



بیستمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران
و ششمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران
۸ تا ۱۰ بهمن ماه ۱۳۹۲ - دانشگاه صنعتی شیراز



تعیین غلظت عناصر ماده با تصحیح خودجذبی از طریق عمق نفوذ نوری

زیبا دینی ترکمانی^۱، حمید غلامی^۱، ساره قهاری کرانی^۱، حمیدرضا شیروانی مهدوی^۱ و سیده زهرا شورشینی^۲

^۱ گروه فیزیک دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران مرکزی، خیابان سیمای ایران، شهرک قدس، تهران

^۲ گروه فیزیک دانشگاه الزهرا، خیابان ونک، تهران

چکیده - غلظت عناصر تشکیل دهنده‌ی یک آلیاژ شامل طلا، نقره و مس با استفاده از روش *CF-LIBS* قبل و پس از تصحیح اثر خود-جذبی با یکدیگر مقایسه می‌شود. در این روش با انتخاب دو خط از هر گونه، عمق نفوذ نوری برای خط‌ها محاسبه می‌شود. سپس شدت خط‌های گسیلی و پیرو آن دمای پلاسما بهینه می‌شود. از این رو غلظت عناصر با دقت بیشتری به دست می‌آید.
کلید واژه- بیناب‌نگاری میکروپلاسمای لیزری بدون واسنجی، پهنای خط، خودجذبی، شدت خط.

Determining Concentration of the Material Elements with Self-Absorption

Correction through optical penetration depth

Dini-Torkamani Ziba¹, Gholami Hamid¹, Ghahari-Korani Sare¹, Shirvani-Mahdavi Hamidreza¹ and

Shourshieni Seyede Zahra²

¹ Department of Physics, Islamic Azad University (CTB), Tehran

² Department of Physics, University of Alzra, Tehran

Abstract- The concentration of constituent elements of an alloy including gold, silver and copper is compared before and after correction of self-absorption using calibration-free LIBS method. In this method, by selecting two lines for each species, the optical penetration depth is calculated for the lines. Then, the intensity of emission lines, and therefrom the plasma temperature is going to be optimal. Therefore, the concentration of elements is obtained more accurately.

Keywords: Self-absorption, Calibration-free LIBS, Optical penetration depth, Line width.

۱- مقدمه

، g_u و g_l به ترتیب تبهگنی ترازهای u و l ، $L(cm)$ طول پلاسما و $\alpha(\lambda)$ ضریب جذب است و از رابطه‌ی زیر تعیین می‌شود:

$$\alpha(\lambda - \lambda_{ul}) = \frac{\lambda^4}{4\pi c^2} \frac{A_{ul} g_u n^s}{U^s(T)} e^{\frac{-E_l}{k_B T}} P(\lambda - \lambda_{ul}) \quad (2)$$

$A_{ul}(s^{-1})$ احتمال گذار، $n_s(cm^{-3})$ چگالی تعداد کل اتم‌های گونه‌ی s ، $E_l(j)$ انرژی تراز پائین، $U^s(T)$ تابع پارش، $k_B(erg K^{-1})$ ثابت بولتزمن، $T(K)$ دمای پلاسما و $P(\lambda)(cm^{-1})$ شکل خط بهنجار است و از رابطه‌ی زیر محاسبه می‌شود:

$$P(\lambda - \lambda_{ul}) = \frac{2}{\pi} \frac{\Delta\lambda_0}{4(\lambda - \lambda_{ul}) + \Delta\lambda_0^2} \quad (3)$$

$\Delta\lambda_0(cm)$ پهنای کامل در نیم‌بیشینه در نبود خودجذبی است. $\alpha(\lambda)L$ ، عمق نفوذ نوری در طول موج مرکزی $\lambda = \lambda_{ul}$ با رابطه‌ی زیر تعریف می‌شود:

$$\alpha_0 L = \frac{\lambda_{ul}^4 L}{4\pi^2 c} \frac{A_{ul} g_u n^s}{U^s(T)} \frac{1}{\Delta\lambda_0} e^{\frac{-E_l}{k_B T}} \quad (4)$$

برای مقادیر کم عمق نوری یا در شرایط نازک از نظر نوری رابطه‌ی ۱ به این صورت تقریب زده می‌شود:

$$n_{p0}(\lambda_{ul}) = \frac{8\pi}{\lambda^4} \frac{n_l}{n_u} \frac{g_u}{g_l} \alpha_0 L \quad (5)$$

نسبت شدت خط گسیل با حضور خودجذبی به شدت خط گسیل بدون خودجذبی را ضریب خودجذبی گویند [۵] و با استفاده از رابطه‌های ۱ و ۵ به صورت زیر به دست می‌آید:

$$SA = \frac{n_p(\lambda_{ul})}{n_{p0}(\lambda_{ul})} = \frac{1 - e^{-\alpha_0 L}}{\alpha_0 L} \quad (6)$$

با استفاده از رابطه‌های نیم‌پهنا $(\lambda_{1/2} = \lambda_{ul} \pm \frac{\Delta\lambda}{2})$ و $n_p(\lambda_{1/2}) = \frac{n_p(\lambda_{ul})}{2}$ نسبت پهنای کامل در حضور خودجذبی به پهنای کامل در نبود خودجذبی از رابطه‌ی زیر محاسبه می‌شود و در آن $\alpha = -0.54$ است.

$$\frac{\Delta\lambda}{\Delta\lambda_0} = (SA)^\alpha \quad (7)$$

نسبت شدت خط انتگرالی با وجود خودجذبی، $\bar{n}_p(\lambda_{ul})$ ، به شدت خط انتگرالی بدون خودجذبی، $\bar{n}_{p0}(\lambda_{ul})$ ، برابر است با:

$$\frac{\bar{n}_p(\lambda_{ul})}{\bar{n}_{p0}(\lambda_{ul})} = (SA)^\beta \quad (8)$$

که در آن $\beta = 0.46$ است.

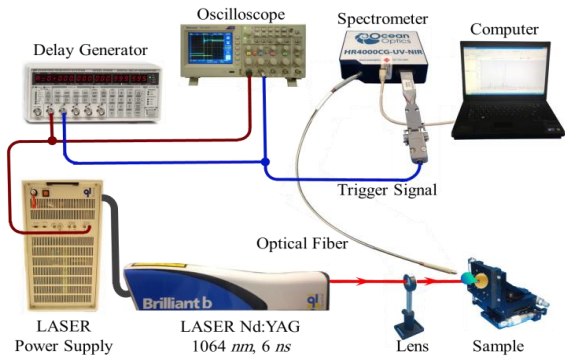
یکی از روش‌های شناسایی و تعیین غلظت عناصر تشکیل‌دهنده‌ی مواد، بیناب‌نگاری میکروپلاسمای لیزری بدون واسنجی (CF-LIBS) است. در این روش که با فرض کندگی استوکیومتری، تعادل ترمودینامیکی موضعی (LTE) و پلاسمای نازک، قابل استفاده است، پالس لیزر به وسیله‌ی یک عدسی همگرا بر روی نمونه متمرکز شده و در حجم کوچکی از ماده، یک پلاسمای زودگذر که مشخصات آن به چگالی انرژی و پهنای پالس لیزر وابسته است، تشکیل می‌شود [۱]. پلاسمای ایجادشده در بیشتر مواقع، برخلاف انتظار، از نظر نوری نازک نبوده و بنابراین قسمت قابل توجه‌ای از انرژی تابشی قبل از رسیدن به آشکارساز، توسط اتم‌ها یا یون‌های دیگر جذب می‌شود. این پدیده که خودجذبی نامیده می‌شود، موجب کاهش شدت خط گسیلی و افزایش پهنای آن می‌گردد [۲]. هم‌چنین هرچه میزان غلظت عنصری بیشتر باشد، خودجذبی آن نیز بیشتر خواهد شد. بنابراین در روش CF-LIBS، از خط‌های دارای خودجذبی نباید استفاده کرد. در زمینه‌ی تصحیح اثر خودجذبی مطالعات زیادی تاکنون انجام شده است [۳-۵]. در این مقاله، ضمن شناسایی خط‌های عناصر تشکیل‌دهنده‌ی یک آلیاژ شامل طلا، نقره و مس غلظت هر عنصر نیز با روش CF-LIBS و در نظر گرفتن تصحیح اثر خودجذبی با استفاده از عمق نفوذ نوری، تعیین می‌شود. نتایج نشان می‌دهد که اثر خودجذبی تأثیر به‌سزایی در اندازه‌گیری غلظت دارد.

۲- تئوری

از آنجاکه روش CF-LIBS، مبتنی بر پلاسمای نازک از نظر نوری است، غلظت‌سنجی می‌بایست از طریق خط‌هایی که شدت خط‌های گسیلی آن‌ها، متأثر از اثر خودجذبی نمی‌باشند، انجام شود. تحت شرط تعادل ترمودینامیکی موضعی در بازه‌ی زمان جمع‌آوری تابش پلاسما، شدت خط گسیل میان ترازهای بالای u و پایین l ، در حضور خودجذبی از رابطه‌ی زیر به دست می‌آید [۵]:

$$n_p(\lambda, L) = \frac{8\pi}{\lambda^4} \frac{n_l}{n_u} \frac{g_u}{g_l} (1 - e^{-\alpha(\lambda - \lambda_{ul})L}) \quad (1)$$

$\lambda_{ul}(cm)$ طول موج مرکزی گذار، $c(cm s^{-1})$ سرعت نور، n_l و $n_u(cm^{-3})$ به ترتیب چگالی جمعیت ترازهای u و l



شکل ۱: چیدمان آزمایش LIBS جهت شناسایی و تعیین غلظت عناصر نمونه

بیناب گسیلی حاصل از پلاسمای لیزری توسط فیبر نوری به بیناب‌نگار (Ocean Optics) با قدرت تفکیک ۰/۱۷ nm انتقال می‌یابد. بیناب میکروپلاسمای لیزری پس از تأخیر زمانی ۲/۵ μs که به وسیله‌ی یک مولد تأخیر زمانی ایجاد می‌شود، در مدت ۷ ms جمع‌آوری و ثبت می‌گردد. برای تنظیم دقیق زمان تأخیر، از یک اسیلوسکوپ استفاده می‌شود.

۴- بحث و تحلیل داده‌ها

آلیاژ استاندارد مورد استفاده شامل ۹۰/۰٪ طلا، ۱۰/۰٪ نقره و مس می‌باشد. از آن‌جاکه بیناب گسیلی هر گونه مانند اثر انگشت منحصر به فرد است، با مقایسه‌ی طول‌موج‌های اندازه‌گیری شده و مورد تأیید مؤسسه‌های استاندارد [۶]، شناسایی خطوط انجام می‌شود (جدول ۱). بیناب حاصل از آلیاژ در شکل ۲ آورده شده است.

جدول ۱: طول‌موج‌های شناسایی شده عناصر تشکیل‌دهنده‌ی نمونه مورد آزمایش

عناصر	Au I	Ag I	Cu I
	λ_{ref}	λ_{ref}	λ_{ref}
	۳۱۲/۲۷۸	۳۳۸/۲۸۸	۳۲۴/۷۵۴
	۳۸۹/۷۸۷	۵۲۰/۹۰۷	۵۱۰/۵۵۴
	۴۳۱/۵۱۱	۵۴۶/۵۴۹	۵۱۵/۳۲۴
	۴۴۳/۷۲۷		۵۲۱/۸۲۰
	۴۶۰/۷۵۱		
	۴۷۹/۲۵۸		
	۴۸۱/۱۶۱		
	۵۸۳/۷۳۷		
	۶۲۷/۸۱۷		

برای تعیین غلظت‌ها، دمای پلاسمای و چگالی الکترون مورد نیاز است. دمای پلاسمای با استفاده از روش جفت‌خط محاسبه شد و در جدول ۲ آورده شده است.

نسبت شدت خط انتگرالی دو خط گسیلی از یک گونه با استفاده از رابطه‌ی ۸ به صورت زیر تعیین می‌شود:

$$\frac{\bar{n}_p(\lambda_{ul2})}{n_p(\lambda_{ul1})} = \frac{\bar{n}_{p0}(\lambda_{ul2}) (SA)_2^\beta}{\bar{n}_{p0}(\lambda_{ul1}) (SA)_1^\beta} \quad (9)$$

با استفاده از رابطه‌های ۶ و ۴ رابطه‌ی بالا به صورت زیر بازنویسی می‌شود:

$$\frac{\bar{n}_p(\lambda_{ul2})}{n_p(\lambda_{ul1})} = \frac{\left(A_{ul} g_u e^{-E_u/k_B T} \right)_2}{\left(A_{ul} g_u e^{-E_u/k_B T} \right)_1} \quad (10)$$

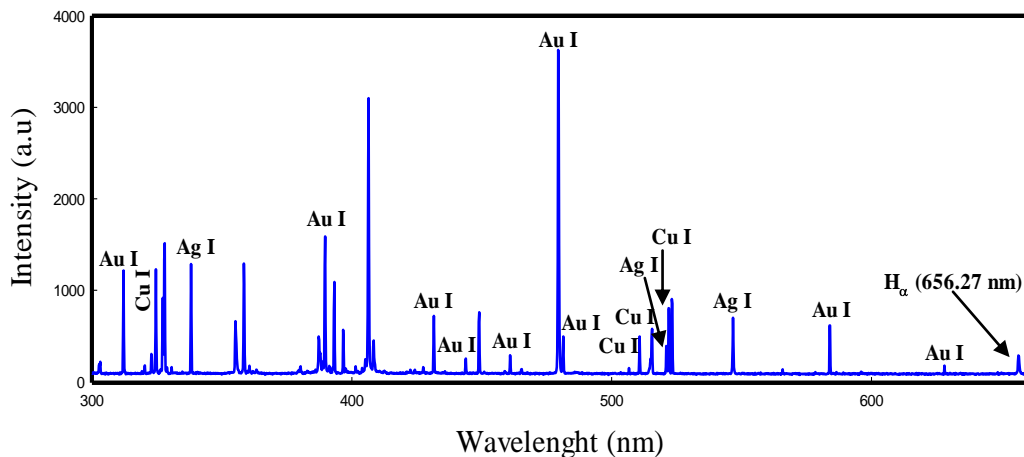
$\left[\frac{\left(\lambda_{ul}^4 A_{ul} g_u e^{-E_u/k_B T} \right)_1 \Delta\lambda_{02} 1 - e^{-\alpha_{02} L}}{\left(\lambda_{ul}^4 A_{ul} g_u e^{-E_u/k_B T} \right)_2 \Delta\lambda_{01} 1 - e^{-\alpha_{01} L}} \right]^\beta$
 $\Delta\lambda_{01}$ و $\Delta\lambda_{02}$ پهنای کامل در نبود خودجذبی برای خط ۱ و ۲ است و با استفاده از رابطه‌های ۷ و ۹ به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$\frac{\Delta\lambda_{02}}{\Delta\lambda_{01}} = \frac{\Delta\lambda_2}{\Delta\lambda_1} \left(\frac{\bar{n}_p(\lambda_{ul2})}{n_p(\lambda_{ul1})} \right)^{-\frac{\alpha}{\beta}} \left(\frac{(A_{ul} g_u e^{-E_u/k_B T})_2}{(A_{ul} g_u e^{-E_u/k_B T})_1} \right)^{\frac{\alpha}{\beta}}$$

در این روش، ابتدا از هر گونه دو خط انتخاب می‌شود سپس دمای پلاسمای با استفاده از روش جفت‌خط [۱]، بدون تصحیح اثر خودجذبی، محاسبه می‌شود. بعد عمق نفوذ نوری ($\alpha_{02} L$ و $\alpha_{01} L$) برای هر کدام از خط‌ها از رابطه‌ی ۱۰ و ضریب خودجذبی از رابطه‌ی ۶ به دست می‌آید و شدت خط انتگرالی نتیجه می‌گردد. بار دیگر با این شدت خط انتگرالی جدید، دما، ضریب خودجذبی و شدت خط انتگرالی محاسبه و تکرار این فرآیند تا آنجا ادامه می‌یابد که $SA \approx 1$ و دما نیز به یک مقدار مشخص بهینه شود. در این مرحله شدت خط انتگرالی و دمای به دست آمده می‌توانند در محاسبات، بدون در نظر گرفتن اثر خودجذبی وارد شوند.

۳- بررسی تجربی

طرح‌واره‌ی چیدمان آزمایش در شکل ۱ نشان داده شده است. یک لیزر Q سوئیچ Nd-YAG با طول‌موج ۱۰۶۴ nm، انرژی ۱۳۰ mJ و مدت پالس ۶ ns می‌باشد. جهت تنظیم چگالی انرژی مناسب در محل نمونه، از یک عدسی همگرا با فاصله‌ی کانونی ۲۰۰ mm استفاده می‌شود.



شکل ۲: طول موج‌های شناسایی شده از نمونه شامل طلا، نقره و مس

۵- نتیجه‌گیری

در این مقاله، غلظت یک آلیاژ شامل طلا، نقره و مس، قبل و بعد از تصحیح اثر خودجذبی مورد بررسی قرار گرفت. در LIBS پلاسما اغلب از نظر نوری ضخیم است و شدت خطوط طیفی اندازه‌گیری شده، دستخوش اثر خودجذبی است. با انتخاب دو خط از هر گونه ضرایب خودجذبی برای خطوط محاسبه می‌گردد و شدت نهایی برای هر خط به دست می‌آید و دما بهینه می‌شود. سرانجام غلظت عناصر تشکیل دهنده‌ی نمونه با دقت بیشتری به دست می‌آید.

مراجع

- [1] A. W. Miziolek, V. Palleschi, I. Schechter, *Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) fundamentals and applications*, Cambridge University Press, 2006.
- [2] D. Bulajic, M. Corsi, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, A. Salvetti, E. Tognoni, *A procedure for correcting self-absorption in calibration free-laser induced breakdown spectroscopy*, *Spectrochimica Acta Part B* 57, 2002, 339–353.
- [3] F. Bredice, F.O. Borges, H. Sobral, M. Villagran-Muniz, H.O. Di Rocco, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, L. Pardini, A. Salvetti, E. Tognoni, *Evaluation of self-absorption of manganese emission lines in Laser Induced Breakdown Spectroscopy measurements*, *Spectrochimica Acta Part B* 61 (2006) 1294–1303.
- [4] Hssaine Amamou, Andre Bois, Bruno Rossetto, Belkacem Ferhat, Marc Ripert, Roland Redon, *Correction of the self-absorption for reversed spectral lines: application to two resonance lines of neutral aluminium*, *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer* 77 (2003) 365–372.
- [5] A.M. El Sherbini, Th.M. El Sherbini, H. Hegazy, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, L. Pardini, A. Salvetti, E. Tognoni, *Evaluation of self-absorption coefficients of aluminum emission lines in laser-induced breakdown spectroscopy measurements*, *Spectrochimica Acta Part B* 60 (2005) 1573 – 1579.
- [6] www.NIST.gov
- [7] C. Stehle, R. Hutcheon, *Extensive tabulations of Stark broadened hydrogen line profiles*, *Astron. Astrophys. Suppl.* Ser. 140 93.97 (1999)

چگالی الکترون با استفاده از پهن‌شدگی استارک از رابطه $n_e = 8.02 \times 10^{12} (\Delta\lambda_{stark} / \alpha_{1/2})^{3/2}$ محاسبه می‌شود [۷]. که در آن $\alpha_{1/2} = 1.6 \times 10^{-2} A^\circ$ طول موج کاهش یافته است. چگالی الکترون $2/617 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ به دست می‌آید.

جدول ۲: شدت خط‌های گسیلی و دمای پلاسما قبل و بعد از تصحیح اثر خودجذبی

عنصر	Au	Cu	Cu
$\lambda_{ul1}(\text{nm})$	۴۴۳/۷۲	۵۱۰/۵۵	۵۱۰/۵۵
$\lambda_{ul2}(\text{nm})$	۴۸۱/۱۶	۵۱۵/۳۲	۵۲۱/۸۲
$\bar{n}_p(\lambda_{ul1})(a.u)$	۵۱/۴۶	۱۰۸/۵۴	۱۰۸/۵۴
$\bar{n}_p(\lambda_{ul2})(a.u)$	۱۴۹/۴۸	۱۴۷	۱۷۸
$T(K)$ (قبل از تصحیح)	۷۳۶۲	۸۸۸۷	۷۷۹۰
$\bar{n}_{p0}(\lambda_{ul1})(a.u)$	۱۴۲/۵۸	۴۹۵/۹۳	۲۸۸/۷۷
$\bar{n}_{p0}(\lambda_{ul2})(a.u)$	۶۱۲/۳۰	۴۷۴/۰۸	۶۱۱/۸۱
$T(K)$ (بعد از تصحیح)	۵۸۰۰	۷۹۸۹	۸۳۹۹

سپس نمونه به روش CF-LIBS غلظت‌سنجی می‌شود. به منظور تصحیح اثر خودجذبی، چنان‌چه گفته شد، برای هر گونه دو خط در نظر گرفته می‌شود و فرآیند تصحیح تا مرحله‌ی همگرایی ضریب خودجذبی به یک و بهینه‌شدن دمای پلاسما تکرار می‌شود. جدول ۲ دمای پلاسما را بعد از تصحیح اثر خودجذبی نشان می‌دهد.

جدول ۳: غلظت عناصر تشکیل دهنده‌ی نمونه، C_c : غلظت تأیید شده، C_{WSA} : غلظت بدون تصحیح خودجذبی، C_{SA} : غلظت با تصحیح خودجذبی

عنصر	Au	Cu	Ag
C_c (%)	۹۰/۰	-	-
C_{WSA} (%)	۹۴/۹۰/	۳/۸۸/	۱/۲۰/
C_{SA} (%)	۹۲/۱۰/	۷/۲۵/	۰/۶۵/