

به نام خدا



مرکز دانلود رایگان
مهندسی متالورژی و مواد

www.Iran-mavad.com



تاریخچه

ایده استفاده از پلاسمای جفت شده القایی^۱ (ICP) به عنوان منبع برای طیف نمایی نشری اتمی^۲ (AES) منسوب به Greenfield در انگلستان به طور مستقل و Wendt و Fassel در ایالات متحده آمریکا است. اگرچه آنها اولین کسانی نبودند که از مشعل ICP استفاده کردند و اولین مورد در سال 1960 توسط Reed گزارش شده است که از این روش برای رشد کریستال ها در شرایط دمایی بالا استفاده کرده بود. در سال ۱۹۷۴ این روش به صورت تجاری در آمد و به سرعت گسترش یافت. در حالی که اثری از آن ابزارهای ابتدایی در آزمایشگاه های پیشرفته امروز دیده نمی شود، باید گفت که ICP-AES بیش از 40 سال است که برای تشخیص عنصری به کار می رود. موفقیت روش ICP بیشتر به دلیل قابلیت شناسایی همزمان چندین عنصر بود درحالی که این قابلیت در روش طیف سنجی جذبی وجود نداشت.

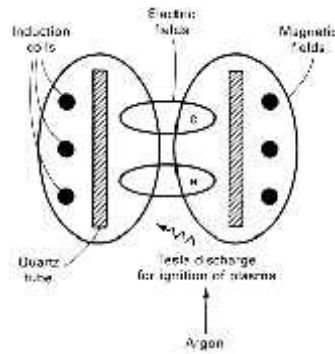
مقدمه

ICP یک منبع تهییج کننده برای طیف سنجی نشری اتمی و یک پلاسمای آرگون است که در فشار اتمسفری عمل می کند و به وسیله ی میدان الکترومغناطیس جفت شده القایی با فرکانس رادیویی تقویت شده است. گاز آرگون به طور محوری از بین لوله ای از جنس کوارتز می گذرد که با سه یا چهار حلقه از یک سیم پیچ القایی یا مکانیکی مرتبط به فرکانس رادیویی احاطه شده است. فرکانس های مورد استفاده معمولاً ۱۲/۲۷ مگاهرتز است. توان خروجی نیز معمولاً بین ۱ تا ۵ کیلو وات است.

جریان بالای ۱۰۰ آمپر از داخل سیم لوله مسی، که توسط آب خنک می شود، می گذرد. سیم لوله میدان مغناطیسی نوسانگری تولید می کند که خطوط نیرو داخل لوله کوارتز قرار دارند و شکلی تقریباً بیضوی دارند. اگر الکترون های آزاد داخل لوله موجود باشند، میدان های مغناطیسی القایی باعث می شوند که الکترون های درون گاز در مسیرهای نوسانی حلقوی داخل لوله جریان یابند. این جریان الکترونی باعث ایجاد جریان خلاف جهت می شود و الکترون ها توسط میدان مغناطیسی متغیر با زمان شتاب می گیرند و برخوردهایی بین آنها صورت می گیرد و منجر به یونیزاسیون بیشتر گاز آرگون می شود و مقاومت حرارتی ایجاد می کند. میدان های الکتریکی و مغناطیسی ایجاد کننده پلاسمای در شکل زیر نشان داده شده اند.

¹ Inductively Coupled Plasma

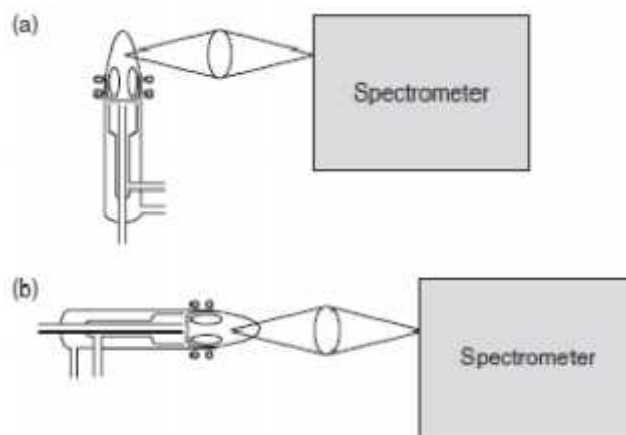
² Atomic Emission Spectrometry



شکل ۱: میدان‌های الکترومغناطیسی ایجاد کننده پلاسمای القایی جفت شده

انرژی ارسالی در پلازما مشابه ترانسفورمر الکتریکی است که در آن کویل‌های القایی سیم پیچ‌های اولیه هستند و گاز یونیزه شده، ثانویه. به دلیل این که گاز آرگون خنثی و نارسا است، پلازما باید به وسیله الکترون‌ها و معمولا با یک تخلیه الکتریکی مختصر آغاز به کار کند. به وسیله نیروی فرکانس رادیویی، پلازما به طور لحظه ای جرقه می‌زند و خود را تقویت می‌کند. پلاسمای حاصل یک گاز به شدت یونیزه است که حدود ۱۰۰۰ کلوین حرارت دارد.

نور نشر شده از منبع پلازما با چینی از عدسی‌های کوژ بر روی روزنه ورودی طیف نما متمرکز می‌شود، اگرچه دو حالت امکان پذیر است. در حالت جانبی، نور منبع پلازما به مجرای اصلی ICP عمود است؛ در حالی که در حالت محوری، نور منبع پلازما منطبق بر مجرای اصلی ICP است (شکل ۲). با اینکه هر دو حالت ممکن است اما حالت جانبی متداول است.



شکل ۲ شمای کلی دو حالت (a) محوری (b) جانبی برای ICP

برخی از کاربردهای تکنیک ICP

- آنالیز هم زمان چند عنصر
 - آنالیز کمی و کیفی بیش از هفتاد عنصر در محدوده ppm یا ppb
 - تعیین ترکیبات عناصر بزرگ، کوچک و ردیاب
 - ترکیبات آلیاژهای فلزی
 - ناخالصی ردیابها در آلیاژها، فلزات، شناساگرها و محلولها
 - آنالیز مواد زمین شناسی، زیست محیطی و زیستی
 - نمونه‌های کشاورزی و الیاف گیاهی
 - آنالیز آب
- آب طبیعی برای آلودگی‌های احتمالی به وسیله پلی کروماتور خلا آنالیز می‌شود. عناصر شناسایی شده شامل گوگرد، فسفر، سلنیم و آرسنیک هستند.
- کنترل فرایند
 - روشی مهم در آزمایشگاه‌های مدرن آنالیز مواد
 - توانایی تشخیص کم‌ترین مقدار ماده در فلزات
 - آنالیز جزئی و تک ماده‌ای در ابررساناها، سرامیک‌ها و دیگر مواد ویژه
 - آنالیز سطح مواد و فیلم‌های نازک در روش‌های ویژه Laser Ablation یا Spark Discharge

محدودیت‌های تکنیک ICP

- محدودیت شناسایی در حد ppm یا ppb
- عدم توانایی در آنالیز گازهای نجیب
- نیاز هالوژن‌ها و برخی مواد غیر فلزی به خلا بالا در طیف سنج
زیرا در دمای بالا امکان یونیزاسیون نمونه وجود دارد.
- حساسیت کم عناصر قلیایی به ویژه روبیدیم
- عدم شناسایی سزیم
- عدم حساسیت به اثر تداخل ساختار نمونه

در این مورد اپراتور از طریق مقایسه طیف حاصل با طیف نشری دیگری از همان ماده، آن را شناسایی می‌کند. نرم افزارهای جدید علاوه بر تشخیص تداخل‌ها، از روی شدت آن‌ها میزان عناصر ایجاد کننده تداخل را نیز شناسایی می‌کند.

- به صورت تئوری ICP برای شناسایی تمام عناصر به جز آرگون به کار می‌رود و نمونه‌ها می‌توانند به هر سه صورت جامد، مایع و گاز تهیه شوند. اما در عمل ICP به شناسایی ۷۰ عنصر محدود می‌شود و مناسب‌ترین نمونه‌ها مایعات، به صورت محلول‌های آبی، هستند.
- حضور حلال‌های آلی (بیش از ۱٪) و یا غلظت‌های اسیدی زیاد باعث ایجاد خطا می‌شود.
- علاوه بر موارد فوق عامل دیگری که موجب ایجاد خطا در روش‌های طیف سنجی نشری می‌شود، عدم توانایی در ایزوله کردن کامل پرتوهای نشر اتمی از پرتوهای ساطع شده از تجهیزات و ابزار است. در پلاسما هم به دلیل وجود دمای بالا امکان تهییج الکترون‌های نمونه وجود دارد.

انواع تداخل‌هایی که شناسایی با تکنیک ICP را با محدودیت مواجه می‌کند :

۱. تداخل طیفی

وقتی چند عنصر در نمونه در کنار هم قرار می‌گیرند، امواج نشری آن‌ها با هم هم‌پوشانی کرده و آنالیز را مشکل تر می‌کند.

۲. تداخل تبخیر- اتمیزاسیون

این فرایند مقدار اتم‌های آزاد را در فاز بخار کاهش داده و منجر به کاهش شدت طیف نشری در این فاز می‌گردد.

۳. تداخل یونیزاسیون

عناصر گروه‌های اول و دوم به راحتی یونیزه شده و شدت بالایی در طیف نشری دارند. به همین دلیل در کنار عناصری که به راحتی یونیزه نمی‌شوند، ایجاد خطا می‌کنند.

نظریه اساسی اتمی

هر اتم شامل هسته‌ای حاوی پروتون‌ها (ذرات با بار مثبت) و نوترون‌ها (ذرات خنثی) است. هسته به وسیله الکترون‌ها (با بار منفی) احاطه شده است. در یک اتم خنثی، بارهای مثبت و منفی مساوی هستند. الکترون‌ها با ترازهای انرژی وابسته به شعاع هسته مشخص می‌شوند. این ترازهای انرژی گسسته هستند یا به عبارتی الکترون‌ها مقادیر مجازی از انرژی را می‌پذیرند. اگر اتم از منبع خارجی انرژی جذب کند، الکترون‌ها ممکن است به ترازهای انرژی بالاتر یا مکان‌های برانگیخته منتقل شوند. این ترازهای انرژی مجاز الکترونی مقادیر گسسته‌ای وابسته به ساختار اتمی عناصر دارند. برای انتقال الکترون انرژی جذب شده باید دقیقاً برابر با اختلاف ترازهای انرژی اولیه و ثانویه باشد.

اتم‌هایی که الکترون برانگیخته دارد، به طور ذاتی ناپایدار است و برای مدت بسیار کوتاهی در حالت برانگیخته باقی می‌ماند. انرژی اضافه با بازگشت الکترون‌ها به تراز اولیه و پایدارتر به صورت فوتون نور نشر می‌شود. نور نشر شده هم به صورت کوانتیزه مشخص می‌شود و برابر با اختلاف دو تراز انرژی است. به دلیل این که بیشتر اتم‌ها ترازهای انرژی مجاز زیادی دارند، انتقال‌های بسیاری برای جذب و نشر الکترونی ممکن است به طوری که یک تک‌عنصر می‌تواند فوتون‌هایی با انرژی‌های مختلف منتشر کند. در نتیجه این تشعشع انرژی اتم کاهش می‌یابد. منحصر به فرد بودن طول موج‌های نشری اساس طیف سنجی مواد است. بنابراین، فوتون‌هایی که اتم در حالت برانگیخته نشر می‌کند، برای شناسایی نوع اتم و تعداد فوتون‌های نشری، یا شدت نور نشری، به تعداد اتم‌های برانگیخته اشاره دارد. هر اتم می‌تواند به روش‌های مختلفی از جمله جذب تابش الکترومغناطیس، برخورد بین اتم‌ها، جذب انرژی حرارتی و تخلیه الکتریکی برانگیخته شود.

انرژی E یک فوتون منتشر شده با فرکانس ν موج نوری مربوطه متناسب است.

$$\Delta E = h\nu$$

در حالی که h ثابت پلانک است. فرکانس نور به طول موج آن λ مرتبط است.

$$\lambda = \frac{c}{\nu}$$

c سرعت نور است. بنابراین، انرژی فوتون می‌تواند بر اساس طول موج آن بیان شود:

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda}$$

انرژی فوتون‌های منتشر شده به وسیله اتم‌های برانگیخته در منابع طیف سنجی، مانند ICP، برابر با طول موج محدوده‌های فرابنفش و نور مرئی طیف الکترومغناطیس است. از یک طیف سنج برای پراکنده کردن پرتوهای منتشر شده به طول موج اجزای آن و اندازه‌گیری شدت هر جزء استفاده می‌شود. پس از این که اتم‌ها به شکل آزاد در آمده و آماده نشر شدند، منبع تهییج تنها باید مقدار انرژی مورد نیاز برای تهییج اتم‌ها در گستره طول موج مرئی یا فرابنفش را فراهم کند. زیرا انرژی بیش از حد منجر به یونیزه شدن اتم‌ها می‌شود که این امر خطوط پهن یونی را در طیف ایجاد می‌کند و ممکن است هم‌پوشانی به وجود آمده با خط اتمی برخی عناصر، قابلیت شناسایی این عناصر را کم‌تر کند. ICP یک منبع تهییج برای طیف سنجی نشر اتمی است. در این تکنیک از شعله‌ای با دمای بالا و ژنراتوری با فرکانس رادیویی برای ایجاد پلاسما از محلول استفاده می‌شود.

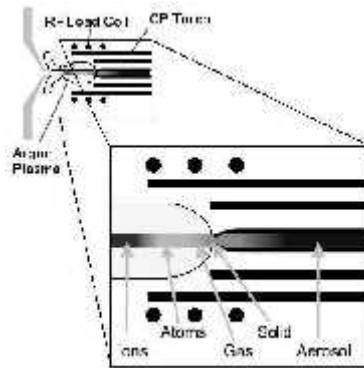
مکانیزم

پلاسما گازی است که بسیاری از اتم‌های آن یونیزه شده‌اند، اما در مقیاس میکروسکوپی از نظر الکتریکی خنثی است. پلاسما از اتم‌های گاز، الکترون‌ها و یون‌ها تشکیل شده است و دارای یک توزیع ناهماهنگ جرمی شامل یون‌های سنگین و الکترون‌های سبک است. به همین دلیل در میدان‌های الکتریکی و مغناطیسی جهت‌گیری می‌کند.

در ICP گاز به اتم‌ها و یون‌های سازنده‌اش تجزیه می‌گردد و انتقال این اجزا به ترازهای انرژی بالاتر باعث می‌شود که آن‌ها نوری با طول موج معین و منحصر به فرد از خود ساطع کنند. این نشر موج با استفاده از منبع پلاسمای القایی جفت شده، معمولاً گاز آرگون، به وقوع می‌پیوندد.

دلیل استفاده از گاز آرگون انرژی یونش بالای این گاز است. به همین دلیل بسیار کم اتفاق می‌افتد که خطوط ناشی از تهییج یا یونیزاسیون آرگون در طیف نشری دیده شود. از طرفی آرگون یک گاز بی اثر است و به همین دلیل احتمال تشکیل ترکیبات پایدار در حضور آن ناچیز است. به علاوه آرگون نسبت به دیگر گازهایی که این ویژگی را دارند ارزان‌تر است. این گاز قادر به یونیزاسیون اکثر مواد می‌باشد. تنها مشکل آرگون ضریب حرارتی پایین آن است که با استفاده مازاد از آن به صورت مداوم در حین آنالیز این مشکل جبران می‌شود.

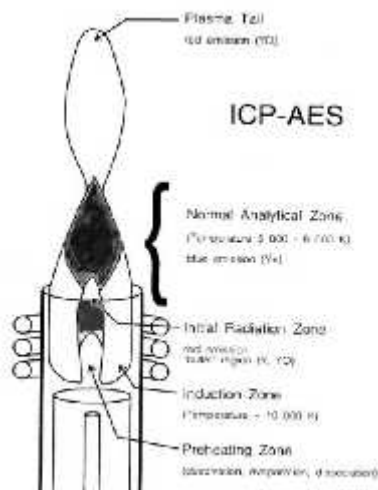
پلاسمای ناهمگن در حضور میدان الکترومغناطیس ایجاد می‌شود و در آن مناطق مختلف دمایی وجود دارند، از این رو برای آنالیز هم‌زمان عناصر مختلف مناسب است. ICP یک پلاسمای ناهمگن است که در اثر گردش یک میدان فرکانس بالا در یک کویل به وجود می‌آید.



شکل 3: مشعل ICP

همان‌گونه که گفته شد در مشعل پلاسمای جفت شده القایی نواحی دمایی مختلفی به وجود می‌آید که این نواحی به قرار زیرند:

۱. ناحیه پیش‌گرم (Preheated Zone): زیر ۲۰۰۰ کلوین
۲. ناحیه تابش اولیه (Initial Radiation Zone): بین ۳۰۰۰ تا ۵۰۰۰ کلوین
۳. ناحیه آنالیزی نرمال (Normal Analytical Zone): بالای ۵۰۰۰ کلوین
۴. ناحیه نوک شعله (Plume Tail): حدود ۳۰۰۰ کلوین



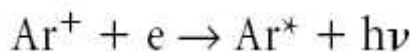
شکل 4: نواحی مختلف دمایی در ICP

مراحل عملکرد ICP

گاز آرگون در میدان با فرکانس بالا یونیزه شده و الکترون‌ها شتاب‌دار می‌شوند.

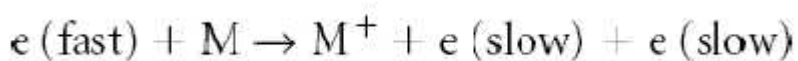


سپس یون‌های آرگون مجدداً با الکترون‌ها ترکیب شده و تهییج صورت می‌گیرد.



این امر خطوطی را روی طیف نشری ایجاد می‌کند که به خطوط پرتو ترکیب مجدد معروفند.

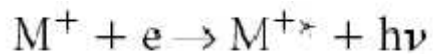
علاوه بر موارد فوق فرایندهای یونیزاسیون، انتقال بار و برخورد الکترون نیز اتفاق می‌افتد که به ترتیب بدین قرارند:



سپس با برخورد فلز و الکترون تهییج رخ می‌دهد.



به علاوه یون‌های فلزی هم با الکترون‌ها برخورد کرده و انرژی تابش می‌کنند.



اما این خطوط یونی ایجاد شده در طیف، مزاحم فرایند آنالیز هستند و با انجام تصحیحات و حذف آن‌ها، خطوط اتمی در طیف نشری باقی می‌ماند.

قانون بولتزمن برای بیان رابطه بین دو تعداد تراز و انرژی ترازهای تهییج:

$$\frac{n_m}{n_k} = \frac{g_m \exp\left(\frac{-E_m}{kT}\right)}{g_n \exp\left(\frac{-E_k}{kT}\right)}$$

n_k : تعداد ترازهای تهییج E_k

n_m : تعداد ترازهای تهییج E_m

K : ثابت بولتزمن، T : دمای تهییج و g تابع وزن آماری است.

طبق رابطه بولتزمن شدت از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$I = \Phi \left(\frac{hcg_m AN}{4\pi\lambda Z} \right) \exp\left(\frac{-E_m}{kT}\right)$$

Φ در این رابطه ضریب تعریف شده برای فرض همسانگردی نشر تحت زاویه 4π رادیان است.

بنابراین شدت طیف با N یا همان غلظت متناسب است.

نمونه‌های مورد استفاده در ICP

فرم : مایع، جامد و گاز ؛ نمونه‌های مایع و به صورت محلول متداول تر هستند.

اندازه : ۵ تا ۵۰ میلی‌لیتر برای نمونه‌های محلول، ۱۰۰ تا ۵۰۰ میلی‌گرم برای نمونه‌های جامد

نحوه آماده‌سازی نمونه

اکثر نمونه‌ها به شکل محلول آماده می‌شوند. می‌توان غلظت محلول حاصل را بر حسب نیاز تغییر داد. همچنین می‌توان گازها را با استفاده از این روش به صورت مستقیم آنالیز کرد. زمان تخمینی برای آنالیز از چند دقیقه تا چند ساعت متغیر است. هرگز روشی ایده‌آل برای آماده‌سازی نمونه برای آنالیز ICP وجود ندارد. اغلب برای نمونه محلول، مواردی از فیلتراسیون یا پیش‌تغلیظ^۳ لازم است. برای نمونه‌های جامد، روش معمول تجزیه ماده است که با از بین رفتن آن همراه است. روش‌های متنوعی برای تعیین عناصر در محلول‌ها و نمونه‌های جامد وجود دارد. درحالی‌که رایج‌ترین روش برای نمونه‌های جامد هضم اسیدی^۴ است، راه‌های دیگر، به طور ویژه از فرایندهای استخراج بهره می‌گیرند. در مقابل رایج‌ترین روش برای نمونه‌های محلول استخراج مایع-مایع^۵ است. درحالی‌که روش‌های دیگر نیز به کار می‌روند.

نمونه‌های محلول

ساده‌ترین روش برای آماده‌سازی نمونه محلول (برای مثال آب) فیلتراسیون از غشایی در حد $0.2 \mu\text{m}$ برای جداسازی ذرات بسیار ریز قبل از وارد کردن به پلاسما است. باید توجه داشت که اثر هر گونه آلودگی می‌تواند، در نتایج آنالیز ظاهر شود؛ پس استفاده از معرف‌ها و اسیدهای بسیار خالص برای فرایندها، رعایت پاکیزگی دقیق ظروف محلول‌ها، پیش از آنالیز ضروری است.

روش‌های موجود برای نمونه‌های محلول عبارتند از :

- استخراج مایع-مایع (LLE)

-تبادل یونی Ion-Exchange

-هم‌رسوبی Co-Precipitation

³ Pre-Concentration

⁴ Acid Digestion

⁵ Liquid-Liquid Extraction (LLE)

که از این بین به شرح روش استخراج مایع-مایع (LLE) می پردازیم.

استخراج مایع-مایع (LLE)

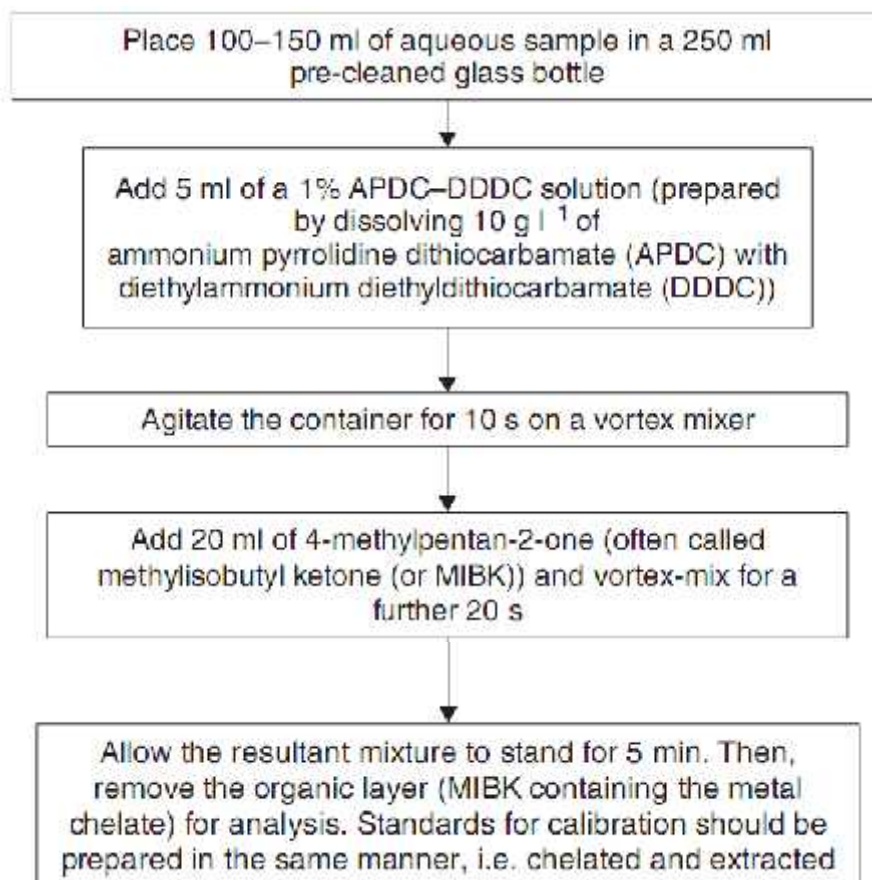
مبنای روش استخراج مایع-مایع (LLE) برداشتن حجم زیادی از محلول دارای نمونه مورد نظر و تهیه کمپلکس فلزی با اضافه کردن عامل کلاته و سپس اضافه کردن به مقدار کمی حلال آلی امتزاج ناپذیر است ، بدین ترتیب پیش تغلیظ فلز از محلول اصلی به حلال آلی به مقدار و کیفیت مناسب رخ می دهد . مهم ترین متغیرها در روش LLE عبارتند از :

-انتخاب عامل کلاته

-انتخاب حلال آلی

-pH نمونه محلول

توضیحی درباره فرایندی متداول برای استخراج فلزات با این روش در شکل 5 زیر ارائه شده است .



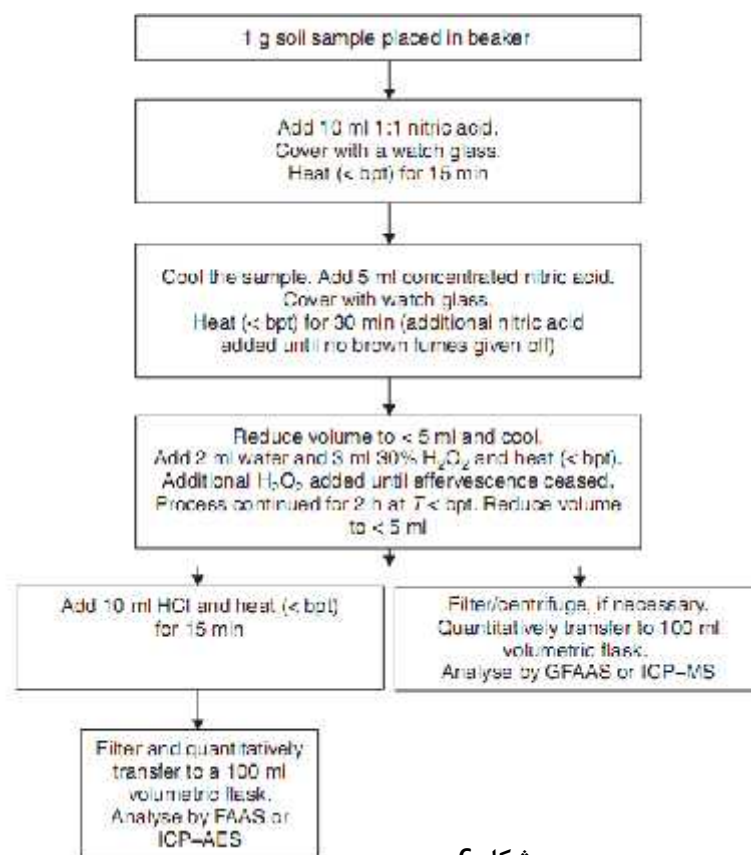
شکل 5

نمونه‌های جامد

روشهای آماده‌سازی نمونه جامد روش‌های تجزیه^۶، هضم میکروویو^۷، خاکسترریزی خشک^۸ و ذوب هستند، که به شرح روش تجزیه می‌پردازیم.

روش‌های تجزیه Decomposition Techniques

هضم‌اسیدی با به‌کارگیری اسیدهای اکسیدی یا معدنی و یک منبع گرمای خارجی، نمونه را تجزیه می‌کند. انتخاب یک اسید یا مخلوطی از اسیدها برای وابسته به ماهیت نمونه دارد (جدول 1). عموماً هضم‌اسیدی نمونه داخل لوله‌ای شیشه‌ای باز و با یک صفحه داغ انجام می‌شود. یک فرایند عمومی برای هضم نمونه رسوب، لجن یا خاکی با استفاده از صفحه داغ در شکل 6 نشان داده شده است. یک دستگاه هضم چندنمونه‌ای امکان قرارگرفتن چند لوله جوشیدن (6، 12 یا 24 لوله) داخل دستگاه را فراهم می‌کند.



شکل 6

⁶ Decomposition Techniques

⁷ Microwave Digestion

⁸ Dry Ashing

جدول 1

Acid (s)	Boiling point (°C)	Comments
Hydrochloric (HCl)	110	Useful for salts of carbonates, phosphates, some oxides and some sulfides. A weak reducing agent; not generally used to dissolve organic matter
Sulfuric (H ₂ SO ₄)	338	Useful for releasing a volatile product; good oxidizing properties for ores, metals, alloys, oxides and hydroxides; often used in combination with HNO ₃ . Caution: H ₂ SO ₄ must never be used in PTFE vessels (PTFE has a melting point of 327°C and deforms at 260°C)
Nitric (HNO ₃)	122	Oxidizing attack on many samples not dissolved by HCl; liberates trace elements as the soluble nitrate salt. Useful for dissolution of metals, alloys and biological samples
		for organic matter. Caution: violent, explosive reactions may occur – care is needed. Samples are normally pre-treated with HNO ₃ prior to addition of HClO ₄
Hydrofluoric (HF)	112	For digestion of silica-based materials; forms SiF ₆ ²⁻ in acid solution; caution is required in its use; glass containers should not be used, only plastic vessels. In case of spillages, calcium gluconate gel (for treatment of skin contact sites) should be available prior to useage; evacuate to hospital immediately if skin is exposed to liquid HF
Aqua regia (nitric/hydrochloric)	—	A 1:3 vol/vol mixture of HNO ₃ :HCl is called aqua regia; forms a reactive intermediate, NOCl. Used for metals, alloys, sulfides and other ores – best known because of its ability to dissolve Au, Pd and Pt

*Protective clothing/eyewear is essential in the use of concentrated acids. All acids should be handled with care and in a fumecupboard.

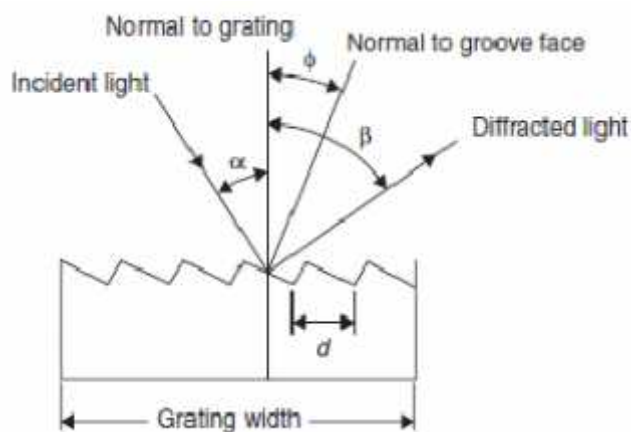
طیف سنج ها

طیف سنج ها برای تجزیه نور نشر شده به طول موج های تشکیل دهنده آن به کار می روند ، که در عمل دو نوع آن در دسترس است . نوع اول قابلیت شناسایی یک عنصر در زمان مشخصی را دارد (آنالیز ترتیبی^۹) و نوع دوم قابلیت شناسایی چند عنصر (آنالیز همزمان^{۱۰}). بازه معمول پوشش دهی طول موج در یک طیف سنج AES بین 167 nm (Al) تا 852 nm (Cs) است .

جداسازی طول موج های تشکیل دهنده نور از هم با استفاده از شبکه پراش^{۱۱} صورت می گیرد . این شبکه از تعداد زیادی خطوط که بر سطح یک آینه ایجاد شده اند ، تشکیل می شود . چگالی خطوط شبکه ها برای AES بین 600 تا 3200 خط در 1 mm است . نور تابیده شده به شبکه با زاویه ای پراش می یابد که طبق رابطه زیر بیان می شود :

که n در آن مرتبه طیف ، λ طول موج ، d فاصله بین خطوط شبکه یا شیار ها و ϕ زاویه شیار ها است .

برای جلوگیری از همپوشانی طیف ها ، می توان از شبکه بازتاب درخشنده استفاده کرد . در این وضعیت ، شیار ها با زاویه ی مشخصی منظم می شوند (تحت عنوان زاویه ی درخشش^{۱۲}) و همانند زمینه ای دنداناناره ای به نظر می رسد . چنین عمومی شبکه پراش در شکل 7 دیده می شود (به جز شبکه Echelle) .



شکل 7

⁹ Sequential

¹⁰ Simultaneous

¹¹ Diffraction grating

¹² Blaze angle

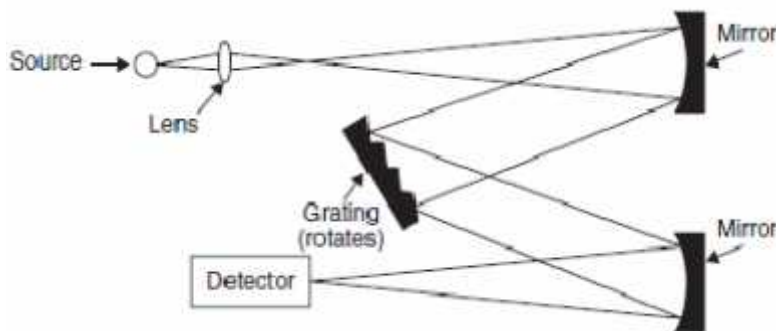
تفکیک پذیری¹³ R شبکه به مرتبه طیفی m و تعداد کل شیارها N وابسته است ، طبق رابطه زیر :

$$R=mN$$

در حالی که قدرت برطرف سازی $\Delta\lambda$ ، به صورت طول موج تقسیم بر تفکیک پذیری تعریف می شود .

ترتیبی

یک طیف سنج ترتیبی انتخابی ارزانتر برای AES است ، که نوعا از ورودی و خروجی پرتوهای نور ، یک شبکه پراش و یک آشکارساز تشکیل می شود . یک طیف سنج ترتیبی دارای مزیت انتخاب پذیری محدوده طول موج است . ترکیب بندی Czerny-Turner رایج ترین نوع AES است . طرح نوری طیف سنجی با جزئیات شرح داده شده ، در شکل 8 نشان داده شده است . عدم امکان استفاده از نمونه استاندارد همزمان با نمونه مجهول در هنگام آنالیز اشکال این نوع دستگاه به حساب می آید .



شکل 8 طرح شماتیک طیف سنج با ترکیب بندی نوری Czerny-Turner

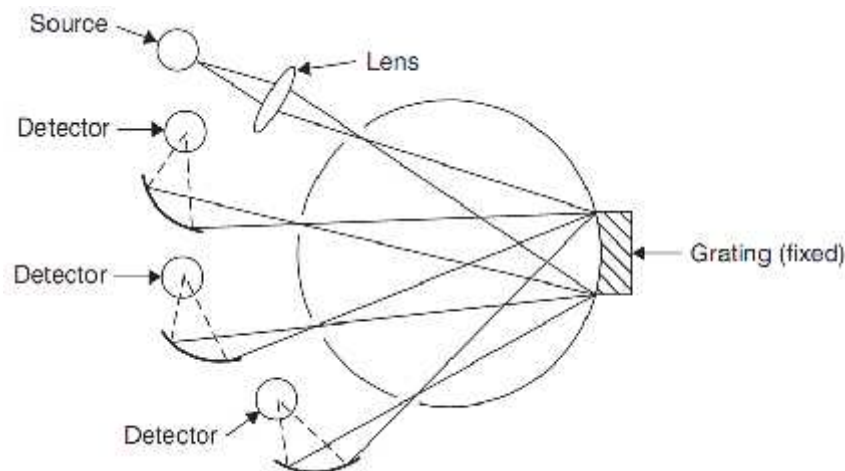
همزمان

در آنالیز همزمان قابلیت نمایش تعداد زیادی طول موج یا عنصر (عموما 20 تا 70) در یک زمان وجود دارد که اصلی ترین مزیت این نوع به حساب می آید . محدودیت این دستگاه این است که روزنه های خروجی ثابت هستند و امکان آنالیز عنصری که پیش بینی نشده است ، وجود ندارد . این رویکرد با استفاده از چندفام ساز عملی می شود . نحوه آرایش Paschen-Runge رایج ترین چندفام ساز مورد استفاده است . شبکه ، روزنه ورودی و چندین روزنه خروجی دور محدوده ای به نام دایره Rowland قرار می گیرند . شبکه ، کاو به نظر

¹³ Resolution

می‌رسد و قابلیت چرخش ندارد. طرح نوری طیف سنجی با جزئیات شرح داده شده، در شکل 9 نشان داده شده است.

رویکردی دیگر برای آنالیز همزمان، طیف‌سنج Echelle است. در حالی که این طیف‌سنج در اصل فقط برای جریان مستقیم پلاسما¹⁴ (DCP) در بازار موجود است، به دلیل مشخصات طیفی ویژه ای که در طراحی آن وجود دارد، اهمیت آن در حال افزایش است. تفاوت عمده طیف‌سنج Echelle در شبکه آن است. این شبکه،



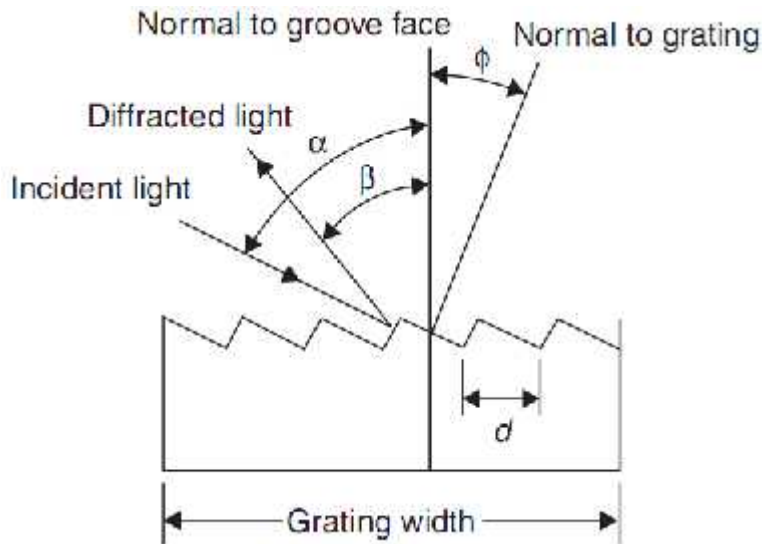
شکل 9

مرتبه طیف را برای بیشینه پوشش‌دهی طول موج، به کار می‌گیرد. نوعاً یک شبکه Echelle تنها دارای 50 تا 100 شیار در هر mm است. تفکیک‌پذیری یک شبکه پراش با چگالی شیارها n و مرتبه طیف M رابطه مستقیم دارد. در این وضعیت، به جای استفاده از شبکه ای با تعداد بالای شیارها، تفکیک‌پذیری با افزایش زاویه درخشش و مرتبه طیف افزایش یافته است. آرایش شبکه Echelle در شکل 10 نشان داده شده است.

مزایای استفاده از این روش برای افزایش تفکیک‌پذیری در جدول 2 قابل مشاهده است.

اگرچه به منظور جلوگیری از همپوشانی مرتبه‌های طیفی، تجزیه ثانویه نور با یک منشور مورد نیاز است. در نتیجه جدایش آن عمود بر شبکه پراش رخ می‌دهد و یک نقشه طیفی دوبعدی ساخته می‌شود (شکل 11). نقشه طیفی تولید شده برحسب مرتبه طیفی در جهت عمودی و بر حسب طول موج در جهت افقی مرتب می‌شود (شکل 12).

¹⁴ Direct-current plasma

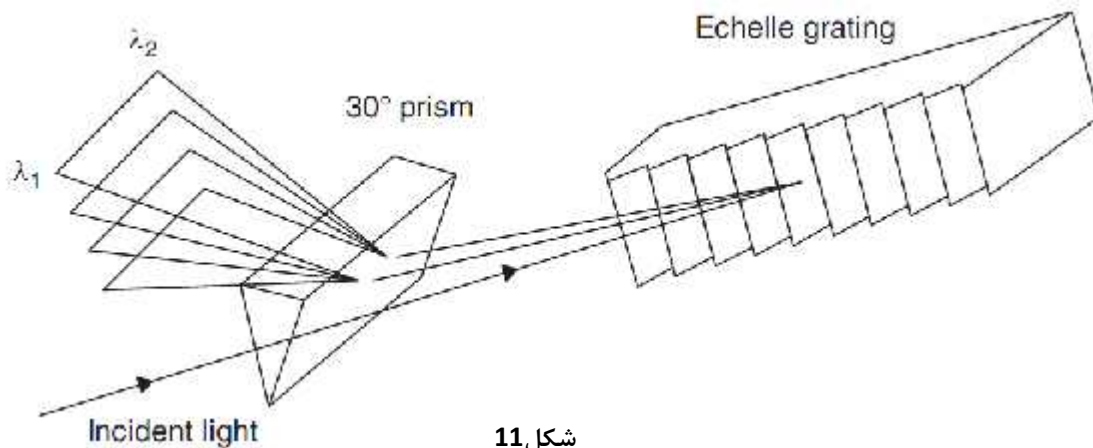


شکل 10

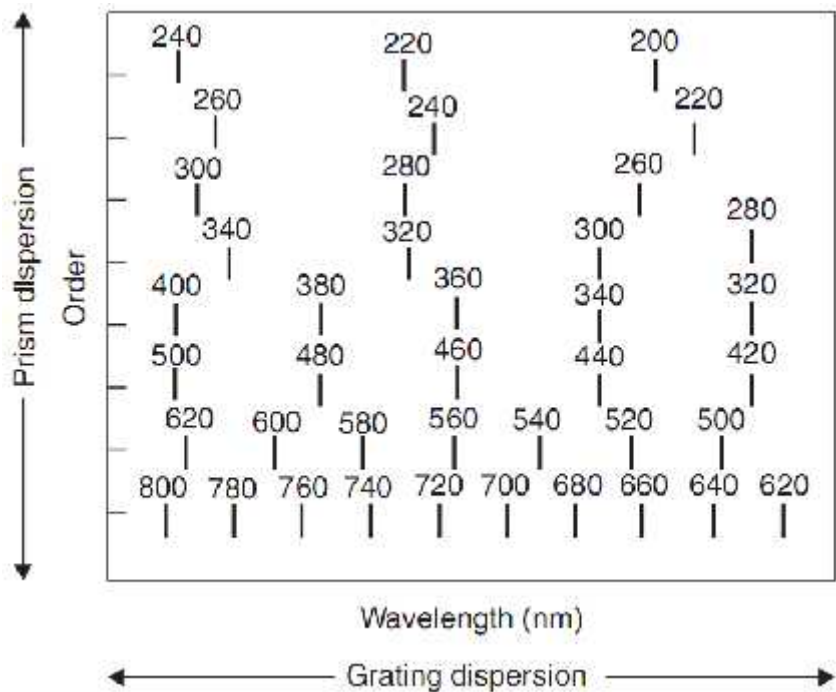
Parameter	Conventional grating	Echelle grating
Focal length (m)	0.5	0.5
Groove or line density (lines mm^{-1})	1200	79
Diffraction angle	$10^\circ 22'$	$63^\circ 26'$
Width (mm)	52	128
Spectral order ^a	1	75
Resolution	62 400	758 400
Resolving power (nm) ^a	0.004 81	0.000 396

^a At 300 nm.

جدول 2

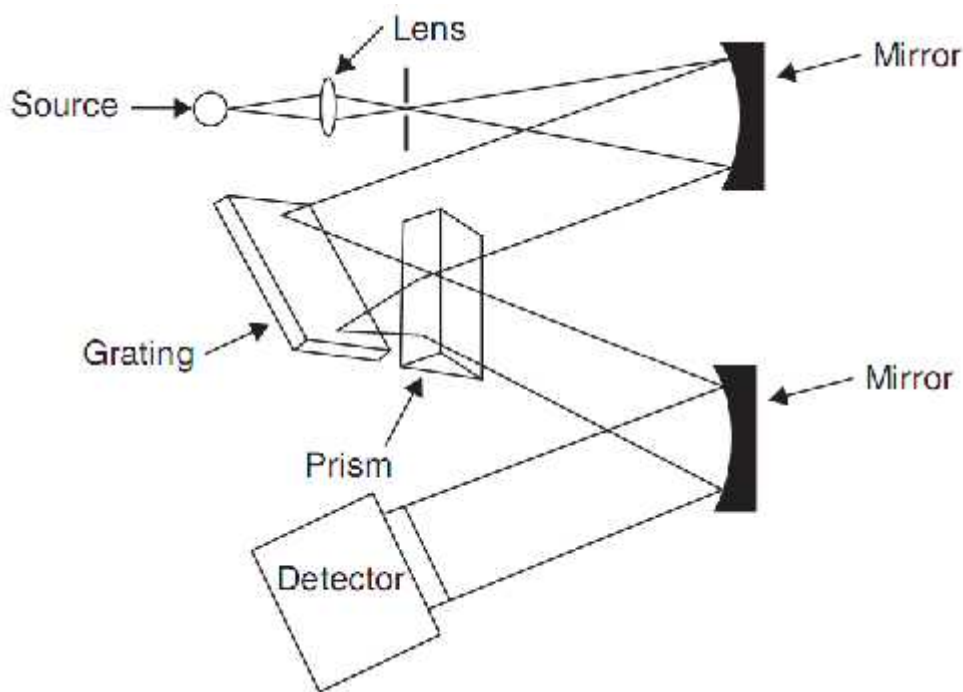


شکل 11



شکل 12

طرح نوری عمومی طیفسنج Echelle در شکل 13 نشان داده شده است .



شکل 13

آشکارسازها

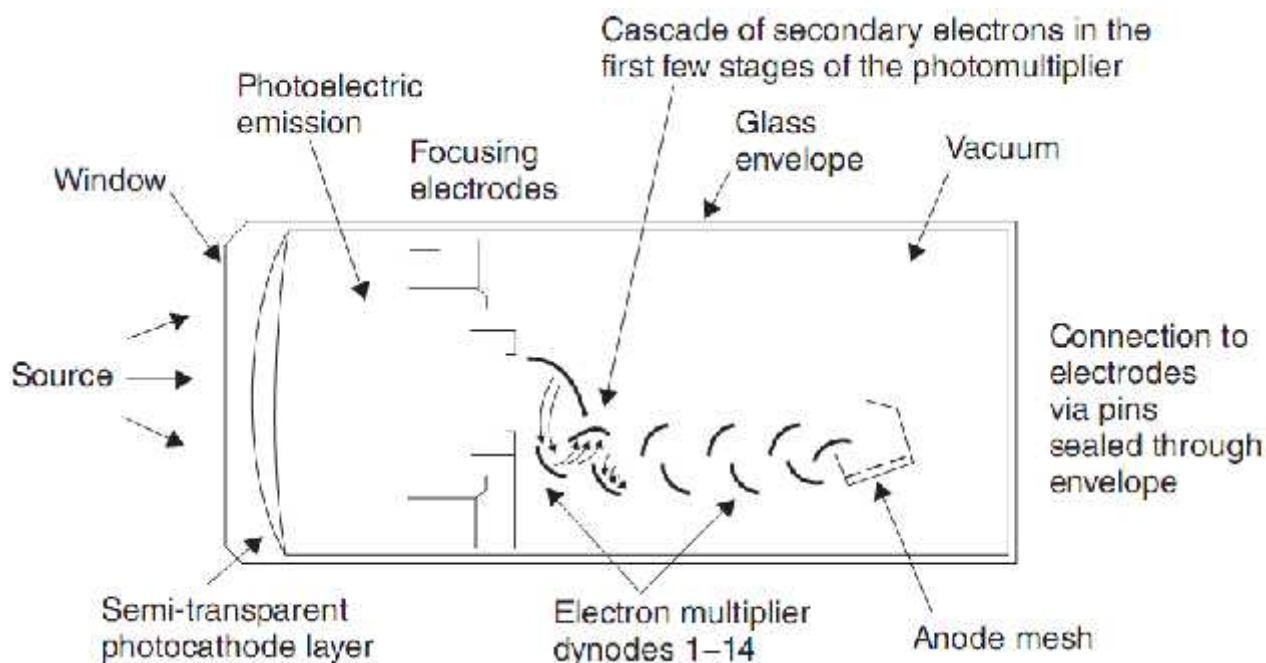
پس از حصول جدایش طول موج‌ها ، نمایش اطلاعات طیفی ضروری است . دو نوع آشکارساز در AES به کار می‌رود . تا سال 1990 رایج ترین آشکارساز ، لامپ افزایشده فوتون¹⁵ (PMT) بود ؛ درحالی‌که اخیرا به طور گسترده ، آشکارسازهای چندمجریایی که بر پایه فناوری charge-transfer device (CTD) ساخته شده‌اند جایگزین نوع قبلی شده‌اند . هر دو فناوری CCD charge-coupled device (CCD) و injection device -charge (CID) در آشکارسازهای چندمجریایی AES به کار می‌روند.

برای طیفسنجی های مطروح در بحث قبلی ، هر دو نوع آشکارساز را می‌توان به کار برد . در هر مورد ، آشکارساز (PMT یا CTD) پشت روزنه خروجی طیفسنج قرار می‌گیرد . درحالی‌که برای ترکیببندی Turner- Czerny (شکل 8) یک آشکارساز لازم است و برای ترکیببندی Paschen-Runge (شکل 9) با 30 روزنه خروجی ، 30 آشکارساز لازم است . مزیت عمده فناوری CTD ، برای مثال آشکارسازی چندطول موجی با یک آشکارساز با به کار گرفتن طیفسنج Echelle ، و حداکثر بهره برداری ممکن است . توانایی طیفسنج Echelle برای تولید نقشه دوبعدی طیفی ، به همراه یک آشکارساز چندطول موجی حساس (برای مثال CCD یا CID) ، یک اثر انگشت کامل از نمونه را تهیه می‌کند .

لامپ افزایشده فوتون

لامپ افزایشده فوتون (PMT) دستگاهی است که نور تابش به جریان تبدیل می‌کند . این فرایند با یک سری از مراحل طبق شکل 14 رخ می‌دهد . نور تابش از پنجره سیلیکایی عبور می‌کند و به فوتوکاتد برخورد می‌کند . این فوتوکاتد از یک ماده که به آسانی یونیزه می‌شود همانند آلیاژی از دو یا سه فلز قلیایی با آنتیموان تشکیل شده است . غلظت دقیق فوتوکاتد بر روی پوشش‌دهی طول موج یک آشکارساز تاثیرگذار است . یک فوتون نور تابش با انرژی مناسب می‌تواند باعث خروج یک الکترون از سطح کاتد شود (پدیده فوتوالکتریک). با یک سری از اکترودهای متمرکز ساز ، الکترون نشریافته جریانی در جهت زنجیره داینود پیدا می‌کند ، که همین فرایند موجب افزایش الکترون ها می‌شود . این افزایش الکترون ها به زنجیره داینود ، gain نام دارد ، که برای یک زنجیره 9 داینودی ، 1 میلیون است . مرحله آخر جمع کردن همه الکترون ها در آند است . این جریان سپس به یک سیگنال ولتاژ تبدیل می‌شود و از طریق مبدل آنالوگ به دیجیتال (A/D) به کامپیوتر منتقل و پردازش می‌شود .

¹⁵ Photomultiplier Tube



شکل 14

charge-transfer device

به کارگیری charge-transfer device ها شاید چشمگیرترین پیشرفت در فناوری آشکارسازها در AES باشد. charge-transfer device حساسیت بالا و گستردگی پوشش دهی طول موج را فراهم می کند. کاربرد اصلی آنها برای آشکارساز در طیفسنج Echelle است، در حالی که در چندفام سازها نیز به کار می رود. همه CTD ها دستگاههای نیمه رسانا هستند که از یک سری پیکسل هایی تشکیل شده است که در معرض نور، انباشت بار پیدا می کنند. میزان بار ذخیره شده، معیاری از نور تابیده شده به پیکسلی معین است. در عمل، یک CTD باید به مدت زمان معینی در معرض تابش قرار بگیرد، سپس عمل بازخوانی انجام شود. در زمان بازخوانی، پیکسل نباید در معرض تابش باشد. دو نوع متداول، موجود است: charge-coupled device (CCD) و charge-injection device (CID). در مورد CCD، نور منبع پلاسما برای مدت زمان معینی جمع آوری می گردد سپس بازخوانی به صورت سطر به سطر انجام می شود، در نتیجه به بار ذخیره شده، فرصت انتقال پیکسل به پیکسل تا رسیدن به تقویت کننده را دارد. یک CID تفاوتی جزئی در عملکرد دارد که دارای شدت جریان اضافی است و امکان بازخوانی تک به تک را ایجاد می کند.

مزایای عمده charge-transfer device :

- انعطاف پذیری نسبت به تغییر خطوط (طول موج) منتخب
- به کارگیری خطوط متعدد برای یک عنصر به منظور گسترش بازه متحرک خطوط
- به کارگیری خطوط متعدد برای یک عنصر به منظور ارتقای صحت و شناسایی تداخل های طیفی
- پتانسیل آنالیزهای کیفی
- مطالعات تشخیصی بر پایه پلاسما

تداخل ها

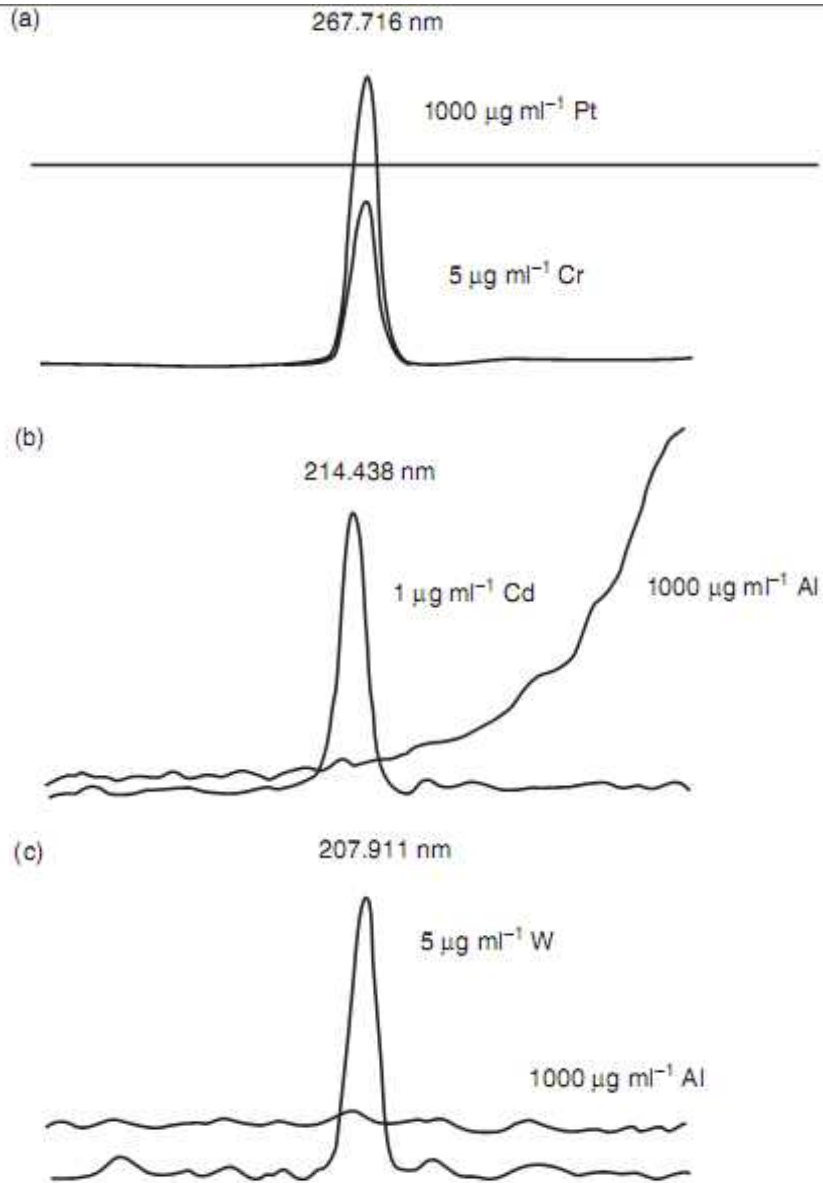
تداخل های طیفی برای طیف‌نمایی نشری اتمی به دو نوع اصلی تقسیم می‌شوند : همپوشانی طیفی و اثرات زمینه . راه حل معمول کاهش همپوشانی طیفی ، افزایش تفکیک پذیری طیف‌سنج یا تغییر خط طیف نشری است . سه گونه همپوشانی طیفی قبل شناسایی است (شکل 15) :

1) انطباق طول موج مستقیم با داخل شدن یک خط نشری

2) همپوشانی جزئی خط نشری مورد نظر با داخل شدن یک خط نشری بسیار نزدیک

3) عدم حضور خط ارزشمند یا حضور پس‌زمینه بی‌ارزش

گونه 1 و 2 می‌تواند به دلیل داخل شدن خط نشری از عنصری دیگر ، گاز منبع آرگون یا ناخالصی داخلی یا وارد شده به منبع همانند OH و N₂ . تنها راه حتمی برای رفع آنها انتخاب یک طول موج بدون تداخل از عنصر مورد نظر است . گونه 3 را می‌توان با اندازه‌گیری مقدار پس‌زمینه در دو طرف طول موج مورد نظر حل کرد . تداخل های زمینه‌ای اغلب همراه با فرایند آماده‌سازی نمونه است . نوعاً به دلیل عدم وجود عناصر آسان یونیزه شونده در منبع پلاسما است .



Different types of spectral interferences: (a) spectral overlap; (b) wing overlap; (c) background shift

شکل 15

سازندگان

- ARCOS from M/s. Spectro, Germany
- Agilent Technologies
- GBC Scientific Equipment Pty Ltd
- HORIBA
- Questron Technologies Corporation
- Shimadzu Corporation
- Spectra Hardware Inc.
- Spectro Analytical Instruments
- Teledyne Leeman Labs.
- Varian (Australia)
- UNICOM INSTRUMENTS

دستگاه‌های موجود در ایران

- مرکز تحقیقات فرآوری مواد معدنی ایران (شهرک تحقیقاتی کاووش)
- شرکت تحقیقات مواد معدنی طیف کانسارن بینالود
- پژوهشگاه مواد و انرژی
- سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی ایران

مراجع

Practical Inductively Coupled Plasma Spectroscopy , John R. Dean , Wiley 2005

ASM Metal Handbook, Volume 10, Materials Characterization

Induction coupled plasma spectroscopy and it's application, Steve J.Hill, second edition

www.chemistry.nmsu.edu

www.departments.agri.huji.il

www.ICP-minerals.cr.usgs.gov

گردآورندگان : سهیلا آخوندی ، نگار فرجی ، امیرمهدی محمدزاده و آذین هوشمند