



Doctoral Thesis

Messung von Isotopenverhältnissen stabiler Spurenelemente mit Beschleuniger-Sekundärionen-Massenspektrometrie

Author(s):

Wartburg, Emanuel Jakob von

Publication Date:

2007

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-005519545> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

DISS ETH Nr. 17518

Messung von Isotopenverhältnissen stabiler Spurenelemente mit Beschleuniger- Sekundärionen-Massenspektrometrie

ABHANDLUNG
zur Erlangung des Titels

DOKTOR DER WISSENSCHAFTEN

der

ETH ZÜRICH

vorgelegt von

EMANUEL JAKOB VON WARTBURG
Dipl. Phys. ETH
geboren am 15. April 1977
von Wangen b. Olten (SO)

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. Martin Suter, Referent
Prof. Dr. Johannes Friso van der Veen, Korreferent
Dr. Max. Döbeli, Korreferent

2007

Kurzfassung

Beschleuniger-Sekundärionen-Massenspektrometrie (Beschleuniger-SIMS), auch Super-SIMS genannt, ist eine Kombination der bekannteren Methoden SIMS und AMS (Accelerator Mass Spectrometry). Sie wurde entwickelt zur dreidimensionalen Bestimmung von Spurenelementkonzentrationen. Die erreichbaren Nachweisgrenzen liegen je nach Element im Bereich von nur wenigen ppt (parts per trillion) und sind damit bis zu zwei Grössenordnungen tiefer als die Nachweisgrenzen modernster SIMS-Geräte. Dieser Vorteil gründet in der Tatsache, dass molekulare Interferenzen gänzlich unterdrückt werden und die verwendeten Teilchendetektoren keine Dunkelzählrate haben.

Das Ziel dieser Arbeit war, das Messsystem weiterzuentwickeln, so dass nicht nur die Konzentrationen stabiler Spurenelemente gemessen werden können, sondern auch die Isotopenverhältnisse bestimmt werden können. Mit AMS misst man die Isotopenverhältnisse instabiler Isotope gegen ein stabiles Isotop, die sich je nach Herkunft und Alter einer Probe stark unterscheiden können. Weniger verbreitet ist, dass es auch Materialien gibt, in denen es bei den stabilen Isotopen zu Abweichungen von den in unserem Sonnensystem herrschenden Isotopenverhältnissen kommt. Substanzen, die älter als unsere Sonne sind und sich über Jahrtausende isoliert erhalten konnten, werden prä-solar genannt. In vielen Meteoriten kann man Spuren dieses Materials finden, dessen Verhältnisse der stabilen Isotope sich teils um Grössenordnungen von den als natürlich geltenden Isotopenverhältnissen unterscheiden.

Bevor Isotopenverhältnisse gemessen werden konnten, mussten verschiedene instrumentelle Modifikationen an der bestehenden Super-SIMS-Anlage vorgenommen werden. Durch ein neues Extraktionselement mit komplett abgeschirmten Isolatoren kann vermieden werden, dass es weiterhin zu störenden Aufladungseffekten kommt, welche die Konzentrations-Messungen bis anhin stark behindert und die Messung von Isotopenverhältnissen sogar verhindert haben. Mit der Ionenquelle ist es möglich Proben bis zu einem Durchmesser von 20 mm in situ zu messen. Die auch bei homogenem Material starke Ortsabhängigkeit des Isotopenverhältnisses stellte lange Zeit das grösste Hindernis dar. Erst der Einbau einer 120 mm grossen Extraktionsblende mit einer ovalen Öffnung der Grösse 3 mm × 7 mm brachte diese Ortsabhängigkeit zum Verschwinden. Über einen Bereich von 10 mm beträgt die Variation des Isotopenverhältnisses einer homogenen Probe noch ungefähr 1 % verglichen mit ± 30 % ohne dieses Bauteil. Die zu untersuchenden Isotope werden im pulsierten Messbetrieb quasi-simultan in den Beschleuniger eingeschossen. Zur Teilchendetektion wurde eine Gasionisationskammer mit einem 76 mm breitem Eintrittsfenster verwendet. Da die ΔE -Anode in zwei Sägezahn-Hälften unterteilt wurde, kann durch die Kombination der Signale der beiden Anoden die Position eines Teilchens im Detektor

bestimmt werden. Da unterschiedlich schwere Isotope an verschiedenen Positionen in die Gas-ionisationskammer eintreten, kann diese Ortsinformation zur Teilchenidentifikation genutzt werden.

An präsolaren Siliziumkarbid-Körnern wurde die Methode auf das Isotopenverhältnis $^{57}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$ angewandt. Da die untersuchten SiC-Körner ihren Ursprung in Kohlenstoffsternen haben, erwartet man auf Grund des s-Prozess einen Überschuss des Isotops ^{57}Fe in den Körnern zu finden. Im untersuchten präsolaren Material wurden ^{57}Fe -Anomalien von bis zu $\delta^{57}\text{Fe} = 529 \pm 283$ gemessen. Die relativ grosse Messunsicherheit ist eine Folge der komplexen Ionenoptik, welche Absolutmessungen von Isotopenverhältnissen am 6 MV Beschleuniger sehr schwierig macht. Alle Werte sind etwa um einen Faktor zwei bis vier höher, als durch die theoretischen Modelle vorhergesagt wird. Dabei ist anzumerken, dass Modelle, welche die primordiale Nukleosynthese erklären wollen, teilweise Isotopenverhältnisse vorhersagen, die sich um Größenordnungen von den generell gemessenen unterscheiden. Zusätzlich wurde im gleichen Material das Isotopenverhältnis $^{121}\text{Sb}/^{123}\text{Sb}$ gemessen. Nur bei einer einzigen Messung wurde eine Anomalie festgestellt; deren Wert beträgt $\delta^{121}\text{Sb} = 199 \pm 87$. Der gewichtete Mittelwert aller Messungen beträgt aber $\delta^{121}\text{Sb} = 38 \pm 34$, was für keine signifikante Abweichung vom terrestrischen Wert spricht. In präsolarem Material wurde das Element Antimon bis jetzt noch nie gemessen und auch in den Modellen finden sich keine Hinweise darauf.

Die Messungen am 6 MV Beschleuniger sind kompliziert und aufwendig. Ferner ist es ungewiss, wie lange diese über vierzig Jahre alte Anlage noch betrieben werden kann. Am 600 kV Kleinbeschleuniger wurden aus diesem Grund Testmessungen durchgeführt, die zeigen sollten, ob Super-SIMS-Messungen von Teilchenkonzentration und Isotopenverhältnissen auch damit möglich wären. Da die erreichbaren Teilchenenergien viel niedriger sind als am grossen Beschleuniger, müssen andere physikalische Modelle zur Erklärung verwendet werden. Diese Testmessungen wurden mit der Standardionenquelle durchgeführt und nicht mit einer speziellen Super-SIMS-Ionenquelle. Durch die Messung des Edelgasuntergrunds können trotzdem Angaben gemacht werden zu den Nachweisgrenzen. Bei mehr als drei Vierteln aller Elemente erwartet man Nachweisgrenzen im Bereich von 100 ppt und tiefer. Die Bestimmung von Isotopenverhältnissen mit einer ortsempfindlichen Gasionisationskammer hat sich trotz beengter Platzverhältnisse im Hochenergie-Massenspektrometer als durchführbar erwiesen. Grundsätzlich kann festgestellt werden, dass Super-SIMS auch am Kleinbeschleuniger möglich ist. Als Nebeneffekt hat sich herausgestellt, dass mit einem ortsempfindlichen Detektor die Möglichkeit besteht, die AMS-Messungen von Protactinium und Plutonium am Kleinbeschleuniger zu vereinfachen.

Abstract

Accelerator secondary ion mass spectrometry (Accelerator-SIMS), also referred to as Super-SIMS, is a combination of the well-established methods SIMS and AMS (accelerator mass spectrometry). It was developed to measure three-dimensional concentrations of trace elements. The achievable detection limits of each element lie in the range of only few ppt (parts per trillion) and are therefore up to two orders of magnitude lower than the detection limits of state-of-the-art SIMS instruments. This advantage originates from the fact that molecular interferences are entirely suppressed and the used particle detectors have no background counting rate.

It has been the aim of this work to advance the instrument, so that not only the concentration of stable trace elements can be measured but also isotope ratios can be determined. With AMS, one measures isotope ratios of unstable isotopes versus a stable isotope. They can strongly differ depending on origin and age of a sample. It is less known that materials exist with discrepancies in the ratios of stable isotopes compared to those in our solar system. Matter which is older than our sun and has been preserved in an isolated state over millions of years is called presolar. In a lot of meteorites one finds traces of that matter. Its isotope ratios occasionally differ by orders of magnitude from the so-called natural isotope ratios.

Before it was possible to measure isotope ratios, several modifications of the existing Super-SIMS facility had to be accomplished. A newly constructed ion extraction unit with completely shielded insulators prevents from spurious electrostatic charge build-up, which until now hampered the concentration measurements and made the measurement of isotope ratio virtually impossible. With the ion source it is possible to make in situ measurements of samples up to a diameter of 20 mm. For a long time, the measured isotope ratio depended of the beam position even on flat and homogenous samples, posing a major obstacle. Only the installation of an extraction aperture with a diameter of 120 mm and an oval hole with the size of 3 mm \times 7 mm removed that position dependence. Over a region of 10 mm the variation of the isotope ratio now amounts to around 1 %, compared to ± 30 % obtained without this component. In pulsed operation mode, the isotopes under investigation are injected quasi-simultaneously into the accelerator. A gas ionization chamber with a 76 mm wide entrance window was used for particle identification. Because the ΔE -anode was divided into two sawtooth shaped parts, the position of a particle in the detector can be determined by the combination of the two anode signals. This position information can be used for particle identification since isotopes with different masses enter the gas ionization chamber at different lateral positions.

The method was applied to the isotope ratio $^{57}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$ in presolar silicon carbide grains. The probed SiC-grains originate from carbon stars. Because of the s-process, one expects to find an excess of the isotope ^{57}Fe . In the investigated presolar material we measured ^{57}Fe -anomalies up to $\delta^{57}\text{Fe} = 529 \pm 283$. As a consequence of the complex ion optics the measurement uncertainty is fairly big, which makes measurements of the absolute isotope ratio with the 6 MV accelerator very intricate. All values are approximately two to four times higher than predicted by theoretical models. We should mention that models which represent primordial nucleosynthesis, partly predict isotope ratios that differ by orders of magnitude from the generally measured values. In addition, the isotope ratio $^{121}\text{Sb}/^{123}\text{Sb}$ was measured in the same material. Only one measurement showed an anomaly with a value of $\delta^{121}\text{Sb} = 199 \pm 87$. The weighted mean of all measurements is $\delta^{121}\text{Sb} = 38 \pm 34$. This is not a significant deviation from the terrestrial value. Antimony had never been measured until now and there are no models referring to this element.

The measurements with the 6 MV accelerator are sophisticated and laborious. Furthermore, it is uncertain how long this facility which is over forty years old will be kept in operation. A feasibility study with the 600 kV accelerator was performed to investigate if Super-SIMS-measurements of particle concentrations and isotope ratios are also possible on this system. As the achievable particle energies are much lower than with the big accelerator, other physical models have to be applied. These test-measurements were performed with the standard ion source and not with a dedicated Super-SIMS ion source. Via the measurement of the background for noble gases it is nevertheless possible to estimate the detection limits. Following this assessment one expects detection limits in the range of 100 ppt and lower for three quarters of all elements. The determination of isotope ratios with a position-sensitive gas ionization chamber has been found feasible in spite of limited space in the high-energy mass spectrometer. In summary, it has been found feasible to perform Super-SIMS with a small accelerator as well. As a side effect it turned up that the use of a position-sensitive detector is a possibility to simplify AMS-measurements of protactinium and plutonium with the 600 kV accelerator.