بیستمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران
و ششمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران
۸ تا ۱۰ بهمن ماه۱۳۹۲ - دانشگاه صنعتی شیراز

اثر تصحیح خودجذبی با استفاده از مرجع داخلی و تعیین غلظت عناصر سنگین با روش بیناب‌نگاری القایی لیزری

فاطمه صالحی مرزیجرانی[۱]، سمیه پاشایی[۱]، سیده زهرا شورشینی[۱] و حمیدرضا شیروانی مهدوی[۲]

۱. گروه فیزیک دانشگاه الزهراء، خیابان ونک، تهران

۲. گروه فیزیک دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران مرکزی، شهرک قدس، خیابان سیمای ایران

چکیده – فلزات سنگین بسته به مقدارشان می‌توانند برای بدن بسیار مضر باشند. از آن‌جا که در بسیاری از آلیاژهای مورد استفاده در زندگی روزمره، فلزات سنگین وجود دارند، غلظت‌سنجی این عناصر مورد توجه جدی می‌باشد. در این مقاله غلظت عناصر سنگین به روش بیناب‌نگاری فروشکست القایی لیزری *(LIBS)* انجام می‌شود. به منظور اندازه‌گیری دقیق‌تر، با استفاده از روش *IRSAC* اثر خود جذبی در شدت خطوط طیفی عناصر در نظر گرفته می‌شود.

کلید واژه- بیناب‌نمایی فروشکست القایی لیزری، غلظت‌سنجی، خودجذبی، فلزات سنگین

The effect of self-absorption correction using internal reference in determining heavy metals concentration by Laser Induced Breakdown Spectroscopy

Fatemeh Salehi-Marzijarani[1], Sommaiyeh Pashaei[1], Zahra Shoursheini[1], Hamidreza Shirvani-Mahdavi[2]

1. Department of Physics, University of Alzahra, Tehran

2. Department of Physics, Islamic Azad University Central Tehran

Abstract- Heavy metals, dependent on their quantities, can be significantly harmful. Since there are these metals in many alloys utilized in the routine life the quantification of the elements is seriously received attention. In this paper, the concentration of the heavy elements is determined by the method of Laser induced breakdown spectroscopy. In order for more accurately measurement, the self-absorption effect in the intensity of spectral emission lines is considered by using IRSAC method.

Keywords: LIBS, Quantitative analysis, Self-absorption, heavy metals

[Downloaded from opsi.ir on 2024-03-28]

۱- مقدمه

در دهه گذشته ورود آلاینده‌ها با منشأ انسانی مانند فلزات سنگین درون اکوسیستم، به مقدار زیادی افزایش یافته است. که این به عنوان یک خطر جدی برای حیات اکوسیستم زمین به شمار می‌آید. بر اساس تعاریف شیمی فلزات مس تا بیسموت در جدول تناوبی که دانسیته بیشتر از ۴ دارند به عنوان فلزات سنگین تعریف شده‌اند. این‌گونه فلزات با ترکیبات ضروری بدن از قبیل اکسیژن، گوگرد و ازت به‌صورت گروه‌هایی از قبیل S-S، SH، OH، COO و COOHپیوند برقرار می‌نمایند. بیشتر ترکیبات ضروری بدن از جمله آنزیم‌ها و پروتئین‌ها دارای چنین گروه‌هایی می‌باشند، در نتیجه فلزات سنگین موجب وقفه فعالیت آنزیم‌ها و اختلال در سنتز ترکیبات ضروری بدن می‌شوند. همانطورکه می‌دانیم فلزات سنگین(مانند جیوه، سرب، آرسنیک) حتی به مقدار کم، برای بدن مضر می‌باشند. یکی از این فلزات سنگین سرب است. مسمومیت سرب هنگامی رخ می‌دهد که مقدار آن در خون بالا می‌رود. حل شدن سرب موجود در لوله‌های آب آشامیدنی شهرها یکی از پراهمیت‌ترین راه‌های ورود سرب به بدن می‌باشد. سرب در بدن ممکن است داخل ترکیب استخوان شده و جایگزین کلسیم شود. بنابراین تماس با سرب یکی از نگرانی‌های اصلی و مهم در محیط‌های شغلی و جامعه (اعم از بزرگسالان و کودکان) در دنیا از جمله کشور ما می‌باشد. در سال ۱۹۷۸ سازمان OSHA (Occupational Safety and Health Administration) میزان استاندارد سرب در صنایع عمومی را تهیه و ارائه کرد. براین اساس مقادیر بیش از ۸۰(µg/dl) در بزرگسالان غیرطبیعی محسوب می‌شود.

در این مقاله شناسایی و بررسی کمی فلزات سنگین در نمونه‌ی آلیاژهای برنج مورد استفاده در شیرآلات آب به روش بیناب‌نگاری فروشکست القایی انجام شده است. LIBS یک روش بیناب‌نمایی گسیل اتمی است که به منظور بررسی کیفی و کمی عناصر تشکیل دهنده‌ی مواد به‌کار می‌رود [۱]. از طرفی با توجه به اینکه وجود فلزات سنگین حتی به مقدار خیلی کم هم می‌تواند موجب آسیب جدی شود، به‌منظور تعیین دقیق مقدار آن‌ها، اثر خودجذبی که یکی از بزرگترین عوامل خطا در محاسبات کمی در LIBS می‌باشد، نیز در این کار حذف شد.

۲- تئوری

درمیکروپلاسمای القایی لیزری، اتم‌های یک عنصر که در تراز پایین انرژی یعنی تراز زمینه یا تراز نزدیک به زمینه قراردارند، فوتون‌های گسیلی از همان عنصر را جذب می‌کنند که به این عمل خودجذبی گفته می‌شود. باتوجه به اینکه بیشترین خطا در بررسی کمی LIBS، مربوط به اثرات خودجذبی می‌باشد[۲]. چندین روش برای محاسبه خودجذبی ارائه شده است از جمله: محاسبه خودجذبی با استفاده از پهنای خط، با محاسبه عمق نوری، روش IRSAC ، استفاده از منحنی کالیبراسیون و آینه دو برابر کننده. در کار حاضر از روش IRSAC استفاده کردیم. در این روش یک خط مرجع داخلی از بیناب برای هرگونه انتخاب می‌شود تا میزان خودجذبی خطوط دیگر گونه توسط این خط سنجیده شود. خط مرجع انتخابی باید خودجذبی کمی داشته باشد، یعنی دارای احتمال گذار پایین و انرژی تحریکی تراز بالایی، زیادی باشد[۳]. در این صورت می‌توان شدت اندازه‌گیری شده برای این خط را بدون اثر خودجذبی فرض کرد و کاهش شدت خطوط مشخصه گسیلی بقیه خط‌ها را به صورت وارد کردن یک ضریب کوچک‌تر از یک(SA) درنظرمی‌گیریم.

$$I_{\lambda}^{ij} = SAFC_{\alpha}A_{ij}g_i\frac{e^{-E_i/KT}}{U^s(T)} \qquad (۱)$$

$$C^{\alpha} = C^{\alpha_0}(1+R_{\alpha})$$
$$R_{\alpha} = C^{\alpha_1}/C^{\alpha_0} \qquad (۲)$$

که در آن F ثابت آزمایشگاهی، C_{α} غلظت گونه به صورت ترکیب بخش یونی و اتمی، A_{ij} احتمال گذار، g_i وزن آماری تراز بالایی، E_i انرژی تراز بالا، K ثابت بولتزمن، T دمای پلاسما، U^s تابع پارش و C^{α_1} و C^{α_0} به ترتیب غلظت گونه یونی و اتمی می‌باشد. ضریب خودجذبی را برای خط مرجع برابر یک ($SA_{\lambda_R} \approx 1$) می‌گیریم، بنابراین میزان خودجذبی خطوط دیگر از رابطه زیر به‌دست می‌آید.

$$SA = \frac{I_{\lambda}^{ij}A_{mn}g_m}{I_{\lambda_R}^{mn}A_{ij}g_i}\exp\left(\frac{E_i - E_m}{KT}\right) \qquad (۳)$$

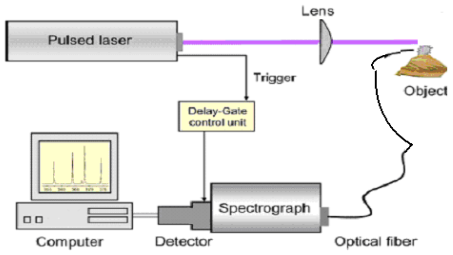
پس از تصحیح همه خط‌ها، دمای پلاسما با استفاده از نمودار بولتزمن محاسبه می‌شود سپس مجدداً SA برای

[Downloaded from opsi.ir on 2024-03-28]

هر خط با استفاده از رابطه۳ و دمای جدید محاسبه شده و به این ترتیب در هرمرحله شدت صحیح‌تری برای هر خط به‌دست می‌آید. محاسبات را تا جایی ادامه می‌دهیم که SA به یک نزدیک شود.

۳- چیدمان آزمایش

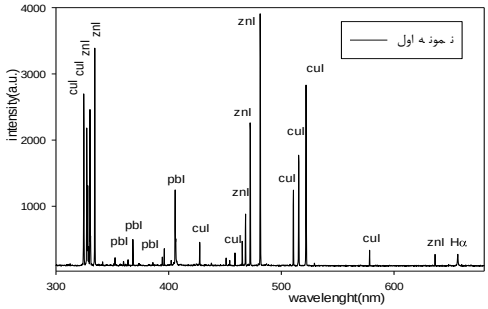
طرح واره سامانه آزمایشگاهی مربوط به این آزمایش در شکل۱ نشان داده شده است. این آرایه شامل یک لیزر Q-Switch،Nd:YAG با طول‌موج ۱۰۶۴ nm، دیرپایی ns ۵ ، انرژی ۱۲۶ mJ/pulse و نرخ تکرار ۱ Hz می‌باشد. یک عدسی تخت- همگرا با فاصله کانونی ۲۰۰ mm برای کانونی سازی لیزرباگ به کار برده شده است. نمونه‌ها بر یک سکوی پرتودهی میکرومتری قرار داشتند که درسه راستای xyz قابل تنظیم بود، تا بتوان هم نور لیزر را دقیقاً روی نمونه کانونی کرد و هم اطمینان داشته باشیم برای هر تپ لیزر یک مکان تازه روی سطح نمونه در دسترس است. تابش پلاسما با یک فیبر نوری (UV600/660, SMA-905) به طول ۱متر با NA≈۰/۲۲، که یک میکرو عدسی بر روی آن تعبیه شده بود به بیناب‌نگار مدل S150 Solar Laser systemTM، با قدرت تفکیک ۰/۴۴، مجهز به آرایه CCD مدل توشیبا هدایت می‌شد.



شکل ۱- چیدمان آزمایش LIBS

۴- آزمایش و تحلیل نتایج

آزمایش ها بر روی دو نوع مختلف از آلیاژهای برنج (اتصال دهنده‌های لوله‌های نیوپایپ) صورت گرفت. این نمونه ها از یک کارگاه ساخت شیرآلات تهیه شده بود. درصد عناصر سازنده هریک از نمونه‌ها ابتدا به‌وسیله دستگاهی به نام کوانتومتر اندازه‌گیری شد. در مرحله بعد با تمرکز لیزر بر روی نمونه‌ها بیناب گسیلی ناشی از LIBS نمونه‌های مختلف به‌دست آمد. شکل ۲ طیف LIBS مربوط به نمونه اول و خطوط مشخصه گسیلی عناصر تشکیل دهنده را نشان می‌دهد.



شکل۲: طیف گسیلی LIBS مربوط به نمونه اول

با استفاده از پایگاه اطلاعات کتابخانه‌ای NIST، برای هریک از عناصر یک خط که دارای کمترین اثر خودجذبی است به عنوان مرجع درنظر گرفته شد. در این آزمایش خط ۴۵۸/۶۹۸ مس و۴۶۸/۰۱۵۳ روی خطوط مرجع هستند. درمورد عنصر سرب، تمامی خطوط دارای خود جذبی بالا می‌باشند بنابراین نمی‌توان خطی را به عنوان مرجع درنظر گرفت. به عنوان نمونه محاسبات مربوط به ضریب خودجذبی برای خط ۳۲۴/۷۵۴ مس نمونه دوم در جدول۱ ارائه شده است.

جدول۱: ضریب خودجذبی برای تصحیح دما در خط گسیلی ۳۲۴/۷۵۴ مس

SA	I	-1/KT	T
.....	۳۱۷۱	۰/۸۰۵۱	۱۴۴۰۸
۰/۲۴۲۵	۱۳۰۷۳	۰/۹۶۵۴	۱۲۰۱۶
۰/۵۲۷۶	۲۴۷۷۸	۱/۰۵۱۵	۱۱۰۳۲
	.....		
۰/۹۹۹۶	۶۶۹۸۰	۱/۲۱۴۷	۹۵۵۰
۰/۹۹۹۸	۶۶۹۹۲	۱/۲۱۵۰	۹۵۴۷

پس از حذف اثر خودجذبی به روش IRSAC، دمای پلاسما با استفاده از منحنی بولتزمن به دست آمد. شکل ۳ منحنی بولتزمن برای نمونه شماره ۲ را به ترتیب قبل و بعد از حذف اثر خودجذبی برای دو گونه CuI و ZnI نشان می‌دهد.

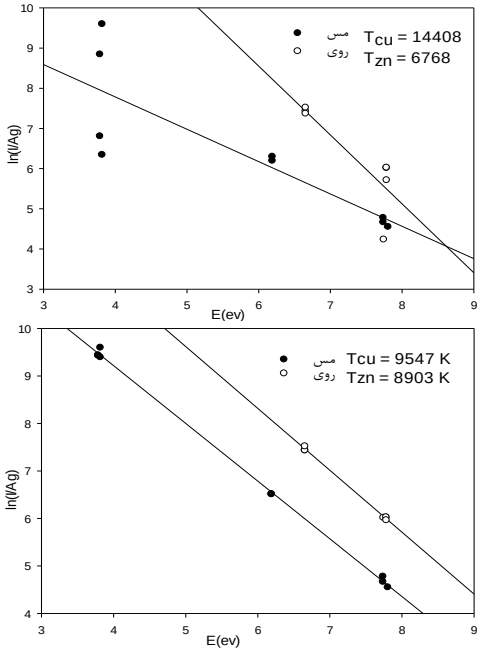
پس از حذف اثر خودجذبی و تعیین دقیق دما، از آنجا که خطوط یونی در طیف‌ها مشاهده نشد و با توجه به اینکه در دمای بیش از ۸۰۰۰K حتماً یون‌های مرتبه اول در محیط میکروپلاسمای ایجاد شده وجود دارند، نیاز به محاسبه چگالی الکترونی به منظور تعیین غلظت یونی بود. برای محاسبه دقیق چگالی الکترون از پهن شدگی استارک

[Downloaded from opsi.ir on 2024-03-28]

خط H_α هیدروژن که دارای خودجذبی ناچیز است، استفاده شد[۴]. برای داشتن خط هیدروژن با شدت و پهنای مناسب، بخارآب را به‌صورت دستی در محیط آزمایشگاه ایجاد کردیم. با استفاده از معادله زیر(۴) که مقدار پهن شدگی ابزاری آن($\Delta\lambda_{ins}$) ۰/۳۳ nm به‌دست آمد، چگالی الکترونی محاسبه شد. نتایج به‌صورت خلاصه در جدول۲ درج شده است.

$$n_e = 8.02\times10^{12}\left(\frac{\Delta\lambda_{stark}}{\alpha_{1/2}}\right)^{3/2} \qquad (۴)$$

$$\Delta\lambda_{stark} = \left(\Delta\lambda_{total} - \Delta\lambda_{ins}\right)^{1/2}$$



شکل۳: منحنی بولتزمن برای نمونه دوم قبل و بعد از تصحیح

جدول۲: محاسبه چگالی الکترونی هر دو نمونه آلیاژ برنج

	نمونه ۱	نمونه ۲
$n_e\times10^{16}\left(cm^{-3}\right)$	۵/۶۰۶۲۹۰۵۴۶	۵/۹۵۳۱۵۴۸۸۳

غلظت هر عنصر با روش بدون کالیبراسیون (CF-LIFS) تعیین می‌شود[۳]. شدت هرخط برطبق توزیع بولتزمن معادله ۱ پس از حذف خودجذبی به‌دست می‌آید و در نهایت می‌توان غلظت گونه و در نتیجه عنصر متناظر با آن را به صورت مجموع غلظت‌های گونه‌های اتمی و یونیده با استفاده از رابطه ۵ محاسبه نمود[۵]. که نتایج آن در جدول۳ آمده است.

$$C^{\alpha} = \left[\frac{1+\sum_{\alpha'\neq\alpha} C^{\alpha'_0}\left(1+R_{\alpha'}\right)}{C^{\alpha_0}\left(1+R_{\alpha}\right)}\right]^{-1} \qquad (۵)$$

جدول۳: غلظت های اندازه‌گیری شده برای هر دو نمونه

		Cu%	Zn%	Pb%
نمونه شماره۱	کوانتومتر	۵۷/۲	۳۵/۴	۴/۸۱
	حضور خود جذبی	۵۷/۵۵	۳۵/۸۳	۶/۶۲
	غیاب خود جذبی	۵۷/۸۱	۳۷/۴۸	۴/۷۱
نمونه شماره۲	کوانتومتر	۵۴/۱۰	۴۲/۱۰	۲/۶۲
	حضور خود جذبی	۵۸/۶۲	۳۸/۶۱	۲/۷۷
	غیاب خود جذبی	۵۴/۲۰	۴۳/۱۰	۲/۷۰

همان‌طور که در جدول۳ دیده می‌شود با حذف خودجذبی دقت تعیین مقدار سرب که از اهمیت زیادی برخوردار می‌باشد، افزایش یافته است.

۵- نتیجه‌گیری

در این کار نشان دادیم با حذف اثر خودجذبی به روش IRSAC و محاسبه دقیق دما می‌توان غلظت عناصر نمونه را به‌طور دقیق جهت بررسی وجود مقدار استاندارد یا غیراستاندارد مواد سمی در وسایل مورد استفاده عمومی تعیین نمود.

مراجع

[1] A.W. Miziolek, V. Palleschi, I. Schechter, "Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) Fundamentals and Applications", Cambridge University Press, 2006

[2] J.A. Aguilera, C. Aragón, "Characterization of laser-induced plasmas by emission spectroscopy with curve-of-growth measurements. Part I: Temporal evolution of plasma parameters and self-absorption", Spectrochimica Acta Part B 63 (2008) 784–792

[3] Lanxiang Suna, Haibin Yu, "Correction of Self-absorption Effect in Calibration-free Laser-Induced Breakdown Spectroscopy By an Internal Reference Method", Talanta 79 (2009) 388–395

[4] J. Ashkenazy, R. Kipper, M. Caner, "Spectroscopic measurements of electron density of capillary plasma based on Stark broadening of hydrogen lines", PHYSICAL REVIEW A, 1991

[5] S.Z Shursheini, B. Sajad, P.parvin, "Determination of gold fineness by laser induced breakdown spectroscopy with the simultaneous use of CW-CO_2 and Q-SW Nd:YAG laser", optics and laser Engineering 48(2010)89-95

[Downloaded from opsi.ir on 2024-03-28]