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

تجزیه و تحلیل گازهای آلی با استفاده از روش طیف سنجی فروشکست القاییده لیزری (LIBS)

هادی نوذری، فاطمه رضائی و سید حسن توسلی

تهران- دانشگاه شهید بهشتی- پژوهشکده لیزر و پلاسما

چکیده - در این تحقیق، نتایج حاصل از تجزیه و تحلیل گازهای آلی استون، اتانول، متانول، سیکلوهگزان و نونان با استفاده از روش LIBS ارائه شده است. با تمرکز لیزر سوئیچ Nd:YAG Q در طول موج ۱۰۶۴ nm، بر گاز واقع در یک محفظه شیشه‌ای حاوی گاز آلی و هوا در فشار یک اتمسفر، پلاسمای تابشی ایجاد می‌گردد. سپس طیف گسیل شده از پلاسما با استفاده از روش تفکیک زمانی در دوربین ICCD، با تاخیر زمانی ۱ µs موردآنالیز قرار می‌گیرد. در این پژوهش، اثر احتراق و فشار بخار بر طیف حاصل از پلاسمای القاییده لیزری، برای نمونه‌های آلی مورد بررسی قرار گرفته است.

کلید واژه- گاز آلی، پلاسما، طیف سنجی فروشکست القایی لیزری.

Analysis of organic gases by laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) technique

Hadi Nozari, Fatemeh Rezaie and Sayyed Hassan Tavassoli

Tehran- Shahid Beheshti University- Laser Research Institute

Abstract- In this research the results of the analysis of organic gases of acetone, ethanol, methanol, cyclohexane and nonane by using LIBS technique are presented. By focusing a Q-switched Nd:YAG laser at wavelength of 1064 nm on gas inside of a glass chamber containing organic gas and air at atmospheric pressure, plasma radiation is generated. Then, the spectrum of the plasma radiation is analyzed by time resolved method in ICCD camera with a delay time of 1 µs. In this paper, the effects ignition and vapor pressure on the spectrum obtained from laser induced plasma of organic gases has been studied.

Keywords: Organic gas, Plasma, Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS).

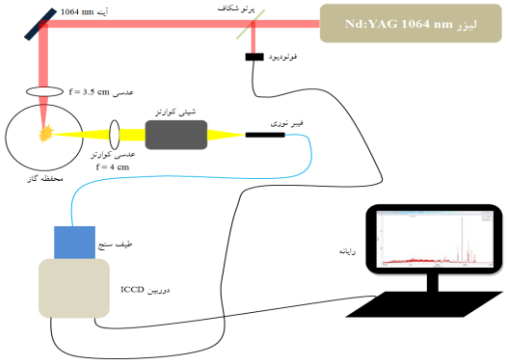
[Downloaded from opsi.ir on 2024-09-21]

۱- مقدمه

طیف‌سنجی فروشکست القاییده لیزری (LIBS)، یک روش طیف‌سنجی گسیل اتمی می‌باشد که با استفاده از پلاسمای تولید شده توسط لیزر، جمع‌آوری و تحلیل طیفی نور پلاسما به تجزیه و تحلیل کمی و کیفی عناصر موجود در نمونه می‌پردازد [۱]. یکی از کاربردهای درخورتوجه تکنیک فروشکست القاییده لیزری در نمونه‌های گازی، استفاده از این روش در احتراق و تجزیه و تحلیل نمونه‌های آلی به‌ویژه هیدروکربن‌ها می‌باشد. کاربردهای گوناگونی از LIBS برای تجزیه و تحلیل احتراق، شامل شناسایی خروجی گازهای صنعتی، تعیین نسبت تعادل سوخت در گازها و شعله [۲و۳] و اندازه گیری ترکیب هیدروکربن‌ها [۴] گزارش شده است. برای نمونه فریولی و باکلی [۴]، از طیف‌سنجی فروشکست القاییده لیزری، جهت اندازه‌گیری مستقیم گونه‌های اتمی از طیف گسترده‌ای از نسبت‌های مخلوط C_3H_8 ،CH_4 و CO_2 در هوا استفاده کرده‌اند. همچنین از نسبت اتمی(C/N+O) برای تعیین کمی نسبت مخلوطی از C_3H_8 در هوا استفاده شده است. علاوه‌براین، سیستم جرقه‌زنی لیزری، به‌عنوان یک منبع احتراق جهت استفاده در موتورهای درون سوز پیشنهاد شده است. بنابراین، یک سیستم لیزری می‌تواند به‌طور همزمان برای احتراق و تجزیه و تحلیل سوخت، مورد استفاده قرار گیرد. در این تحقیق با توجه به کاربردهای ذکر شده در موارد فوق، به تجزیه و تحلیل گازهای آلی توسط LIBS پرداخته می‌شود. همچنین در مورد برخی از عواملی که بر روی طیف حاصل از طیف‌سنجی فروشکست القاییده لیزری گازهای آلی اثر گذار می‌باشند، بحث می‌شود. نمونه‌هایی موردآنالیز در این تحقیق، استون، اتانول، متانول، سیکلوهگزان و نونان به‌ترتیب با فرمول‌های شیمیایی C_3H_6O، C_2H_6O، CH_4O، C_6H_{12} و C_9H_{20} می‌باشند که همگی ترکیبات آلی هستند.

۲- روش انجام آزمایش

چیدمان آزمایش در شکل ۱ ارائه شده است. روال انجام آزمایش بدین طریق است که ابتدا مقداری از نمونه مورد نظر که در ابتدا بصورت مایع می‌باشد را در محل ورود نمونه که با محفظه گاز در ارتباط است ریخته و درب آن را مسدود می‌نماییم. پس از گذشت چند ساعت، با توجه به فشار بخار نمونه‌ها مقداری یا تمام مایع ریخته شده تبدیل به بخار می‌شود. سپس ارتباط بین محفظه گاز که اکنون حاوی ماده مورد نظر به‌همراه هوا در فشار اتمسفر است را با بقیه نمونه که ممکن است تبخیر نشده باشد، قطع می‌شود. در ادامه اقدام به روشن نمودن لیزر و ثبت طیف‌های حاصل می‌شود.

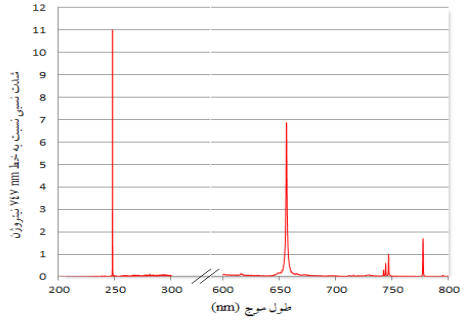


شکل ۱: چیدمان آزمایش.

همان‌طور که در شکل ۱ ملاحظه می‌گردد از یک لیزر سوئیچ Nd:YAG Q با طول موج ۱۰۶۴ nm، فرکانس ۱۰ Hz و انرژی‌های بالاتر از ۹۰ mJ برای ایجاد پلاسما در گاز استفاده شده است. سپس تابش‌های پلاسما توسط سیستم اپتیکی جمع‌آوری شده و بمنظور تفکیک طول‌موجی توسط یک فیبر نوری به طیف‌سنج فرستاده می‌شود. همچنین قسمتی از پالس لیزر توسط یک شکافنده به فوتودیود ارسال می‌شود تا پس از ۱μs از برخورد پالس لیزر به نمونه، دوربین ICCD جهت ثبت تابش پلاسما روشن گردد.

۳- نتایج

در این تحقیق جهت مقایسه طیف حاصل از نمونه‌های مختلف و همچنین جلوگیری از تغییرات طیفی حاصل از نوسانات انرژی و مد لیزر، بجای شدت مطلق از شدت‌های نسبی استفاده شده است. بدین منظور و بجهت اینکه نیتروژن عنصر غالب در هوا می‌باشد و برای تمامی نمونه‌ها ثابت است، تمامی پیک‌های طیفی به خط نیتروژن ۷۴۶۸۳ nm تقسیم شده‌اند. شکل ۲ نمونه‌ای از طیف ثبت شده از بخار استون موجود در هوا می‌باشد. در این شکل، خطوط طیفی اتمی کربن ۲۴۸ nm، هیدروژن ۶۵۶ nm، اکسیژن ۷۷۷.۴nm و خطوط سه‌گانه نیتروژن در طول‌موج‌های ۷۴۲.۳۶nm، ۷۴۴.۲۳ nm و ۷۴۶۸۳ nm ملاحظه می‌شوند.



شکل ۲: : نمونه‌ای از طیف گرفته شده از استون

۳-۱- اثر فشار بخار نمونه بر روی طیف

بطورکلی تابش طیفی ناشی از پلاسمای یک هدف گازی در تکنیک LIBS می‌تواند با معادله زیر تقریب زده شود:

$$I_{ik}^{q} = \frac{g_i \exp(E_i^A / k_b T)}{Z^q(T)} \frac{h\omega_{ik}}{8\pi^2} A_{ik} W^q(T, n_e) n_a \qquad (۱)$$

در این رابطه، n_e چگالی تعداد الکترون و n_a چگالی تعداد سایر گونه‌های موجود در پلاسما می‌باشند. همانطور که در این معادله ملاحظه می‌گردد، بنظر می‌رسد که شدت یک خط اتمی فقط به تعداد اتم‌های موجود در پلاسما و در نتیجه به غلظت ذرات بستگی دارد و سایر پارامترها مشابه می‌باشند. معادله حالت برای یک گاز کامل بصورت زیر می‌باشد:

$$PV = nRT \qquad (۲)$$

[Downloaded from opsi.ir on 2024-09-21]

که در این رابطه، P فشار بر حسب پاسکال (Pa)، V حجم بر حسب مترمکعب (m^3)، n مقدار ذرات گاز بر حسب مول، R ثابت گاز بر حسب ($m^3.Pa.k^{-1}.mol^{-1}$) و T دما برحسب کلوین می‌باشند. با توجه به رابطه (۲)، تعداد ذرات گاز موجود در یک حجم و دمای مشخص، با فشار گاز متناسب می‌باشد. همچنین تعداد ذرات یک گونه خاص در یک نمونه بخصوص، ثابت می‌باشد. بعنوان مثال به ازای یک مول استون (C_3H_6O)، سه مول کربن، شش مول هیدروژن و یک مول اکسیژن وجود دارد. بنابراین تعداد ذرات یک گونه خاص n_a با حاصل‌ضرب فشار جزئی نمونه در تعداد مول‌های گونه به‌ازای یک مول از آن مولکول متناسب است:

$$n_a \propto P_i \,.\, n_b \qquad (۳)$$

در این رابطه P_i فشار جزئی نمونه در حجم مورد نظر و n_b تعداد مول‌های گونه مورد نظر در یک مولکول می‌باشند. در نتیجه با توجه به روابط (۱) و (۳)، شدت گسیل تابش خودبخودی از یک گونه با حاصل‌ضرب فشار جزئی نمونه در تعداد مول‌های آن به ازای یک مول از مولکول نمونه متناسب است:

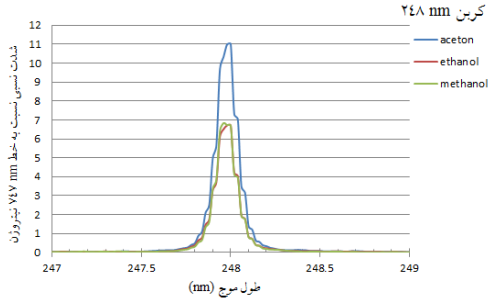
$$I_{i,\lambda} \propto P_i \,.\, n_b \qquad (۴)$$

در این قسمت به بررسی طیف کربن و هیدروژن نمونه‌های استون، اتانول و متانول و مقایسه بین آنها پرداخته می‌شود. انرژی لیزر برای هر سه نمونه حدود ۱۶۰mJ، زمان تاخیر ۱μs، پهنای دریچه دوربین ۱۰ μs می‌باشد. در جدول ۱ با توجه به رابطه (۴)، حاصل‌ضرب فشار بخار نمونه مورد نظر در تعداد مول‌های کربن و هیدروژن ارائه شده است. در ادامه با توجه به داده‌های جدول ۱ رابطه بین فشار بخار و طیف حاصل از LIBS نمونه‌های مختلف بررسی شده است. با توجه به طیف کربن در طول‌موج ۲۴۸nm برای کلیه نمونه‌های موجود در شکل ۳، مشاهده می‌شود که در نمونه‌های اتانول و متانول که شدت‌های نسبی تقریبا یکسانی دارند، مقادیر $P\times n_C$ آنها نیز در جدول ۱ به هم نزدیک می‌باشند. این اثر در طیف هیدروژن با طول‌موج مرکزی ۶۵۶ nm نیز مشاهده می‌شود. بدین صورت که در شکل ۴ شدت نسبی طیف هیدروژن متانول ۱۵ برابر طیف هیدروژن اتانول است. همچنین مقدار $P\times n_H$ در جدول ۱ برای اتانول ۱.۴۲ می‌باشد که برابر با مقدار $P\times n_H$ برای متانول می‌باشد.

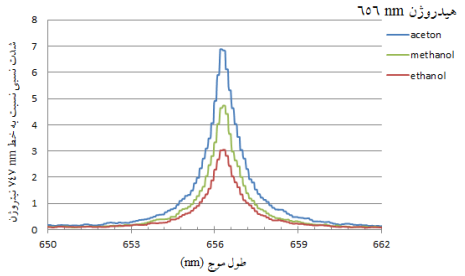
جدول ۱: حاصل‌ضرب فشار بخار در تعداد مول‌های کربن و هیدروژن.

نام نمونه	فرمول شیمیایی	فشار بخار P (kPa) در C	n_C در مولکول *	n_H در مولکول **	$P\times n_C$	$P\times n_H$
استون	C_3H_6O	۳۳.۳۱۷۲	۳	۶	۹۹.۹۵۱۶	۱۹۹.۹۰۳
اتانول	C_2H_6O	۸.۷۸۹۳۸	۲	۶	۱۷.۵۷۸۸	۵۲.۷۳۶۳
متانول	CH_4O	۱۸.۷۵۴۴	۱	۴	۱۸.۷۵۴۴	۷۵.۰۱۷۶

* تعداد مول‌های کربن در مولکول. ** تعداد مول‌های هیدروژن در مولکول.



شکل ۳: طیف نسبی کربن با طول‌موج مرکزی ۲۴۸ nm حاصل از استون، اتانول و متانول.



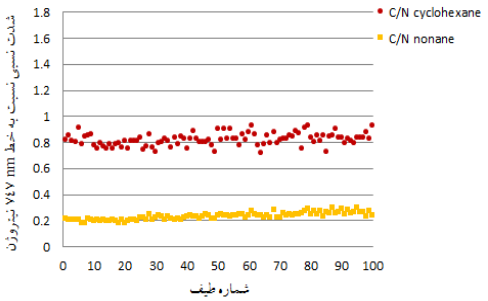
شکل ۴: طیف نسبی هیدروژن با طول‌موج مرکزی ۶۵۶ nm حاصل از استون، اتانول و متانول.

اما همان‌گونه که ملاحظه می‌گردد این اثر برای استون مشاهده نمی‌شود، به گونه‌ای که اگر همین مقایسه را بین شدت طیف کربن استون و اتانول انجام دهیم، با توجه به اینکه در جدول مقدار $P\times n_C$ برای استون حدود ۵.۷ برابر اتانول است، شدت نسبی طیف کربن استون نسبت به اتانول در شکل ۳ تنها حدود ۱.۷ برابر می‌باشد. با توجه به محاسبات استوکیومتری، مقدار مورد نیاز استون برای اینکه فشار گاز استون درون محفظه به فشار بخار استون برسد برابر ۷۸۵ *μlit* است، در صورتی که مقدار استون استفاده شده در این آزمایش ۴۰ *μlit* بوده است، پس بنابراین فشار استون داخل محفظه کمتر از فشار بخار آن بوده است و به همین دلیل است که نسبت طیف شدت نسبی این نمونه با دو نمونه دیگر هم‌خوانی ندارد.

۳-۲- اثر احتراق روی طیف

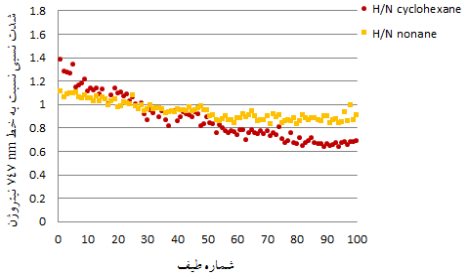
با توجه به‌اینکه در این پروژه برای هر یک از نمونه‌ها، محفظه گاز کاملا بسته بود و هیچ جریان گازی بین محفظه و محیط پیرامونی برقرار نبود، انتظار می‌رفت که نسبت طیفی عناصر برای هر یک از نمونه‌ها تقریبا ثابت باشد. این نسبت طیفی برای ۱۰۰ طیف کربن ثبت شده با انرژی پالس حدود ۱۶۰ mJ و زمان تاخیر ۱μs، پهنای دریچه دوربین ۵ μs مربوط به نمونه‌های سیکلوهگزان و نونان مطابق با شکل ۵ می‌باشد. همان‌گونه که انتظار می‌رفت این نسبت طیفی کربن برای تمامی نمونه‌ها تقریبا ثابت می‌باشد.

[Downloaded from opsi.ir on 2024-09-21]

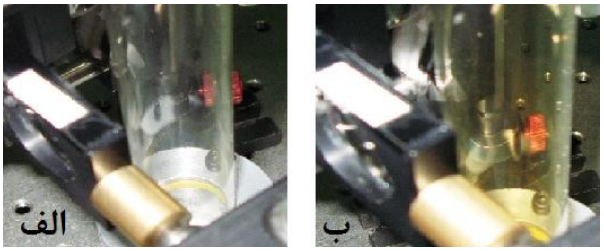


شکل ۵: نسبت طیفی پیک کربن در طول‌موج ۲۴۸ nm به پیک نیتروژن در طول‌موج ۷۴۶.۸۳ nm برای سیکلوهگزان و نونان.

همچنین زمان جمع آوری تابش هر طیف ۱۰ s و فرکانس لیزر ۱۰ هرتز است، پس هر شماره طیف آورده شده در شکل ۵ و ۶ تقریبا حاصل ۱۰۰ پالس متوالی لیزر می‌باشد. افزایش طیف کربن نسبت به نیتروژن در شکل ۵ به علت کاهش جزئی نیتروژن در محیط گازی محفظه، به واسطه مقداری دی اکسید نیتروژن که یک بخار تقریبا نارنجی رنگ است در این شرایط از واکنش اکسیژن و نیتروژن موجود در محیط محفظه آزمایش تولید شده و به دیواره شیشه‌ای محفظه چسبیده است (شکل۷). اما برخلاف انتظار همان‌گونه که در شکل ۶ مشاهده می‌شود، طیف نسبی هیدروژن برای هر نمونه با افزایش تعداد طیف‌های ثبت شده کاهش می‌یابد. بنابراین به نوعی از میزان هیدروژن موجود در محفظه کم می‌شود که این کاهش قابل‌توجه می‌تواند به فرآیند احتراق مربوط باشد. همان‌گونه که قبلا نیز گفته شد، لیزر می‌تواند یک منبع احتراق برای مواد قابل اشتعال باشد، در نتیجه می‌تواند موجب انجام واکنش احتراق در مخلوط ترکیبات آلی و هوا گردد.



شکل ۶: نسبت طیفی پیک هیدروژن در طول‌موج ۶۵۶ nm به پیک نیتروژن در طول‌موج ۷۴۶.۸۳ nm برای سیکلوهگزان و نونان.



شکل ۷: تولید مقداری NO_2 توسط پالس‌های لیزر. الف) قبل از انجام آزمایش، ب) بعد از انجام آزمایش.

از احتراق مخلوط گازهای آلی و هوای درون محفظه، گاز دی اکسید کربن و بخار آب تولید می‌شود. دیواره شیشه‌ای محفظه گاز که با محیط پیرامون در ارتباط است، نسبت به گاز درون محفظه که مدام توسط پالس‌های متوالی لیزر گرم می‌شود، سردتر است. بنابراین بخار آب تولید شده در طی این فرایند احتراق با برخورد به دیواره شیشه‌ای سرد شده و از حالت بخار خارج می‌شود و تبدیل به مایع می‌گردد. بدین علت، طیف نسبی هیدروژن کاهش می‌یابد. . با توجه به روابط استوکیومتری در فرایند احتراق به ازای هر مول سیکلوهگزان و نونان، به ترتیب ۶ و ۱۰ مول آب تولید می‌شود پس باید کاهش طیف نسبی هیدروژن برای نونان بیشتر از سیکلوهگزان باشد، اما چون که در دمای ۲۷ °C فشار بخار سیکلوهگزان و نونان به ترتیب برابر با ۱۴.۲۳ kPa و ۰.۵۹ می‌باشند، میزان سیکلوهگزان، در محفظه خیلی بیشتر از نونان است، بنابراین برای سیکلوهگزان مقدار بیشتری بخار آب طی پالس‌های متوالی لیزر تولید می‌شود.

۴- نتیجه‌گیری

در طیف سنجی فروشکست القابی لیزری گازهای آلی، باید به واکنش‌های شیمیایی که ممکن است طی ایجاد پلاسما درون گاز انجام شوند، و روی طیف حاصل تاثیر بگذارند، توجه نمود. طیف LIBS بخارات آلی در هوا با فشار بخار آنها متناسب است و در سنجش میزان بخارات آلی در هوا باید به این نکته توجه نمود که اگر طیف عناصر این بخارات با فشار بخار آنها متناسب نبود، می‌توان گفت که فشار گاز ماده آلی مورد نظر کمتر از فشار بخارش می‌باشد. همچنین با توجه به نتایج بدست آمده، می‌توان گفت که در طیف سنجی فروشکست القاییده لیزری گازهای آلی بایستی واکنش‌های شیمیایی ممکن در طی ایجاد پلاسما درون گاز که بر روی طیف حاصل از LIBS اثر می‌گذارند را موردتوجه قرار داد. همچنین طیف LIBS بخارات آلی در هوا با فشار بخار آنها متناسب می‌باشد.

مراجع

[1] Andrzej W. Miziolek, Vincenzo Palleschi,Israel Schechter. *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) Fundamentals and Applications*. New York : Cambridge University Press, (2006).

[2] F. Ferioli, S. G. Buckley, P V Puzinauskas, Real-time measurement of equivalence ratio using laser-induced breakdown spectroscopy, **Int. J. Engine Res**. 7 (2006) 447- 457.

[3] P. Stavropoulos, A. Micalakou, G. Skevis, S. Couris, Quantitative local equivalence ratio determination in laminar premixed methane-air flames by laser induced breakdown spectroscopy (LIBS), **Chem. Phys. Lett**. 404 (2005) 309-314.

[4] Francesco Ferioli, Steven G. Buckley, *Measurements of hydrocarbons using laser-induced breakdown spectroscopy*, **Combustion and Flame** 144 (2006) 435–447.

[Downloaded from opsi.ir on 2024-09-21]