این مقدار در مقایسه با مجموع خطاهای مربعی حاصل از داده های اولیه که بر طبق جدول (۱) برابر با 22.28581 می باشد، تقریباً به 0.4 مقدار نخستین خود کاهش یافته است.
 با توجه به مقدار میانگین محاسبه شده برای نسبت U-238/U-235 که بر طبق این جدول 133.4797 می باشد، مقدار انحراف استاندارد به ترتیب زیر محاسبه می گردد:
 میانگین نسبت ایزوتوپی / مجموع خطاهای مربعی حاصل = SD
 SD = 8.953558 / 133.4797 = .022

چنانکه از این محاسبات بر می آید، بهترین معادله برای بیان تغییرات U-235 نسبت به زمان نیز معادله استوکس درجه سه می باشد. مجموع خطاهای مربعی حاصل از داده های محاسبه شده از این معادله، 0.0968 می باشد.
 به کمک این معادله ریاضی، شدت های U-235 برای زمان های مورد نظر محاسبه گردید (جدول شماره ۳).
 با استفاده از شدت های محاسبه شده برای U-235 و U-238، نسبت ایزوتوپی U-238/U-235 برای زمان های مختلف محاسبه گردید (جدول شماره ۴).



جدول (۴)

نتایج حاصل از مدل ریاضی بدست آمده از مدل‌های ریاضی

²³⁸ U	²³⁵ U	ISOTOPIC RATIO
1.740911	1.305855E-02	133.3158
1.747868	1.304432E-02	133.9946
1.747678	1.302822E-02	134.1456
1.740998	1.295506E-02	134.3875
1.737238	1.292458E-02	134.4135
1.719333	1.279685E-02	134.3560
1.712360	1.275036E-02	134.2990
1.686716	1.258505E-02	134.0254
1.678038	1.253011E-02	133.9205
1.646645	1.233222E-02	133.5238
1.636403	1.226743E-02	133.3941
1.604129	1.206063E-02	133.0054
1.593711	1.199259E-02	132.8913
1.563639	1.179069E-02	132.6164
1.550442	1.169857E-02	132.5326
1.523680	1.150153E-02	132.4763
1.513135	1.141837E-02	132.5176
1.491134	1.122678E-02	132.8194

جدول (۳)

نتایج حاصل از مدل ریاضی بدست آمده برای U-235

CALCULATING INTENSITY FOR GIVEN TIMES

TIME	EXPERIMENTAL INTENSITY	CALCULATED INTENSITY
.0497	.01312	1.305855E-02
.0810	.01295	1.304432E-02
.0916	.01300	1.302822E-02
.1215	.01308	1.295506E-02
.1308	.01287	1.292458E-02
.1624	.01276	1.279685E-02
.1722	.01275	1.275036E-02
.2032	.01246	1.258505E-02
.2126	.01254	1.253011E-02
.2442	.01232	1.233222E-02
.2540	.01247	1.226743E-02
.2842	.01211	1.206063E-02
.2939	.01203	1.199259E-02
.3224	.01172	1.179069E-02
.3354	.01165	1.169857E-02
.3636	.01137	1.150153E-02
.3758	.01141	1.141837E-02
.4051	.01132	1.122678E-02

AVERAGE ISOTOPIC RATIO=133.479

SUM OF SQUARE ERRORS=8.953558

MAXIMUM DEVIATION FROM THE AVERAGE=1.003403

References

- Sollner, 1993- Guidance to age determinations by the U-Pb method, Laboratory for isotope-geochemistry at IAAG/Munchen.
- Moore, L. J. et al., 1973- Trace determination of rubidium and strontium in silicate glass standard reference materials. Anal. Chem., 45,2384-2387.
- J. H. Chen et al., 1975 Isotope lead investigations on the Allende Carbonaceous chondrite. Geochemica Cosmochemica Acta., 40, 635-643.
- Richard Lee Armestrog, A model for the Evolution of Strontium and Lead Isotopes in a Dynamic Earth, Reviews of Geophysics, 6, 2., 175- 199 (1968).
- Richard Lee Armestrog and steven M.Hein, Computer Simulation of Pb and Sr isotope evolution of the earth's crust and upper mantle, Geochim Cosmochim Acta, 37, 1-18 (1972).
- Khan. M. R., Proton Induced X-Ray Analysis, University of Aston, Birmingham (1975).

* سازمان زمین شناسی کشور.
* Geological Survey of Iran.

