



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



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

فاطمه صالحی مرزيجرانی^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-Marzijarani¹, Sommaiye Pashaei¹, Zahra Shoursheini¹, Hamidreza Shirvani-Mahdavi²

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

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 دانسته بیشتر از ۴ دارند به عنوان فلزات سنگین تعریف شده‌اند. این گونه فلزات با ترکیبات ضروری بدن از قبیل اکسیژن، گوگرد و ازت به صورت گروه‌هایی از قبیل S-S، SH، COO، OH و COOH پیوند 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. همانطور که 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 Occupational Safety and Health Administration (OSHA) 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 به کار می‌رود [۱]. از طرفی با توجه به اینکه وجود فلزات سنگین حتی به مقدار خیلی کم هم می‌تواند موجب آسیب جدی شود، به منظور 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

در میکروپلاسمای القایی لیزری، اتم‌های یک عنصر که در تراز پایین انرژی یعنی تراز زمینه یا تراز نزدیک به زمینه قرار دارند، 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) در نظر می‌گیریم.

$$I_{\lambda}^{ij} = SAFC_{\alpha} A_{ij} g_i \frac{e^{-E_i/KT}}{U^s(T)} \quad (1)$$

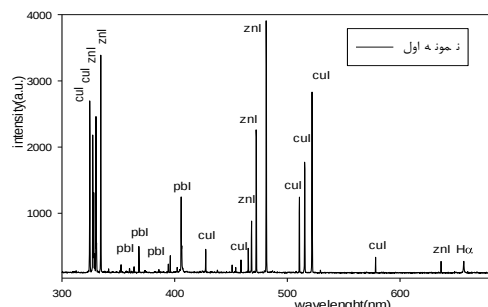
$$C^{\alpha} = C^{\alpha_0} (1 + R_{\alpha}) \quad (2)$$

$$R_{\alpha} = C^{\alpha_1} / C^{\alpha_0}$$

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_0} و C^{α_1} 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 به دست می‌آید.

$$SA = \frac{I_{\lambda}^{ij} A_{mn} g_m}{I_{\lambda_R}^{mn} A_{ij} g_i} \exp\left(\frac{E_i - E_m}{KT}\right) \quad (3)$$

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



شکل ۲: 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 در نظر گرفته شد. در این آزمایش خط $458/698$ مس و $468/153$ روی خطوط مرجع هستند. در مورد عنصر سرب، تمامی خطوط دارای خود جذبی بالا می‌باشند بنابراین نمی‌توان خطی را به عنوان مرجع در نظر گرفت. به عنوان نمونه محاسبات مربوط به ضریب خودجذبی برای خط $324/754$ مس نمونه دوم در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول ۱: ضریب خودجذبی برای تصحیح دما در خط گسیلی $324/754$ مس

SA	I	-1/KT	T
.....	3171	0/8051	14408
0/3425	13073	0/9654	12016
0/5276	24778	1/0515	11032

0/9996	66980	1/2147	9550
0/9998	66992	1/2150	9547

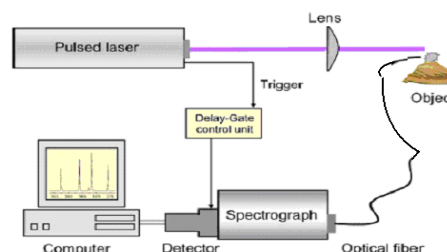
پس از حذف اثر خودجذبی به روش IRSAC، دمای پلاسما با استفاده از منحنی بولتزمن به دست آمد. شکل ۳ منحنی بولتزمن برای نمونه شماره ۲ را به ترتیب قبل و بعد از حذف اثر خودجذبی برای دو گونه CuI و ZnI نشان می‌دهد.

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 8000K 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

هر خط با استفاده از رابطه ۳ و دمای جدید محاسبه شده و به این ترتیب در هر مرحله شدت صحیح‌تری برای هر خط به دست 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 شکل ۱ نشان داده شده است. این آرایه شامل یک لیزر Q-Switch Nd:YAG با طول موج 1064nm ، دیرپایی ns ۵، انرژی 126mJ/pulse و نرخ تکرار 1Hz می‌باشد. یک عدسی تخت-همگرا با فاصله کانونی 200mm برای کانونی سازی لیزریاگ 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 1m با $NA \approx 0/22$ ، که یک میکرو عدسی بر روی آن تعبیه شده بود به بیناب‌نگار مدل S150 Solar Laser systemTM، با قدرت تفکیک $0/44$ ، مجهز به آرایه CCD مدل توشیبا هدایت می‌شد.



شکل ۱- چیدمان آزمایش LIBS

۴- آزمایش و تحلیل نتایج

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

$$C^{\alpha} = \left[\frac{1 + \sum_{\alpha' \neq \alpha} C^{\alpha'} (1 + R_{\alpha'})}{C^{\alpha_0} (1 + R_{\alpha})} \right]^{-1} \quad (5)$$

جدول ۳: غلظت های اندازه گیری شده برای هر دو نمونه

		Cu%	Zn%	Pb%
نمونه شماره ۱	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 شماره ۲	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

همان طور که در جدول ۳ دیده می شود با حذف خودجذبی دقت تعیین مقدار سرب که از اهمیت زیادی برخوردار می باشد، افزایش یافته است.

۵- نتیجه گیری

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

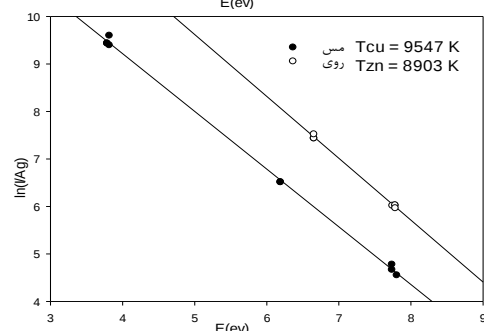
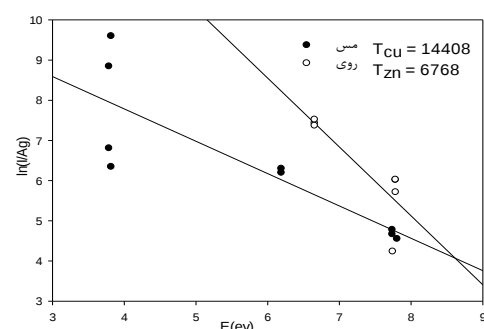
مراجع

- [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-CO₂ and Q-SW Nd:YAG laser", optics and laser Engineering 48(2010)89-95

خط H_{α} هیدروژن که دارای خودجذبی ناچیز است، استفاده شد [۴]. برای داشتن خط هیدروژن با شدت و پهنای مناسب، بخار آب را به صورت دستی در محیط آزمایشگاه ایجاد کردیم. با استفاده از معادله زیر (۴) که مقدار پهن شدگی ابزاری آن ($\Delta\lambda_{ins}$) ۰/۳۳ nm به دست آمد، چگالی الکترونی محاسبه شد. نتایج به صورت خلاصه در جدول ۲ درج شده است.

$$n_e = 8.02 \times 10^{12} \left(\frac{\Delta\lambda_{stark}}{\alpha_{1/2}} \right)^{3/2} \quad (4)$$

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



شکل ۳: منحنی بولتزمن برای نمونه دوم قبل و بعد از تصحیح

جدول ۲: محاسبه چگالی الکترونی هر دو نمونه الیاز برنج

	نمونه ۱	نمونه ۲
$n_e \times 10^{16} (cm^{-3})$	۵/۶۰۶۲۹۰۵۴۶	۵/۹۵۳۱۵۴۸۸۳

غلظت هر عنصر با روش بدون کالیبراسیون (CF-LIFS) تعیین می شود [۳]. شدت هر خط بر طبق توزیع بولتزمن معادله ۱ پس از حذف خودجذبی به دست می آید و در نهایت می توان غلظت گونه و در نتیجه عنصر متناظر با آن را به صورت مجموع غلظت های گونه های اتمی و یونیده با استفاده از رابطه ۵ محاسبه نمود [۵]. که نتایج آن در جدول ۳ آمده است.