



طیف سنجی پلاسماهای جفت شده ی

القایی عملی

مؤلف:

پروفور جان دین

مترجمان:

مهدی طاهر نژاد

مریم صلاحی نژاد

Johan R. Dean جان آر. دین ۲۰۰۵-

م. مهدی طاهر نژاد، ۱۳۵۹، مریم صلاحی نژاد، ۱۳۵۵.

طیف‌سنجی پلاسمای جفت‌شده‌ی القایی عملی / [تألیف جان آر. دین]:

مترجمان: مهدی طاهر نژاد، مریم صلاحی نژاد

تهران: پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، ۱۳۹۳.

۲۲۸ ص.: مصور، جدول، نمودار.

ISBN: 978-600-7414-04-0

فهرست نویسی بر اساس اطلاعات فیبا

عنوان اصلی:

۱. طیف‌سنجی پلاسمای جفت‌شده‌ی القایی

پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای

رده بندی کنگره: الف ۱۳۹۳ د ۹ ط QD۹۶/

رده بندی دیویی: ۵۴۳/۶۵

شماره کتابشناسی ملی: ۳۵۹۰۱۰۳

نام کتاب: طیف‌سنجی پلاسمای جفت‌شده‌ی القایی عملی

مترجمین: مهدی طاهر نژاد، مریم صلاحی نژاد

ویراستار علمی: علیرضا درودی

ویراستار ادبی: مهدیه‌السادات عامل ابراهیمی

ناظر فنی: فریبا علی اکبری

ویرایش صفحه بندی: شادی معماری‌آذر

تهیه و تنظیم جلد: مهرک الهامی

تیراژ: ۱۰۰۰ جلد

چاپ: ۱۳۹۳

نوبت چاپ: اول

قیمت: ۱۲۰۰۰۰ ریال

چاپ و صحافی: پیام رسان فردا، تلفن: ۸۸۷۲۸۰۰۲

ناشر: پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای

شابک: ۹۷۸-۶۰۰-۷۴۱۴-۰۴-۰

کلیه حقوق چاپ و انتشار این اثر متعلق به پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای می‌باشد.



پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای

پیش‌گفتار مؤلف

روش طیف‌سنجی پلاسمای جفت‌شده‌ی القایی در ۵۰ سال اخیر افزایش و تنوع زیادی یافته است. روش طیف‌سنجی نشری نوری برای تجزیه‌ی عناصر بسیار کم‌مقدار به منبعی برای طیف‌سنجی نشر اتمی و طیف‌سنجی جرمی تبدیل شده است که قابلیت تعیین مقدار عناصر در محدوده‌ی $\text{ppb} \left(\frac{\text{ng}}{\text{ml}} \right)$ با صحت و دقت بالا را داراست. حجم دستگاه‌های جدید برخلاف قابلیت‌های تجزیه‌ای آن‌ها کاهش یافته است که این بازتابی از پیشرفت‌های آشکار در تکنولوژی نوری و نیمه‌هادی‌ها است.

هشت فصل این کتاب شامل: اسپکتروسکوپی ICP از منظر تجربی، از تهیه‌ی استانداردهای مورد نیاز برای کالیبراسیون دستگاه تا شناسایی، انتخاب مناسب‌ترین روش آماده‌سازی برای نمونه‌های آبی و جامد، روش‌های ورود نمونه به ICP، انتخاب بین نشر اتمی یا طیف‌سنجی جرمی، مزایا و معایب ذاتی هر روش و در نهایت ارایه پیشنهاداتی در مورد مؤثرترین روش برای نگه‌داری اطلاعات ثبت‌شده در بایگانی (کتابخانه) است که همراه با یک فصل شامل کاربردهای انتخابی که در مورد مزایای ICP بحث می‌کند، کامل شده است.

در فصل اول اطلاعاتی عمومی در مورد تجزیه‌ی عناصری که به مقدار بسیار ناچیز در نمونه هستند ارایه شده است که شامل راهنمایی‌های اختصاصی در مورد ثبت داده‌های عددی (با واحدهای مناسب) همراه با مثال‌هایی در مورد چگونگی نمایش مؤثر اطلاعات به صورت جداول و تصاویر است. هم‌چنین مطالبی مرتبط با نگه‌داری و جابه‌جایی نمونه‌های جامد و مایع، توضیح داده شده است. در تمرین‌های عددی محاسبات ضرایب رقت و استفاده از آن‌ها در تعیین مقدار غلظت‌های اصلی در نمونه‌های آبی و جامد به جای مثال‌های عملی آورده شده است. در نهایت مفهوم ایمنی کیفی به همراه نقش مواد مرجع تأیید‌شده در تجزیه‌ی عناصر بسیار کم‌مقدار معرفی شده است.

در فصل دوم در مورد روش‌های آماده‌سازی نمونه برای تجزیه‌ی عناصر فلزی و آلیاژها از نمونه‌های آبی و جامد بحث می‌شود. بخش اول این فصل درباره‌ی روش‌های استخراج یون‌های فلزی از نمونه‌های آبی است. تأکید ویژه‌ای بر استخراج مایع - مایع بر پایه‌ی تعویض یون و هم‌رسوبی شده است. بخش دوم این فصل بر روش‌های موجود برای تبدیل نمونه‌ی جامد به شکل مناسب برای تجزیه‌ی عنصری تأکید می‌کند. متداول‌ترین روش‌ها بر هضم اسیدی بافت جامد همراه با استفاده از کوره‌ی میکروویو یا گرمکن الکتریکی است. جزییات روش‌های موجود برای استخراج انتخابی گونه‌های فلزی در مطالعات خاک با استفاده از روش‌های استخراج یک مرحله‌ای یا متوالی بیان شده است.

فصل سوم روش‌های متداول به کار رفته برای تزریق نمونه به داخل ICP را مرور می‌کند. در حالی که متداول‌ترین روش تزریق نمونه‌ی استفاده از مه‌پاش / محفظه‌ی مه‌پاشی است، انتخاب هر مه‌پاش یا محفظه‌ی مه‌پاشی نیاز به درک مفاهیم تجربی و مزایای هر طراحی دارد. روش‌های جایگزین برای تزریق جداگانه‌ی نمونه نیز مورد بحث قرار گرفته‌اند که شامل مطالعه‌ای اجمالی از تبخیر الکتروشیمیایی است که با طرح جزییات روش خارج کردن لیزری دنبال می‌شود. توانایی روش تزریق در جریان و کروماتوگرافی جهت ورود نمونه و همچنین روش‌های مناسب برای ورود نمونه‌های گازی با شکل‌های گازی فلزات و آلیاژها با استفاده از تولید هیدرید یا روش‌های بخار سرد بزرگ‌نمایی شده‌اند.

فصل چهارم در مورد اصول کار ICP بحث می‌کند، مفهوم دید محوری نیز معرفی شده است. این نقش به دلیل اهمیت ویژه‌ی این موضوع در طیف‌سنجی نشر اتمی است که پلاسما را می‌توان به صورت محوری و شعاعی مشاهده کرد. برای کامل تر شدن بحث سایر منابع پلاسما که در طیف‌سنجی نشر اتمی استفاده می‌شوند، شامل پلاسمای جریان مستقیم، پلاسمای القایی مایکروویو و تخلیه‌ی افروزشی، نیز بررسی شده‌اند.

فصل پنجم بر مفاهیم اصلی و کاربردی ICP-AES تأکید می‌کند. این فصل پس از بحث مقدماتی در مورد اصول طیف‌سنجی که مرتبط با طیف‌سنجی نشر اتمی است، و طرح دستگاه طیف‌سنج برای تعیین مقدار نمونه متمرکز می‌شود. توانایی اندازه‌گیری متوالی یا هم‌زمان اطلاعات عنصری در طراحی طیف‌سنج، مورد بحث قرار گرفته‌اند. پیشرفت‌های فن‌آوری آشکارسازها به خصوص در مورد فن‌آوری انتقال بار بررسی شده‌اند.

فصل ششم در مورد اصول و جنبه‌های تجربی ICP-MS بحث می‌کند. این فصل پس از بحث مقدماتی در مورد اصول طیف‌سنجی جرمی و تنوع آشکارسازهای موجود برای ICP-MS متمرکز می‌شود. وقوع مزاحمت‌های مولکولی و یون‌های با جرم یکسان در ICP-MS همراه با روش‌های حذف آن‌ها مورد توجه قرار گرفته‌اند. نکته‌ی مهم، بحث در مورد سلول‌های برخورد/ واکنش در ICP-MS است. هم‌چنین بر ظرفیت این روش در تجزیه‌ی کمی با روش رقیق‌سازی ایزوتوپی تأکید شده است.

فصل هفتم بر کاربردهای ICP تأکید می‌کند. مثال‌هایی از پیشینه‌ی علمی برای نشان دادن اهمیت و تنوع کاربردهای این دستگاه در علم تجزیه انتخاب شده‌اند. موارد ویژه‌ای که مورد توجه قرار گرفته‌اند شامل تجزیه در حوزه‌ی پزشکی قانونی (تجزیه‌ی اسناد)، تجزیه‌ی صنعتی (زغال سنگ)، تجزیه‌ی مواد (اکسید گادولینیم)، تجزیه‌ی محیطی (خاک)، تجزیه‌ی مواد غذایی (محصولات لبنی) و تجزیه‌ی دارویی است.

فصل هشتم شامل مثال‌هایی از شیوه‌های جمع‌آوری اطلاعات است که می‌تواند برای ثبت اطلاعات در آزمایشگاه استفاده شوند. راهنمایی‌هایی برای ثبت اطلاعات پیش آماده‌سازی نمونه‌ها داده شده است. سپس راهنمایی ویژه‌ای برای ثبت جزییات آماده‌سازی نمونه‌ها و جنبه‌های دستگاهی ICP-AES و ICP-MS تهیه شده‌اند. این فصل با راهنمایی در مورد منابع موجود به صورت مکتوب و الکترونیک برای کمک به درک فناوری ICP و کاربردهای آن در تجزیه‌ی عناصر بسیار کم‌مقدار به پایان رسیده است.

پروفسور جان دین

علايم و واژه‌ها	
A _r	جرم اتمي نسبي
AAS	طيف سنجي جذب اتمي
AC	جريان تناوبي
ACS	انجمن شيمي امريكا
A/D	آنالوگ به ديگيتال
AES	طيف سنجي نشر اتمي
aMAE	استخراج تسريع شده از طريق ميكروويو در محيط
ANOVA	تجزيه ي واريانس
APDC	آمونيم پيروليدين دي تيو كاربامات
ASE TM	استخراج تسريع شده در حلال
BEC	غلظت معادل زمينه
BIDS	اطلاعات شسته رفته و مراكز اطلاعاتي
C	كولمب
CCD	وسيله ي جفت كننده ي بار
CID	وسيله ي تزريق بار
COSSH	كنترل مواد مضر براي سلامتي
CoV	ضريب تغييرات
CRM	ماده ي مرجع تأييد شده
CTD	وسيله ي انتقال بار
Da	دالتون (واحد جرم اتمي)
DAD	آشكار سازي با آرايه ي دپودي
DC	جريان مستقيم
DCM	دي كلرو متان
DCP	پلاسمای جريان مستقيم
DTPA	دي اتيلن تري آمين پنتااستيك اسيد
EDTA	اتيلن دي آمين تترااستيك اسيد
ESA	تفكيك كننده ي الكتروستاتيك
ETV	تبخير الكتروگرمایی

علايم و واژه‌ها	
eV	الکترون ولت
FAAS	طيف سنجي جذب اتمي شعله‌اي
GC	کروماتوگرافي گازی
GFAAS	طيف سنجي جذب اتمي مجهز به کوره‌ي گرافيئي
HPLC	کروماتوگرافي مايع با کارايي بالا
Hz	هرتز
IC	کروماتوگرافي يوني
ICP	پلاسمای جفت‌شده‌ي القايي
ICP-AES	طيف سنجي نشر اتمي با پلاسمای جفت‌شده‌ي القايي
ICP-MS	طيف سنجي جرمي با پلاسمای جفت‌شده‌ي القايي
id	قطر داخلي
IDA	تجزيه به روش رقيق‌سازي ايزوتوبي
IUPAC	انجمن بين‌المللي شيمي محض و کاربردي
J	ژول
KE	انرژی جنبشي
LC	کروماتوگرافي مايع
LDR	محدوده‌ي ديناميک خطي
LGC	آزمایشگاه شيميست دولتي
LLE	استخراج مايع - مايع
LOD	حد تشخيص
LOQ	حد تعيين
M _r	جرم مولکولي نسبي
MAE	استخراج تسريع‌شده با مايکروويو
MDL	کم‌ترين حد قابل آشکارسازي
MIBK	متيل ايزو بوتيل کتون
MIP	پلاسمای القاشده از طريق مايکروويو
MS	طيف سنجي جرمي
MSD	آشکارساز جرم گزين
N	نيوتن

علایم و واژه‌ها	
NIST	موسسه‌ی ملی استاندارد و فناوری
Pa	پاسکال
PBET	آزمایش براساس استخراج فیزیولوژیک
PFE	استخراج با جریان تحت فشار
PGE(s)	عناصر گروه پلاتین
pMAE	استخراج تحت فشار تسریع شده با مایکروویو
PMT	لوله‌ی تکثیر کننده‌ی نوری
ppb	قسمت در بیلیون (10^9)
ppm	قسمت در میلیون (10^6)
ppt	قسمت در هزار (10^3)
RF	فرکانس رادیویی
RSC	مجمع سلطنتی شیمی
RSD	انحراف استاندارد نسبی
rms	ریشه میانگین مربعی
SAX	تعویض آنیونی قوی
SCI	جامعه‌ی صنعت شیمیایی
SCX	مبادله‌ی قوی کاتیون
SD	انحراف استاندارد
SE	خطای استاندارد
SFMS	طیف‌سنج جرمی میدان شعاعی
SI(units)	سیستم بین‌المللی واحدها
TOF	زمان پرواز
URL	نشانی وب
USEPA	دفتر حفاظت محیط زیست ایالات متحده
USNLM	کتابخانه‌ی ملی دارو در ایالات متحده
UV	ماورای بنفش
V	ولت
W	وات
WWW	شبکه‌ی گسترده‌ی جهانی

علايم و واژه‌ها	
c	سرعت نور، غلظت
e	بار الكتريكي
E	انرژی، قدرت ميدان الكتريكي
f	فرکانس (خطي)، فاصله‌ی کانونی
F	ثابت فارادی
h	ثابت پلانک
I	شدت، جريان الكتريكي
m	جرم
M	مرتبه‌ی طيفی
p	فشار
Q	بار الكتريكي (كميت الكتريسيته)
R	تفكيك، ضريب هم‌بستگي، ثابت مولي گازها، مقاومت
R^2	ضريب تعيين (حد تعيين)
t	زمان، تست تی
T	دمای ترموديناميكي
V	پتانسيل الكتريكي
z	بار يونی
λ	طول موج
ν	فرکانس تابش
σ	معیار انحراف استاندارد
σ^2	واریانس

فهرست

فصل اول

روش‌شناسی تجزیه‌ی عناصر کم‌مقدار	۱
۱-۱ مقدمه	۲
۲-۱ اصطلاحات تجزیه‌ای و تعاریف آن‌ها	۳
۳-۱ واحدها	۱۰
۴-۱ راهکارهای کالیبراسیون	۱۱
۵-۱ ارایه‌ی اطلاعات: جدول‌ها	۱۳
۶-۱ ارایه‌ی اطلاعات: نمودارها	۱۳
۷-۱ محاسبات: ضرایب رقت	۱۶
۸-۱ کنترل کیفیت و استفاده از مواد مرجع تأییدشده	۱۷
خلاصه	۱۹
مراجع	۱۹

فصل دوم

آماده‌سازی نمونه برای طیف‌سنجی پلاسمای جفت‌شده‌ی القایی	۲۱
۱-۲ مقدمه	۲۲
۲-۲ نمونه‌های آبی	۲۲
۱-۲-۲ استخراج مایع - مایع	۲۲
۲-۲-۲ مبادله‌ی یونی	۲۶
۳-۲-۲ هم‌رسوبی	۲۷
۳-۲ نمونه‌های جامد	۲۸

۲۸	۱-۳-۲ روش‌های تخریب ساختار
۳۱	۲-۳-۲ هضم با مایکروویو
۳۶	۳-۳-۲ خاکسترسازی خشک
۳۶	۴-۳-۲ ذوب
۳۷	۴-۲ روش‌های استخراج
۳۹	۱-۴-۲ روش‌های استخراج تک مرحله‌ای
۴۲	۲-۴-۲ روش‌های استخراج متوالی
۴۷	۳-۴-۲ روش‌های هضم آنزیمی
۵۰	خلاصه
۵۰	مراجع

فصل سوم

۵۱	روش‌های وارد کردن نمونه به پلاسماهای جفت‌شده‌ی القایی
۵۲	۱-۳ مقدمه
۵۲	۲-۳ مه پاش‌ها
۵۷	۳-۳ محفظه‌ی مه پاشی و سیستم‌های حلال زدایی
۶۱	۴-۳ تزریق نمونه به صورت مجزا
۶۷	۵-۳ تزریق نمونه به صورت پیوسته
۷۰	۶-۳ روش‌های هیدرید و بخار سرد
۷۳	خلاصه
۷۳	مراجع

فصل چهارم

۷۵	پلاسمای جفت‌شده‌ی القایی و منابع دیگر
۷۵	۱-۴ مقدمه
۷۶	۲-۴ پلاسمای جفت‌شده‌ی القایی
۷۹	۳-۴ پلاسمای جریان مستقیم
۸۰	۴-۴ پلاسمای القایی مایکروویو
۸۲	۵-۴ تخلیه‌ی افروزشی
۸۴	خلاصه
۸۴	مراجع

فصل پنجم

طیف‌سنجی نشر اتمی - پلاسمای جفت‌شده‌ی القایی.....	۸۵
۱-۵ اساس طیف‌سنجی.....	۸۶
۱-۱-۵ منشأ طیف اتمی.....	۸۷
۲-۱-۵ شدت خط طیفی.....	۹۰
۳-۱-۵ پهن‌شدگی خطوط طیفی.....	۹۱
۲-۵ طیف‌سنجی پلاسما.....	۹۳
۳-۵ طیف‌سنج‌ها.....	۹۸
۱-۳-۵ ترتیبی.....	۱۰۰
۲-۳-۵ هم‌زمان.....	۱۰۱
۴-۵ آشکارسازها.....	۱۰۶
۱-۴-۵ لوله‌ی تکثیرکننده‌ی نور (PMT).....	۱۰۷
۲-۴-۵ وسایل انتقال بار.....	۱۰۹
۵-۵ مزاحمت‌ها.....	۱۱۰
خلاصه.....	۱۱۳
مراجع.....	۱۱۳

فصل ششم

طیف‌سنجی جرمی با پلاسمای جفت‌شده‌ی القایی.....	۱۱۵
۱-۶ اصول طیف‌سنجی جرمی.....	۱۱۶
۱-۱-۶ ساختار اتمی.....	۱۱۶
۲-۱-۶ اصطلاحات علمی.....	۱۱۸
۲-۶ طیف‌سنجی جرمی برای مواد معدنی.....	۱۱۹
۱-۲-۶ منبع یون: ICP.....	۱۲۰
۳-۶ رابط.....	۱۲۱
۴-۶ طیف‌سنج جرمی.....	۱۲۲
۱-۴-۶ طیف‌سنج جرمی چهارقطبی.....	۱۲۳
۲-۴-۶ طیف‌سنج جرمی میدان شعاعی.....	۱۲۶
۳-۴-۶ طیف‌سنج جرمی تله‌ی یونی.....	۱۳۰
۴-۴-۶ طیف‌سنج جرمی زمان پرواز (TOF).....	۱۳۰
۵-۶ آشکارسازها.....	۱۳۱

۱۳۴.....	۶-۶ مزاحمت‌ها.....
۱۳۴.....	۱-۶-۶ مزاحمت‌های یون‌های با جرم یکسان.....
۱۳۵.....	۲-۶-۶ مزاحمت‌های مولکولی.....
۱۳۷.....	۱-۲-۶-۶ مزاحمت‌های چنداتمی.....
۱۴۰.....	۲-۲-۶-۶ مزاحمت‌های چنداتمی با بار دو گانه.....
۱۴۰.....	۳-۶-۶ اصلاح مزاحمت‌های مولکولی.....
۱۴۰.....	۱-۳-۶-۶ شرایط پلاسمای دمای پایین.....
۱۴۱.....	۲-۳-۶-۶ سلول‌های برخورد/ واکنش.....
۱۴۵.....	۴-۶-۶ مزاحمت‌های غیرطیفی: ناشی از بافت نمونه.....
۱۴۶.....	۱-۴-۶-۶ مشکلات مربوط به ICP.....
۱۴۷.....	۲-۴-۶-۶ مشکلات مربوط به طیف‌سنجی جرمی.....
۱۴۷.....	۷-۶ آنالیز رقیق‌سازی ایزوتوپی.....
۱۵۰.....	۸-۶ تفسیر طیف جرمی.....
۱۵۶.....	خلاصه.....
۱۵۶.....	مراجع.....

فصل هفتم

۱۵۷.....	کاربردهای انتخابی فناوری پلاسمای جفت‌شده‌ی القایی.....
۱۵۸.....	۱-۷ علم پزشکی قانونی: تجزیه‌ی اسناد.....
۱۶۱.....	۲-۷ تجزیه‌های صنعتی: زغال سنگ.....
۱۶۸.....	۳-۷ تجزیه‌های بیولوژیکی و بالینی: خون و ادرار.....
۱۷۳.....	۴-۷ تجزیه‌ی مواد: اکسید گادولینیم.....
۱۷۶.....	۵-۷ تجزیه‌ی محیطی: خاک.....
۱۸۱.....	۶-۷ تجزیه‌ی مواد غذایی: محصولات لبنی.....
۱۸۷.....	۷-۷ تجزیه‌ی دارویی.....
۱۸۸.....	خلاصه.....
۱۸۸.....	مراجع.....

فصل هشتم

۱۸۹.....	اطلاعات تکمیلی: ثبت نتایج و منابع انتخاب‌شده.....
۱۸۹.....	۱-۸ ثبت نتایج و اطلاعات در آزمایشگاه.....

۱۸۹.....	۸-۱ مقدمه
۱۹۰.....	۸-۱-۲ مثالی از فرم اطلاعات
۱۹۴.....	۸-۲ منابع انتخاب شده
۱۹۴.....	۸-۲-۱ به روز بودن
۱۹۵.....	۸-۲-۲ درک اصول ICP و مطالب مربوط به آن
۱۹۹.....	خلاصه
۲۰۱.....	پاسخ به سؤالات خودآزمایی

فصل اول

روش شناسی تجزیه‌ی عناصر کم‌مقدار

اهداف یادگیری

- آگاهی از انواع مختلف آلودگی‌هایی که می‌توانند باعث بروز مشکلاتی در آنالیز عناصر کم‌مقدار شوند.
- آشنایی با اصطلاحات و تعاریف استفاده‌شده در شیمی تجزیه
- درک درست از محدوده‌ی واحدهای استفاده‌شده در شیمی تجزیه
- توانایی ارزیابی اطلاعات عددی با واحدهای صحیح و تبدیل واحدها در صورت لزوم
- توانایی ارزیابی اطلاعات به صورت جدول
- توانایی ارزیابی اطلاعات به صورت نمودار
- توانایی تعیین غلظت عنصر از نمودار خطی با استفاده از معادله‌ی $y=mx+c$
- توانایی محاسبه‌ی ضریب رقت^۱ برای نمونه‌های مایع و جامد و اندازه‌گیری غلظت عناصر در نمونه‌ی اصلی
- درک درست مفهوم اطمینان کیفی^۲ در آزمایشگاه تجزیه
- درک درست از اهمیت مواد مرجع تأیید‌شده^۳ در تجزیه‌ی عنصری

-
1. Dilution factor
 2. Quality assurance
 3. Certified reference materials

۱-۱ مقدمه

تجزیه‌ی عناصر کم‌مقدار به چیزی بیش از شناخت روش‌های تجزیه‌ای استفاده‌شده نیاز دارد که شامل آگاهی از محدوده‌ی وسیعی از مراحل است که با یک‌دیگر جمع‌شده و نتیجه‌ی نهایی را ایجاد می‌کنند. این مراحل را می‌توان به شرح زیر بیان کرد:

- نمونه‌برداری، ذخیره‌سازی، نگهداری و روش‌های آماده‌سازی نمونه
- روش تجزیه
- کنترل اطلاعات شامل روش‌های کالیبراسیون و استفاده از مواد مرجع تأییدشده برای کنترل کیفیت
- مدیریت اطلاعات شامل گزارش نتایج و تفسیر آن‌ها

چون این موضوعات در این کتاب به صورت مختصر بحث می‌شوند، خواننده برای بررسی دقیق‌تر آن‌ها باید به منابع دیگری مراجعه کند مانند کتاب‌هایی مراجعه کند که در فصل هشتم پیشنهاد شده است.

در مواجهه با تجزیه‌ی عناصر کم‌مقدار، تدابیر ویژه‌ی بیش‌تری شامل مدیریت مزاحمت‌ها، انتخاب واکنش‌گرها و اسیدها و پاکیزگی محیط تجزیه مورد نیاز است. برای مثال، درجه‌ی خلوص مواد شیمیایی که برای تهیه‌ی استانداردها استفاده می‌شود یک مسئله‌ی مهم در محدوده‌ی غلظتی تجزیه‌ی عناصر کم‌مقدار (کم‌تر از یک میکروگرم در میلی‌لیتر) محسوب می‌شود. مواد شیمیایی با درجه‌ی GPR تا AnalAR موجود هستند. در هر صورت این توصیف‌ها درجه‌ی خلوص مواد شیمیایی را مشخص نمی‌کنند (خلوص مواد شیمیایی بر روی ظروف آن‌ها نوشته می‌شود مثلاً ۹۹٫۸٪). بلکه مشخص‌کننده‌ی تلاش تولیدکننده برای تهیه‌ی مواد شیمیایی با درجه‌ی خلوص بالاتر است. برای مواد با درجه‌ی AnaLaR شرکت تولیدکننده آن‌ها را جهت تجزیه‌ی شیمیایی تولید کرده است. این تلاش اضافه با بهای بیش‌تری جبران می‌شود که مشتری برای خرید این محصولات می‌پردازد. استفاده از نمونه‌ی شاهد در تجزیه برای تشخیص برخی خطاها ضروری است.

خطر آلودگی مسئله‌ی اصلی در تجزیه‌ی عناصر کم‌مقدار است. همان‌گونه که در بالا بحث شد، علاوه بر واکنش گر که برای آماده‌سازی استانداردها استفاده می‌شود، آلودگی حاصل از ظروف نمونه مانند ظروف حجم‌سنجی، پیپت و غیره نیز می‌تواند مسئله‌ی بسیار مهمی باشد. برای مثال یون‌های فلزی می‌توانند جذب ظروف شیشه‌ای نگه‌داری نمونه شوند و سپس در محیط اسیدی در محلول رها شوند و ایجاد آلودگی کنند. این مشکل ظروف شیشه‌ای را می‌توان با خیساندن آن‌ها قبل از استفاده در محلول اسید نیتریک ۱۰٪ حداقل به مدت ۲۴ ساعت و سپس شستن به‌وسیله‌ی آب بدون یون (سه مرتبه) به حداقل رساند.

سؤال مباحثه‌ای ۱-۱. به نظر شما چه آبی تمیز است؟

پاسخ. آب آشامیدنی، آب آشامیدنی که به صورت تجاری بسته‌بندی شده‌ی باشد یا آب مقطر آزمایشگاهی. جواب حقیقی این سؤال بستگی به نوع و روش تجزیه‌ی دارد. برای تجزیه‌ی عناصر کم‌مقدار امکان استفاده از دستگاه‌های صنعتی تقطیر آب وجود دارد. این دستگاه‌ها از ترکیبی از ستون‌های تعویض یون برای جذب ناخالصی‌های کم‌مقدار کمک می‌گیرند.

ظروف نگه‌داری پس از تمیز کردن برای جلوگیری از آلوده شدن به‌وسیله‌ی گرد و غبار باید پوشانده یا به صورت وارونه قرار داده شود. کار کردن اشخاص در آزمایشگاه نیز یک منبع مهم آلودگی به شمار می‌رود. بنابراین علاوه بر پوشاندن ظروف و استفاده از لباس آزمایشگاه، رعایت مسایل دیگری از قبیل استفاده از دستکش‌های عاری از آلودگی و کلاه‌هایی که سر را کاملاً می‌پوشانند نیز می‌تواند کمک بزرگی به حذف آلودگی‌ها و تجزیه‌ی دقیق‌تر عناصر کم‌مقدار کند.

۲-۱ اصطلاحات تجزیه‌ای و تعاریف آن‌ها

مجموعه‌ی زیر شامل لیست الفبایی^۱ مهم‌ترین اصطلاحات تجزیه‌ای مورد استفاده در تجزیه با طیف‌سنجی پلاسما‌ی جفت‌شده‌ی القایی است.

۱. ترتیب الفبایی، در کتاب اصلی براساس حروف لاتین بوده است.

صحت^۱: کمیت مشخص‌کننده‌ی تفاوت میانگین مجموعه‌ای از نتایج (یا یک نتیجه) و مقداری که به منزله‌ی مقدار درست یا صحیح برای کمیت اندازه‌گیری‌شده مقبول واقع شده است.

هضم اسیدی: استفاده از اسید (و معمولاً گرما) برای تخریب بافت نمونه‌ای آلی برای آزاد کردن فلزات موجود در نمونه.

بخشی از نمونه^۲: مقدار مشخص از ماده‌ی همگن‌شده با فرض چشم‌پوشی از خطای نمونه‌برداری.

آنالیت^۳: جزیی از نمونه که در نهایت به صورت مستقیم یا غیرمستقیم اندازه‌گیری می‌شود.

گرایش^۴: خطای سیستماتیک در روش تجزیه‌ای که انحراف مثبت یا منفی از میانگین نتیجه‌ی تجزیه‌ای از نتیجه‌ی درست (اندازه‌گیری‌شده یا فرضی) را نشان می‌دهد.

کالیبراسیون: مجموعه‌ای از عملکردها که تحت شرایط خاص به‌دست می‌آیند و بیان‌کننده‌ی رابطه‌ی بین مقادیر مشخص‌شده از دستگاه یا سیستم اندازه‌گیری و مقادیر واقعی است.

منحنی کالیبراسیون: نمایش گرافیکی از سیگنال اندازه‌گیری‌شده برحسب تابعی از کمیت آنالیت.

ماده‌ی مرجع تأییدشده^۵: ماده‌ی مرجع تأییدشده که مقادیر یک یا چند خاصیت را نشان می‌دهد از مرجع صلاحیت‌دار در واحدهای مورد نظر اندازه‌گیری‌شده است و برای هر مقدار تأییدشده یک عدم قطعیت به همراه سطح اطمینان آن ارائه شده است.

عامل کمپلکس‌کننده: گونه‌های شیمیایی (یک یون یا ترکیب) که با استفاده از جفت الکترون‌های منفرد به یون فلزی متصل می‌شوند.

فاصله‌ی اطمینان^۶: محدوده‌ای از مقادیر که شامل جواب صحیح در سطح مشخصی از احتمال هستند. سطح احتمال با اصطلاح *سطح اطمینان* نیز شناخته می‌شود.

حد اطمینان^۷: مقدار انتهایی یا مقادیر مرزی در فاصله‌ی اطمینان.

-
1. Accuracy
 2. Aliquot
 3. Analyte
 4. Bias
 5. Certified Reference Material (CRM)
 6. Confidence interval
 7. Confidence limit

آلودگی: یک مسئله‌ی غیرعمدی در آنالیز عناصر کم‌مقدار در مورد گونه‌هایی که در نمونه‌ی اولیه وجود ندارند و می‌توانند منجر به ایجاد خطا در اندازه‌گیری شوند. این مسئله ممکن است در هر مرحله‌ای از آنالیز اتفاق بیفتد. روش‌های اطمینان کیفی مانند آنالیز شاهد و مواد مرجع برای شناسایی آلودگی، استفاده می‌شوند.

کنترل مواد مضر برای سلامتی: قوانین حقوقی خاصی برای بالا بردن ایمنی و مدیریت خطر در مکان‌هایی وضع شده است که مواد شیمیایی یا بیولوژیکی خطرناک استفاده می‌کنند.

هم‌رسوبی: رسوب توأم یون‌های محلول در آب هنگام رسوب دادن یون‌های با حلالیت کم‌تر.

ضریب رقت: ضریبی ریاضی که در اطلاعات (به‌دست آمده از منحنی کالیبراسیون) اعمال می‌شود و امکان تعیین غلظت در نمونه‌ی اصلی را فراهم می‌کند. در مورد نمونه‌های جامد، این ضریب شامل وزن نمونه به حجمی که نمونه‌ی قبل از تجزیه‌ی نهایی در آن هضم یا استخراج شده است و برای نمونه‌های مایع، شامل حجم اولیه و حجم استخراج یا هضم نمونه‌ی قبل از تجزیه‌ی نهایی است.

حل شده: ماده‌ای که قبل از اضافه کردن اسید به آن از غشا یا منفذی به قطر ۴۵ میکرون عبور کند.

خاکسترسازی خشک^۱: استفاده از حرارت برای شکستن ساختار آلی ماده‌ای به منظور آزاد کردن یون‌های فلزی موجود در آن.

خطا: خطای نتیجه‌ی تجزیه‌ای، تفاوت بین نتیجه به‌دست آمده و مقدار واقعی آن است.

خطای تصادفی: نتیجه‌ی اندازه‌گیری منهای میانگین به‌دست آمده از تعداد بی‌شمار اندازه‌گیری‌های

یکسان از جزء اندازه‌گیری شده که در شرایط تکرارپذیر انجام شده باشند.

خطای سیستماتیک: میانگینی که از تعداد بی‌شمار اندازه‌گیری‌های یکسان در شرایط تکرارپذیر

به‌دست می‌آید منهای مقدار واقعی جزء اندازه‌گیری شده.

استخراج: جداسازی ماده‌ی محلول از ترکیب جامد به وسیله‌ی حلال یا جداسازی یک یا چند

ترکیب از ساختار مایع به وسیله‌ی حلال امتزاج‌پذیر با مایع یا چیزی شبیه به آن.

ارقام شایستگی^۲: مشخصه‌ای که درباره‌ی کیفیت کارکرد دستگاه یا روش تجزیه‌ای بحث می‌کند.

1. Dry ashing

2. Figure of merit

مطابقت با هدف^۱: میزان اطلاعات تولیدشده در فرایند اندازه‌گیری که فرد را قادر به تصمیم‌گیری درست، کاربردی و اجرایی برای هدف مورد نظر می‌کند.

ناهمگنی^۲: میزان پخش‌شدگی تصادفی یک ویژگی خاص یا یک جزء در یک جسم. میزان ناهمگونی عاملی تعیین‌کننده در خطای نمونه‌برداری است.

همگونی^۳: میزان پخش‌شدگی یکنواخت یک ویژگی یا یک جزء در یک جسم. ماده ممکن است نسبت به آنالیت همگن و نسبت به آنالیت دیگر ناهمگن باشد.

مزاحمت: هر جزء از نمونه که جواب نهایی را تحت تأثیر قرار دهد.

حدتشخیص: حدتشخیص روش تجزیه‌ای خاصی است که شامل کم‌ترین مقدار آنالیت مشخص در نمونه است که لزومی ندارد به صورت مقدار مشخص گزارش شود. حدتشخیص که برای غلظت با نماد C_L و برای کمیت با نماد Q_L بیان می‌شود، شامل کم‌ترین مقدار، X_L است که می‌تواند بر اثر یک روش با صحت مقبول اندازه‌گیری شود. مقدار X_L با رابطه‌ی زیر تعیین می‌شود:

$$X_L = x_{bl} + k s_{bl}$$

که در آن x_{bl} میانگین مقادیر اندازه‌گیری‌شده برای شاهد و s_{bl} انحراف استاندارد اندازه‌گیری شاهد و k ضریب عددی است که با توجه به درجه‌ی اطمینان مورد نیاز انتخاب می‌شود. برای بسیاری از اهداف، حدتشخیص سه برابر s_{bl} یا سه برابر نسبت سیگنال به نوفه^۴ با فرض صفر بودن شاهد در نظر گرفته می‌شود.

حدتعیین: حدتعیین برای روش تجزیه‌ای به خصوص کم‌ترین مقدار آنالیت موجود در نمونه است که می‌تواند به صورت کمی با عدم قطعیت مناسب تعیین مقدار شود. مقدار آن ده برابر نسبت سیگنال به نوفه با فرض صفر بودن شاهد در نظر گرفته می‌شود.

-
1. Fitness for purpose
 2. Heterogeneity
 3. Homogeneity
 4. Noise

محدوده‌ی دینامیک خطی^۱: محدوده‌ی غلظتی است که در آن منحنی کالیبراسیون تجزیه‌ای خطی است.

خطی بودن: این کلمه معرف توانایی روش در به‌دست آوردن نتایج آزمایشی متناسب با غلظت آنالیت است.

استخراج مایع - مایع: روشی که در آن جزء حل‌شده در مخلوط مایع از حلال دومی که آن جزء در آن نیز محلول است کشانده می‌شود و عمل استخراج صورت می‌گیرد در صورتی که دو مایع با هم غیرقابل امتزاج باشند.

بافت نمونه: حامل جزء مورد آزمایش (آنالیت)، همه‌ی اجزای نمونه به استثنا آنالیت مورد نظر یا ماده‌ای با کم‌ترین غلظت قابل دستیابی.

کمیت مورد اندازه‌گیری^۲: کمیتی ویژه برای اندازه‌گیری.

روش: شیوه‌ی کلی و سیستماتیک مورد نیاز برای انجام تجزیه که شامل تمام مراحل تجزیه است، نه فقط شامل تعیین مقدار نهایی با دستگاه.

هضم با مایکروویو: روش هضم بافت مواد آلی برای رها شدن یون‌های فلزی موجود در آن با استفاده از اسید در دما و فشار بالا به کمک تابش مایکروویو که می‌تواند در ظروف در بسته یا در باز انجام شود.

ترکیب آلی فلزی: ترکیب آلی که در آن یون فلزی به وسیله‌ی پیوند کووالانسی به کربن متصل شده است.

داده پرت^۳: مشاهده‌ی داده در یک سری از داده‌ها که به نظر می‌رسد با سایر داده‌های این مجموعه هم‌خوانی ندارد.

دقت^۴: نزدیکی نتایج مجزای به‌دست آمده از هم تحت شرایط یکسان.

آنالیز کیفی: آنالیز شیمیایی طراحی شده برای تعیین اجزای ماده یا بافت.

1. Linear Dynamic Range (LDR)

2. Measurand

3. Outlier

4. Precision

اطمینان کیفی: تمام کارهای سیستماتیک و نقشه‌های لازم برای فراهم آوردن اطمینان کافی از این‌که با رعایت این موارد محصول یا سرویس کیفیت مطلوب را تأمین می‌کند.

کنترل کیفیت^۱: مجموعه فعالیت‌ها و روش‌های عملی که برای تحقق بخشیدن به موارد مورد نیاز برای رسیدن به کیفیت مقبول به کار می‌روند.

نمودار کنترل کیفیت: نمایش تصویری از ردیابی نمونه‌های کنترلی که به تعیین قابلیت اعتماد به نتایج به‌دست آمده کمک می‌کند.

آنالیز کمی: برای اندازه‌گیری کمی (عددی) یک یا تعداد بیش‌تری آنالیت با سطوح مورد نیاز صحت به کار می‌رود.

معرف^۲: ماده‌ی آزمایشی که به منظور انجام واکنش یا مشاهده‌ی چگونگی انجام واکنش به کار می‌رود.

واکنش‌گر شاهد: محلولی که با انجام همه‌ی مراحل روش تجزیه، بدون حضور نمونه‌ی تجزیه‌شده به‌دست می‌آید.

بازیافت: بخشی از کل ماده که با استفاده از روش شیمیایی بازیابی شود.

ماده‌ی مرجع: ماده‌ای که در آن یک یا چند ویژگی به خوبی تعیین مقدار شده باشد که برای کالیبراسیون دستگاه به کار می‌رود، تعیین صحت روش یا نسبت دادن یک مقدار به یک ماده استفاده می‌شود.

تکرارپذیری^۳: دقت در شرایطی که در آن نتایج مستقل با روش یکسان از موارد آزمایشی یکسان در آزمایشگاه به همت اپراتور با استفاده از تجهیزات یکسان با فاصله‌ی زمانی کم (شرایط تکرارپذیر) به‌دست آمده‌اند.

تکثیرپذیری^۴: دقت در شرایطی که نتایج آزمایش برای چند مورد یکسان با استفاده از روش یکسان در آزمایشگاه‌های متفاوت (شرایط تکثیرپذیر) به‌دست آمده‌اند.

-
1. Quality control
 2. Reagent
 3. Repeatability
 4. Reproducibility

ستبری (زمختی):^۱ برای روش تجزیه‌ای این اصطلاح مقیاسی از ظرفیت تحت تأثیر قرار نگرفتن روش با تغییرات کوچک اما عمده‌ای در پارامترهای روش است و بیانگر قابلیت اعتماد^۲ روش هنگام استفاده‌ی معمولی از دستگاه است. در بعضی مواقع با واژه‌ی زمختی^۳ نیز بیان می‌شود.

نمونه: قسمتی از ماده که از مقدار زیادی ماده انتخاب شده است. این واژه باید به صورت مشروط بیان شود مثل: نمونه‌ی نماینده، زیرنمونه و غیره.

گزینش‌پذیری (در تجزیه):

- **کیفی:** میزان مزاحمت سایر مواد هنگام اندازه‌گیری ماده‌ای در روش مشخص برای فرایند مشخص شده.

- **کمی:** واژه‌ای مرتبط با مقادیر دیگر (مثل ثابت، ضریب، اندیس، فاکتور، عدد و غیره) برای شناسایی کمی مزاحمت‌ها.

نسبت علامت به نوفه: مقدار تأثیر نوفه در سیگنال کنترلی. معمولاً به صورت بزرگی علامت تقسیم بر انحراف استاندارد سیگنال زمینه در نظر گرفته می‌شود.

استخراج به وسیله‌ی حلال: جدا کردن ماده‌ی محلول از مخلوط جامد با حلال یا جدا کردن یک یا چند ترکیب از مخلوط مایع با حلال که مایع در آن قابل امتزاج نباشد.

گونه‌شناسی:^۴ فرایند تعیین مقدار کمی یا شناسایی اشکال یا فازهای مختلف موجود در ماده یا توصیف مقدار یا انواع این گونه‌ها و اشکال.

استاندارد (انواع مختلف): یک وجود پذیرفته‌شده همگانی است و به دستور مرجع شناخته‌شده تأیید می‌شود. ممکن است ماده یا محلول (مانند ترکیب آلی با خلوص مشخص یا محلول آبی از فلز با غلظت مشخص) یا سند (مانند روش‌شناسی برای تجزیه یا سیستم کیفیت) باشد.

واژه‌های مرتبط با آن عبارت‌اند از:

استاندارد تجزیه‌ای: (که معمولاً در معنای محلول استاندارد نیز شناخته می‌شود) محلول یا ترکیب حاوی آنالیت است که برای آزمودن کارایی یک روش یا دستگاه استفاده می‌شود.

-
1. Robustness
 2. Reliability
 3. Ruggedness
 4. Speciation

استاندارد کالیبراسیون: محلول یا ترکیب حاوی آنالیت با مقدار مشخص که برای تعیین پاسخ مرتبط با دستگاه یا روش به کار می‌رود.

استاندارد خارجی: ماده‌ی اندازه‌گیری شونده که معمولاً با آنالیت یکسان است و به صورت مستقل از نمونه آنالیز می‌شود.

استاندارد داخلی: یک اندازه‌گیری شونده که مشابه آنالیت است؛ اما با آن یکسان نیست و با نمونه مخلوط می‌شود.

روش استاندارد: روشی برای انجام آنالیز شیمیایی که مستندشده و به دستور مرجع ویژه تأیید شده است.

افزایش استاندارد: افزودن مقدار مشخصی از آنالیت به نمونه برای تعیین پاسخ نسبی آشکارساز به آنالیت که همراه با بافت نمونه است. این پاسخ نسبی سپس برای تعیین غلظت آنالیت در نمونه استفاده می‌شود.

محلول مادر: معمولاً محلول استاندارد یا واکنش‌گر است که پایداری آن تأیید شده است و در مقادیر زیاد تولید می‌شود. این محلول‌ها معمولاً هنگام استفاده باید رقیق‌سازی شوند.

زیرنمونه: ممکن است الف) قسمتی از نمونه که به وسیله‌ی انتخاب یا تقسیم‌بندی به‌دست آمده باشد یا ب) واحد مجزا که از قسمتی از نمونه به‌دست آمده باشد یا ج) محصول نهایی نمونه‌برداری چندمرحله‌ای باشد.

مقدار صحیح: مقداری که با کمیت تعریف‌شده مورد نظر هم‌خوانی دارد.

عدم قطعیت: مشخصه‌ای وابسته به نتیجه‌ی اندازه‌گیری که مشخص‌کننده‌ی پراکندگی مقادیر کمیت مورد اندازه‌گیری است.

۱-۳ واحدها

سیستم بین‌المللی واحدها (SI) از یک سری واحدهای پایه استفاده می‌کند (جدول ۱-۱) که بقیه‌ی واحدها از آن‌ها مشتق می‌شوند. برخی از معمول‌ترین واحدهای مشتق‌شده از سیستم SI در جدول ۱-۲ نشان داده شده‌اند. هنگام استفاده از واحدها استفاده از اعدادی در محدوده‌ی 10^{-1} تا 10^6 همراه با به کار بردن پیشوندها معمول است. که همه مضربی از 10^3 هستند (جدول ۱-۳). این مهارت فوق‌العاده برای

تبدیل این واحدها و پیشوندها است. برای مثال 1 mol/L هم‌چنین می‌تواند به صورت $1000 \text{ } \mu\text{mol/mL}$ یا 1000 mmol/L یا $1000 \text{ nmol/}\mu\text{L}$ گزارش شود.

خودآزمایی ۱-۱. پیشوندهای نشان داده‌شده در زیر (جدول ۱-۳) در علم تجزیه به‌وفور استفاده می‌شوند. مقادیر زیر را براساس پیشوندهای داده‌شده بازنویسی کنید.

پیشوند	پیشوند	پیشوند	کمیت
Nm	μm	m	$3 \times 10^{-7} \text{ m}$
$\mu\text{mol/L}$	mmol/L	mol/L	$6.9 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$
ng/ μL	mg/L	$\mu\text{g/mL}$	۲۸۰ ppm

۴-۱ راهکارهای کالیبراسیون

تجزیه‌های کمی در طیف‌سنجی پلاسما به آماده‌سازی یک سری از استانداردهای کالیبراسیون از یک محلول مادر نیاز دارد. این استانداردها در بالن‌های حجمی آماده می‌شوند. محلول‌های کالیبراسیون معمولاً براساس غلظت مولار آن‌ها مانند mol/L یا غلظت جرمی آن‌ها مانند g/L تهیه می‌شوند که هر دو روش شامل حل کردن مقدار مشخصی در حجم واحد است (غلظت یا مقدار/حجم). استفاده از مواد شیمیایی جامد یا مایع با بالاترین درجه‌ی خلوص ممکن، در تهیه‌ی محلول مادر بسیار مهم است.

جدول ۱-۱. واحدهای متداول در SI [۱].

کمیت مورد اندازه‌گیری	نام واحد	نشانه‌ی واحد
طول	متر	m
جرم	کیلوگرم	kg
مقدار ماده	مول	mol
زمان	ثانیه	s
دمای ترمودینامیکی	کلوین	K
شدت روشنایی	کاندلا	cd

جدول ۱-۲. واحدهای متداول مشتق‌شده از سیستم SI [۱].

تعریف واحدهای مشتق‌شده‌ی جایگزین	تعریف براساس واحدهای اصلی	نشانه واحد	نام واحد	کمیت اندازه‌گیری‌شده
N m	$\text{m}^2 \text{kg s}^{-2}$	J	ژول	انرژی
J m^{-1}	m Kg s^{-2}	N	نیوتن	نیرو
N m^{-2}	$\text{Kg m}^{-1} \text{s}^{-2}$	Pa	پاسکال	فشار
J V^{-1}	A s	C	کولمب	بار الکتریکی
----	s^{-1}	Hz	هرتز	فرکانس

جدول ۱-۳. پیشوندهای متداول [۱].

ضریب	پیشوند	نشانه
10^{18}	اگزا (exa)	E
10^{15}	پتا (peta)	P
10^{12}	ترا (tera)	T
10^9	گیگا (giga)	G
10^6	مگا (mega)	M
10^3	کیلو (kilo)	k
10^{-3}	میلی (milli)	m
10^{-6}	میکرو (micro)	μ
10^{-9}	نانو (nano)	n
10^{-12}	پیکو (pico)	p
10^{-15}	فمتو (femto)	f
10^{-18}	آتو (atto)	a

سؤال مباحثه‌ای ۱-۲. چگونه می‌توانید محلول ۱۰۰۰ ppm سرب را از نیترات سرب تهیه کنید؟

پاسخ. جرم مولکولی نیترات سرب $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ برابر $331/20$ و جرم اتمی سرب برابر $207/19$ است. بنابراین به سادگی با تقسیم جرم مولکولی بر جرم اتمی می‌توان مقدار دقیق نیترات سرب مورد نیاز برای حل کردن در یک لیتر آب برای رسیدن به محلول ۱۰۰۰ ppm از سرب را به‌دست آورد. جواب برابر است با $207/19 \div 331/20 = 1/5985$ یعنی برابر $1/5985$ گرم از نیترات سرب در یک لیتر آب. (اگرچه معمولاً یک لیتر از محلول ذخیره نیاز نیست).

سؤال مباحثه‌ای ۱-۳. چه مقدار نیترات سرب باید وزن شود تا ۱۰۰ میلی‌لیتر از محلول ذخیره ۱۰۰۰ ppm ساخته شود؟

پاسخ. با توجه به سؤال ۱-۲، وزن مورد نیاز به راحتی با تقسیم مقدار به‌دست آمده برای یک لیتر، بر ۱۰ به‌دست می‌آید که برابر با ۰/۱۵۹۹ گرم است.

۱-۵ ارایه‌ی اطلاعات: جدول‌ها

هنگام کار در آزمایشگاه، ثبت اطلاعات به صورت جدول بسیار مفید است. این روش زمانی که اطلاعات به صورت دو ستونی وارد شوند مفیدتر است. برای کارهای بعدی و جلوگیری از خطاها انتخاب نام مناسب برای ستون‌ها، مثلاً غلظت به‌دست آمده (بر حسب $\mu\text{g/L}$) و سیگنال (میلی‌ولت) و ثبت اطلاعات مربوط به رقیق‌سازی هر نمونه بسیار ضروری است (فصل ۸ را ببینید). برای نمونه داده‌های اندازه‌گیری غلظت سرب در جدول ۱-۴ آورده شده است.

جدول ۱-۴. مثالی از چگونگی ثبت اطلاعات کمی برای آزمایش ICP-MS.

غلظت (بر حسب $\mu\text{g/L}$)	شدت سرب (بر حسب شمارش در ثانیه)
۰	۵۶۵
۱۰	۱۹۸۸۷
۲۰	۴۵۳۵۶
۳۰	۵۳۸۷۶
۴۰	۷۸۵۴۳
۵۰	۹۹۶۵۴

ثبت اطلاعات با خودکار در دفترچه یادداشت در آزمایشگاه بسیار سودمند است زیرا می‌توان هر تغییر را به سادگی با خط کشیدن روی داده غلط و وارد کردن داده درست اصلاح کرد.

۱-۶ ارایه‌ی اطلاعات: نمودارها

اکثر نمودارها امروزه به جای دست با استفاده از نرم افزارهای رایانه‌ای مانند Excel رسم می‌شوند. به هر حال شما باید به یاد داشته باشید که هنوز هم به رسم منحنی‌ها به وسیله‌ی دست، به منزله‌ی

معمول‌ترین روش رسم نمودار بر روی کاغذهای مخصوص نیاز دارید. بدون در نظر گرفتن روش رسم نمودار، اطمینان از رسم صحیح و نشان‌گذاری درست آن بسیار مهم است. همه‌ی نمودارها باید توصیف عددی و عنوان داشته باشند؛ برای نمونه «شکل ۳-۲ تأثیر زمان (ساعت) بر روی بازیافت گونه‌های فلزی از نمونه‌ی رسوب».

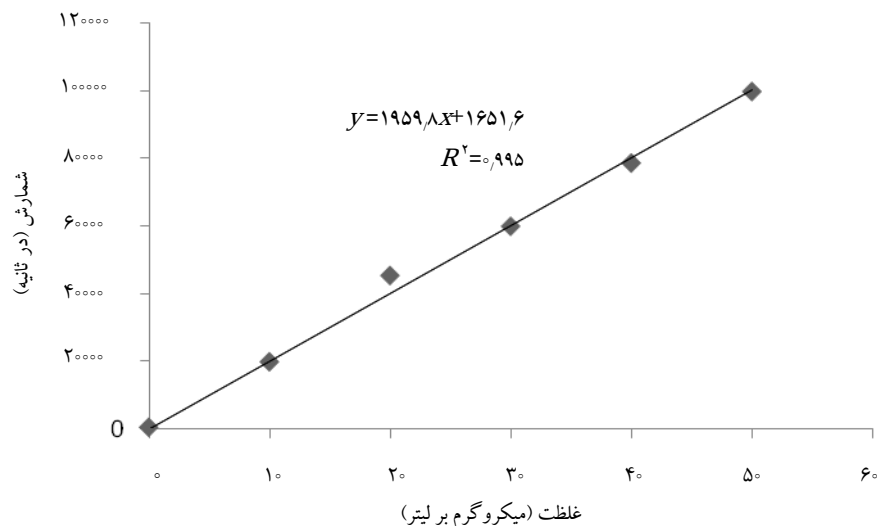
نمودارها معمولاً برای توصیف رابطه‌ی بین دو متغیر « y و x » به کار می‌روند. معمولاً x به محور افقی نسبت داده می‌شود و متغیر مستقلی مانند غلظت با واحدهای مناسب در آن نمایش داده می‌شود. محور عمودی یا y برای رسم تغییرات متغیر وابسته مانند سیگنال پاسخ استفاده می‌شود. رابطه‌ی زیر عمومی‌ترین رابطه‌ی ریاضی است که برای خطوط مستقیم به کار می‌رود.

$$y = mx + c$$

که در آن y سیگنال پاسخ، مانند سیگنال برحسب میلی‌ولت و x غلظت محلول استفاده‌شده (با واحدهای مناسب مانند $\mu\text{g/ml}$ یا ppm)، m شیب منحنی و c عرض از مبدأ محور x است.

نمایش نمودار نوعی از اطلاعات به دست آمده از آزمایش تعیین مقدار سرب در نمونه با استفاده از ICP-MS در شکل ۱-۱ نشان داده شده است (اطلاعات از جدول ۱-۴ استخراج شده است).

روش جایگزین برای رسیدن به کالیبراسیون مستقیم (همان گونه که قبلاً بحث شد) استفاده از روش افزایش/استاندارد است. این روش مخصوصاً زمانی که نمونه حاوی قسمتی از بافت باشد می‌تواند مفید باشد که به صورت بالقوه ایجاد مزاحمت می‌کند. در این روش منحنی کالیبراسیون، از نقطه‌ی صفر عبور نمی‌کند (در هر دو محور x و y). از آنجا که کارکرد روش افزایش استاندارد، کاهش دادن اثرات بافت موجود در نمونه است، باید دقت شود که محلول‌های استاندارد مورد استفاده، همگی حاوی حجم یکسانی از نمونه باشند برای مثال حجم‌های یکسان از نمونه‌ی مورد تجزیه به محلول‌های کالیبراسیون اضافه می‌شوند. هر یک از این محلول‌ها که حاوی حجم یکسانی از نمونه هستند با ICP اندازه‌گیری شده و جواب به دست آمده ثبت می‌شود.

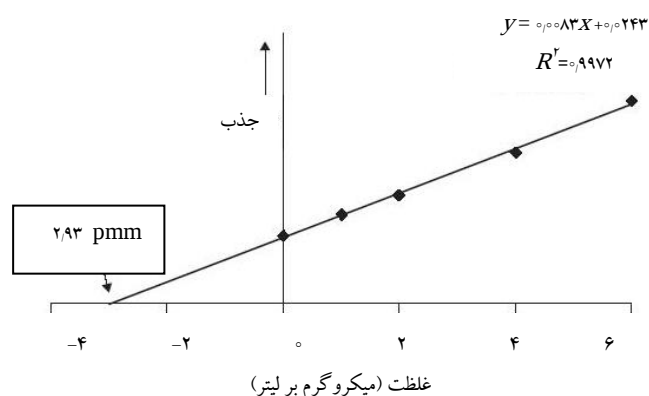


شکل ۱-۱. منحنی کالیبراسیون به کار برده شده برای اندازه‌گیری سرب (Pb^{2+}) در نمونه (جدول ۴-۱).

R در این شکل (و همچنین در شکل ۲-۱) ضریب همبستگی نامیده می‌شود و معیاری از کیفیت کالیبراسیون است. در عمل به دلیل این که حساسیت R^2 درباره‌ی تغییرات بیش‌تر از R است از R^2 استفاده می‌شود. مقدار عددی آن بین ۱- و ۱+ متغیر است و مقادیر نزدیک به ۱- و ۱+ نشان دهنده‌ی منحنی کالیبراسیون کاملاً مناسب است.

به هر حال رسم سیگنال پاسخ (مثلاً بر حسب میلی‌ولت) بر حسب غلظت آنالیت نمودار به‌دست می‌دهد که از نقطه‌ی صفر و صفر (نقطه‌ی صفر هر دو محور) عبور نمی‌کند؛ اما در صورت رسم صحیح اگر خط ادامه پیدا کند می‌تواند از محور X برون‌یابی شود. با رسیدن به غلظت ثابت در محور X غلظت محلول ناشناخته می‌تواند تعیین شود (شکل ۲-۱). ضروری است که نمودار تا انتها به صورت خطی باشد تا به بیان دیگر خطای قابل ملاحظه‌ای مشاهده نشود. در هیچ‌کدام از نمودارهای کالیبراسیون مستقیم و افزایش استاندارد جواب به‌دست آمده از نمونه جواب نهایی مقدار فلز در نمونه‌ی ابتدایی نیست، به این دلیل که معمولاً نمونه یک یا چند مرحله آماده‌سازی را پشت سر گذاشته است. در مورد نمونه‌ی جامد، این آماده‌سازی ممکن است شامل هضم اسیدی باشد (بخش ۲-۳-۱ را ببینید) در حالی که در مورد نمونه‌ی مایع، استخراج مایع - مایع را شامل می‌شود (بخش ۲-۳-۱ را ببینید). آن‌چه در هر دو مورد به آن نیاز داریم ضریب تصحیح یا ضریب رقت است که با توجه به

روش آماده‌سازی محاسبه می‌شود. در زیر نمونه‌هایی از فرم‌های عمومی محاسبات لازم در مورد الف) نمونه‌ی مایع که با استفاده از آمونیم پیرولیدین دی‌تیوکاربامات (APDC)، متیل‌ایزوبوتیل کتون (MIBK) استخراج‌شده و ب) نمونه‌ی جامدی که هضم اسیدی بر روی آن انجام شده، ارائه شده است (شکل‌های ۱-۲ و ۳-۲ را برای توضیحات بیش‌تر روش، مطالعه کنید).



شکل ۱-۲. اندازه‌گیری سرب در خاک: روش افزایش استاندارد [۱].

۷-۱ محاسبات: ضرایب رقت

مطالعه‌ی موردی ۱.

غلظت مس در فاضلاب حاصل از واحد محلی تولید فاضلاب را بر حسب $\mu\text{g/ml}$ محاسبه کنید. نمونه‌ای از این فاضلاب با حجم ۱۵۰ میلی‌لیتر به وسیله‌ی استخراج مایع - مایع با APDC، دی‌اتیل آمونیم - دی‌اتیل - دی‌تیوکاربامات (DDDC) در ۲۰ میلی‌لیتر MIBK استخراج شده است. محصول استخراج سپس به حجم ۲۵ میلی‌لیتر رسیده است. ضریب رقت را محاسبه کنید.

پاسخ.

$$25 \text{ ml} / 150 \text{ ml} = 0.167 \text{ ml/ml}$$

اگر این محلول تجزیه شود و جواب به‌دست آمده در محدوده‌ی خطی منحنی باشد (شکل ۱-۱) را ببینید). مقدار فاکتور رقت باید در غلظت به‌دست آمده از نمودار ضرب شود. مقدار نهایی به‌دست آمده بیانگر غلظت مس در نمونه‌ی فاضلاب اولیه است.

مطالعه‌ی موردی ۲.

غلظت سرب در نمونه‌ی خاک به‌دست آمده از یک زمین آلوده را بر حسب $\mu\text{g/g}$ محاسبه کنید. نمونه‌ی توزین‌شده از خاک با وزن $۵/۲۴۵۶$ گرم با استفاده از اسید نیتریک و آب اکسیژنه هضم اسیدی می‌شود (شکل ۲-۳ را ببینید). سپس سرد شده و به بالن حجمی ۱۰۰ میلی‌لیتری منتقل می‌شود. با آب مقطر به حجم می‌رسد. این محلول سپس دوباره رقیق می‌شود و ۱۰ میلی‌لیتر از آن با آب خالص، به حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر می‌رسد. ضریب رقت را محاسبه کنید.

$$(۱۰۰\text{ml}/۵/۲۴۵۶\text{g}) \times (۱۰۰\text{ml}/۱۰\text{ml}) = ۱۹۰/۶۴\text{ ml/g}$$

اگر محلول تجزیه شود و جواب در محدوده‌ی خطی منحنی باشد مقدار ضریب رقت در غلظت به‌دست آمده از منحنی ضرب می‌شود و جواب نهایی بیان‌کننده‌ی غلظت سرب در خاک آلوده است.

۸-۱ کنترل کیفیت و استفاده از مواد مرجع تأییدشده

کنترل کیفیت شامل کارهایی است که برای گرفتن جواب صحیح انجام می‌شود. طرح کلی از اهداف اصلی کنترل کیفیت عبارت‌اند از:

- انتخاب و ارزیابی روش متناسب برای آماده‌سازی نمونه
- انتخاب و ارزیابی روش‌های مناسب تجزیه
- نگه‌داری و بروزرسانی دستگاه‌های تجزیه
- اطمینان از ثبت مناسب روش‌ها و نتایج
- اطمینان از کیفیت نتایج به‌دست آمده
- رسیدن به کیفیت بالای عملکرد آزمایشگاهی

به منظور تحقق بخشیدن به برنامه‌ی کنترل کیفی عالی، تجزیه‌ی مواد مرجع تأییدشده ضروری است. ماده‌ی مرجع شامل ماده‌ای است که مقدار یک یا چند عنصر در آن مشخص شده و عدم قطعیت موجود در اندازه‌گیری آن‌ها به وسیله‌ی روش معتبر تکنیکی برآورد شده است و تأییدیه قابل پیگیری دارد و به دستور مرجع معتبر تأیید شده است. مراجع تأییدکننده شامل NIST، BCR، LGC، BAM و غیره است. تأییدیه علاوه بر اطلاعاتی در مورد جزییات غلظت عناصر تأییدشده و همچنین عدم قطعیت موجود در نمونه اطلاعاتی نیز در مورد حداقل نمونه‌ای که باید استفاده شود، شرایط نگهداری و انبار کردن نمونه میزان رطوبت و غیره را ارایه می‌کند. نمونه‌ای از این تأییدیه‌ها در شکل ۳-۱ نشان داده شده است.

National Institute of Science and Technology Certificate of Analysis			
Standard Reference Material 1515 Apple Leaves			
Certified Concentrations of Constituent Elements ¹			
Element	Concentration (wt%)		
Calcium	1.526 ± 0.015		
Magnesium	0.271 ± 0.008		
Nitrogen (total)	2.25 ± 0.19		
Phosphorus	0.159 ± 0.011		
Potassium	1.61 ± 0.02		
Element	Concentration (μg g ⁻¹) ²	Element	Concentration (μg g ⁻¹) ²
Aluminium	286 ± 9	Mercury	0.044 ± 0.004
Arsenic	0.038 ± 0.007	Molybdenum	0.094 ± 0.013
Barium	49 ± 2	Nickel	0.91 ± 0.12
Boron	27 ± 2	Rubidium	10.2 ± 1.5
Cadmium	0.013 ± 0.002	Selenium	0.050 ± 0.009
Chlorine	579 ± 23	Sodium	24.4 ± 12
Copper	5.64 ± 0.24	Strontium	25 ± 2
Iron	83 ± 5	Vanadium	0.26 ± 0.03
Lead	0.470 ± 0.024	Zinc	12.5 ± 0.3
Manganese	54 ± 3		

¹The certified concentrations are equally weighted means of results from two or more different analytical methods or the means of results from a single method of known high accuracy.

²The values are based on dry weights. Samples of this SRM must be dried before weighing and analysis by, for example, drying in a desiccator at room temperature (ca. 22°C) for 120 h over fresh anhydrous magnesium perchlorate. The sample depth should not exceed 1 cm.

شکل ۳-۱. نمونه‌ای از یک تأییدیه‌ی آنالیز عناصر در برگ درخت سیب. ماده‌ی مرجع استاندارد ۱۵۱۵، برگ درخت سیب، مؤسسه‌ی بین‌المللی استاندارد و تکنولوژی.

خلاصه

روش‌شناسی برای تجزیه‌ی عناصر کم‌مقدار نیاز به شناخت تمامی موضوعات مربوط به نمونه، آماده‌سازی نمونه، تجزیه، استخراج و ارزیابی اطلاعات و اطمینان کیفی دارد. این فصل برخی مفاهیم مهم‌تر را معرفی و برجسته کرد. همچنین راهکارهای اصلی برای کالیبراسیون بحث شد که شامل آماده‌سازی محلول‌های استاندارد بود. دو مثال از نحوه‌ی محاسبه‌ی ضریب رقت برای مواد جامد و مایع ارائه شد.

مراجع

1. Dean, J. R., *Methods for Environmental Trace Analysis*, AnTS Series. Copyright 2003. John Wiley and Sons, Limited.

فصل دوم

آماده‌سازی نمونه برای طیف‌سنجی پلاسمای جفت‌شده‌ی القایی

اهداف یادگیری

- شناخت شیوه‌های متفاوت آماده‌سازی نمونه‌ها برای ICP.
- شناخت انواع راه‌های موجود برای پیش آماده‌سازی نمونه‌های آبی.
- گاهی از متغیرهای مهم در استخراج مایع - مایع.
- شناخت مفهوم پیش تغلیظ با استفاده از کروماتوگرافی مبادله‌ی یونی.
- آگاهی از واژه‌ی هم‌رسوبی^۱ و نقش آن در پیش تغلیظ فلزات در نمونه‌های آبی.
- آگاهی از روش‌های موجود برای هضم اسیدی (استفاده از صفحه‌ی گرمکن و مایکروویو) در شرایط ایمن و کنترل شده.
- آگاهی از روش‌های دیگر تخریب ساختار مانند خاکسترسازی خشک و ذوب قلیایی.
- درک ارتباط روش‌های استخراج انتخابی برای مطالعات خاک.
- توانایی استفاده از روش‌های استخراج تک مرحله‌ای با استفاده از اتیلن دی‌آمین تترااستیک اسید (EDTA)، استیک اسید و
- توانایی استفاده از روش استخراج متوالی در یک نمونه خاک در شرایط ایمن و کنترل شده.
- درک توانایی موجود در استفاده از هضم آنزیمی برای گونه‌شناسی شیمیایی.

۲-۱ مقدمه

آماده‌سازی ایده‌آل نمونه برای تجزیه با ICP هیچ‌گاه انجام‌پذیر نیست. حتی برای نمونه‌های آبی نیز این هدف قابل دستیابی نیست. عموماً برای نمونه‌های آبی برخی شیوه‌های صاف کردن یا پیش‌تغلیظ مورد نیاز است. برای نمونه‌های جامد، روش معمول تخریب بافت نمونه و سپس رهاسازی فلزات موجود در آن است. این فصل روش‌های متفاوت مورد استفاده برای نمونه‌های آبی و جامد با توجه خاص به نیازهای ICP را پیشنهاد می‌دهد.

۲-۲ نمونه‌های آبی

ساده‌ترین روش برای آماده‌سازی نمونه‌های آبی مانند آب طبیعی، صاف کردن نمونه با استفاده از غشا $0.2\mu\text{m}$ قبل از تزریق آن به پلاسما برای حذف ذرات ریز در آب است. به هر حال حتی حساس‌ترین روش‌های تجزیه‌ای مانند ICP-MS ممکن است نیاز به یک سری پیش‌آماده‌سازی مانند جداسازی یا پیش‌تغلیظ نمونه داشته باشد. به خاطر داشته باشید که هر شکلی از جداسازی یا پیش‌تغلیظ می‌تواند همان اثری که بر روی آلاینده‌ها دارد، بر روی فلز موردنظر نیز داشته باشد. بنابراین استفاده از واکنش‌گرها و اسیدهایی با درجه‌ی خلوص بسیار بالا برای آماده‌سازی و همچنین مراقبت در تمیز کردن ظروف نگه‌دارنده مانند بشرها و بالن‌ها و غیره قبل از استفاده ضروری است. روش‌های مهم پیش‌تغلیظ برای یون‌های فلزی شامل استخراج مایع - مایع و مبادله‌ی یون است.

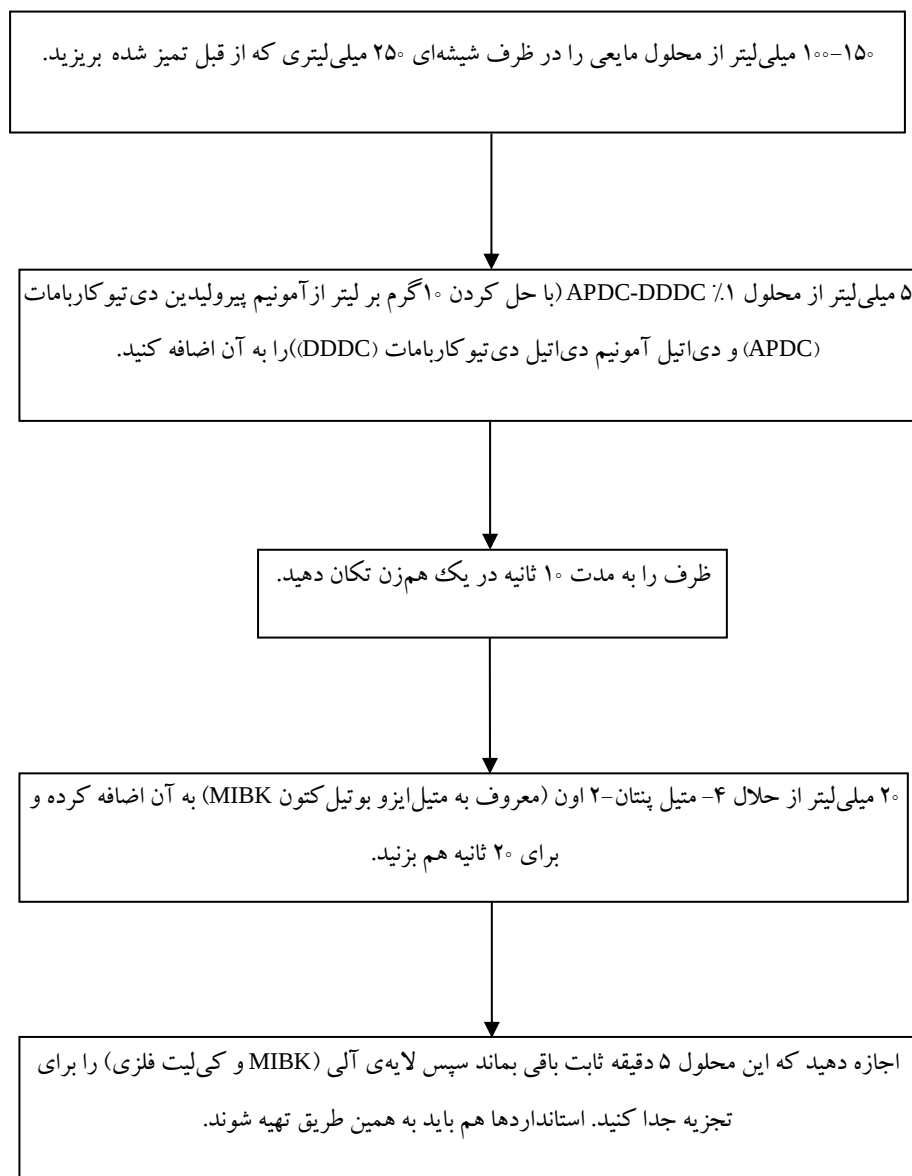
۲-۲-۱ استخراج مایع - مایع

استخراج مایع - مایع (LLE) بر پایه‌ی برداشتن حجم زیادی از محلول آبی حاوی نمونه مانند آب طبیعی و تشکیل ترکیب فلزی (با افزودن واکنش‌گر کی‌لیت‌کننده‌ی مناسب) و سپس تقسیم این ترکیب به حجم کمی از حلال آلی غیرقابل امتزاج، استوار است که این عمل منجر به پیش‌تغلیظ مؤثر و کمی فلزات موجود در نمونه‌ی اولیه به حلال آلی می‌شود. مؤثرترین متغیرها در روش استخراج مایع - مایع به شرح زیر است:

- انتخاب واکنش‌گر کی‌لیت‌کننده^۱
- انتخاب حلال
- pH نمونه آبی

پرباربردترین واکنش‌گرهای کی‌لیت‌کننده در طیف‌سنجی اتمی، آمونیم پیرولیدین دی‌تیو کاربامات APDC است. این واکنش‌گر را که معمولاً به صورت محلول ۱ تا ۲٪ استفاده می‌شود می‌توان به صورت مستقیم با حلال آلی مانند MIBK استخراج کرد. توصیفی از روش نوعی برای استخراج فلزات با استفاده از این فرایند در شکل ۱-۲ نشان داده شده است. به دلیل این که APDC قادر به تشکیل کمپلکس‌های فلزی قابل استخراج در محدوده‌ی وسیعی از pH است (جدول ۱-۲ را ببینید)، کنترل دقیق pH، گزینش‌پذیری بیش‌تر را فراهم می‌کند.

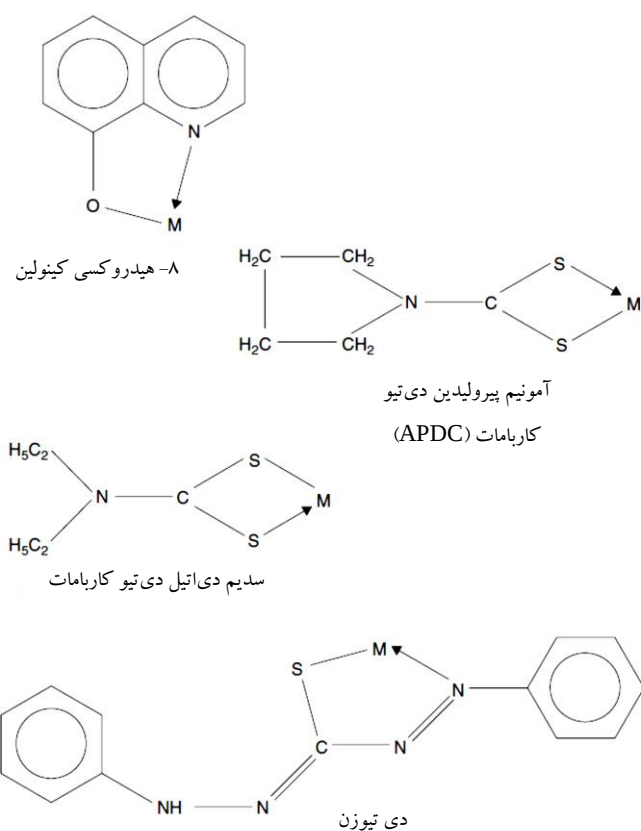
مثال‌های دیگری از واکنش‌گرهای کی‌لیت‌ساز استفاده‌شده، در شکل ۲-۲ آورده شده است. از میان این واکنش‌گرها، ۸- هیدروکسی‌کینولین برای استخراج آلومینیم، منیزیم، استرانسیم، وانادیم و تنگستن بسیار مفید است. دی‌اتیل‌دی‌تیو کاربامات‌ها (مانند مشتقات سدیم آن‌ها) برای آرسنیک (III)، بیسموت، آنتیموان (III)، سلنیم (IV)، قلع (IV)، تلوریم (IV)، تالیم (III) و وانادیم (V)، و دی‌تیوزن برای نقره، بیسموت، مس، جیوه، سرب، پالادیم، پلاتین و روی مفید هستند.



شکل ۲-۱. روش نوعی برای استخراج مایع - مایع فلزات [۱].

جدول ۱-۲. تأثیر pH بر توانایی APDC در تشکیل کمپلکس با فلزات مختلف [۲].

محدوده‌ی pH	کمپلکس فلز با APDC
۲	تنگستن
۲-۴	نیوبیم، اورانیم
۲-۶	آرسنیک، کروم، مولیبدن، وانادیم، تلور
۲-۸	قلع
۲-۹	آنتیموان، سلنیم
۲-۱۴	طلا، نقره، بیسموت، کادمیم، کبالت، مس، آهن، جیوه، ایریدیم، منگنز، نیکل، اسمیم، سرب، پالادیم، پلاتین، روییدیم، تلور، روی، رودیم



شکل ۲-۲. برخی از متداول‌ترین کمپلکس‌های فلزی استفاده‌شده در استخراج با حلال. توجه کنید که در همه‌ی موارد اتم هیدروژن موجود در عامل کی‌لیت‌کننده با فلز جایگزین می‌شود [۱].

۲-۲-۲ مبادله‌ی یونی

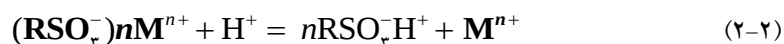
دو نوع محیط مبادله‌ی یون، شامل مبادله‌ی یون کاتیونی و مبادله‌ی یون آنیونی را می‌توان استفاده کرد. همان‌گونه که از نام آن‌ها پیداست مبادله‌ی کاتیونی برای جداسازی یون‌های فلزی (ذرات بار مثبت دارند) و مبادله‌ی آنیونی برای جداکردن ذرات با بار منفی استفاده می‌شود. محیط‌های مبادله‌ی یونی می‌تواند به شکل ستون فشرده یا به صورت «در محلول»^۱ استفاده شود. در روش «در محلول» محیط تعویض یونی مستقیماً در محلول آبی نمونه قرار می‌گیرد. پس از تغلیظ یون‌های فلزی، محیط تعویض یونی برای واجدبی فلزات، با صاف کردن از محلول آبی جدا می‌شود. در شیوه‌ی ستونی، محیط مبادله‌ی یونی در ستون‌هایی فشرده و نمونه‌ی آبی به داخل آن وارد می‌شود. متداول‌ترین شکل در تجزیه با پلاسمای کروماتوگرافی ستونی است. زیرا می‌تواند به صورت «در محل»^۲ استفاده شود (فصل ۳ را ببینید). در ظاهر ممکن است به نظر برسد که تنها شیوه‌ی مفید محیط تعویض یون، تعویض کاتیونی است؛ اما همیشه این طور نیست.

سؤال مباحثه‌ای ۱-۲. آیا شما می‌توانید موقعیتی را پیشنهاد کنید که یک محیط تعویض آنیونی برای تعیین غلظت فلزات استفاده شود؟

پاسخ. در مورد تعیین آرسنیک می‌توان آرسنیت (AsO_2^-) و آرسنات (AsO_4^{3-}) را با استفاده از محیط تعویض آنیونی، پیش تغلیظ کرد.

در مورد یک رزین تعویض کاتیونی قوی، دو مرحله‌ی زیر اتفاق می‌افتد:

پیش تغلیظ و واجدب یون‌های فلزی



1. Batch
2. On-line

در معادله‌ی ۱-۲ یون فلزی (M^{n+}) در حجم زیادی از محلول آبی بر روی رزین کاتیونی ($n\text{RSO}_3^- \text{H}^+$) جایگزین H^+ شده و پیش‌تغلیظ می‌شود. پس از عبور تمام نمونه‌ی آبی، اضافه کردن مقدار کمی اسید، یون فلزی تغلیظ‌شده با رزین تعویض کاتیونی $n\text{M}^{n+}(\text{RSO}_3^-)$ را آزاد می‌کند و هم‌چنین محیط تعویض یونی کاتیونی برای استفاده در نمونه‌ی بعدی بازیابی می‌شود (معادله‌ی ۲-۲).

محیط جایگزینی که امکان جداسازی یون‌های جایگزین فلزات قلیایی از دیگر کاتیون‌ها را فراهم می‌کند رزین‌های کی‌لیت‌کننده‌ی تعویض یونی هستند. این نوع رزین‌ها با یون‌های فلزی تشکیل کی‌لیت یا کمپلکس‌هایی را می‌دهند. متداول‌ترین این رزین‌ها Chelex-۱۰۰ است. این رزین حاوی گروه‌های عاملی ایمینو دی‌استیک اسید است که برای به دام انداختن یا تشکیل کمپلکس با یون‌های فلزی به کار می‌رود. یافته‌ها نشان می‌دهد که Chelex-۱۰۰ در بافر استات در pH ۵-۶، توانایی جذب آلومینیم، بیسموت، کادمیم، کبالت، مس، آهن، نیکل، سرب، منگنز، مولیبدن، اسکاندیم، قلع، تالیم، اورانیم، وانادیم، تنگستن، روی و ایتیریم و هم‌چنین فلزات قلیایی خاکی مختلف را دارد. در حالی که به صورت هم‌زمان قادر به جذب فلزات قلیایی (مانند لیتیم، سدیم، روبیدیم و سزیم) و فلزات قلیایی خاکی (مانند بریلیم، کلسیم، منیزیم، استرانسیم و باریم) و آنیون‌ها (مانند فلوئورید، کلرید، برمید و یدید) نیست.

۳-۲-۲ هم‌رسوبی

هم‌رسوبی امکان رسوب کمی یون‌های فلزی هنگام افزودن رسوب دهنده‌ی مشترک را فراهم می‌کند. هم‌رسوبی یون‌های فلزی می‌تواند با مکانیسم‌های مختلفی صورت پذیرد که در زیر به آن‌ها اشاره شده است.

- جذب سطحی: بار موجود روی سطح می‌تواند یون‌های با بار مخالف موجود در محلول را به خود جذب کند.
- انعقاد: یون‌ها در درون رسوب در حال تشکیل نشانده می‌شوند.
- تشکیل بلور مشترک: یون فلزی می‌تواند در داخل ساختار بلوری رسوب حضور پیدا کند.

مهم‌ترین عیب هم‌رسوبی این است که عامل رسوب دهنده که وزن بالایی در قبال فلز دارد خود می‌تواند عامل مهمی در ایجاد آلودگی باشد. به علاوه برای تجزیه‌ی فلز، آماده‌سازی‌های بعدی مانند حل کردن نمونه نیاز است. این روش همچنین می‌تواند خطر آلودگی و از دست رفتن آنالیت را افزایش دهد. یکی از پرکاربردترین مثال‌های هم‌رسوبی رسوب آهن به صورت Fe(OH)_3 است.

۲-۳ نمونه‌های جامد

۲-۳-۱ روش‌های تخریب ساختار

در هضم اسیدی از اسیدهای اکسیدکننده یا معدنی و منبع گرمایش خارجی برای تخریب ساختار بافت نمونه استفاده می‌شود. انتخاب اسید یا ترکیبی از اسیدهای مختلف بستگی به طبیعت ساختار هضم شونده دارد (جدول ۲-۲ را ببینید). مثال مشخصی از این روش مربوط به هضم بافت حاوی سیلیکا (SiO_2) مانند کانی معدنی است. در این حالت تنها اسید مناسب برای هضم SiO_2 ، هیدروفلوئوریک اسید (HF) است. هیچ اسید دیگری به تنهایی یا به صورت ترکیب با اسیدهای دیگر، قادر به آزادسازی فلز موجود در ساختار سیلیکاتی نیست.

خودآزمایی ۲-۱. چرا هیدروفلوئوریک اسید برای هضم سیلیکا بسیار مفید است؟

جدول ۲-۲. مثال‌هایی از اسیدهای متداول برای هضم تر* [۱].

توضیحات	نقطه‌ی جوش (°C)	اسید
برای نمک‌های کربنات، فسفات، برخی اکسیدها و برخی سولفیدها مفید است. یک عامل احیاکننده ضعیف است. معمولاً برای حل کردن مواد آلی استفاده نمی‌شود.	۱۱۰	هیدروکلریک (HCl)
برای استخراج مواد فرار مناسب است. خواص اکسیدکنندگی خوبی برای کانی‌های معدنی، فلزات، آلیاژها، اکسیدها و هیدروکسیدها دارد. معمولاً به صورت ترکیبی با نیتریک اسید استفاده می‌شود. توجه: سولفوریک اسید را هیچ‌گاه در ظروف PTFE استفاده نکنید. زیرا این ظروف در ۲۶۰ درجه تغییر حالت داده و در ۳۲۷ درجه ذوب می‌شوند.	۳۳۸	سولفوریک (H_2SO_4)

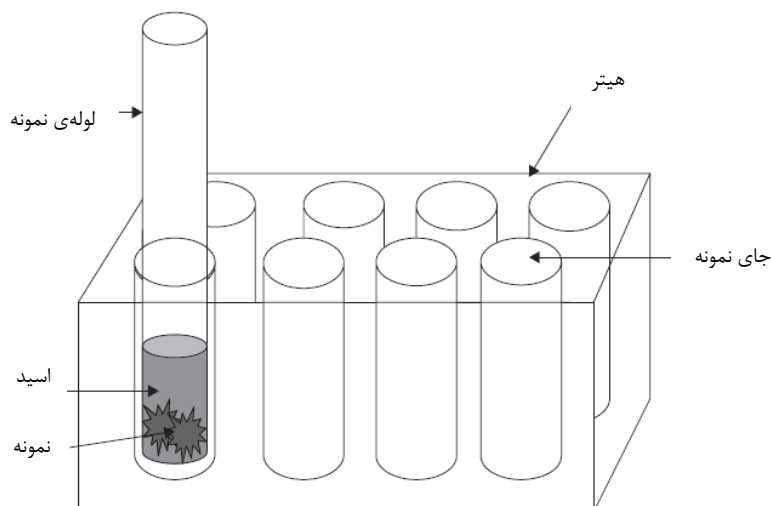
توضیحات	نقطه‌ی جوش (°C)	اسید
به منزله‌ی یک عامل اکسیدکننده در مورد نمونه‌هایی که در هیدروکلریک اسید حل نشده‌اند و آزاد کردن عناصر کم‌مقدار به صورت نمک نیترات محلول استفاده می‌شود. برای حل کردن فلزات، آلیاژها و نمونه‌های بیولوژیکی مناسب است.	۱۲۲	نیتریک (HNO ₃)
در دمای بالا اکسیدکننده‌ی قوی‌ای برای ترکیبات آلی است. توجه: احتمال انجام واکنش‌های انفجاری وجود دارد. نمونه باید قبل از افزودن این اسید با نیتریک اسید پیش هضم شده باشد.	۲۰۳	پرکلریک (HClO ₄)
برای حل کردن نمونه‌هایی با ساختار سیلیسی استفاده می‌شود. در محلول اسیدی ترکیب SiF_6^{2-} تشکیل می‌دهد. توجه: هنگام استفاده از این اسید رعایت نکات ایمنی الزامی است. ظروف شیشه‌ای نباید استفاده شوند.	۱۱۲	هیدروفلوئوریک (HF)
ترکیب ۱:۳:۳ حجمی / حجمی از هیدروکلریک اسید / نیتریک اسید تیزاب نامیده می‌شود. حد واسط واکنش‌پذیر NOCl را تشکیل می‌دهد. برای فلزات، آلیاژها، سولفیدها و سایر کانی‌ها استفاده می‌شود. شهرت این ترکیب به دلیل توانایی آن در حل کردن طلا، پلاتین و پالادیم است.	---	تیزاب

*. استفاده از عینک و دستکش هنگام استفاده از اسیدهای غلیظ الزامی است. کار کردن با همه‌ی این اسیدها باید با دقت و در زیر هود انجام شود.

قبل از انتخاب اسید، باید برای مرحله‌ی تخریب ساختار، نمونه را در ظرف مناسبی قرار داد. انتخاب ظرف بستگی به طبیعت منبع گرمایش استفاده شده دارد. به صورت معمول، هضم اسیدی نمونه‌های جامد، در ظروف درباز (مانند بشر) و با استفاده از صفحه‌ی داغ یا دستگاه هضم نمونه انجام می‌شود. روشی نوعی برای هضم نمونه‌های رسوب، لجن و خاک با استفاده از صفحه‌ی داغ در شکل ۲-۳ توصیف شده است. دستگاه هضم چندتایی می‌تواند تعدادی لوله‌ی شیشه‌ای (۶، ۱۲ یا ۲۴ عدد) را در خود جای دهد (شکل ۲-۴). یک روش برای جایگزینی صفحه‌ی داغ، استفاده از مایکروویو است.



شکل ۲-۳. روش دفتر حفاظت از محیط‌زیست ایالات متحده (USEPA) برای هضم اسیدی رسوبات، لجن و خاک با استفاده از صفحه‌ی داغ برای روش‌های ICP-MS، ICP-AES، GFAAS [۳،۱].



شکل ۲-۴. شمای کلی از سیستم تجاری هضم اسیدی [۱].

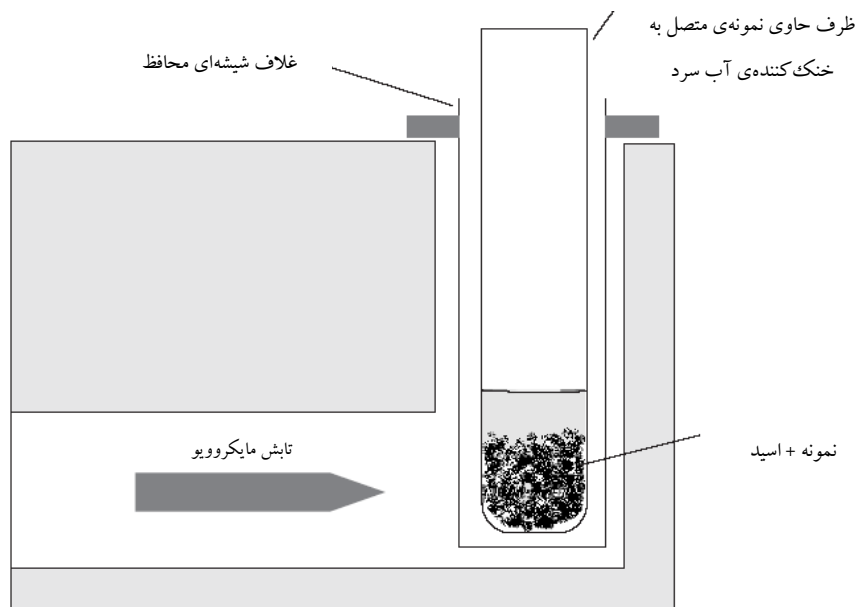
۲-۳-۲ هضم با مایکروویو

اولین مورد هضم نمونه‌ی جامد با مایکروویو برای تجزیه‌ی فلزات در سال ۱۹۷۵ گزارش شد [۴]. پیشرفت فناوری امروزه دو نوع سیستم گرمایش به وسیله‌ی مایکروویو را به صورت تجاری در اختیار کاربران قرار داده است که شامل سیستم‌های با ظروف در بسته، و سیستم‌های متمرکز شده‌ی باز^۱ است. در سیستم‌های درباز تا حداکثر ۶ ظرف نمونه به صورت هم‌زمان گرما داده می‌شوند. نوع تجاری سیستم واکنش تسریع‌شده‌ی گرمایش هم‌زمان (STAR)^۲ از شرکت CEM امریکا است. سیستم مایکروویو متمرکز شده‌ی درباز در شکل ۲-۵ نشان داده شده است. نمونه و اسید (می‌توان از اسید سولفوریک استفاده کرد) در یک ظرف شیشه‌ای با هم مخلوط می‌شوند و سپس برای جلوگیری از خروج مواد فرار از آن مبردی بر روی ظرف قرار می‌گیرد. ظرف نگهدارنده‌ی نمونه در محل‌های

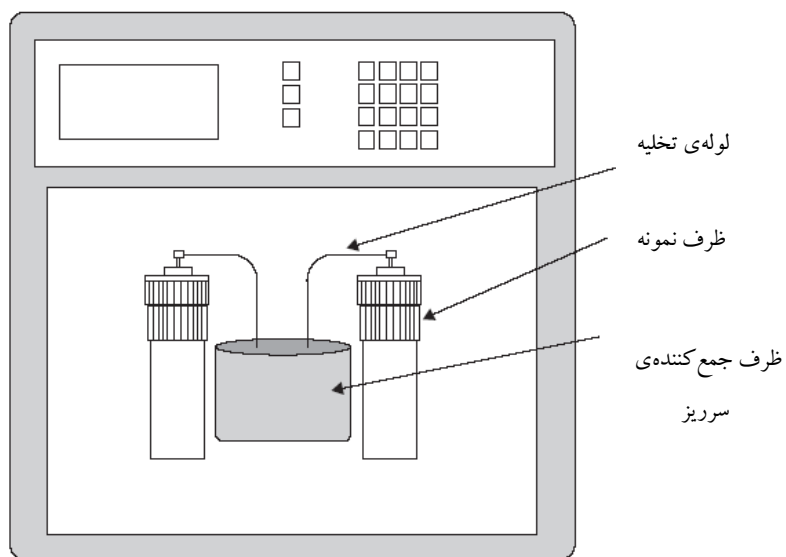
1. Open focused
2. Simultaneous Temperature Accelerated Reaction

مخصوص دستگاه مایکروویو قرار می‌گیرد و حرارت داده می‌شود. استفاده از ظروف درباز ممکن است موجب تبخیر عناصر و خروج آن‌ها از نمونه و ایجاد مشکلات بعدی شود. این مشکل را می‌توان با انتخاب صحیح واکنش‌گر مناسب و نوع تجهیزات استفاده‌شده برای هضم رفع کرد.

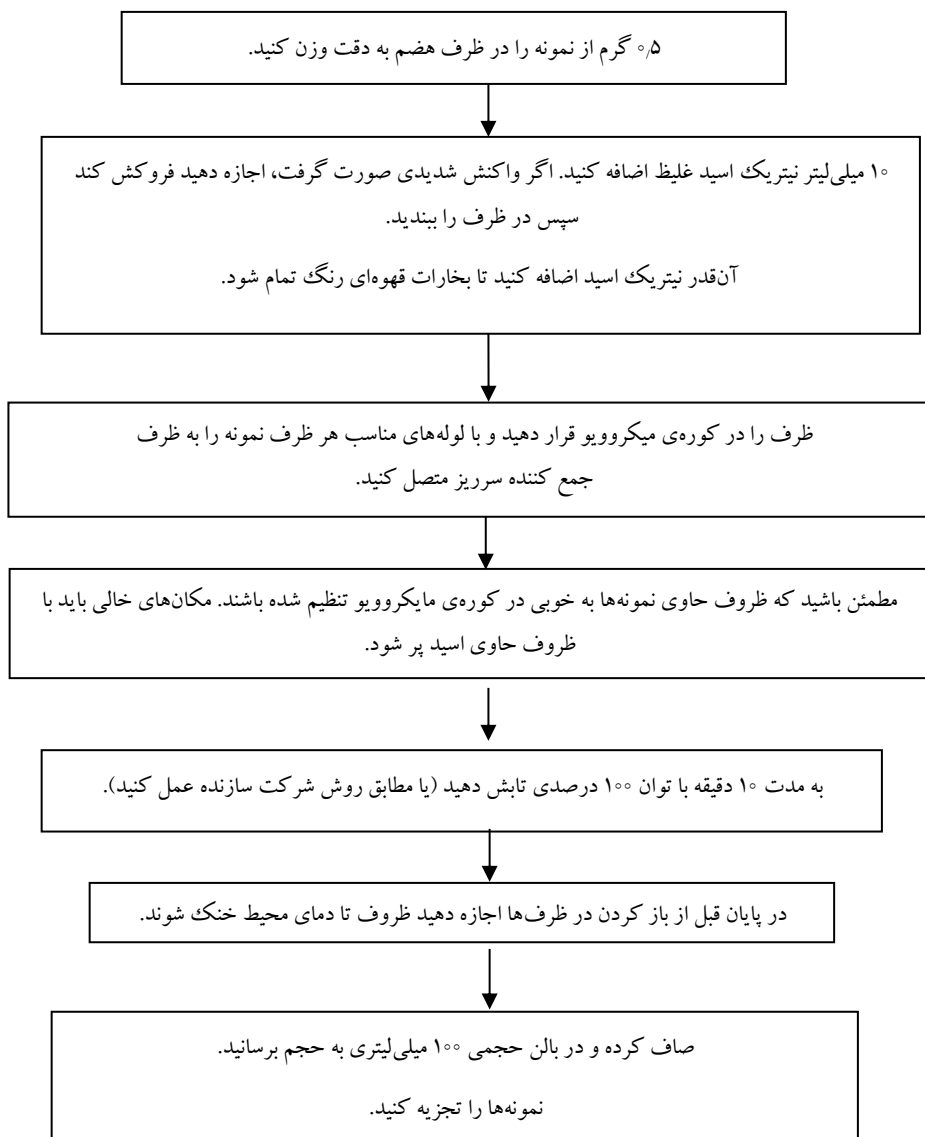
سیستم بسته‌ی تجاری سیستم واکنش تسریع‌شده با مایکروویو (MARS)^۱ است که به وسیله‌ی شرکت CEM امریکا تولید می‌شود (شکل ۲-۶). این سیستم ظرفیت نگهداری تا ۱۴ ظرف استخراج و گرمایش هم‌زمان آن‌ها را دارد. به علاوه این دستگاه توانایی کنترل دما و فشار و به ویژه سیستم اعلام خطر برای مواقعی که ماده‌ی آتش‌گیر یا سمی آزاد می‌شود را داراست. انرژی خروجی سیستم مایکروویو در فرکانس ۲۴۵۰ مگاهرتز، ۱۵۰۰ وات است. فشار (تا ۸۰۰psi) به صورت پیوسته اندازه‌گیری می‌شود (با سرعت اندازه‌گیری ۲۰۰ مرتبه در ثانیه) و دما (تا ۳۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد) در هر ۷ ثانیه کنترل می‌شود. همه‌ی ظروف نمونه در سیستم چرخان‌مدور قرار دارند که در داخل دستگاه قرار داده شده است. هر ظرف از ظرف بدنه و نگه‌دارنده تشکیل شده است. نگه‌دارنده از فلویورو پلیمر TFM ساخته شده و حجم آن ۱۰۰ میلی‌لیتر است. سیستم ایمنی ویژه (Auto Vent PlusTM) امکان خروج فشار اضافی از هر ظرف استخراج را فراهم می‌کند. این سیستم با حرکت دادن در ظرف باعث آزاد شدن فشار اضافی شده و پس از آن برگشت بسیار سریع در ظرف، مانع از دست رفتن نمونه می‌شود. اگر نشئت حلال از ظروف استخراج اتفاق بیفتد سیستم کنترل حلال به صورت اتوماتیک مبدل میکروویو (مگنترون) را خاموش می‌کند. در حالی که فن خروجی دستگاه هم‌چنان در حال کار باقی می‌ماند. روشی معمولی برای هضم مایکروویو نمونه‌های خاک، رسوب و لجن در شکل ۲-۷ نشان داده شده است. در مورد نمونه‌های با پایه‌ی آلی یا سیلیسی، شکل ۲-۸ را ببینید.



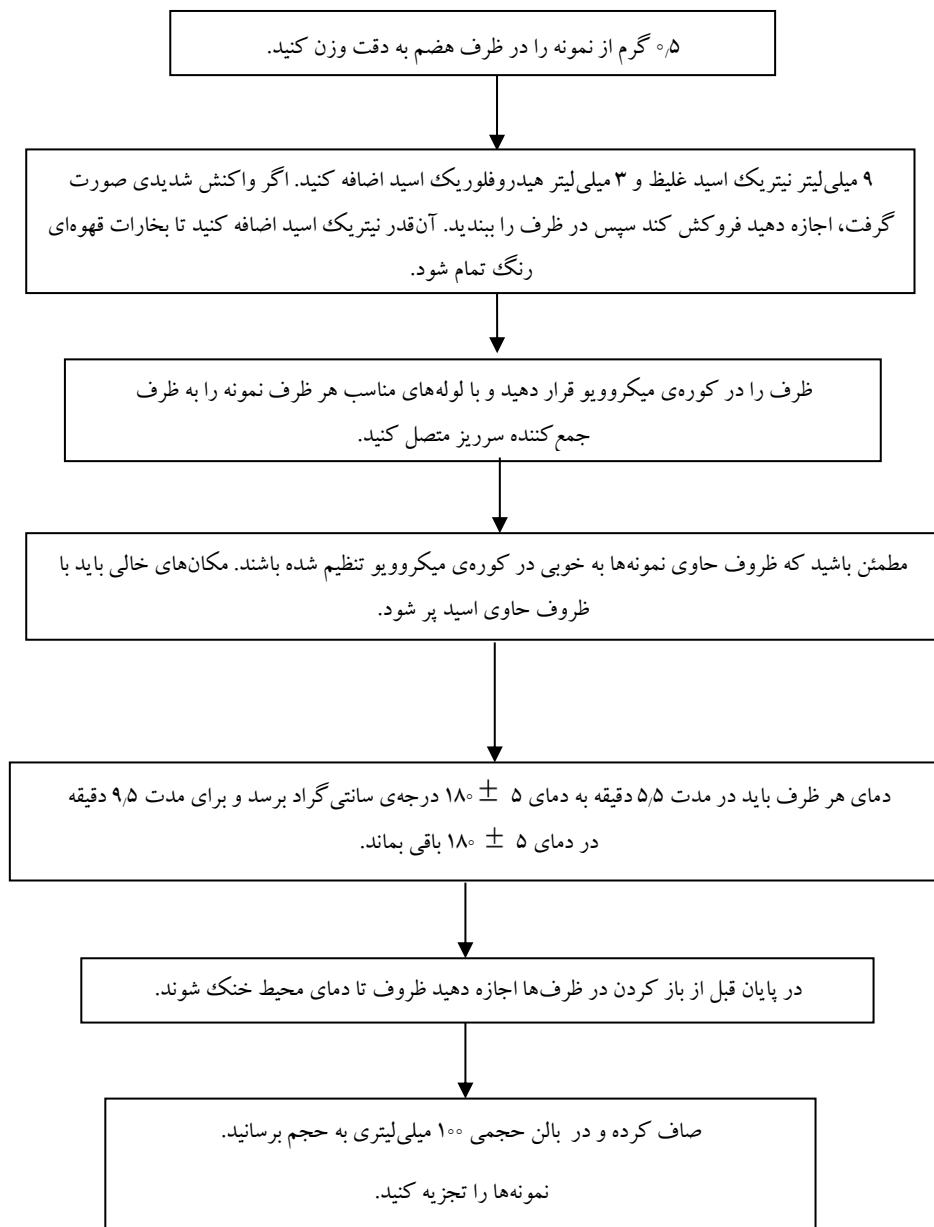
شکل ۲-۵. شمای کلی سیستم هضم مایکروویو متمرکز شده‌ی باز در شرایط اتمسفری [۱].



شکل ۲-۶. شمای کلی سیستم هضم مایکروویو تحت فشار.



شکل ۲-۷. روش دفتر حفاظت از محیط‌زیست امریکا (USEPA) برای هضم مایکروویو رسوبات، لجن و خاک با استفاده از گرمکن الکتریکی [۵،۱].



شکل ۸-۲. روش دفتر حفاظت از محیط‌زیست امریکا (USEPA) برای هضم مایکروویو مواد سیلکونی و نمونه‌های حاوی مواد آلی [۶،۱].

۲-۳-۳ خاکسترسازی خشک

شاید ساده‌ترین روش تخریب ساختار حرارت دادن نمونه در بوت‌هی سیلیکایی یا سفالی در کوره‌ی الکتریکی در ۴۰۰ تا ۸۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد است. باقی‌مانده‌ی حاصله را سپس می‌توان قبل از تجزیه با ICP در اسید معدنی حل کرد. در حالی که این روش بدون تردید ساختار آلی نمونه را تخریب می‌کند؛ اما می‌تواند منجر به از دست رفتن قسمتی از عناصر فرار شامل جیوه، سرب، کادمیم، کلسیم، آرسنیک، آنتیموان، کروم و مس شود. این مشکل را می‌توان با افزودن ترکیباتی برای جلوگیری از خروج عناصر فرار اصلاح کرد؛ اما به هر حال استفاده از این روش در شیمی تجزیه به دلیل معایب زیاد آن مانند از دست رفتن عناصر به علت تبخیر، مقاومت برخی ساختارها در برابر تخریب، مشکلات موجود در حل کردن برخی نمونه‌های خاکسترشده و احتمال زیاد آلودگی بسیار محدود شده است.

۲-۳-۴ ذوب^۱

ساختار برخی مواد مانند سیلیکات‌ها و اکسیدها به صورت معمول با اسیدهای معدنی تخریب نمی‌شود. در این مورد روش جایگزین نیاز است. ذوب شامل افزودن مقدار اضافی از واکنش‌گر (۱۰ برابر) به نمونه‌ی کاملاً پودر شده که در کروزه پلاتینی قرار داده شده است و سپس حرارت دادن آن در کوره (۳۰۰ تا ۱۰۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد) است. پس از حرارت دادن در دوره‌ی معین زمانی باید ماده‌ی مذاب شفاف به دست بیاید که نشان دهنده‌ی کامل شدن تخریب ساختار است. پس از سرد شدن ماده‌ی مذاب را می‌توان در اسید معدنی حل کرد. واکنش‌گرهای معمول استفاده‌شده برای ذوب در زیر عنوان شده‌اند.

- سدیم کربنات: ۱۲ تا ۱۵ گرم ماده به ازای هر گرم از نمونه در ۸۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد حرارت داده می‌شود و سپس ماده‌ی مذاب حاصل با هیدروکلریک اسید حل می‌شود.
- لیتیم متا یا تتراپورات: ۱۰ تا ۲۰ برابر از نمونه در دمای ۹۰۰ تا ۱۰۰۰ درجه حرارت می‌بیند و سپس ماده‌ی مذاب حاصل با هیدروفلوئوریک اسید حل می‌شود.

- پتاسیم پرسولفات: ۱۰ تا ۲۰ برابر جرم نمونه تا دمای ۹۰۰ درجه حرارت داده می‌شود و ماده‌ی مذاب به وسیله‌ی سولفوریک اسید حل می‌شود.

دقت کنید که به هر حال افزودن مقدار اضافی واکنش گر احتمال آلودگی را افزایش می‌دهد. به علاوه مقدار زیاد نمک موجود در محلول نهایی ممکن است مشکلات جانبی را در تجزیه با ICP ایجاد کند.

سؤال مباحثه‌ای ۲-۲ مقدار زیاد نمک موجود در نمونه‌ی هضم‌شده با روش‌های بالا چه مشکلاتی را ممکن است ایجاد کند؟

پاسخ. مقدار زیاد نمک ممکن است موجب بروز مشکلاتی مانند مسدود نمودن مه‌پاش استفاده‌شده در ICP شود.

۲-۴ روش‌های استخراج

استخراج بر خلاف روش هضم فلزات را بدون تخریب از بافت نمونه بیرون می‌کشد. این فرایند معمولاً با واژه‌ی استخراج انتخابی^۱ یا گونه‌شناسی^۲ همراه است. گونه‌شناسی معمولاً به صورت فرایند شناسایی و اندازه‌گیری کمی گونه، شکل یا فازهای مختلف موجود در ماده، یا توضیح مقدار و انواع این گونه‌ها با حالت‌ها یا فازهای موجود تعریف می‌شود. در برخی موارد با استخراج مرحله‌ای یا متوالی، امکان استخراج گروهی از فلزات بدون شناسایی واضح آن‌ها امکان‌پذیر است. در این مورد می‌توان به فلزات قابل استخراج با EDTA اشاره کرد. دلیل اهمیت گونه‌شناسی این است که فلزات می‌توانند به حالت‌های زیادی مانند حالت‌های اکسیداسیون متفاوت و ترکیبات آلی فلزی وجود داشته باشند، که برخی از آن‌ها سمی هستند. یک روش برای تعیین گونه‌شناسی فلزات و ترکیبات آن‌ها در نمونه‌های محیطی، اتصال روش جداسازی کروماتوگرافی، با دستگاه اندازه‌گیری ICP است. در این حالت، استفاده از روش‌های کروماتوگرافی مناسب مانند کروماتوگرافی گازی یا مایع برای جداسازی ترکیب فلزی قبل از اندازه‌گیری با ICP می‌تواند مفید باشد (بخش ۳-۵ را ببینید). معمولاً نیاز به استفاده از

-
1. Selective extraction
 2. Speciation

روش استخراج مرحله‌ای یا متوالی، برای جداسازی فلزات، بدون تغییر شکل شیمیایی (گونه) و هم‌چنین ثابت ماندن بافت نمونه، وجود دارد. این روش در نمونه‌های محیطی مانند خاک و رسوب قابلیت استفاده زیادی ندارد. روش‌های استخراج برای داشتن کارایی در نمونه‌های محیطی هنوز نیاز به پیشرفت دارند. روش‌های استخراج برای امکان جداسازی فلزات ویژه از خاک‌ها و با استفاده از مواد قابل تعویض در حال افزایش است. اطلاعات به‌دست‌آمده سپس می‌تواند برای شناسایی پتانسیل آزادسازی فلزات، انتقال آن‌ها، تحرک یا در دسترس بودن خاک‌های در معرض هوا، تغییرات pH، تغییر در استفاده از زمین‌ها و تأثیر آن‌ها در خطرات محیطی استفاده شود. به دلیل این‌که روش‌های استخراج در مورد نمونه‌های محیطی ویژه نیستند، باید محدودیت‌هایی برای موارد کاربرد آن‌ها تعیین کرد. فازهای خاک تعریف شده به صورت زیر است.

- محلول در آب، محلول خاک، آب لجن^۱: این فاز حاوی گونه‌های فلزی با قابلیت تحرک زیاد و بنابراین در دسترس است.
- گونه‌های قابل تعویض: این فاز حاوی گونه‌های فلزی با اتصال نسبتاً ضعیف (پیوند الکترواستاتیک) است که می‌توان آن‌ها را با تعویض یونی به وسیله کاتیون‌هایی مانند کلسیم، منیزیم یا آمونیم آزاد کرد. آمونیم - استات استخراج‌کننده‌ی عالی شناخته شده است که قدرت کمپلکس‌کنندگی استات مانع بازجذب یا رسوب یون‌های فلزی آزاد شده می‌شود. به علاوه، استیک اسید این گونه‌های قابل تعویض را به خوبی گونه‌های قابل تعویض با قدرت پیوند بیش‌تر حل می‌کند.
- پیوندهای آلی: این فاز شامل فلزات پیوندشده با مواد آلی خاک است. سدیم هیپوکلریت برای اکسید کردن ماده‌ی آلی خاک و آزادسازی فلزات پیوندشده با آن‌ها استفاده می‌شود. روش جایگزین، اکسید کردن ماده‌ی آلی با هیدروژن پراکساید ۳٪ اسیدی‌شده تا pH=۳ است و به دنبال آن به وسیله‌ی استخراج با آمونیم استات برای جلوگیری از جذب دوباره یا رسوب فلز انجام می‌شود.

1. Water-soluble, soil solution, sediment pore water

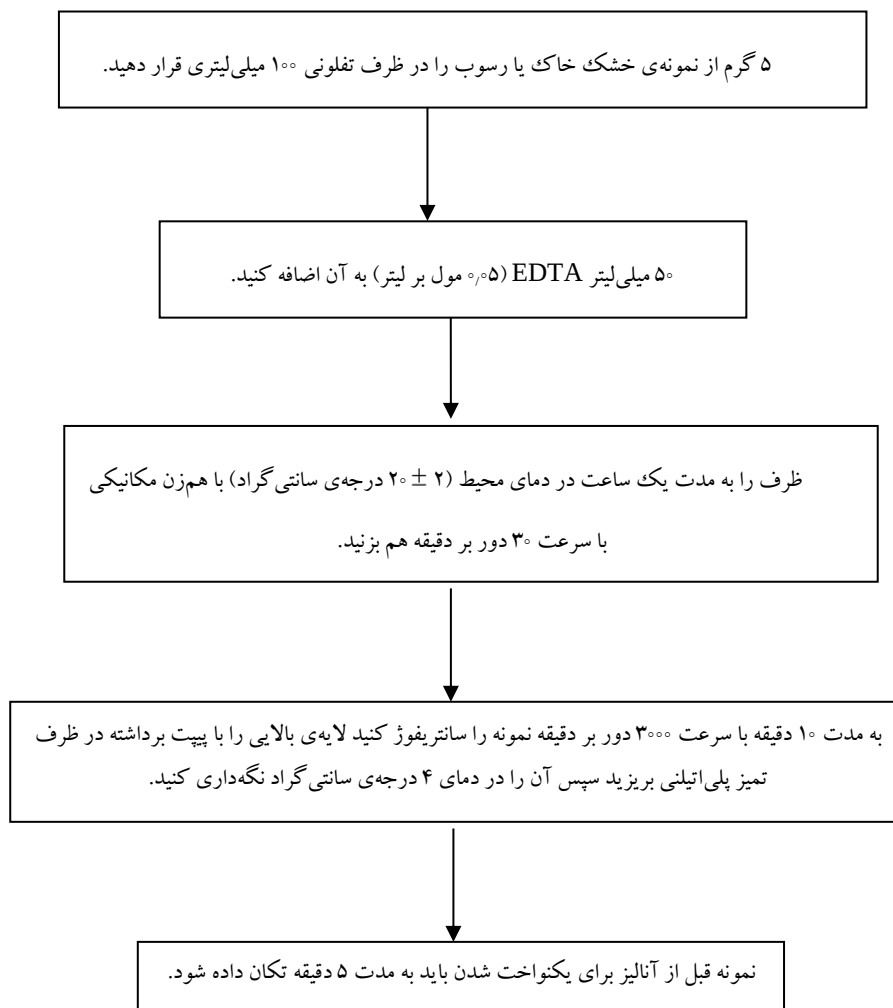
- پیوند کربناتی: این فاز حاوی فلزاتی است که با سدیم استات اسیدی‌شده تا $\text{pH}=5$ با استیک اسید حل می‌شوند.
- اکسیدهای منگنز و آهن: هیدروکسیل آمین هیدروکلرید اسیدی‌شده فلزات را با حداقل ممکن حمله به فاز اکسید آهن از فاز اکسید منگنز جدا می‌کند. حالت‌های بی‌شکل و بلوری اکسیدهای آهن را می‌توان با استخراج از آمونیم اگزالات اسید به ترتیب در تاریکی و در زیر نور UV از هم تشخیص داد.

با وجود تنوع و پیچیدگی روش‌های موجود، ارایه‌ی دستورالعمل‌ها از سوی برخی مراکز معتبر به منظور مقایسه‌ی آزمایشگاه‌های مختلف و هم‌چنین کشور‌های متفاوت، در تعیین میزان تحرک فلزات در محیط خاکی می‌تواند منجر به پرورش و پیشرفت روش‌های استخراج مرحله‌ای و متوالی شود.

۲-۴-۱ روش‌های استخراج تک‌مرحله‌ای

این روش‌ها بر پایه‌ی استفاده از مواد زیر بنا نهاده‌شده که به منظور آنالیز خاک و رسوب، افزایش‌یافته و استفاده می‌شوند.

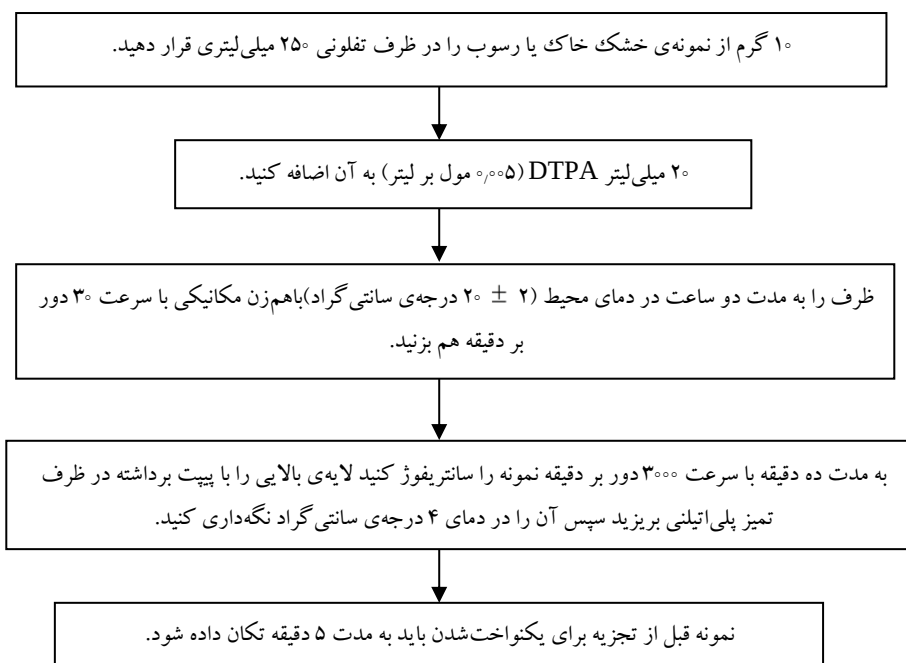
۱. اتیلن دی‌آمین تترااستیک اسید (EDTA) ۰/۰۵ مول در لیتر
 ۲. استیک اسید ۰/۴۳ مول در لیتر
 ۳. دی‌اتیلن تری‌آمین پنتااستیک اسید (DTPA) ۰/۰۰۵ مول در لیتر
- مثال‌هایی از روش‌هایی که استفاده شده‌اند در شکل‌های ۲-۹ تا ۲-۱۱ به ترتیب برای EDTA، استیک اسید و DTPA نشان داده شده است.
- تمام این روش‌ها شامل اضافه کردن واکنش‌گر به نمونه‌ی خاک یا رسوب و سپس تکان دادن مخلوط در مدت مشخص، سانتریفوژ کردن و سپس تجزیه‌ی فاز مایع شفاف فوقانی است.



شکل ۲-۹. روش مناسب برای استخراج تک مرحله‌ای برای فلزات با استفاده از EDTA برای تجزیه‌ی نمونه‌های خاک و رسوب [۱].



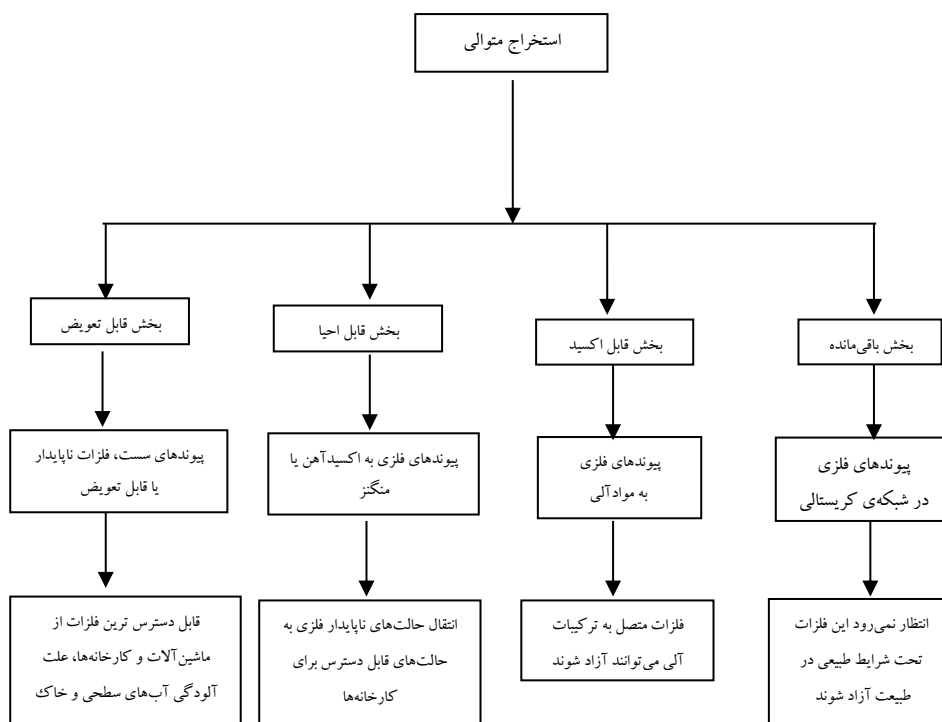
شکل ۲-۱۰. روش مناسب برای استخراج تک‌مرحله‌ای برای فلزات با استفاده از استیک اسید برای تجزیه‌ی نمونه‌های خاک و رسوب [۱].



شکل ۲-۱۱. روش مناسب برای استخراج تک‌مرحله‌ای برای فلزات با استفاده از DTPA برای تجزیه‌ی نمونه‌های خاک و رسوب [۱].

۲-۴-۲ روش‌های استخراج متوالی

این روش‌ها شامل سه مرحله‌ی اصلی و یک مرحله‌ی نهایی به شرح زیر است (شکل ۲-۱۲ را ببینید).



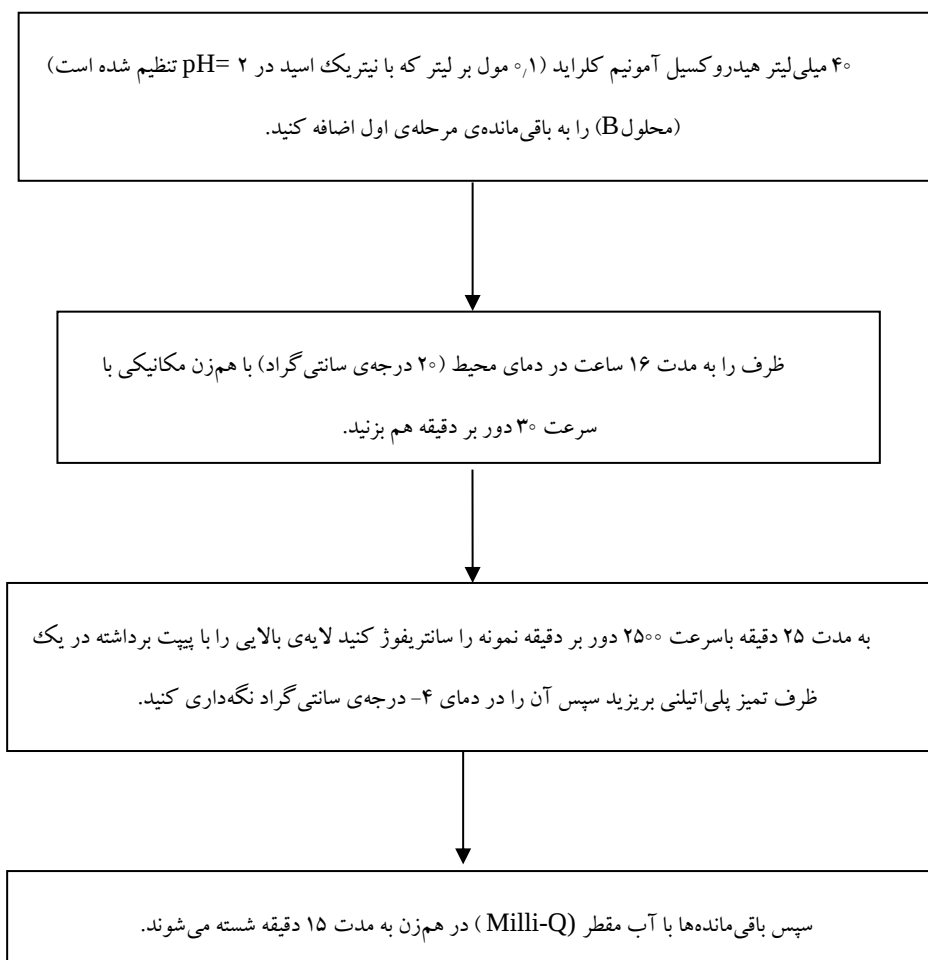
شکل ۲-۱۲. کلیات استخراج متوالی برای فلزات استفاده‌شده در تجزیه‌ی خاک و رسوب‌ها [۱].

- **مرحله‌ی اول:** فلزات قابل استخراج در این مرحله شامل فلزات قابل تعویض یا دارای قابلیت انحلال در محیط اسیدی هستند که شامل فلزاتی با جذب ضعیف‌تر موجود در سطح رسوب با پیوندهای نسبتاً ضعیف الکترواستاتیکی هستند و فلزاتی که می‌توانند به وسیله‌ی روش‌های تعویض یونی آزاد شوند و فلزاتی که می‌توانند با کربنات‌های موجود در اکثر رسوب‌ها، هم‌رسوبی انجام دهند، است. تغییر در ترکیب یونی تحت تأثیر واکنش‌های جذب و واجذب یا کاهش pH می‌تواند موجب انتقال فلزات از این قسمت‌ها شود. جزییات عملی در شکل ۲-۱۳ نشان داده شده است.



شکل ۲-۱۳. جزییات مرحله‌ی اول در استخراج متوالی [۱].

- مرحله دوم: فلزات پیوندشده با اکسیدهای آهن یا منگنز در شرایط کاهشی پایدار نیستند. تغییرات در پتانسیل اکسایش - کاهش (E_h) می‌تواند موجب حل شدن این اکسیدها و آزادسازی فلزات کم‌مقدار جذب شده شود. جزییات عملی در شکل ۲-۱۴ نشان داده شده است.



شکل ۲-۱۴. جزییات مرحله‌ی دوم در استخراج متوالی [۱].

- مرحله سوم: تخریب ترکیب آلی تحت شرایط اکسایشی می‌تواند منجر به آزادسازی فلزات کم‌مقدار محلول شود که پیوندی با این ترکیب دارد. مقادیری از فلزات کم‌مقدار در پیوند با سولفیدها را می‌توان در این مرحله استخراج کرد. جزییات عملی در شکل ۲-۱۵ نشان داده شده‌اند.



شکل ۲-۱۵. جزئیات مرحله‌ی سوم در استخراج متوالی [۱].

اندازه گیری عناصر کم مقدار در پسماند روشی معمول است. در این وضعیت پسماند باید شامل مواد معدنی طبیعی باشد که ممکن است فلزات کم مقدار را در شبکه ی بلوری خود داشته باشند. نباید انتظار داشت که این گونه فلزات در شرایط محیطی معمولی جدا شوند. بخش باقی مانده با روش شبه کلی^۱ استفاده از تیزاب جدا می شوند. زیرا بیش تر فلزاتی که ایجاد آلودگی می کنند با سیلیکات ها پیوند ندارند. در هر صورت برای هضم کامل استفاده از هیدروفلوئوریک اسید ضروری است.

سؤال مباحثه ای ۲-۳ چرا واژه ی شبه کلی استفاده می شود؟

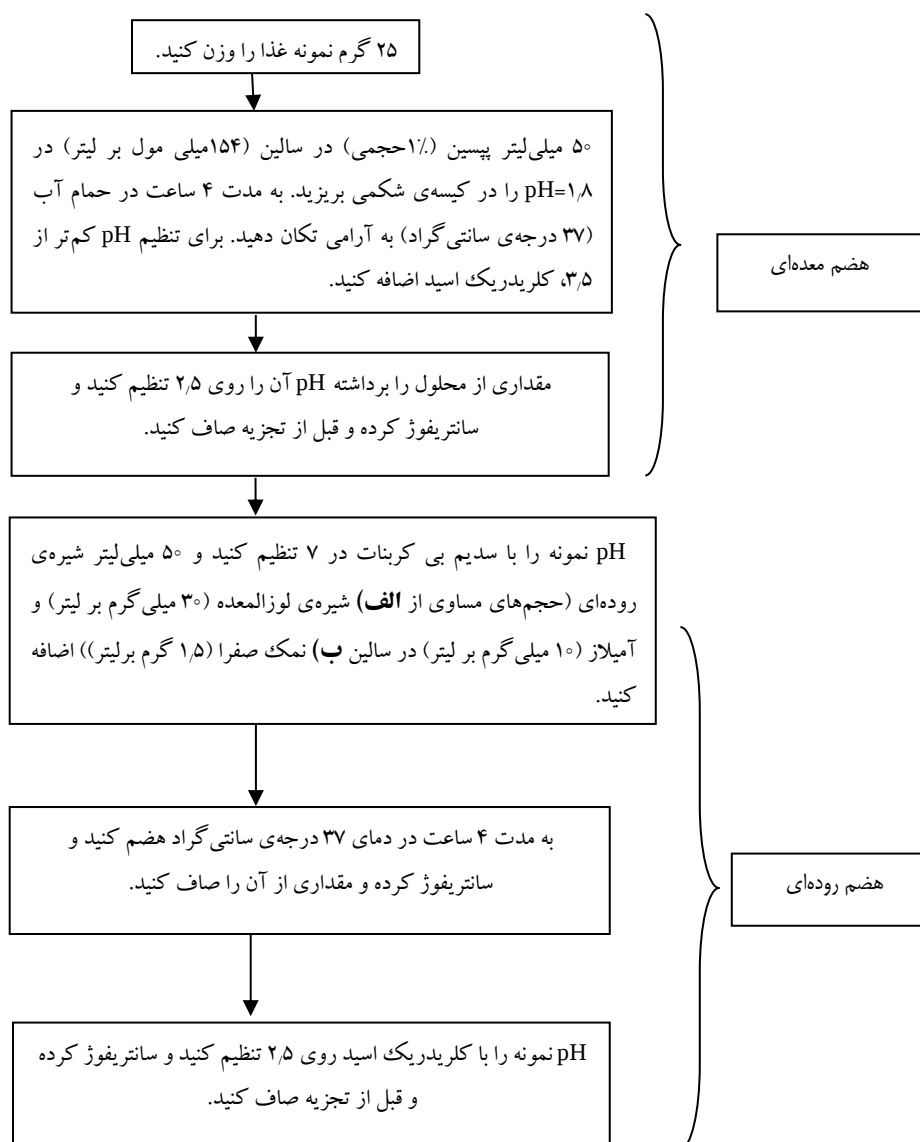
پاسخ. تیزاب مخلوط اسیدی خوب و مناسب برای هضم خاک و رسوب است؛ اما این مخلوط نمی تواند فلزاتی را که پیوند سیلیکاتی دارند از مخلوط جدا کند. در این وضعیت اگر نیاز به هضم کامل وجود داشته باشد باید از هیدروفلوئوریک اسید استفاده شود. چنانچه استخراج این فلزات از خاک یا رسوب مورد نظر نباشد، استفاده از تیزاب به منزله ی یک روش شبه کلی مقبول و برتر است. بر خلاف این روش که در آن فلزات پیوند شده به سیلیکات ها از خاک یا رسوب جدا می شوند، در این وضعیت استفاده از تیزاب برای رسیدن به تجزیه ی شبه کلی مقبولیت بیش تری دارد.

۲-۴-۳ روش های هضم آنزیمی

روش جایگزین برای آزادسازی فلزات و شبه فلزات از بافت های محیطی و غذایی استفاده از هضم آنزیمی است. این روش توانایی حذف اختصاصی حالت های شیمیایی ویژه را از بافت ها دارد. این روش بر پایه ی استفاده از آنزیم های گزینش پذیر (معمولاً آنزیم های هیدرولیتیک) برای جداسازی انتخابی فلزات یا شبه فلزات از بافت نمونه در شرایط دمایی و pH متعادل بنا نهاده شده است. نوعی از آنزیم های پروتولیتیک استفاده شده برای این فرایند شامل موارد زیر است [۷].

- *لیپازها:* که چربی ها را به گلیسرول و اسیدهای چرب با زنجیره بلند هیدرولیز می کنند.
- *آمیلازها:* نشاسته و گلیکوژن را به مالتوز و پلی ساکاریدهای دیگر هیدرولیز می کنند.
- *پروتیازها:* به پیوندهای پپتیدی پروتیین ها و پپتیدها حمله می کنند.

مثال‌هایی از استفاده از این روش برای استخراج فلزات یا شبه‌فلزات از نمونه‌های غذایی و خاک به ترتیب در شکل ۲-۱۶ و ۲-۱۷ نشان داده شده است.



شکل ۲-۱۶. روش استخراج معده‌ای - روده‌ای به کار برده شده برای تحقیق در

گونه‌شناسی فلزات در مواد غذایی بلعیده‌شده [۸،۱].



شکل ۲-۱۷. روش استخراج فیزیولوژیکی به کار برده‌شده برای اندازه‌گیری دسترسی حیاتی فلزات از خاک [۹،۱].

خلاصه

روش‌های متنوعی برای تعیین کل فلزات در نمونه‌های آبی و جامد مورد بحث قرار گرفتند. در حالی که معمول‌ترین روش برای آماده‌سازی نمونه‌های جامد هضم اسیدی است، سایر روش‌ها به خصوص روش‌های استخراج شامل هضم آنزیمی نیز توصیف شده‌اند. واضح است که معمول‌ترین روش آماده‌سازی برای نمونه‌های آبی، استخراج مایع - مایع است. اگرچه سایر تکنیک‌ها به خصوص تعویض یون که امکان اتصال «در محل» آن به دستگاه ICP وجود دارد نیز موارد استفاده‌ی زیادی دارد.

مراجع

1. Dean, J. R., *Methods for Environmental Trace Analysis*, AnTS Series, Wiley, Chichester, UK, 2003.
2. Kirkbright, G. F. and Sargent, M., *Atomic Absorption and Fluorescence Spectroscopy*, Academic Press, London, 1974.
3. United States Environmental Protection Agency, 'Acid digestion of sediments, sludges and soils', *EPA Method 350B*, National Technical Information Services, Springfield, VA, USA, 1996.
4. Abu-Samra, A., Morris, J. S. and Koityohann, S. R., *Anal. Chem.*, **47**, 1475–1477 (1975).
5. United States Environmental Protection Agency, 'Microwave-assisted acid digestion of sediments, sludges and soils', *EPA Method 3051*, National Technical Information Services, Springfield, VA, USA, 1994.
6. United States Environmental Protection Agency, 'Microwave-assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices', *EPA Method 3052*, National Technical Information Services, Springfield, VA, USA, 1996.
7. Bermejo, P., Capelo, J. L., Mota, A., Madrid, Y. and Camara, C., *Trends Anal. Chem.*, **23**, 654–663 (2004).
8. Crews, H. M., Burrell, J. A. and McWeeny, D. J., *Lebensm. Unters Forsch.*, **180**, 221–226 (1985).
9. Ruby, M. V., Davies, A., Schoof, R., Eberle, S. and Sellstone, C. M., *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 422–430 (1996).

فصل سوم

روش‌های وارد کردن نمونه به پلاسماهای جفت‌شده‌ی القایی

اهداف یادگیری

- آشنایی با شیوه‌های متفاوت وارد کردن نمونه به پلاسمای جفت‌شده‌ی القایی
- درک صحیح از چگونگی کار کردن با انواع مه‌پاش‌ها
- توانایی رفع گرفتگی مه‌پاش‌ها یا ممانعت از گرفتگی آن‌ها
- پی بردن به اهمیت محفظه‌ی مه‌پاشی^۱ و موارد استفاده از آن به همراه مه‌پاش
- آگاهی و نحوه‌ی به کارگیری وسایل خاصی برای وارد کردن نمونه به ICP
- شناخت روش‌های مختلف کالبراسیون استفاده‌شده برای تصعید لیزری^۲
- درک درست از اهمیت وسایل تزریق پیوسته‌ی نمونه‌ی استفاده‌شده برای ICP
- توانایی طراحی سیستم ساده‌ی تزریق جریان^۳
- درک درست از چگونگی جفت کردن سیستم‌های کروماتوگرافی گازی و کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا با ICP
- پی بردن به مزیت‌ها و محدودیت‌های روش‌های بخار سرد^۴ و تولید هیدرید^۵ برای ICP

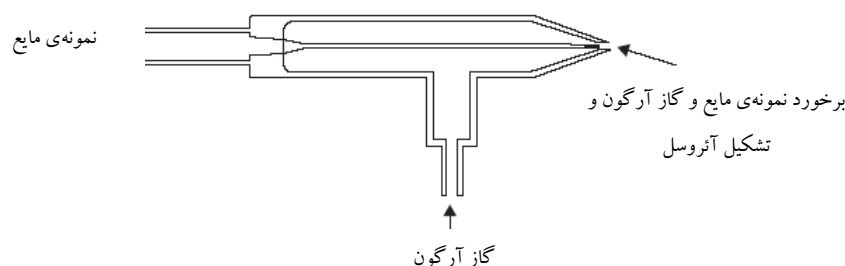
-
1. Spray chamber
 - 2 . Laser ablation
 3. Flow injection
 4. Cold vapour
 5. Hydride generation

۳-۱ مقدمه

وارد کردن کارآمد نمونه به ICP برای تعیین عناصر با غلظت‌های مختلف حیاتی است. اگرچه تاکنون تزریق نمونه یکی از بیش‌ترین زمینه‌های تحقیقاتی در ICP بوده است؛ اما هنوز هم محدودیت در کارایی آن وجود دارد. برای نمونه‌های مایع، معمول‌ترین روش، استفاده از مه‌پاش و محفظه‌ی مه‌پاشی است؛ اما معمولاً تنها بخش کوچکی (کم‌تر از ۲٪) از نمونه وارد منبع ICP و تجزیه می‌شود. در حال حاضر روش‌های دیگری نیز برای تزریق نمونه‌های جامد و مایع وجود دارند؛ اما پیچیدگی استفاده از آن‌ها، امکان استفاده‌ی همیشگی از آن‌ها را به صورت روزمره کاهش می‌دهد. این فصل در مورد روش‌های مختلف موجود برای تزریق نمونه‌های جامد و مایع به ICP بحث می‌کند.

۳-۲ مه‌پاش‌ها

معمول‌ترین مه‌پاش در حال حاضر مه‌پاش شیشه‌ای هم‌مرکز بادی^۱ است (شکل ۳-۱). طراحی مه‌پاش بر پایه‌ی تحقیقات شخصی به نام گوی^۲ [۲] است؛ اما این وسیله اولین بار در سال ۱۹۷۹ به‌دست مین‌هارد^۳ [۳] ساخته شد. این دستگاه براساس اصل اثر ونتوری^۴ کار می‌کند. گاز آرگون تزریق‌شده از بازوی جانبی امکان ورود به نازل را دارد. این عمل فشار نوک نازل را کاهش می‌دهد. برهم‌کنش فیزیکی بین گاز آرگون و نمونه‌ی مایع باعث می‌شود که قطرات درشت^۵ تشکیل شوند.



شکل ۳-۱ شکل نوعی مه‌پاش هم‌مرکز بادی [۱].

1. Pneumation concentric
2. Gouy
3. Meinhard
4. Venturi
5. Coarse aerosol

سؤال مباحثه‌ای ۱-۳. چرا قطرات درشت ایجادشده به صورت مستقیم به ICP تزریق نمی‌شود؟
پاسخ. تزریق مستقیم قطرات درشت به داخل ICP ممکن است **الف)** باعث خاموش شدن ICP شود یا **ب)** منجر به افزایش مزاحمت در اثر کاهش دمای پلاسما شود (بخش ۴-۱ را نیز ببینید). بنابراین آئروسول‌های درشت در محفظه‌ی مه‌پاشی آماده‌سازی می‌شوند.

مه‌پاش هم‌مرکز بادی ممکن است هنگام استفاده مسدود شود. برای حذف یا کاهش امکان بروز این اتفاق مراحل زیر باید انجام شود:

۱. **صاف کردن گاز حامل.** استفاده از فیلتر گازی در مسیر^۱ می‌تواند موجب کاهش یا حذف ذراتی شود که به صورت تصادفی به داخل گاز راه پیدا می‌کنند، برای مثال با بستن PTFE (نوار تفلون) در مسیر لوله‌کشی می‌توان مانع ورود این ذرات به داخل گاز شد.

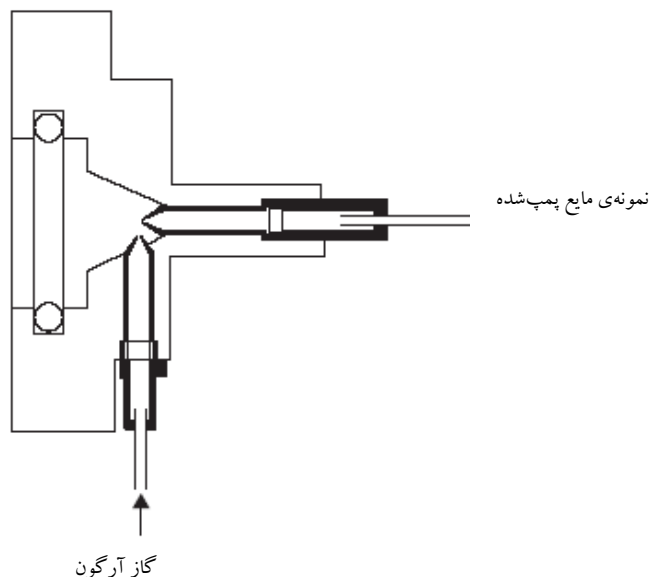
۲. **صاف کردن نمونه.** صاف کردن نمونه با صافی $0.2\mu\text{m}$ ، ذرات جامدی را که ممکن است در لوله‌ی شیشه‌ای موین تشکیل شوند و در نتیجه سرعت جریان مایع را کم کنند، کاهش می‌دهد.

۳. **شستشوی مه‌پاش.** پس از اتمام کار، شستشوی مه‌پاش قبل از قطع گاز آرگون ضروری است. اگر نمونه‌ای با pH پایین تجزیه شده باشد، با محلول شستشوی با pH پایین، مه‌پاش را شستشو دهید و برعکس برای یک نمونه با pH بالا از یک محلول شستشو با pH بالا استفاده کنید. برای نمونه‌های آلی از حلال آلی استفاده کنید. در نهایت قبل از قطع گاز آرگون مه‌پاش را با آب خالص شستشو دهید.

اگر مه‌پاش مسدود شد روش‌های زیر را می‌توان برای رفع انسداد آن مورد استفاده قرار داد:

۱. مه‌پاش را از جای خود خارج کنید و با بزرگنمایی ۲۰ یا ۳۰ برابر داخل آن را واریسی کنید.
 ۲. اگر ذرات، داخل مه‌پاش را مسدود کرده‌اند:
- الف)** با دقت و آهستگی به سوراخ ورودی مه‌پاش ضربه بزنید. اگر ذرات حرکت کردند، ضربه زدن را آنقدر تکرار کنید تا ذرات از سوراخ انتهایی خارج شوند.

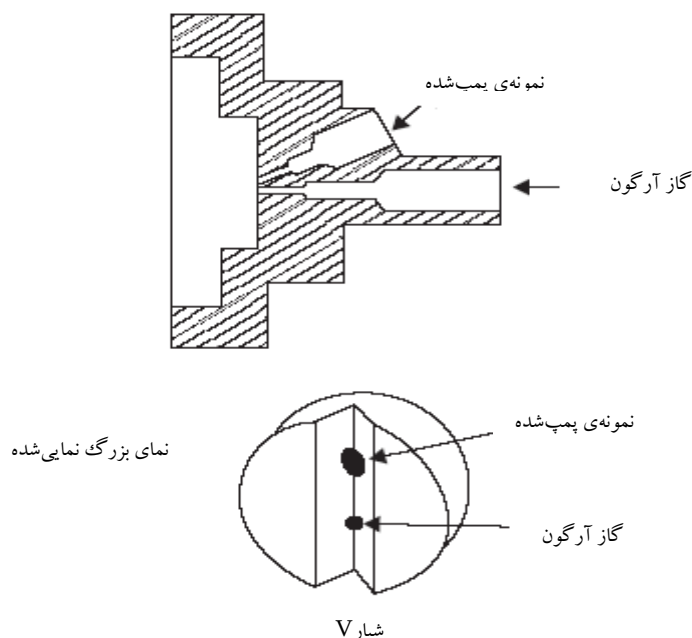
- (ب) از گاز متراکم‌شده (حداکثر با تراکم 3°psi ، $4^{\circ}\text{pa} \times 10^{-7}$) استفاده کنید.
- (ج) با استفاده از ایزوپروپیل الکل نازل را با فشار از انتها بشویید.
۳. اگر ذرات جامد وجود دارند و عبور مایع از درون مه‌پاش هنوز امکان‌پذیر است:
- (الف) یک حلال مناسب را برای حل کردن رسوب جامد به داخل نازل تزریق و سپس حلال را به کمک گاز متراکم خارج کنید.
- (ب) مرحله‌ی (الف) را تکرار کنید و به آرامی مه‌پاش را حرارت دهید.
۴. اگر ماده‌ی جامد وجود دارد و مه‌پاش مسدود شده است:
- ناحیه‌ی گرفتگی در مه‌پاش را به آرامی حرارت دهید و سپس با احتیاط کامل از گاز متراکم استفاده کنید.
۵. اگر مه‌پاش به وسیله‌ی ته‌نشین شدن بلوری شده است:
- (الف) نازل را در محلول شستشوی مناسب قرار دهید.
- (ب) گاز متراکم (حداکثر 3°psi) را به داخل نازل تزریق کنید.
۶. اگر هیچ ماده‌ی خارجی، قابل مشاهده نیست نازل را در اسید نیتریک غلیظ و داغ غوطه‌ور و تا زمانی که لازم است این کار را تکرار کنید.
- در مه‌پاش جریان متقاطع^۱، نمونه‌ی مایع و گاز آرگون، به صورت عمود بر یک‌دیگر مخلوط می‌شوند. مه‌پاش‌های جریان متقاطع اولیه، دو سوزن مویینه دارند که با یک‌دیگر در زاویه‌ی 90° قرار گرفته‌اند و نوک آن‌ها با هم در تماس نیست (شکل ۳-۲).



شکل ۳-۲. شکل مه‌پاش جریان متقاطع [۱].

گاز حامل آرگون از لوله‌ی موئینه عبور می‌کند و نمونه‌ی مایع داخل لوله‌ی موئینه دیگر مکش می‌شود. در نقطه‌ی خروجی نیروی گریز به وجود آمده از گاز حامل برای تبدیل نمونه به آئروسول‌های درشت کافی است. تعدیلات انجام‌شده در این طراحی، مانند مه‌پاش شیاری^۱ و نوع بابینگتون^۲ برای محلول نمونه‌هایی با غلظت بالای جامدات حل‌شده استفاده شده است. این نوع از مه‌پاش‌ها برای به‌دست آوردن آئروسول‌های درشت از نمونه‌های آبی با مقدار جامد بیش‌تر (تا حداکثر ۲۰٪) طراحی شده‌اند. طراحی این مه‌پاش (شکل ۳-۳) به محلول نمونه اجازه می‌دهد که از درون مسیر شیاری^۱ مکش شوند. در میانه راه این مسیر سوراخ خروجی قرار دارد که گاز حامل می‌تواند از آن خارج شود. هنگامی که نمونه از بالای سوراخ عبور می‌کند، گاز ورودی موجب تشکیل آئروسول‌های درشت می‌شود.

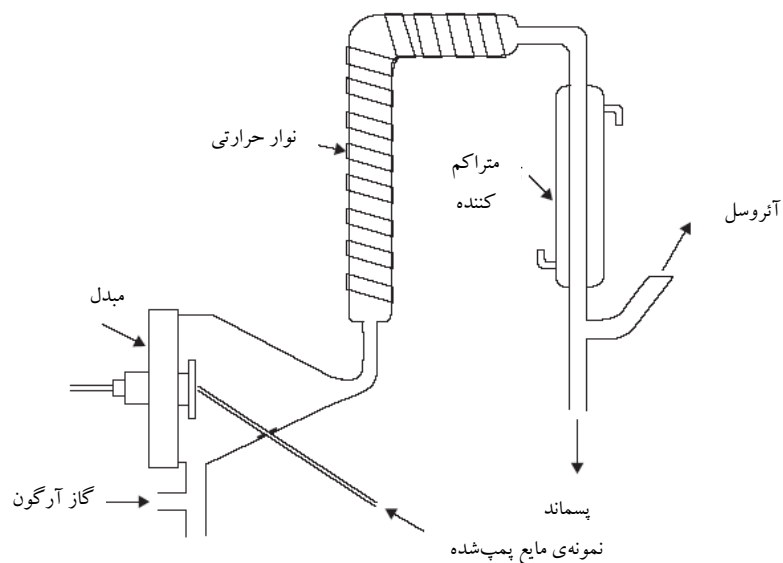
-
1. V- groove
 2. Babington- type



شکل ۳-۳. شکل معمول مه‌پاش شیاری V برای نمونه‌های با مقدار مواد جامد بالا [۱].

در مه‌پاش‌های فراصوتی^۱ محلول نمونه به داخل مبدل پیزوالکتریک در حال ارتعاش مکش می‌شود که بین ۲۰۰kHz و ۱۰MHz کار می‌کند. عمل کریستال ارتعاش‌کننده برای تبدیل نمونه‌ی مایع به آئروسول کافی است. آئروسول تولیدشده، سپس به وسیله‌ی گاز حامل آرگون به داخل لوله‌ی گرم و سپس به متراکم‌کننده^۲ منتقل می‌شود و به حالت خشک و کاملاً نرم به منبع پلازما می‌رسد (شکل ۳-۴). مهم‌ترین مزیت مه‌پاش‌های فراصوتی افزایش کارایی انتقال آن به میزان ۱۰٪ (از مه‌پاش بادی) است. برای اطلاعات بیش‌تر در مورد اساس عملکرد مه‌پاش‌ها، خواننده به مقاله‌ی مروری جامعی که در سال ۱۹۹۸ در مورد استفاده از مه‌پاش‌ها در طیف‌سنجی ICP چاپ شده است ارجاع داده می‌شود [۴].

-
1. Ultrasonic
 2. Condenser



شکل ۳-۴. شکل نوعی یک مه‌پاش فراصوتی [۱].

۳-۳ محفظه‌ی مه‌پاشی و سیستم‌های حلال زدایی^۱

تزریق مستقیم آئروسول تولیدشده به وسیله‌ی مه‌پاش‌ها به داخل منبع پلاسما منجر به سرد شدن پلاسما و در نتیجه افزایش مزاحمت ناشی از حضور بافت در نمونه می‌شود. نصب محفظه‌ی مه‌پاشی (شکل ۳-۵) می‌تواند منجر به تولید آئروسول مناسب‌تری برای منبع پلاسما شود.

سؤال مباحثه‌ای ۳-۲. کدام اثرات می‌توانند منجر به انتخاب محفظه‌ی مه‌پاشی شوند؟

پاسخ.

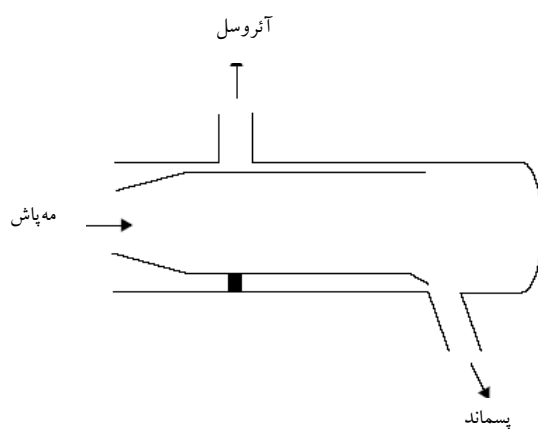
۱. کاهش مقدار آئروسولی که به پلاسما می‌رسد.
۲. کاهش آشفته‌گی‌های همراه با فرایند مه‌پاشی
۳. کاهش اندازه‌ی ذرات آئروسول

مشخص شده است که ذراتی با اندازه‌ی حدود 10^6 میکرومتر مناسب‌ترین اندازه را برای انجام فرایندهای مربوط به پلازما مانند اتمی شدن و سپس تحریک یا نشر یا یونیزه شدن دارند. چندین طراحی محفظه‌ی مه‌پاشی موجود است که عبارت‌اند از:

- دو مسیری یا نوع اسکات^۱
- گردبادی^۲
- تک مسیره، مستقیم یا سیلندری

محفظه‌ی ایده‌آل باید همه‌ی موارد زیر را دارا باشد.

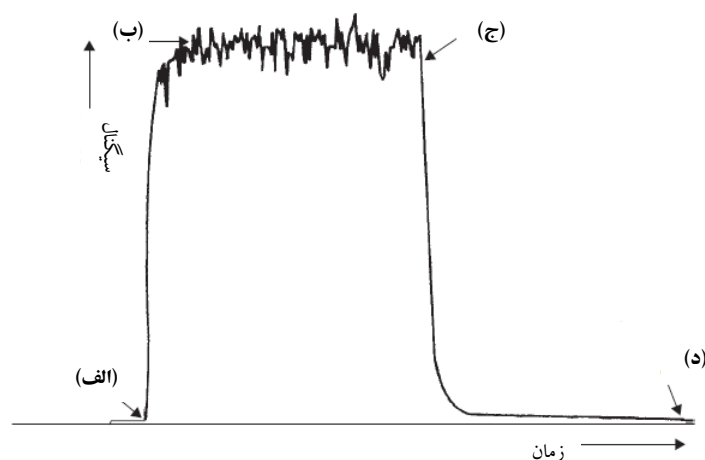
- مساحت سطح بالا به منظور افزایش برخورد‌ها و قطعه قطعه کردن آئروسول درشت
- کم‌ترین حجم مرده جهت جلوگیری از رقیق شدن نمونه
- خروج آسان نمونه‌ی متراکم‌شده به فاضلاب بدون این که منجر به افزایش فشار شود.



شکل ۳-۵. شکل محفظه‌ی مه‌پاشی دو مسیره [۱].

1. Scott
2. Cyclonic

معمول‌ترین نوع محفظه‌ی مه‌پاشی، محفظه‌ی دو مسیری است. این محفظه از دو لوله‌ی هم مرکز، شامل یک ورودی به مه‌پاش و یک خروجی برای آئروسول ریزشده و یک لوله‌ی مخصوص خروج فاضلاب تشکیل شده است. (شکل ۳-۵). این محفظه به گونه‌ای قرار گرفته که مایع اضافی (حاصل از متراکم کردن آئروسول) به فاضلاب راه یابد. آئروسول به‌دست آمده از مه‌پاش به لوله‌ی داخلی تزریق می‌شود و هنگام خروج با تغییر جهت 180° درجه‌ای به سمت مشعل ICP حرکت می‌کند. برهم‌کنش بین آئروسول درشت با سطح داخلی محفظه‌ی مه‌پاشی دو مسیره منجر به تولید آئروسول ریزتر می‌شود. این نوع طراحی محفظه‌ی مه‌پاشی منجر به کاهش نوسانات در آئروسول به‌دست آمده از مه‌پاش و بنابراین پایداری بیش‌تر علامت‌های به‌دست آمده می‌شود. عیب بزرگ این سیستم حجم مرده است که به آسانی در دسترس گاز آرگون مه‌پاش قرار نمی‌گیرد. این امر منجر به افزایش زمان شستشو می‌شود که زمان صرف‌شده برای حذف همه‌ی نمونه‌های موجود قبل از تزریق نمونه جدید است. زمان شستشو معمولاً به منزله‌ی زمان صرف‌شده برای ICP به منظور اندازه‌گیری ۱٪ علامت حالت پایدار در نظر گرفته می‌شود (شکل ۳-۶).

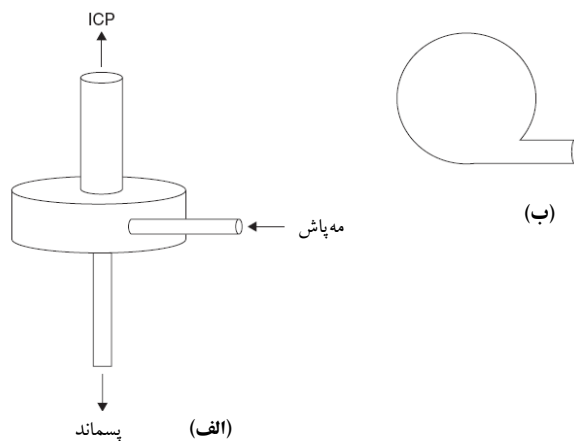


شکل ۳-۶. نمودار سیگنال - زمان برای آنالیز ICP (الف) ورود نمونه به محفظه‌ی مه‌پاشی / مه‌پاشی (ب) شروع سیگنال حالت پایدار (ج) پایان سیگنال حالت پایدار (د) کاهش سیگنال به ۱٪ سیگنال حالت پایدار.

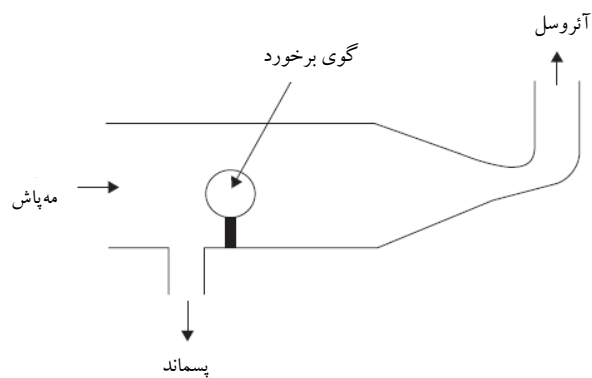
در محفظه‌ی مه‌پاشی گردبادی (شکل ۳-۷)، آئروسول برای القا کردن چرخش به صورت مماس تزریق می‌شود. فرایند اولیه شامل چرخش رو به پایین آئروسول نزدیک به دیواره‌ی محفظه‌ی مه‌پاشی است. در بالای محفظه‌ی مه‌پاشی ماریپچ درونی ثانویه آئروسول را به محل خروج هدایت می‌کند. ترکیب فرایند جریان مماسی القایی^۱ و سپس چرخش قطرات سبب کاهش اندازه‌ی قطرات می‌شود. محفظه‌ی مه‌پاشی مستقیم یا استوایی یا **تک مسیره** (شکل ۳-۸). معمولاً حاوی یک گوی برخورد^۲ برای تولید آئروسول است. توصیه می‌شود که این نوع محفظه‌ی مه‌پاشی به منظور کاهش بارگذاری نمونه به پلازما به سیستم حلال‌زدایی متصل باشد. سیستم‌های حلال‌زدایی به منظور کاهش حجم حلال مانند آب یا حلال‌های فراری طراحی شده است که وارد پلازما می‌شوند.

این سیستم‌ها در ساده‌ترین حالت از محفظه‌ی مه‌پاشی تشکیل شده‌اند که پوشش آبی کنترل دمایی^۳ (ترموستات) پوشیده شده دارند. استفاده از ریزمه‌پاش‌ها^۴ به منزله‌ی یک پیشرفت بزرگ در تزریق نمونه‌های مایع به پلازما به شمار می‌رود. این ابزار در مورد نمونه‌هایی که مقدار آن‌ها کم است، برای مثال نمونه‌های بیمارستانی کاربرد فراوان دارد. بهترین راهکار هنگام استفاده از این ابزار کاهش جریان گاز مه‌پاش از حد معمولی ۱ ml/min به جریان‌هایی در حد $\mu\text{l/min}$ است. ریزمه‌پاش‌های هم‌مرکز بادی پیشرفت زیادی کرده‌اند و شامل مه‌پاش‌هایی با کارایی بالا و مه‌پاش‌های تزریق مستقیم هستند. برای کسب اطلاعات بیش‌تر در مورد اصول محفظه‌ی مه‌پاشی خواننده را به مقاله‌ی مروری چاپ‌شده در سال ۱۹۸۸ در مورد کاربرد آن‌ها در ICP ارجاع می‌دهیم [۵].

-
1. Induced tangential flow
 2. Impact bead
 3. Thermostated water jacket
 4. Micro-nebulizers



شکل ۳-۷. نمودار محفظه‌ی مه‌پاشی گردبادی الف) نمای جانبی ب) نمای فوقانی.

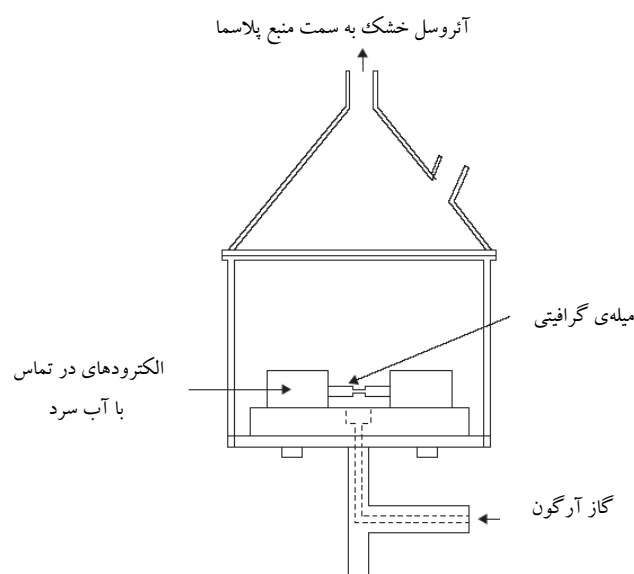


شکل ۳-۸. نمودار نوعی محفظه‌ی مه‌پاشی تک مسیره [۱].

۳-۴ تزریق نمونه به صورت مجزا

تزریق مستقیم نمونه به داخل پلاسما را می‌توان با استفاده از گاز آرگون حامل یا جریان مایع حامل به‌دست آورد. این روش این مزیت را دارد که منبع پلاسما در زمان کوتاهی با تمام آنالیت حامل تماس پیدا می‌کند. بنابراین، در حالی که زمان ماندن آنالیت در درون پلاسما کوتاه است، همهی آنالیت موجود برای آنالیز در دسترس است که منجر به بالا رفتن حساسیت می‌شود.

اساس تبخیر الکتروگرمایی (ETV) این است که نمونه‌ی آبی به داخل کوره‌ی گرافیتی (شکل ۹-۳) تزریق می‌شود و با سرعت‌های متفاوتی حرارت می‌بیند. دمای سطح گرافیت را می‌توان برای تخریب انتخابی بافت نمونه و نه آنالیت مورد نظر کنترل کرد. مسلماً این کار ممکن نیست و اضافه کردن اصلاح‌کننده (موادی که منجر به تشکیل ترکیبات پایدارتر می‌شوند) برای جلوگیری از خروج آنالیت الزامی است. پس از خاکسترسازی، دما به منظور تبخیر آنالیت و ورود مستقیم آن به درون پلاسما به سرعت افزایش پیدا می‌کند.



شکل ۹-۳. شکل نمایشی تبخیر الکتروگرمایی (نوع گرافیت میلۀ ای) [۱].

سؤال مباحثه‌ای ۳-۳. چرا به جای اتمی کردن باید تبخیر انجام شود؟

پاسخ. تشکیل اتم‌های واکنش‌پذیر به علت برهم‌کنش با سطح و از دست رفتن آنالیت امری نامطلوب است بنابراین تبخیر آنالیت روش ارجح‌تری است.

یک مرحله حرارت دادن اضافی برای تمیز کردن ماده بجا مانده از سطح گرافیت قبل از سرد کردن، ممکن است الزامی باشد. فرایند حرارت‌دهی از مرحله‌ی وارد کردن نمونه تا مرحله‌ی سرد کردن، ممکن است حدود ۶۰ ثانیه طول بکشد. این روش تزریق نمونه این مزیت را دارد که قادر به تزریق نمونه‌های کم‌مقدار با کارایی انتقال بالا به صورت مستقیم به داخل منبع پلاسما است.

تصعید لیزری نمونه اجازه می‌دهد که نمونه‌ی جامد متحرک‌شده و به کمک گاز حامل آرگون به صورت مستقیم به داخل منبع پلاسما منتقل شود. تصعید لیزری مزیت‌های زیر را دارد:

- در مورد هر نمونه‌ی جامدی قابل استفاده است.
- نیاز به آماده‌سازی نمونه، واکنش‌گر و خارج کردن حلال ندارد.
- لازم نیست ذرات نمونه اندازه‌ی خاصی داشته باشند.
- اطلاعات تخصصی لیزرها در دسترس است.

این روش محدودیت‌هایی نیز به شرح زیر دارد:

- خارج شدن نمونه به ویژگی‌های نمونه و لیزر بستگی دارد.
- برای کالیبراسیون نیاز به استانداردهای تهیه‌شده در بافت^۱ مورد نظر داریم.
- برای نمونه‌هایی که اجزایی با نقطه‌ی ذوب پایین دارند، تفکیک اتفاق می‌افتد.

یکی از معمولی‌ترین لیزرهای استفاده‌شده برای خارج کردن نمونه‌ها لیزر Nd:YAG است که در محدوده‌ی زیر قرمز نزدیک، در محدوده‌ی طول موج ۱۰۶۴ nm کار می‌کند.

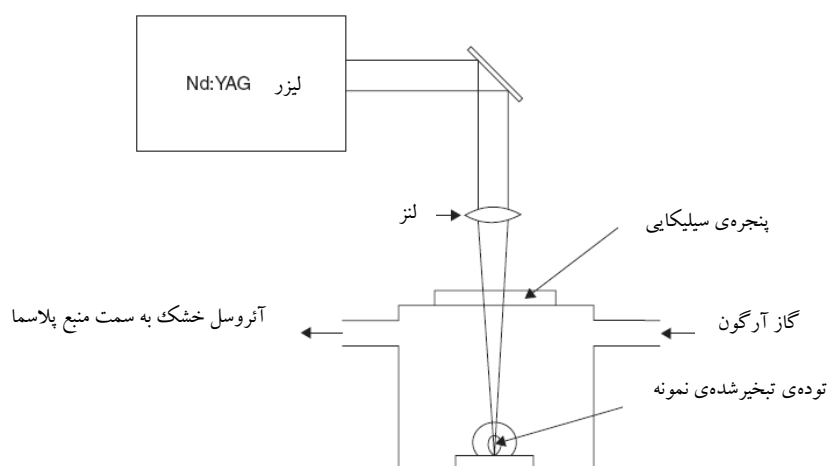
خودآزمایی ۱-۳. یکی از متداول‌ترین لیزرها Nd:YAG است. واژه‌ی Nd:YAG به چه چیزی دلالت دارد؟

با ۲، ۳، ۴ و ۵ برابر کردن فرکانس نوری لیزر Nd:YAG می‌توان در طول موج‌های ۳۵۵، ۲۶۶ و ۲۱۳ هم کار کرد. به علاوه، لیزرهای اگزایمر^۲ نیز استفاده می‌شوند. به دلیل این که طول

1. Matrix-matched standards
2. Excimer

موج‌های کاربردی به گاز مورد نظر بستگی دارد، طول موج خروجی برای ArF ، KrF ، XeCl و F_2 به ترتیب ۳۰۸ ، ۲۴۸ ، ۱۹۳ و ۱۵۷ نانومتر است.

طرح کلی برای خارج کردن لیزری جفت‌شده با منبع پلازما شامل محفظه‌ی خارج کردن، عدسی برای متمرکز کردن، صفحه‌ی قابل تنظیم برای قرار دادن در راستای محورهای x ، y و z و یک دوربین جفت‌شده باری برای دیدن و کنترل سطح نمونه (شکل ۳-۱۰) است. نمونه در داخل محفظه‌ی خارج کردن قرار می‌گیرد که با پنجره‌ی سیلیکایی پوشیده شده است. سپس محفظه به وسیله‌ی گاز آرگون حامل شستشو می‌شود تا نمونه‌ی خارج شده^۱ را مستقیماً به منبع ICP انتقال دهد.

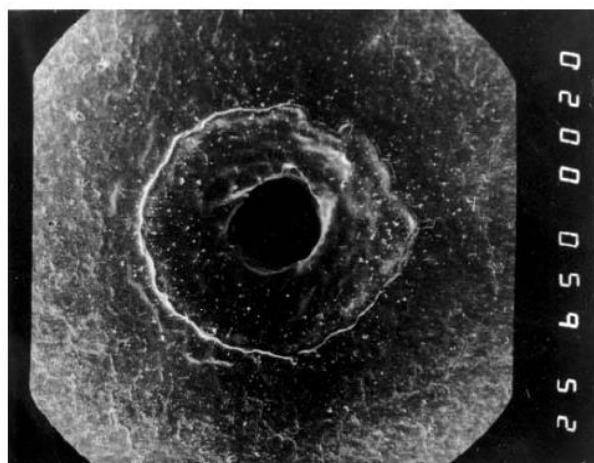


شکل ۳-۱۰. شمایی از تصعید لیزری [۱].

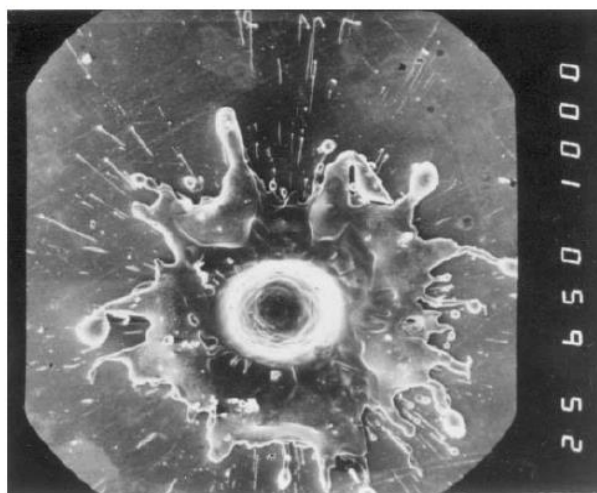
قطر معمول حفره‌ی ایجادشده هنگام استفاده از لیزر Nd:YAG بین ۱۰ تا ۱۰۰ میکرومتر است. خارج کردن ماده‌ی سخت مانند فولاد ضدزنگ باعث به وجود آمدن حفره‌ای با دیواره‌های بالا آمده (محدب) می‌شود (شکل ۳-۱۱ الف). در حالی که فرسایش ماده‌ی نرم‌تر مانند نیمه‌ی هادی موجب ذوب آن ماده و جریان یافتن آن به سمت بیرون از نقطه‌ی مرکزی می‌شود (شکل ۳-۱۱ ب).

سؤال مباحثه‌ای ۳-۴. دو راه را مشخص کنید که هنگام استفاده از خارج کردن لیزری ممکن است باعث از دست رفتن نمونه شود.

پاسخ. نمونه‌ی داغی که از سطح خارج می‌شود می‌تواند به وسیله‌ی گاز آرگون حامل سرد شود و بنابراین منجر به رسوب مجدد شود. ماده‌ی خارج شده ممکن است در اتصالات لوله‌ها رسوب کند.



(الف)



(ب)

شکل ۱۱-۳. اثر لیزر Nd:YAG بر سطوح الف) استیل ضد زنگ و ب) ماده‌ی نیمه‌هادی (تلورید کادمیم جیوه).

یک عیب عمده‌ی فرسایش لیزری مشکلات موجود در تهیه‌ی نمونه‌های کالیبراسیون دستگاه است. سه روش متفاوت برای کالیبراسیون دستگاه موجود است که عبارت‌اند از:

- تصعید مستقیم ماده‌ی جامد همراه با بافت نمونه
- تزریق دوتایی (استاندارد و نمونه)
- تبخیر مستقیم مایع

تصعید مستقیم ماده‌ی جامد مخلوط‌شده با بافت نمونه به همراه کالیبراسیون خارجی متداول‌ترین روش برای تجزیه‌های خارج کردن لیزری در ICP است. به دلیل این که مقدار ماده‌ی تصعیدشده برای هر پالس لیزر به بافت نمونه بستگی دارد (به دلیل تفاوت بین مواد سخت و نرم) استفاده از استانداردهای مخلوط‌شده با بافت نمونه ضروری است. وجود ماده‌ی مرجع تأییدشده، استفاده از استانداردهای مخلوط‌شده با بافت نمونه را آسان‌تر می‌کند. مواد مرجع تأییدشده (بخش ۱-۸ را ببینید) برای محدوده‌ی وسیعی از بافت‌های جامد شامل فولادها، آلیاژها، شیشه و سرامیک‌ها موجود است. روش‌های زیادی برای تهیه‌ی استانداردهای تأییدشده مخلوط‌شده با بافت نمونه شامل bricketing ماده‌ی پودر شده مانند فشرده کردن به وسیله‌ی فشار هیدرولیکی در حضور ماده‌ی چسبنده، افزودن محلول‌های استاندارد به بافت پودر شده، هم‌رسوبی عنصر مورد نظر (بخش ۲-۲-۳ را ببینید) و روش‌های ذوب (بخش ۲-۳-۴ را ببینید) وجود دارد.

در سیستم **تزریق دوتایی (نمونه و استاندارد)** ماده‌ی تصعیدشده با لیزر و استانداردهای مه‌پاش شده هر دو به صورت متوالی به ICP تزریق می‌شوند. این روش اجازه می‌دهد که علامت به‌دست آمده از نمونه‌ی تصعیدشده مستقیماً با محلول‌های استاندارد تزریق‌شده از سیستم مه‌پاش/محفظه‌ی مه‌پاشی مقایسه شوند. اگرچه این روش، به ویژه زمانی که دسترسی به مواد مرجع تأییدشده مشکل باشد، روش جایگزین جذاب است؛ اما عیب بزرگی دارد. عیب این روش پاسخ‌های متفاوت آنالیت از دو روش مربوط به تزریق نمونه‌ی خشک حاصل از تصعید لیزری و آئروسول مرطوب حاصل از فرایند مه‌پاشی است. برای مثال در ICP-MS استفاده از تصعید لیزری و سیستم تزریق نمونه‌ی خشک منجر به کاهش مزاحمت‌های اکسیدی در نتیجه‌ی حذف آب از نمونه می‌شود.

این عیب را می‌توان با استفاده از سیستم حلال‌زدایی متصل به مه‌پاش/محفظه‌ی مه‌پاشی تا حدی اصلاح کرد. روش کالیبراسیون جایگزین، استفاده از فرسایش مایع به صورت مستقیم برای تزریق محلول‌های آبی به داخل پلاسما است. برای بهبود خصوصیات جذب نوری محلول‌های استاندارد ممکن است نیاز به افزودن رنگساز^۱ باشد. وجود رنگساز ممکن است منجر به افزایش جفت شدن انرژی لیزر با محلول آبی استاندارد شود به طوری که امکان انجام تصعید لیزری در لایه‌های سطحی مایع و در نتیجه تشکیل آئروسول‌های ریز را فراهم کند. خصوصیات ایده‌آل رنگساز شامل موارد زیر است:

- توانایی جذب قوی در طول موج لیزر
- عدم ایجاد رسوب در محلول استاندارد
- نداشتن سمیت

مزیت عمده‌ی این روش این است که برای هر پالس لیزر سطح جدید ایجاد می‌کند. برای کار کیفی، مقدار کم نمونه می‌تواند برای شناسایی ناخالصی‌ها در تولیدات کارخانه یا تشخیص مواد معدنی در نمونه‌های زمین‌شناسی بسیار مفید باشد.

۳-۵ تزریق نمونه به صورت پیوسته

تزریق جریان و کروماتوگرافی هر دو روش‌هایی برای تزریق نمونه‌های آبی با جریان روان به منبع پلاسما هستند. تزریق جریان سیستم چندروشی^۲ است که به استفاده کننده اجازه می‌دهد اصلاحات منحصر به فردی را در نمونه‌ی تزریقی به منبع پلاسما به وجود آورد. در اصل هر سیستم تزریق جریان از پمپ غلطکی^۳، شیر تزریق، جزء اصلاح ساختار نمونه و حد واسط منتهی به مه‌پاش تشکیل شده است. بخش اصلاح ساختار را می‌توان برای کاربردهای ویژه اصلاح کرد.

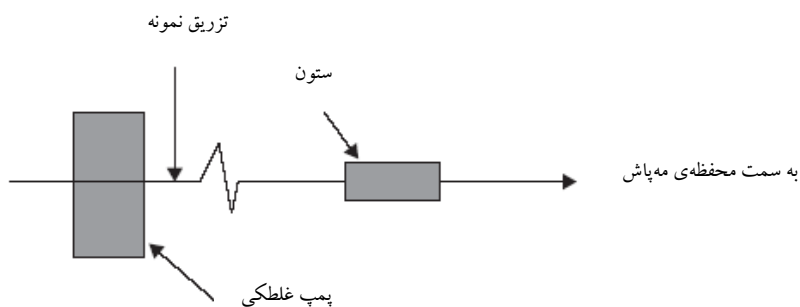
1. Chromophore
2. Multi method
3. Peristaltic

سؤال مباحثه‌ای ۳-۵. آیا می‌توانید در مورد کالیبره کردن یک سیستم با استفاده از این روش پیشنهادی بدهید؟

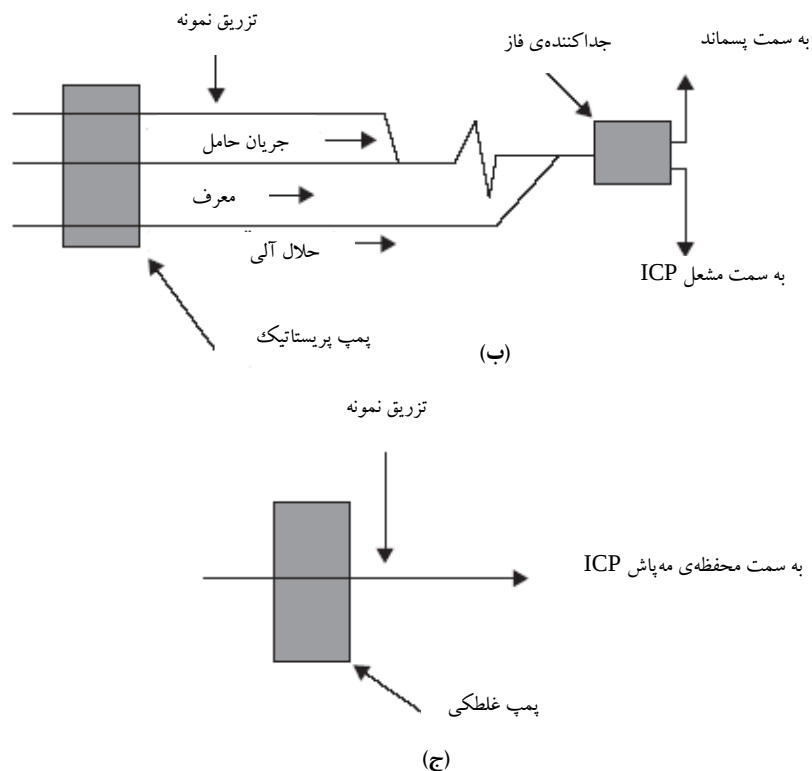
پاسخ. در اصل امکان داشتن جریان حامل وجود دارد که در آن نمونه‌ی در حال حرکت با جریان حامل محتوی محلول‌های مختلف استاندارد مخلوط می‌شود که قابل تزریق به ICP است. این روش برای کالیبراسیون به شیوه‌ی افزایش استاندارد را به صورت «در محل» فراهم می‌کند.

قسمت اصلاح یا تغییر نمونه می‌تواند از موارد زیر تشکیل شده باشد:

- (الف) یک ستون کروماتوگرافی با فشار پایین به منظور بازداري بهتر آنالیت از بافت نمونه (شکل ۳-۱۲ الف)،
- (ب) یک رابط گاز-مایع برای جداسازی گونه‌های هیدرید تولیدشده (بخش ۳-۶ را ببینید)،
- (ج) یک سیستم «در محل» استخراج حلال (شکل ۳-۱۲ ب)،
- (د) ابزاری برای رساندن نمونه‌های مجزای کوچک به مه‌پاش/محفظه‌ی مه‌پاشی با کم‌ترین میزان رقیق‌سازی (شکل ۳-۱۲ ج).



(الف)



شکل ۳-۱۲. اجزای یک واحد «اصلاح/تغییر نمونه» الف) ستون کم فشار کروماتوگرافی برای بازداري نمونه در حضور بافت نمونه ب) سیستم استخراج «در محل» نمونه ج) وسیله‌ای برای انتقال مقدار کم نمونه با حداقل رقیق‌سازی به محفظه‌ی مه‌پاشی.

کروماتوگرافی می‌تواند به دو دلیل مفید باشد:

الف) امکان دستیابی به اطلاعات گونه‌های عنصری وجود دارد که مطالعات گونه‌شناسی نامیده می‌شود (بخش ۲-۴ را ببینید).

ب) مزاحمت‌های بالقوه مربوط به بافت را می‌توان جدا کرد.

نوع کروماتوگرافی استفاده‌شده تا حد زیادی بستگی به طبیعت آنالیتی که باید جدا شود دارد؛ اما معمولاً بر پایه‌ی GC، HPLC یا SFC است. در محدوده‌ی این کروماتوگرافی‌ها اصلاحات خاصی

می‌تواند صورت گیرد. برای مثال، HPLC شامل کروماتوگرافی مبادله‌ی یون، فاز معکوس و اندازه‌ی پردی^۱ را می‌توان نام برد.

اتصال سیستم HPLC با ICP با توجه به جفت شدن فیزیکی دو روش به صورت طبیعی مشکلات کمی را دربر خواهد داشت. سرعت جریان مایع در کروماتوگرافی مایع حدود ۱ ml/min است که به صورت مستقیم با سرعت‌های مورد انتظار سیستم مه‌پاش/محفظه‌ی مه‌پاشی برای تجزیه‌های ICP مطابقت دارد. تنها ابزار لازم برای اتصال خروجی سیستم HPLC به ورودی مه‌پاش/محفظه‌ی مه‌پاشی مقدار کمی لوله و اتصالات ساده است. محدودیت‌های فرایند کلی به ناکارآمدی‌های سیستم مه‌پاش/محفظه‌ی مه‌پاشی مربوط می‌شود (۱ تا ۲٪ کارایی انتقال). ترکیب فاز متحرک در HPLC نیز ممکن است منجر به بروز مشکلاتی مانند مزاحمت‌های یون‌های با جرم یکسان (در طیف‌سنج جرمی) مربوط به تزریق حلال‌های آلی و محلول‌های با مقدار زیاد نمک شود.

به صورت مشابه اتصال سیستم GC به ICP مشکلات عمده‌ای پدید نمی‌آورد. به دلیل این که GC ترکیبات فرار را جدا می‌کند در اتصال لازم است که آنالیت‌ها در فاز بخار ثابت نگه داشته شوند. این مسئله معمولاً از طریق خط انتقال گرم‌شده (با دمایی بین ۲۰۰ تا ۲۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد) اصلاح می‌شود. این سیستم به گاز حامل (آرگون، هلیوم یا نیتروژن) و ترکیبات فرار اجازه می‌دهد که به صورت مستقیم به مشعل ICP منتقل شوند (به مه‌پاش یا محفظه‌ی مه‌پاشی نیازی نیست). این امر علاوه بر کارایی بیش‌تری که در انتقال نمونه از HPLC ایجاد می‌کند، منجر به افزایش حساسیت در عناصر مورد نظر نیز می‌شود.

۳-۶ روش‌های هیدرید و بخار سرد

تولید هیدرید ی روش ورود نمونه‌ای در فاز گازی است که امکان تعیین غلظت گونه‌های کم‌مقدار و بسیار کم‌مقدار را فراهم می‌کند. این فرایند در مورد تعدادی از عناصر که امکان تشکیل هیدریدهای فرار در دمای محیط را دارند مانند آرسنیک، آنتیموان، بیسموت، سلنیم، تلوریم و قلع قابل انجام است.

1. Size-exclusion chromatography

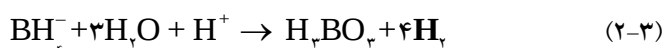
در محیط اسیدی و در حضور عوامل احیا کننده مانند سدیم تتراپور هیدرید، هیدریدهای کوالانسی مانند AsH_3 ، SbH_3 ، BiH_3 ، H_2Se ، H_2Te و SnH_4 تشکیل می‌شوند. فرایند تولید هیدرید در چهار مرحله به شرح زیر قابل توضیح است:

۱. ایجاد هیدریدها از راه واکنش‌های شیمیایی،
۲. جمع‌آوری و پیش‌تغلیظ هیدریدهای تولیدشده (در صورت لزوم)،
۳. انتقال هیدریدها و ترکیبات گازی به ICP،
۴. اتمی کردن هیدریدها که در AES با اتمی شدن/نشر و در MS یا یونیزاسیون انجام می‌شود.

برای مثال، معادله‌ی ۱-۳ ایجاد هیدرید آرسین (AsH_3) را از راه واکنش شیمیایی توضیح می‌دهد.

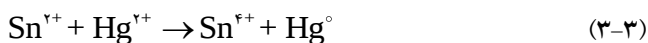


وقتی که بور هیدرید بازی، به محلول اسید افزوده می‌شود، هیدروژن اضافی آزاد می‌شود.

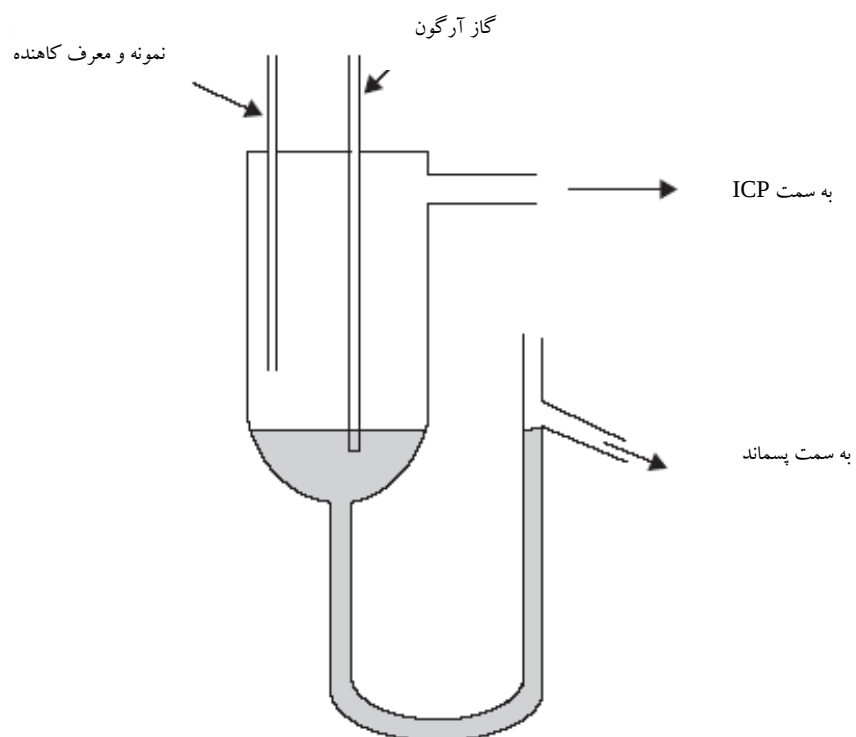


ابزار مختلفی را می‌توان برای جداسازی‌های پیوسته یا تزریق جریان گاز از مایع استفاده کرد. یک مورد از چنین ابزاری در شکل ۱۳-۳ نشان داده شده است.

ایجاد بخار سرد فقط در مورد فلز جیوه به کار می‌رود. در این حالت جیوه‌ی موجود در نمونه معمولاً با قلع (II) کلرید به عنصر جیوه کاهیده می‌شود.



بخار جیوه‌ی ایجادشده سپس به وسیله‌ی گاز حامل آرگون، به ICP منتقل می‌شود.



شکل ۳-۱۳. نمونه‌ای از وسیله‌ی جداکننده‌ی گاز - مایع برای تولید هیدرید.

خلاصه

تزریق نمونه مرحله‌ی کلیدی در تعیین میزان کارایی اتمی شدن/ یونیزاسیون در ICP است. روش اصلی تزریق نمونه استفاده از مه‌پاش/محفظه‌ی مه‌پاشی است. محدوده‌ی امکانات انتخاب مه‌پاش و طراحی محفظه‌ی مه‌پاشی در این بخش بررسی شده است. روش‌های جایگزین برای تزریق نمونه شامل تبخیر الکتروشیمیایی، خارج کردن لیزری، ایجاد بخار سرد و هیدریدی و استفاده از فناوری تزریق جریان مورد بحث قرار گرفته‌اند.

مراجع

1. Dean, J. R., *Atomic Absorption and Plasma Spectroscopy*, 2nd Edition, ACOL Series, Wiley, Chichester, UK, 1997.
2. Gouy, M., *An. Chim. Phys.*, **XVIII**, 5–101 (1879).
3. Meinhard, J. E., 'Pneumatic nebulizers, present and future', in *Applications of Plasma Emission Spectrochemistry*, Barnes, R. M. (Ed.), Heyden & Son, Inc., Philadelphia, PA, USA, 1979, pp. 1–14.
4. Sharp, B. L., *J. Anal. At. Spectrom.*, **3**, 613–652 (1988).
5. Sharp, B. L., *J. Anal. At. Spectrom.*, **3**, 939–963 (1988).

فصل چهارم

پلاسمای جفت‌شده‌ی القایی و منابع دیگر

اهداف یادگیری

- آگاهی از انواع مختلف منابع پلاسمای در دسترس
- درک و توضیح مفاهیم پایه‌ای کارکرد منابع مختلف پلاسما
- آگاه شدن از مفهوم دما در پلاسماها
- آگاه شدن از نقش هر منبع پلاسما در طیف‌سنجی اتمی

۴-۱ مقدمه

پلاسما، هم‌جواری^۱ یون‌های مثبت، الکترون‌ها و گونه‌های خنثی از گاز بی‌اثر مانند آرگون یا هلیوم در فضای بسته و محدود است. منابع متداول پلاسمای استفاده‌شده در طیف‌سنجی اتمی شامل پلاسمای جفت‌شده‌ی القایی (به وسیله‌ی فرکانس رادیویی)، پلاسمای جریان مستقیم، پلاسمای تخلیه‌ی افروزشی و پلاسمای جفت‌شده با مایکروویو است. تمام پلاسماها را می‌توان با دمای آن‌ها دسته‌بندی و شناسایی کرد. به هر حال درک مفهوم دمای پلاسما بدون مطالعات تکمیلی امکان‌پذیر نیست.

1. Co-existence

سؤال مباحثه‌ای ۴-۱. چگونه دما را در خانه یا آزمایشگاه اندازه‌گیری می‌کنید؟

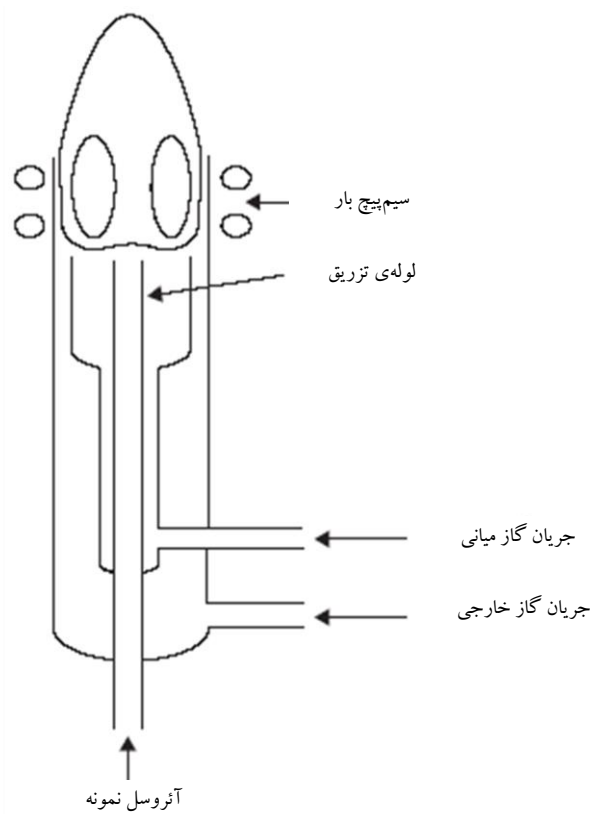
پاسخ. دما با استفاده از دماسنج اندازه‌گیری می‌شود. در حالی که سنجش دما با دماسنج در پلاسما غیرممکن است. حتی به فرض این که پلاسما از نظر الکتریکی خنثی باشد، در تعادل ترمودینامیکی نیست و به همین دلیل تعیین دمای مشخص غیرممکن است. چهار ناحیه‌ی دمایی را می‌توان برای پلاسما مشخص کرد که شامل دمای برانگیختگی، دمای یونیزه شدن، دمای گاز و دمای الکترونی است. **دمای برانگیختگی** مقیاسی از چگالی جمعیتی سطوح انرژی است (بخش ۵-۱-۲ را ببینید)؛ اما **دمای یونیزه** شدن چگالی جمعیتی حالت‌های مختلف یونیزه شدن را نشان می‌دهد. **دمای الکترونی** انرژی جنبشی الکترون‌ها و **دمای گاز** انرژی جنبشی اتم‌ها را نشان می‌دهد. در هر مورد دمای نوعی ICP بین ۷۰۰۰ تا ۱۰۰۰۰ کلوین است. متأسفانه دماهای ذکرشده در بالا همگی بالاتر از دمای قابل اندازه‌گیری به وسیله‌ی دماسنج یا وسایل دیگر است. در نتیجه به منظور اندازه‌گیری دمای منبع پلاسما باید روش‌های دیگری را مانند آن‌چه در روش‌های طیف‌سنجی گفته شده است، جایگزین کرد. برای مثال **دمای برانگیختگی** را می‌توان با معادله‌ی بولتزمن (بخش ۵-۱-۲ را ببینید) محاسبه کرد. از طرف دیگر **دمای پلاسما همگن نیست**. در این دما تغییراتی در شعاع و محور اتفاق می‌افتد که به این معنی است که پلاسماها منابع پیچیده‌ای هستند. به هر حال در این کتاب کاربرد تجزیه‌ای آن‌ها مورد توجه قرار گرفته است.

۴-۲ پلاسمای جفت‌شده‌ی القایی

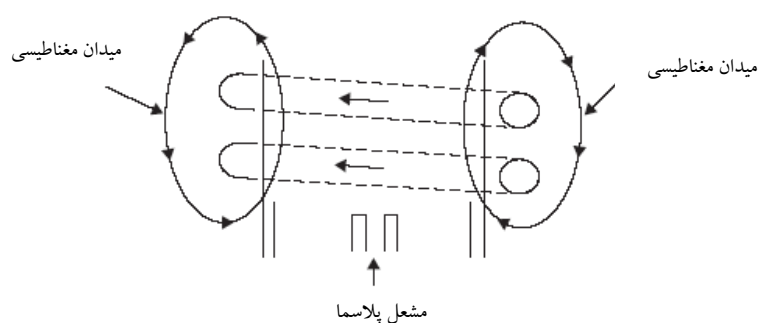
پلاسمای جفت‌شده‌ی القایی در بین سه لوله‌ی شیشه‌ای متحدالمرکز یک مشعل^۱ پلاسما تشکیل می‌شود (شکل ۴-۱). هر لوله‌ی شیشه‌ای یک نقطه‌ی ورود دارد. ورودی لوله‌ی میانی (پلاسما) و لوله‌ی خارجی (سرد کننده) از پهلوی لوله‌ی داخلی موئین است که به خارج شده از محفظه‌ی مه پاشی وارد آن می‌شود. در اطراف لوله‌ی شیشه‌ای بیرونی یک سیم‌پیچ مسی که آب در آن جریان دارد قرار دارد. این سیم‌پیچ توان ورودی ICP در محدوده‌ی ۰/۵ تا ۱/۵ کیلووات با فرکانس ۲۷ یا ۴۰ مگاهرتز را تأمین می‌کند. این توان ورودی سبب القای میدان مغناطیسی نوسانی می‌شود که در آن

1. Torch

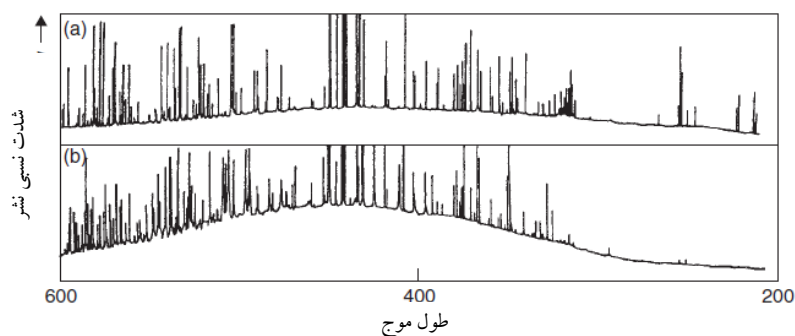
خطوط نیرو در داخل مشعل پلاسما به صورت افقی (محوری) هستند و با مسیرهای بیضی‌شکل در بیرون سیم‌پیچ القایی دنبال می‌شوند (شکل ۴-۲). در این فاصله‌ی زمانی که سیم‌پیچ در حال القای نیرو است، پلاسما هنوز شکل نگرفته است. برای ایجاد پلاسما ابتدا جریان گاز حامل قطع می‌شود و جرقه‌ی لحظه‌ای در مدت زمان بسیار کوتاهی از سیم‌پیچ تسلا ایجاد می‌شود که به وسیله‌ی سیم مسی به قسمت بیرونی مشعل پلاسما منتقل می‌شود. جرقه‌ی به وجود آمده که حاوی تعداد زیادی از الکترون‌ها است، باعث یونیزه شدن گاز آرگون حامل می‌شود. این فرایند خود استمرار است که گاز آرگون، یون‌های آرگون و الکترون‌ها در محدوده‌ی مشعل پلاسما و از نمای بالا به صورت گلوله‌ی سفید نورانی در مجاورت هم قرار می‌گیرند.



شکل ۴-۱. شکل نمایشی مشعل پلاسمای جفت‌شده‌ی القایی [۱].



شکل ۴-۲. شکل نمایشی از تشکیل پلاسمای جفت‌شده‌ی القایی [۱].



شکل ۴-۳. مقایسه‌ی ویژگی طیفی و نشر زمینه در الف) ICP با دید محوری و ب) ICP معمولی با دید جانبی [۲].

فرار گاز آرگون با سرعت بالا که باعث برگشت سریع هوا به سمت مشعل می‌شود، شکل گلوله‌ای ICP را به وجود می‌آورد. به منظور رساندن آئروسول نمونه به داخل محدوده‌ی گاز داغ پلاسما ۷۰۰۰ تا ۱۰۰۰۰ کلوین)، جریان گاز حامل برقرار می‌شود. این جریان باعث به وجود آمدن حفره در مرکز پلاسما می‌شود و شکل حلقه‌ای یا مارپیچی پلاسما به وجود می‌آید. در سیستم ICP متعارف، تابش ساطع‌شده، به صورت جانبی در نظر گرفته می‌شود. بنابراین تابش عنصر مورد نظر از درون پلاسمای نورانی دیده می‌شود.

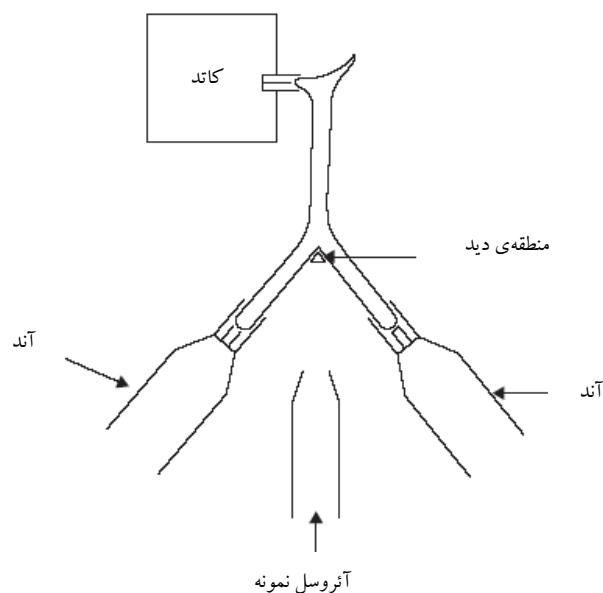
سؤال مباحثه‌ای ۲-۴. آیا شما می‌توانید مشکل بالقوه در مشاهده‌ی جانبی پلاسما را تعیین کنید؟ آیا می‌توان موقعیت جایگزین برای مشاهده پیشنهاد کرد؟

پاسخ. شکل ۳-۴ نشر زمینه‌ی مشاهده‌شده برای ICP معمولی در مشاهده‌ی جانبی را با پلاسمای مشاهده‌شده‌ی محوری مقایسه می‌کند. دو خصوصیت برجسته‌ی طیف شامل وجود تعداد زیادی خطوط نشری و زمینه‌ی پیوسته است. خطوط نشری عمدتاً مربوط به گاز منبع شامل آرگون و هم‌چنین حضور گازهای اتمسفری مثل نیتروژن و ترکیبات حاصل از شکستن مولکول‌های آب مانند OH^- است. واضح است که در مشاهده‌ی جانبی پلاسما زمینه‌ی پیوسته‌ی بزرگ‌تری از مشاهده‌ی محوری وجود دارد. در هر دو مورد، خطوط زمینه‌ی پیوسته مربوط به باز ترکیب تابشی الکترون‌ها و یون‌ها ($M^+ + e^- \rightarrow M + h\nu$) و از دست دادن تابشی انرژی به وسیله‌ی الکترون‌های شتاب‌دار (تابش برمشتراونگ^۱) است. امروزه دستگاه‌های تجاری برای مشاهده‌ی محوری پلاسما در دسترس هستند.

۳-۴ پلاسمای جریان مستقیم^۲

پلاسمای جریان مستقیم شامل تخلیه‌ی الکتریکی بین دو آند و یک کاتد است. نحوه‌ی قرار گرفتن الکترودها (شکل ۴-۴) به گونه‌ای است که جریان گاز آرگون از کنار دو آند پلاسمایی به شکل V معکوس به وجود می‌آورد. کاتد مستقیماً بالای رأس مرکزی قرار گرفته است.

1. Bremsstrahlung radiation
2. Direct-current plasma



شکل ۴-۴. شکل نمایشی از پلاسمای جریان مستقیم [۱].

سؤال مباحثه‌ای ۴-۳. به نظر شما وجود کاتد در بالای دو آند چه مزیت‌ها و معایبی را می‌تواند برای پلاسمای جریان مستقیم ایجاد کند؟

پاسخ. آئروسول نمونه مستقیماً وارد محور V می‌شود ولی در پلازما نفوذ نمی‌کند. این می‌تواند منجر به بروز مزاحمت‌های اسپکتروشیمیایی شود. به دلیل این که جریان نمونه‌ی دمایی کم‌تر از دمای پلازما را احساس می‌کند.

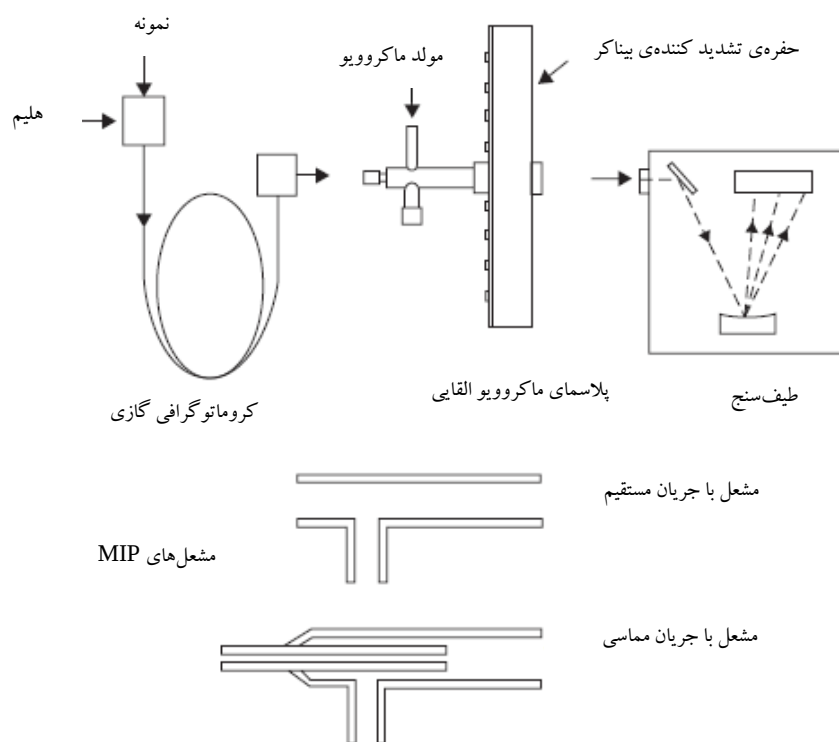
۴-۴ پلاسمای القایی مایکروویو

این نوع پلازما معمولاً در حفره‌ی صفحه‌مانند تشدیدکننده از قبیل تشدیدکننده‌ی نوع بیناگر^۱ ایجاد می‌شود. درون حفره یک لوله‌ی موئین با قطر داخلی ۱ تا ۲ میلی‌متر قرار گرفته است که پلازما در آن تشکیل می‌شود. گاز حامل برای ایجاد پلازما از لوله‌ی موئین به داخل آن تزریق می‌شود. گازهای

1. 'Beenakker-type' resonator

حامل مناسب برای پلاسمای القایی مایکروویو، شامل نیتروژن و آرگون است؛ اما هلیوم کاربرد بیش‌تری دارد. نیروی مورد نیاز از طریق مولد مایکروویو ایجاد می‌شود که توانی معادل ۵۰ تا ۲۰۰ وات را در ۲/۴۵ گیگا هرتز ایجاد می‌کند. تشکیل پلاسما مانند ICP نیازمند تولید جرقه از سیم‌پیچ تسلا است. این نوع پلاسما دمای برانگیختگی بالا (۷۰۰۰ تا ۹۰۰۰ کلوین) و دمای گاز پایین (۱۰۰۰ کلوین) را داراست.

این وضعیت برای نشر غیرفلزات مناسب است. آنالیز غیرفلزات به وسیله‌ی این نوع پلاسما با موفقیت انجام می‌شود به نحوی که سیستم‌های جفت‌شده GC- MIP- ICP AES امروزه به صورت تجاری وجود دارند (شکل ۴-۵).



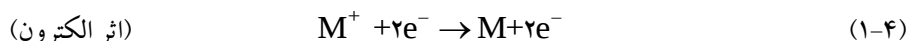
شکل ۴-۵. شکل نمایشی از جفت شدن کروماتوگرافی گازی - پلاسمای القایی مایکروویو - سیستم طیف‌سنجی نشر اتمی و مثال‌هایی از مشعل پلاسمای القایی مایکروویو [۱].

۴-۵ تخلیه‌ی افروزشی^۱

تخلیه‌ی افروزشی معمولاً شامل پلاسماهای با فشار کم است که مبتنی بر کندوپاش کاتدی^۲ جهت اتمی کردن نمونه‌های جامد است. نمونه‌ی اتمی‌شده، سپس می‌تواند با الکترون‌ها و اتم‌های نیمه پایدار گاز پرکننده برخورد کند که منجر به تحریک و یونیزه شدن آن می‌شود. نمای کلی که کارکرد منبع تخلیه‌ی افروزشی را تشریح می‌کند در شکل ۴-۶ نشان داده شده است. جریان الکتریکی داخل تخلیه‌ی افروزشی آغازکننده‌ی فرایند تجزیه است. الکترون‌های با بار منفی هنگام حرکت به سمت آند (قطب مثبت) ممکن است با اتم‌های گاز پرکننده (آرگون) برخورد کنند و یون‌های آرگون را تولید کنند. تشکیل این پلاسما موجب تشدید تحریک و یونیزاسیون می‌شود. هم‌زمان با تشکیل پلاسما یون‌های آرگون که بار مثبت دارند به کاتد (قطب منفی) حمله می‌کنند.

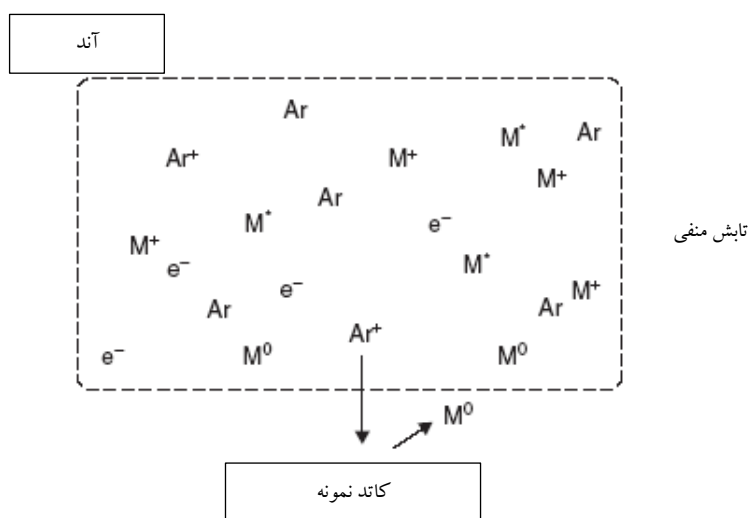
به دلیل این که نمونه‌ی هدایت‌کننده و کاتد یکسان هستند، یون‌های آرگون توانایی برخورد با سطح نمونه را دارند که منجر به رهاسازی اتم‌های فلزی می‌شود. این فرایند به عنوان کندوپاش شناخته می‌شود.

اتم‌های فلزی رهاسده سپس می‌توانند به داخل پلاسما (در مورد نشر اتمی برای تحریک و یونیزاسیون و در مورد طیف‌سنجی جرمی برای یونیزاسیون) نفوذ کنند. دو مکانیسم اصلی یونیزاسیون به صورت زیر است.



-
1. Glow discharge
 2. Cathodic sputtering
 3. Penning exchange

که M اتم مورد نظر و Ar^* یک اتم آرگون برانگیخته است. به نظر می‌رسد که یونیزاسیون پنینگ^۱ فرایند تعویض غالب است و منجر به ایجاد حساسیت یونیزاسیون یکنواخت می‌شود.



شکل ۴-۵. شکل نمایشی از اساس عملکرد منبع تخلیه‌ی افروزشی [۱].

خلاصه

این فصل اهمیت تکنولوژی پلاسما را در مورد تجزیه‌ی عنصری با بحث در مورد روش‌های مختلف در دسترس تبیین می‌کند. اگرچه توجه اصلی این فصل بر ICP است سایر منابع پلاسما مانند جریان مستقیم، مایکروویو و هم‌چنین تخلیه‌ی افروزشی به منظور کامل کردن بحث مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند. مفاهیم پایه‌ای هر روش مورد بحث قرار گرفته است.

مراجع

1. Dean, J. R., *Atomic Absorption and Plasma Spectroscopy*, 2nd Edition, ACOL Series, Wiley, Chichester, UK, 1997.
2. Davies, R., Dean, J. R. and Snook, R. D., *Analyst*, **110**, 535–540 (1985).

فصل پنجم

طیف‌سنجی نشر اتمی - پلاسمای جفت‌شده‌ی القایی

اهداف یادگیری

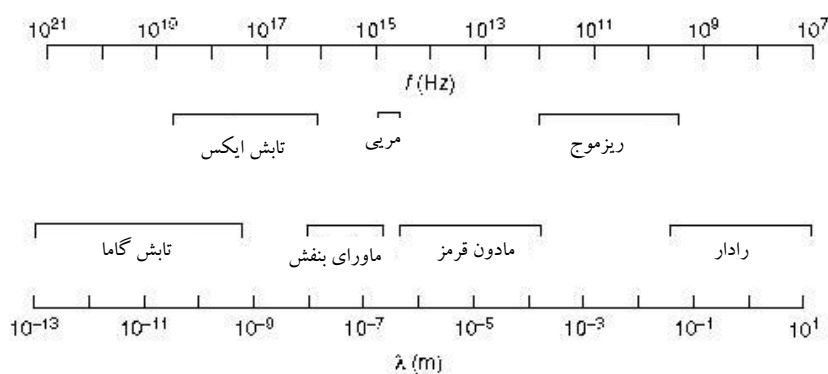
- توانایی محاسبه‌ی انرژی، طول موج یا فرکانس خط طیفی بر حسب واحدهای مناسب
- توانایی تعریف مفاهیم جذب و نشر
- توانایی توضیح و درک اهمیت تعیین یک خط رزونانسی (طول موج رزونانسی)
- توانایی محاسبه‌ی جمعیت نسبی حالت‌های پایه و برانگیخته‌ی خط طیفی
- توانایی تعیین عرض خط کیفی
- درک انواع اصلی پهن‌شدگی^۱ خط در طیف‌سنجی اتمی
- توانایی محاسبه‌ی پهنای خطوط طبیعی و داپلر
- توصیف دو روش مختلف مشاهده (جانبی و محوری) در ICP
- توانایی محاسبه‌ی حدتشخیص و غلظت معادل زمینه^۲ آنالیز ICP
- بحث در مورد مزیت‌ها و امتیازهای شناسایی هم‌زمان و متوالی چندعنصری^۳
- توانایی درک چینش‌های نوری مختلف طیف‌سنج‌های مورد استفاده برای طیف‌سنجی نشر اتمی
- توانایی محاسبه‌ی پارامترهای شبکه‌ی پراش

-
1. Broadening
 2. Background equivalent
 - 3 Sequential and simultaneous multi-element detection

- درک مزایای استفاده از یک طیف‌سنج اکل^۱
- توانایی توضیح نحوه‌ی کارکرد لوله‌ی تکثیرکننده‌ی نوری^۲
- درک اهمیت ابزارهای انتقال بار^۳ در طیف‌سنجی نشری

۵-۱ اساس طیف‌سنجی

رایج‌ترین منبع نشر برای اندازه‌گیری‌های طیف‌سنجی پلاسمای جفت‌شده‌ی القایی است (بخش ۲-۴ را ببینید). نشر از تغییرات خاص انرژی در سیستم اتمی پدید می‌آید. نواحی طیف الکترومغناطیسی را می‌توان با طول موج‌ها و فرکانس‌ها مشخص کرد (شکل ۵-۱ را ببینید). رابطه‌ی موجود بین طول موج (λ) و فرکانس (f) اجازه‌ی تعیین آن‌ها را می‌دهد مشروط بر این که مقدار یکی از آن‌ها مشخص باشد.



شکل ۵-۱. نواحی طیف الکترومغناطیسی [۱].

1. Echelle
2. Photomultiplier tube
3. Charge-transfer devices

طول موج معمولاً برحسب واحد متر و فرکانس به صورت تعداد نوسانات در ثانیه یا هرتز بیان می‌شوند. معادله به صورت زیر است:

$$c = f\lambda \quad (1-5)$$

که در آن c سرعت نور است و تقریباً برابر 3×10^8 متر بر ثانیه است.

خودآزمایی ۵-۱. اگر فرکانس تابش الکترومغناطیسی برابر 5×10^{14} هرتز باشد، طول موج این تابش چه قدر است و در چه ناحیه‌ی طیفی اتفاق می‌افتد؟

توصیف تابش الکترومغناطیسی علاوه بر طول موج و فرکانس می‌تواند به صورت بسته‌های با انرژی (E) در نظر گرفته شود که فوتون یا کوانتا نامیده می‌شوند. انرژی فوتون برحسب فرکانس به شرح زیر بیان می‌شود:

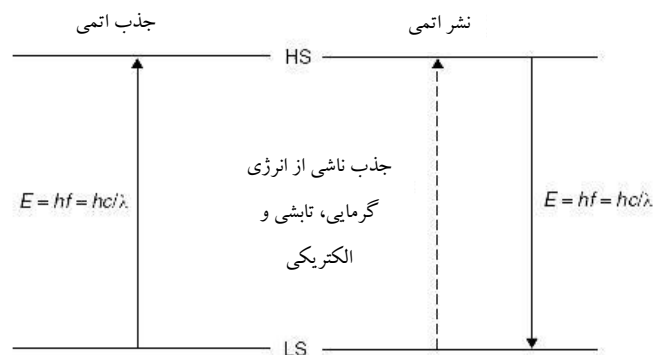
$$E = hf \quad (2-5)$$

که h ثابت پلانک و مقدار آن 6.626×10^{-34} Js است. با جایگزین کردن معادله‌ی ۵-۱ در معادله‌ی ۵-۲ می‌توانیم به معادله‌ای برسیم که مستقیماً به طول موج مربوط می‌شود.

$$E = hc/\lambda \quad (3-5)$$

۵-۱-۱ منشأ طیف اتمی

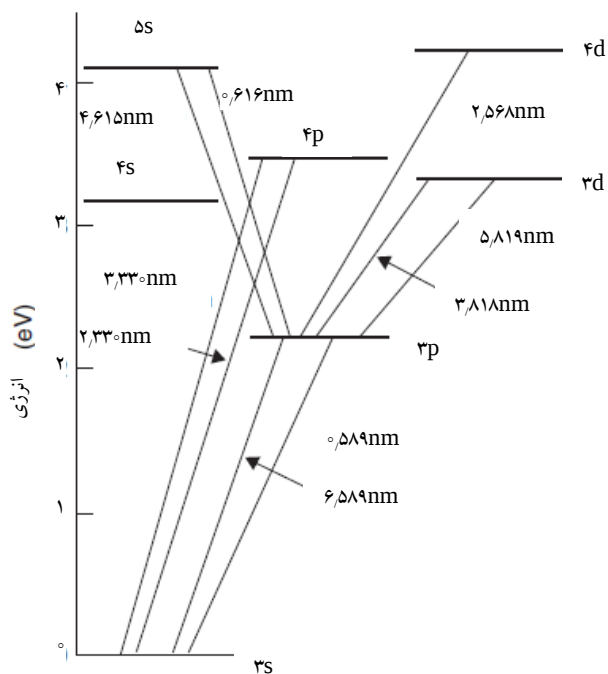
اگر یک اتم انرژی (گرمایی) کافی داشته باشد الکترون از حالت با انرژی کم (حالت پایه) به حالت با انرژی بالاتر (حالت برانگیخته) صعود می‌کند. این عمل جذب نامیده می‌شود. به دلیل این که حالت برانگیخته ناپایدار است، الکترون به حالت با انرژی پایین‌تر باز می‌شود. این عمل نشر نامیده می‌شود. هر دو عمل جذب و نشر در طول موج‌ها، فرکانس‌ها یا انرژی‌های مشخص اتفاق می‌افتند (شکل ۵-۲).



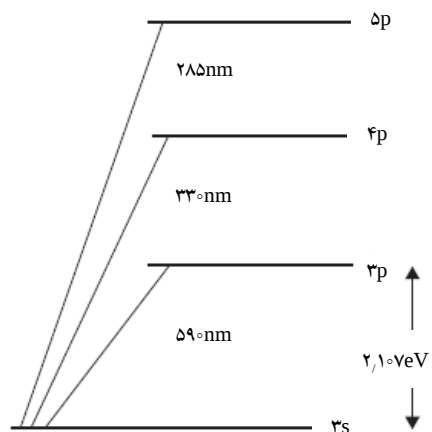
شکل ۵-۲. نمایش طرح گونه‌ی انتقالات انرژی در جذب و نشر اتمی: LS، حالت با انرژی پایین‌تر یا حالت پایه، HS: حالت با انرژی بالاتر [۱].

در دمای اتاق همه‌ی اتم‌های نمونه در حالت پایه هستند. برای مثال تک الکترون لایه‌ی ظرفیت سدیم اوربیتال $3s$ را اشغال می‌کند (توجه: آرایش الکترونی سدیم $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ است). در محیط با دمای بالا مانند ICP اتم‌های سدیم قابلیت جذب تابش را دارند و به همین دلیل انتقالات الکترونی از تراز $3s$ به حالت‌های برانگیخته بالاتر می‌توانند اتفاق بیفتند. این انتقالات الکترونی در طول موج‌های معینی اتفاق می‌افتند. مشاهدات تجربی نشان می‌دهد که ترازهای جذبی سدیم در 589.0 ، 589.6 ، 330.2 و 330.3 نانومتر اتفاق می‌افتند. با توجه به نمودار انرژی سدیم در شکل ۵-۳ دیده می‌شود که دوتایی‌های طول موجی متناظر با انتقالات الکترونی از تراز $3s$ به یکی از ترازهای $3p$ یا $4p$ به ترتیب برای طول موج‌های 589.6 : 589 و 330.3 : 330.2 است. در حالی که سایر انتقالات الکترونی نیز امکان وقوع دارند، قوی‌ترین آن‌ها از لحاظ شدت برای انتقالات الکترونی از حالت پایه $3s$ به حالت‌های بالاتر اتفاق می‌افتد. طول موج‌های مربوط به انتقالات از حالت پایه به ترازهای بالاتر، خطوط رزونانس نامیده می‌شوند.

در محیط با دمای بالا (مانند ICP) یک الکترون به آسانی به یک تراز انرژی بالاتر برانگیخته می‌شود. اما به دلیل این که زمان عمر اتم برانگیخته بسیار کم است (10^{-8} s)، اتم با نشر فوتون تابشی به حالت پایه بر می‌گردد. در شکل ۵-۴ طول موج دوگانه 589.0 و 589.6 نانومتر در شکل ۵-۳ (خطوط نشری با بیش‌ترین شدت برای سدیم و دلیل وجود نور زرد هنگامی که نمک‌های سدیم درون شعله قرار می‌گیرند، است).



شکل ۵-۳. شکل سطوح مختلف انرژی برای سدیم [۱].



شکل ۵-۴. حالت ساده‌شده‌ی شکل سطوح گوناگون انرژی برای سدیم [۱].

خودآزمایی ۵-۲. درستی این مطلب را که تفاوت انرژی بین ترازهای ۳p و ۳s در شکل ۵-۴ مربوط به طول موج مورد نظر است بررسی کنید. ($1\text{eV} = 1.602 \times 10^{-19}\text{ J}$)

توجه شود که هم خطوط جذبی و هم خطوط نشری برای سدیم در طول موج‌های یکسان اتفاق می‌افتد به این دلیل که انتقالات مورد نظر بین ترازهای یکسان انرژی اتفاق می‌افتند. طیف نشری به ویژه می‌تواند با حضور طیف‌های نواری (باند) و پیوسته پیچیده‌تر شود. طیف‌های نواری (یا مولکولی) از تحریک گونه‌های مولکولی در محیط داغ منبع به وجود می‌آیند. در نتیجه مشاهده طیف نواری از مولکول دو اتمی معمول است. به منظور تفاوت قایل شدن بین این گونه‌های مولکولی از گونه‌های اتمی استفاده از طیف‌سنج با حساسیت بالا ضروری است (بخش ۵-۳ را ببینید). گونه‌های مولکولی نوعی شامل مولکول C_2 (اگر حلال‌های آلی استفاده شود) و رادیکال OH است. حضور آن‌ها به دلیل ایجاد اثرات مزاحمتی نامطلوب مشکل‌آفرین است. طیف‌های پیوسته ICP که می‌تواند از باز ترکیب گونه‌هایی مانند الکترون‌ها و یون‌ها باشد که در پلازما اتم‌ها و اثر بر مشترالونگ را به وجود می‌آورند، عموماً باعث افزایش طیف زمینه از خطوط نشری اندازه‌گیری شده می‌شود.

۵-۱-۲ شدت خط طیفی

شدت خطوط طیفی به جمعیت متوسط حالت پایه‌ی الکترونی (پایین‌ترین حالت الکترونی) و حالت‌های برانگیخته بالاتر بستگی دارد. جمعیت نسبی اتم‌ها در حالت‌های پایه و برانگیخته در قالب معادله‌ی بولتزمن می‌تواند به صورت زیر نوشته شود.

$$N_1 / N_0 = g_1 / g_0 e^{(-\Delta E / KT)} \quad (۴-۵)$$

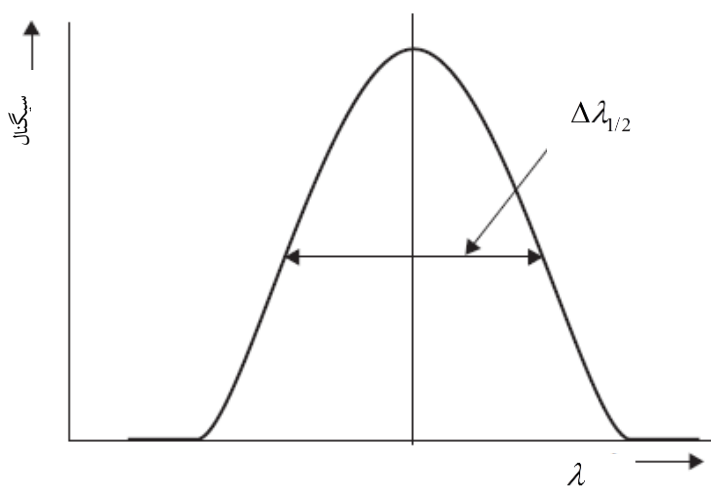
که N_1 تعداد اتم‌های موجود در حالت برانگیخته، N_0 تعداد اتم‌های موجود در حالت پایه یا پایین‌ترین حالت انرژی، g_1 و g_0 به ترتیب تعداد سطوح انرژی که انرژی یکسان برای حالت برانگیخته و دارند. (نکته: سطوح با انرژی یکسان از هم تبهگن نامیده می‌شوند)، ΔE تفاوت انرژی بین حالت‌های بالاتر و پایین‌تر انرژی، k ثابت بولتزمن ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) و T دما است. برای مثال سدیم دو سطح انرژی هم تراز ۳p (حالت برانگیخته) و یک حالت پایه (۳s) دارد که در این صورت، مقدار g_1 برابر ۲ و مقدار g_0 برابر ۱ می‌شود. با ساده کردن معادله‌ی بالا به معادله‌ی زیر می‌رسیم

$$N_1 / N_0 = 2e^{(-\Delta E / KT)} \quad (5-5)$$

خودآزمایی ۳-۵. نسبت جمعیت حالت برانگیخته و حالت پایه را برای طیف‌گذار در ۵۸۹ نانومتر در پلاسمایی با دمای ۷۰۰۰ درجه‌ی کلون محاسبه کنید.

۳-۱-۵ پهن‌شدگی خطوط طیفی

طبق بحث قبلی شاید این تصور ایجاد شود که خطوط نشری بسیار باریک هستند و در طول موج‌های مشخص رخ می‌دهند. این نظر در اصل درست است؛ اما به دلیل وجود سایر فرایندهایی که اتفاق می‌افتند، خطوط طیفی مشاهده شده، پهن‌شدگی‌های متفاوت دارند. شکل ۵-۵ یک مثال نوعی از خط طیفی را نشان می‌دهد. پهنای خط به صورت «پهنای در نیمه‌ی ارتفاع پیک» $(\Delta\lambda_{1/2})$ تعریف می‌شود. سه عامل اصلی پهنای پیک را تحت تأثیر قرار می‌دهند که شامل پهن‌شدگی طبیعی، داپلر و فشاری است. پهن‌شدگی طبیعی نتیجه اجتناب‌ناپذیر طول عمر کوتاه (حدود 10^{-8} s) یک اتم در حالت برانگیخته است.



شکل ۵-۵. شکل نمایشی از خط طیفی [۱].

اساس طیف‌سنجی

در سال ۱۹۲۷ هاینبرگ فرض کرد که زوج‌های مشخصی از خواص فیزیکی نمی‌توانند با دقتی دلخواه تعیین شوند. با توجه به این اصل عدم قطعیت پهن‌شدگی طبیعی خط نشری ($\Delta\lambda_N$) از معادله‌ی زیر قابل تعریف است.

$$\Delta\lambda_N = \lambda^2 \Delta\nu / C \quad (۶-۵)$$

که λ طول موج خط نشری، $\Delta\nu$ عدم قطعیت در فرکانس طیف نشرشده و C سرعت نور است. نکته: $\Delta\nu$ برابر است با $1/\tau$ که τ زمان عمر حالت برانگیخته است.

خودآزمایی ۴-۵. پهن‌شدگی طبیعی خط نشری سدیم در طول موج ۵۸۹ نانومتر و حالت برانگیخته با زمان عمر 2.5×10^{-9} s چه مقدار است؟

این نکته باید توجه شود که پهنای خط مشاهده شده برای سدیم در ۵۹۸ نانومتر 10° برابر پهن‌تر از مقدار محاسبه‌شده در خودآزمایی ۴-۵ است (با فرض این که محاسبات را درست انجام داده باشید). بنابراین سایر فرایندهای پهن‌شدگی باید بیش‌تر باشند.

ارتعاش (حرکت) گرمایی اتم‌ها در گاز (یا پلاسما) باعث بروز پهن‌شدگی اضافی خط طیفی می‌شود که پهن‌شدگی د/پلر نامیده می‌شود ($\Delta\lambda_D$). معادله‌ای که در مورد این پهن‌شدگی بحث می‌کند در زیر نشان داده شده است (واحدها، متریک هستند).

$$\Delta\lambda_D = (\lambda/c) \sqrt{\frac{2RT}{M}} \quad (۷-۵)$$

که λ طول موج نشر یا جذب، C سرعت نور، R ثابت گازها ($8.314 \frac{J}{K \cdot mol}$)، T دما و M جرم اتمی یک اتم است.

خودآزمایی ۵-۵. پهنای خط داپلری برای خط طیفی ۵۸۹ نانومتر اتم سدیم در پلاسمای با دمای ۷۰۰۰K را محاسبه کنید. (نکته: جرم اتمی سدیم ۲۳ گرم به ازای هر مول است؛ اما در واحدهای SI به صورت $23 \times 10^{-3} \frac{\text{Kg}}{\text{mol}}$ نوشته می‌شود).

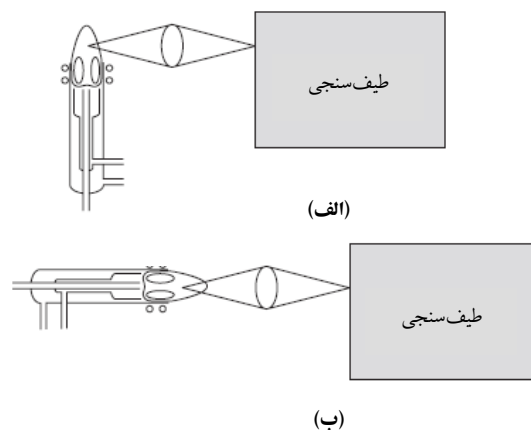
اگر شما محاسبه‌ی بالا را درست انجام داده باشید باید به این نکته پی برده باشید که مهم‌ترین عامل مؤثر در پهنای خط مشاهده شده (0.005 nm) برای سدیم در پلاسمای پهن‌شدگی داپلری است. پهن‌شدگی فشاری از برخورد بین گونه‌های نشرکننده با سایر اتم‌ها یا یون‌ها در پلاسما به وجود می‌آید. این برخوردها باعث به وجود آمدن تغییرات کوچک در سطوح انرژی حالت پایه و در نتیجه تغییرات کوچک در طول موج نشرشده می‌شود. در پلاسماها برخوردها بین اتم‌های مورد نظر و آرگون پلاسما اتفاق می‌افتد (نکته: این نوع پهن‌شدگی معمولاً به نام پهن‌شدگی لورنتز^۱ نامیده می‌شود). این باعث پهن‌شدگی قابل ملاحظه‌ای می‌شود (مشابه اما کم اهمیت‌تر از آنچه که برای پهن‌شدگی داپلر به دست می‌آید که برای مثال در مورد سدیم ۳pm است).

۵-۲ طیف‌سنجی پلاسما

مفهوم استفاده از پلاسمای جفت‌شده‌ی القایی به منزله‌ی منبعی برای طیف‌سنجی نشر اتمی نتیجه‌ی کار مستقل گرین‌فیلد^۲ و همکارانش [۲] در انگلیس و ندت^۳ و فاسل^۴ [۳] در امریکا است. به هر حال آن‌ها اولین استفاده کنندگان از مشعل ICP نبودند. این کار اولین بار به دست رید^۵ [۴] گزارش شد که برای رشد بلورها در محیطی با دمای بالا از این روش استفاده کرده بود. در حالی که این ابزار ابتدایی در آزمایشگاه‌های مدرن شناخته شده نبود مفهوم ICP-AES در معنای روش تجزیه‌ای عنصری حدود ۴۰ سال پیش به وجود آمد. نور تابش‌شده از منبع پلاسما به وسیله‌ی سری عدسی محذب به داخل شکاف ورودی طیف‌سنج متمرکز می‌شود. به طور کلی دو حالت برای مشاهده وجود

-
1. Lorentz
 2. Greenfield
 3. Wendt
 4. Fassel
 5. Reed

دارد (بخش ۴-۲ را نیز ببینید). در حالت مشاهده‌ی جانبی نور منبع پلازما با کانال مرکزی ICP به صورت عمود است. در حالی که در مشاهده‌ی محوری نور منبع پلازما بر کانال مرکزی ICP منطبق است (شکل ۵-۶). با وجود این که هر دو حالت امکان‌پذیر است، روش مشاهده‌ی جانبی بیش‌تر استفاده می‌شود (شکل ۴-۳) طیف زمینه‌ی به‌دست آمده با روش مشاهده‌ی جانبی و مشاهده‌ی محوری را با هم مقایسه می‌کند. یک ارزیابی از طیف‌های ICP با روش مشاهده‌ی جانبی و محوری اخیراً گزارش شده است [۵]. جدول ۵-۱ پیکربندی تجربی دو سیستم مبتنی بر پلاسمای با دو امکان مشاهده‌ی جانبی و محوری را نشان می‌دهد. برای مقایسه‌ی بیش‌تر، آزمایشات تشخیصی ترتیب داده شد. این آزمایشات در جدول ۵-۲ خلاصه شده است.



شکل ۵-۶. نمایش طرح‌گونه از دو روش مشاهده برای پلاسمای جفت‌شده‌ی القایی (الف) جانبی (ب) محوری.

حد تشخیص^۱ (LOD) و غلظت معادل زمینه^۲ (BEC) با استفاده از تعاریف زیر محاسبه شده است.

$$BEC = C_{rs} / SBR \quad (۵-۸)$$

1. Limit Of Detection
2. Background Equivalent Concentration

$$\text{LOD} = (3 \times \text{BEC} \times \text{RSD}) / 100 \quad (9-5)$$

که C_{rs} غلظت محلول مرجع چند عنصری $(\frac{\text{mg}}{\text{lit}})$ ، SBR نسبت علامت به نوفه^۱ (که برابر است با $(I_{rs} - I_{\text{blank}}) / I_{\text{blank}}$) که I_{rs} و I_{blank} به ترتیب شدت نشر برای محلول مرجع و چند عنصری و RSD انحراف استاندارد نسبی^۲ برای 10° اندازه‌گیری محلول بلانک (شاهد) است.

نتایج به‌دست آمده از آزمایشات تشخیصی در جدول ۳-۵ نشان داده شده است. تأثیرپذیری^۳ و صحت نتایج به وسیله‌ی اندازه‌گیری سیگنال‌های نشری Mg(I) و Mg(II) در فرکانس رادیویی با قدرت $1/2 \text{ kW}$ از نظر کمی تعیین مقدار شد. سرعت جریان گاز مه‌پاش زمانی که بیش‌ترین نسبت Mg(II) به Mg(I) به‌دست آمد، به ترتیب برای سیستم‌های ICP جانبی و محوری برابر 0.90° و 0.70° بود. نسبت Mg به‌دست آمده سپس برای تصحیح شدت پاسخ به‌دست آمده در نتیجه استفاده از طیف‌سنج اکل و آشکارساز القای بار در عدد $1/8$ ضرب شد [۶]. می‌توان این گونه نتیجه گرفت که هر دو نحوه‌ی مشاهده‌ی پلاسما ارقام شایستگی یکسانی دارند. برخی اصلاحات در حساسیت برای پلاسما با مشاهده‌ی محوری در جدول‌های ۳-۵ و ۴-۵ آمده است. از طرف دیگر پلاسما با مشاهده‌ی جانبی نیاز به زمان کم‌تری برای اندازه‌گیری دارد. با وجود این تفاوت‌ها عملکرد تجزیه‌ای هر دو سیستم قابل قبول است. هر دو سیستم برای تجزیه‌ی مواد مرجع هضم‌شده به‌وسیله‌ی مایکروویو در ظروف در بسته با استفاده از نیتریک اسید و هیدروژن پراکساید برای رسیدن به دقت و صحت بالا استفاده می‌شوند. نتایج نشان داده شده در جدول ۵-۵ مشخص می‌کند که هر دو سیستم قابلیت به‌دست آوردن نتایج با دقت و صحت بالا را دارند.

-
1. Signal-to-Background Ration
 2. Relative Standard Deviation
 3. Robustness

جدول ۵-۱. مقایسه‌ی پیکربندی تجربی استفاده‌شده برای مشاهده‌ی محوری و افقی ICP-AES [۵].

سیستم نوری	مشخصه
چند فام ساز ^{۱*}	شبکه‌ی اکل به اضافی منشور کلسیم فلوئورید
چگالی شیار شبکه	۹۵ شیار در میلی‌متر
فاصله‌ی کانونی	۴۰۰ میلی‌متر
شکاف ورودی	۰٫۲۹ میلی‌متر ارتفاع و ۰٫۵۱ میلی‌متر عرض
آشکارساز	آشکارساز CCD (که با استفاده از اثر پلتیر ^۲ خنک می‌شود) پراکندگی پیکسل‌ها به صورت آرایه‌ی هفتاد تایی غیرخطی، محدوده‌ی طول موج ۱۶۷ تا ۷۸۵ نانومتر
سیستم تزریق نمونه	نوع
مه‌پاش	هم مرکز
محفظه‌ی مه‌پاشی	گرد بادی
شرایط پلاسما	مشخصه
فرکانس	۴۰ مگاهرتز
قدرت فرکانس رادیویی	۱٫۲ کیلو وات
سرعت جریان گاز پلاسما	۱۵ لیتر بر دقیقه
سرعت جریان گاز کمکی	۱٫۵ لیتر بر دقیقه
سرعت جریان گاز مه‌پاش	۰٫۸ لیتر بر دقیقه
سرعت جریان نمونه	۰٫۸ میلی‌لیتر بر دقیقه
قطر لوله‌ی تزریق‌کننده‌ی مشعل	۲٫۳ میلی‌متر (در مشاهده‌ی محوری)، ۱٫۴ میلی‌متر (در مشاهده‌ی جانبی)
ارتفاع مشاهده [*]	۱۳ میلی‌متر
خطوط نشری (مثال) ^{**}	Ar(I) ۴۰۲٫۴۴۲ ; Ar(I) ۴۰۴٫۵۹۷; Ba(II) ۲۳۰٫۴۲۴; Ba(II) ۴۵۵٫۴۰۳; Mg(II) ۲۸۰٫۲۶۴; Mg(I) ۲۸۵٫۲۰۸; Ni(II) ۲۳۱٫۶۰۴

* . تنها برای حالت مشاهده به صورت شعاعی

** . نانومتر

-
1. Polychromator
 2. Peltier

جدول ۵-۲. روش‌های تشخیصی استفاده‌شده در ICP-AES با دید جانبی و محوری [۵].

مشخصه***	ارقام شایستگی
نیم رخ پروفایل باریم (II) در خط ۲۳۰ نانومتر	تفکیک طیف UV
پروفایل باریم (II) در خط ۴۵۵ نانومتر	تفکیک طیف مرئی
نسبت $Mg(II) 280 / Mg(I) 285 \text{ nm}$	زمختی
RSD علامت نشری $Mg(I)$ در ۲۸۵ نانومتر ($n=15$)	پایداری کوتاه مدت
RSD علامت نشری $Mg(I)$ در ۲۸۵ نانومتر ($n=8, t=2h$)	پایداری بلند مدت
حد تشخیص $Ni(II)$ در خط طیفی ۲۳۱ نانومتر	حساسیت
RSD خطوط نشری Ar, Ba, Mg	مدت گرم شدن

RSD.*

LOD.**

جدول ۵-۳. نتایج به‌دست آمده از تست‌های تشخیصی انجام‌شده در ICP-AES با دید جانبی و محوری [۵].

ارقام شایستگی	دید محوری	دید جانبی
تفکیک طیف UV	۸ پیکومتر	۸ پیکومتر
تفکیک طیف مرئی	۳۰ پیکومتر	۳۰ پیکومتر
زمختی*	۱۰/۶	۱۳/۷
پایداری کوتاه مدت	۰/۷٪ RSD	۰/۶٪ RSD
پایداری بلند مدت	۱/۵٪ RSD	۱/۴٪ RSD
حساسیت	۰/۲۳ میکروگرم بر لیتر	۳/۸ میکروگرم بر لیتر
مدت گرم شدن**	۲۰ دقیقه	۱۰ دقیقه

* در ۱/۸ ضرب شده است

** انحراف شدت نشر کم‌تر از ۵٪

جدول ۵-۴. اطلاعات حد تشخیص (LOD) و غلظت معادل زمینه (BEC) نیکل (II) (231.604 نانومتر) در محیط

۰/۱۴ مول بر لیتر نیتریک اسید و ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر کروم برای طیف‌سنجی نشر اتمی با پلاسمای جانبی و محوری [۵].

محیط	LOD ($\mu g l^{-1}$)		BEC ($\mu g l^{-1}$)	
	محوری	جانبی	محوری	جانبی
نیتریک اسید	۱۱	۳۰۱	۰/۲۳	۳/۸
کروم	۴	۷۴۱	۰/۳۱	۷/۶

جدول ۵-۵. تجزیه‌ی دو ماده‌ی مرجع تأییدشده در ICP-AES با دید جانبی و محوری [۵].

عنصر (غلظت)	دید محوری	دید جانبی	مقدار تأییدشده
<i>NIST 1515 Apple Leavesa</i>			
کلسیم (درصد وزنی)	1.32 ± 0.06	1.46 ± 0.03	1.526 ± 0.015
مس (میلی گرم بر کیلوگرم)	4.98 ± 0.23	6.14 ± 0.06	5.64 ± 0.24
آهن (میلی گرم بر کیلوگرم)	61.9 ± 1.4	66.5 ± 4.3	83 ± 5
منیزیم (درصد وزنی)	0.241 ± 0.010	0.247 ± 0.003	0.271 ± 0.008
منگنز (میلی گرم بر کیلوگرم)	44.5 ± 1.1	48.5 ± 2.5	54 ± 3
روی (میلی گرم بر کیلوگرم)	10.9 ± 0.3	19.6 ± 2.7	12.5 ± 0.3
<i>NIST 1577b Bovine liver</i>			
کلسیم (میلی گرم بر کیلوگرم)	146 ± 12	107 ± 5	116 ± 4
مس (میلی گرم بر کیلوگرم)	142 ± 1	148 ± 1	160 ± 8
آهن (میلی گرم بر کیلوگرم)	164 ± 4	156 ± 4	184 ± 15
منیزیم (میلی گرم بر کیلوگرم)	546 ± 5	523 ± 4	601 ± 28
منگنز (میلی گرم بر کیلوگرم)	7.2 ± 0.58	9.14 ± 0.75	10.5 ± 0.17
روی	114 ± 1	110 ± 3	127 ± 16

۵-۳ طیف‌سنج‌ها

طیف‌سنج برای جداسازی نور نشرشده به طول موج‌های سازنده آن مورد نیاز است. در عمل دو انتخاب وجود دارد. اولین آن‌ها شامل قابلیت اندازه‌گیری یک طول موج مربوط به یک عنصر در یک لحظه از زمان است. در حالی که انتخاب دوم اجازه‌ی تعیین یا شناسایی چند عنصر (چند طول موج) را به صورت هم‌زمان می‌دهد. ساختار اول به تجزیه‌ی متوالی یا تجزیه‌ی چند عنصری متوالی شهرت دارد. ساختار دوم که برای تجزیه‌ی چند طول موج در یک زمان استفاده می‌شود، به نام ساختار تجزیه‌ی چندعنصری هم‌زمان مشهور است. محدوده‌ی کار طیف‌سنج نشر اتمی معمولاً بین ۱۶۷ نانومتر (مربوط به آلومینیم) و ۸۵۲ نانومتر (مربوط به سزیم) است.

خودآزمایی ۵-۶. آیا می‌توان مشکلی را هنگام کار کردن با دستگاه در زیر ۱۹۰ نانومتر پیش‌بینی کرد؟

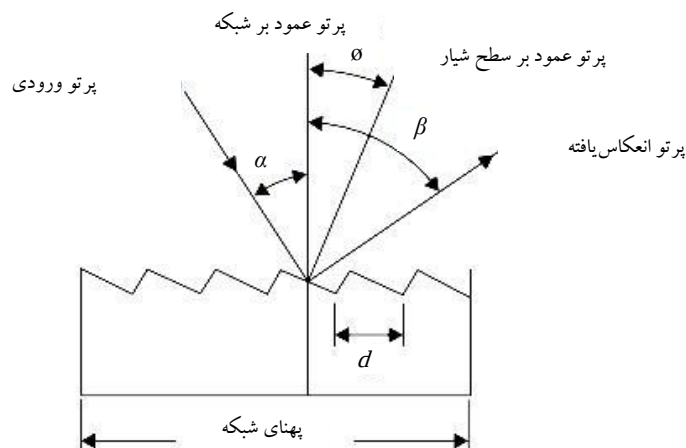
جداسازی نور به طول موج‌های سازنده آن در همه‌ی دستگاه‌های جدید به وسیله‌ی استفاده از شبکه‌ی پراش قابل انجام است. این شبکه شامل سری‌ای از خطوط بسیار نزدیک به هم است که بر روی سطح یک آینه حکاکی شده‌اند. بیش‌تر شبکه‌های AES چگالی خطی یا شیار بین ۶۰۰ تا ۳۲۰۰ خط در میلی‌متر دارند. زمانی که نور به شبکه برخورد می‌کند با زاویه‌ای که به معادله‌ی شبکه بستگی دارد (به صورت زیر) انکسار پیدا می‌کند.

$$n\lambda = d \sin \theta \quad (۱۰-۵)$$

که n مرتبه طیفی، λ طول موج، d فاصله بین دو خط یا شیار در یک شبکه و θ زاویه یک شیار است. با استفاده از معادله‌ی ۱۰-۵ محاسبه‌ی طول موج قابل انتظار از یک خط طیفی امکان پذیر است.

خودآزمایی ۵-۷. طول موج خط طیفی نشری در مرتبه اول با چگالی شیار ۱۲۰۰ خط در میلی‌متر و زاویه‌ی ۲۰ درجه را محاسبه کنید.

مزاحمت یا تصاویر مزاحم از طول موج‌های هم‌پوشانی شده می‌تواند اتفاق بیفتد. برای جلوگیری از هم‌پوشانی طیفی امکان استفاده از شبکه‌ی انعکاسی پراش نشان‌دار وجود دارد. در این وضعیت، شیارها در زاویه‌ی خاص تنظیم شده‌اند (که به نام زاویه‌ی نشان است) و به شکل دندان‌اره‌ای به نظر می‌رسند. بنابراین امکان داشتن شبکه‌ی پراشی وجود دارد که در ناحیه‌ی طول موجی معین کارایی بیش‌تری دارد. شمای کلی از این شبکه‌ی پراش در شکل ۷-۵ نشان داده شده است. استثناء، شبکه‌ی اکل است که در بخش ۵-۳-۲ بررسی می‌شود.



شکل ۵-۷. شمای کلی شبکه‌ی پراش نشان‌دار، d فاصله‌ی بین شیارها، θ زاویه‌ی شیار (زاویه‌ی نشان)، α زاویه‌ی ورودی، β زاویه‌ی انعکاس [۱].

قدرت تفکیک شبکه طبق رابطه‌ی زیر به مرتبه‌ی طیفی (m) و تعداد کل شیارها (N) بستگی دارد:

$$R = mN \quad (۵-۱۱)$$

در حالی که توان جداسازی ($\Delta\lambda$) به صورت طول موج جدا شده تقسیم بر قدرت تفکیک مورد نظر، تعریف می‌شود.

خودآزمایی ۵-۸. موارد زیر را محاسبه کنید.

الف) جداسازی برای شبکه‌ی معمولی با چگالی شیار ۱۲۰۰ خط بر میلی‌متر و عرض ۵۲ میلی‌متر در مرتبه‌ی اول و **ب)** توان جداسازی آن در ۳۰۰ نانومتر.

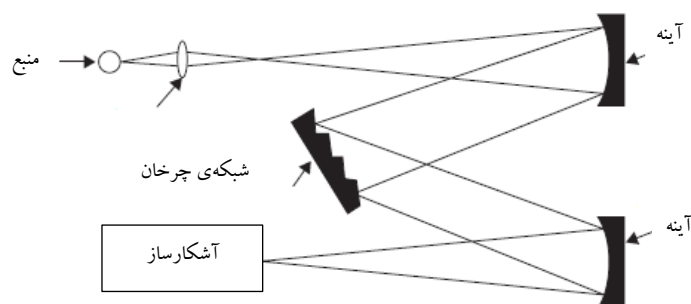
۵-۳-۱ توتیبی

طیف‌سنج ترتیبی انتخاب ارزان قیمت‌تری برای AES است. این طیف‌سنج نوعاً، شامل ورودی و خروجی نور، شبکه‌ی پراش و آشکارساز است. این دستگاه مزیت انعطاف‌پذیری در پوشش دادن طول موج‌های مختلف را دارد. طول موج مورد نظر به وسیله‌ی چرخش شبکه در امتداد پرتو نوری

طیف‌سنج انتخاب می‌شود. این چرخش ممکن است به صورت دستی یا در مدل‌های جدیدتر به صورت رایانه‌ای کنترل شود.

سؤال مباحثه‌ای ۵-۱. آیا می‌توانید عیب بالقوه را در استفاده از طیف‌سنج متوالی پیش‌بینی کنید؟
پاسخ. به منظور افزایش دقت اطلاعات معمولاً وجود استاندارد داخلی (عنصری که در نمونه موجود نباشد) ضروری است. سایر سیگنال‌های ثبت‌شده را می‌توان با این استاندارد مقایسه کرد. این کار مزاحمت‌های بالقوه، برای مثال تغییر در ویسکوزیته از یک نمونه به نمونه‌ی دیگر را کاهش می‌دهد. به هر حال در تجزیه‌ی ترتیبی تنها یک عنصر در یک زمان واحد امکان ردیابی و تشخیص دارد و بنابراین استفاده از استاندارد داخلی غیرممکن است (در عمل نرم‌افزارها امکان تشخیص دو طول موج را می‌دهند و در نتیجه اطلاعات شبه طول موج به دست می‌آید).

آرایش چرنی - ترنر معمول‌ترین و پرکاربردترین پایه‌ی طیفی برای AES ترتیبی است. طرح‌بندی نوری چنین طیف‌سنجی در شکل ۵-۸ نشان داده شده است.

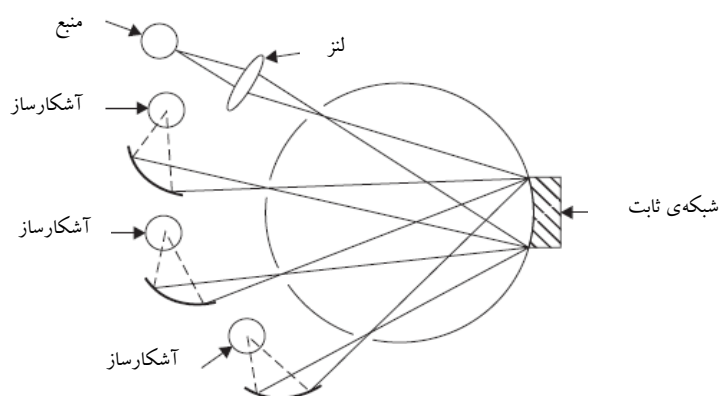


شکل ۵-۸. شمای طراحی نوری طیف‌سنج بر پایه‌ی طیفی چرنی - ترنر [۱].

۵-۳-۲ هم‌زمان

یکی از مزیت‌های مهم طیف‌سنجی نشر اتمی توانایی تجزیه‌ی هم‌زمان چند عنصر است. در این روش عناصر یا طول موج‌های زیادی (برای مثال ۲۰ تا ۷۰ عدد) را می‌توان به صورت هم‌زمان تعیین مقدار کرد. اگر برای مثال، مزاحمت طیفی از سایر عناصر در مورد یک عنصر وجود داشته باشد می‌توان چند

طول موج را به یک عنصر اختصاص داد. محدودیت چنین سیستمی این است که شکاف‌های خروجی از پیش تعیین شده‌اند و این مسئله انعطاف‌پذیری را در مواردی که نیاز به تجزیه‌ی طول موج یا عنصر دیگری باشد را نمی‌دهد. این مسئله در گذشته به وسیله‌ی استفاده از یک چندفام‌ساز حل شده بود. پرکاربردترین آرایش طیفی چندفام‌ساز پاشن - رانگ^۱ است. شبکه، شکاف ورودی و شکاف‌های خروجی در اطراف طرحی که به دایره‌ی رولند^۲ معروف است تثبیت شده‌اند. شبکه سطح مقعر دارد و چرخش ندارد. طرح‌بندی نوری طیف‌سنج که در این شکل‌گیری نقش دارد در شکل ۵-۹ نشان داده شده است.



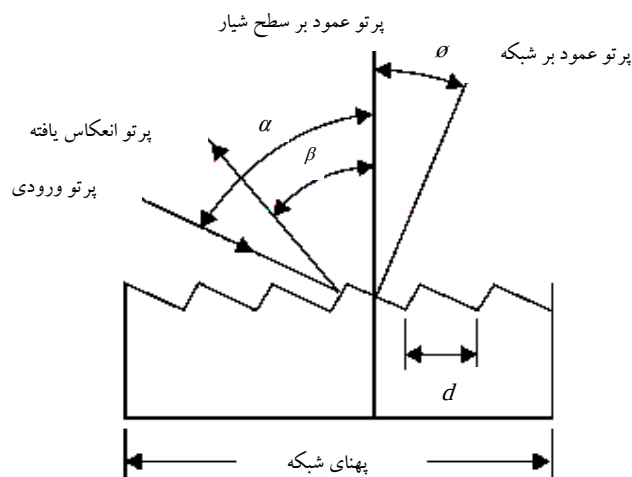
شکل ۵-۹. شمای طرح‌گونه‌ی طیف‌سنج بر پایه‌ی آرایش طیفی پاشن - رانگ [۱].

روش جایگزین برای تجزیه‌ی هم‌زمان چند عنصری طیف‌سنج اکل است. اگرچه این طیف‌سنج در اصل فقط به صورت تجاری برای پلاسمای جریان مستقیم موجود است؛ اما به دلیل طراحی ذاتی و در نتیجه ترکیب خاص طیفی آن اهمیت زیادی پیدا کرده است. تفاوت عمده‌ی طیف‌سنج اکل در شبکه‌ی آن است. برخلاف طراحی قبلی که در مورد آن به صورت خلاصه در بالا بحث شد، این شبکه از مرتبه‌ی طیفی برای بیش‌ترین پوشش طول موجی استفاده می‌کند (معادله‌ی شبکه‌ی ۵-۱۰ را به یاد آورید). شبکه‌ی نوعی اکل حدود ۵۰ تا ۱۰۰ شیار در میلی‌متر دارد. جداسازی شبکه‌ی پراش به

1. Paschen-runge mounting
2. Rowland circle

طور مستقیم به چگالی شیارها (n) و مرتبه‌ی طیفی (m) بستگی دارد (معادله‌ی ۵-۱۱). در این حالت به جای استفاده از شبکه با تعداد زیادی شیار جداسازی را به وسیله‌ی افزایش زاویه‌ی پراش و مرتبه‌ی طیفی افزایش می‌دهند. ساختار شبکه‌ی اکل در شکل ۵-۱۰ نمایش داده شده است. اگر این ساختار با شبکه‌ی پراشی که در شکل ۵-۷ نشان داده شده است، مقایسه شود کاملاً واضح است که نور از لبه‌ی کوتاه شبکه منعکس می‌شود نه از لبه‌ی بلند آن. این مسئله در شکل ۵-۷ مورد توجه قرار گرفته است. بنابراین زاویه‌ی نشان بزرگ‌تر از ۴۵ درجه است. مزیت استفاده از این روش برای افزایش جداسازی طیفی را می‌توان در جدول ۵-۶ مشاهده کرد.

به هر حال برای جلوگیری از هم‌پوشانی مرتبه‌های طیفی نشر ثانویه مورد نیاز است. این کار معمولاً با استفاده از منشور صورت می‌گیرد. اگر منشور طوری قرار گیرد که جداسازی آن از شبکه‌ی پراشی به صورت عمودی اتفاق افتد، نقشه‌ی طیفی دو بعدی به وجود می‌آید. (شکل ۵-۱۱) نقشه‌ی طیفی به دست آمده برحسب مرتبه‌های طیفی در محور عمودی و طول موج در محور افقی مرتب می‌شود (شکل ۵-۱۲).

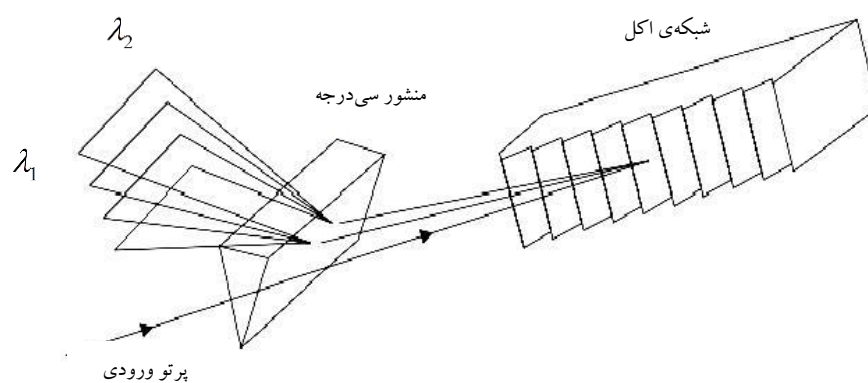


شکل ۵-۱۰. شمای کلی شبکه‌ی اکل. d فاصله‌ی بین شیارها، θ زاویه‌ی شیار (زاویه‌ی نشان)، α زاویه‌ی ورودی، β زاویه‌ی انعکاس [۱].

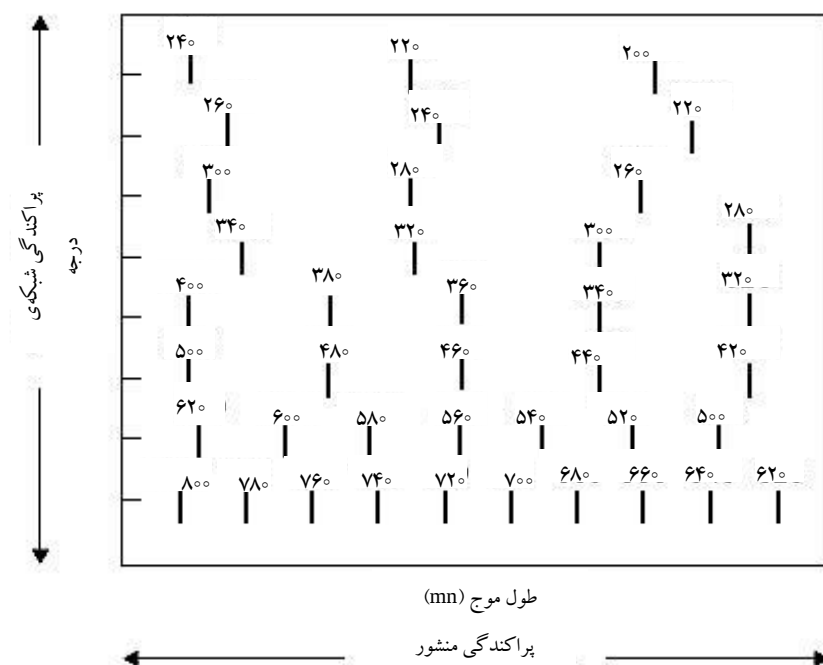
جدول ۵-۶. مقایسه‌ی ترکیب‌های طیفی شبکه‌ی انکساری معمولی و شبکه‌ی اکل [۱].

مشخصه	شبکه‌ی معمولی	شبکه‌ی اکل
فاصله‌ی کانونی (متر)	۰٫۵	۰٫۵
چگالی شیار یا خط (خط بر میلی‌متر)	۱۲۰۰	۷۹
زاویه‌ی پراش	۱۰°۲۲'	۶۳°۲۶'
پهنای (میلی‌متر)	۵۲	۱۲۸
مرتبه‌ی طیفی *	۱	۷۵
بزرگنمایی	۶۲۴۰۰	۷۵۸۴۰۰
قدرت تفکیک (نانومتر) *	۰٫۰۰۴۸۱	۰٫۰۰۰۳۹۶

* در ۳۰۰ نانومتر



شکل ۵-۱۱. نمایش طرح‌گونه‌ی پاشندگی دو بعدی به‌دست آمده هنگام استفاده از منشور در اتصال با شبکه‌ی اکل [۱].

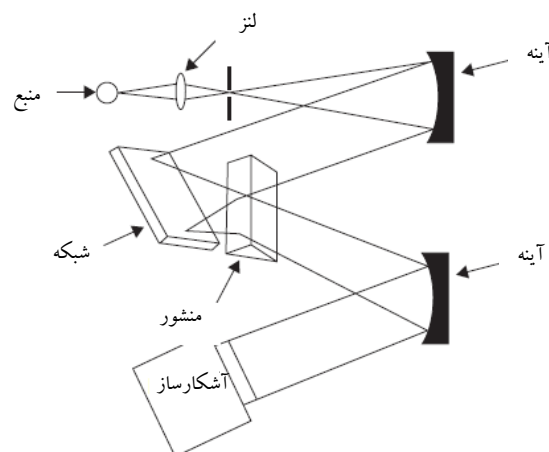


شکل ۵-۱۲. نقشه‌ی طیفی ایجادشده با طیف‌سنج اکل با استفاده از آرایش نشان داده‌شده در شکل ۵-۱۱[۱].

سؤال مباحثه‌ای ۵-۲. آیا می‌دانید که کدام نوع سیستم تشخیص به شما امکان مشاهده این گونه نقشه‌ی طیفی دو بعدی را می‌دهد؟

پاسخ. وسایل انتقال بار را می‌توان برای نشان دادن اطلاعات جزئی مورد نیاز برای تهیه‌ی این گونه نقشه‌های طیفی استفاده کرد. این موارد در بخش آینده بحث خواهند شد.

ترکیب نوری نوعی از طیف‌سنج اکل در شکل ۵-۱۳ نشان داده شده است.



شکل ۵-۱۳. نمای طرح گونه‌ی تک‌فام‌ساز اکل [۱].

۵-۴ آشکارسازها

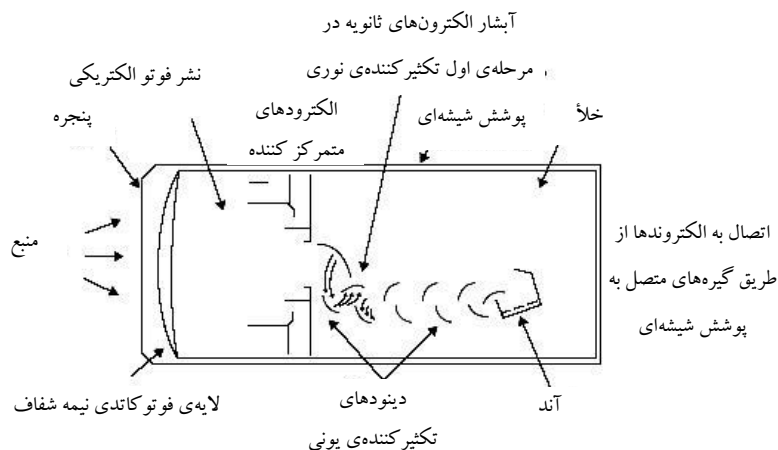
پس از این که جداسازی طول موج‌ها پایان یافت، اطلاعات طیفی باید به اطلاعات قابل مشاهده برای کاربر تبدیل شوند. دو گونه متفاوت از آشکارسازها در طیف‌سنجی نشری استفاده قرار می‌شوند. تا سال ۱۹۹۰ متداول‌ترین آشکارساز، لوله‌ی تکثیرکننده‌ی نور^۱ بود؛ اما اخیراً آشکارسازهای چندکانالی بر پایه فناوری وسایل انتقال بار^۲ (CTD) به صورت گسترده‌ای جایگزین لوله‌ی تکثیرکننده نور شده‌اند. هم آشکارسازهای جفت‌شده بار^۳ (CCD) و هم تزریق بار^۴ (CID) برای آشکارسازی چندکانالی در طیف‌سنجی نشری استفاده می‌شوند. در مورد آرایش‌های مختلف طیف‌سنج‌ها که در بخش قبل بحث شوند، همه‌ی انواع این آشکارسازها قابل استفاده هستند. در هر مورد آشکارساز در پشت شکاف خروجی طیف‌سنج قرار گرفته است. در نتیجه در مورد طرح طیفی چرنی - ترنر (شکل ۵-۸) یک آشکارساز مورد نیاز است. در حالی که در مورد طرح طیفی پاشن - رانگ (۵-۹) با ۳۰ شکاف خروجی، ۳۰ آشکارساز مورد نیاز است. بدیهی است که مورد دوم سیستم چندفام‌ساز

1. Photomultiplier tube
2. Charge Transfer Devices
3. Charge-Coupled Devices
4. Charge-Injection Devices

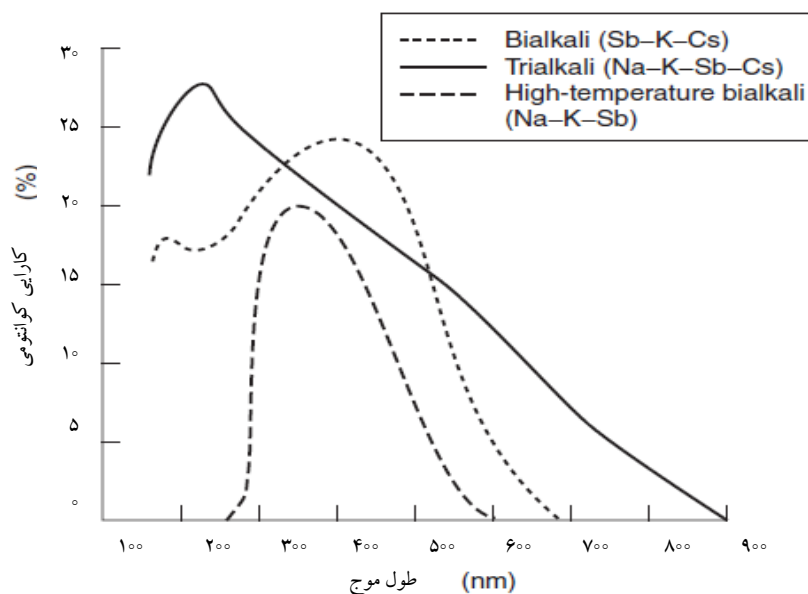
پیچیده‌تر و با قیمت بیش‌تری نیاز دارد. به هر حال مزیت مهم و اصلی فناوری CTD مانند آشکارسازی چند طول موج با آشکارساز، زمانی که با طیف‌سنج اکل استفاده می‌شود کارایی بالاتری دارد. قابلیت طیف‌سنج اکل برای تهیه‌ی نقشه‌ی طیفی دو بعدی که با آشکارساز چند طول موجی حساس جفت شده باشد (مانند CCD یا CID) یک اثر انگشت کامل از نمونه را به ما می‌دهد.

۵-۴-۱ لوله‌ی تکثیرکننده‌ی نور (PMT)

این آشکارساز وسیله‌ای است که نور برخورد کننده به خود را به جریان تبدیل می‌کند. این فرایند چندمرحله‌ای است که برای درک بهتر آن‌ها می‌توان به شکل ۵-۱۴ مراجعه کرد. نور برخورد کننده از پنجره‌ی سیلیسی عبور می‌کند و به فوتوکاتد برخورد می‌کند. فوتوکاتد از ماده‌ای مانند آلایز از ۲ یا ۳ فلز قلیایی با آنتیموان ساخته‌شده و به آسانی یونیزه می‌شود. ترکیب دقیق فوتوکاتد بر محدوده‌ی طول موج‌های تحت پوشش هر آشکارساز خاص تأثیر می‌گذارد. برای مثال در شکل ۵-۱۵ می‌توان دید که استفاده از آلایز با دو فلز قلیایی آنتیموان - پتاسیم - سزیم محدوده‌ی طول موجی بیش‌تری را از حالتی که از آلایز با دو فلز قلیایی آنتیموان - پتاسیم - سدیم فراهم کرده است که دردمای بالا استفاده می‌شود. به این ترتیب امکان انتخاب PMT مناسب وجود دارد که پاسخ بهینه‌ای برای محدوده‌ی خاص از طول موج‌ها را داراست. این ویژگی را می‌توان به آسانی در چند فام‌ساز بررسی کرد که در آن PMT خاص برای کنترل و تشخیص تنها یک طول موج به کار می‌رود.



شکل ۵-۱۴. نمای طرح گونه‌ی عملکرد لوله‌ی تکثیرکننده نور [۱].



شکل ۵-۱۵. پاسخ‌های طیفی مواد فوتوکاتدی انتخابی [۱].

خودآزمایی ۵-۹. پس از بحث در مورد اطلاعات طیفی نشان داده شده در شکل ۵-۱۵، به نظر شما کدام PMT بهترین انتخاب برای استفاده در تک‌فام‌ساز است؟

فوتون نوری‌ای که با انرژی کافی به PMT برخورد می‌کند سبب نشر الکترون از سطح کاتد می‌شود. این فرایند به اثر فوتوالکتریک مشهور است. بازده به ازای هر فوتون برخورد کننده کارایی کوانتومی^۱ نامیده می‌شود. مقدار معمول برای کارایی کوانتومی در ۳۴° تا ۶۵° نانومتر بین ۱۰ تا ۲۵ درصد است. الکترون نشرشده به وسیله‌ی یک سری از الکترودهای متمرکز کننده^۲ وارد زنجیره‌ی دینودی^۳ می‌شود.

1. Quantum efficiency
2. Focusing electrodes
3. Dynode chain

دینودها باعث افزایش تعداد این الکترون‌ها می‌شوند. علت این عمل این است که دینود اولیه که الکترون به آن برخورد می‌کند حداقل دو الکترون نشر می‌کند. این الکترون‌ها سپس به دینود دوم برخورد می‌کنند و به ازای هر الکترون برخورد کننده به دینود دوم حداقل دو الکترون دیگر نشر می‌شود. این عمل به همین ترتیب ادامه پیدا می‌کند. در این روش آبخاری از الکترون‌ها به وجود می‌آید. تعداد دقیق الکترون‌ها بستگی به طول زنجیره‌ی دینودی دارد که تعداد آن‌ها معمولاً از ۹ تا ۱۶ متغیر است. این افزایش الکترون‌ها به وسیله‌ی زنجیره‌ی دینودی به نام بهره مشهور است. بهره معمول برای یک PMT متشکل از ۹ دینود برابر ۱۰۶ است. مرحله‌ی نهایی جمع‌آوری الکترون‌ها در آند است. جریان الکتریکی که در آند اندازه‌گیری می‌شود متناسب با مقدار نوری است که به فوتوکاتد برخورد کرده است. این جریان سپس به علامت ولتاژ تبدیل می‌شود. سپس از مبدل آنالوگ/دیجیتال عبور می‌کند و به رایانه می‌رسد.

۵-۴-۲ وسایل انتقال بار

استفاده از آنچه به وسایل انتقال بار معروف است شاید بزرگ‌ترین پیشرفت در فناوری آشکارسازها در نشر اتمی است. وسایل انتقال بار حساسیت بیش‌تری را فراهم می‌کنند و ناحیه‌ی طول موجی گسترده‌تری مانند ناحیه‌ی UV تا VIS را دربر می‌گیرند. کاربرد عمده‌ی آن‌ها در استفاده به منزله‌ی آشکارساز برای طیف‌سنج اکل است. این ابزارها در چند فام‌سازها با استفاده از CCD در اطراف دایره رولند قرار می‌گیرند. ماهیت فشرده‌ی نقشه‌ی طیفی به‌دست آمده از طیف‌سنج اکل می‌تواند بر روی CTD متمرکز شود. همه‌ی CTD ها وسایل نیم‌هادی هستند که شامل سری‌ای از سلول‌ها یا پیکسل‌هایی می‌شوند هنگامی که در معرض تابش قرار می‌گیرند در خود بار الکتریکی ذخیره می‌کنند. مقدار این بار انباشته‌شده به جای معیاری برای اندازه‌گیری مقدار نوری که هر پیکسل در معرض آن قرار گرفته است استفاده می‌شود. CTD مجموعه‌ای از دیودهای فلز/عایق/نیمه‌هادی چسبیده به هم (با فاصله‌ی بسیار نزدیک از هم) است که بر روی ورقه‌ی نازک‌ای از یک ماده‌ی نیمه‌رسانا تشکیل شده است. در عمل CTD باید برای یک دوره‌ی زمانی در معرض تابش قرار گیرد و سپس خواندن اطلاعات انجام شود. در حین خواندن اطلاعات، CTD در معرض تابش قرار نمی‌گیرد. دو نوع معمولی از این ابزار در دسترس است که شامل CCD و CID است. در CCD نور از منبع پلاسما برای مدت مشخصی جمع‌آوری و سپس به صورت سطر به سطر خوانده می‌شود. این عمل اجازه

می‌دهد که بار جمع‌شده پیکسل به پیکسل منتقل شود تا به تقویت‌کننده برسد. CID در عمل اندکی متفاوت است به دلیل این که این ابزار یک مدار ثانویه‌ی اضافی دارد که به هر پیکسلی اجازه می‌دهد که بتواند در هر دوره‌ی زمانی از برخورد تابش پلازما به CID به صورت منفرد بررسی شود. مهم‌ترین مزیت‌های CTDها به شرح زیر است.

- انعطاف‌پذیری در انتخاب خط طول موج تجزیه‌ای
- استفاده از طول موج‌های متعدد برای عنصر به منظور افزایش محدوده‌ی دینامیک خطی
- استفاده از طول موج‌های متعدد برای عنصر جهت افزایش صحت و تشخیص بافت نمونه یا مزاحمت‌های طیفی
- قابلیت انجام تجزیه‌ی کیفی
- مطالعات تشخیصی بر پایه‌ی پلازما مانند اندازه‌گیری دما (بخش ۴-۱ را ببینید)

در هر صورت CTDها محدودیت‌هایی نیز در عملکرد خود دارند [۷].

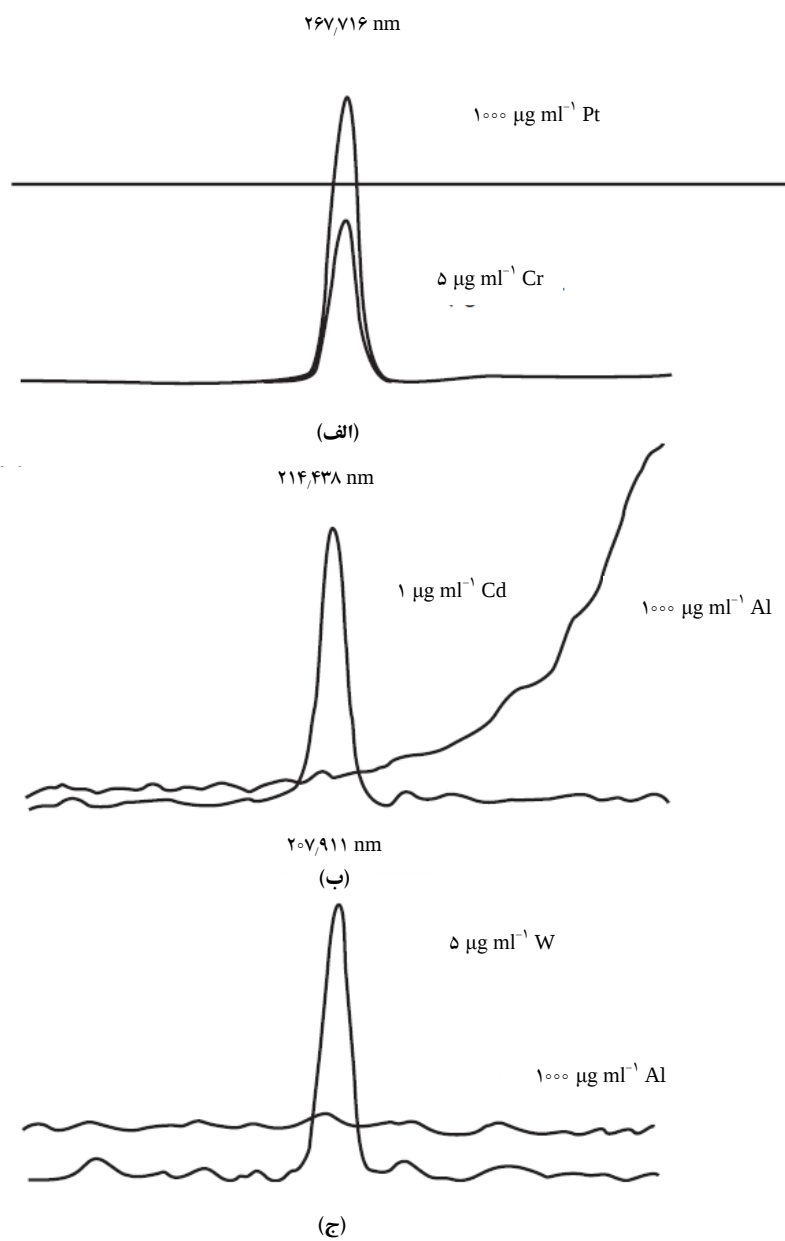
۵-۵ مزاحمت‌ها

مزاحمت‌های طیفی برای طیف‌سنجی نشر اتمی را می‌توان به دو دسته‌ی اصلی تقسیم‌بندی کرد که شامل هم‌پوشانی طیفی و اثرات بافت نمونه است. مزاحمت‌های طیفی شاید مشهورتر و قابل درک‌تر باشند. راه‌حل معمول برای کاستن از مزاحمت طیفی می‌تواند شامل افزایش قدرت جداسازی طیف‌سنج یا انتخاب طول موج جایگزین باشد. هم‌پوشانی‌های طیفی را به شرح زیر می‌توان به سه نوع تقسیم کرد (۵-۱۶):

- (الف) انطباق مستقیم طول موج با خط نشری مزاحم
- (ب) هم‌پوشانی جزئی خط نشری مورد نظر با خط مزاحم بسیار نزدیک
- (ج) افزایش یا کاهش زمینه‌ی پیوسته

نوع اول و دوم مزاحمت‌ها می‌تواند بر اثر خط‌نشری مزاحم از عنصر دیگر مانند منبع گاز آرگون یا ناخالصی‌های موجود یا واردشده در منبع مانند ذرات مولکولی مثل هیدروکساید یا مولکول نیتروژن اتفاق بیفتد. تحقیقات گسترده نشان داده است که انطباق طول موج (نوع (الف) برای ICP به خوبی مشخص شده است. برای مثال کادمیم در 228.802 نانومتر و آرسنیک در 228.812 نانومتر؛ روی در 213.856 نانومتر و نیکل در 213.858 نانومتر. حذف مزاحمت نوع (ب) معمولاً تنها با افزایش قدرت جداسازی امکان‌پذیر است. اگرچه برای کارهای معمول و روزمره امکان‌پذیر نیست؛ اما امروزه امکان استفاده از مدل‌های ریاضی برای تصحیح این نوع از مزاحمت وجود دارد. به هر حال تنها راه چاره، انتخاب طول موج دور از مزاحمت برای عنصر انتخابی است. مزاحمت نوع (ج) را می‌توان با سنجش جذب زمینه در دو طرف طول موج مورد نظر تصحیح کرد. مشروط بر عدم وجود ساختارهای ریز در زمینه، این روش تصحیح باید نتایج رضایت‌بخشی را دربر داشته باشد.

مزاحمت بافت نمونه معمولاً با فرایند ورود نمونه به ICP همراه است. برای مثال مه‌پاش بادی می‌تواند با مقدار جامدات حل‌شده نمونه‌ی آبی تحت تأثیر قرار گیرد که سرعت مه‌پاشی و در نتیجه حساسیت اندازه‌گیری را تحت تأثیر قرار می‌دهد. اثرات بافت که پلاسما با آن‌ها مواجه می‌شود نیز تعیین شده‌اند. برای مثال این اثر شامل حضور عناصری که به آسانی یونیزه می‌شوند (مانند عناصر قلیایی) در داخل منبع پلاسما است. برخی کارهای ویژه‌ی اثر عناصر آسان یونیزه‌شونده را بر روی کاهش یا افزایش سیگنال در مورد هر دو منبع ICP و DCP بررسی کرده است. اثرات در DCP بیش‌تر نمایان هستند. نمک‌های لیتیم یا باریم در نقش بافری برای کاهش مشکل افزایش سیگنال استفاده می‌شوند.



شکل ۵-۱۶. انواع متفاوت مزاحمت‌های طیفی الف) هم‌پوشانی طیفی؛ ب) هم‌پوشانی جزئی؛ ج) تغییر موقعیت نشر زمینه [۱].

خلاصه

استفاده از ICP برای نشر اتمی در این بخش مورد توجه قرار گرفته است و اصول طیف‌سنجی مربوط به استفاده از آن بررسی شد. از مسایل مورد توجه کنونی دیدن موقعیت طیفی پلاسما از طیف‌سنج است. طراحی‌های طیف‌سنج‌های اصلی برای ICP-AES با تأکید ویژه بر سیستم‌های متوالی و هم‌زمان شرح داده شدند. استفاده از تکنولوژی انتقال بار برای آشکارسازی نوری در AES نیز مورد توجه قرار گرفت.

مراجع

1. Dean, J. R., *Atomic Absorption and Plasma Spectroscopy*, 2nd Edition, ACOL Series, Wiley, Chichester, UK, 1997.
2. Greenfield, S., Jones, L. I. and Berry, C. T., *Analyst*, **89**, 713–720 (1964).
3. Wendt, R. H. and Fassel, V. A., *Anal. Chem.*, **37**, 920–922 (1965).
4. Reed, T. B., *Appl. Phys.*, **32**, 821–824 (1961).
5. Silva, F. V., Trevizan, L. C., Silva, C. S., Nogueira, A. R. A. and Nobrega, J. A., *Spectrochim. Acta*, **57**, 1905–1913 (2002).
6. Dennaud, J., Howes, A., Poussel, E. and Mermet, J. M., *Spectrochim. Acta*, **56**, 101–112 (2001).
7. Mermet, J. M., *J. Anal. At. Spectrom.*, **20**, 11–16 (2005).

فصل ششم

طیف‌سنجی جرمی با پلاسمای جفت‌شده‌ی القایی

اهداف یادگیری

- درک درست از رابطه‌ی بین عدد اتمی، جرم اتمی و ایزوتوپ‌ها
- درک درست از تفاوت‌های بین انرژی‌های یونش اول و دوم برای عناصر مورد نظر
- توانایی توصیف نحوه‌ی عملکرد ICP- MS
- آشنایی با وسایل مورد نیاز برای اتصال ICP- MS
- درک درست مفهوم کارکرد طیف‌سنج چهار قطبی
- درک درست از روش‌های گوناگون ثبت سیگنال در طیف‌سنجی جرمی
- درک صحیح از اهمیت طیف‌سنج جرمی میدان شعاعی^۱
- آگاهی از انواع مختلف طیف‌سنج جرمی مورد استفاده در ICP- MS
- توانایی بحث در مورد نحوه‌ی کارکرد لوله‌ی تکثیرکننده الکترونی^۲
- توانایی شناسایی مزاحمت‌های مولکولی حاصل از بافت و یون‌های با جرم یکسان^۳ در ICP- MS
- درک درست از روش‌های متفاوت کاهش مزاحمت‌های مولکولی

-
1. Sector-field
 2. Electron multiplier tube
 3. Isobaric

- آگاهی از واکنش‌های متفاوت ممکن در سلول برخورد/ واکنش برای حذف مزاحمت‌های طیفی ICP- MS
- توانایی انجام محاسبات رقیق‌سازی ایزوتوپی^۱
- توانایی تفسیر طیف ICP- MS

۶-۱ اصول طیف‌سنجی جرمی

طیف‌سنجی جرمی روشی برای اندازه‌گیری وزن مولکولی عناصر یا ترکیبات است. طیف‌سنجی جرمی معمولاً برای شناسایی ترکیبات آلی استفاده می‌شود. در متن حاضر در مورد استفاده از طیف‌سنج جرمی برای تجزیه‌ی عنصری بحث می‌کنیم.

۶-۱-۱ ساختار اتمی

هر عنصر موجود در جدول تناوبی از اتم تشکیل شده است که خود اتم‌ها از هسته (ترکیبی از پروتون‌ها و نوترون‌ها) و الکترون‌ها تشکیل شده‌اند. به دلیل این که الکترون‌ها و پروتون‌ها باردار هستند (پروتون‌ها بار مثبت و الکترون‌ها بار منفی دارند) و از طرفی اتم در حالت آزاد خنثی است، بنابراین باید تعداد یکسانی الکترون و پروتون در اتم وجود داشته باشد. برای اتم‌های عنصر این امکان وجود دارد که جرم متفاوت داشته باشند. در این حالت می‌توان به ایزوتوپ‌های عنصر مراجعه کرد. در این حالت برخی اجزای اضافی نیز باید وجود داشته باشند.

سؤال مباحثه‌ای ۶-۱. چگونه ممکن است اتم‌های یک عنصر، جرم متفاوت داشته باشند.

پاسخ. با داشتن تعداد متفاوت نوترون. برای مثال اتم کربن از ۱۷ پروتون و ۱۷ الکترون تشکیل شده است؛ اما می‌تواند دو ایزوتوپ داشته باشد که جرم متفاوت دارند. ایزوتوپ سبک‌تر ۱۸ نوترون دارد و به صورت $^{35}_{17}\text{Cl}$ و ایزوتوپ سنگین‌تر به صورت $^{37}_{17}\text{Cl}$ است. بنابراین دو ایزوتوپ کربن به ترتیب جرم اتمی ۳۵ amu و ۳۷ amu دارند؛ اما فراوانی آن‌ها چگونه است؟

1. Isotope dilution

سؤال مباحثه‌ای ۶-۲. چند نوترون در ایزوتوپ سنگین‌تر کالر وجود دارد؟

پاسخ. این ایزوتوپ 20 نوترون دارد.

خودآزمایی ۶-۱. اگر ایزوتوپ سبک‌تر کالر فراوانی $75/7\%$ و ایزوتوپ سنگین‌تر $24/2\%$ داشته باشد، جرم اتمی کالر چه قدر خواهد بود؟

یونیزاسیون فرایندی است که در آن الکترون می‌تواند با استفاده از منبع انرژی خارجی مانند ICP از اتم خنثی جدا شود. یون به دست آمده (اگر یک الکترون جدا شده باشد یک کاتیون با بار مثبت واحد به وجود می‌آید) جرمی برابر با جرم اتمی عنصر آزاد دارد به دلیل این که جرم الکترون (9.11×10^{-31} گرم) در مقابل جرم پروتون یا نوترون (1.67×10^{-27} گرم) قابل صرف نظر کردن است. انرژی مورد نیاز برای جدا کردن الکترون/انرژی یونش نامیده می‌شود. با به کار بردن انرژی بیش‌تر یک الکترون دیگر نیز می‌تواند از یون جدا شود. مثال‌هایی از انرژی یونش اتم‌های مختلف در جدول ۶-۱ آمده است.

جدول ۶-۱. انرژی‌های یونیزاسیون انتخاب‌شده (با واحد الکترون ولت) برای تعدادی از عناصر.

عنصر	نشانه	عدد اتمی	انرژی نخستین یونش	انرژی دومین یونش
لیتیم	Li	۳	۵,۳۹۲	۷۵,۶۲۲
سدیم	Na	۱۱	۵,۱۳۹	۴۷,۲۹۲
پتاسیم	K	۱۹	۴,۳۴۱	۳۱,۸۱۱
روبییدیم	Rb	۳۷	۴,۱۷۷	۲۷,۴۹۹
روی	Zn	۳۰	۹,۳۹۴	۱۷,۹۶۰
کادمیم	Cd	۴۸	۸,۹۹۳	۱۶,۹۰۴
جیوه	Hg	۸۰	۱۰,۴۳۷	۱۸,۷۵۲
سیلیس	Si	۱۴	۸,۱۵۱	۱۶,۳۳۹
ژرمانیم	Ge	۳۲	۷,۸۹۹	۱۵,۹۳
قلع	Sn	۵۰	۷,۳۴۴	۱۴,۶۲۹
سرب	Pb	۸۲	۷,۴۱۶	۱۵,۰۴

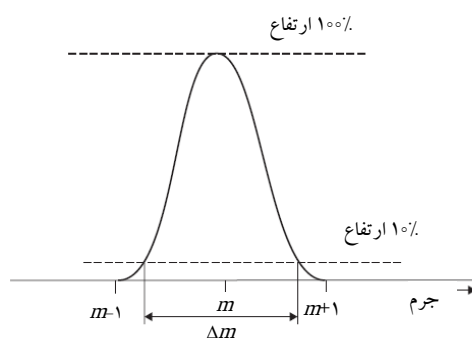
سؤال مباحثه‌ای ۳-۶. در مورد انرژی‌های یونش موجود در جدول ۱-۶ نظر بدهید.
پاسخ. همه‌ی انرژی‌های یونش اول در محدوده‌ی ۴ تا ۱۰ الکترون‌ولت و همه‌ی انرژی‌های یونش دوم بیش از ۱۴ الکترون‌ولت هستند.

۲-۱-۶ اصطلاحات علمی

همه‌ی طیف‌سنج‌های جرمی قادر به جداسازی یون‌ها بر پایه‌ی نسبت جرم به بار (m/z) آن‌ها که شامل جرم اتمی عنصر تقسیم بر بار آن است می‌باشند. مرسوم است که بار موجود بر روی یون ۱+ باشد که در این صورت Z برابر یک می‌شود.

تعدادی از طیف‌سنج‌های جرمی را می‌توان با ICP جفت کرد (بخش ۴-۶ را ببینید). ویژگی مهم طیف‌سنج جرمی توانایی آن در جداسازی یون‌هایی است که نسبت m/z مشابه دارند؛ این ویژگی قدرت تفکیک^۱ (R) نامیده می‌شود که با استفاده از دو نسبت m/z کنار هم تعریف می‌شود. برای مثال اگر یک ایزوتوپ با جرم m و ایزوتوپ دوم (که می‌تواند از همان عنصر یا عنصر دیگری باشد) با جرم $m+\Delta m$ باشد، داریم:

$$R = m/\Delta m \quad (۱-۶)$$

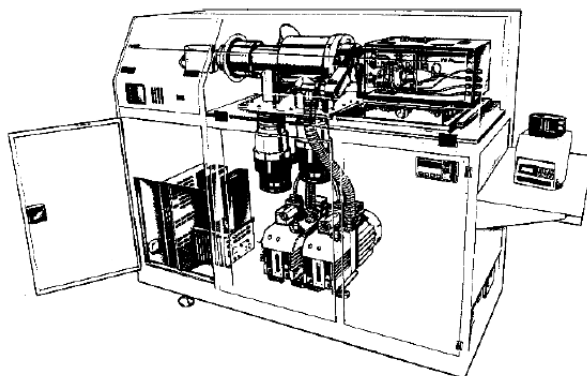


شکل ۱-۶. جداسازی؛ آن‌گونه که در طیف‌سنجی تعریف می‌شود.

۶-۲ طیف‌سنجی جرمی برای مواد معدنی

جفت کردن منبع پلاسمای (قوس موئینه^۱) با طیف‌سنج جرمی اولین بار در ۱۹۷۴ گزارش شد [۱]. گری^۲ و همکارانش خیلی زود متوجه شدند که استفاده از قوس موئینه منبع یونی محدودی را فراهم می‌کند. مشخصاً منبع جایگزین بعدی ICP بود که در آن زمان در آزمایشگاه‌های تحقیقاتی به منزله‌ی منبع نشر اتمی استفاده می‌شد. جفت کردن ICP با طیف‌سنج جرمی اولین بار در ۱۹۸۰ گزارش شد که نتیجه‌ی همکاری بین آزمایشگاه گری و آمس^۳ در امریکا بود [۲]. اکنون با گذشت حدود ۲۵ سال کاربرد ICP-MS به صورت معمول و روزمره در آمده است.

ICP از سایر منابع موجود برای طیف‌سنجی جرمی مواد معدنی مزیت‌های زیادی دارد که تجزیه‌ی سریع نمونه‌ها تنها یکی از آن‌ها است. مهم‌ترین مزیت این جفت‌شدگی بالا رفتن حساسیت در تجزیه است که موجب شده تا ICP-MS مهم‌ترین روش تجزیه‌ای در قرن ۲۱ شناخته شود. مهم‌ترین پیشرفت دستگاهی مورد نیاز برای راه‌اندازی این روش جفت‌شدگی کافی و مناسب ICP در فشار اتمسفری با طیف‌سنج جرمی است که در خلأ بسیار بالا کار می‌کند (شکل ۶-۲).



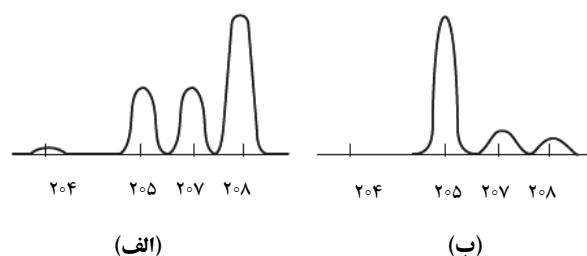
شکل ۶-۲. شمای کلی گونه‌ی تجاری از ICP-MS [۳].

1. Capillary arc
2. Gray
3. Ames

پیشرفت در ساخت رابط جفت‌کننده، کلید بنا نهادن روش بود. ویژگی مهم در مورد طیف‌سنج جرمی توانایی اندازه‌گیری نسبت‌های ایزوتوپی است. اهمیت این ویژگی زمانی مشخص می‌شود که به این نکته دقت کنیم که حدود ۷۰٪ عناصر موجود در جدول تناوبی (غیررادیواکتیو) ایزوتوپ‌های پایدار دارند. توانایی طیف‌سنج جرمی برای اندازه‌گیری ایزوتوپ‌ها دو مزیت مهم دارد که به شرح زیر است:

- استفاده از ایزوتوپ‌های پایدار برای مطالعات ردیابی مانند دیدبانی جذب مواد مغذی در انسان بدون نیاز به ایزوتوپ‌های نشان‌دار شده‌ی رادیواکتیو.
- استفاده از ایزوتوپ‌های پایدار غنی‌شده به منظور تجزیه‌ی کمی مانند تجزیه‌ی رقیق‌سازی / ایزوتوپی (IDA).

شکل ۳-۶ طیف جرمی ایزوتوپ‌های سرب را نشان می‌دهد که شکل ۳-۶ الف طیف جرمی سرب پایدار را همراه با فراوانی‌های نسبی آن‌ها و ۳-۶ ب طیف جرمی معمول به‌دست آمده از سرب غنی‌شده همراه با فراوانی‌های نسبی آن‌ها را نشان می‌دهد. جزییات بیش‌تر از روش آنالیز رقیق‌سازی ایزوتوپی را می‌توان در بخش ۶-۷ مشاهده کرد.



شکل ۳-۶. طیف جرمی ایزوتوپ‌های سرب که فراوانی نسبی آن‌ها را نشان می‌دهد (الف) سرب پایدار (ب) سرب غنی‌شده.

۱-۲-۶ منبع یون: ICP

در این دستگاه منبع تولید یون ICP است که عملکرد و شمای کلی آن بحث شد (بخش ۲-۴ را ببینید). در طیف‌سنجی نشر اتمی ICP می‌تواند به صورت محوری و جانبی مشاهده شود (شکل ۵-۶ را ببینید)، در حالی که در طیف‌سنجی جرمی مشعل ICP به صورت محوری قرار دارد. بنابراین یون‌ها

می‌توانند مستقیماً از ICP به داخل طیف‌سنج جرمی منتقل شوند. به علت موقعیت طرح محوری مشعل ICP از طیف‌سنج جرمی هم‌ی ذراتی که وارد پلازما می‌شوند به داخل طیف‌سنج منتقل می‌شوند.

سؤال مباحثه‌ای ۴-۶. با یادآوری ابزار انتقال نمونه به ICP که قبلاً بحث شد، کدام روش برای رسیدن به این هدف عملی‌تر است؟

پاسخ. متداول‌ترین روش برای انتقال نمونه به سیستم ICP-MS، استفاده از مه‌پاش بادی/محفظه‌ی مه‌پاشی است.

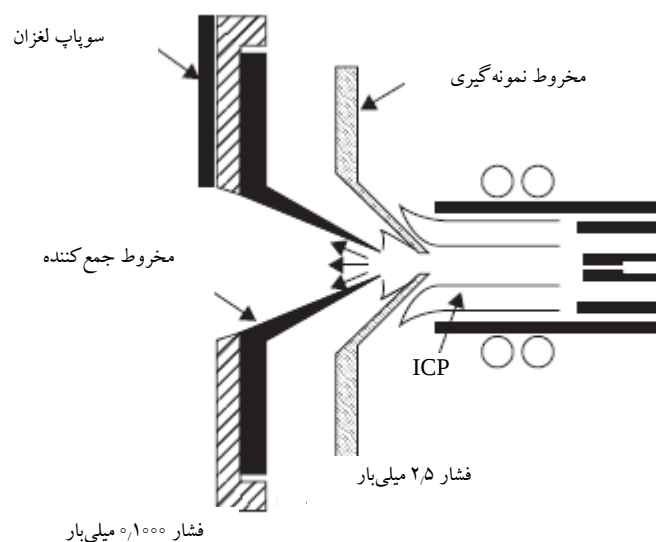
۳-۶ رابط

نکته‌ی مهم در موفقیت این روش پیشرفت در ساخت جفت‌کننده‌ی مناسب است.

سؤال مباحثه‌ای ۵-۶. به نظر شما مشکل اصلی در جفت کردن ICP با طیف‌سنج جرمی در کجاست؟

پاسخ. رابط، اجازه‌ی جفت‌شدن منبع ICP‌ای که در شرایط اتمسفری کار می‌کند را با طیف‌سنج جرمی که در خلأ با درجه‌ی بالا کار می‌کند بدون کاسته شدن از حساسیت دستگاه فراهم می‌کند. جفت‌کننده، از مخروط نمونه‌گیری بیرونی که با آب خنک می‌شود تشکیل شده که بسیار نزدیک به منبع پلازما قرار دارد (شکل ۴-۶). مخروط نمونه‌گیری معمولاً از نیکل ساخته شده که این به دلیل هدایت گرمایی بالا و مقاومت نسبی آن در قبال خوردگی است. اختلاف فشار به وجود آمده به وسیله‌ی مخروط نمونه‌گیری به گونه‌ای است که یون‌های به وجود آمده از پلازما و گاز پلازما به صورت خودبه‌خودی به داخل سوراخ کوچک درون مخروط (با قطر تقریبی ۱ میلی‌متر) وارد می‌شوند. در ناحیه‌ی پشت مخروط نمونه‌گیری با استفاده از پمپ خلأ فشار متوسط (حدود ۲/۵ میلی‌بار) وجود دارد. اگر جریان گاز درون مخروط نمونه‌گیری زیاد باشد، مخروط ثانویه بسیار نزدیک به مخروط اول و در پشت آن قرار می‌گیرد. این مخروط به منظور پخش جریان گاز پلازما و نمونه از داخل مخروط جمع‌کننده طراحی شده است. مخروط جمع‌کننده که معمولاً از جنس نیکل است، سوراخی به قطر حدود ۰/۷۵ میلی‌متر دارد. فشار پشت مخروط جمع‌کننده معمولاً حدود ۴ تا ۱۰ میلی‌بار است. یون‌های استخراج‌شده سپس به وسیله‌ی سری‌ای از عدسی‌های الکتروستاتیک به

داخل طیف‌سنج جرمی انتقال می‌یابند. ICP-MS یک سلول برخورد/ واکنش دارد (بخش ۶-۶-۳ را ببینید)، این ابزار قبل از طیف‌سنج جرمی قرار می‌گیرد.



شکل ۶-۴. شکل طرح گونه‌ی جفت‌کننده‌ی ICP-MS [۳].

۶-۴ طیف‌سنج جرمی

این ابزار مانند صافی‌ای برای انتقال یون‌ها با نسبت جرم/ بار از پیش تعیین‌شده عمل می‌کند. یون‌های انتقال یافته، سپس شناسایی شده و به شکل مناسبی برای نمایش دادن، در می‌آیند.

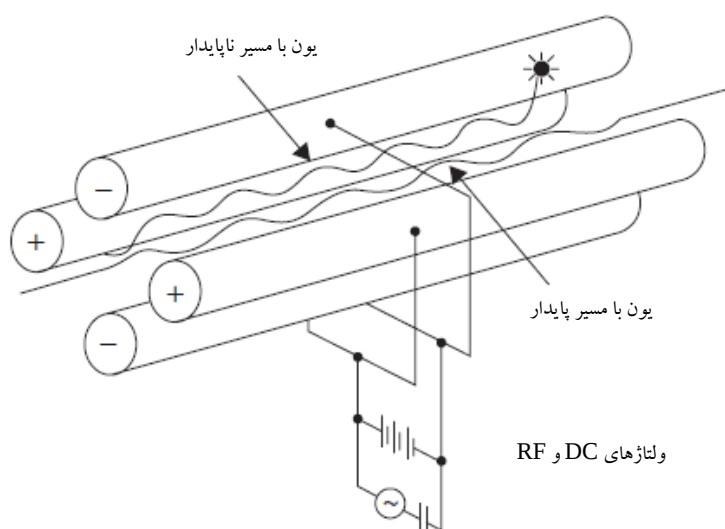
سؤال مباحثه‌ای ۶-۶. به نظر شما کدام نوع طیف‌سنج جرمی برای کاربرد در ICP-MS می‌تواند استفاده شود؟

پاسخ. همه‌ی انواع طیف‌سنج‌ها می‌توانند استفاده شوند. به هر حال اولین نوعی که به صورت تجاری وارد بازار شد از طیف‌سنج جرمی چهارقطبی استفاده کرده بود. با فاصله‌ی زمانی کمی بعد از طیف‌سنج چهارقطبی طیف‌سنج جرمی با تفکیک بالا وارد شد. این طیف‌سنج به منظور پوشش دادن برخی نواقص موجود در طیف‌سنج چهارقطبی مانند عدم توانایی آن در پوشش دادن مزاحمت‌ها

(بخش ۶-۶ را ببینید) که مربوط به تفکیک پایین آن است استفاده می‌شود. (طیف‌سنج چهارقطبی محدود به تفکیک جرمی واحد است. به تازگی طیف‌سنج‌های جرمی دیگری مانند طیف‌سنج تله‌ی یونی^۱ و طیف‌سنج زمان پرواز^۲ استفاده می‌شوند).

۶-۴-۱ طیف‌سنج جرمی چهارقطبی

طیف‌سنج چهارقطبی از چهار میله‌ی فلزی کاملاً صاف تشکیل شده که به صورت موازی و با فاصله‌ی یکسان از محور مرکزی قرار گرفته‌اند (شکل ۶-۵).



شکل ۶-۵. نحوه‌ی قرارگیری سیستم چهارقطبی نوعی [۳].

با اعمال جریان مستقیم و پتانسیل متناوب فرکانس رادیویی به جفت‌های مخالف میله‌ها می‌توان حالتی داشت که در آن ولتاژ مستقیم برای یک جفت از میله‌ها مثبت و برای جفت دیگر منفی باشد. به

-
1. Ion-trap
 2. Time-of-flight

صورت مشابه، ولتاژهای فرکانس رادیویی برای هر جفت از میله‌ها 180° درجه با یک‌دیگر اختلاف فاز دارد. بنابراین آن‌ها علامت مخالف اما دامنه‌ی یکسان دارند. یون‌هایی که به چهارقطبی وارد می‌شوند به وسیله‌ی ولتاژ فرکانس رادیویی به نوسان در می‌آیند. با انتخاب مناسب ولتاژ فرکانس رادیویی و ولتاژ مستقیم تنها یون‌هایی که نسبت جرم به بار معینی دارند قادر به طی کردن طول میله‌ها و رسیدن به انتهای دیگر آن‌ها هستند. سایر یون‌ها به دلیل این که دامنه‌ی نوسان آن‌ها خیلی زیاد است، به میله‌ها برخورد کرده و خنثی می‌شوند و درون طیف‌سنج چهارقطبی از بین می‌روند.

خودآزمایی ۶-۲. یون‌های خنثی‌شده در درون سیستم در انتها به کجا می‌روند؟

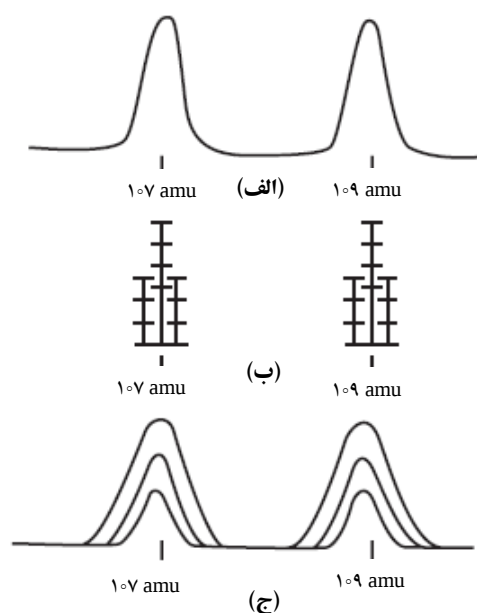
ICP-MS می‌تواند در دو شکل کاملاً متفاوت عمل کند. ۱. همراه با صافی جرمی که تنها یک نسبت جرم به بار از آن عبور می‌کند؛ و ۲. با ولتاژهای مستقیم و فرکانس رادیویی متغیر. حالت اول توانایی تشخیص و تعیین یون و حالت دوم توانایی تجزیه‌ی چند عنصر را دارد. در روش تک یونی همه‌ی اطلاعات از یک نسبت جرم به بار به‌دست می‌آیند. اگر چه این عمل مانع بروز قابلیت‌های مهم این روش می‌شود؛ اما باعث به وجود آمدن حساسیت‌های بسیار بالا برای کنترل و تشخیص نسبت جرم به بار مشخص می‌شود. در تجزیه‌ی چندعنصری، پیمایش فرکانس رادیویی و جریان مستقیم مورد نیاز است. پیمایش و به‌دست آوردن داده‌ها می‌تواند در سه حالت مختلف صورت بگیرد.

- پیمایش منفرد پیوسته^۱
- جهش پیکی^۲
- پیمایش چند کاناله

روش‌های مختلف پیمایش در شکل ۶-۶ نشان داده شده‌اند که در آن از نقره برای مثال نوعی استفاده شده است (107 Ag $51,8\%$ و 109 Ag $48,2\%$ فراوانی دارند). در روش پیمایش منفرد پیوسته نسبت

-
1. Single continuous scan
 2. Peak hopping

جرم به بار در یک پیمایش به طور مداوم تغییر می‌کند. به منظور کاهش /فت‌وخیز یون‌ها و افزایش دقت بهتر است که نسبت جرم به بار به صورت مکرر پویش شود. این عمل را می‌توان به وسیله‌ی یکی از دو روش جهش پیکی یا پیمایش چندکاناله انجام داد. در جهش پیکی، یون‌های سیگنال در نسبت‌های جرم به بار انتخاب‌شده در مدت زمان ماند خاص (۵/۰ تا ۱ ثانیه) اندازه‌گیری می‌شوند. این کار اجازه‌ی تجزیه‌های پی‌درپی سریع تعدادی از عناصر از قبل تعیین‌شده را می‌دهد. به هر حال این روش اجازه‌ی بررسی طیف جرمی از نظر مزاحمت‌های احتمالی مانند مزاحمت‌های چنداتمی پیش‌بینی نشده را به ما نمی‌دهد (بخش ۶-۶-۲-۱ را ببینید). در پیمایش چندکاناله همه‌ی نسبت‌های جرم به بار به صورت پی‌درپی پیمایش می‌شوند. بنابراین با این روش می‌توان یک «اثر انگشت» از طیف جرمی ترکیب نمونه‌ی ناشناخته به دست آورد. این روش هم‌چنین می‌تواند برای تجزیه‌های کمی نمونه‌های ناشناخته مفید باشد. در پیمایش چندکاناله، زمان ماند نوعی برای هر نسبت جرم به بار برابر ۱/۰ تا ۵/۰ میلی‌ثانیه است. بنابراین تحلیل گر جرمی طیف‌سنج متوالی باید بسیار سریع باشد.



شکل ۶-۶. روش‌های متفاوت جمع‌آوری داده‌ی استفاده‌شده در ICP-MS در مورد نقره برای مثال الف) پیمایش منفرد پیوسته ب) جهش پیکی ج) پیمایش چندکاناله [۳].

خودآزمایی ۳-۶. تفاوت بین تجزیه‌ی چندعنصری هم‌زمان و متوالی چیست؟ چه مقیاسی در ICP باعث بروز این تفاوت می‌شود؟

طیف‌سنج‌های جرمی چهارقطبی قادر به تفکیک جرم واحد هستند. مثلاً تنها قادر به مشاهده‌ی مقادیر صحیح تنها یک نسبت جرم به بار مانند ۲۰۴، ۲۰۵، ۲۰۶ و غیره هستند. مقیاس مهم در ICP-MS توانایی اندازه‌گیری سیگنال ضعیف مربوط به گونه‌ای با جرم M از پیک اصلی مجاور آن مانند M+1 یا M-1 است (شکل ۱-۶ را ببینید). این به نام حساسیت فراوانی^۱ معروف است. همان‌گونه که ممکن است تصور کنید، این فاکتور مهمی در ICP-MS است که در آن تجزیه‌ی گونه‌های کم‌مقدار در حضور زمینه‌ای از ناخالصی عمده‌ی مربوط به عنصر (یا بافت نمونه) انجام‌پذیر است. مقادیر تا حدود ۱۰^۶ در دستگاه ICP-MS چهارقطبی قابل دستیابی است.

۲-۴-۶ طیف‌سنج جرمی میدان شعاعی^۲

فقدان قدرت تفکیک بالا در طیف‌سنج چهارقطبی (محدود به تفکیک جرم به بار واحد)، جداسازی مزاحمت‌های ایجادشده در جرم ظاهری یکسان را غیرممکن می‌سازد. تفکیک طیفی در حدود ۱۰۰۰۰ بسیاری از مزاحمت‌های مربوط به گونه‌های چنداتمی را حذف می‌کند؛ اما تفکیک بسیار بالاتری برای حذف مزاحمت یون‌های با جرم یکسان^۳ مورد نیاز است (جدول ۲-۶ را ببینید).

جدول ۲-۶. مثال‌هایی از جداسازی مورد نیاز برای جداسازی یون‌هایی با شدت نزدیک به هم [۴].

یون اندازه‌گیری شونده	یون مزاحمت‌کننده	قدرت تفکیک
^{۲۴} Mg ⁺	^{۱۲} C _۲ ⁺	۱۶۰۵
^{۲۸} Si ⁺	^{۱۴} N _۲ ⁺	۹۵۸
^{۲۸} Si ⁺	^{۱۲} C ^{۱۶} O ⁺	۱۵۵۷
^{۴۰} Ca ⁺	^{۱۲} C ^{۱۶} O _۲ ⁺	۱۲۸۱
^{۵۱} V ⁺	^{۳۵} Cl ^{۱۶} O ⁺	۲۵۷۲

1. Abundance sensitivity
2. Sector field mass spectrometer
3. Isobaric interferences

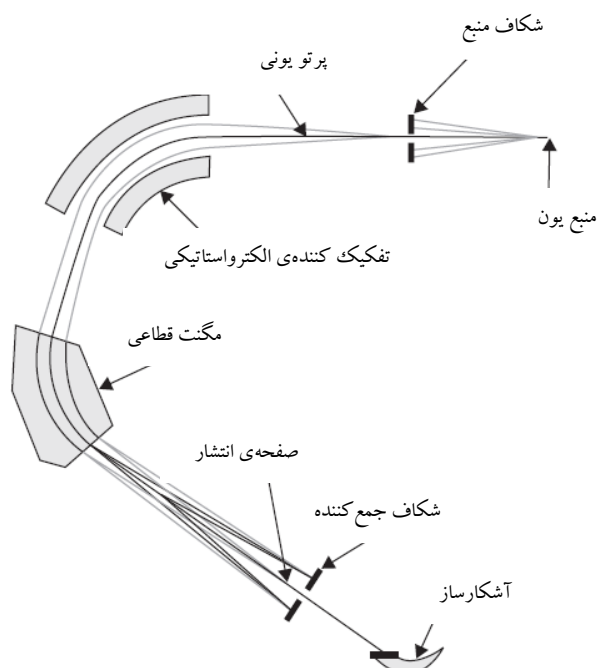
یون اندازه‌گیری شونده	یون مزاحمت‌کننده	قدرت تفکیک
$^{52}\text{Cr}^+$	$^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$	۲۳۷۵
$^{54}\text{Fe}^+$	$^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$	۲۰۸۸
$^{56}\text{Fe}^+$	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$	۲۵۰۲
$^{63}\text{Cu}^+$	$^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}^+$	۲۷۹۰
$^{64}\text{Zn}^+$	$^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2^+$	۱۹۵۲
$^{75}\text{As}^+$	$^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$	۷۷۷۵
$^{78}\text{Se}^+$	$^{40}\text{Ar}_2^+$	۹۶۸۸

به منظور جداسازی با قدرت تفکیک بالا طیف‌سنج جرمی با قابلیت آشکارسازی بسیار بالا مورد نیاز است. این ابزارهای طیف‌سنجی جرمی معمولاً براساس تمرکز دو گانه^۱ طراحی شده‌اند که نیاز به میدان شعاعی (قطاعی) مغناطیسی و الکتریکی دارد. استفاده از ICP به همراه طیف‌سنج جرمی با قدرت تفکیک بالا اولین بار در سال ۱۹۸۹ گزارش شد [۵، ۶]. شمای طرح گونه از این نوع ابزار در شکل ۶-۷ نمایش داده شده است. این دستگاه از تفکیک‌کننده‌ی الکترواستاتیک^۲ (ESA) و تفکیک‌کننده‌ی مغناطیسی^۳ تشکیل شده است. علاوه بر این دو تفکیک‌کننده، قسمت مهم دستگاه با تفکیک بالا، شکاف‌های ورودی و خروجی کم عرض تعبیه شده در آن است که امکان کنترل تعداد یون‌های عبوری به سمت آشکارساز در هر زمان را فراهم می‌کند.

به دلیل توانایی این دستگاه در متمرکز کردن هم انرژی و هم نسبت جرم به بار، به جداکننده‌ی جرمی با تفکیک بالا معروف است. یون‌های تولیدشده در منبع ICP از یک شکاف کم عرض عبور می‌کنند. در نتیجه تنها یون‌هایی که در راستای صفحه‌ی محوری^۱ مشخصی حرکت می‌کنند اجازه رد شدن از این شکاف را پیدا می‌کنند که این منجر به ایجاد یک پرتو کم عرض از یون‌هایی می‌شود که همه نسبت به هم به صورت موازی حرکت می‌کنند. تفکیک‌کننده‌ی الکترواستاتیک از دو صفحه‌ی

-
1. Double focusing
 2. Electro Static Analyser
 3. Magnetic analyser

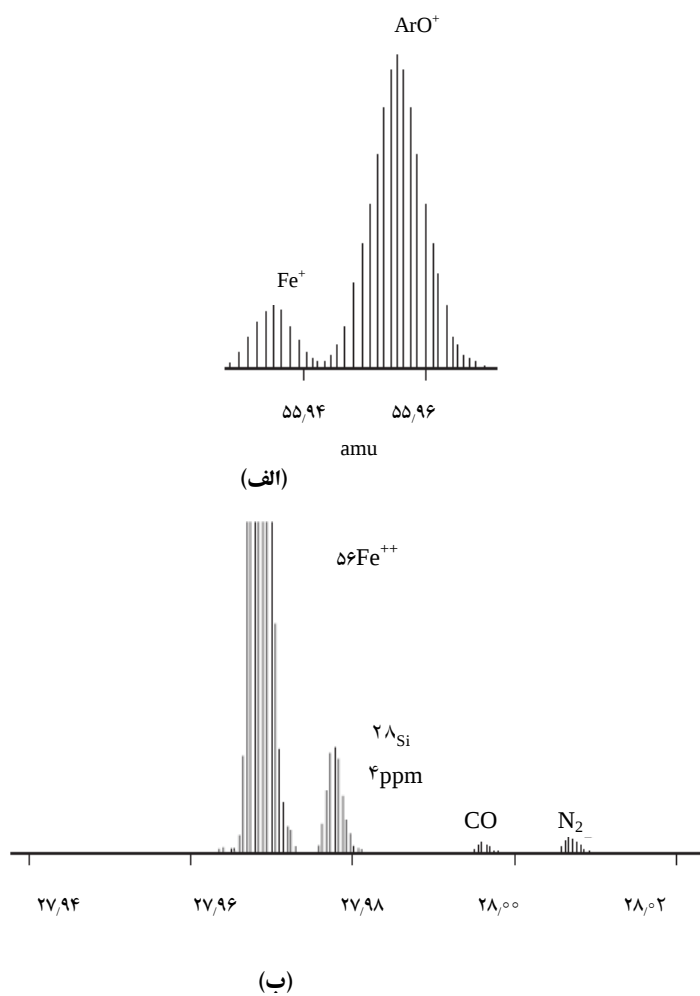
قوسی تشکیل شده که از ولتاژ جریان مستقیم استفاده می‌کنند. به این صورت که صفحه‌ی داخلی (قطب منفی) یون‌هایی را که بار مثبت دارند جذب و صفحه‌ی بیرونی (قطب مثبت) این یون‌ها را دفع می‌کند.



شکل ۶-۷. نمای طرح گونه‌ی طرح کلی طیف‌سنج جرمی با تمرکز دو گانه با تفکیک بالا.

باریکه‌ی یونی سپس از بین این دو صفحه که بار دارد عبور می‌کند و با زاویه‌ای در حدود 40° منحرف می‌شود. به دلیل این که تنها یون‌هایی که در محدوده‌ی کوچکی از انرژی جنبشی (معادله‌ی ۶-۲ را ببینید) قادر به عبور از ESA هستند، بنابراین صافی انرژی مؤثر به وجود می‌آید که اجازه می‌دهد یون‌هایی با جرم‌های مختلف به سمت تجزیه‌گر مغناطیسی حرکت کنند. در میدان انرژی آهنربا یون‌ها براساس نسبت‌های جرم به بار از هم جدا می‌شوند. بنابراین یون‌هایی با جرم‌های متفاوت مسیرهای دایره‌ای متفاوتی را طی می‌کنند. با تنظیم قدرت میدان امکان انتخاب گزینشی یون‌هایی با نسبت‌های جرم به بار ویژه وجود دارد. پرتو یونی سپس از شکاف کم عرض تعبیه‌شده در نقطه‌ی کانونی

مغناطیس^۱ (شکاف جمع‌کننده) عبور می‌کند. با وجود این قیمت بالای این دستگاه، سودمندی بالای آن را تحت تأثیر قرار می‌دهد. شکل ۸-۶ تفکیک قابل دسترسی برای این دستگاه را نشان می‌دهد.

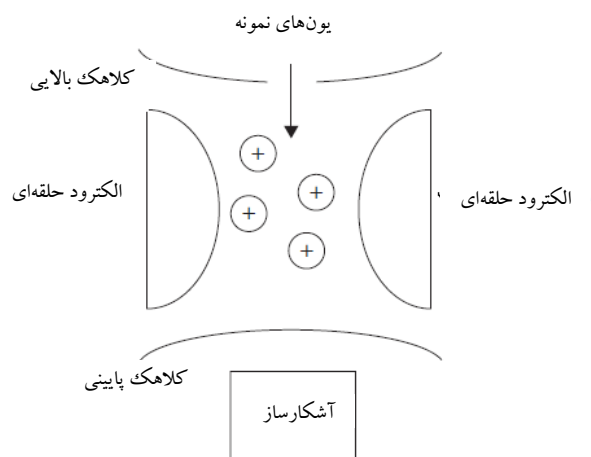


شکل ۸-۶. تفکیک قابل دستیابی هنگام استفاده از طیف‌سنج جرمی میدان شعاعی برای الف) جداسازی آهن از ArO^+ و ب) اندازه‌گیری مقدار سیلیس در نمونه‌ی استیل.

1. Focal point of the magnet

۳-۴-۶ طیف‌سنج جرمی تله‌ی یونی

طیف‌سنج جرمی تله‌ی یونی از الکترودی به شکل حلقه‌ی استوانه‌ای و دو الکتروود کلاهکی^۱ تشکیل شده است (شکل ۹-۶). کلاهک بالایی اجازه می‌دهد که یون‌ها به تله‌ی وارد شوند که از خود کلاهک‌ها تشکیل شده است. ولتاژ فرکانس رادیویی بر الکتروود حلقه‌ای اعمال می‌شود که موجب پایداری و حفظ کردن یون‌ها با نسبت‌های مختلف m/z می‌شود. سپس با افزایش ولتاژ یون‌ها با نسبت‌های m/z متوالی ناپایدار می‌شوند. این یون‌ها قبل از شناسایی از طریق کلاهک پایینی از تله خارج می‌شوند. این فرایند غالباً «روش بی‌ثباتی انتخاب جرمی» نامیده می‌شود.



شکل ۹-۶. نمایش طرح گونه‌ی نحوه‌ی کارکرد طیف‌سنج تله‌ی یونی.

۴-۴-۶ طیف‌سنج جرمی زمان پرواز^۲ (TOF)

طیف‌سنج جرمی زمان پرواز از میدان الکترواستاتیکی، مغناطیسی یا فرکانس رادیویی برای جدا کردن یون‌هایی با نسبت m/z متفاوت استفاده نمی‌کند بلکه از ولتاژ شتاب دهنده و سرعت‌های متفاوت به دست آمده برای یون‌های مختلف به جای اساس جداسازی بهره می‌برد. به دلیل این که یون‌هایی که بار یکسان ولی جرم متفاوت دارند انرژی جنبشی یکسانی دارند (معادله‌ی ۶-۲ را ببینید). در طیف‌سنج

1. End-cap
2. Time Of Flight

زمان پرواز با سرعتی متفاوت با سایر یون‌ها جابه‌جا خواهند شد و بنابراین از سایر یون‌ها جدا می‌شوند. انرژی جنبشی به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$(۲-۶) \quad mv^2/2 = \text{انرژی جنبشی}$$

که m جرم یون و v سرعت آن است.

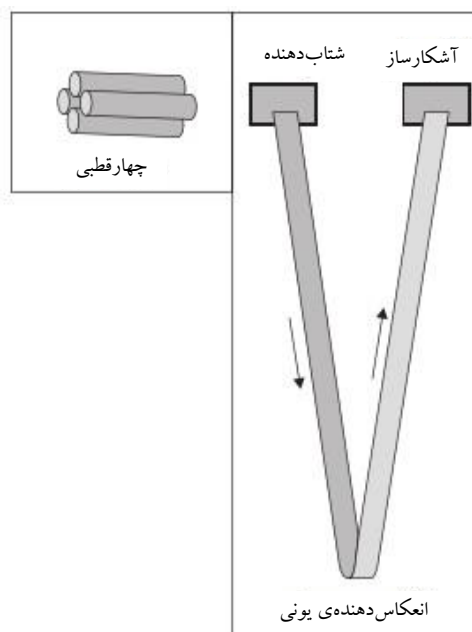
می‌توان این گونه نتیجه گرفت که طیف‌سنج جرمی زمان پرواز زمانی را اندازه‌گیری می‌کند که هر یون برای طی کردن مسافت بین منبع و آشکارساز از طریق لوله‌ی توخالی صرف می‌کند (شکل ۶-۱۰). چون یون‌های با نسبت بار به جرم متفاوت انرژی جنبشی یکسان اما جرم متفاوت دارند، در طیف‌سنج جرمی زمان پرواز با سرعت‌های متفاوت حرکت می‌کنند و از هم جدا می‌شوند. در نتیجه طیف‌سنج جرمی زمان پرواز زمان عبور یون در لوله‌ی توخالی از منبع تا آشکارساز را اندازه می‌گیرد. یون‌های سبک‌تر که سریع‌تر حرکت می‌کنند قبل از یون‌های سنگین‌تر به آشکارساز می‌رسند. برای افزایش طول لوله، بازتابنده‌ی یون^۱ به تجزیه‌گر اضافه می‌شود که این بازتابنده مسیر حرکت (پرواز) یون را معکوس می‌کند. این کار سبب می‌شود یون مسافتی حدود دو برابر مسافت واقعی را طی کند. عیب طیف‌سنج زمان پرواز این است که نیاز به منبع پالسی از یون‌ها دارد در حالی که ICP یک جریان پیوسته از یون‌ها را تأمین می‌کند. یک راه برای حل این مشکل اضافه کردن تفکیک‌کننده‌ی جرمی چهارقطبی (بخش ۶-۴-۱ را ببینید) قبل از تفکیک‌کننده‌ی زمان پرواز است.

۶-۵ آشکارسازها

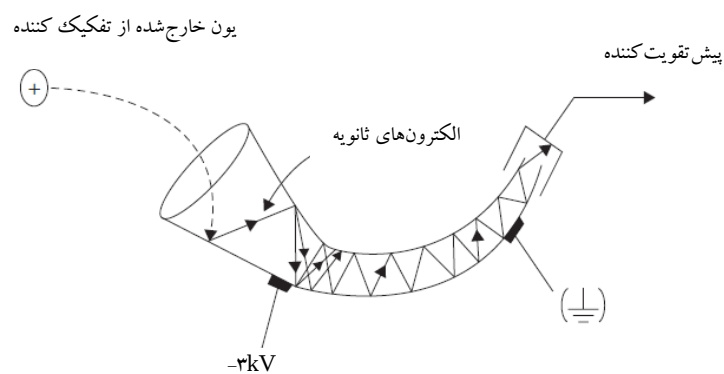
متداول‌ترین نوع آشکارسازها لوله‌ی تکثیرکننده‌ی الکترون است (شکل ۶-۱۱ را ببینید). اساس کار این تکثیرکننده‌ی الکترونی مشابه PMT است (بخش ۵-۴-۱ را ببینید) با این تفاوت که در تکثیرکننده الکترون دینود وجود ندارد. به علاوه تکثیرکننده‌ی الکترونی باید تحت شرایط خلأ کار کند (کم‌تر از 5×10^{-5} torr). این ابزار از لوله‌ی بازی با ورودی مخروطی عریض تشکیل شده است که قسمت

1. Ion reflector

داخلی آن با ماده‌ی نیمه‌هادی اکسید سرب پوشانده شده است. مخروط با پتانسیل منفی بالا (حدود -3 kV) در ورودی و بسیار نزدیک به جمع‌کننده قرار گرفته است.



شکل ۶-۱۰. طرح کلی طیف‌سنج جرمی زمان پرواز.



شکل ۶-۱۱. شکل طرح گونه‌ی نحوه‌ی عمل تکثیر‌کننده‌ی الکترونی [۳].

هر یون وارد شونده با بار مثبت از طیف‌سنج جرمی به سمت مخروط با پتانسیل منفی جذب می‌شود. برخورد هر یون موجب کنده شدن یک یا دو الکترون از مخروط می‌شود. الکترون‌های ثانویه به سمت جمع‌کننده‌ی موجود در داخل لوله جذب می‌شوند. به علاوه، الکترون‌های ثانویه‌ای که ابتدا تولید می‌شوند می‌توانند به سطح پوشیده شده برخورد کنند و موجب کنده شدن الکترون‌های بیش‌تری شوند. این تکثیر الکترونی تا زمانی ادامه پیدا می‌کند که همه‌ی الکترون‌ها (حدود 10^{18} الکترون) جمع‌آوری شوند. این پالس‌های الکترونی مجزای به وجود آمده سپس در داخل لوله‌ی تکثیرکننده‌ی الکترونی تقویت می‌شوند و به مثابه‌ی تعداد شمارش‌شده از یون‌ها بر ثانیه (در واحد زمان) ثبت می‌گردند. لوله‌های تکثیرکننده‌ی الکترونی طول عمر محدودی دارند که به وسیله‌ی بار نهایی جمع‌شده که کنترل و شمارش می‌شود، تعیین می‌گردد.

خودآزمایی ۴-۶. کارکرد لوله‌ی تکثیرکننده‌ی الکترون را با لوله‌ی تکثیرکننده‌ی نور مقایسه کنید.

تکثیرکننده‌ی الکترونی هم‌چنین می‌تواند به فوتون‌های نوری ایجادشده در ICP پاسخ بدهد. به این منظور، آشکارساز می‌تواند به صورت غیرمحوری^۱ نصب شود. طیف‌سنج می‌تواند غیرمحوری باشد یا این که وسیله‌ی کنترل جریان می‌تواند در مرکز عدسی یونی تعبیه شود. با وجود این لوله‌ی تکثیرکننده‌ی الکترون آشکارسازی حساس برای ICP-MS است.

آشکارساز جایگزینی که می‌تواند جریان‌های الکترونی را در حالتی که از 10^6 یون در ثانیه بیش‌تر است، استفاده کند *فنجان فارادی* است. یون‌های برخوردکننده به جدار داخلی این آشکارساز تقویت‌شده و سپس شمارش می‌شوند. مزیت این آشکارساز پایداری و عملکرد مستقل از جرم آن است که به آشکارساز اجازه می‌دهد اندازه‌گیری نسبت‌های ایزوتوپی را با دقت بسیار بالا انجام دهد. عیب عمده‌ی این آشکارساز حساسیت بسیار کم آن در مورد تجزیه‌ی مقادیر بسیار ناچیز است. آشکارساز دیگری که در طیف‌سنجی جرمی استفاده می‌شود آشکارساز دالی^۲ است. این ابزار از

1. Off-axis

2. Daly detector

برآمدگی فلزی تشکیل شده است، زمانی که یون به آن برخورد می‌کند الکترون‌های ثانویه آزاد می‌کند. سپس این الکترون‌ها به سمت ماده‌ی جرقه زننده شتاب می‌گیرند که موجب تولید نور می‌شود. این نور سپس می‌تواند با PMT آشکارسازی شود (بخش ۴-۵-۱ را ببینید).

۶-۶ مزاحمت‌ها

با این‌که مزاحمت‌ها در ICP-MS به اندازه‌ی ICP-AES رایج نیستند؛ اما بعضی از انواع مزاحمت‌ها در این روش اتفاق می‌افتند. مزاحمت‌ها را می‌توان با توجه به منبع آن‌ها به طور کلی به دو دسته‌ی طیفی (یون‌های با جرم یکسان و مولکولی) و غیرطیفی تقسیم‌بندی کرد. مزاحمت‌های طیفی می‌توانند به منزله‌ی نتیجه‌ی هم‌پوشانی^۱ جرم‌های اتمی عناصر مختلف اتفاق بیفتند که شامل مزاحمت یون‌های با جرم یکسان و فرایندهای مولکولی هستند. فرایندهای مولکولی می‌توانند به علت وجود اسیدهای استفاده‌شده برای آماده‌سازی نمونه یا گاز آرگون پلازما (چند/تمی) اتفاق بیفتند. به علاوه تشکیل اکسایدها، هیدروکسایدها و گونه‌های با بار دوگانه امکان دارد. مزاحمت‌های غیرطیفی یا مزاحمت‌های بافت منجر به افزایش یا کاهش سیگنال با توجه به جرم اتمی می‌شود.

۶-۶-۱ مزاحمت‌های یون‌های با جرم یکسان^۲

این نوع مزاحمت‌ها به خوبی شناسایی شده‌اند (جدول ۶-۳) و با در نظر گرفتن این مطلب که حدود ۷۰٪ عناصر موجود در جدول تناوبی بیش از یک نوع ایزوتوپ دارند، معمولاً می‌توان با انتخاب ایزوتوپ جایگزین این مزاحمت‌ها را حذف کرد. با توجه به جدول ۶-۳، امکان تعریف موقعیت‌هایی که در آن‌ها مشکلات بالقوه به وسیله‌ی توانایی انتخاب ایزوتوپ جایگزین کم‌تر شوند وجود دارد. برای مثال اگر شما تصمیم به تجزیه‌ی نیکل در نمونه‌ی فولاد داشته باشید، بهتر است که ایزوتوپ بیش‌ترین فراوانی را در نیکل انتخاب کنید که جرم اتمی ۵۸ و فراوانی ۶۷/۹٪ دارد. از طرف دیگر آهن (با ۰/۳۱٪ فراوانی) با همین جرم وجود دارد. بنابراین برای جلوگیری از مزاحمت یون‌های با جرم یکسان لازم است که ایزوتوپ جایگزین انتخاب شود. در جرم اتمی ۶۰، نیکل ۲۶/۲٪ فراوانی دارد و

1. Overlap

2. Isobaric

مزاحمت ایزوتوپی اتفاق نمی‌افتد. از طرف دیگر، انتخاب ایزوتوپ با فراوانی کم‌تر، حساسیت تجزیه را کاهش می‌دهد. اگر مقدار نیکل در نمونه‌ی فولاد به حد کافی زیاد باشد این کاهش حساسیت قابل صرف‌نظر خواهد بود. این به دلیل حساسیت بسیار بالای روش است.

خودآزمایی ۵-۶. آیا می‌توانید شرایطی را پیش‌بینی کنید که در آن نیاز به انتخاب ایزوتوپ جایگزین برای تجزیه‌ی روی در آلیاژی از نیکل ضروری باشد؟

خودآزمایی ۶-۶. آیا می‌توانید حالتی را برای تیتانیوم پیش‌بینی کنید که در آن شرایط، تنها جرم جایگزین موجود، درصد فراوانی ذاتی پایین داشته باشد؟

متأسفانه شرایطی وجود دارد که برای آن‌ها راه‌حل‌هایی این‌گونه مفید وجود ندارد. بهترین مثال در این مورد تعیین غلظت کلسیم با جرم اتمی 40 است. متأسفانه منبع ICP از یون‌های آرگونی تشکیل شده که جرمی بسیار نزدیک به 40 دارند (فراوانی آرگون، 99.6% است). در این حالت برای کلسیم جایگزین دیگری وجود ندارد که این درجه از حساسیت را داشته باشد. بهترین جرم موجود 44 است که در آن فراوانی کلسیم برابر 2.08% است. یک روش جایگزین استفاده از فناوری سلول واکنش / برخورد است (بخش ۶-۶-۳ را ببینید).

خودآزمایی ۷-۶. آیا می‌توانید حالتی را تعیین کنید که در آن برای سلنیم هیچ جرم جایگزین دیگری وجود نداشته باشد؟

۶-۶-۲ مزاحمت‌های مولکولی

این مزاحمت‌ها از چند منبع مختلف به وجود می‌آیند و به دو زیر شاخه قابل تقسیم هستند که شامل مزاحمت‌های چند/اتمی و مزاحمت‌های چند/اتمی با بار دوگانه است.

جدول ۳-۶. مزاحمت یون‌های با جرم یکسان مربوط به دوره‌ی چهارم جدول تناوبی [۳].

جرم اتمی	درصد فراوانی عنصر مورد نظر	درصد فراوانی عنصر مزاحمت‌کننده
۳۹	K (۹۳/۱۰)	----
۴۰	Ca (۹۶/۹۷)	Ar (۹۹/۶)*, K (۰/۰۱)
۴۱	K (۶/۸۸)	----
۴۲	Ca (۰/۶۴)	----
۴۳	Ca (۰/۱۴)	----
۴۴	Ca (۲/۰۶)	----
۴۵	Sc (۱۰۰)	----
۴۶	----	Ca (۰/۰۰۳), Ti (۷/۹۳)
۴۷	----	Ti (۷/۲۸)
۴۸	Ti (۷۳/۹۴)	Ca (۰/۱۹)
۴۹	----	Ti (۵/۵۱)
۵۰	----	Ti (۵/۳۴), V (۰/۲۴), Cr (۴/۳۱)
۵۱	V (۹۹/۷۶)	----
۵۲	Cr (۸۳/۷۶)	----
۵۳	----	Cr (۹/۵۵)
۵۴	----	Cr (۲/۳۸), Fe (۵/۸۲)
۵۵	Mn (۱۰۰)	----
۵۶	Fe (۹۱/۶۶)	----
۵۷	----	Fe (۲/۱۹)
۵۸	Ni (۶۷/۸۸)	Fe (۰/۳۳)
۵۹	Co (۱۰۰)	----
۶۰	Ni (۲۶/۲۳)	----
۶۱	----	Ni (۱/۱۹)
۶۲	----	Ni (۳/۶۶)
۶۳	Cu (۶۹/۰۹)	----
۶۴	Zn (۴۸/۸۹)	Ni (۱/۰۸)
۶۵	Cu (۳۰/۹۱)	----
۶۶	Zn (۲۷/۸۱)	----
۶۷	----	Zn (۴/۱۱)
۶۸	----	Zn (۱۸/۵۷)

جرم اتمی	درصد فراوانی عنصر مورد نظر	درصد فراوانی عنصر مزاحمت‌کننده
۶۹	Ga (۶۰/۴۰)	----
۷۰	----	Zn(۰/۶۲), Ge (۲۰/۵۲)
۷۱	Ga (۳۹/۶۰)	----
۷۱	Ga (۳۹/۶۰)	----
۷۲	Ge(۲۷/۴۳)	----
۷۳	----	Ge(۷/۷۶)
۷۴	Ge(۳۶/۵۴)	Se(۰/۸۷)
۷۵	As(۱۰۰)	----
۷۶	----	Ge(۷/۷۶), Se(۹/۰۲)
۷۷	----	Se (۷/۵۸)
۷۸	Se(۲۳/۵۲)	Kr(۰/۳۵)
۷۹	Br(۵۰/۵۴)	----
۸۰	Se(۴۹/۸۲)	Kr(۲/۲۷)
۸۱	Br(۴۹/۴۶)	----
۸۲	----	Se (۹/۱۹), Kr(۱۱/۵۶)
۸۳	Kr(۱۱/۵۵)	----
۸۴	Kr(۵۶/۹۰)	Sr(۰/۵۶)**
۸۵	----	----
۸۶	----	Kr(۱۷/۳۷), Sr(۹/۸۶)**

*. این گونه در دوره‌ی چهارم وجود ندارد؛ اما به علت این که از پلاسمای پدید می‌آید در این جا آورده شده است.

**. این گونه در دوره‌ی چهارم وجود ندارد؛ اما برای کامل شدن اطلاعات در این جا آورده شده است.

۶-۲-۱ مزاحمت‌های چنداتمی

این مزاحمت‌ها در نتیجه‌ی برهم‌کنش‌های انتخابی بین عنصر مورد نظر و محلول‌های آبی همراه با آن، گاز پلاسمای یا گونه‌هایی از اسیدهای مورد استفاده در آماده‌سازی نمونه (جدول ۶-۴) اتفاق می‌افتند. مزاحمت‌های مربوط به وجود اسیدها که در جدول ۶-۴ مورد توجه قرار گرفته‌اند می‌توانند از اسیدهای سولفوریک، نیتریک، هیدروکلریک و فسفریک ناشی شوند. امروزه کاملاً واضح است که طیف به‌دست آمده از طیف‌سنج جرمی چهارقطبی ممکن است بسیار پیچیده‌تر از حد انتظار باشد.

عناصر زیادی در دوره‌ی چهارم جدول تناوبی تحت تأثیر انواع مزاحمت‌ها (چنداتی‌می یا یون‌های با جرم یکسان) قرار می‌گیرند. این احتمال وجود دارد که یون‌های چنداتی‌می در داخل جفت‌کننده ایجاد شوند که در آن یون‌ها در حال انتقال از منبع اتمسفری به داخل خلأ موجود در دستگاه طیف‌سنج جرمی هستند. با وجود این یون‌ها اثرات نامطلوبی بر روی تفسیر طیف جرمی می‌گذارند. در نتیجه بی‌اطلاعی تجزیه‌گر ممکن است باعث ثبت سیگنال مربوط به وجود مزاحمت‌های چنداتی‌می به جای ایزوتوپ (عنصر) مورد نظر شوند.

جدول ۴-۶. مزاحمت‌های بالقوه‌ی چنداتی‌می که از عنصر مورد نظر و محلول‌های آبی آن، گاز پلاسمای نوع اسیدهای مورد استفاده برای هضم یا آماده‌سازی نمونه تابشی می‌شوند [۳].

جرم اتمی	درصد فراوانی عنصر مورد نظر	مزاحمت چند اتمی
۳۹	K (۹۳٫۱۰)	$^{38}\text{Ar}^+\text{H}^+$
۴۰	Ca (۹۶٫۹۷)	$^{40}\text{Ar}^+$
۴۱	K (۶٫۸۸)	$^{40}\text{Ar}^+\text{H}^+$
۴۲	Ca (۰٫۶۴)	$^{42}\text{Ar}^+\text{H}^+$
۴۳	Ca (۰٫۱۴)	----
۴۴	Ca (۲٫۰۶)	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$
۴۵	Sc (۱۰۰)	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+\text{H}^+$
۴۶	----	$^{14}\text{N}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$; $^{32}\text{S}^{14}\text{N}^+$
۴۷	----	$^{31}\text{P}^{16}\text{O}^+$; $^{32}\text{S}^{14}\text{N}^+$
۴۸	Ti (۷۳٫۹۴)	$^{31}\text{P}^{16}\text{O}^+\text{H}^+$; $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^+$; $^{32}\text{S}^{14}\text{N}^+$
۴۹	----	$^{32}\text{S}^{16}\text{O}^+\text{H}^+$; $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^+$; $^{14}\text{N}^{35}\text{Cl}^+$
۵۰	----	$^{32}\text{S}^{16}\text{O}^+$; $^{36}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$
۵۱	V (۹۹٫۷۶)	$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$; $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^+\text{H}^+$; $^{14}\text{N}^{35}\text{Cl}^+$; $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$
۵۲	Cr (۸۳٫۷۶)	$^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$; $^{36}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$; $^{36}\text{S}^{16}\text{O}^+$; $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+\text{H}^+$
۵۳	----	$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$
۵۴	----	$^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$; $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+\text{H}^+$
۵۵	Mn (۱۰۰)	$^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^+\text{H}^+$
۵۶	Fe (۹۱٫۶۶)	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$

جرم اتمی	درصد فراوانی عنصر مورد نظر	مزامحت چند اتمی
۵۷	----	${}^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+\text{H}^+$
۵۸	Ni (۶۷,۸۸)	----
۵۹	Co (۱۰۰)	----
۶۰	Ni (۲۶,۲۳)	----
۶۱	----	----
۶۲	----	----
۶۳	Cu (۶۹,۰۹)	${}^{31}\text{P}^{16}\text{O}_r^+$
۶۴	Zn (۴۸,۸۹)	${}^{31}\text{P}^{16}\text{O}_r^+\text{H}^+; {}^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+; {}^{32}\text{S}^{32}\text{S}^+$
۶۵	Cu (۳۰,۹۱)	${}^{33}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+; {}^{33}\text{S}^{32}\text{S}^+$
۶۶	Zn (۲۷,۸۱)	${}^{34}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+; {}^{34}\text{S}^{32}\text{S}^+$
۶۷	----	${}^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$
۶۸	----	${}^{36}\text{Ar}^{14}\text{N}^{14}\text{N}^+; {}^{36}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+; {}^{36}\text{S}^{32}\text{S}^+$
۶۹	Ga (۶۰,۴۰)	${}^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$
۷۰	----	${}^{38}\text{Cl}_2^+; {}^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^{16}\text{O}^+$
۷۱	Ga (۳۹,۶۰)	${}^{40}\text{Ar}^{31}\text{P}^+; {}^{36}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$
۷۲	Ge (۲۷,۴۳)	${}^{37}\text{Cl}^{35}\text{Cl}^+; {}^{36}\text{Ar}^{36}\text{Ar}^+; {}^{40}\text{Ar}^{32}\text{S}^+$
۷۳	----	${}^{40}\text{Ar}^{32}\text{S}^+; {}^{36}\text{Ar}^{37}\text{Cl}^+$
۷۴	Ge (۳۶,۵۴)	${}^{37}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^+; {}^{36}\text{Ar}^{38}\text{Ar}^+; {}^{40}\text{Ar}^{36}\text{S}^+$
۷۵	As (۱۰۰)	${}^{40}\text{Ar}^{38}\text{Cl}^+$
۷۶	----	${}^{40}\text{Ar}^{39}\text{Ar}^+; {}^{40}\text{Ar}^{39}\text{S}^+$
۷۷	----	${}^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl}^+; {}^{36}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+\text{H}^+$
۷۸	Se (۲۳,۵۲)	${}^{40}\text{Ar}^{38}\text{Ar}^+$
۷۹	Br (۵۰,۵۴)	${}^{40}\text{Ar}^{38}\text{Ar}^+\text{H}^+$
۸۰	Se (۴۹,۸۲)	${}^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$
۸۱	Br (۴۹,۴۶)	${}^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+\text{H}^+$
۸۲	----	${}^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+\text{H}^+\text{H}^+$
۸۳	Kr (۱۱,۵۵)	-----
۸۴	Kr (۵۶,۹۰)	-----
۸۵	-----	-----
۸۶	-----	-----

۶-۲-۲ مزاحمت‌های چنداتمی با بار دوگانه

علاوه بر مزاحمت‌های چنداتمی که قبلاً در مورد آن‌ها بحث شد و عمدتاً از گاز پلاسما (آرگون) و اسیدهای استفاده‌شده ایجاد می‌شوند، نوع دیگری از مزاحمت‌های چنداتمی می‌تواند وجود داشته باشد که مربوط به تشکیل گونه‌های با دو بار است. باید توجه داشت که در مورد ایزوتوپ (عنصر به خصوص)، نسبت جرم به بار آن ایزوتوپ اندازه‌گیری می‌شود. اگر بار (Z) تغییر کند (معمولاً $Z=1$) نسبت جرم به بار نیز تغییر خواهد کرد. برای مثال، گونه‌ای با بار $Z=2$ نسبت جرم به بار به‌دست آمده، نصف خواهد شد. قابل توجه‌ترین مزاحمت در این گونه مربوط به تشکیل گونه‌های با دوبار سریم، لانتانیم، استرانسیم، تالیم و باریوم است.

خودآزمایی ۶-۸. برای باریوم (با جرم‌های اتمی ^{130}Ba ، ^{132}Ba ، ^{134}Ba ، ^{135}Ba ، ^{136}Ba ، ^{137}Ba و ^{138}Ba) جرم‌های اتمی را مشخص کنید که در آن‌ها Ba^{2+} به وجود می‌آید.

۶-۳-۳ اصلاح مزاحمت‌های مولکولی

همان‌گونه که قبلاً بحث شد، گستره‌ای از مزاحمت‌های چنداتمی در ICP-MS ممکن است اتفاق بیفتند و اتفاق می‌افتند. به هر حال پیشرفت‌هایی در این فناوری به وجود آمده که این مزاحمت‌ها را به حداقل رسانده و کاهش می‌دهند. امروزه دو روش اصلاح‌شده استفاده می‌شوند که شامل ۱. استفاده از پلاسمای با دمای پایین و ۲. استفاده از سلول‌های برخورد/واکنش است. استفاده از پلاسمای با دمای پایین نیازی به انجام اصلاحات دستگاهی ندارد در حالی که استفاده از سلول‌های برخورد/واکنش نیاز به اصلاح تفکیک‌کننده‌ی جرمی دارد. سیستم‌های تجاری همراه با سلول‌های مکمل برخورد/واکنش برای تفکیک‌کننده‌ی جرمی وجود دارند.

۶-۳-۱ شرایط پلاسمای دمای پایین

استفاده از پلاسمای با دمای پایین به منظور کاهش مزاحمت‌های به وجود آمده از آرگون صورت گرفته است. پلاسمای با دمای پایین با عملکرد ICP در توان کم و سرعت جریان بالای گاز مرکزی با سرعت بالا به وجود می‌آید. پلاسمای سرد عموماً در قدرت ۶۰ کیلووات (از ۱ کیلووات) کار می‌کند و سرعت تزریق گاز برابر ۱/۱ لیتر بر دقیقه (از ۷/۷ لیتر بر دقیقه در حالت عادی) است. یافته‌ها نشان

می‌دهد که استفاده از این شرایط کارکرد منجر به کاهش گونه‌های Ar^+ ، ArH^+ ، ArO^+ و Ar_2^+ می‌شود؛ اما گونه‌های H_2O^+ و NO^+ افزایش پیدا می‌کنند. به طور کلی کار کردن در محیط پلاسمای سرد منجر به افزایش اثرات کاهشی بافت می‌شود. این گونه اثرات می‌توانند به وسیله‌ی استفاده از استاندارد داخلی اصلاح شوند.

۶-۳-۲ سلول‌های برخورد/واکنش

در حالی که سلول‌های برخورد/واکنش به شکل گسترده‌ای برای مطالعات بنیادی در شیمی یون - مولکول استفاده می‌شوند، کاربرد آن‌ها در ICP-MS سابقه‌ی طولانی ندارد [۹،۸]. سلول‌های برخورد/واکنش به صورت معمولی در پشت مخروط جمع‌کننده و قبل از طیف‌سنج جرمی قرار می‌گیرد. این سلول‌ها در ICP-MS برای رسیدن به اهداف زیر استفاده می‌شوند.

- خنثی‌سازی گونه‌های با بیش‌ترین یونش شیمیایی
 - جابه‌جایی نسبت جرم به بار گونه‌های مزاحم یا آنالیت‌ها
- این فرایندها تحت تأثیر مجموعه‌ای از واکنش‌ها قرار می‌گیرند از قبیل:

- تبادل بار
- انتقال اتم
- ایجاد گونه‌های ترکیبی
- واکنش‌های تراکمی

اشکال معمول هر کدام از انواع این واکنش‌ها همراه با مثال‌هایی در ادامه آورده شده است (A: آنالیت، B: واکنش‌گر، C: عامل مزاحمت)

تبادل بار



تبادل بار اجازه‌ی حذف یونی مانند آرگون پلاسما و تشکیل نهایی گاز آرگون بدون بار را می‌دهد که قابل مشاهده با دستگاه نیست.



انتقال اتم: انتقال پروتون



انتقال پروتون امکان حذف مزاحمت از گونه‌هایی مانند ArH^+ را فراهم می‌کند. این عمل منجر به تشکیل گاز آرگون بدون بار می‌شود که قابل مشاهده به وسیله‌ی آشکارساز نیست.



انتقال اتم: انتقال اتم هیدروژن



انتقال اتم هیدروژن، توانایی کاهش مزاحمت به وسیله‌ی افزایش یک واحدی نسبت جرم به بار را دارد.

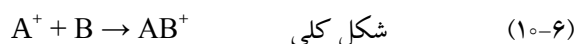


انتقال اتم: انتقال اتم هیدرید



انتقال اتم هیدرید امکان حذف مزاحمت به وسیله‌ی تشکیل هیدرید بدون بار را فراهم می‌کند.

تشکیل گونه‌های ترکیبی



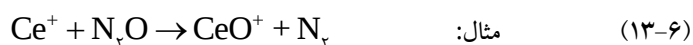
تشکیل گونه‌های ترکیبی با گونه‌هایی مانند آمونیاک امکان افزایش نسبت جرم (+۱۷) به بار را فراهم می‌کند.



واکنش تراکمی^۱



استفاده از واکنش تراکمی به طور معمول همراه با تشکیل گونه‌های ترکیبی امکان افزایش نسبت جرم به بار را فراهم می‌کند. برای مثال، ایجاد اکسید عنصر، نسبت جرم به بار را (+۱۶) افزایش می‌دهد. (جرم اتمی اکسیژن ۱۶ است)



برای مثال برای کاربرد عملی از این روش که دربر دارنده‌ی سلول‌های برخورد/ واکنش است دو مطالعه‌ی موردی در زیر آورده شده است.

مطالعه‌ی موردی ۱.

همان‌گونه که در بخش ۶-۶-۱ مشاهده شد مزاحمت مهم یون‌های با جرم یکسان مانع تعیین کلسیم با استفاده از ICP به همراه طیف‌سنج جرمی چهارقطبی می‌شود (هم کلسیم و هم آرگون بیش‌ترین فراوانی را در 40amu دارند که به ترتیب برابر $96/9\%$ و $99/6\%$ است). این مزاحمت را می‌توان با استفاده از واکنش تبادل بار مانند زیر کاهش داد.



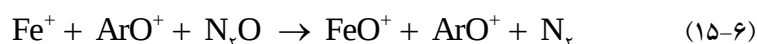
Ar^+ با جرم 40amu در اندازه‌گیری کلسیم مزاحمت ایجاد می‌کند و Ar در نقش محصول این واکنش با آشکارساز قابل مشاهده نیست.

افزودن گاز هیدروژن به داخل سلول برخورد/ واکنش یون‌های آرگون موجود در پلازما را حذف می‌کند؛ اما بر یون‌های کلسیم موجود در پلازما اثری ندارد. این روش را می‌توان برای تعیین کلسیم در ICP استفاده کرد.

در حالت کلی استفاده از واکنش تعویض بار برای حذف مزاحمت تنها در صورتی کارایی دارد که گاز واکنش‌دهنده مورد استفاده پتانسیل یونیزاسیون بین یون ایجاد مزاحمت (مانند Ar^+) و یون آنالیت (مانند Ca^+) را داشته باشد. سایر واکنش‌ها به پتانسیل یونیزاسیون گاز واکنش‌دهنده وابسته نیستند؛ اما به عوامل ترمودینامیکی و سینتیکی وابسته‌اند.

مطالعه‌ی موردی ۲.

بحث در مورد استفاده از طیف‌سنج جرمی با تفکیک بالا (بخش ۶-۴-۲ را ببینید) به علت توانایی آن در جداسازی آهن از ArO^+ در شکل ۶-۸ الف توضیح داده شده است (هر دو گونه سیگنالی در 56amu دارند). روش جایگزین می‌تواند شامل استفاده از واکنش افزودن اتم باشد که به آنالیت اجازه‌ی جابه‌جا شدن سیگنال را به دلیل تغییر جرم آن می‌دهد.



هم Fe^+ و هم $\text{ArO}^+ m/z = 56$ دارند؛ اما پس از انجام این واکنش گونه‌ی FeO^+ در ۷۲ amu مشاهده می‌شود.

نکته: اگرچه حذف این مزاحمت در ۵۶ amu مفید است؛ اما باعث به وجود آمدن مزاحمت دیگری در ۷۲ amu می‌شود. ژرمانیم ایزوتوپی در ۷۲ amu دارد که ۲۷/۵٪ فراوانی دارد. ایزوتوپ اصلی ژرمانیم جرمی برابر ۷۴ amu دارد و فراوانی آن ۳۶/۳۵٪ است.

استفاده از سلول‌های برخورد/ واکنش می‌تواند مزاحمت‌های چنداتمی و یون‌های با جرم یکسان را از راه‌های تفکیک شیمیایی برطرف کند. به هر حال باید توجه داشت که در این روش‌ها گونه‌های جدیدی تشکیل می‌شوند؛ پس امکان بروز مزاحمت‌های جدید نیز وجود دارد. مهم‌ترین گازهای واکنش‌دهنده در ICP-MS به شرح زیر هستند [۹]:

- گازهای برخوردی مانند هلیوم
- گازهای تعویض بار مانند هیدروژن و آمونیاک
- گازهای اکسیدکننده مانند اکسیژن و نیتروژن اکساید
- گازهای احیاکننده مانند هیدروژن
- سایر گازها مانند متان

در حال حاضر استفاده از این راه‌حل شیمیایی بسیار گسترش پیدا کرده است و کاربردهای گسترده‌ای از آن‌ها وجود دارد. به کارگیری این راه‌حل تفکیک شیمیایی در پیشرفت ICP-MS در عصر حاضر بسیار مهم است. برای مطالعه‌ی کاربردهای آن فصل ۸ را ببینید.

۶-۶-۴ مزاحمت‌های غیرطیفی: ناشی از بافت نمونه

مزاحمت‌های غیرطیفی در نتیجه‌ی مشکلات ناشی از بافت نمونه به وجود می‌آیند. منشأ این مزاحمت‌ها می‌تواند بسیار متفاوت باشد. در هر صورت مزاحمت‌های غیرطیفی در مورد برخی عناصر موجب کاهش حساسیت می‌شوند.

۱-۴-۶-۶ مشکلات مربوط به ICP

- انتخاب نادرست وسیله مناسب وارد کردن نمونه به دستگاه می‌تواند منجر به مسدود شدن مه‌پاش شود. اگرچه این مشکل کاملاً قابل حل است؛ اما امکان انباشته شدن مواد جامد در مخروط موجود در جفت‌کننده زیاد است. هر دو این مسایل می‌توانند منجر به ایجاد سیگنال‌های پراکنده یا متناوب شوند. برخی اصلاحات مانند آنچه در زیر می‌آید می‌تواند این مشکلات را تا حدودی برطرف کند.
- انتخاب مه‌پاش مناسب مانند مه‌پاش‌های مناسب محلول‌های حاوی ذرات جامد زیاد (بخش ۲-۳ را ببینید).
 - رقیق‌سازی بافت نمونه به وسیله‌ی آب (که ممکن است موجب کاهش حساسیت آنالیت مورد نظر شود) یا استفاده از تزریق جریان (بخش ۳-۵ را ببینید). تزریق متناوب نمونه همراه با مقدار زیاد نمک و سپس شستشوی مسیر به وسیله‌ی اسید رقیق می‌تواند روش جایگزین باشد.
 - استفاده از استاندارد داخلی. به کار بردن استاندارد داخلی (اضافه کردن عنصری با غلظت مشخص به نمونه‌ها و استانداردها که در نمونه موجود نیست)، نوسانات به وجود آمده در سیگنال پاسخ را تصحیح خواهد کرد.
 - استانداردهای همسان با بافت نمونه. همسان‌سازی با بافت نمونه به وسیله‌ی محلول‌های کالیبراسیون می‌تواند مفید باشد.
 - روش افزایش استاندارد (بخش ۴-۱ را ببینید).
 - جفت کردن «در محل»^۱ روش کروماتوگرافی با ICP-MS (بخش ۳-۵ را ببینید). این روش ممکن است جداسازی اختصاصی بافت نمونه از عنصر مورد نظر را به وسیله‌ی روش تعویض یونی انجام دهد. این در صورتی امکان‌پذیر است که عنصر مورد نظر با مولکول آلی پیوند شیمیایی داشته باشد. در این روش جداسازی به وسیله‌ی HPLC فاز معکوس یا کروماتوگرافی گازی انجام می‌شود.

۶-۴-۲ مشکلات مربوط به طیف‌سنجی جرمی

با وجود این‌که اثرات تمایز جرمی را که معمولاً در حساسیت‌های پایین اتفاق می‌افتند می‌توان به صورت تجربی مشاهده کرد؛ اما مکانیسم دقیق آن‌ها هنوز مشخص نیست.

۶-۷ آنالیز رقیق‌سازی ایزوتوپی

روش‌های معمولی کالیبراسیون برای طیف‌سنجی جذب اتمی شامل کالیبراسیون خارجی و روش‌های افزایشی است (بخش ۴-۱ را ببینید). به هر حال، استفاده از طیف‌سنج جرمی روش جایگزینی را فراهم می‌کند که نام آن آنالیز رقیق‌سازی ایزوتوپی^۱ (IDA) است. همان‌گونه که هر طیف‌سنج جرمی قادر به اندازه‌گیری نسبت‌های ایزوتوپی است (نسبت‌های ایزوتوپ‌های مختلف عنصر)، IDA از این روش برای رسیدن به شیوه‌ی کالیبراسیون منحصر به فرد بهره می‌برد. مهم‌ترین اصل این روش آن است که عنصر مورد بررسی بیش از یک ایزوتوپ پایدار داشته باشد. این مطلب در مورد بیش از ۷۰٪ عناصر موجود در جدول تناوبی صحت دارد. اساس این روش این‌گونه است که نسبت‌های ایزوتوپی قبل و بعد از افزایش ایزوتوپ اندازه‌گیری می‌شوند. سپس با به‌کارگیری یک معادله‌ی ریاضی می‌توان غلظت عنصر مورد نظر را در نمونه تعیین کرد. مهم‌ترین ملاک برای این روش این است که عنصر افزوده‌شده باید فراوانی ایزوتوپی مصنوعی زیادی داشته باشد. برای مثال باید ترکیب ایزوتوپی عنصر از آن‌چه در حالت عادی اتفاق می‌افتد، متفاوت باشد. این مسئله در شکل ۶-۱۲ توضیح داده شده است. شکل ۶-۱۲ الف ترکیب ایزوتوپی سرب را در حالی نشان می‌دهد که سرب در نمونه موجود باشد؛ اما شکل ۶-۱۲ ج ترکیب ایزوتوپی یک استاندارد ایزوتوپی را نشان می‌دهد که فراوانی مصنوعی زیادی دارد. در حالی که فراوانی ^{206}Pb حدود ۲۵٪ افزایش یافته است. طیف جرمی به‌دست آمده در شکل ۶-۱۲ ب) نشان داده شده است. با اندازه‌گیری نسبت ایزوتوپی، ایزوتوپ بیش‌ترین فراوانی (^{208}Pb) با ^{206}Pb در نمونه را دارد (نسبت سرب $208/206 = 2$) و مقایسه‌ی نتایج به‌دست آمده با نسبت سرب $208/206$ در نمونه‌ی آلوده‌شده (نسبت سرب $208/206 = 1$) غلظت دقیق سرب در نمونه با استفاده از رابطه‌ی زیر قابل تعیین است.

$$A = [xB_2(m_1/m_2) - B_1] / (z - zX/y) \quad (۱۶-۶)$$

که در آن A تعداد گرم‌های عنصر در نمونه‌ی اولیه، X نسبت اندازه‌گیری‌شده‌ی ایزوتوپی ($^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) در نمونه‌ی آلوده، B_1 تعداد گرم‌های ^{208}Pb در نمونه‌ی آلوده‌ی تغلیظ‌شده (برابر با جرم کل آلودگی ضرب‌در فراوانی اتم ^{208}Pb)، B_2 تعداد اتم‌های ^{206}Pb در نمونه‌ی آلوده‌ی تغلیظ‌شده (برابر با جرم کل آلودگی ضرب‌در فراوانی اتم ^{206}Pb)، m_1 وزن اتمی ^{208}Pb ، m_2 وزن اتمی ^{206}Pb ، z فراوانی جزیی ^{208}Pb و y نسبت ایزوتوپی ($^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) در نمونه‌ی اولیه است. توجه داشته باشید که مقادیر B_1 و B_2 فراوانی اتم‌های ^{208}Pb و ^{206}Pb را به ترتیب استفاده می‌کنند، و نه درصد فراوانی اتمی آن‌ها که در جدول زیر آمده‌اند.

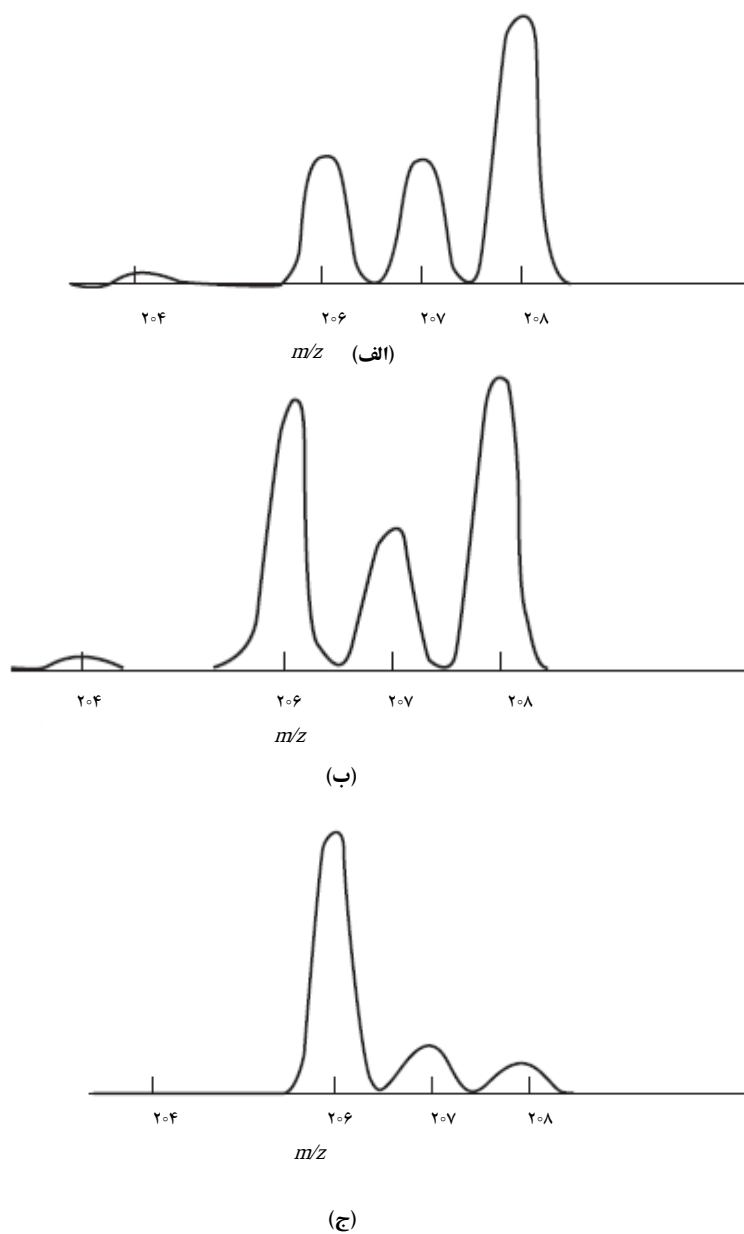
ایزوتوپ	۲۰۳/۹۷۳	۲۰۵/۹۷۴	۲۰۶/۹۷۶	۲۰۷/۹۷۷
درصد فراوانی اتمی	۱/۴۲۵	۲۴/۱۴۴	۲۲/۰۸۳	۵۲/۳۴۷

مطالعه‌ی موردی ۳.

فراوانی جزیی ^{208}Pb را براساس وزن محاسبه کنید. فراوانی ایزوتوپی سرب معمولی در جدول زیر داده شده است (اطلاعات از گواهی تجزیه‌ی SRM ۹۸۱ تأییدشده به وسیله‌ی NIST به‌دست آمده است). از آن‌جا که وزن اتمی سرب ۲۰۷/۲۱۵ amu است، فراوانی نسبی (وزنی) ^{208}Pb به صورت زیر محاسبه می‌شود.

$$z = (207/977 \times 52/347) / [(203/973 \times 1/425) + (205/974 \times 24/144) + (206/976 \times 22/083) + (207/977 \times 52/347)]$$

$$= 0/5254$$



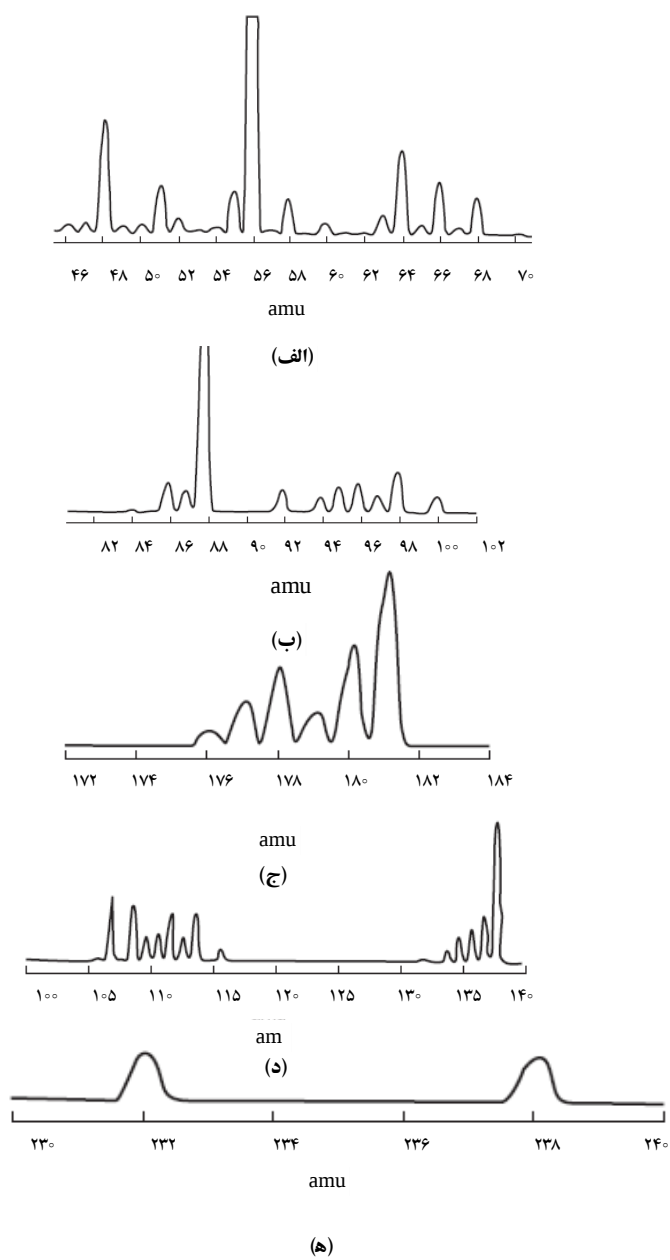
شکل ۶-۱۲. طیف جرمی ایزوتوپ‌های سرب الف) ایزوتوپ متداول سرب ب) مخلوط ایزوتوپ‌های متداول که با ^{206}Pb آلوده شده است ج) ^{206}Pb تغلیظ‌شده به صورت مصنوعی [۳].

باید توجه داشت که طیف‌سنج جرمی چهارقطبی امکان اندازه‌گیری ترکیب مطلق عنصر را ندارد. این مسئله به این دلیل اتفاق می‌افتد که این طیف‌سنج از اثرات تمایز جرمی رنج می‌برد. در این حالت لازم است که تصحیحاتی در مورد نسبت‌های ایزوتوپی اندازه‌گیری شده قبل از انجام محاسبات و هنگام استفاده از روش تجزیه‌ی رقیق‌سازی ایزوتوپی انجام شود.

روش تجزیه‌ی رقیق‌سازی ایزوتوپی برای همه‌ی عناصری که بیش از یک ایزوتوپ پایدار دارند، قابل استفاده است. بنابراین می‌توان از این روش برای تجزیه‌های چندعنصری استفاده کرد. به هر حال، در عمل این روش به دلیل قیمت بالای ایزوتوپ غنی‌شده پایدار و همچنین زمان زیاد مورد نیاز برای هر تجزیه فقط در مورد تجزیه‌های تک‌عنصری استفاده می‌شود. این روش برای استانداردسازی داخلی یک روش ایده‌آل است که در آن یکی از ایزوتوپ‌های عنصر به منزله‌ی /استاندارد/ در د/خلی عمل می‌کند. استفاده از استاندارد داخلی به منظور افزایش صحت داده‌ها متداول است. IDA-ICP-MS معمولاً به وسیله‌ی آزمایشگاه‌هایی استفاده می‌شود که با تهیه و تأیید مواد مرجع یا مطالعات مربوط به علم تغذیه، بیوشیمی و گونه‌شناسی در ارتباط هستند.

۶-۸ تفسیر طیف جرمی

داده‌های طیف جرمی به دست آمده از آنالیز ICP-MS در شکل ۶-۱۳ نشان داده شده است.



شکل ۶-۱۳. مجموعه‌ای از طیف‌های جرمی برای شناسایی پیک [۳].

با استفاده از اطلاعات موجود در جدول ۵-۶ امکان تفسیر طیف جرمی وجود دارد. برای این منظور می‌توان فرض کرد که مزاحمت مولکولی وجود ندارد. به خاطر داشته باشید که مزاحمت یون‌های با جرم یکسان همواره امکان رخ دادن دارند و معمولاً رخ می‌دهند.

خودآزمایی ۶-۱۰. با استفاده از اطلاعات موجود در جدول ۵-۶ طیف نشان داده شده در شکل‌های ۶-۱۳ را تفسیر کنید.

جدول ۵-۶. فراوانی نسبی ایزوتوپ‌های طبیعی عناصر [۴].

(الف)

جرم اتمی													عنصر
۵۸	۵۷	۵۶	۵۵	۵۴	۵۳	۵۲	۵۱	۵۰	۴۹	۴۸	۴۷	۴۶	
								۵/۴	۵/۵	۷۳/۸	۷/۳	۸	Ti
							۹۹/۸	۰/۲					V
				۲/۴	۹/۵	۸۳/۸		۴/۳					Cr
			۱۰۰										Mn
۰/۳	۲/۱	۹۱/۷											Fe
۰/۳	۲/۱	۹۱/۷		۵/۹									Ni
۶۸/۱													Ni

جرم اتمی												عنصر
۷۰	۶۹	۶۸	۶۷	۶۶	۶۵	۶۴	۶۳	۶۲	۶۱	۶۰	۵۹	
											۱۰۰	Co
						۰/۹		۳/۶	۱/۱	۲۶/۲		Ni
					۳۰/۸		۶۹/۲					Cu
۰/۶		۱۸/۸	۴/۱	۲۷/۹		۴۸/۶						Zu

(ب)

(ادامه‌ی جدول ۵-۶)

جرم اتمی													عنصر*
۹۴	۹۳	۹۲	۹۱	۹۰	۸۹	۸۸	۸۷	۸۶	۸۵	۸۴	۸۳	۸۲	
								۱۷,۳		۵۷,۰	۱۱,۵	۱۱,۶	(Kr)
							۲۷,۸		۷۲,۲				Rb
						۸۲,۶	۷,۰	۹,۹		۰,۵			Sr
					۱۰۰								Y
۱۷,۴		۱۷,۱	۱۱,۲	۵۱,۴									Zr
	۱۰۰												Nb
۹,۳		۱۴,۸											Mo

جرم اتمی						عنصر
۱۰۰	۹۹	۹۸	۹۷	۹۶	۹۵	
				۲,۸		Zr
۹,۶		۲۴,۱	۹,۵	۱۶,۷	۱۵,۹	Mo
۱۲,۶	۱۲,۷	۱,۹		۵,۵		Ru
						Rh
						Pd
						Ag
						Cd

(ج)

جرم اتمی							عنصر
۱۰۷	۱۰۶	۱۰۵	۱۰۴	۱۰۳	۱۰۲	۱۰۱	
			۱۸,۶		۳۱,۶	۱۷,۱	Ru
				۱۰۰			Rh
	۲۷,۳	۲۲,۳	۱۱,۱		۱,۰		Pd
۵۱,۸							Ag
	۰,۹						Cd

(ادامه‌ی جدول ۵-۶)

جرم اتمی													عنصر
۱۲۰	۱۱۹	۱۱۸	۱۱۷	۱۱۶	۱۱۵	۱۱۴	۱۱۳	۱۱۲	۱۱۱	۱۱۰	۱۰۹	۱۰۸	
										۱۱٫۷		۲۶٫۵	Pd
											۴۸٫۲		Ag
				۷٫۵		۲۸٫۷	۱۲٫۲	۲۴٫۱	۱۲٫۸	۱۲٫۵		۰٫۹	Cd
					۹۵٫۷		۴٫۳						In
۳۲٫۶	۸٫۶	۲۴٫۲	۷٫۷	۱۴٫۵	۰٫۴	۰٫۶		۱٫۰					Sn
۰٫۰۹													Te

جرم اتمی													عنصر
۱۳۳ ۳	۱۳۲	۱۳۱	۱۳۰	۱۲۹	۱۲۸	۱۲۷	۱۲۶	۱۲۵	۱۲۴	۱۲۳	۱۲۲	۱۲۱	
									۵٫۸		۴٫۶		Sn
										۴۲٫۶		۵۷٫۴	Sb
			۳۳٫۹		۳۱٫۷		۱۸٫۹	۷٫۱	۴٫۸	۰٫۹	۲٫۶		Te
						۱۰۰							I
	۲۷٫۰	۲ ۲۱	۴٫۱	۲۶٫۴	۱٫۹		۰٫۱		۰٫۱				Xe
۱۰ ۰													Cs
	۰٫۱		۰٫۱										Ba

جرم اتمی									عنصر
۱۴۲	۱۴۱	۱۴۰	۱۳۹	۱۳۸	۱۳۷	۱۳۶	۱۳۵	۱۳۴	
						۸٫۹		۱۰٫۴	Xe
				۷۱٫۷	۱۱٫۲	۷٫۹	۶٫۶	۲٫۴	Ba
			۹۹٫۹	۰٫۱					La
۱۱٫۱		۸۸٫۴		۰٫۳		۰٫۲			Ce

(د)

(ادامه‌ی جدول ۵-۶)

جرم اتمی											عنصر*
۱۸۲	۱۸۱	۱۸۰	۱۷۹	۱۷۸	۱۷۷	۱۷۶	۱۷۵	۱۷۴	۱۷۳	۱۷۲	
						۱۲٫۷		۳۱٫۸	۱۶٫۱	۲۱٫۹	(Yb)
						۲٫۶	۹۷٫۴				Lu
		۳۵٫۱	۱۳٫۶	۲۷٫۳	۱۸٫۶	۵٫۲		۰٫۲			HF
	۹۹٫۹	۰٫۰									Ta
۲۶٫۳		۰٫۱									W

(ه)

جرم اتمی													عنصر*
۲۱۲	۲۱۱	۲۱۰	۲۰۹	۲۰۸	۲۰۷	۲۰۶	۲۰۵	۲۰۴	۲۰۳	۲۰۲	۲۰۱	۲۰۰	
								۶٫۹		۲۹٫۹	۱۳٫۲	۲۳٫۱	(Hg)
							۷۰٫۵		۲۹٫۵				Tl
				۵۲٫۴	۲۲٫۱	۲۴٫۱		۱٫۴					Pb
			۱۰۰										Bi

(و)

جرم اتمی											عنصر*
۲۴۰	۲۳۹	۲۳۸	۲۳۷	۲۳۶	۲۳۵	۲۳۴	۲۳۳	۲۳۲	۲۳۱	۲۳۰	
								۱۰۰			Th
		۹۹٫۳			۰٫۷	۰٫۰					U

*. نشانه‌هایی که در پرانتزها قرار دارند نشان‌دهنده‌ی عناصری هستند که فراوانی آن‌ها به طور کامل بیان نشده است.

خلاصه

استفاده از پلاسمای القایی برای طیف‌سنجی جرمی بررسی شد. طراحی‌های عمده‌ی طیف‌سنج جرمی مورد استفاده برای ICP-MS بحث شد. تأکید ویژه‌ای بر امکان وجود مزاحمت‌ها در طیف‌سنج جرمی و اصلاحات ممکن برای کاهش یا حذف آن‌ها شد. راهکار جایگزین مهم در طیف‌سنجی جرمی به نام آنالیز رقیق‌سازی ایزوتوپی نیز تشریح شد.

مراجع

1. Gray, A. L., *Proc. Soc. Anal. Chem.*, **11**, 182–183 (1974).
2. Houk, R. S., Fassel, V. A., Flesch, G. D., Svec, H. J., Gray, A. L. and Taylor, C. E., *Anal. Chem.*, **52**, 2283–2289 (1980).
3. Dean, J. R., *Atomic Absorption and Plasma Spectroscopy*, 2nd Edition, ACOL Series, Wiley, Chichester, UK, 1997.
4. Jakubowski, N., Moens, L. and Vabhaecke, F., *Spectrochim. Acta*, **53B**, 1739–1763 (1998).
5. Morita, H., Ito, H., Uehiro, T. and Otsuka, K., *Anal. Sci.*, **5**, 609–610 (1989).
6. Bradshaw, N., Hall, E. F. H. and Sanderson, N. E., *J. Anal. At. Spectrom.*, **4**, 801–803 ((1989).
7. Douglas, D. J. and Tanner, S. D., ‘Fundamental Considerations in ICP–MS’, in *Inductively Coupled Plasma–Mass Spectrometry*, Montaser, A. (Ed.), Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 1998, pp. 623–626.
8. Tanner, S. D., Baranov, V. I. and Bandura, D. R., *Spectrochim. Acta*, **57B**, 1361–1452 (2002).
9. Koppelaar, D. W., Eden, G. C. and Barinaga, C. J., *J. Anal. At. Spectrom.*, **19**, 561–570 (2004).
10. Lide, D. R. (Ed.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 73rd Edition, CRC Press, BocaRaton, FL, USA, 1992/1993, pp. 11-28–11-132.

فصل هفتم

کاربردهای انتخابی فناوری پلاسمای جفت‌شده‌ی القایی

اهداف یادگیری

- درک تنوع حوزه‌ی کاری ICP
- بحث در مورد کاربرد ICP-MS برای تجزیه‌ی اسناد
- درک توانایی تجزیه‌ی چندعنصری با ICP-MS
- توجه به کاربرد ICP و ICP-MS برای تجزیه‌ی زغال سنگ
- توانایی مقایسه‌ی حد تشخیص در تجزیه‌ی زغال سنگ
- بحث در مورد کاربرد ICP-MS در تجزیه‌ی خون و ادرار
- درک توانایی تصحیح مزاحمت چنداتمی در ۷۵ amu بین $^{40}\text{Ca}^{35}\text{Cl}^+$ و $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ با استفاده از روابط تجربی هنگام استفاده از طیف‌سنج جرمی چهارقطبی
- درک چگونگی تصحیح مزاحمت چنداتمی در ۱۱۲ amu و ۱۱۴ amu بین Sn و Cd با استفاده از روابط تجربی هنگام استفاده از طیف‌سنج جرمی چهارقطبی
- درک چگونگی تصحیح مزاحمت چنداتمی در ۷۵ amu و توانایی حذف آن با استفاده از سلول برخورد/واکنش در سیستم ICP-MS
- بحث در مورد کاربرد در تجزیه‌ی مواد
- درک مزایای طیف‌سنجی جرمی میدان شعاعی ICP (SFMS) در تجزیه‌ی مواد

- بحث در مورد کاربرد ICP-MS در تجزیه‌ی محیطی
- درک نقش آنالیز رقیق‌سازی ایزوتوپی و کاربردهای آن در تجزیه‌ی عناصر گروه پلاتین در نمونه‌های خاک کنار جاده

در این فصل، کاربرد پلاسمای جفت‌شده‌ی القایی جهت تجزیه‌ی عنصری نمونه‌های گوناگون بحث می‌شود. این کاربردها بر پایه‌ی علاقه‌ی شخصی و جهت نشان دادن تجزیه‌های معمولی قابل انجام به کوشش نویسنده انتخاب شده‌اند. در حالی که صدها مورد از مثال‌های مشابه در مورد کاربرد ICP-MS در تجزیه‌ی عنصری می‌توان نام برد.

۷-۱ علم پزشکی قانونی: تجزیه‌ی اسناد

تجزیه‌ی اسناد حیطه‌ای مهم در پزشکی قانونی به ویژه در حوزه‌ی جعل اسناد و مدارک تقلبی است و روشی برای شناخت منبع کاغذ تعیین ترکیب عنصری آن است. این مسئله به ویژه هنگام بررسی سند چند برگی برای تشخیص این که برگه‌ها همه از یک منبع تهیه شده‌اند یا از منابع مختلف مفید است.

خودآزمایی ۷-۱. چگونه ممکن است ترکیب کاغذ متفاوت باشد؟

اسپنس^۱ و همکارانش پس از هضم نمونه با نیتریک اسید و هیدروژن پروکساید در مایکروویو از ICP-MS برای شناسایی ترکیب کاغذ استفاده کردند. کاغذ چاپگر و کپی که شامل کاغذ A۴ و A۸ گرم بر مترمربع است از هفده منبع مختلف به‌دست می‌آید (جدول ۷-۱ را ببینید) و به وسیله‌ی ICP-MS آنالیز می‌شود. شرایط عملکرد ICP و پارامترهای کسب اطلاعات برای MS در جدول ۷-۲ داده شده‌اند.

1. Spence

جدول ۲-۱. منبع کاغذهای آنالیز شده [۱].

کشور تولیدکننده	تعداد انواع کاغذهای موجود در این کشور
استرالیا	۶
اتریش	۱
اتحادیه‌ی اروپا	۱
فنلاند	۲
اندونزی	۲
ژاپن	۱
نیوزیلند	۱
اسکاتلند	۱
تایلند	۱
امریکا	۱

جدول ۲-۲. شرایط کار با ICP-MS و روش جمع‌آوری اطلاعات که برای آنالیز کاغذها استفاده شده است [۱].

شرایط کار با ICP	جزئیات
توان فرکانس رادیویی	۱kW
سرعت جریان گاز خروجی	۱۵ لیتر در دقیقه
سرعت جریان گاز میانی	۸/۰ لیتر در دقیقه
سرعت جریان گاز مه‌پاش	۸۱/۰ تا ۸۵/۰ لیتر در دقیقه
طیف‌سنج جرمی: جمع‌آوری اطلاعات	جزئیات
شیوه‌ی کار	جهش پیکی
زمان توقف	۵۰ میلی ثانیه
تعداد نقاط	۱ عدد به ازای پیک طیفی
پویش	۷ عدد به ازای هر قرائت
تعداد دفعات تکرار	۱

نمونه‌های کاغذ با استفاده از گرمکن مایکروویو با توجه به روش نشان داده‌شده در شکل ۷-۱ هضم شده‌اند. به منظور اطمینان از آلوده نبودن ظروف مایکروویو که از جنس پلی تترافلوئورو اتیلن (PTFE) هستند؛ ظروف باید از قبل با اسید شستشو و با آب خالص آبکشی شوند. این کار، هم‌چنین پس از هر بار هضم نیز باید انجام شود. از هر نوع کاغذ ۵ نمونه هضم می‌شود. شاهد نیز به وسیله‌ی مایکروویو تهیه می‌شود (بنابراین در هر دوره‌ی هضم شش ظرف در گرمکن قرار می‌گیرد).

کالیبراسیون به وسیله‌ی منحنی پاسخ دستگاه بین جرم ۳ تا ۲۳۸ واحد جرم اتمی با استفاده از استاندارد خارجی که حاوی ۵۸ عنصر است و همه غلظت 100 ng/ml دارند به دست می‌آید. استاندارد خارجی نیز پس از تجزیه‌ی هر سری از نمونه‌های هضم‌شده (۵ تکرار هر نمونه و نمونه‌ی شاهد) تجزیه می‌شود.



شکل ۱-۲. روش استفاده‌شده برای هضم نمونه‌های کاغذ با استفاده از مایکروویو [۱].

ارزیابی مؤثر بودن این روش برای تجزیه‌ی مدارک پزشکی قانونی نیاز به شناسایی عناصری دارد که معیارهای زیر را برآورده کنند:

- مقدار آن‌ها به اندازه‌ی کافی بیش‌تر از حد تشخیص دستگاه باشد.
- به صورت همگن درون کاغذ توزیع شده باشند.
- عامل مزاحمت‌های مولکولی یا یون‌های با جرم یکسان نباشند.
- تفاوت‌های مشخص و بارزی از منبع کاغذ، نسبت به منبع دیگر داشته باشند.

براساس معیارهای بالا به این نتیجه می‌رسیم که ۲۳ عنصر در نمونه‌های کاغذ قابل شناسایی هستند. بر پایه‌ی معیارهای بحث‌شده آزمایشات بالا به منظور بررسی مفید بودن همه‌ی ۲۳ عنصر ذکرشده انجام شدند. پس از ارزیابی‌های نهایی مشخص شد که تنها ۹ عنصر در کسوت عوامل تشخیص مفید هستند. این عناصر شامل آلومینیم، سریم، لانتانیم، منیزیم، منگنز، سدیم، استرانسیم، توریم و زیرکونیم است. جدول ۳-۷ ترکیب عنصری نوعی نمونه‌ی کاغذ (تولید شده در استرالیا) را نشان می‌دهد. ارزیابی‌های آماری همه‌ی این اطلاعات (تست t - دانشجو با سطح اطمینان ۹۹٪) را نشان می‌دهد که ۱۷ نوع کاغذ را می‌توان با استفاده از آنالیز ۲ عنصر یعنی منیزیم و استرانسیم، از هم تشخیص داد. بنابراین استفاده از ICP-MS برای تشخیص انواع مختلف کاغذ از یک‌دیگر به خصوص برای مدارک و اسناد با تعداد زیاد می‌تواند در معنای یک پیشنهاد مناسب به حساب آید.

جدول ۳-۷. ترکیب کاغذ نوعی استرالیایی [۱].

عنصر	غلظت (بر حسب میکروگرم بر گرم)
Na	403 ± 12
Mg	1006 ± 15
Al	1270 ± 50
Mn	748 ± 1.5
Sr	417 ± 1.3
Zr	4.9 ± 0.14
La	0.822 ± 0.017
Ce	1.46 ± 0.04
Th	0.491 ± 0.013

۲-۷ تجزیه‌های صنعتی: زغال سنگ

استفاده از زغال سنگ برای گرم کردن و صنایع الکتریکی به دلیل تأثیر آن در طبیعت مورد توجه قرار گرفته است. به دلیل این که زغال سنگ از مواد آلی و معدنی تشکیل شده است، تعداد زیادی عناصر کم‌مقدار جزیی و اصلی در آن وجود دارد. این مثال [۲] بر توسعه‌ی روش هضم زغال سنگ با استفاده

از مایکروویو قبل از تجزیه با ICP و ICP-MS تأکید می‌کند. سه ماده‌ی مرجع تأییدشده نیز برای اطمینان از صحت روش تجزیه شدند. این مواد مرجع از مؤسسه‌ی ملی علمی و فناوری امریکا^۱ تهیه شدند: زغال سنگ معمولی (SRM ۱۶۳۲c) به همراه دو زغال سنگ از دفتر «انجمن مواد مرجع اروپا» (BCR ۱۸۰) و «انجمن استانداردهای آفریقای جنوبی» (SARM ۱۹). آنالیز با ICP-AES در پلاسما‌ی محوری با مه‌پاش هم مرکز انجام شد، در حالی که تجزیه با ICP-MS با استفاده از سیستم چهارقطبی انجام شد. ۶ عنصر اصلی (آلومینیم، کلسیم، پتاسیم، آهن، منیزیم و سدیم) و ۱۵ عنصر جزئی مهم (آرسنیک، باریم، بریلیم، کادمیم، کبالت، کروم، مس، گالیم، منگنز، روی، وانادیم، استرانسیم، سرب و نیکل) با استفاده از ICP-AES تجزیه شدند. در حالی که ۱۸ عنصر جزئی دیگر شامل آرسنیک، باریم، بریلیم، کادمیم، کبالت، کروم، سزیم، مس، گالیم، لیتیم، منگنز، نیکل، سرب، روبیدیم، سلنیم، استرانسیم، وانادیم و روی به وسیله‌ی ICP-MS تجزیه شدند. حدود تعیین کمی (براساس ۱۰ برابر انحراف استاندارد علامت شاهد ضرب در ضریب رقت) برای عناصر تجزیه‌شده با ICP و ICP-MS محاسبه شدند (جدول ۷-۴).

سؤال مباحثه‌ای ۱-۲. از مقادیر حدود تعیین کمی (LOQ) چه نتیجه‌ای می‌توان گرفت؟

پاسخ. به‌طور کلی همان‌گونه که در جدول ۷-۴ می‌توان مشاهده کرد این مقادیر عمدتاً در مورد ICP-MS از ICP پایین‌تر هستند (حدود ۱ تا ۲ مرتبه).

1. USA national institute of science and technology

جدول ۴-۷. اطلاعات حدود تعیین کمی ($\mu\text{g g}^{-1}$) عناصر موجود در زغال سنگ با استفاده از

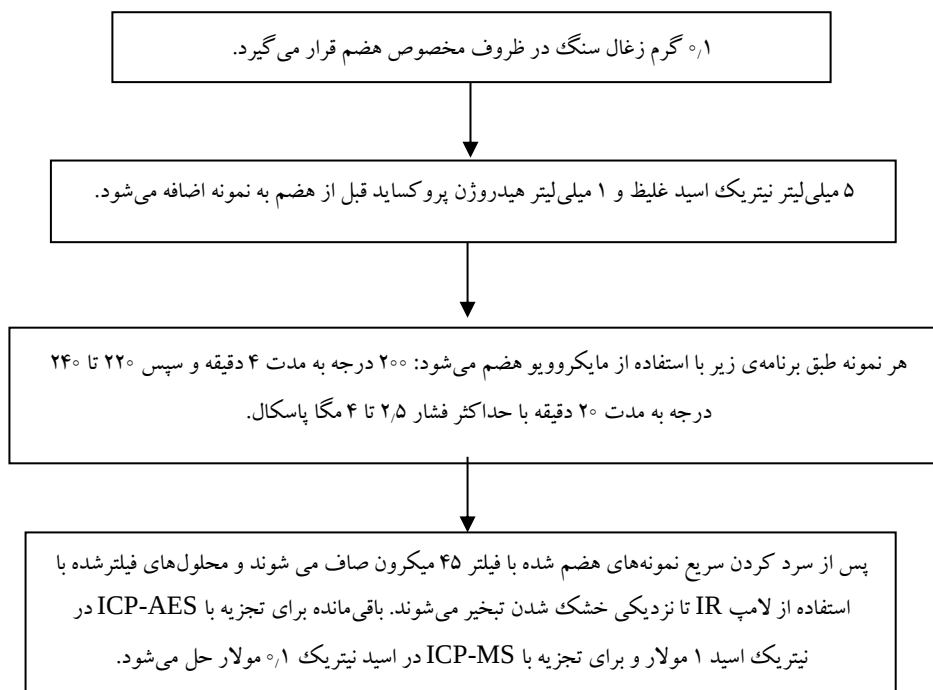
ICP-AES و ICP-MS [۲].

عنصر	ICP-AES		ICP-MS	
	طول موج (nm)	حد تعیین *	ایزوتوپ (m/z)	حد تعیین **
Li	---	---	۷	۰/۰۵
Be	۳۱۳/۱۱	۰/۰۴	۹	۰/۰۵
V	۲۹۰/۸۸	۰/۱	۵۱	۰/۰۴
Cr	۲۶۷/۷۲	۰/۵	۵۳	۰/۵
Mn	۲۵۷/۶۱	۰/۰۶	۵۵	۰/۰۹
Co	۲۲۸/۶۲	۰/۲	۵۹	۰/۰۱
Ni	۲۳۱/۶۰	۱/۰	۶۰	۰/۲
Cu	۳۲۴/۷۵	۰/۵	۶۳	۰/۰۷
Zn	۲۱۳/۸۶	۰/۲	۶۶	۰/۱
Ga	۲۹۴/۳۶	۱/۳	۷۱	۰/۰۵
As	۱۸۸/۹۸	۱/۳	۷۵	۰/۲
Se	۱۹۶/۰۳	۲/۶	۸۲	۱/۰
Rb	---	---	۸۵	۰/۰۰۴
Sr	۴۰۷/۷۷	۰/۰۱	۸۸	۰/۰۰۶
Cd	۲۲۸/۸۰	۰/۲	۱۱۱	۰/۰۵
Cs	---	---	۱۳۳	۰/۰۰۶
Ba	۴۵۵/۴۰	۰/۰۳	۱۳۷	۰/۰۸
Hg	۱۹۴/۱۷	۰/۷	۲۰۲	۰/۷
Pb	۲۲۰/۳۵	۱/۵	۲۰۸	۰/۰۶

*. فاکتور رقت ۳۰۰

** .فاکتور رقت ۳۰۰۰

مواد مرجع زغال سنگ با استفاده از روش موجود در شکل ۷-۲ با مایکروویو هضم شدند. این روش نیازی به استفاده از هیدروفلوئوریک اسید ندارد که هم سمی است و هم مناسب استفاده در وسایل شیشه‌ای مانند بالن‌های حجمی نیست. نتایج به‌دست آمده، در جدول ۷-۵ نشان داده شده‌اند.



شکل ۲-۷. روش استفاده‌شده برای هضم زغال سنگ با استفاده از مایکروویو [۲].

سؤال مباحثه‌ای ۲-۷. نتایج داده‌شده در جدول ۷-۵ را بررسی کنید. به اهمیت مقایسه‌ی اطلاعات

بین روش‌های مختلف تجزیه‌ای و مقادیر تجزیه‌ای توجه داشته باشید.

پاسخ. نتایج به‌دست آمده به وسیله‌ی هر دو روش برای تعیین مقدار عناصر آرسنیک، بریلیم، کروم، کبالت، مس، گالیم، منگنز، نیکل و وانادیم با یک‌دیگر سازگار بود. برخی انحرافات معنی‌دار برای روی در ماده‌ی مرجع ۱۹C، کادمیم در ماده‌ی مرجع ۱۶۳۲C و سرب در ماده‌ی مرجع ۱۶۳۲C و BCR۱۸۰ مشاهده شد؛ اما در مورد عناصر آلومینیم، باریم، کلسیم، پتاسیم، آهن، سدیم، مس، وانادیم و روی نتایج به‌دست آمده از ICP-AES با نتایج تأییدشده سازگار نبود در حالی که در مورد ICP-MS این مسئله به دو عنصر روییدیم و منگنز محدود می‌شود.

جدول ۵-۲. تجزیه‌ی مواد مرجع تأییدشده‌ی زغال سنگ با استفاده از ICP-AES و ICP-MS پس از هضم

اسیدی با نیتریک اسید و آب اکسیژنه با مایکروویو [۲].*

تأییدشده	SRM۱۶۳۲c				عنصر
	RSD(%)	ICP-MS	**RSD(%)	ICP-AES	
(۸)	۲٫۱	۷٫۸	----	----	Li
(۱)	۴٫۲	۰٫۹۴	۴٫۳	۰٫۹۲	Be
299 ± 6	----	----	۱٫۰	۲۸۷	Na
(384 ± 31)	----	----	۰٫۵	304.4	Mg
(9150 ± 92)	----	----	۰٫۶	۸۳۹۰	Al
1100 ± 33	----	----	۰٫۹	۱۱۴۶	K
(1450 ± 304)	----	----	۰٫۶	۱۱۲۰	Ca
(237 ± 0.5)	۰٫۹	۲۲٫۵	۱٫۱	۲۱٫۷	V
(137 ± 0.1)	۲٫۱	۱۳٫۵	۱٫۰	۱۲٫۳	Cr
(137 ± 0.5)	۰٫۵	۱۲٫۷	۰٫۶	۱۱٫۸	Mn
(7350 ± 50)	----	----	۰٫۸	۷۳۶۰	Fe
3.5 ± 0.2	۰٫۸	۳٫۲۰	۰٫۸	۳٫۷	Co
(9.3 ± 0.5)	۲٫۱	۱۰٫۵	۰٫۷	۱۰٫۰	Ni
(670 ± 0.2)	۲٫۴	۵٫۷	۲٫۰	۴٫۶	Cu
12.1 ± 1.3	۱٫۶	۱۴٫۲	۰٫۶	۱۴٫۸	Zn
(۳)	۱٫۴	۳٫۷	۱۲	۳٫۸	Ga
(672 ± 0.2)	۱٫۹	۵٫۸	۶٫۱	۵٫۴	As
1.33 ± 0.03	۲۸	۱٫۴۳	----	----	Se
7.5 ± 0.3	۰٫۳	۶٫۵۸	----	----	Rb
(63.8 ± 1.3)	----	----	۰٫۵	۵۰٫۳	Sr
(0.71 ± 0.07)	۱۴	۰٫۱۲	۹٫۵	۰٫۲۵	Cd
(0.59 ± 0.01)	۱٫۱	۰٫۶۱	----	----	Cs
41.1 ± 1.6	----	----	۰٫۸	۳۴٫۳	Ba
(3.79 ± 0.08)	۱٫۶	۳٫۹۲	۱۲	۲٫۷۷	Pb

(ادامه‌ی جدول ۵-۲)

عنصر	BCR۱۸۰				
	**RSD(%)	ICP-MS	**RSD(%)	ICP-AES	
Li	۰٫۵	۱۵٫۳	----	----	----
Be	۲٫۲	۰٫۷۳	۴٫۵	۰٫۶۹	----
Na	----	----	۱٫۶	۴۵۳	(۴۴۸)
Mg	----	----	۰٫۹	۶۳۱	(۶۰۰)
Al	----	----	۰٫۶	۱۱۹۴۸	(۱۲۴۰۰)
K	----	----	۱٫۸	۱۱۲۷	(۱۲۰۰)
Ca	----	----	۰٫۶	۳۱۰۸	----
V	۱٫۰	۱۷٫۷	۰٫۶	۱۸٫۴	$۱۹٫۳ \pm ۰٫۶$
Cr	۴٫۰	۱۲٫۸	۰٫۳	۱۲٫۶	(۱۳٫۵)
Mn	۰٫۴	۳۷٫۲	۰٫۴	۳۳٫۸	$۳۴٫۳ \pm ۱٫۱$
Fe	----	----	۰٫۴	۱۱۴۷۰	(۱۱۷۰۰)
Co	۲٫۰	۳٫۰۶	۰٫۳	۳٫۵۳	(۳٫۳)
Ni	۰٫۲	۸٫۹	۰٫۵	۸٫۶	----
Cu	۱٫۹	۹٫۲	۰٫۹	۷٫۰	(۹٫۱)
Zn	۱٫۶	۲۸٫۹	۰٫۳	۳۴٫۱	$۲۷٫۴ \pm ۱٫۱$
Ga	۲٫۲	۳٫۷	۴٫۸	۴٫۰	----
As	۱٫۲	۴٫۵۶	۶٫۱	۳٫۹	$۴٫۲۳ \pm ۰٫۱۹$
Se	۹٫۱	۱٫۴	----	----	$۱٫۳۲ \pm ۰٫۰۶$
Rb	۰٫۹	۶٫۹۷	----	----	(۸٫۳)
Sr	----	----	۰٫۲	۷۸	(۱۱۳)
Cd	۵٫۸	۰٫۲۶	۴٫۴	۰٫۲۹	$۰٫۲۱ \pm ۰٫۰۱$
Cs	۱٫۸	۰٫۶۷	----	----	----
Ba	----	----	۱٫۰	۱۲۳	(۱۵۷)
Pb	۰٫۱	۱۷٫۴	۲٫۳	۱۳٫۲	$۱۷٫۵ \pm ۰٫۵$

(ادامه‌ی جدول ۵-۷)

SARM۱۹					عنصر
**RSD(%)	ICP-MS	**RSD(%)	ICP-AES	تأییدشده	
۲٫۴	۳۸٫۱	----	----	(۳۷)	Li
۱٫۹	۲٫۶۱	۲٫۸	۲٫۴۵	۲٫۸	Be
----	----	۰٫۷	۱۷۴۱	۲۱۵۰ ± ۷۰	Na
----	----	۰٫۸	۱۲۳۷	۱۲۰۰ ± ۱۱۰	Mg
----	----	۰٫۹	۳۷۳۰۰	۳۹۰۰۰ ± ۸۰۰	Al
----	----	۱٫۲	۷۸۲	۱۹۹۰	K
----	----	۰٫۱	۹۳۶۳	۹۹۳۰ ± ۱۴۰	Ca
۸٫۲	۳۰٫۱	۰٫۴	۲۶٫۸	۳۵ ± ۲	V
۰٫۵	۴۸	۰٫۳	۴۳٫۵	۵۰	Cr
----	----	۰٫۳	۱۳۸	۱۵۷	Mn
----	----	۰٫۸	۰٫۲	۱۲۲۵۰ ± ۱۴۰	Fe
۱٫۴	۶۰٫۴	۰٫۴	۵٫۶۸	۵٫۶	Co
۲٫۹	۱۵٫۹	۰٫۲	۱۴٫۴	۱۶	Ni
۱٫۰	۱۲٫۴	۰٫۸	۱۰٫۱	۱۳ ± ۱	Cu
۴٫۰	۱۳٫۱	۰٫۴	۲۲٫۴	۱۲	Zn
۲٫۹	۱۳٫۹	۲٫۹	۱۳٫۲	۱۴ ± ۱	Ga
۴٫۸	۶٫۸	۴٫۳	0۷٫	۷ ± ۱	As
۳۷	۲٫۳	----	----	(۱)	Se
۲٫۱	۴٫۲۸	----	----	۹ ± ۱	Rb
----	----	۰٫۸	۱۰۷٫۸	۱۲۶	Sr
۹٫۹	۰٫۲۳	----	----	----	Cd
۱٫۰	۱٫۲۳	----	----	۱٫۴	Cs
----	----	۰٫۷	۲۵۳	۳۰۴	Ba
۴٫۷	۱۸٫۵	۰٫۴	۱۴٫۶	۲۰ ± ۳	Pb

*. اعداد نشان داده‌شده در پرانتز، مقادیر مرجع هستند.

**. RSD: انحراف استاندارد نسبی

۳-۷ تجزیه‌های بیولوژیکی و بالینی: خون و ادرار

تعیین مقدار آرسنیک، کادمیم، جیوه، سرب و تلور در خون و ادرار به وسیله‌ی دو نوع مختلف از ICP-MS انجام شده است [۳]. سیستم اول سیستم مرسوم تشکیل‌شده از طیف‌سنج چهارقطبی بود (جدول ۶-۷) در حالی که سیستم دوم سلول برخورد/ واکنش دارد که در داخل تجزیه‌کننده‌ی جرمی و قبل از طیف‌سنج چهارقطبی قرار داده شده بود (جدول ۶-۷) بیسموت، گالیم و رودیم در نقش استاندارد داخلی استفاده می‌شوند.

جدول ۶-۷. شرایط کارکرد ICP-SFMS و پارامترهای جمع‌آوری داده‌ها برای تجزیه‌ی خون و ادرار [۳].

شرایط کارکرد ICP	بدون سلول واکنش	با سلول واکنش
توان فرکانس رادیویی	۱۱۷۵W	۱۳۰۰W
سرعت جریان گاز خارجی	۱۵ l min ⁻¹	۱۵ l min ⁻¹
سرعت جریان گاز میانی	۱٫۱ l min ⁻¹	۱٫۲ l min ⁻¹
سرعت جریان گاز مه‌پاش	۰٫۹۲۵ l min ⁻¹	۰٫۹ l min ⁻¹
سرعت جریان گاز مه‌پاش سلول واکنش	----	۰٫۷۵ l min ⁻¹
سرعت جریان گاز سلول واکنش	----	۰٫۲ ml min ⁻¹
ولتاژ فرکانس رادیویی سلول	—	۰٫۸۵ V
طیف‌سنج جرمی: جمع‌آوری داده‌ها	بدون سلول واکنش	با سلول واکنش
زمان ماند	۱۰۰ ms	۱۰۰ ms
تعداد نمونه‌ها در هر خواندن	۱۵	۱۵
قدرت تفکیک	۰٫۷ ± ۰٫۱ amu	۰٫۷ ± ۰٫۱ amu

به دلیل این که آرسنیک موجب ایجاد مزاحمت چنداتمی در ۷۵ amu می‌شود، هنگام استفاده از تفکیک‌کننده‌ی جرمی چهارقطبی، تصحیح داده‌ها الزامی است. معادله‌ی تجربی به‌دست آمده برای تصحیح مزاحمت چنداتمی به وجود آمده هنگام استفاده از ICP-MS معمولی برای تعیین مقدار آرسنیک به شرح زیر است.

$$I(m/z \ 75) = I(m/z \ 43) \times 0.00332 - I(m/z \ 51) \times 0.04256 \quad (1-7)$$

که I شدت است.

این معادله بر پایه‌ی ارتباط خطی بین $^{40}\text{O}^{35}\text{Cl}^+$ و $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ و همچنین بین $^{40}\text{Ca}^{35}\text{Cl}^+$ و $^{43}\text{Ca}^+$ نوشته شده است.

معادلات مربوط به سایر عناصر، هنگام استفاده از سیستم ICP-MS معمولی به شرح زیر است.

$$I(m/z 69) = \text{گالیم} \quad (2-7)$$

$$(3-7)$$

$$\begin{aligned} \text{کادمیم} = & I(m/z 114) - 0.2747 \times I(m/z 118) + I(m/z 111) \\ & + I(m/z 112) - 0.3995 \times I(m/z 118) \end{aligned}$$

نکته: این معادله یک عبارت برای تصحیح مزاحمت قلع دارد.

$$I(m/z 103) = \text{رودیم} \quad (4-7)$$

$$I(m/z 199) + I(m/z 200) + I(m/z 201) + I(m/z 202) = \text{جیوه} \quad (5-7)$$

این معادله شامل مجموع ایزوتوپ‌های مهم است.

$$I(m/z 205) + I(m/z 203) = \text{تالیم} \quad (6-7)$$

این معادله شامل مجموع ایزوتوپ‌های مهم است.

$$I(m/z 208) + I(m/z 206) + I(m/z 207) = \text{سرب} \quad (7-7)$$

این معادله شامل مجموع ایزوتوپ‌های مهم است.

$$I(m/z \ 209) = \text{بیس‌موت} \quad (8-7)$$

سیستم‌های سلول برخورد/ واکنش، معادله‌های جایگزین به شرح زیر دارد.

$$I(m/z \ 75) = \text{آرسنیک} \quad (9-7)$$

$$I(m/z \ 69) = \text{گالیم} \quad (10-7)$$

$$I(m/z \ 110) + I(m/z \ 111) + I(m/z \ 113) = \text{کادمیم} \quad (11-7)$$

این معادله شامل مجموع ایزوتوپ‌های مهم است

$$I(m/z \ 103) = \text{رودیم} \quad (12-7)$$

$$I(m/z \ 199) + I(m/z \ 200) + I(m/z \ 201) + I(m/z \ 202) = \text{جیوه} \quad (13-7)$$

این معادله شامل مجموع ایزوتوپ‌های مهم است

$$I(m/z \ 205) + I(m/z \ 203) = \text{تالیم} \quad (14-7)$$

این معادله شامل مجموع ایزوتوپ‌های مهم است

$$I(m/z \ 208) + I(m/z \ 206) + I(m/z \ 207) = \text{سرب} \quad (15-7)$$

این معادله شامل مجموع ایزوتوپ‌های مهم است

$$I(m/z \ 209) = \text{بیس‌موت} \quad (16-7)$$

مزاحمت اصلی شامل مزاحمت چنداتمی در ۷۵ amu است که مربوط به $^{40}\text{Ca}^{35}\text{Cl}^+$ و $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ است. این مزاحمت را می‌توان با استفاده از سلول برخورد/ واکنش، با افزودن گاز هیدروژن حذف

کرد که منجر به تشکیل ${}^{\text{Ar}}\text{Ar}^+$ ، ${}^{\text{H}}\text{H}_3^+$ و ${}^{\text{H}}\text{H}^{35}\text{Cl}$ می‌شود. هیدروژن به صورت مخلوطی از ۵٪ هیدروژن و ۹۵٪ آرگون وارد محفظه‌ی برخورد/ واکنش می‌شود. چهار عنصر دیگر (کادمیم، جیوه، سرب و تلور) با استفاده از سلول واکنش منفذدار تعیین مقدار می‌شوند.

استانداردهای کالیبراسیون در محلول‌های اسیدی تهیه می‌شوند و با بافت ادراری آلوده می‌شوند. نمونه‌های خون و ادرار با محلول ۲/۵٪ ترسیو بوتیل الکل (TbU-OH)، ۵/۵٪ هیدروکلریک اسید و ۲ میلی‌گرم بر لیتر طلا همراه با استانداردهای داخلی رقیق می‌شوند. حدتشخیص‌ها با هر دو سیستم ICP-MS با استفاده از ۳ برابرانحراف استاندارد سیگنال ۱۰ محلول آبی شاهد تعیین می‌شوند (جدول ۷-۷). در این جدول می‌توان مشاهده کرد که حدتشخیص‌ها تا ۱۵ بار بهتر از زمانی است که از سلول برخورد/ واکنش استفاده می‌شود.

سیستم‌های ICP-MS معمولی و همراه با سلول برخورد/ واکنش، سپس برای تجزیه‌ی ماده‌ی مرجع تأییدشده SRM (${}^{267}\text{NIST}$): عناصر سمی در ادرار با روش انجماد خشک: محدوده‌ی طبیعی و زیاده‌تر از محدوده‌ی طبیعی) مواد کنترلی تأییدشده (Bio-Rad): نمونه‌های کنترل فلزات ادرار و خون سطح ۱-۳) استفاده شده‌اند. به علاوه نمونه‌های خون و ادرار معمولی نیز تجزیه شدند. نتایج در جدول ۷-۸ نشان داده شده‌اند. می‌توان نتیجه‌گیری کرد که آرسنیک را می‌توان هنگام استفاده از ICP-MS که سلول برخورد/ واکنش دارد به طور دقیق‌تری تعیین مقدار کرد زیرا با این روش مزاحمت‌های حاصل از وجود ${}^{\text{Ar}}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ و ${}^{\text{Ca}}\text{Ca}^{35}\text{Cl}^+$ کاهش می‌یابند. با توجه به مقادیر تأییدشده نتایج قابل قبولی برای همه‌ی عناصر تجزیه‌شده به‌دست می‌آید.

جدول ۷-۷. حد تشخیص ($\mu\text{g l}^{-1}$) عناصر با استفاده از ICP-MS معمولی یا همراه سلول برخورد/واکنش [۳].

عنصر	ICP-MS معمولی *	ICP-MS با سلول برخورد/واکنش **
As	۰٫۷۲	۱٫۰۴
Cd	۱٫۵۱	۰٫۱۳
Hg	۲٫۲۶	۰٫۱۷
Pb	۰٫۲۰	۰٫۳۸
Tl	۰٫۰۸	۰٫۰۱

*. رقت ۱:۱۰

**. رقت ۱:۲۵

۷-۴ تجزيه‌ی مواد : اکسيد گادولينيوم

اکسيد گادولينيوم در صنايع با تکنولوژی پيشرفته در مقادير زياد استفاده می‌شود که شامل موارد زیر می‌شود

- شیشه‌های جاذب نور مادون قرمز خودروها
- کاتالیزورهای استفاده شده در کراکینگ نفت خام
- لعل‌های گادولينيوم - آلومينيوم
- کاربردهای مايکروويو
- فسفرهای استفاده شده در تلویزیون‌های رنگی
- توليد شیشه‌های نوری
- صنعت الکترونیک

مسئله‌ی مهم در تجزيه‌ی اکسيد گادولينيوم اين است که گادولينيوم جزء عناصر گروه خاک‌های نادر است. نمونه‌های اکسيد گادولينيوم خالص با استفاده از (SFMS) (جدول ۷-۹) برای ۱۶ عنصر شامل اسکاندیم، ايتريم و ۱۴ عنصر خانواده‌ی لانتانیدها تجزيه شده‌اند. نمونه‌های خالص اکسيد گادولينيوم (۱۰۰ mg) با دقت بسيار بالا وزن می‌شوند و در ۱۰ ميلي‌لیتر نيتريک اسيد ۵۰٪ حجمی با دمای ۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به مدت ۳۰ دقیقه حل می‌شوند. پس از حل شدن نمونه با محلول ۱٪ حجمی نيتريک اسيد به حجم ۱۰۰ می‌رسد. بنابراین محلول نهایی غلظت ۱۰۰۰ μg/ml دارد. محلول‌های نمونه سپس ۱۰۰۰ برابر رقيق می‌شوند.

منحنی کالبراسيون با استفاده از استانداردهایی با غلظت ۱٪ تا ۱۰ نانوگرم بر ميلي‌لیتر ($r^2=0.999$) (فصل ۱ را ببينيد) رسم می‌شود. حدتشخيص‌ها برای همه‌ی عناصر خاک‌های نادر و اسکاندیم و ايتريم تعيين شده‌اند و مقادير آنها در جدول ۷-۱۰ داده شده است.

جدول ۷-۹. شرایط کارکرد ICP-SFMS و متغیرهای جمع‌آوری داده‌ها برای تجزیه‌ی عنصری اکسید گادولینیم [۴].

مقدار	شرایط کارکرد ICP
۱٫۳ kW	توان فرکانس رادیویی
۱۵ l min^{-1}	سرعت جریان گاز خارجی
$۰٫۹\text{ l min}^{-1}$	سرعت جریان گاز میانی
$۱٫۲\text{ l min}^{-1}$	سرعت جریان گاز مه‌پاش
نوع/مقدار	طیف‌سنج جرمی: جمع‌آوری داده‌ها
پیمایش الکتریکی	شیوه
۵×۵	تعداد پیمایش
۲۰	تعداد نمونه‌ها در هر پیک
۳۰۰	قدرت تفکیک

جدول ۷-۱۰. حد تشخیص عناصر خاکی نادر، اسکاندیم و ایتیریم با استفاده از ICP-SFMS [۴].

حد تشخیص (pg ml^{-1}) *	عنصر
۱۰٫۳	Sc
۹٫۸	Y
۰٫۵	La
۰٫۸	Ce
۴٫۴	Pr
۳٫۵	Sm
۱٫۶	Nd
۳٫۹	Tb
۳٫۷	Dy
۳٫۸	Ho
۲٫۹	Er
۳٫۳	Tm
۴٫۶	Yb
۳٫۱	Lu
۰٫۷	Th
۰٫۵	U

*. براساس سه برابر انحراف استاندارد ده اندازه‌گیری شاهد (در ۱٪ نیتریک اسید).

خودآزمایی ۲-۷. با توجه به نمادهای شیمیایی مورد استفاده در جدول ۷-۱۰ نام هر تعداد از عناصر خاک‌های نادر را که می‌توانید مشخص کنید.

آنالیز دو نمونه اکسید گادولینیم برای تعیین مقدار ناخالصی‌ها انجام شد. نتایج نشان داده‌شده در جدول ۷-۱۱ مربوط به ناخالصی‌های موجود در نمونه‌ی اکسید گادولینیم تهیه‌شده به وسیله‌ی شرکت IPEN^۱ در برزیل در نمونه‌ی تأییدشده به وسیله‌ی شرکت Johnson Matthey است. قابل توجه است که نتایج به‌دست آمده بجز ^{175}Lu همه با مقادیر تأییدشده انطباق دارند.

سؤال مباحثه‌ای ۳-۷. می‌توانید مزاحمت طیفی بالقوه را برای ^{175}Lu پیش‌بینی کنید؟

پاسخ. مزاحمت طیفی ^{175}Lu به علت وجود $^{158}\text{Gd}^{16}\text{O}^1\text{H}$ است.

این دو مؤلف هم‌چنین یافته‌های مشابهی را برای تعیین مقدار عناصر خاک‌های نادر در اکسید پراسمیدیم گزارش کرده‌اند [۵].

جدول ۷-۱۱. تجزیه‌ی ناخالصی‌های اکسید گادولینیم با استفاده از ICP-SFMS [۴].*

عنصر	IPEN نمونه‌ی		Johnson Matthey نمونه‌ی شرکت	
	مقدار تأییدشده	مقدار اندازه‌گیری‌شده	مقدار تأییدشده	مقدار اندازه‌گیری‌شده
Sc	3.89 ± 0.03	4.23 ± 0.09	3.89 ± 0.03	3.67 ± 0.09
Y	2.37 ± 0.02	1.40 ± 0.03	2.37 ± 0.02	2.28 ± 0.06
La	4.98 ± 0.08	7.75 ± 0.26	4.98 ± 0.08	5.15 ± 0.17
Ce	7.99 ± 0.12	6.21 ± 0.23	7.99 ± 0.12	7.32 ± 0.25
Pr	5.85 ± 0.15	5.31 ± 0.15	5.85 ± 0.15	5.38 ± 0.20
Nd	11.9 ± 0.33	2.45 ± 0.05	11.9 ± 0.33	12.3 ± 0.46
Sm	11.6 ± 0.41	7.34 ± 0.19	11.6 ± 0.41	12.6 ± 0.57
Eu	6.45 ± 0.11	8.21 ± 0.38	6.45 ± 0.11	7.15 ± 0.26
Tb	14.9 ± 0.39	10.3 ± 0.31	14.9 ± 0.39	15.8 ± 0.57

عنصر	IPEN نمونه‌ی		Johnson Matthey نمونه‌ی شرکت	
	مقدار تأییدشده	مقدار اندازه‌گیری‌شده	مقدار تأییدشده	مقدار اندازه‌گیری‌شده
Dy	15.7 ± 0.66	6.92 ± 0.26	15.7 ± 0.66	16.4 ± 0.75
Ho	8.85 ± 0.28	7.49 ± 0.37	8.85 ± 0.28	8.76 ± 0.31
Er	7.12 ± 0.39	6.44 ± 0.14	7.12 ± 0.39	6.92 ± 0.26
Tm	2.15 ± 0.08	3.04 ± 0.06	2.15 ± 0.08	1.94 ± 0.04
Yb	3.86 ± 0.07	4.53 ± 0.15	3.86 ± 0.07	4.73 ± 0.11
Lu	8.22 ± 0.31	15.7 ± 0.67	8.22 ± 0.31	7.35 ± 0.24

*. همه‌ی مقادیر بر حسب نانوگرم بر گرم $\pm$ انحراف استاندارد هستند ($n=5$).

۷-۵ تجزیه‌ی محیطی: خاک

انتشار گازهای حاصل از وسایل حمل و نقل جاده‌ای یکی از منابع مهم آلودگی محیط زیست محسوب می‌شود. خروجی موتورهای درونسوز موجب انتشار هیدروکربن‌ها، مونوکسید کربن و اکسیدهای نیتروژن می‌شود. مهم‌ترین روش مورد استفاده برای کاهش انتشار این گازها استفاده از مبدل‌های کاتالیزوری است؛ اما موضوع این مطالعه‌ی موردی انتشار گازها از خود مبدل‌های کاتالیزوری است [۶]. این مبدل‌ها معمولاً پایه‌ی پلاتینی، پالادیومی یا رودیمی دارند که فرایند تبدیل گازهای منتشرشده به بخار آب، دی‌اکسید کربن و نیتروژن را تسریع می‌کند. مبدل‌های کاتالیزوری اولین بار در دهه‌ی ۱۹۷۰ عرضه شدند. این مبدل‌ها در ابتدا تنها پایه‌ی پلاتینی داشتند که برای حذف هیدروکربن‌ها و مونوکسید کربن استفاده می‌شد. تحقیقات اخیر نشان داده است که می‌توان از تعدادی عناصر خانواده‌ی گروه پلاتین (PGEs) براساس ترکیب‌های پلاتین، پالادیم، ایریدیم و روتنیم استفاده شود. این تحقیق [۶] در استرالیا انجام شده است و تلاش می‌کند تا ابعاد مسئله را تعیین کند. برای رسیدن به این منظور نمونه‌های کنار جاده‌ها از مناطق مختلفی از استرالیا جمع‌آوری شد. مناطق براساس مشخصه‌های زیر انتخاب شدند.

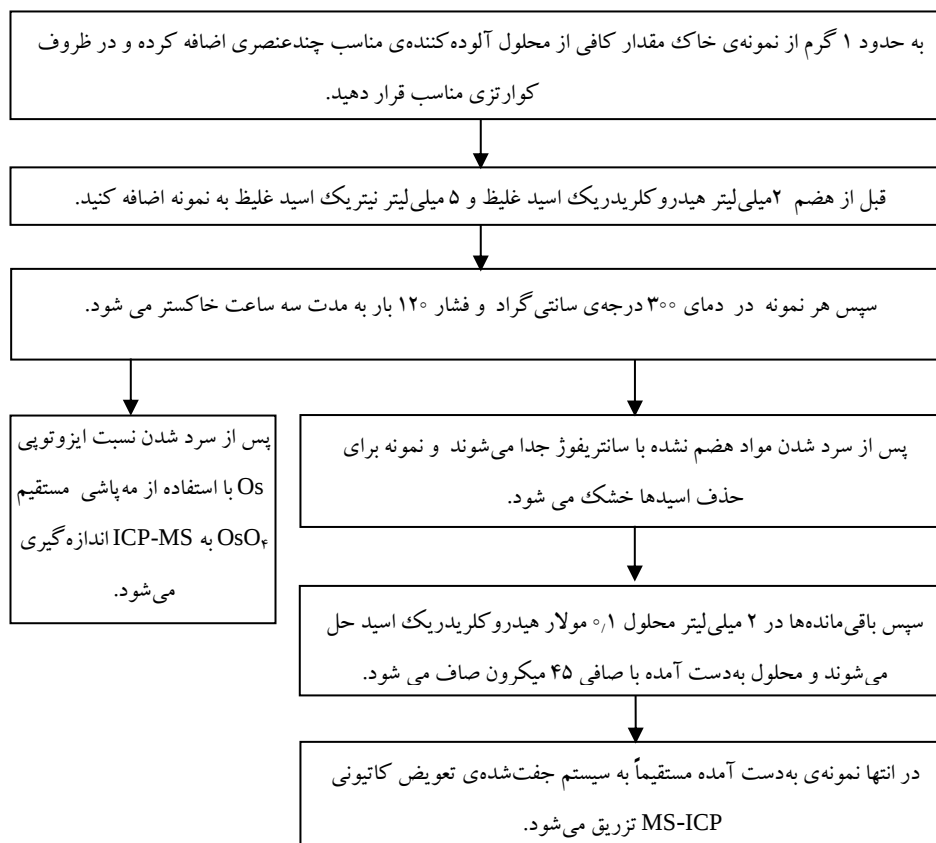
- بار رفت و آمد
- دسترسی به مناطق اطراف جاده‌ها
- تغییرات رفت و آمدی

به علاوه فقط مناطق پوشیده از گیاه و بدون مرز خاکی برای نمونه‌برداری انتخاب شدند. جزییات بیش‌تر در مورد این مناطق در جدول ۷-۱۲ آمده است. منطقه‌ی ۱ (در Lungau) به منزله‌ی منطقه‌ی مرجع با کم‌ترین بار ترافیکی انتخاب شد. نمونه‌هایی از خاک با فاصله‌های متفاوت از کنار جاده در دو عمق متفاوت جمع‌آوری شدند (برای کسب اطلاعات بیش‌تر جدول ۷-۱۵ را ببینید). نمونه‌های خاک جمع‌آوری‌شده در دمای محیط خشک شدند؛ سپس قبل از هضم با الک (کم‌تر از ۲ میلی‌متر) صاف شدند. سه ماده‌ی مرجع تأییدشده (BCR723, WGB-1, TDB-1) برای تعیین صحت روش انتخاب شدند. یکی از این سه ماده‌ی مرجع تأییدشده شامل گردوغبار جاده‌ای است (BCR723, IRMM, Belgium) در حالی‌که دو ماده‌ی مرجع دیگر نمونه خاک هستند: WGB-1، سنگ گابرو و TDB-1، سنگ بازالت. هر دو این مواد، از CCRMP- CANMT- Canada تهیه شده‌اند. جزییات روش خاکسترسازی تحت فشار بالا که برای نمونه‌های خاک، استفاده شده است در شکل ۷-۳ نشان داده شده است.

جدول ۷-۱۲. نقاط نمونه‌گیری خاک و مشخصات آن‌ها [۶].

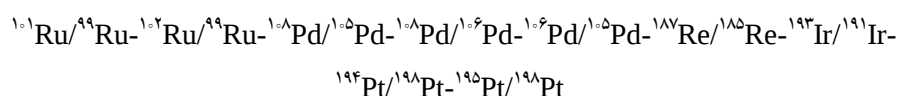
منطقه	شروع رفت و آمد	تعداد ماشین در روز	حد سرعت (کیلومتر در ساعت)	ته نشینی (میلی‌متر در سال)
*۱	—	—	—	۸۳۸
۲	۱۹۸۵	۲۰۱۸۲	۱۳۰	۷۸۱
۳	۱۹۷۲	۲۲۰۷۲	۱۳۰	۱۲۷۰
۴	۱۹۷۰	۵۶۶۷۹	۱۳۰	۵۱۴

*. نقطه‌ی مرجع



شکل ۳-۷. فرایند استفاده‌شده برای هضم در شرایط فشار بالا که برای نمونه‌های خاک استفاده شد [۶].

همه‌ی نمونه‌ها و استانداردها به وسیله‌ی ICP-MS با روش کالیبراسیون رقیق‌سازی ایزوتوپی تجزیه شدند. غلظت PGEها بجز روتنیم به وسیله‌ی اندازه‌گیری نسبت‌های ایزوتوپی زیر تعیین شد.



مزامحت‌های یون‌های با جرم یکسان ^{102}Pd با ^{102}Ru ، مزامحت ^{106}Cd با ^{106}Pd ، مزامحت ^{108}Cd با ^{108}Pd و مزامحت ^{198}Hg با ^{198}Pt قبل از محاسبات نسبت‌ها تصحیح شدند. رودیم براساس سطح زیر

پیک آن از سطح زیر پیک سایر PGE ها تعیین مقدار شد. حد تشخیص‌ها و حد تعیین‌ها در جدول ۷-۱۳ نشان داده شده‌اند. نتایج به‌دست آمده از تجزیه‌ی CRM ها در جدول ۷-۱۴ نشان داده شده است. همه‌ی مقادیر گزارش شده در محدوده‌ی مقادیر تأییدشده هستند. این روش سپس برای تجزیه‌ی نمونه‌های خاک اطراف جاده‌ها استفاده شد. نتایج به‌دست آمده، در جدول ۷-۱۵ نشان داده شده‌اند.

جدول ۷-۱۴. آنالیز مواد مرجع تأییدشده (مقادیر بر حسب ng g^{-1} هستند) [۶].

عنصر	BCR 723*		WGB-1*		TDB-1*	
	مقدار اندازه‌گیری‌شده	مقدار تأییدشده	مقدار اندازه‌گیری‌شده	مقدار تأییدشده	مقدار اندازه‌گیری‌شده	مقدار تأییدشده
	(n = 5)		(n = 5)		(n = 2)	
Ru	—	0.85 ± 0.29	$(0.30)^{**}$	0.14 ± 0.02	$(0.3)^{**}$	0.18 ± 0.03
Rh	12.8 ± 1.2	11.8 ± 1.4	$(0.32)^{**}$	0.20 ± 0.03	$(0.7)^{**}$	0.48 ± 0.06
Pd	6.0 ± 1.8	4.52 ± 0.23	13.90 ± 2.10	12.2 ± 1.70	22.4 ± 1.42	24.2 ± 2.47
Re	—	6.65 ± 0.09	—	1.18 ± 0.04	—	0.80 ± 0.03
Os	—	0.46 ± 0.01	—	0.59 ± 0.08	—	0.11 ± 0.01
Ir	—	0.53 ± 0.58	$(0.33)^{**}$	0.20 ± 0.01	$(0.15)^{**}$	0.07 ± 0.01
Pt	81.3 ± 3.3	82.4 ± 1.0	6.10 ± 1.60	4.75 ± 1.06	5.8 ± 1.1	4.98 ± 0.25

*. انحراف استاندارد $\pm$ میانگین (SD)

** . مقادیر تأیید نشده

جدول ۷-۱۳. حدود تعیین و تشخیص عناصر گروه پلاتین (PGE) و Re (مقادیر بر حسب ng g^{-1} هستند) n=8 [۶].

عنصر	حد تشخیص	حد تعیین
Ru	0.14	0.58
Pd	0.15	0.46
Re	0.09	0.31
Os	0.04	0.12
Ir	0.10	0.50
Pt	0.64	0.176

سؤال مباحثه‌ای ۷-۴. در مورد نتایج به‌دست آمده در منطقه‌ی ۱ از مقادیر طبیعی نشان داده‌شده در جدول ۷-۱۵ چه نتیجه‌ای می‌توان گرفت؟

پاسخ. می‌توان مشاهده کرد که مقادیر مشاهده‌شده در منطقه‌ی ۱ شاهد غلظت‌های طبیعی هستند. این نتیجه دور از انتظار نبود و به همین دلیل این منطقه به منزله‌ی نمونه‌ای از منطقه‌ی غیر آلوده انتخاب شده بود (منطقه‌ای با رفت و آمد کم).

جدول ۷-۱۵. اندازه‌گیری عناصر گروه پلاتین (PEG) و Re در نمونه‌ی خاک کنار جاده [۶]*.

نمونه	فاصله از کنار جاده (m)	عمق (cm)	Ru	Rh	Pd	Re	Os	Ir	Pt
زمینه‌ی طبیعی	—	—	۰٫۱	۰٫۰۶	۰٫۴	۰٫۴	۰٫۵	۰٫۵	۰٫۴
نقطه‌ی ۱٫۱	—	۵-۰	۰٫۰۲	۰٫۰۳	۰٫۳۶	۰٫۱۳	۰٫۰۴	۰٫۰۴	۰٫۲۸
نقطه‌ی ۱٫۲	—	۵-۱۰	۰٫۰۳	۰٫۰۵	۰٫۲۹	۰٫۲۴	۰٫۰۹	۰٫۰۳	nd
نقطه‌ی ۲٫۱	۰٫۴۵	۵-۰	۰٫۷۹	۳٫۱۱	۶٫۷۷	۰٫۹۶	nd	۰٫۴۴	۳۲٫۴
نقطه‌ی ۲٫۲	۰٫۴۵	۵-۱۰	۵٫۷۷	۱٫۱۷	۱٫۹۷	۰٫۵۳	۲٫۳۶	۰٫۸۹	۲۵٫۶
نقطه‌ی ۲٫۳	۲٫۵۵	۵-۰	۰٫۱۵	۱٫۹۶	۱٫۵۴	۰٫۲۳	۰٫۱۴	۰٫۰۹	۱۲٫۷
نقطه‌ی ۲٫۴	۲٫۵۵	۵-۱۰	۰٫۷۹	۰٫۱۹	۲٫۲۸	۰٫۲۲	۱٫۰۳	۰٫۲۹	۱٫۵۷
نقطه‌ی ۲٫۵	۱۰٫۵۰	۵-۰	۰٫۱۲	۰٫۱۷	۰٫۹۰	۰٫۰۵	۰٫۰۸	۰٫۱۲	۱٫۱۳
نقطه‌ی ۳٫۱	۰٫۲۰	۵-۰	۰٫۸۹	۱۳٫۲	۲۱٫۲	۹٫۸۰	۰٫۲۵	۱٫۱۰	۱۳۴
نقطه‌ی ۳٫۲	۰٫۲۰	۵-۱۰	۰٫۲۹	۱۲٫۶	۲۴٫۵	۵٫۴۱	۰٫۰۷	۰٫۱۵	۱۰۲
نقطه‌ی ۳٫۳	۲٫۲۰	۵-۰	۰٫۰۷	۱٫۰۵	۱٫۵۷	۲٫۱۸	nd	۰٫۱۱	۹٫۱۴
نقطه‌ی ۳٫۴	۲٫۲۰	۵-۱۰	۰٫۰۱	۰٫۴۰	۰٫۹۱	۱٫۳۵	۰٫۰۳	۰٫۰۴	۳٫۶۲
نقطه‌ی ۳٫۵	۱۰٫۲۰	۵-۰	۰٫۰۲	۰٫۴۸	۰٫۷۹	۰٫۲۸	۰٫۰۳	nd	۲٫۸۹
نقطه‌ی ۴٫۱	۰٫۶۵	۵-۰	۰٫۵۵	۳٫۳۹	۶٫۰۰	۰٫۸۸	۰٫۰۴	۰٫۰۹	۳۸٫۹
نقطه‌ی ۴٫۲	۰٫۶۵	۵-۱۰	۰٫۱۰	۰٫۱۵	۱٫۱۳	۰٫۶۵	۰٫۰۴	۰٫۲۴	۲٫۰۱
نقطه‌ی ۴٫۳	۲٫۶۵	۵-۰	۰٫۲۳	۱٫۵۲	۶٫۴۱	۰٫۷۱	۰٫۰۴	۰٫۱۸	۲۷٫۲
نقطه‌ی ۴٫۴	۲٫۶۵	۵-۱۰	۰٫۲۳	۰٫۳۶	۰٫۸۶	۱٫۲۲	۰٫۰۸	۰٫۱۱	۶٫۷۸
نقطه‌ی ۴٫۵	۶٫۵۰	۵-۰	۰٫۰۷	۰٫۷۴	۱٫۷۵	۰٫۷۸	۰٫۰۶	۰٫۱۰	۷٫۰۴

*. همه مقادیر بر حسب نانوگرم بر گرم است، nd به معنای غیرقابل آشکارسازی است.

سؤال مباحثه‌ای ۷-۵. از نتایج به‌دست آمده از مناطق ۲ تا ۴ در مقایسه با مقادیر طبیعی گزارش‌شده در جدول ۷-۱۵ چه نتیجه‌ای می‌توان گرفت؟

پاسخ. مقادیر بالایی از عناصر موجود در مبدل‌های کاتالیزوری با پایه رودیم، پالادیم و پلاتین در مناطق ۲ تا ۴ وجود دارد. این نتایج به دلیل ترافیک بالای این مناطق به‌دست آمد. بالاترین مقدار در

منطقه‌ی ۳ در فاصله‌ی ۲/۰ متر از لبه‌ی جاده به‌دست آمد. نمونه‌های مربوط به این قسمت، 134 ng/gr پلاتین، $24/5 \text{ ng/gr}$ پالادیم و $13/2 \text{ ng/gr}$ رودیم دارند.

به طور خلاصه این نتایج نشان می‌دهند که مقادیر عناصر استفاده‌شده در مبدل‌های کاتالیزوری در حال افزایش است. انجام مطالعات بیش‌تر برای بررسی و تعیین میزان اثرات زیست محیطی این گونه عناصر بر روی سلامتی بشر ضروری است.

۷-۶ تجزیه‌ی مواد غذایی: محصولات لبنی

آنالیز عناصر اصلی و کم‌مقدار در محصولات غذایی، در مطالعات غذایی و مباحث سم‌شناسی اهمیت زیادی دارد. برخی عناصر (مانند کلسیم، مس، آهن، منیزیم، سلنیم، روی و غیره) جزء عناصر ضروری بوده و اهمیت ویژه‌ای در تغذیه دارند؛ در حالی که برخی دیگر (مانند آلومینیم، کادمیم، کروم، جیوه، منگنز، نیکل و سرب) سمی هستند. به هر حال استفاده از ICP به همراه تفکیک‌کننده‌ی جرمی چهارقطبی باعث به وجود آمدن مزاحمت‌های گوناگون می‌شود (بخش ۶-۶ را ببینید). روش جایگزین، استفاده از ICP همراه با طیف‌سنجی جرمی مجهز به میدان قطعی^۱ است. این روش برای تجزیه‌ی عناصر مهم اصلی، جزئی و بسیار کم‌مقدار و همچنین عناصر سمی در نمونه‌های شیر استفاده شده است [۸].

سیستم ICP-SFMS با دو قدرت تفکیک 300 و 3000 کار می‌کند (جدول ۷-۱۶ را ببینید). این عمل برای جداسازی مزاحمت‌های چنداتمی ضروری است. با استفاده از این روش تعیین شد که عناصر با جرم بیش از 82 amu مانند کادمیم، جیوه، سرب و استرانسیم در نمونه‌های شیر هنگام استفاده از قدرت تفکیک $(m/\Delta m)$ به اندازه‌ی 300 عاری از مزاحمت هستند. در حالی که عناصری مانند آلومینیم، کلسیم، کروم، مس، آهن، منیزیم، منگنز، نیکل، سرب و روی درگیر مزاحمت‌های چنداتمی هستند (جدول ۷-۱۷).

1. ICP- ICP-SFMS (ICP with a double focusing magnetic sector-field mass analyser)

جدول ۷-۱۶. شرایط کارکرد ICP-SFMS و مشخصه‌های جمع‌آوری داده‌ها برای آنالیز عنصری نمونه‌های شیر [۸].

مقدار	شرایط کارکرد ICP
۱/۳ kW	توان فرکانس رادیویی
14 l min^{-1}	سرعت جریان گاز خارجی
$1/0.5 \text{ l min}^{-1}$	سرعت جریان گاز میانی
$0/9.5 \text{ l min}^{-1}$	سرعت جریان گاز مه‌پاش
نوع/مقدار	طیف‌سنج جرمی: جمع‌آوری داده‌ها
پوشش الکتریکی	شیوه‌ی کار
5×5	تعداد پیمایش
$30 (R=3000); 20 (R=300)^*$	تعداد نمونه‌ها در هر پیک
$0/0.1 \text{ s}$	زمان نمونه‌برداری

* R: تفکیک

جدول ۷-۱۷. مزاحمت‌های بالقوه‌ی چنداتمی و تفکیک مورد نیاز [۸].

تفکیک مورد نیاز	مزاحم	ایزوتوپ/عنصر
۱۰۸۵	$^{13}\text{C}^{14}\text{N}$	^{27}Al
۹۱۹	$^{13}\text{C}^{14}\text{N}^1\text{H}$	
۶۶۸	$^{13}\text{C}_2^1\text{H}^1\text{H}$	
۷۲۰	$^{13}\text{C}^{13}\text{C}^1\text{H}_1$	
۲۳۵۰	$^{40}\text{Ar}^1\text{H}$	^{42}Ca
۱۲۸۱	$^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$	^{44}Ca
۱۲۰۷	$^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$	^{46}Sc
۱۰۸۰	$^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2 1\text{H}$	^{52}Cr
۲۳۷۶	$^{40}\text{Ar}^{13}\text{C}$	
۲۶۲۶	$^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}$	^{53}Cr
۲۲۴۸	$^{40}\text{Ar}^{15}\text{N}$	^{55}Mn
۱۵۵۹	$^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^1\text{H}$	
۲۶۷۱	$^{39}\text{K}^{16}\text{O}$	
۲۵۰۳	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$	^{56}Fe
۲۴۷۹	$^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}$	

ایزوتوپ/عنصر	مزاحم	تفکیک مورد نیاز
^{57}Fe	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^1\text{H}$	۱۹۱۶
^{60}Ni	$^{44}\text{Ca}^{16}\text{O}$	۳۰۵۷
^{62}Ni	$^{23}\text{Na}_7^{16}\text{O}$	۱۳۴۳
	$^{38}\text{Ar}^{24}\text{Mg}$	۳۱۸۸
^{63}Cu	$^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}$	۲۷۹۲
	$^{31}\text{P}^{16}\text{O}_7$	۱۸۵۲
	$^{23}\text{Na}_7^{16}\text{O}^1\text{H}$	۱۱۹۴
	$^{15}\text{N}^{16}\text{O}_7$	۱۱۳۹
^{65}Cu	$^{31}\text{P}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$	۱۶۲۲
	$^{32}\text{S}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$	۱۶۹۵
	$^{33}\text{S}^{16}\text{O}_7$	۱۹۳۸
	$^{33}\text{S}^{32}\text{S}$	۱۹۳۹
^{82}Se	$^1\text{H}^{81}\text{Br}$	۱۱۰۵۵

سؤال مباحثه‌ای ۶-۶. چه قدرت تفکیکی برای تجزیه‌ی این عناصر مورد نیاز است؟

پاسخ. بسیاری از عناصر بجز ^{82}Se را می‌توان با قدرت تفکیک متوسط 3000 آنالیز کرد. به علاوه در مورد استانداردهای داخلی مورد استفاده در این آنالیزها نیز این جداسازی پیشنهاد شده است.

نمونه‌های شیر خشک، شیر پاستوریزه با ماندگاری بالا، شیر گاو، شیر انسان و شیر خشک نوزاد را می‌توان به شیوه‌ی زیر تحت عملیات جداسازی چربی و پروتئین از شیر قرار داد. برای نمونه‌سازی، pH در $4/6$ تثبیت می‌شود و سپس سانتریفیوژ در 14000 دور در دقیقه به مدت 30 دقیقه بر روی شیر انجام می‌شود. نمونه‌ها سپس با آب بسیار خالص (با درصد وزنی $1+4$ برای عناصر جزئی و کم‌مقدار مانند آلومینیم، کادمیم، کروم، مس، آهن، منگنز، جیوه، نیکل، سرب، سلنیم، استرانسیم و روی؛ و با نسبت $1+1999$ درصد وزنی برای عناصر اصلی مانند کلسیم، منیزیم و سدیم) رقیق‌سازی می‌شوند. محلول ذخیره‌ی استاندارد داخلی حاوی ایتريم، تلوریم، رودیم، ایندیم و گالیم با غلظت $10 \mu\text{g/lit}$ به هر نمونه‌ی رقیق‌شده افزوده می‌شود. حدتشخیص برای هر عنصر (و ایزوتوپ‌های انتخابی) براساس سه برابر انحراف استاندارد ده آنالیز متوالی شاهد و نمونه‌ها تعیین می‌شود (جدول ۷-۱۸). صحت روش به وسیله‌ی ماده‌ی مرجع تأییدشده‌ی پودر شیر بدون چربی طبیعی از شرکت BCR (CRM 063R)

بررسی می‌شود. این ماده‌ی مرجع تأییدشده، با توجه به روش گفته‌شده در بالا، برای تجزیه‌ی عناصر اصلی و جزئی با آب بسیار خالص حل می‌شود. نتایج به‌دست آمده در جدول ۷-۱۹ نشان داده شده است.

خودآزمایی ۷-۳. برای اندازه‌گیری عناصر اصلی نمونه چه مقدار رقیق شد؟

خودآزمایی ۷-۴. غلظت استاندارد داخلی برای هر عنصر چه قدر بود؟

خودآزمایی ۷-۵. در مورد حضور عناصر اصلی (کلسیم، مس، آهن، منیزیم، سلنیم، روی و غیره) در نمونه‌های شیر نظر دهید.

خودآزمایی ۷-۶. در مورد حضور عناصر سمی (آلومینیم، کادمیم، کروم، جیوه، منگنز، نیکل و سرب) در نمونه‌های شیر نظر دهید.

جدول ۷-۱۸. حد تشخیص عناصر در تجزیه‌ی ICP-FSMS برای هر عنصر (ایزوتوپ) در نمونه‌های شیر [۸].

ایزوتوپ/عنصر	استاندارد داخلی	تفکیک استفاده شده	حد تشخیص ($\mu\text{g l}^{-1}$)
^{23}Na	^{71}Ga	۳۰۰۰	۲۵*
^{24}Mg	^{71}Ga	۳۰۰۰	۱٫۶*
^{26}Mg	^{71}Ga	۳۰۰۰	۰٫۶*
^{42}Ca	^{71}Ga	۳۰۰۰	۱۳*
^{44}Ca	^{71}Ga	۳۰۰۰	۱٫۸*
^{27}Al	^{71}Ga	۳۰۰۰	۳٫۰
^{52}Cr	^{71}Ga	۳۰۰۰	۰٫۰۳
^{53}Cr	^{71}Ga	۳۰۰۰	۰٫۱
^{55}Mn	^{71}Ga	۳۰۰۰	۰٫۰۵
^{56}Fe	^{103}Rh	۳۰۰۰	۰٫۲
^{57}Fe	^{103}Rh	۳۰۰۰	۱٫۵
^{60}Ni	^{71}Ga	۳۰۰۰	۱٫۵

ایزوتوپ/عنصر	استاندارد داخلی	تفکیک استفاده شده	حد تشخیص ($\mu\text{g l}^{-1}$)
^{62}Ni	^{71}Ga	۳۰۰۰	۲٫۰
^{63}Cu	^{103}Rh	۳۰۰۰	۰٫۳
^{65}Cu	^{103}Rh	۳۰۰۰	۰٫۳
^{66}Zn	^{103}Rh	۳۰۰۰	۱٫۰
^{68}Zn	^{103}Rh	۳۰۰۰	۱٫۵
^{81}Se	^{71}Ga	۳۰۰۰	۱٫۰
^{86}Sr	^{89}Y	۳۰۰	۰٫۵
^{88}Sr	^{89}Y	۳۰۰	۰٫۲
^{110}Cd	^{115}In	۳۰۰	۰٫۰۳
^{111}Cd	^{115}In	۳۰۰	۰٫۰۴
^{200}Hg	^{205}Tl	۳۰۰	۰٫۵
^{202}Hg	^{205}Tl	۳۰۰	۰٫۴
^{206}Pb	^{205}Tl	۳۰۰	۰٫۲
^{208}Pb	^{205}Tl	۳۰۰	۰٫۱۵

*. حد تشخیص براساس واحد میلی گرم بر لیتر است.

سؤال مباحثه‌ای ۷-۷. در مورد صحت اطلاعات موجود در جدول ۷-۱۹ نظر بدهید.

پاسخ. بین غلظت اندازه‌گیری‌شده و مقادیر تأییدشده انطباق خوبی وجود دارد. با این حال برخی عدم تطابق‌ها مشاهده می‌شود و شامل مقدار اندازه‌گیری‌شده برای سلنیم است. این ممکن است مربوط به مزاحمت ناحیه‌ی ۸۲ amu باشد که منشأ آن $^1\text{H}^{81}\text{Br}$ است. به علاوه، امکان اندازه‌گیری نیکل و جیوه در نمونه وجود ندارد. این روش سپس برای آنالیز چهار محصول لبنی شامل شیر گاو، شیر پاستوریزه، شیر انسان و شیر خشک به کار برده شد (جدول ۷-۲۰).

جدول ۷-۱۹. آنالیز ICP-SFMS پودر سرشیر طبیعی (CRM, BCR, ۰۶۳ R) [۸].

ایزوتوپ/عنصر	مقدار تأییدشده	غلظت اندازه‌گیری‌شده (mg g^{-1}) ($n = 5$)
^{23}Na	4.37 ± 0.04	4.3 ± 0.1
^{24}Mg	1.26 ± 0.04	1.27 ± 0.05
^{44}Ca	13.5 ± 0.2	13.3 ± 1.0

ایزوتوپ/عنصر	مقدار تأییدشده	غلظت اندازه‌گیری‌شده (mg g^{-1}) ($n = 5$)
^{56}Fe	2.3 ± 0.4	2.1 ± 0.3
^{63}Cu	0.60 ± 0.03	0.5 ± 0.2
^{66}Zn	4.9 ± 1	4.9 ± 2
^{208}Pb	18.5 ± 2.1	1.9 ± 2
ایزوتوپ/عنصر	مقدار مشخص‌شده	غلظت اندازه‌گیری‌شده (mg g^{-1}) ($n = 5$)
^{82}Se	0.13 ± 0.02	0.19 ± 0.03
ایزوتوپ/عنصر	مقدار داده‌شده	غلظت اندازه‌گیری‌شده (mg g^{-1}) ($n = 5$)
^{27}Al	4.7 ± 9	4.7 ± 10
^{52}Cr	4.7 ± 8	5.2 ± 7
^{60}Ni	2.1 ± 6	nd*
^{111}Cd	$0.5-2.5$	2.4 ± 0.4
^{202}Hg	$0.19/0.36$	nd*

*. غیرقابل آشکارسازی

جدول ۷-۲ اندازه‌گیری مقادیر عناصر بسیار جزئی، کم‌مقدار و اصلی در نمونه‌های شیر [۸].

عناصر اصلی	شیر پاستوریزه (mg l^{-1})	شیر گاو (mg l^{-1})	شیر انسان (mg l^{-1})	پودر شیر خشک (mg l^{-1})
^{23}Na	441 ± 9	429 ± 9	128 ± 4	467 ± 10
^{24}Mg	60 ± 2	84 ± 3	21 ± 2	59 ± 2
^{44}Ca	443 ± 8	700 ± 14	129 ± 6	571 ± 13
^{27}Al	nd	nd	nd	71 ± 5
^{52}Cr	nd	nd	nd	1.2 ± 0.1
^{55}Mn	5.6 ± 0.4	2.1 ± 1	6.1 ± 0.4	6.1 ± 1
^{56}Fe	44 ± 2	62 ± 3	250 ± 8	356 ± 17
^{60}Ni	nd	nd	nd	3.6 ± 0.2
^{63}Cu	7.3 ± 0.5	9.4 ± 0.9	118 ± 8	53 ± 4
^{66}Zn	$0.87 \pm 0.06^*$	$1.33 \pm 0.09^*$	$1.23 \pm 0.08^*$	$1.9 \pm 0.1^*$
^{82}Se	3.8 ± 0.2	4.1 ± 0.2	10 ± 5	8.7 ± 0.5
^{88}Sr	308 ± 23	284 ± 14	77 ± 5	283 ± 12

عنصر جزیی و کم‌مقدار	شیر پاستوریزه ($\mu\text{g l}^{-1}$)	شیر گاو ($\mu\text{g l}^{-1}$)	شیر انسان ($\mu\text{g l}^{-1}$)	پودر شیر خشک ($\mu\text{g l}^{-1}$)
^{201}Hg	nd	nd	nd	nd
^{208}Pb	nd	0.9 ± 0.3	nd	1.2 ± 0.2

* با واحد mg l^{-1}

۷-۷ تجزیه‌ی دارویی

در محصولات دارویی به دو دلیل واضح نیاز به کنترل دقیق و مداوم فلزات داریم.

- فلزات ترکیبات مهمی برای محصولات دارویی مانند داروهای درمان زخم‌ها و داروهای درمان سرطان به شمار می‌روند که بر پایه‌ی ترکیبات آلی فلزی هستند.
- فلزات می‌توانند در محصول نهایی دارویی به دلایل زیر موجود باشند.

الف) آلودگی در حین تولید. **ب)** استفاده از آن‌ها به جای کاتالیزور در فرایند تولید.

جفت کردن کروماتوگرافی مایع با ICP-MS مزیت‌های بارز زیادی دارد. این روش قبلاً بحث شده است [۹].

مفاهیمی که این روش دربر می‌گیرد به شرح زیر است.

- واکنش‌های مشتق‌سازی با مس و آهن برای تعیین مقدار آمین‌ها و کربوکسیلیک اسیدها
- مطالعات متابولیسمی شامل تهیه‌ی پپتیدهای نشان‌دار شده با برم در پلاسمای خون
- تجزیه‌ی شیمیایی ترکیبی مواد مشتق‌شده از بسترهای فاز جامد تکی
- تعیین فسفریل‌دار شدن پروتئین‌ها در ژل - الکتروفورز با استفاده از خارج کردن لیتری

ICP-MS

خلاصه

اهمیت تکنولوژی پلاسمای جفت‌شده‌ی القایی در تهیه‌ی اطلاعات با ارزش مربوط به عناصر برای محدوده‌ی وسیعی از کاربردهای مختلف در این بخش مورد مطالعه قرار گرفت.

مراجع

1. Spence, L. D., Baker, A. T. and Byrne, J. P., *J. Anal. At. Spectrom.*, **15**, 813–819 (2000).
2. Wang, J., Nakazato, T., Sakananishi, K., Yamada, O., Tao, H. and Saito, I., *Anal. Chim. Acta*, **514**, 115–124 (2004).
3. Nixon, D. E., Neubauer, K. R., Eckdahl, S. J., Butz, J. A. and Burritt, M. F., *Spectrochim. Acta*, **B59**, 1377–1387 (2004).
4. Pedreira, W. R., da Silva Queiroz, C. A., Abrao, A. and Pimentel, M. M., *J. Alloys Compounds*, **374**, 129–132 (2004).
5. Pedreira, W. R., Sarkis, J. E. S., Rodrigues, I. A., Tomiyoshi, I. A. and da Silva Queiroz, C. A. and Abrao, A., *J. Alloys Compounds*, **323/324**, 9–52 (2001).
6. Fritsche, J. and Meisel, T., *Sci. Total Environ.*, **325**, 145–154 (2004).
7. Wedepohl, K. H., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59**, 1217–1232 (1995).
8. Martino, F. A. R., Sanchez, M. L. F. and Sanz Medel, A., *J. Anal. At. Spectrom.*, **15**, 163–168 (2000).
9. Marshall, P. S., Leavens, B., Heudi, O. and Ramirez-Molina, *C.J.Chromatogr. A* **1056**, 3–12 (2004).

فصل هشتم

اطلاعات تکمیلی: ثبت نتایج و منابع انتخاب شده

اهداف یادگیری

- توانایی ثبت نتایج و اطلاعات در آزمایشگاه
- پیشنهاد دادن منابع اضافی جایگزین قابل رجوع شامل کتاب‌ها، مجلات و اینترنت

۸-۱ ثبت نتایج و اطلاعات در آزمایشگاه

۸-۱ مقدمه

همه‌ی فعالیت‌های آزمایشگاهی باید با توجه‌ی کامل به مقررات ایمنی انجام شوند. این مقررات، کنترل مواد خطرناک برای سلامتی^۱ (COSHH) در انگلستان مربوط به ارزیابی مضرات و خطرهای موجود در هنگام استفاده از مواد شیمیایی و تجهیزات آزمایشگاهی در محیط کار است.

هنگام کار در آزمایشگاه ثبت اطلاعات به روش اصولی مرتبط با جزییات نمونه (مانند شکل ظاهری نمونه و مسایلی از این قبیل)، نوع آماده‌سازی مورد نیاز برای نمونه (مانند خشک کردن و نرم کردن احتمالی نمونه)، روش تجزیه، روش کالیبراسیون (مانند کالیبراسیون مستقیم با استفاده از ۵ استاندارد در محدوده‌ی غلظتی ۵٪ تا ۵ میکروگرم در میلی‌لیتر) و ثبت نتایج (مانند ثبت علامت‌های

1. Control Of Substances Hazardous to Health

خوانده‌شده برای هر استاندارد و نمونه‌ی تجزیه‌شده) ضروری است. در زیر نمونه‌هایی از صفحات ثبت نتایجی آمده است که می‌توانند برای اطمینان از ثبت همه‌ی اطلاعات با روش مدرن استفاده شود. احتمال دارد همه‌ی این صفحات جامع نباشند و ممکن است بر حسب نیاز احتیاج به اصلاح داشته باشند.

اولین صفحه‌ی ثبت نتایج (الف) اجازه‌ی تعیین روش‌های پیش آماده‌سازی اولیه را می‌دهد که ممکن است قبل از آماده‌سازی نمونه نیاز به انجام آن‌ها باشد. صفحه‌ی ثبت نتایج (ب) موارد مورد نیاز برای آماده‌سازی نمونه را شامل می‌شود. صفحات ثبت نتایج (ج) و (د) به ترتیب شامل نیازهای دستگاهی برای ICP-AES و ICP-MS است.

۸-۱-۲ مثالی از فرم اطلاعات

فرم اطلاعات الف: پیش آماده‌سازی نمونه	
-	کد نمونه.....
-	منبع نمونه.....
-	نمونه‌ی خشک شده
☐	بله
☐	خیر
-	در گرمکن خشک شده است.....
-	در هوا خشک شده است.....
-	موارد دیگر.....
-	آسیاب کردن و الک کردن
-	آسیاب استفاده‌شده (مدل و نوع).....
-	اندازه‌ی ذرات.....
-	مخلوط کردن نمونه
-	هم‌زدن دستی
☐	بله
☐	خیر

هم زدن مکانیکی

بله ☐ خیر ☐

سایر موارد.....

- نگهداری نمونه در یخچال

بله ☐ خیر ☐

موارد دیگر.....

- پیش آماده سازی شیمیایی

بله ☐ خیر ☐

افزودن باز خاص..... یا اسید خاص.....

pH=..... یا بافر.....

فرم اطلاعات ب: آماده سازی نمونه برای تجزیه با پلاسمای جفت شده ی القایی

- وزن نمونه (ها) که با دقت تا چهار رقم اعشار اندازه گیری شده است.

وزن ظرف و نمونه..... گرم

وزن ظرف..... گرم

وزن نمونه..... گرم

وزن نمونه ۱..... گرم

وزن نمونه ۲..... گرم

وزن نمونه ۳..... گرم

- هضم اسیدی

ظرف استفاده شده (مدل و نوع).....

گرمکن الکتریکی یا لوازم دیگر استفاده شده.....

هضم تحت کنترل دمایی انجام شده یا نه.....

نوع اسید استفاده شده.....

حجم اسید استفاده شده..... میلی لیتر

جزئیات دیگر.....

روش های دیگر تخریب بافت نمونه مانند ذوب، خاکسترسازی خشک و غیره.....
 رقیق سازی نمونه (دربر دارنده‌ی روش و فاکتور رقت)
 موارد دیگر

- افزودن استاندارد داخلی
 قبل از هضم افزوده شده

☐ بله ☐ خیر

پس از هضم افزوده شده

☐ بله ☐ خیر

- شاهد نمونه و واکنش گر.....

فرم اطلاعات ج: روش تجزیه‌ای استفاده شده برای تجزیه با پلاسمای جفت شده‌ی القایی

- مشخصات ICP

کارخانه‌ی سازنده.....

فرکانس.....هرتز

توان.....کیلووات

ارتفاع مشاهده.....میلی متر بالای سیم پیچ

- سرعت های جریان گاز آرگون

سرعت جریان گاز خروجی.....لیتر بر دقیقه

سرعت جریان گاز میانی.....لیتر بر دقیقه

سرعت جریان گاز تزریق کننده.....لیتر بر دقیقه

- روش تزریق نمونه

مه پاش یا محفظه‌ی مه پاشی.....

- طیف سنج متوالی یا هم زمان.....

عناصر و طول موج های استفاده شده.....

- جزییات کمی

ارتفاع پیک	
☐ بله	☐ خیر
سطح زیر پیک	
☐ بله	☐ خیر
روش استفاده شده	
☐ دستی	☐ الکترونیک
..... استاندارد داخلی.....	
..... استاندارد خارجی.....	
روش کالیبراسیون	
☐ مستقیم	☐ افزایش استاندارد
..... تعداد استانداردهای کالیبراسیون.....	
..... تعداد محدوده‌ی خطی کالیبراسیون.....	
فرم اطلاعات د: روش تجزیه‌ای استفاده شده برای تجزیه با پلاسمای جفت شده القایی -	
طیف سنج جرمی	
- مشخصات ICP	
..... کارخانه‌ی سازنده.....	
فرکانس.....هرتز	
توان.....کیلووات	
- سرعت‌های جریان گاز آرگون	
سرعت جریان گاز خروجی.....لیتر بر دقیقه	
سرعت جریان گاز میانی.....لیتر بر دقیقه	
سرعت جریان گاز تزریق کننده.....لیتر بر دقیقه	
- روش تزریق نمونه	
.....مه‌پاش یا محفظه‌ی مه‌پاشی.....	

- طیف‌سنج جرمی	
عناصر و نسبت‌های جرم به بار.....	
شیوه‌ی پیمایش یا جهش پیکی.....	
- جزییات کمی	
ارتفاع پیک	
☐ بله	☐ خیر
سطح زیر پیک	
☐ بله	☐ خیر
روش استفاده‌شده	
☐ دستی	☐ الکترونیکی
استاندارد داخلی.....	
استاندارد خارجی.....	
روش کالیبراسیون	
☐ مستقیم	☐ افزایش استاندارد
تعداد استانداردهای کالیبراسیون.....	
تعداد محدوده‌ی خطی کالیبراسیون.....	

۸-۲ منابع انتخاب‌شده

تعدادی از منابع جایگزین اضافی می‌توانند برای کمک به شما در الف) درک اصول روش‌ها و شیوه‌های مورد استفاده برای پلاسمای جفت‌شده‌ی القایی یا ب) به روز بودن شما استفاده شوند.

۸-۲-۱ به روز بودن

پرکاربردترین روش برای به روز بودن، در ارتباط بودن با مجلات مناسب است که نتایج تحقیقات مربوط به استفاده و کاربرد طیف‌سنجی ICP را چاپ می‌کنند. نام برخی از مجلات مفید در جدول ۸-۱ آمده است.

یافتن ناشرانی که اجازه می دهند محتویات مجله‌ی آن‌ها به صورت رایگان از طریق اینترنت استفاده شود کاربرد زیادی دارد. با استفاده از سیستم هشدار شما می‌توانید به صورت خودکار از آخرین نتایج تحقیقات چاپ شده در مجلات انتخاب شده مطلع شوید. این ابزار ارزشمند برای اطلاع از آخرین نتایج تحقیقاتی است که این مجلات منتشر می‌کنند. انتخاب ناشران اصلی مجلات به علاوه وب سایت‌های مرتبط با آن‌ها در جدول ۸-۲ آمده است.

بیش تر مجلات هم چنین به صورت الکترونیکی به وسیله‌ی کامپیوتر قابلیت دسترسی دارند. این سایت‌ها به شما اجازه می‌دهند که شما مقالات آن‌ها را با فرمت pdf یا html دریافت کنید. در فرمت pdf مقاله دقیقاً به همان صورتی مشاهده می‌شود که شما می‌توانید آن را در مخزن کتابخانه پیدا کنید. در فرمت html مقاله لینک‌هایی به جداول، شکل‌ها و مراجع دارد.

۸-۲-۲ درک اصول ICP و مطالب مربوط به آن

منابع اختصاصی برای این منظور کتاب‌هایی هستند که بر روی موضوعات مورد بحث متمرکز می‌شوند. همان گونه که کتاب‌های زیادی مستقیماً به بحث در مورد ICP می‌پردازند، کلمات کلیدی دیگری که ممکن است مفید باشند به شرح زیر است:

- طیف سنجی اتمی
- طیف سنجی جرمی معدنی
- طیف سنجی پلاسما
- تجزیه‌ی شیمیایی صنعتی
- شیمی تجزیه

برخی کتاب‌های ویژه که ممکن است برای مطالعه‌ی عمیق تر در زمینه‌ی ICP مفید باشند در جدول ۸-۳ آمده‌اند. سایر کتاب‌هایی که مطالب مربوط به این بحث مانند نمونه برداری، پیش آماده سازی نمونه و مطالعات اختصاصی مربوط به آن را پوشش می‌دهند در جدول ۸-۴ تا ۸-۶ آمده‌اند. به علاوه، جدول ۸-۷ کتاب‌هایی را پیشنهاد می‌کند که ممکن است در مطالعات جامع تر و گسترده تر شامل مواد مرجع، کنترل کیفیت در آزمایشگاه، مطالعات تقسیمی در مورد عناصر، آمار و کمومتریکس و ایمنی

در آزمایشگاهی که منبع جایگزین برای اینترنت باشند. هنگام استفاده از اینترنت دقت در مورد صحت منبع اطلاعاتی ضروری است. توصیه می‌شود تنها منابع شناخته‌شده استفاده شوند. برخی سایت‌های مناسب در جدول ۸-۸ داده شده‌اند.

جدول ۸-۱. لیست الفبایی از مجلات انتخابی منتشرکننده‌ی مقالات مرتبط با ICP.

مجله	ناشر	آدرس اینترنتی
Analyst	The Royal Society of Chemistry	http://www.rsc.org/is/journals/current/analyst/analyt.htm
Acta Analytica Chimica	Elsevier	http://authors.elsevier.com/JournalDetail.html?PubID=502681&Precis=DESC
Analytical Chemistry	American Chemical Society	http://pubs.acs.org/journals/ancham/
Analytical Journal of (JAAS) Spectrometry Atomic	of The Royal Society of Chemistry	http://www.rsc.org/is/journals/current/jaas/jaaspub.htm
Environmental Journal of (JEM) Monitoring	of The Royal Society of Chemistry	http://www.rsc.org/is/journals/current/jem/jempub.htm
Journal Microchemical	Elsevier	http://authors.elsevier.com/JournalDetail.html?PubID=620391&Precis=DESC
Acta, Part Spectrochimica B	Elsevier	http://authors.elsevier.com/JournalDetail.html?PubID=525437&Precis=DESC
Talanta	Elsevier	http://authors.elsevier.com/JournalDetail.html?PubID=525438&Precis=DESC
Analytical Trends in Chemistry	Elsevier	http://authors.elsevier.com/JournalDetail.html?PubID=502695&Precis=DESC

جدول ۸-۲. مهم‌ترین ناشران مجلات.

ناشر	آدرس اینترنتی
The Royal Society of Chemistry	http://www.rsc.org
American Chemical Society	http://www.pubs.acs.org
Wiley	http://www.wiley.com
Elsevier	http://www.elsevier.com
CRC Press	http://www.crcpress.com
Springer-Verlag	http://springerlink.metapress.com

جدول ۸-۳. کتاب‌های ویژه در زمینه‌ی ICP.

Lajunen, L. H. J. and Peramaki, P., Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission, 2nd Edition, The Royal Society of Chemistry Cambridge, UK, 2004.
Holland, J. G. and Tanner, S. D (Eds), Plasma Source Mass Spectrometry: Applications and Emerging Technologies, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 2003.
Nolte, J., ICP Emission Spectrometry: A Practical Guide, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2003.
Thomas, R., Practical Guide to ICP-MS, Marcel Dekker, New York, 2003.
Broekaert, J., Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasmas, Wiley-Interscience, New York, 2002.
Beauchemin, D., Gregoire, D. C., Karanassios, V., Wood, T. J. and Mermet, J. M., Discrete Sample Introduction Techniques for Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 2000.
Caruso, J. A., Sutton, K. L. and Ackley, K. L., Elemental Speciation: New Approaches for Trace Element Analysis, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 2000.

Taylor, H., Inductively Coupled Plasma–Mass Spectrometry: Practices and Techniques, Academic Press, London, 2000.
Ebdon, L., Evans, E. H., Fisher, A. S. and Hill, S. J., An Introduction to Analytical Atomic Spectrometry, Wiley, Chichester, UK, 1998.
Montaser, A., Inductively Coupled Plasma–Mass Spectrometry, 2nd Edition, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 1998.
Dean, J. R., Atomic Absorption and Plasma Spectroscopy, 2nd Edition, ACO Series, Wiley, Chichester, UK, 1997.
Lobinski, R. and Marczenko, Z., Spectrochemical Trace Analysis for Metals and Metalloids, in Wilson and Wilsons Comprehensive Analytical Chemistry, Vol. XXX, Weber, S. G. (Ed.), Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 1996.
Evans, E. H., Giglio, J. J., Castellano, T. M. and Caruso, J. A., Inductively Coupled and Microwave Induced Plasma Sources for Mass Spectrometry, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 1995.
Howard, A. G. and Statham, P. J., Inorganic Trace Analysis. Philosophy and Practice, Wiley, Chichester, UK, 1993.
Slickers, K., Automatic Atomic Emission Spectroscopy, 2nd Edition, Bruhlsche Universitätsdruckerei, Giessen, Germany, 1993.
Vandecasteele, C. and Block, C.B., Modern Methods of Trace Element Determination, Wiley, Chichester, UK, 1993.
Jarvis, K. E., Gray, A. L. and Houk, R. S., Handbook of Inductively Coupled Plasma–Mass Spectrometry, Blackie Academic and Professional, Glasgow, UK, 1992.
Lajunen, L. H. J., Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 1992.
Holland, G. and Eaton, A. N., Applications of Plasma Source Mass Spectrometry, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 1991.
Jarvis, K. E., Gray, A. L., Jarvis, I. and Williams, J. G., Plasma Source Mass Spectrometry, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 1990.
Sneddon, J., Sample Introduction in Atomic Spectroscopy, Vol. 4, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 1990.
Date, A. R. and Gray, A. L., Applications of Inductively Coupled Plasma–Mass Spectrometry, Blackie Academic and Professional, Glasgow, UK, 1989.
Moore, G. L., Introduction to Inductively Coupled Plasma–Atomic Emission Spectroscopy, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 1989.
Thompson, M. and Walsh, J. N., A Handbook of Inductively Coupled Plasma Spectrometry, 2nd Edition, Blackie Academic and Professional, Glasgow, UK, 1989.
Adams, F., Gijbels, R. and van Grieken, R., Inorganic Mass Spectrometry, Wiley, New York, 1988.
Ingle, J. D. and Crouch, S. R., Spectrochemical Analysis, Prentice-Hall International, London, 1988.
Boumans P. W. J. M., Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry, Parts 1 and 2, Wiley, New York, 1987.
Montaser, A. and Golightly, D. W., Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry, VCH Publishers, New York, 1987.

جدول ۸-۴. کتاب‌های ویژه‌ی نمونه‌برداری.

Conklin, A. R., Field Sampling: Principles and Practices in Environmental Analysis, Marcel Dekker, New York, 2004.
Bodger, K., Fundamentals of Environmental Sampling, Rowman & Littlefield Publishers, Lanham, MD, USA, 2003.
Muntau, H., Comparative Evaluation of European Methods for Sampling and Sample Treatment of Soil, Diane Publishing Company, Collingdale, PA, USA, 2003.
Popek, E. P., Sampling and Analysis of Environmental Chemical Pollutants: A Complete Guide, Academic Press, Oxford, UK, 2003.
Csuros, M., Environmental Sampling and Analysis for Metals, CRC Press, Boca Raton, FL, USA, 2002.
Csuros, M., Environmental Sampling and Analysis: Laboratory Manual, CRC Press, Boca Raton, FL, USA, 1997.

Ostler, N. K., Sampling and Analysis, Prentice Hall, New York, 1997.
Hess, K., Environmental Sampling for Unknowns, CRC Press, Boca Raton, FL, USA, 1996.
Keith, L. H., Principles of Environmental Sampling, Oxford University Press, Oxford, UK, 1996.
Keith, L. H., Compilation of EPA's Sampling and Analysis Methods, CRC Press, Boca Raton, FL, USA, 1996.
Harsham, K. D., Water Sampling for Pollution Regulation, Taylor and Francis, London, 1995.
Quevauviller, Ph., Quality Assurance in Environmental Monitoring: Sampling and Sample Pretreatment, Wiley, Chichester, UK, 1995.
Russell Boulding, J., Description and Sampling of Contaminated Soils: A Field Guide, CRC Press, Boca Raton, FL, USA, 1994.
Carter, M. R., Soil Sampling and Methods of Analysis, CRC Press, Boca Raton, FL, USA, 1993
Baiescu, G. E., Dumitrescu, P. and Gh. Zugravescu, P., Sampling, Ellis Horwood, London, 1991.
Keith, L. H., Environmental Sampling and Analysis: A Practical Guide, Lewis Publishers Inc., Chelsea, MI, USA, 1991.

جدول ۸-۵. کتاب‌های ویژه‌ی آماده‌سازی نمونه.

Dean, J. R., Methods for Environmental Trace Analysis, AnTS Series, Wiley, Chichester, UK, 2003.
Mitra, S. (Ed.), Sample Preparation Techniques in Analytical Chemistry, Wiley-Interscience, New York, 2003.
Dean, J. R., Extraction Methods for Environmental Analysis, Wiley, Chichester, UK, 1998.
Kingston, H. M. and Jassie, L. B., Introduction to Microwave Sample Preparation, ACS Professional Reference Book, American Chemical Society, Washington, DC, USA, 1988.
Bock, R., A Handbook of Decomposition Methods in Analytical Chemistry, International Textbook Company, London, 1979.

جدول ۸-۶. کتاب‌های ویژه‌ی گونه‌شناسی.

Quevauviller, Ph., Method Performance Studies for Speciation Analysis, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 1997.
Van der Soot, H. A., Heasman, L. and Quevauviller, Ph., Harmonization of Leaching/Extraction Tests, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 1997.
Ure, A. M. and Davidson, C. M., Chemical Speciation in the Environment, Blackie Academic and Professional, Glasgow, UK, 1995.
Kramer, J. R. and Allen, H. E., Metal Speciation. Theory, Analysis and Application, Lewis Publishers Inc., Chelsea, MI, USA, 1988.

جدول ۸-۷. سایر کتاب‌های مفید.

کتاب‌های ویژه‌ی ارزش‌گذاری، کنترل کیفیت و مواد مرجع
Chan, C. C., Lee, Y. C., Lam, H. and Zhang, X.-M., Analytical Method Validation and Instrument Performance Verifications, Wiley, Chichester, UK, 2004.
Ratliff, T. A., The Laboratory Quality Assurance System. A Manual of Quality Procedures and Forms, 3rd Edition, Wiley, Chichester, UK, 2003.
Barwick, V., Burke, S., Lawn, R., Roper, P. and Walker, R., Applications of Reference Materials in Analytical Chemistry, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 2001.
Stoepler, M., Wolf, W. R. and Jenks, P. J. (Eds.), Reference Materials for Chemical Analysis, Wiley, Chichester, UK, 2001.
Currell, G., Analytical Instrumentation. Performance Characteristics and Quality, AnTS Series, Wiley, Chichester, UK, 2000.
Prichard, F.E., Quality in the Analytical Chemical Laboratory, ACOI Series, Wiley, Chichester, UK, 1999.

کتاب های ویژه ی آمار و کمومتریکس
Chau, F. T., Leung, A. K. M., Liang, Y. Z. and Gao, J. B., Chemometrics. From Basics to Wavelet Transform, Wiley, Chichester, UK, 2004.
Brereton, R. G., Chemometrics. Data Analysis for the Laboratory and Chemical Plant, Wiley, Chichester, UK, 2003.
De Levie, R., How to Use Excel in Analytical Chemistry and in General Scientific Data Analysis, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2001.
Meier, P. C. and Zund, R. E., Statistical Methods in Analytical Chemistry, 2nd Edition, Wiley, Chichester, UK, 2000.
Miller, J. N. and Miller, J. C., Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry, 4th Edition, Prentice Hall, Harlow, UK, 2000.
Farrant, T. J., Practical Statistics for the Analytical Chemist, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 1997.
Massart, D. L., Vandeginste, B. G. M., Buydens, L. M. C., de Jong, S., Lewi, P. J. and Smeyers-Verbeke, J., Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part A, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 1997.
Adams, M. J., Chemometrics in Analytical Chemistry, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 1995.
کتاب های ویژه ی ایمنی در آزمایشگاه
Lewis, R. J., Hazardous Chemicals. Desk Reference, 5th Edition, Wiley, Chichester, UK, 2002.
Anon, Safe Practices in Chemical Laboratories, The Royal Society of Chemistry, London, 1989.
Anon, COSHH in Laboratories, The Royal Society of Chemistry, London, 1989.
Lenga, R. E. (Ed.), Sigma-Aldrich Library of Chemical Safety Data, 2nd Edition, Sigma-Aldrich Ltd, Gillingam, UK, 1988.

جدول ۸-۸. برخی از وب سایت های مفید

وب سایت	موسسه
http://www.acs.org	American Chemical Society (ACS)
http://iupac.chemsoc.org	Chemistry (IUPAC) International Union of Pure and Applied
http://www.lgc.co.uk	(LGC) Laboratory of the Government Chemist
http://www.cstl.nist.gov	Technology (NIST) National Institute of Standards and Laboratory
http://webbook.nist.gov	Technology (NIST) National Institute of Standards and 'WebBook'
http://www.rsc.org	The Royal Society of Chemistry (RSC)
http://sci.mond.org	Society of Chemical Industry (SCI)
http://www.epa.gov	Agency (USEPA) United States Environmental Protection
http://chem.sis.nlm.nih.gov	(USNLM) United States National Library of Medicine

خلاصه

ثبت نتایج عملی آزمایشگاهی قبل، در حین، و بعد از تجزیه ی عناصر کم مقدار ضروری است. فرم هایی برای ثبت اطلاعات به منزله ی راهنما برای اطمینان از این که اطلاعات مفید ثبت شده باشند تهیه شده اند. به علاوه، جزییات در محدوده ی منابع در دسترس به صورت کتاب و منابع الکترونیکی برای درک فناوری ICP و کاربردهای آن جهت تجزیه ی عناصر کم مقدار داده شده است.

پاسخ به سؤالات خودآزمایی

فصل ۱

پاسخ ۱-۱

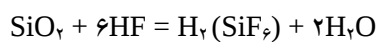
جدول زیر مقادیری را نشان می‌دهد که شما باید به‌دست آورده باشید.

کمیت	m	μm	nm
$3 \times 10^{-7} \text{ m}$	0.0000003 m	$0.3 \mu\text{m}$	300 nm
کمیت	1 mol l^{-1}	1 mmol l^{-1}	$1 \mu\text{mol l}^{-1}$
$6.9 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$	$1 \text{ mol l}^{-1} \times 6.9 \times 10^{-3}$	$1 \text{ mmol l}^{-1} \times 6.9$	$1 \mu\text{mol l}^{-1} \times 6900$
کمیت	$1 \mu\text{g ml}^{-1}$	1 mg ml^{-1}	$1 \text{ ng } \mu\text{l}^{-1}$
280 ppm	$1 \mu\text{g ml}^{-1} \times 280$	$1 \text{ mg ml}^{-1} \times 280$	$1 \text{ ng } \mu\text{l}^{-1} \times 280$

فصل ۲

پاسخ ۱-۲

هیدروفلوریک اسید واکنش‌گری برای حل کردن مواد پایه‌ی سیلیکایی است. سیلیکات‌ها براساس معادله‌ی زیر به یک گونه با فراریت بیش‌تر در محلول تبدیل می‌شوند:



فصل ۳

پاسخ ۱-۳

Nd:YAG مخفف کلمات سنگ نیودیمیم ایتریم آلومینیم (Neodymium Yttrium Aluminium Garnet)

فصل ۵

پاسخ ۵-۱

برای محاسبه‌ی طول موج معادله‌ی ۵-۱ به صورت زیر تغییر آرایش داده می‌شود:

$$\lambda = c / f$$

c در معنای ثابت، سرعت نور برابر با 3×10^8 متر بر ثانیه است بنابراین طول موج به صورت زیر محاسبه می‌شود (توجه کنید که واحد فرکانس هرتز یا «معکوس ثانیه» است).

$$\frac{3 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}}{5 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}} = 6 \times 10^{-7} \text{ m}$$

اگرچه مقدار محاسباتی برابر با $6 \times 10^{-7} \text{ m}$ به دست آمده است ولی معمولاً آن را به صورت 600 nm گزارش می‌کنند. این طول موج در ناحیه‌ی مرئی طیف الکترومغناطیسی قرار دارد.

پاسخ ۵-۲

با توجه به شکل ۵-۴ اختلاف انرژی بین این دو سطح برابر با 2.107 الکترون ولت است. با تبدیل واحد الکترون ولت به واحد ژول خواهیم داشت:

$$2.107 \times 1.602 \times 10^{-19} \text{ J} = 3.375 \times 10^{-19} \text{ J}$$

با یادآوری این که انرژی با رابطه‌ی $E = hc/\lambda$ به دست می‌آید، طول موج به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$\lambda = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ Js} \times 3 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}}{3.375 \times 10^{-19} \text{ J}} = 5.889(8) \times 10^{-7} \text{ m} = 589 \text{ nm}$$

پاسخ ۵-۳

با یادآوری این که انرژی با رابطه‌ی $E = hc/\lambda$ به دست می‌آید، انرژی این انتقال طیفی به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$E = \frac{6,626 \times 10^{-34} \text{ Js} \times 3 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}}{589 \times 10^{-9} \text{ m}} = 3,37 \times 10^{-19} \text{ J}$$

این مقدار برای هر فوتون است. برای هر مول فوتون این مقدار باید در عدد آووگادرو ضرب شود:

$$3,37 \times 10^{-19} \text{ J} \times 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

که انرژی برابر با: $E = 203544 \text{ Jmol}^{-1}$ را دارد. با جایگزینی این مقادیر در معادله ی بولتزمن خواهیم داشت:

$$N_1 / N_0 = 2 \exp(-203544 \text{ Jmol}^{-1} / 8,314 \text{ JK}^{-1} \text{mol}^{-1} \times 7000 \text{ K})$$

$$N_1 / N_0 = 2 \exp(-3,5) = 0,06$$

بنابراین در دمای ۷۰۰۰ درجه ی سانتی گراد پلاسما ۶٪ اتم ها در حالت برانگیخته هستند.

پاسخ ۴-۵

از معادله ی ۴-۵ خواهیم داشت:

$$\Delta \lambda_N = \lambda^2 \Delta \nu / C$$

$$= (589 \times 10^{-9} \text{ m})^2 (1 / 2,5 \times 10^{-9} \text{ s}) / (3 \times 10^8 \text{ ms}^{-1})$$

$$= [(3,469 \times 10^{-17}) \text{ m}^2 \times (4 \times 10^8 \text{ s}^{-1})] / 3 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$$

$$= 4,625 \times 10^{-12} \text{ m}$$

که بنابراین پهنای طبیعی طول موج برابر با ۴۶ nm خواهد بود.

پاسخ ۵-۵

از معادله ی ۷-۵ خواهیم داشت:

$$\Delta\lambda_D = (2 \times 589 \times 10^{-9} \text{ m} / 3 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}) \\ \times \sqrt{(2 \times 8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 2500 \text{ K} / 23 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1})} \\ \Delta\lambda_D = (3,927 \times 10^{-15} \text{ s}) \sqrt{(1807391 \text{ J kg}^{-1})}$$

با یادآوری این‌که $1 \text{ J} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$ و بعد از انجام محاسبات پهنای طول موجی داپلری برابر با مقدار زیر خواهد بود:

سپس با مجذور مربع شدن عبارت داخل پرانتز خواهیم داشت:

$$\Delta\lambda_D = (3,927 \times 10^{-15} \text{ s})(1344 \text{ m}^{1/2} \text{ s}^{-1/2})$$

که به معادله‌ی زیر ساده می‌شود:

$$\Delta\lambda_D = (3,927 \times 10^{-15} \text{ s})(1344 \text{ ms}^{-1})$$

و بنابراین خواهیم داشت:

$$\Delta\lambda_D = 5,28 \times 10^{-12} \text{ m} \cong 5,3 \text{ pm} \cong 0,0053 \text{ nm}$$

پاسخ ۵-۶

برای طول موج‌های کم‌تر از 190 نانومتر، به دلیل این‌که اکسیژن هوا این طول موج‌ها را جذب می‌کند، دمیدن گاز مثل نیتروژن یا در خلأ قرار دادن طیف‌سنج الزامی است. ولی کارکرد معمول بیش‌تر طیف‌سنج‌ها در ناحیه‌ی $450-190$ نانومتر است.

پاسخ ۵-۷

چگالی شیار 1200 خط بر میلی‌متر معادل شیاری برابر با $833 \times 10^{-6} \text{ m}$ است. بنابراین d برابر با $833 \text{ } \mu\text{m}$ خواهد بود. بنابراین طول موج مرتبه اول برابر با 284 nm است. پس همین خط نشری برای مرتبه‌ی دوم در طول موج 142 nm اتفاق خواهد افتاد.

پاسخ ۵-۸

الف) با توجه به معادله‌ی ۵-۱۱ تفکیک به صورت زیر به دست می‌آید:

$$R = 1 \times (1200 \text{ nm}^{-1} \times 52 \text{ nm}) = 62400$$

ب) در طول موج ۳۰۰ nm کمترین تفکیک طول موجی برابر است با:

$$\Delta\lambda = 300 \text{ nm} / 62400 = 0.00481 \text{ nm}$$

پاسخ ۹-۵

با توجه به شکل ۱۵-۵ می‌توان مشاهده کرد که لوله‌ی تکثیرکننده‌ی فوتونی که فوتوکاتد آن ترکیبی از Na-K-Sb-Ca (سه فلز قلیایی) است، بیشترین ناحیه‌ی طول موجی (۹۰۰-۱۹۰ nm) را پوشش می‌دهد.

فصل ۶

پاسخ ۱-۶

وزن اتمی کلی کلر برابر است با:

$$\begin{aligned} &= (35 \times 75.78 / 100) + (37 \times 24.2 / 100) \\ &= (26.50) + (8.95) = 35.45 \end{aligned}$$

پاسخ ۲-۶

طیف‌سنج جرمی سیستم خلئی است که معمولاً با پمپ (توربو مولکولی، چرخشی و ...) کار می‌کند. پمپ‌ها برای عملکردشان به روغن نیاز دارند که این روغن می‌تواند به جای منبع یون‌های فلزی کم‌مقدار باشد. تعویض دوره‌ای روغن ضروری است.

پاسخ ۳-۶

در آنالیز چندعنصری متوالی هر اتمی در زمانی اندازه‌گیری می‌شود اگرچه محلول مورد نظر حاوی عناصر زیادی باشد. ولی در تجزیه‌ی چندعنصری هم‌زمان همه‌ی عناصر موجود در محلول به طور هم‌زمان اندازه‌گیری می‌شوند. در طیف‌سنجی نوری ICP آنالیز چندعنصری متوالی با استفاده از تک فام‌ساز (آرایش Czerny-Turner) و تجزیه‌ی چندعنصری هم‌زمان با استفاده از چند فام‌ساز (آرایش Paschen-Runge) انجام می‌شود.

پاسخ ۴-۶

برای پاسخ این سؤال خواننده باید به قسمت‌های ۵-۶ و ۴-۵ مراجعه کند.

پاسخ ۵-۶

برای روی جرم اتمی ۶۶ (با فراوانی ۲۷/۸٪) در مقایسه با جرم اتمی ۶۴ (با فراوانی ۰/۹۵٪) ارجح است که با نیکل مزاحمت دارد.

پاسخ ۶-۶

برای تیتانیم جرم اتمی ۴۹ (با فراوانی ۵/۵٪) در مقایسه با جرم اتمی ۴۸ (با فراوانی ۰/۱۹٪) ارجح است که با کلسیم مزاحمت دارد.

پاسخ ۷-۶

به نظر می‌رسد که سلنیم (با جرم‌های ۷۸، ۸۰ و ۸۲) مزاحمت یون‌های با جرم یکسانی با کریپتون دارد. از آن‌جا که اندازه‌گیری کریپتون در گاز آرگون تقریباً غیرممکن است، این مسئله مشکلی ایجاد نمی‌کند. بعداً خواهیم دید که در این مشکل مزاحمت در این جرم‌ها را می‌توان با جرم‌های جایگزین برطرف کرد.

پاسخ ۸-۶

یون Ba^{+2} نصف جرم یون مادر خود با بار (Ba^{+1}) ظاهر می‌شود. با توجه به درجه‌ی اهمیت (براساس بزرگی اثر هر کدام)، یون‌های Ba^{+2} به ترتیب در جرم‌های ۶۹، ۶۸، ۶۷، ۶۶ و ۶۵ ایجاد می‌شوند.

پاسخ ۹-۶

از معادله‌ی ۱۶-۶ خواهیم داشت:

$$A = [(xB_p m_1 / m_p) - B_1] / (z - zx / y)$$

و بنابراین:

$$\begin{aligned}
 A &= [0.9521 \times (3.5 \times 10^{-6} \text{ g} \times 0.9215) \times (207.977 / 205.974) \\
 &\quad - (3.5 \times 10^{-6} \text{ g} \times 0.126)] / (0.5254 - 0.5254 \times 0.9521 / 2.1681) \\
 &= [0.9521 \times (3.225 \times 10^{-6} \text{ g}) \times (1.0097) - (4.410 \times 10^{-8} \text{ g})] / 0.2947 \\
 &= [(3.100 \times 10^{-6} \text{ g}) - (4.410 \times 10^{-8} \text{ g})] / 0.2947 \\
 &= (3.056 \times 10^{-6} \text{ g}) / 0.2947
 \end{aligned}$$

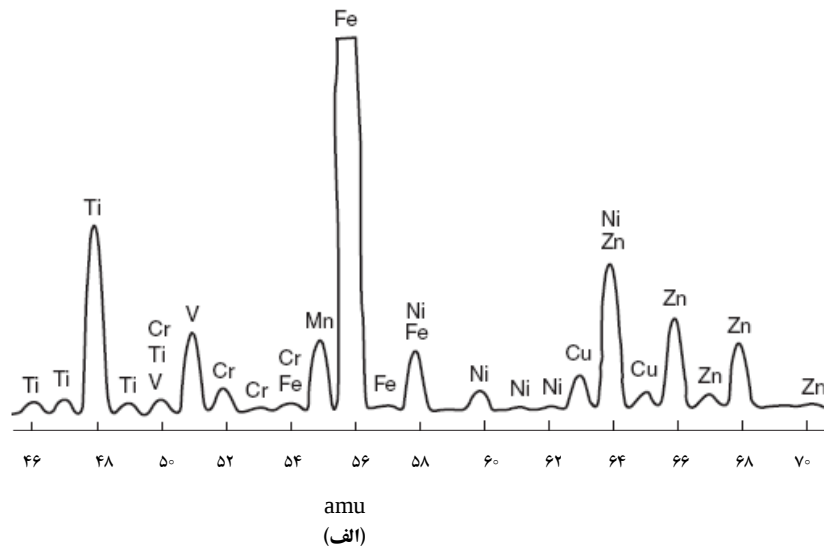
با در نظر گرفتن گرم 1.37×10^{-5} در 10^5 میلی لیتر محلول:

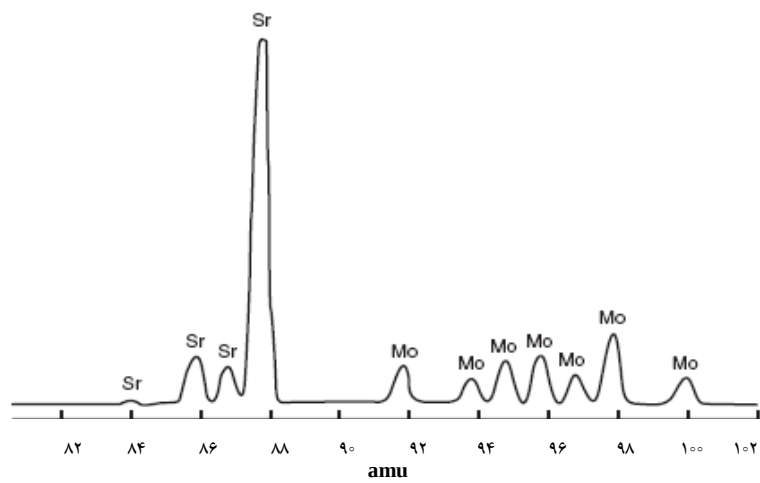
$$= 9.876 \times 10^{-8} \text{ g} \times \text{ml}^{-1} = 9.88 \mu\text{g ml}^{-1}$$

بنابراین غلظتی برابر با 9.88 ng ml^{-1} که بسیار به 100 ng ml^{-1} نزدیک است خواهیم داشت.

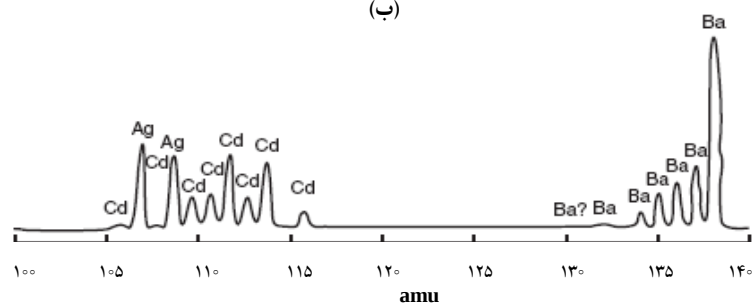
پاسخ ۱۰-۶

پیک‌های عناصر مختلفی از 46 amu تا 240 amu شکل سؤال خودآزمایی ۱۰-۶ در شکل‌های زیر مشخص شده‌اند.

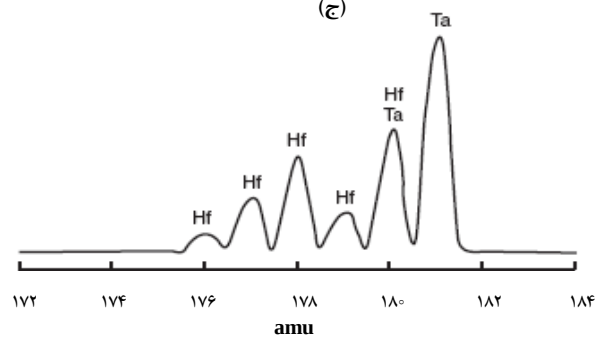




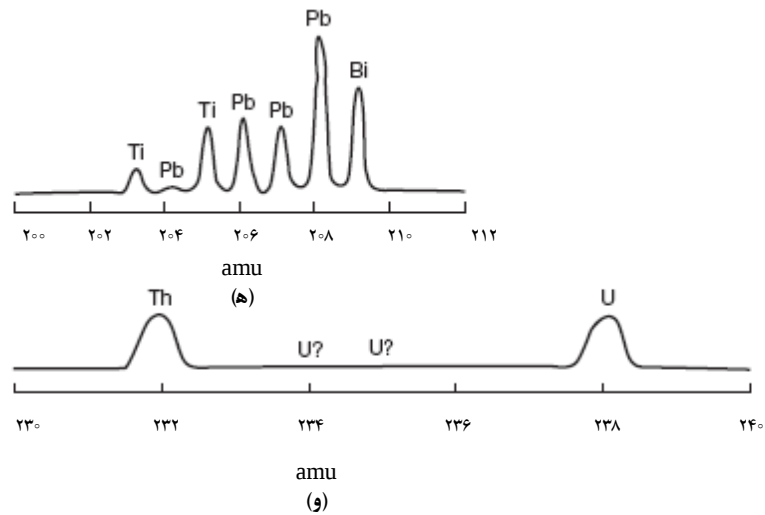
(ب)



(ج)



(د)



فصل ۷

پاسخ ۱-۷

جزء اصلی کاغذ خمیر چوب - ماده‌ای طبیعی است که از درختان به دست می‌آید. چون درخت‌ها در خاک رشد می‌کنند بنابراین ترکیب عنصری آن‌ها می‌تواند نشان‌دهنده‌ی منشأ آن‌ها باشد. چون خمیر چوب هر کاغذی از منابع مختلف به دست می‌آید بنابراین ترکیب عنصری متفاوتی دارند.

پاسخ ۲-۷

بعضی از عناصر خاکی کمیاب در جدول زیر نشان داده شده است.

اسم	نشانه
اسکاندیم	Sc
ایتریم	Y
لانتانیم	La
سدیم	Ce
پراسدیم	Pr
نئودیم	Nd
ساماریوم	Sm
یورپیم	Eu
تریم	Tb
دیسپرسیوم	Dy
هولمیم	Ho
اریتم	Er
تلوم	Tm
ایتریم	Yb
لوتشیوم	Lu

پاسخ ۳-۷

رقیق‌سازی ۱ + ۱۹۹۹ wt% در این مورد استفاده شده است.

پاسخ ۴-۷

غلظت $10 \mu\text{g l}^{-1}$ در این مورد استفاده شده است.

پاسخ ۵-۷

مقادیر بالاتر عناصر ضروری (Fe, Zn, Ca, Se) در نمونه‌های آب پنیر ممکن است به علت افزودنی‌ها به هنگام عمل‌آوری پنیر باشد.

پاسخ ۶-۷

وجود عناصر Al, Ni, Pb, Cd, Cr در نمونه‌های آب پنیر ممکن است به علت تولید آن در کارخانه باشد.