شبکه آزمایشگاهی فناوری نانو

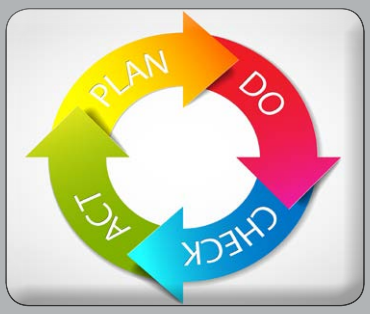
فصلنامه تخصصی

دانش آزمایشگاهی ایران

سال ششم ■ شماره ۱ ■ بهار ۱۳۹۷ ■ شماره پیاپی ۲۱

ISSN 2538-3450

- اصفهان، میزبان اولین گردهم‌آیی منطقه‌ای مراکز عضو شبکه آزمایشگاهی فناوری‌های راهبردی
- ۲۵ درصد تخفیف خدمات آزمایشگاهی ویژه اعضای هیئت علمی سراسر کشور



پیاده‌سازی سیستم مدیریت کیفیت در مراکز تحقیقات عمومی

راهنمای انتخاب ظروف آزمون گرماسنجی روبشی تفاضلی

معرفی آشکارساز پراش الکترون‌های برگشتی در میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی

www.IJLK.ir
info@ijlk.ir

نویسندگان
بیتا جمالی‌نیک [۱و۳*]
نسیم موقر [۲و۳]
*researchermerc@gmail.com

مقایسه دستگاه طیف‌سنج نشر اتمی- پلاسمای جفت شده القایی با دستگاه طیف‌سنج نشری- جرقه الکتریکی

چکیده

طیف‌سنجی نشر نوری، یکی از بهترین روش‌های کاربردی در زمره ی روش های آنالیز تجزیه‌ای برای تعیین کمّی ترکیبات عنصری مواد در ناحیه‌ی مرئی و ماوراء بنفش (طول موج ۱۳۰ تا ۸۰۰ نانومتر) است که نتایج بسیار قابل اعتمادی را حاصل می‌نماید. با این روش، بازه ی وسیعی از عناصر در محدوده غلظت‌های بالا، با صحت و دقت بسیار خوب اندازه‌گیری می‌شود که موفقیت این ارزیابی، به نوع ماده و روش بکار رفته برای آنالیز، بستگی دارد. پلاسمای جفت شده القایی- نشر اتمی و نشری کوانتومتری، دو روش نشر نوری مبتنی بر تهییج الکترونی اتم‌ها است که برای آنالیز عناصر فلزی با حد آشکارسازی بادقت PPM وPPb بکار برده می‌شوند. در آنالیز پلاسمای جفت شده القایی، هر نمونه طی مراحل آماده سازی زمانبر، باید به صورت مایع درآید ولی در روش نشری کوانتومتری، با بکارگیری مستقیم نمونه جامد، سرعت آنالیز بیشتر می‌شود؛ شدت تداخل طیفی در پلاسمای جفت شده القایی کمتر از نشری کوانتومتری است که باعث افزایش دقت نتایج می‌شود.

واژه‌های کلیدی

طیف‌سنج نشر نوری[۴] دستگاه پلاسمای جفت شده القایی[۵]، روش آنالیزی[۶]، ترکیبات عنصری[۷]، حد آشکارسازی[۸]، دستگاه نشری کوانتومتر[۹].

مقالات

مقدمه

اساس کار طیف‌سنج‌های نشری، نشر طیف الکترومغناطیس از عناصر نمونه است که اتم‌های برانگیخته شده، در برگشت به سطح انرژی نرمال، با نشر انرژی به‌صورت فوتون، ایجاد طیف یا اسپکتروم می‌کند، ولی عامل برانگیختگی یا تهییج اتم‌های نمونه که در نهایت منجر به نشر می‌شود، در دستگاه‌های آنالیزی متفاوت است.

به‌طور کلی دسته‌بندی طیف‌سنج‌ها براساس منبع تحریک به شرح ذیل است:

- طیف‌سنج‌های مبتنی بر منبع تحریک شعله‌ای.
- طیف‌سنج‌های مبتنی بر منبع تحریک پلاسما.
- طیف‌سنج‌های مبتنی بر منبع تحریک قوس و جرقه.

دستگاه طیف‌سنج نشر اتمی پلاسمای جفت شده القایی[۱۰] مبتنی بر منبع تحریک پلاسما است، حال آن که دستگاه طیف‌سنج نشری - جرقه الکتریکی (کوانتومتر)براساس تحریک اتمی از طریق جرقه یا تخلیه الکتریکی است.

محدوده‌ی نمونه‌ها و آماده‌سازی آن‌ها با دستگاه پلاسمای جفت شده القایی

در دستگاه ICP-OES، عناصر شیمیایی اعم از فلزات و شبه فلزات را می‌توان در نمونه‌های خاک‌های معدنی، سرامیک، مواد غذایی، آب آشامیدنی، مواد دارویی، نمونه‌های زیستی، آلیاژ و غیره اندازه‌گیری نمود، از آنجایی که درجه‌ی حرارت پلاسما ۱۰۰۰۰ درجه کلوین است، تمامی عناصر دیرگداز، بدون تداخل طیفی با این دستگاه قابل آنالیز هستند و این دستگاه قادر به اندازه‌گیری فلزات سنگین در نمونه‌های مایع، جامد و زیستی براساس شدت نور نشر شده‌است.

آنالیز نمونه‌ها در دستگاه پلاسمای جفت شده القایی کاملا تخریبی است، درگام اول نمونه‌ی جامد باید به‌صورت محلول درآید و اپراتور دستگاه بسته به ماهیت نمونه روشی خاص برای انحلال آن انتخاب می‌کند. روش‌های انحلال، می‌تواند به یکی از روش‌های هضم اسیدی (یک اسید، هضم اسید هیدروفلوئوریک و مخلوط اسیدها)، استفاده از دستگاه مایکروویو و یا ذوب قلیایی باشد که نمونه را به‌صورت محلول درآورده و پس از مکش محلول توسط دستگاه، نمونه تبدیل به آئروسل شده، بخار و تجزیه می‌شود. البته نمونه‌های جامد و گازی نیز با تجهیزات ویژه‌ای قابل آنالیز کردن، هستند. به‌طور معمول برای جلوگیری از جذب عناصر (بخصوص فلزات) توسط دیواره پلی پروپیلنی یا شیشه‌ای، ظروف نگهداری محلول‌ها یا لوله‌های دستگاه، باید محلول‌ها را با استفاده از اسید نیتریک ۳-۲ درصد اسیدی نمود [۱]. این دستگاه توانایی اندازه‌گیری بیش از ۷۰ عنصر را با حد تشخیص ppb-ppm را دارا است.

محدوده‌ی نمونه‌ها و آماده‌سازی آنها با دستگاه کوانتومتر[۱۱]

با دستگاه کوانتومتر می‌توان به‌صورت غیرمخرب و یا به‌صورت حداقل امکان تخریب، ترکیب شیمیایی عناصرکم مقدار (ناچیز)[۱۲] و ناخواسته مواد فلزی را شناسایی و با استانداردها مطابقت نمود.

- شناسایی و اندازه‌گیری عنصر نیتروژن در آلیاژهای فولادی، ضد زنگ و نسوز؛
- شناسایی و اندازه‌گیری عناصر فسفر، گوگرد و تالیوم در آلیاژهای پایه نیکل؛
- شناسایی و اندازه‌گیری عنصر فسفر، استرانسیوم، بور و تیتانیوم درآلیاژهای پایه آلومینیوم؛
- شناسایی و اندازه‌گیری عناصر فسفر، زیرکونیوم، آنتیموان درآلیاژهای پایه مس.

ولی در بیشتر دستگاه‌های کوانتومتر به‌دلیل محدودیت محل قرارگیری نمونه، نمی‌توان نمونه‌ها را با هر سایزی مورد آزمون قرار داد و باید در ابعاد مشخصی تهیه و مورد آزمایش قرار داده شوند. البته لازم به ذکر است که نتایج حاصل از این دستگاه‌ها دارای دقت بالاتری نسبت به دستگاه‌هایی است که قطعه را در فضای باز در معرض جرقه قرار می‌دهند، به کمک این دستگاه می‌توان میزان حضور عناصر مختلف را در یک قطعه یا آلیاژ اندازه‌گیری کرد.

بدین صورت که ابتدا سطح قطعه، مورد آماده‌سازی و سنگ زنی قرار می‌گیرد به‌گونه‌ای که سطح آن کاملاً صاف و یکدست و از هر گونه آلودگی و چربی (مانند روغن، گریس و غیره) پاک شود. نمونه درست از همان قسمت پرداخت شده و روی محلی که قرار است آنالیز شود، قرار داده می‌شود. به‌طور کلی نمونه‌ها باید کاملا صاف و مسطح باشند و با سنگ زدن ساده کاملا آماده شوند؛ البته درصورت نیاز به آنالیز دقیق باید از سنباده قرمز شماره ۵۰ استفاده کرد تا سنباده در آنالیز تاثیر نداشته باشد و شیار آماده‌تری برای جرقه‌زنی داشته باشیم.

اصول این آزمایش بر پایه‌ی نشر نوری است. نمونه مواد در اثر تخلیه الکتریکی تبخیر می‌شود، اتم‌ها و یون‌های حاصل از تبخیر اتمی تحریک شده و تابش می‌کند. نور تابش شده از طریق یک فیبر نوری از درون طیف‌سنج نوری عبور می‌کند. با توجه به محدوده‌ی طول موج نشر نور هر عنصر، مناسب‌ترین خط نشری برای اندازه‌گیری غلظت آن عنصر در نمونه انتخاب می‌شود. دستگاه

فصلنامه تخصصی دانش آزمایشگاهی ایران
سال ششم ■ شماره ۱ ■ بهار ۱۳۹۷ ■ شماره پیاپی ۲۱

کوانتومتر دقت بسیار بالایی روی آنالیز نمونه‌های آلیاژی دارد و می‌تواند هم به‌صورت آنالیز کیفی و هم با اندازه‌گیری شدت خطوط اندازه‌گیری شده با استفاده از دستگاه، غلظت عناصر را حتی در حد کمی بررسی کند.

شدت نشر برای هر عنصر متناسب با غلظت آن عنصر در نمونه بوده و با استفاده از نمونه‌های استاندارد و منحنی‌های کالیبراسیون می‌توان درصد عناصر را در نمونه محاسبه نمود.

کارآیی دستگاه کوانتومتر روی طیف وسیعی از انواع فولادها و سوپر آلیاژها به شرح زیر است:

فولادهای ساده کربنی و کم آلیاژ، فولادهای خوش تراش، فولادهای آلیاژی زنگ نزن و نسوز، فولادهای ابزار، فولادهای ماریجینگ[۱۳](فولاد با استحکام بالا)، فولادهای آستنیتی منگنزی[۱۴](هاد فیلد)، سوپر آلیاژهای پایه آهن و سوپر آلیاژهای پایه نیکل، آلیاژهای پایه نیکل، چدن‌های معمولی (خاکستری، مالیبل، داکتیل و سفید)، چدن‌های آلیاژی (نای رزیست، نایهارد)، آندهای سیلیکونی و منیزیمی، آلیاژهای پایه آلومینیوم، آلیاژهای پایه مس، آلیاژهای پایه روی، آلیاژهای پایه تیتانیوم، آلیاژهای پایه منیزیم، آنالیز محل جوش.

کالیبراسیون

کالیبراسیون از اهمیت بسیار ویژه‌ای در آنالیز برخوردار است، به‌گونه‌ای که جوابدهی دستگاه با استاندارد خاص سنجیده و میزان خطای آن محاسبه می‌شود، درصورت اطمینان از درستی کالیبراسیون می‌توان به نتایج حاصل از آنالیز با اطمینان زیادی استناد کرد.

کالیبراسیون در دستگاه پلاسمای جفت شده القایی

هنگامی که نیاز به اندازه‌گیری کمّی عناصر دارید باید دستگاه را با مقادیر استاندارد مشخص کالیبره (درجه‌بندی) کنید. این بدان معنی است که برای دستیابی به صحت بالا باید نمونه‌ها و استانداردها از لحاظ ترکیب شیمیایی و شکل فیزیکی شباهت زیادی داشته باشند، با توجه به این که به‌طور معمول، نمونه‌ها به‌صورت محلول به دستگاه داده می‌شوند، چند محلول با غلظت‌های مناسب و ترجیحا متناسب با غلظت نمونه مجهول در محدوده خطی طول موج مورد نظر برای کالیبراسیون به دستگاه داده می‌شود.

با توجه به پیشرفت‌های حاصل در سال‌های اخیر و نصب نرم‌افزارها، نمودار نشر برحسب غلظت ترسیم می‌شود و پس از تایید کالیبراسیون و اندازه‌گیری عنصر در نمونه مقدار مجهول عنصر از نمودار موجود و داده‌ها، برون‌یابی می‌شود. به‌طور معمول محلول استاندارد را از فلز و یا نمک‌های خالص عنصر مورد نظر می‌توان تهیه نمود. البته در حال حاضر محلول‌های استاندارد تک عنصری یا چند عنصری با مشخصات مناسب برای آنالیز با ICP با غلظت‌های متنوع را می‌توان از شرکت‌های معتبر مواد شیمیایی، تهیه نمود.

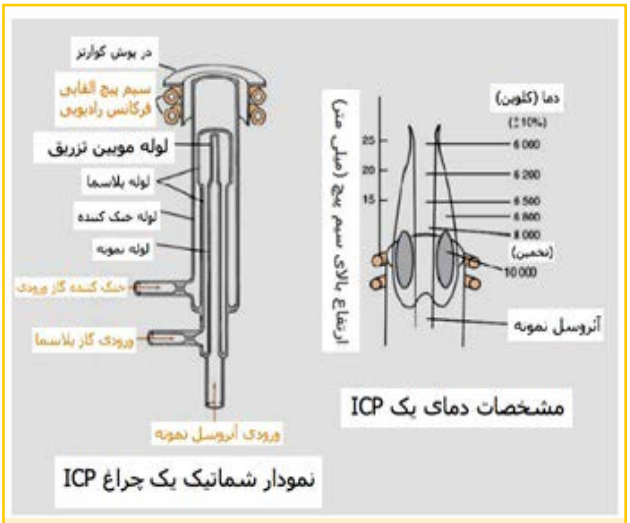
کالیبراسیون در دستگاه کوانتومتر

قبل از هر آنالیز، دستگاه کوانتومتر باید با استفاده از نمونه‌های استاندارد متناسب با نمونه‌ای که آنالیز خواهد شد، کالیبره شود. نمونه‌های CRM نمونه‌های آماده‌ای هستند که قبلا در شرایط ویژه و استانداردی آنالیز شده‌اند و هر گروه ازآنها پایه مخصوص به خود را دارا هستند.

در صورتی که نمونه‌ای متناسب با هیچ کدام از CRMهای موجود نباشد، به‌طور معمول آنالیز انجام نمی‌شود، زیرا با خطای زیاد همراه خواهد بود. در کالیبراسیون، این نمونه‌های مشخص که به آنها SUS گفته می‌شود با غلظت‌های متفاوت، عناصر فرعی آنالیز می‌شوند. منحنی کالیبراسیون شدت نشر هر عنصر بر حسب غلظت آن رسم می‌شود. نرم‌افزار موجود در دستگاه همه تصحیحات لازم را اعم از (خود جذبی، تداخل طیف‌ها و غیره) برای بهتر شدن نتایج و خطی‌تر شدن منحنی، انجام می‌دهد. غلظت عنصر مورد نظر پس از آنالیز با استفاده از این داده‌ها محاسبه می‌شود [۵].

منبع تحریک دستگاه طیف‌سنج نشر نوری-پلاسمای جفت شده القایی

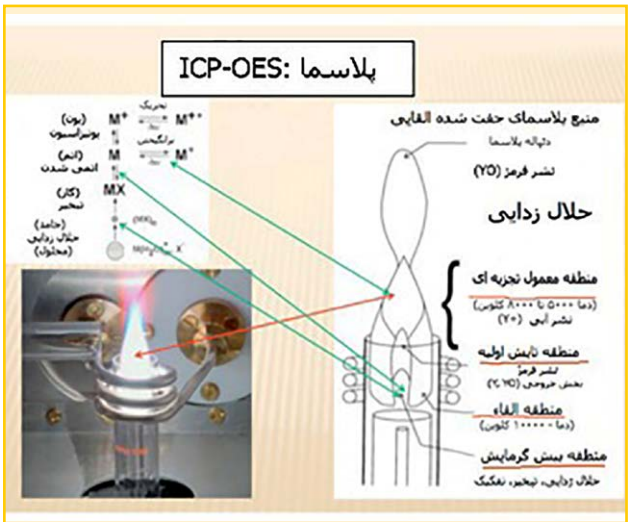
تفاوت این دو دستگاه در منبع تحریک بوده که در دستگاه پلاسمای جفت شده القایی منبع تحریک پلاسما است و پلاسما به کمک القای الکترومغناطیس یک گاز مانند آرگون پدید می‌آید، دو لوله از جنس کوارتز در داخل لوله سومی جاسازی شده و سیم‌های جریان بسامد بالا در قسمت بالایی لوله خارجی قرار دارند (شکل ۱).



شکل ۱: نمایی از مشعل طیف‌سنج نشر نوری – پلاسمای جفت شده القایی [۷].

نمونه‌ی مجهول از درون لوله‌ی مرکزی به شکل ریزمایع آیروسل توسط گاز آرگون به قسمت بالایی رانده می‌شود، سرعت گاز آرگون از دو لوله‌ی وسط حدود ۱ lit/min و از لوله‌ی بیرونی که برای پدید آمدن سرمایش بوده حدود ۱۵ lit/min است.

در ابتدا با اعمال ولتاژ بالایی، آرگون یونیزه شده و باعث تولید هسته‌ی اولیه‌ی پلاسما می‌شود، این پلاسما با انرژی فرکانس رادیویی در محدوده ۲۷ MHZ در یک سیم پیچ القایی پا بر جا می‌ماند؛ در واقع با تولید میدان الکترومغناطیس متناوب یون‌ها و الکترون‌های موجود در محیط در اثر اصطکاک و برخورد با یکدیگر تولید انرژی گرمای زیادی می‌کند که ادامه‌ی این پدیده موجب رسیدن به درجه‌ی حرارت لازم برای حفظ پلاسما می‌شود. از مزیت‌های این دستگاه، درجه‌ی حرارت بالای پلاسما است که از برهم کنش عناصر دیگر جلوگیری نموده و تداخل عنصری کمتری در طیف‌ها پیدا می‌شود. عناصر دیرگدازی همچون زیرکونیوم، اورانیوم، فسفر و تنگستن با این دستگاه قابل اندازه‌گیری است و طراحی مسیر جریان گاز آرگون به‌گونه‌ای است که به هنگام تزریق، نمونه به‌صورت دقیق به مرکز پلاسما وارد می‌شود (شکل ۲).



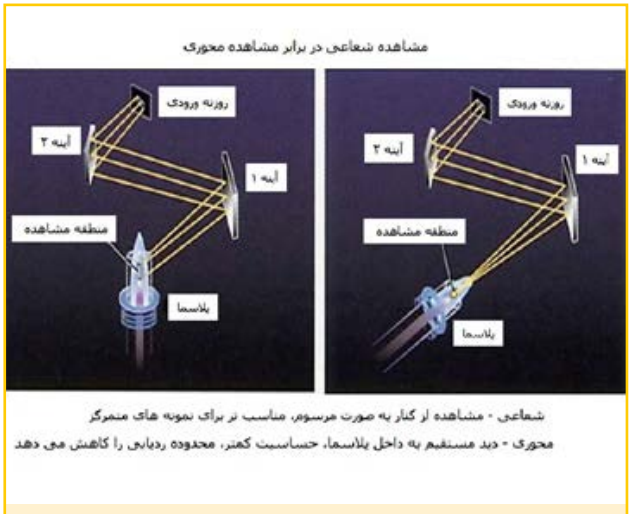
شکل ۲: منبع تحریک پلاسما [۸].

مزایای اشعه‌ی ساطع شده از پلاسما

در پلاسما اتمیزه شدن کامل انجام می‌گیرد، تداخل شیمیایی وجود ندارد و تداخل یونی آن بسیار کم است، زیرا چگالی الکترون‌های ناشی از گاز آرگون بسیار بیشتر از چگالی الکترون‌های ناشی از یونیزاسیون اتم‌هاست، اتمیزه کردن در حالت خنثی انجام می‌پذیرد و در نتیجه عمر اتم‌های فعال قبل از اکسیداسیون زیاد است، پس زمان طولانی‌تری برای آنالیز در اختیار دارید.

بر خلاف قوس و شعله، یکنواختی پلاسما در طول شعله زیاد است لذا جذب خاص شعله کم می‌شود، در نتیجه جذب ناشی از اتم‌های خود شعله را نخواهید داشت و تداخل در جذب، در قسمت‌های مختلف شعله وجود ندارد. امکان کالیبره کردن خطی چند ده برابر بیشتر از روش‌های قبل است.

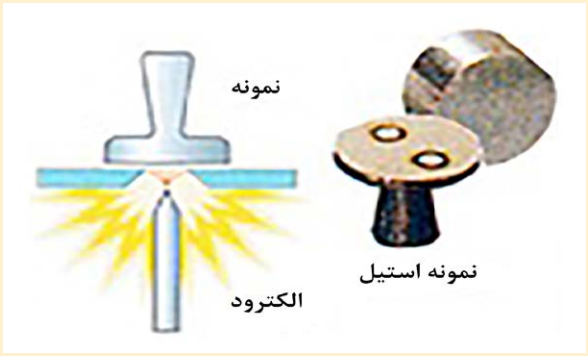
موقعیت مشعل دستگاه ICP-OES یا همان Torch نسبت به تکفامساز می‌تواند محوری یا افقی[۱۵] و عمودی[۱۶] یا شعاعی باشد. برای حد تشخیص‌های دقیق‌تر از موقعیت محوری (شکل ۳) که نتیجه‌ی بهتری می‌دهد، استفاده می‌شود. پس با توجه به غلظت عنصر مورد آنالیز باید موقعیت را مشخص نمود و این نکته را در نظر داشت که برای غلظت‌های بالاتر، از موقعیت عمودی استفاده کرد؛ زیرا اگر در غلظت‌های بالا موقعیت شعاعی را انتخاب کنید باعث از بین رفتن آشکارساز، که قیمت بالایی نیز دارد، خواهید شد. پس انتخاب موقعیت تورچ به غلظت عنصر وابسته است و در نظر داشته باشید تنها در دستگاه‌های پیشرفته امکان وجود دو موقعیت تورچ در یک دستگاه وجود دارد [۱، ۳ و ۴].



شکل ۳: موقعیت تکفامساز نسبت به مشعل پلاسما به‌صورت محوری و عمودی [۹].

منبع تحریک کننده کوانتومتر

در دستگاه کوانتومتر منبع تحریک، جرقه یا اسپارک (با فرکانس ۱۰ تا ۱۰۰۰ هرتز، ولتاژ تا ۱۰۰۰ ولت) حاصل از تخلیه الکتریکی جریان متناوب است که در هنگام کار با انفجارهای کوچک و ممتد، همراه است. این انرژی داخل خازن‌ها جمع و باعث باردار شدن خازن‌ها شده و بعد از عمل کردن دستگاه، خازن‌ها تخلیه بار می‌شوند. در تحریک با جرقه، تخلیه الکتریکی بین دو الکترود در این روش، تخلیه الکتریکی بین دو الکترود که یکی از جنس نمونه مجهول[۱۷] و دیگری الکترود غیرمصرفی[۱۸] انجام می‌شود. به‌طور معمول الکترودهای غیرمصرفی از جنس تنگستن انتخاب می‌شوند. گاهی الکترودهای غیرمصرفی را به نمونه‌ی مجهول آغشته می‌کنیم. در این صورت ممکن است با غلطک‌های ساینده از روی نمونه مجهول برادبرداری نمونه و تحت آنالیز قرار گیرد (شکل ۴).



شکل ۴: نمایی از تحریک نمونه با استفاده از جرقه [۱۰]

به‌طور معمول جنس الکترود غیرمصرفی را از فلز تنگستن استفاده می‌کنند و گاهی اوقات الکترود غیرمصرفی را نیز به نمونه آغشته می‌کنند و آنالیز را انجام می‌دهند. در اثر جرقه‌ی اعمال شده، مواد نمونه بخار شده و الکترون اتم‌ها در دماهای بالا تحریک می‌شود.

در کوانتومتر آنالیز کمی و کیفی انجام می‌پذیرد:

■ در آنالیز کمی، ولتاژ و زمان بالا بوده و با تحریک جرقه‌ای[۱۹] با ولتاژ بسیار بالا، یک نقطه را در مدت ۳۰ ثانیه تبخیرکرده و برانگیخته می‌کند. در نتیجه، تمام عناصر هم‌زمان، طیف تولید می‌کنند و امکان آنالیز دقیق در این شرایط وجود دارد.

■ در آنالیز کیفی، ولتاژ و زمان پایین بوده و با تحریک کمانی[۲۰] با ولتاژ پایین‌تر و زمان کوتاه در حدود ۳ ثانیه انجام می‌شود. در نتیجه دقت پایین‌تر بوده و بیشتر برای آنالیزهای کیفی و سریع به کار می‌رود.

برای بدست آوردن آنالیزی صحیح و حذف فوتون‌های ناشی از هوای اطراف و هوای محفظه جرقه از گاز بی اثر آرگون ۹۹/۹۹۹ درصد استفاده کرده و محیط را خشک می‌کنند، این عمل باعث می‌شود که محفظه جرقه تمیز و خشک آماده برای آنالیز شود.

سیستم نوری (اپتیکی) دستگاه‌های طیف‌سنج نشر نوری

بعد از تهییج اتم‌ها و نشر اسپکتروم، حال نوبت جداسازی و شناسایی تابش‌های مختص هر عنصر است. این وظیفه را سیستم نوری دستگاه انجام می‌دهد که شامل یک سیستم تک رنگ کننده و یک عامل آشکارساز است. تک رنگ کننده عمل جدا کردن خطوط متعدد موجود در طیف نشری نمونه را انجام می‌دهد که شامل یک شکاف و یک عامل تجزیه کننده نور است. شکاف، نورهای هرز را حذف کرده و تجزیه کننده نور، تابش را مطابق با طول موج تجزیه می‌کند [۱]. تجزیه کننده‌های نور در سه نوع طبقه‌بندی می‌شوند: تجزیه کننده منشوری، تجزیه کننده شبکه‌ای و تجزیه کننده تداخل‌سنج مایکلسون.

■ تجزیه کننده منشوری

منشور باعث انحراف زاویه نور با توجه به ضریب شکست نور ورودی و خروجی می‌شود، ضریب شکست نسبت به طول موج‌های مختلف تغییر می‌کند. بنابراین طول موج‌های مختلف می‌توانند از یکدیگر جدا شوند.

■ تجزیه کننده شبکه‌ای

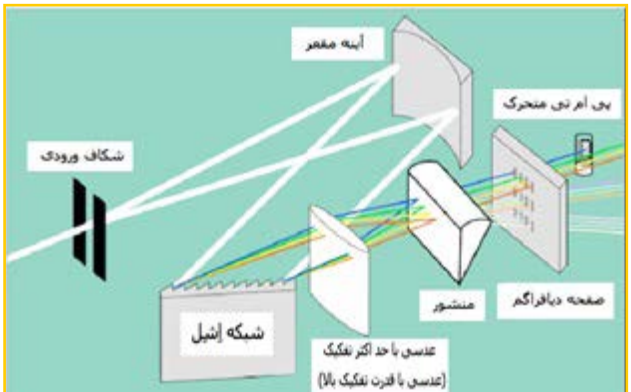
شبکه عبارتست از یک سطح صاف که یک دسته خطوط موازی مستقیم روی آن بریده شده‌است، هر چه تعداد خطوط بریده شده به ازای یک اینچ شبکه بیشتر باشد توان تجزیه آن بیشتر است. تجزیه‌ی نور با استفاده از شبکه، از قوانین پراش نور تبعیت می‌کند:

$$d\ (\sin i \pm \sin \Theta) = n\ \lambda$$

که در آن: λ طول موج تابش، d فاصله بین دو شیار شبکه، i زاویه فرودی باریکه نور و Θ زاویه تجزیه شدن نور در طول موج خاص است، به عبارت دیگر، زاویه Θ طول موج‌های مختلف نور، متفاوت است [۲].

■ تجزیه کننده تداخل‌سنج مایکلسون

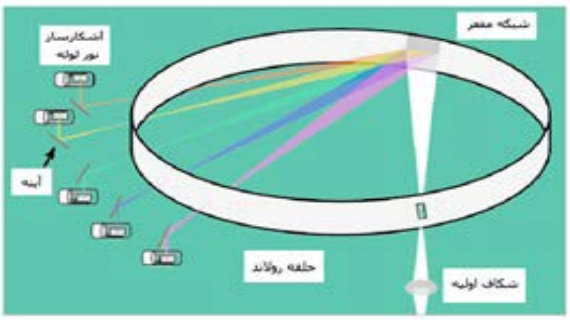
در این ابزار یک باریکه نور به دو مسیر تقسیم می‌شود؛ سپس این دو باریکه منعکس شده و دوباره ترکیب می‌شوند به این ترتیب یک الگوی تداخلی یا انتشار امواج تولید می‌شود. مسیرها می‌توانند با طول‌ها و یا از جنس‌های مختلف باشند تا حاشیه تداخل متناوب در آشکارگر پشتی ایجاد کنند. بدین ترتیب جداسازی طول موج‌ها با شدت بیشتر و وضوح بالاتر در این شرایط امکان‌پذیر است.



شکل ۵: تک رنگ کننده در آشکارساز ترتیبی [۱۱].

با توجه به استفاده از تجزیه کننده شبکه‌ای تک رنگ کننده (شکل ۵) در آشکارساز ترتیبی، در هر لحظه غلظت یک عنصر را می‌توان اندازه گرفت. با تغییر زاویه‌ی شبکه در دستگاه تک رنگ کننده می‌توان فقط طول موج مورد نظر را خارج کرد. این دستگاه نسبتاً ارزان است ولی کار با این دستگاه به زمان طولانی نیاز دارد.

شکل (۶) مربوط به پلی کروماتور یا چند رنگ کننده است که آنالیز در آن به دو صورت ترتیبی[۲۱] و همزمان یا چند کاناله[۲۲] تک نقطه‌ای و تک بعدی انجام می‌گیرد.



شکل ۶: چند رنگ کننده در آشکارساز همزمان یا چند کاناله [۱۱].

در آشکارساز همزمان یا چند کاناله، نور نشر شده از نمونه پس از عبور از شکاف وارد یک شبکه مقعر می‌شود که چندین شکاف برای طول موج‌های تفکیک شده خروجی روی آن و فوتون افزاهایی در پشت آنها، تعبیه شده‌است. بدین ترتیب با این آشکارساز چندین عنصر را به‌طور همزمان می‌توان آنالیز نمود. بدیهی است که در این حالت، سرعت آنالیز بسیار بیشتر است (شکل ۶). آشکارساز چند کاناله زمانی کاربردی است که به‌صورت روزمره چند عنصر مشخص مورد آنالیز قرار گیرد ولی برای مراکز پژوهشی، نوع تک رنگ کننده مفیدتر است، اگر چه سرعت آنالیز در آن کندتر است. برای محافظت از سیستم اپتیکی به‌منظور جلوگیری از جذب فوتون‌ها و ایجاد نویزهای فوتونی حاصل از برخورد طیف‌ها به اتم‌ها و مولکول‌ها، هوای محفظه باید با پمپ خلاء تخلیه و یا با استفاده از گاز بی اثر یا نیتروژن خالص محافظت شود.

آشکارسازها[۲۳]

آشکارسازها برای اندازه‌گیری شدت تابش مورد استفاده قرار می‌گیرند و این عمل با تبدیل انرژی تابشی به انرژی الکتریکی انجام می‌پذیرد.

سه نوع اصلی آشکارسازها عبارتند از:

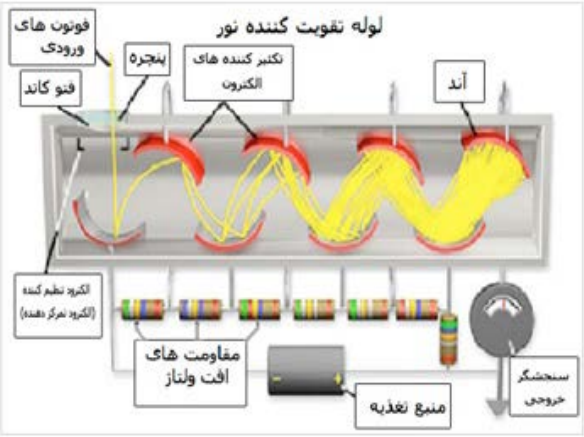
- لوله‌های فوتون افزا[۲۴] (شکل ۷)؛
- آرایه‌های دیود حساس به نور[۲۵]؛
- نیمه‌هادی‌های با محدوده طیف نوری به نام دستگاه جفت کننده بار[۲۶] (شکل ۷).

که به‌طور معمول لوله‌های فوتون افزا و CCDها به کار گرفته می‌شوند.

فتومالتی پلایرها یا فوتو تکثیرکننده‌ها حساس‌ترین نوع آشکارساز در محدوده مرئی - فرابنفش[۲۷] هستند که در دستگاه طیف‌سنج نشر اتمی و کوانتومتر کاربرد دارند و به‌گونه‌ای چیدمان شده‌اند که هر کدام از آنها یک طول موج مشخص را دریافت می‌کنند.

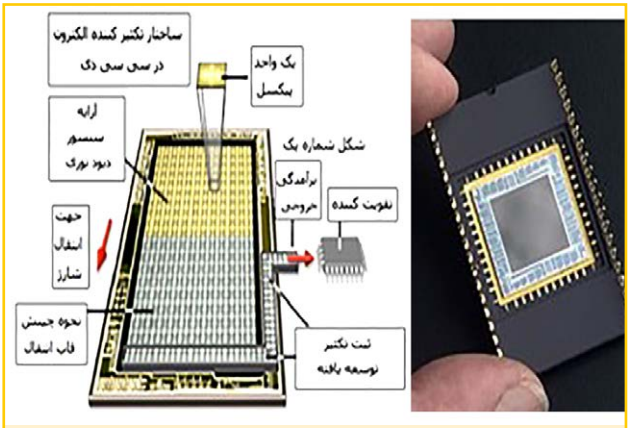
چگونگی عملکرد آن به این صورت است که در اثر برخورد هر فوتون به کاتد یک الکترون از کاتد ساطع می‌شود، سپس به اولین صفحه دایnود[۲۸] برخورد کرده و ۲ الکترون جدید در اثر این برخورد از دایnود کنده شده و در نهایت پس از برخورد الکترون‌ها به صفحات دایnود مقابل هم، تعدادشان به‌صورت تصاعدی افزایش یافته، سپس سیگنال خروجی تقویت شده و حساسیت بسیار بالا می‌رود.

مهمترین عامل برای کارکرد صحیح یک سیستم اپتیکی قدرت تفکیک[۲۹] (قابلیت جداسازی نورها از یکدیگر) و محدوده‌ی طول موج پوشش داده شده است و ارتباطی به نوع آشکارساز CCD یا PMT ندارد.



شکل ۷: آشکارساز لوله‌های فوتون افزا PMT (افزاینده‌ی فوتو الکتریک) [۱۱].

در سیستم دستگاه‌های جدید طیف‌سنج نشر اتمی و همچنین دستگاه کوانتومتر، از آشکارساز CCD (شکل ۸) استفاده می‌شود. CCD یک چیپ نیمه‌هادی است که خطی در میان آن وجود دارد. این منطقه به نور حساس است که آن را پیکسل[۳۰] نام‌گذاری نموده‌اند، هر پیکسل مانند یک دایnود عمل کرده و وابسته به شدت نور، یک ولتاژ کوچک تولید می‌کند.



شکل ۸: آشکارساز CCD (دستگاه جفت کننده‌ی بار) [۱۱].

مقایسه‌ی آشکارساز CCD با PMT

- تعداد پیکسل‌های یک CCD می‌تواند متفاوت باشد و حتی تا ۱۰۰۰۰ پیکسل برسد.
- آشکارساز PMT در برابر نور UV حساس و طول موج‌های زیر ۱۷۰ nm را بدون هیچ مشکلی اندازه‌گیری می‌کند.
- چیپ‌های CCD برای اندازه‌گیری طول موج‌های UV نیاز به پوشش‌های خاص دارند.
- در آشکارساز PMT محدوده دینامیک افزایش الکترون ۱۰ به توان ۶ و در CCD این عامل ۱۰به توان ۴ است. نسبت سیگنال به نویز PMT نسبت به CCD بهتر است و این اشکال در CCD با استفاده از الگوریتم‌های ریاضی حل شود.

پردازش داده‌ها

در دستگاه‌های طیف‌سنج نشری جریان فوتوآندی حاصل از فوتولوله تکثیر کننده ابتدا به ولتاژ تبدیل می‌شود. ولتاژ حاصل با تقویت کننده‌های عملیاتی[۳۱] تقویت شده و سیگنال خروجی با استفاده از یک ولت متر دیجیتالی به نمایش در می‌آید. به‌منظور کاهش سوق[۳۲] و نوفه دستگاه، باید از قطعات الکترونیکی آنالوگ با کیفیت بالا استفاده کرد. برای افزایش نسبت سیگنال به نوفه، مدت زمان جمع‌آوری داده[۳۳] در گستره‌ی ۰/۱ تا ۱۰ ثانیه انتخاب می‌شود. سرد کردن فوتولوله تکثیرکننده منجر به کاهش جریان تاریکی و نوفه شده و در نتیجه نسبت سیگنال به نوفه افزایش می‌یابد. در برخی از اسپکتروفلورومترها، منبع برانگیختگی با استفاده از برشگر مکانیکی[۳۴] مدوله شده و سیگنال حاصل پردازش می‌شود. به این ترتیب می‌توان بین سیگنال تاریکی، جریان تاریکی f^{-1} و نوفه تقویت کننده تمایز قائل شد. همانند طیف‌سنج‌ها، کاربرد میکروکامپیوترها در دستگاه‌های لومینسانس توانایی این دستگاه‌ها را به‌صورت چشمگیری بهبود می‌دهد. کنترل عواملی مانند سرعت اسکن طول موج، گستره‌ی اسکن طول موج، پهنای شکاف و زمان جمع‌آوری داده با استفاده از صفحه کلید فراهم شده‌است. داده‌های حاصل از اندازه‌گیری بعد از ذخیره در کامپیوتر، با گزینه‌هایی که در نرم‌افزار آنالیز دستگاه وجود دارد مورد پردازش بیشتر قرار می‌گیرد. به‌عنوان مثال، امکان انجام عملیاتی مانند کم کردن سیگنال شاهد، محاسبه و یا نمایش طیف مشتق، متناسب کردن داده‌های کالیبراسیون و محاسبه غلظت تجزیه شونده، محاسبه اطلاعات آماری و هموار کردن طیف‌ها[۳۵] وجود دارد. نرم‌افزارهای خاصی در دسترس هستند که قابلیت کاربردهای خاصی را فراهم می‌کنند مثل مطالعات سینتیکی، آشکارسازی در کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا و آنالیز مخلوط‌ها.

نتیجه‌گیری

در پلاسمای دستگاه ICP-OES، اتمیزه کامل انجام می‌گیرد و برخلاف قوس و شعله، یکنواختی پلاسما در طول شعله زیاد، تداخل یونی آن بسیار کم است و تداخل شیمیایی وجود ندارد، در نتیجه جذب ناشی از اتم‌های شعله را نخواهید داشت و امکان کالیبره کردن خطی چند ده برابر می‌شود و تعداد زیادی از عناصر را به‌صورت هم‌زمان می‌توان با این دستگاه آنالیز نمود. به علت دمای بالا، مزاحمت عناصر کمتر است و به راحتی می‌توان عناصر ترکیبات دیرگداز از جمله بور، فسفر، تنگستن و غیره را اندازه‌گیری کرد، یکی از مهمترین مزیت‌های این دستگاه نسبت به کوانتومتر می‌توان برگشت پذیری آن و دقت در حدود ۱۰ برابر بیشتر را عنوان نمود.

در مقابل، دستگاه کوانتومتر دارای مزیت‌هایی نسبت به دستگاه ICP-OES است که شامل:

اتوماسیون ترکیبات دیرگداز، شیشه و آلیاژها در دستگاه کوانتومتر آسان‌تر است و در هنگام آماده‌سازی، نمونه تخریب نمی‌شود و هزینه‌ی آماده‌سازی نمونه و آنالیز کمتر و زمان انجام آزمایش نیز سریعتر است، دقت نسبتا خوب و تکرارپذیری مطلوب در سطح صنایع و کارگاه‌ها را داراست و می‌توان از قابلیت اتوماسیون آن در صنایع بزرگ نیز بهره برد و از نوع قابل حمل آن برای آنالیز در محل استفاده نمود.

از جمله معایب دستگاه کوانتومتر آن است که حتما باید پایه مشخصی داشته باشد. دقت روش کوانتومتری در اندازه‌گیری عناصر با عدد اتمی پایین مطلوب نیست و از محدودیت‌های دستگاه بشمار می‌رود و نمونه در این دستگاه حتما باید رسانا باشد و دقت اندازه‌گیری کربن در نمونه‌های چدن گرافیتی پایین است و آنالیز عنصری که محدوده‌اش خارج از محدوده کالیبراسیون باشد، امکان‌پذیر نخواهد بود.

پی‌نوشت

۱. کارشناس شیمی کاربردی، پژوهشگاه مواد و انرژی

۲. کارشناس شیمی محض، دانشگاه فردوسی مشهد

۳. عضو کارگروه تخصصی آنالیز عنصری شبکه آزمایشگاهی

4. Optical emission spectrometer

5. Inductively coupled plasma Atomic Emission Spectrometry instrument.

6. Analytical Methods

7. Elemental composition

8. Detection limits

9. Electric Spark Emission Spectrometer Instrument

10. Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES)

11. Quantometer analysis

12. Trace elemnts

13. maraging steels

14. Hadfield steels

15. Axial

16. Radial

17. simple electrode (SE)

18. counter electrod (CE)

19. Spark Excitation

20. Arc Excitation

21. sequential

22. multichannel or simultaneous

23. DETECTORS

24. Photo Multiplier Tube (PMT)

25. Photodiode arrays (PDAs)

26. Charge Coupled Device (CCD)

27. uv-visible

28. Dynode

29. Resolution

30. Pixel

31. Operational Amplifier

32. Drift

33. Integration Time

34. Mechanical Chopper

35. Smoothing

مراجع

[1] Frank Dunnivant, 'Inductively Coupled Plasma—Atomic Emission Spectrometry', Flame Atomic Absorbance and Emission Spectroscopy and Inductively Coupled Spectrometry - Mass Spectrometry ebook, 2009.

[2] Frank Dunnivant, 'Flame Atomic Absorption and Emission Spectrometry', Flame Atomic Absorbance and Emission Spectroscopy and Inductively Coupled Spectrometry - Mass Spectrometry ebook, 2009.

[3] Xiandeng Hou, Bradley T. Jones, 'Inductively Coupled Plasma/Optical Emission Spectrometry', in Encyclopedia of Analytical Chemistry, R.A. Meyers (Ed.), pp. 9468–9485, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2000.

[4] Geoff Tyler, Jobin Yvon S.A.S., Horiba Group, 'A Comparison of Radial and Axial View Plasma', in ICP OPTICAL EMISSION SPECTROSCOPY: TECHNICAL NOTE 06, PERKIN ELMER.

[5] S. Imurai, CH. Thanachayanont_, J.T.H. Pearce___, T. Chairuangrsi_;]Microstructure and Erosion –Corrosion Behaviour of as-cast high chromium white Irons Containing Molybdenum in Aqueous Sulfuric-Acid Slurry,2015

[6] http://slideplayer.com/slide/4320823/

[7] https://www.slideshare.net/pabitramani/icpes-analytical-p-kmani-bckv

[8 http://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-74835TCH_DualViewICP.pdf

[9] http://www.nusatek.com/chemical-composition-analysis.html

[10] http://people.whitman.edu/~dunnivfm/FAASICPMS_Ebook/CH3/3_3_4.html

[11] https://micro.magnet.fsu.edu/primer/digitalimaging/concepts/photomultipliers.html

Volume 6 ■ Issue 1 ■ Spring 2018 ■ No.21
Iranian Journal of laboratory Knowledge

Comparison of Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer with Electric Spark Emission Spectrometer

Authors

M. Bita jamalnik[1,3]*
Nasim Movaghar[2,3]

*researchermerc@gmail.com

1. Applied Chemistry Lab Expert, Materials and Energy Research Center
2. Chemistry Lab expert, Ferdowsi University of Mashhad
3. Iran Laboratory Network Elementary Analysis Experts Workgroup

Abstract

Optical emission spectroscopy is one of the most suitable analytical methods used for determination of elemental composition of the materials. It covers the visible and ultraviolet light regions with wavelengths ranging from 130 to 800 nanometers.

With this method, determination of many elements can be achieved in a wide range of concentrations, from high to low ones, with acceptable accuracy and precision.

The success of this assessment depends on the type of material and method used for analysis. Induced coupled plasma – atomic emission and quantum emission are two methods of electron emission based on atomic excitement that are used to analyze metal elements with a precise detection limit of PPM and PPb.

For the analysis of inductively coupled plasma, each sample is liquefied and needs long time preparation while in the quantum emission method as a direct solid sample applies the procedure is faster. The intensity of the spectral interference in the inductively coupled plasma is less than quantum emission intensity, which increases the accuracy of the results.

Keywords

Optical emission spectrometeryspectrometry, inductively coupled plasma Atomic Emission Spectrometry Instrument, Analytical method, Elemental composition, Detection Limits, Electric Spark Emission Spectrometer Instrument.