



بررسی کمی غلظت عناصر موجود در آلیاژ آلومینیوم به روش طیف سنجی فروشکست القایی لیزری بدون کالیبراسیون (CF-LIBS)

جاسم فروزنده، علی صفی و سید حسن توسلی

تهران، اوین، دانشگاه شهید بهشتی، پژوهشکده لیزر و پلاسما

چکیده - راه کار طیف سنجی فروشکست القایی لیزری بدون کالیبراسیون (CF-LIBS) چند سالی است که به منظور اندازه گیری های کمی در شاخه طیف سنجی معرفی شده است. این راه کار سعی دارد بدون نیاز به آگاهی چندانی از ساختار و نوع ماده و همچنین بدون استفاده از نمونه های استاندارد برای کالیبره کردن دستگاه ها، اندازه گیری های کمی دقیقی را ترتیب دهد. از سویی دیگر این راه کار تلاش دارد با رفع مشکلات و محدودیت های موجود در دیگر روش ها، همچون استفاده از منحنی های کالیبراسیون، به نتایج بهتر و دقیق تری دست پیدا کند. در این تحقیق پس از بررسی نظریه این روش، سعی شده است با حذف اثرات خود جذبی، تخمین دقیقی از دمای پلاسمای ایجاد شده توسط راه کار طیف سنجی فروشکست القایی لیزری صورت بگیرد. سپس با استفاده از راه کار CF-LIBS، غلظت عناصر آلومینیوم، منیزیم و منگنز که ترکیبات اصلی تشکیل دهنده آلیاژهای آلومینیومی هستند اندازه گیری شود.

کلید واژه- طیف سنجی، بدون کالیبراسیون، غلظت سنجی، فروشکست القایی لیزری

Quantitative elemental analysis of Aluminum alloy by Calibration-Free Laser Induced Breakdown Spectroscopy (CF-LIBS)

Jasem Foroozandeh, Ali Safi, Seyed Hassan Tavassoli

Tehran, Evin, Shahid Beheshti University, Laser and Plasma Research Institute

Abstract- Calibration-Free Laser Induced Breakdown Spectroscopy (CF-LIBS) has been developed several years ago as a new approach for quantitative analysis in spectroscopy. This technique attempts to provide accurate quantitative measurements regardless of calibrating the instruments or knowing much information about the sample. On the other hand, CF-LIBS is trying to solve the problems and limitations of other methods, such as using calibration curves, to discover better and more accurate results. In this study, after correction of the self-absorption effect, we tried to estimate the plasma temperature, precisely. Then by using CF-LIBS algorithm, we determined the concentration of elements such as Al, Mg and Mn, which are the major components of aluminum-based alloys.

Keywords: LIBS, CF-LIBS, Quantitative Analysis, Spectroscopy

۱- مقدمه

طیف سنجی فروشکست القایی لیزری بدون کالیبراسیون (CF-LIBS) روشی است که می‌تواند با استفاده از یک مدل ریاضیاتی، ضمن توصیف تابش حاصل از پلاسمای ایجاد شده، با دقت قابل قبولی غلظت ترکیبات موجود در ماده هدف را هم حدس بزند. مزایای این روش عدم نیاز به نمونه‌های استاندارد برای فراهم کردن منحنی کالیبراسیون و همچنین حذف اثر ماتریسی است. علاوه بر این، با استفاده از این روش می‌توان غلظت عناصر موجود در مواد ناشناخته را هم اندازه‌گیری کرد. [1] تکنیک فروشکست القایی لیزری بدون کالیبراسیون برای طیف وسیعی از مواد قابل اجرا است و تاکنون ساز و کار آن بر روی بسیاری از نمونه‌های جامد، مایع و گاز مورد ارزیابی قرار گرفته و می‌توان به آن درجه بالایی از اعتماد پذیری را اطلاق کرد. [2]

۲- نظریه و معادلات ریاضی

مدل معرفی شده در این روش بر اساس سه فرضیه مهم استوار است. این مدل قادر است با فرض ۱. ثابت بودن ضرایب استوکیومتری در پلاسمای ایجاد شده و ماده هدف؛ ۲. برقرار بودن شرایط تعادل ترمودینامیکی در سطح پلازما (LTE) در محدوده خاصی از زمان و ۳. نازک بودن پلازما از نظر اپتیکی، معادلات ریاضیاتی را تعریف نماید که با استفاده از آنها غلظت ترکیبات موجود در ماده قابل اندازه‌گیری باشد. [2] اگرچه با استفاده از روش‌های تصحیح خودجذبی می‌توان از فرضیه سوم چشم‌پوشی کرد اما دو فرضیه دیگر معرفی شده در بالا اساس و پایه راه‌کار طیف سنجی فروشکست القایی لیزری بدون کالیبراسیون را تشکیل می‌دهند.

با در نظر گرفتن فرضیه‌های بالا می‌توان گفت که شدت (I) خطوط اندازه‌گیری شده از سوی پلازما در طول موج λ به این صورت محاسبه می‌شود:

$$I_{\lambda}^{ij} = F n_p C_s A_{ij} \frac{g_i}{U_s(T)} e^{-E_i/K_B T} \quad (1)$$

که در آن λ ، طول موج تابش صورت گرفته بین دو تراز بالا و پایین i و j ، F عامل آزمایش، n_p چگالی کل ماده برحسب (cm^{-3}) ، C_s غلظت گونه تابش کننده s ، A_{ij} احتمال گذار بین دو تراز i و j برحسب (s^{-1}) ، g_i تبهنگی تراز بالای i ، T دمای پلازما برحسب (K)، $U_s(T)$ تابع پارس گونه s در دمای T ، E_i انرژی تراز بالای i برحسب (eV) و بالاخره k_B ثابت بولتزمن برحسب $(eV K^{-1})$ است. با جا به جایی تعدادی از

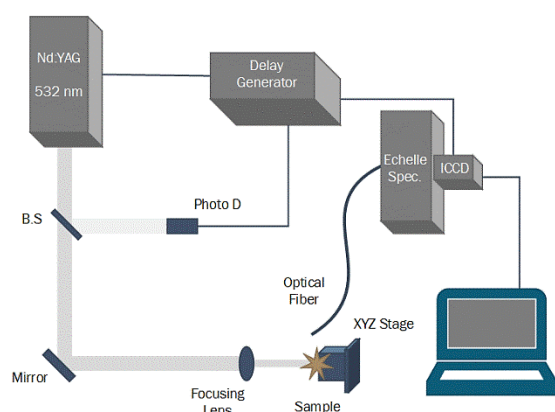
طیف سنجی فروشکست القایی لیزری (LIBS) یک روش بررسی از خانواده طیف سنجی تابش اتمی (AES) است که در آن با استفاده از لیزر، به عنوان منبع نور، بخش کوچکی از ماده به پلازما تبدیل می‌شود. در طیف سنجی به روش فروشکست القایی لیزری، تپ پرتوان و کوتاهی از لیزر با استفاده از یک لنز بر روی ماده هدف کانونی می‌شود. با کانونی شدن تپ لیزر در مکانی کوچک، این حجم از ماده در مدت زمانی کوتاه، انرژی بالایی را دریافت می‌کند و در نتیجه دمای آن به صورت ناگهانی به میزان زیادی افزایش می‌یابد تا در نهایت شاهد تبدیل شدن آن به یک پلاسمای ناپایدار و گذرا باشیم. با تمیزه شدن و در صورت کافی بودن انرژی تپ، یونیزه شدن اجزای موجود در محل برخورد پرتو لیزر، شاهد حضور انبوهی از یون‌ها، اتم‌ها و الکترون‌ها در سطح پلاسمای تشکیل شده خواهیم بود. با گذر زمان و کاهش سطح انرژی پلازما، الکترون‌ها نیز چاره‌ای جز بازترکیب شدن با یون‌ها و بازگشت به سطح انرژی پایه خود ندارند. این کاهش سطح انرژی، خود را به صورت تابش‌هایی در محدوده طول موجی ۲۰۰ تا ۹۸۰ نانومتر نشان خواهد داد. با بررسی و مطالعه طیف بدست آمده از این تابش می‌توان به اطلاعات کامل و جامعی از ماده و عناصر تشکیل دهنده آن دست یافت.

پس از اینکه در سال ۱۹۶۳ برای اولین بار طیف سنجی فروشکست القایی لیزری برای مطالعه خواص یک ماده مورد استفاده قرار گرفت، این روزها این راه‌کار در بررسی کیفی و کمی مواد، کاربردهای گوناگونی را پیدا کرده تا جایی که می‌توان گفت امروزه طیف سنجی فروشکست القایی لیزری از محدوده کاربردهای ساده کیفی خارج شده است و هم اکنون کاربردهای پیچیده کمی، بزرگترین چالش پیش‌روی آن محسوب می‌شود. یکی از کاربردهای مهم طیف سنجی فروشکست القایی لیزری، تعیین غلظت عناصر تشکیل دهنده مواد است که عموماً برای بدست آوردن آنها از منحنی‌های کالیبراسیون برای تبدیل نتایج کیفی به کمی استفاده می‌شود. نیاز به چندین نمونه استاندارد برای فراهم کردن این منحنی‌ها، لزوم تطابق کامل شرایط آزمایش و از آنها مهم‌تر نادیده گرفته شدن اثر ماتریسی در این روش، موجب شده است در سال‌های اخیر روش‌های دیگری برای این منظور پیشنهاد شود.

Boltzmann Plot می‌توان با دقت قابل قبولی دمای پلاسما را تخمین زد. علاوه بر این به منظور بهبود نتایج پیش از انجام این محاسبات، اثر خود جذبی از طیف‌های بدست آمده حذف شده است.

۳- روش تجربی

در این تحقیق از یک لیزر Q-Switch شده Nd:YAG با طول موج ۵۳۲ نانومتر، پهنای پالس ۱۰ نانوثانیه و نرخ تکرار ۲ هرتز استفاده شده است. توسط یک عدسی با فاصله کانونی ۱۰ سانتی متر، تپ‌های با انرژی ۹۶ میلی ژول بر روی ماده کانونی شد تا دست‌یابی به ماده پلاسمای مورد نظر صورت بگیرد. علاوه بر این، برای آشکارسازی و اندازه‌گیری شدت و طول موج طیف بدست آمده، با استفاده از یک فیبر نوری تابش پلاسما به طیف سنج Echelle منتقل شد تا پس از تفکیک و تقویت شدت، توسط CCD مورد ارزیابی قرار بگیرد. فاصله زمانی میان تابش تپ لیزر و آغاز به کار طیف سنج در اندازه‌گیری طیف تابشی پلاسما نیز به گونه‌ای انتخاب شده است که علاوه بر حفظ شرایط تعادل ترمودینامیکی (LTE) برای پلاسما، نسبت سیگنال به نوفه (SNR) نیز به حداکثر میزان خود برسد. [1] به این منظور با استفاده از یک دستگاه Delay Generator زمان‌های تاخیر (Delay) و همچنین زمان‌های Gate Width متفاوتی مورد استفاده قرار گرفت. شکل ۱، چیدمان تجربی به کار برده شده در این تحقیق را نشان می‌دهد.



شکل ۱: چیدمان تجربی طیف سنجی فروشکست القایی لیزری بدون کالیبراسیون

متغیرها می‌توان معادله یک را به صورت زیر نوشت:

$$\ln \frac{I_{\lambda}^{ij}}{g_i A_{ij}} = \frac{-E_i}{K_B T} + \ln \frac{F_n C_s}{U_s(T)} \quad (2)$$

سپس با تعریف متغیرهای زیر:

$$y = \ln \frac{I_{\lambda}^{ij}}{g_i A_{ij}}, x = E_i, a = -\frac{1}{K_B T} \quad (3)$$

$$b_s = \ln \frac{F_n C_s}{U_s(T)}$$

می‌توان معادله (۲) را به صورت زیر در آورد:

$$y = ax + b_s \quad (4)$$

همچنین از رابطه (۳) می‌توان نوشت که:

$$C_s = \frac{1}{F_n p} U_s(T) e^{b_s} \quad (5)$$

از سوی دیگر می‌دانیم که مجموع غلظت‌های عناصر موجود در ماده، C_s برابر با یک است، پس:

$$\sum_{s'} C_{s'} = \frac{1}{F_n p} \sum_{s'} U_{s'}(T) e^{b_{s'}} = 1 \quad (6)$$

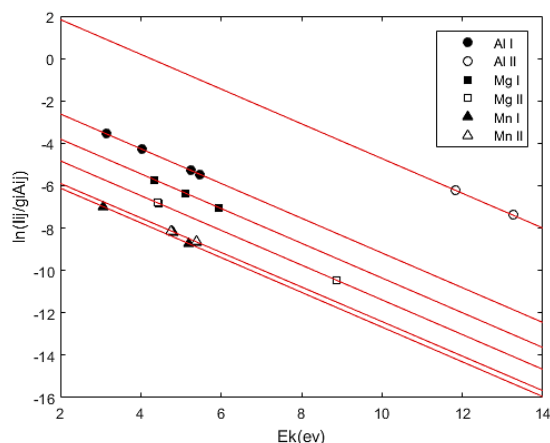
با ترکیب دو رابطه (۵) و (۶) می‌توان گفت:

$$C_s = \frac{U_s(T) e^{b_s}}{\sum_{s'} U_{s'}(T) e^{b_{s'}}} \quad (7)$$

و در نهایت غلظت هر کدام از عناصر موجود در ماده از جمع غلظت گونه‌های یونیزه و خنثی حاصل می‌شود:

$$C_s = C_s^I + C_s^{II} \quad (8)$$

معادله (۷) به خوبی نشان می‌دهد که تخمین دقیق دمای پلاسما در عملکرد مناسب راه‌کار طیف سنجی فروشکست القایی بدون کالیبراسیون، بسیار مهم و حائز اهمیت است. [3] به این ترتیب باید در تک‌تک مراحل آزمایش و محاسبات دقت داشت که دمای پلاسما به خوبی تخمین زده شود. در این تحقیق برای محاسبه دمای تک‌تک گونه‌ها از روش Boltzmann Plot استفاده شده است. معادله (۴) و (۳) به خوبی نشان می‌دهند که شیب بهترین خط برازش شده با مقادیر x و y به صورت معکوس با دمای پلاسما رابطه دارد. با محاسبه این مقادیر و یافتن بهترین خط گذرنده از آنها در



شکل ۲: نمودار Boltzmann Plot برای تمامی گونه‌های موجود در ماده پلاسما

عنصر	غلظت اسمی	غلظت CF-LIBS
Al	۹۵/۶ تا ۹۸/۲ درصد	۹۶/۷۲ درصد
Mn	۰/۸ تا ۱/۳ درصد	۱/۸۹ درصد
Mg	۱ تا ۱/۵ درصد	۱/۳۹ درصد

جدول ۲: غلظت‌های اسمی و اندازه‌گیری شده عناصر موجود در آلیاژ آلومینیوم توسط راه کار فروشکست القایی لیزری بدون کالیبراسیون

۵- نتیجه‌گیری

در این تحقیق به خوبی نشان داده شد که با استفاده از راه کار CF-LIBS می‌توان بدون نیاز به هیچگونه نمونه استاندارد یا منحنی کالیبراسیون، غلظت عناصر موجود در آلیاژهای آلومینیومی را با دقت خوبی تخمین زد. اگرچه به دلیل غلظت‌های ناچیز عناصری همچون Mn و Mg، نتایج در این بخش‌ها از دقت زیاد بالایی برخوردار نیست اما غلظت محاسبه شده برای آلومینیوم به میزان مناسبی دقیق به نظر می‌رسد.

مراجع

- [1] a. Ciucci, M. Corsi, V. Palleschi, S. Rastelli, a. Salvetti, E. Tognoni, "New procedure for quantitative elemental analysis by laser-induced plasma spectroscopy," *Appl. Spectrosc.*, vol. 53, no. 8, pp. 960-964, 1999.
- [2] E. Tognoni, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, "Calibration-Free Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: State of the art," *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, vol. 65, no. 1, pp. 1-14, 2010.
- [3] E. Tognoni et al., "A numerical study of expected accuracy and precision in Calibration-Free Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in the assumption of ideal analytical plasma," *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, vol. 62, no. 12, pp. 1287-1302, 2007.

۴- نتایج و بحث

در این تحقیق، راه کار طیف سنجی فروشکست القایی لیزری بدون کالیبراسیون بر روی یک قطعه آلیاژ آلومینیوم پیاده سازی شده است. آلومینیوم (Al)، منیزیم (Mg) و منگنز (Mn) عناصر اصلی سازنده این آلیاژ هستند و از غلظت دیگر عناصر موجود به دلیل ناچیز بودن صرف نظر شده است. برای اندازه‌گیری غلظت عناصر با استفاده از نرم افزار متلب الگوریتمی برنامه نویسی شد که ضمن دریافت اطلاعات لازم از جمله طول موج (λ) و شدت خطوط تابشی (I_{λ}^j)، احتمال گذار (A_{ij}) و انرژی تراز بالای گذار (E_i)، ابتدا اثر خود جذبی را حذف نماید، سپس دمای پلاسما را از طریق Boltzmann Plot اندازه‌گیری کند. در گام بعدی با استفاده از دمای بدست آمده، تابع پارش برای تک تک گونه‌ها محاسبه می‌شود و در نهایت، این الگوریتم توسط رابطه (۷) و (۸)، غلظت کلی عناصر آلومینیوم، منیزیم و منگنز را باز می‌گرداند. خطوط طیفی استفاده شده در این تحقیق در جدول ۱ قابل مشاهده است. جدول ۱: طول موج (nm) خطوط استفاده شده برای محاسبه دمای پلاسما

Al I	Al II	Mg I	Mg II	Mn I	Mn II
۲۲۶/۹	۲۸۱	۲۸۵/۱	۲۷۹/۰	۴۰۲/۹	۲۵۷/۵
۲۳۶/۷	۴۶۶/۱	۳۸۳/۷	۲۷۹/۵	۴۰۳/۹	۲۵۹/۳
۲۷۳/۳		۵۱۶/۵	۲۸۰/۲		۲۶۰/۵
۳۰۸/۱		۵۱۷/۰			۲۹۳/۲
۳۹۴/۳		۵۱۸/۲			۲۹۳/۸
۳۹۶/۰					۲۹۴/۸

از طریق Boltzmann Plot

در شکل ۲ نیز نمودارهای Boltzmann Plot مربوط به همه گونه‌های موجود در پلاسما پس از حذف اثر خود جذبی رسم شده است. همانطور که انتظار می‌رود به دلیل احتساب فرضیه تعادل ترمودینامیکی (LTE)، دمای همه گونه‌های موجود در پلاسما در کسر کوچکی از زمان تابش برابر است. موازی بودن نمودارهای رسم شده در شکل ۲ نیز بیانگر همین موضوع است. [3] اندازه‌گیری‌ها توسط الگوریتم برنامه نویسی شده و همچنین نمودار Boltzmann Plot نشان می‌دهد که دمای پلاسما ایجاد شده در این آزمایش در حدود ۱،۲۲ الکترون ولت معادل ۱۴۲۷۰ درجه کلین است. در نهایت در جدول ۲ می‌توان غلظت‌های اسمی و محاسبه شده توسط راه کار CF-LIBS را مشاهده کرد.