

آشنایی با آنالیز شیمیایی مواد با استفاده از تکنیک طیف‌سنجی شکست القایی لیزری (LIBS¹)

سید محمد میر کاظمی^۱، راضیه حبیبیان^۲، اسماعیل اسلامی^۳

^۱ گروه سرامیک، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران
^۲ دانش آموخته مقطع کارشناسی، دانشکده فیزیک، دانشگاه علم و صنعت ایران
^۳ گروه اتمی - مولکولی، دانشکده فیزیک، دانشگاه علم و صنعت ایران

mirkazemi@just.ac.ir

چکیده: یکی از روش‌های شناسایی و آنالیز شیمیایی مواد، تکنیک طیف سنجی شکست القایی لیزری است. وقتی که پرتو لیزر به نمونه‌ای برخورد کند می‌تواند مقداری از آن را تبخیر و تهییج کرده و تولید پلاسما نماید. از آنجا که پلاسما نیز طیف الکترومغناطیسی تابش می‌کند می‌توان با آشکارسازی این طیف، عناصر موجود در نمونه را شناسایی کرد. در مقاله حاضر سعی شده است تکنیک LIBS را که بر این اساس عمل می‌کند، معرفی و نحوه عملکرد، اجزای مختلف دستگاه، روش‌های بهبود آنالیز و سایر موارد به همراه مثال‌هایی از آنالیز شیمیایی مواد فلزی و سرامیکی تشریح شود. با توجه به این که مواد سرامیکی دارای استحکام و سختی بالایی هستند، آماده سازی نمونه‌های سرامیکی مشکل و به همراه تخریب نمونه بوده و همچنین مستلزم صرف وقت زیادی است. استفاده از این تکنیک برای آنالیز شیمیایی سرامیک‌ها بسیار مناسب می‌باشد. چون این تکنیک دارای سرعت و دقت بسیار بالایی بوده و بدون نیاز به تخریب نمونه (شکستن نمونه یا پودر کردن آن) عملیات آنالیز و شناسایی عناصر نمونه را انجام می‌دهد، در کنترل کیفی محصولات کارخانجات و همچنین در مکان‌های خطرناک و غیر قابل دسترسی همچون صنایع اتمی به کار می‌آید.

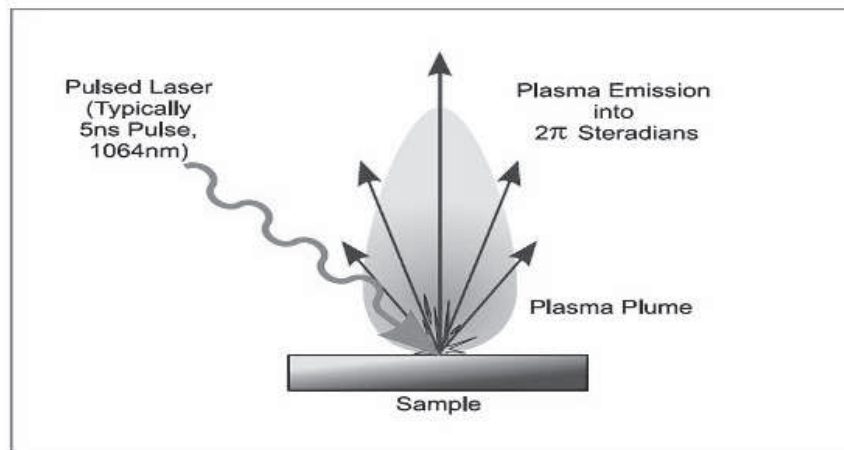
۱- مقدمه

یکی از روش‌های آنالیز در شناخت و بررسی مواد، تکنیک طیف سنجی شکست القایی لیزری (LIBS) است که در آن از قابلیت‌های لیزر برای انتقال انرژی الکترومغناطیسی با توان بالا و تولید پلاسما استفاده می‌شود. از آنجایی که در این روش از آنالیز طیف الکترومغناطیسی پلاسما استفاده می‌شود می‌توان آن را نوعی آنالیز بر اساس "طیف سنجی" طبقه‌بندی نمود. از طرفی اگر طبقه‌بندی بر اساس خواص فیزیکی باشد، این شیوه در ردیف "نشر تابشی" قرار می‌گیرد. در طبقه‌بندی بر اساس ماهیت شناسایی این تکنیک نوعی آنالیز "شیمیایی" محسوب می‌شود.

تکنیک LIBS با استفاده از طیف نثری عناصر، می‌تواند مواد را در ترکیب‌های مختلف و در هر سه حالت فیزیکی مایع و جامد و گاز شناسایی و آنالیز نماید. در این شیوه پالس پر قدرت لیزر که به عنوان منبع تهییج اتم‌ها به کار گرفته می‌شود، پیوند بین اتم‌ها و مولکول‌های موجود در حجم کوچکی از نمونه را شکسته و بخاری از اتم‌ها و یون‌ها به وجود می‌آورد. در صورت کافی بودن انرژی لیزر پدیده شکست به وقوع پیوسته و محیط به پلاسما تبدیل می‌شود. این پلاسمای تهییج شده و نور ثانویه‌ای تولید می‌کند که در زاویه بیش از ۲π استرادیان منتشر می‌شود. در شکل ۱ نمای شماتیک تشکیل نشر پلاسما نمایش داده شده است [۱].

¹ Laser Induced-Breakdown Spectroscopy



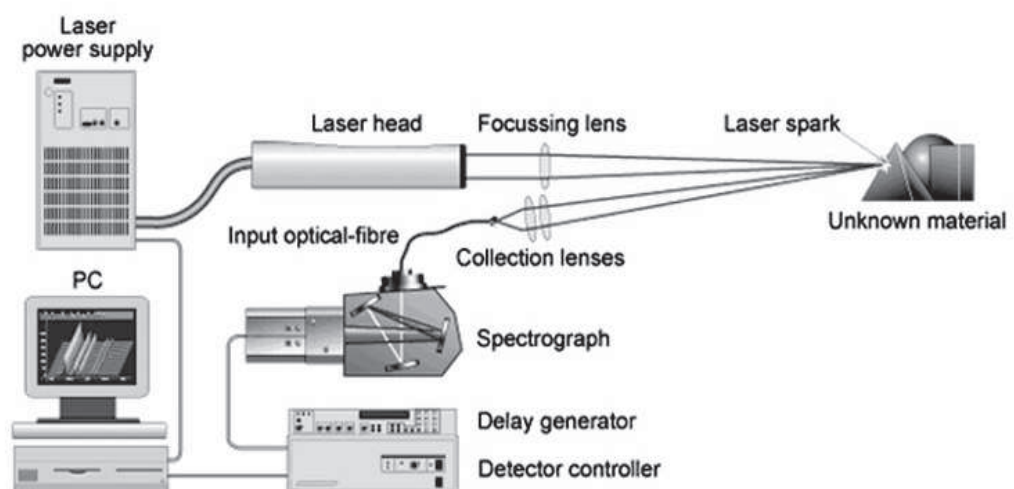


شکل ۱- شکل شماتیک نحوه تشکیل نشر پلاسما

این نور توسط یک لنز سریع جمع‌آوری و به آشکار ساز و طیف سنج منتقل شده و آنالیز طیفی می‌گردد. سپس با مقایسه طیف حاصل با جداول موجود می‌توان عناصر موجود در ترکیب را شناسایی نمود. محل قرار گیری لنز جهت جمع‌آوری اطلاعات نیز حائز اهمیت است. زیرا اطلاعات موجود در طیف پلاسما در نقاط مختلف آن تفاوت دارد. چرا که در پلاسما نقاط مختلف آن دارای یک دما نبوده و در نتیجه طیف نوری حاصل از آن متفاوت است. همچنین لنز باید خارج از پلاسما و در فاصله‌ای مناسب قرار گیرد و نه داخل آن تا طیف بیشتر و بهتری برای تحلیل به دست آید. به علت آنکه پلاسما با تابش اپتیکی شکل گرفته است لذا این شیوه امتیازات بسیاری نسبت به شیوه‌های مرسوم تکنیک‌های تابش طیف اتمی (Atomic Emission Spectroscopy) که از ابزارهای فیزیکی مانند الکتروود و سیم‌پیچ و غیره برای ایجاد منبع تبخیر و تهییج استفاده می‌کنند دارد [۲].

۲- طراحی LIBS

به طور خلاصه سیستم LIBS از سه جزء اصلی لیزر، طیف سنج و آشکار ساز تشکیل شده است. همه این اجزا به یک رایانه متصل می‌شوند تا بتواند داده‌ها را به سرعت پردازش و تفسیر کند و از آنجا که این تکنیک، تکنیکی اپتیکی است از اجزاء فرعی مانند فیبر نوری و لنز نیز استفاده می‌شود. شمای کلی اجزای دستگاه LIBS در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۲- شمای کلی از اجزاء LIBS



۲-۱- لیزر

لیزر مورد استفاده در LIBS بایستی پالسی با شدت بالا در یک سطح کوچک تولید کند. در LIBS ترجیح داده می‌شود پالس‌ها کوتاه باشند. وقتی پلاسما تشکیل می‌شود تهییج اضافی سبب رشد پلاسما در جهت عمود بر سطح نمونه می‌شود که البته این امر باعث بهتر شدن اندازه‌گیری نمی‌شود. پالس‌های کوتاه لیزر مقدار ماده کمتری را تبخیر نموده و نسبت سیگنال به نویز (I/N)^۱ بهتری را ایجاد می‌کند [۱].

در اغلب موارد از لیزر Nd:YAG استفاده می‌شود زیرا مقرون به صرفه بوده به راحتی مورد استفاده قرار می‌گیرد. از طرفی می‌تواند طیف زیر قرمز نزدیک با طول موج ۵۳۰nm تا ۱۰۶۴nm و پهنای پالس از ۷ تا ۱۲۸۶ و تناوب پالس در حدود ۱۰ns چگالی متجاوز از 1Gw.cm^{-2} در نقطه کانونی تولید کند. دیگر لیزرهای مورد استفاده در LIBS از نوع اکسایمر است که عمدتاً انرژی را در ناحیه طیف مرئی و فرابنفش تولید می‌کند. لیزرهای اکسایمر توان بالاتر و طول موج کوتاه‌تری را ایجاد می‌کنند و به همین علت برای برخی کاربردها مفیدترند اما کار با آنها چندان راحت نیست [۱].

۲-۲- طیف سنج

معمولی‌ترین طیف سنج تک‌رنگ مورد استفاده از نوع زرنی- ترنر است. ضمن این که رایج‌ترین طیف‌سنج رنگی مورد استفاده امروزه از نوع ایچل است. طیف سنج رنگی بیشترین استفاده را در LIBS دارد زیرا اجازه استفاده کامل از کل بازه طیف مورد نظر را به ما می‌دهد.

طیف‌سنج، بیشترین مقدار خطوط نشری مربوط به تشعشعات الکترومغناطیسی هر عنصر را جمع‌آوری می‌کند. این عنصر می‌تواند از ۱۱۰۰nm (زیر قرمز نزدیک) تا ۱۷۰۰nm (فرابنفش دور) در محدوده تقریبی آشکار ساز CCD^۱ را پاسخ‌گو باشد. از طرفی محدوده طول موج همه عناصر در همین بازه قرار دارند. دقت انرژی طیف سنج می‌تواند در کیفیت LIBS تأثیر بگذارد تا جایی که حتی سیستم با افت انرژی بالا می‌تواند خطوط طیف نشری نزدیک به هم را تفکیک کرده، تداخل را کاهش داده و قدرت انتخاب را افزایش دهد. این شکل به خصوص در نمونه‌هایی که دارای ماتریس پیچیده‌ای مشتمل بر عناصر مختلف هستند حایز اهمیت است.

۲-۳- آشکار ساز

آشکار ساز مورد استفاده در این تکنیک از نوع CCD بوده به همراه آن یک ژنراتور تأخیرانداز که زمان پاسخ‌گویی آشکار ساز را برای دقت طیف کنترل می‌کند وجود دارد [۱].

LIBS با کانونی کردن لیزر در یک سطح کوچک نمونه عمل می‌کند، هنگامی که لیزر روی سطح نمونه دشارژ می‌شود، مقدار کمی از ماده را در حدود نانو تا پیکو گرم بلند می‌کند و به طور آنی مخروطی از پلاسما را در دمای ۱۰۰۰۰K تا ۲۰۰۰۰K تولید می‌کند. در این دماها مواد بلند شده به صورت انواع یون و اتم تهییج شده در آمده و می‌شکنند. در کمتر از صد نانو ثانیه پس از ablation طیف غالب، طیف پیوسته است. در واقع تجمع الکترون و یون در مخروط پلاسما در عرض پهنای باند است که تابش پیوسته ایجاد می‌کند و تنها خطوط بسیار قوی طیف عنصری در بالای پس زمینه مشخص می‌شود. همچنان که پلاسما سرد می‌شود چگالی الکترون کاهش یافته پس زمینه نیز فروکش می‌کند و خطوط طیف اصلی کاملاً واضح می‌شود. وجود گیت برای ایجاد تأخیر در عبور دادن طیف پس از چند ثانیه سبب حذف پس‌زمینه می‌شود. در این مدت پلاسما تابش پیوسته‌ای با اطلاعات غیر قابل استفاده از مواد ارائه می‌کند، اما در مدت زمان کوتاهی پلاسما با سرعت ما فوق صوت منبسط شده و سرد می‌شود. به همین علت موقتاً وجود کنترل کننده دتکتور لازم است.

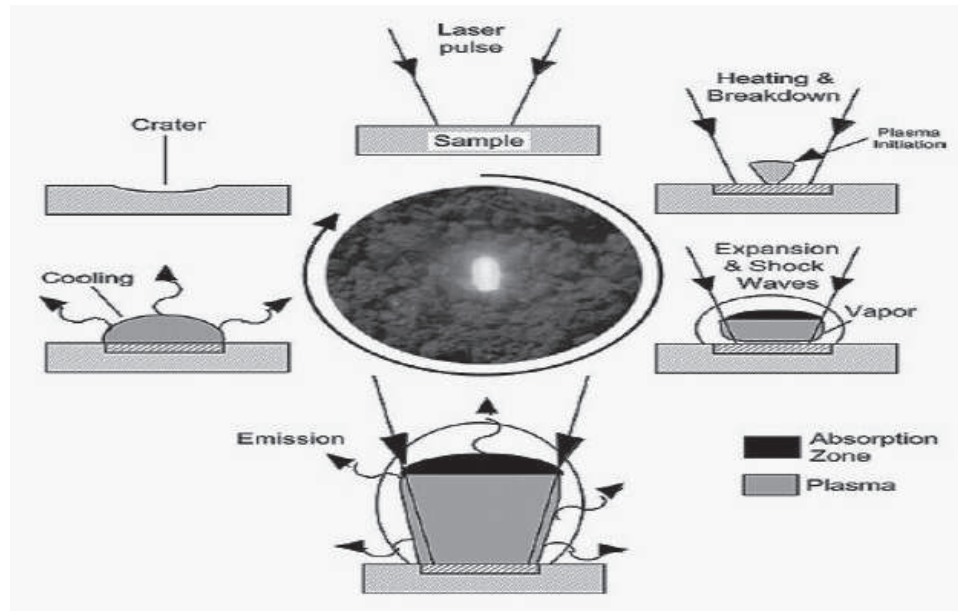
تاکنون هیچ سیستم استاندارد جهانی برای LIBS تدوین نشده است و برای هر کاربردی باید سیستم LIBS

^۱ CCD: آشکار ساز حساسی است که برای تبدیل نور به علائم الکتریکی استفاده می‌شود.

بهبوده شود. پارامترهایی که معمولاً برای هر کاربردی تغییر می‌کند طول موج، سرعت تکرار برخوردهای متوالی پرتوهای لیزر به نمونه، توان لیزر و اندازه نقطه کانونی است.

۳- اساس کار LIBS

طی فرایند LIBS ابتدا پرتو لیزر به نمونه تابیده می‌شود. بسته به میزان انرژی لیزر مقداری از ماده در اثر تبخیر یا در اثر پدیده کندگی (ablation) روی سطح نمونه به صورت گاز جمع می‌شود. در این مرحله وجود الکترون‌ها و یون‌ها سبب ایجاد پدیده شکست شده و محیط یونیزه می‌شود و از لحاظ تعداد یون‌ها و دما، شرایط لازم برای تولید پلاسما فراهم می‌شود. این پلاسما با سرعت بسیار زیادی منبسط می‌شود به طوری که به محیط اطراف ضربه یا شوک وارد می‌سازد (موج شوک) و در نهایت سبب تابش طیف پیوسته می‌شود. به تدریج که پلاسما سرد می‌شود طیف یون‌ها افزایش یافته و طیف مربوط به پس‌زمینه کاهش می‌یابد. در نهایت آنچه پس از آنالیز روی نمونه باقی می‌ماند شکل کاسه ماندنی است که در اثر پدیده ablation پدید آمده‌است. شکل (۳) مراحل فرایند LIBS را تشریح می‌نماید [۳].



شکل ۳- مراحل انجام فرایند LIBS

۳-۱- مفهوم Ablation

اندرکنش لیزر با ماده شامل کوپل شدن انرژی اپتیکی با جامد در نتیجه تبخیر، کنده شدن ذرات اتمی، یونی و مولکولی، موج شوک پلاسمای اولیه منبسط شده و ترکیبی از این‌ها و سایر پدیده‌ها است. برای توصیف فرآیندهای فوق مدل‌های زیادی مطرح شده‌اند اما هر کدام تنها تحت شرایط خاصی و تنها بخشی از فرآیند را توجیه می‌کند. و مدل کاملی وجود ندارد تا بتواند فرآیندهای انفجاری Ablation را توصیف کند. پارامترهای بحرانی موثر بر این فرآیند ایریدیانس لیزر و مشخصات نوری حرارتی ماده می‌باشد که تبخیر و Ablation براساس ایریدیانس دو مدل عمومی برای توصیف اندرکنش لیزر- ماده هستند. با تابش لیزر بر روی نمونه دو حالت ممکن است اتفاق بیفتد:

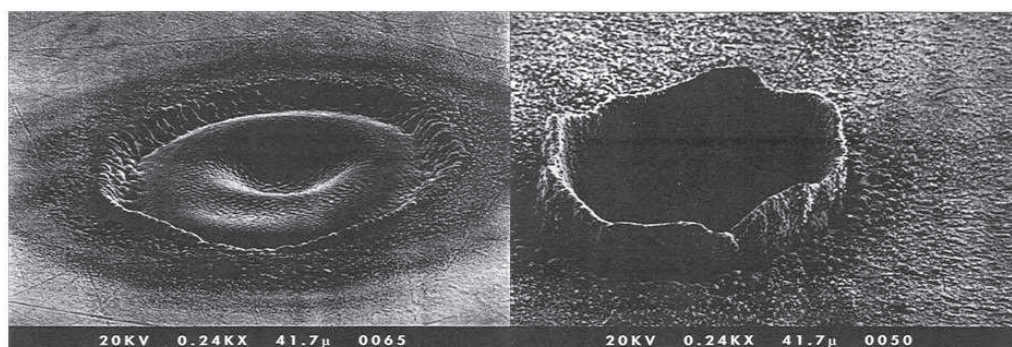
۱- در صورتیکه مدت پالس لیزری در حد میکروثانیه و بیشتر باشد و ایریدیانس آن حدود 10^6 W/cm^2 باشد تبخیر سطحی اتفاق می‌افتد.

اما با توجه به اینکه سرعت بازگشت به حالت پایه فونون‌ها در مرتبه 0.1 ps است در نتیجه انرژی جذب شده به سرعت به حرارت تبدیل می‌شود.

مشخصات حرارتی و نوری نمونه بر میزان ماده تبخیر شده طی پالس لیزری موثر است. خواص نوری (جذب و انعکاس) تعیین کننده میزان و عمق جذب توان پرتو تابش یافته است. اگر عمق بیشتر یا کمتر از طول نفوذ حرارتی در ماده باشد باعث ایجاد تفاوت در سرعت گرمایش و سرمايش می‌شود.

۲- اگر ایرید یانس زیاد باشد حدود 10^9 W/cm^2 پالس نانو ثانیه یا کمتری که روی ماده کانونی شده می‌تواند انفجار ایجاد کند که به آن ablation گوئیم. مکانیزم این پدیده را می‌توان چنین بیان نمود: دمای سطح پس از تبخیر طی مکانیزم‌های خطی جذب تک فوتون و جذب چند فوتونی و شکست دی‌الکتریک و سایر مکانیزم‌های ناشناخته بالا می‌رود.

دمای سطح در جزئی از زمان پالس دهی، به شدت افزایش پیدا می‌کند. اما در این سرعت بالا قبل از آن که لایه سطح بتواند تبخیر شود دما به لایه‌های زیرین می‌رسد. دما و فشار مواد زیر لایه از مقادیر بحرانی خود بیشتر می‌شود به همین علت سطح را منفجر می‌کند. فشار حاصل از بازگشت مواد تبخیر شده در بالای سطحی که به آن پرتو تابیده شده می‌تواند به بالای 10^5 MPa یا 10^6 Atm برسد. البته تبخیر جزئی قابل چشم پوشی است. این واکنش انفجاری در ترمودینامیک تشریح نشده است. به این پدیده Ablation گوئیم. شکل حاصل در سطح ماده به صورت یک دهانه آتشفشان یا یک کاسه است که تفاوت در اندازه رسانش سطحی و رسانش عمقی نیز باعث تغییرات در نظم لبه و شکل آن می‌شود. [۳] شکل (۴) تصاویر گرفته شده توسط میکروسکوپ الکترونی پس از عمل ablation را بر سطح فلز مس نشان می‌دهد.



شکل ۴- تصاویر میکروسکوپ الکترونی نمونه‌ها پس از Ablation

۳-۲- شکست

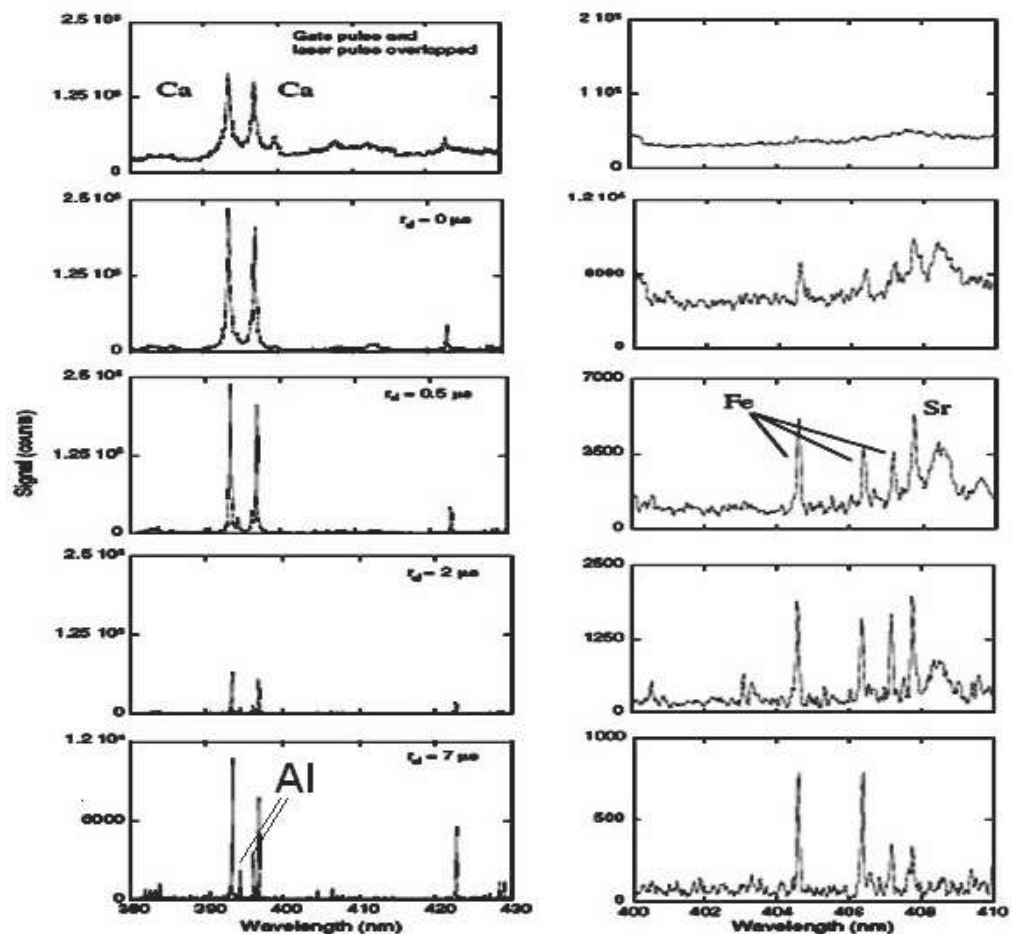
حداقل دانسیته توان اپتیکی مورد نیاز برای شکل دادن به پلاسما، آستانه شکست نامیده می‌شود. انواع مختلف لیزر و همچنین نمونه‌های گوناگون، آستانه شکست متفاوتی دارند. معمولاً لیزر با چگالی توان بالای $10^{10} \text{ w.cm}^{-2}$ برای تولید شکست در هوا مورد نیاز است. بدین منظور از لیزر Q-Switched, Nd:YAG با دوره $10-15 \text{ ns}$ استفاده می‌شود. آستانه شکست در مایع و جامد اغلب از گاز پایین‌تر است [۴].

جذب فوتون‌ها و یونش برخوردی-القایی دو مکانیزمی هستند که باعث تولید و گسترش شکست القایی لیزری می‌شوند. در جذب فوتون‌ها تعداد معینی از فوتون‌ها با یک اتم یا مولکول به طور همزمان درگیر می‌شوند تا به یون تبدیل شود و در نتیجه این مکانیزم در ابتدا مقدار کمی الکترون در حجم کانونی (حجمی که پرتوهای لیزر در آن کانونی می‌شود) تولید می‌کند و سبب می‌شود چگالی الکترون به طور خطی با زمان افزایش یابد. در فرایند یونیزاسیون الکترون‌های آزاد داخل حجم کانونی به وسیله میدان الکتریکی لیزر شتاب می‌گیرند (یونیزاسیون القایی) و در اثر برخورد به اتم‌های خنثی انرژی‌شان افزایش می‌یابد (یونیزاسیون برخوردی). پس از این که الکترون‌ها به میزان کافی انرژی به دست آوردند در اثر برخورد اتم‌ها را یونیزه می‌کنند و این سبب می‌شود الکترون‌ها در زمان به صورت نمایی افزایش یابند. این پدیده به شکست بهمنی معروف است. لازم به توضیح است که برای اینکه تعداد یون‌های مورد نیاز برای آنالیز فراهم شود، این فرایند

تحت فشار بالا (N_2 در $p > 100$ torr) و طول موج بزرگ ($\lambda = 1 \mu m$) صورت می‌گیرد [۵].

تابش طیف نشری پیوسته حاصل از پلاسمای اولیه در اثر برخورد شدید بین الکترون‌های آزاد با اتم یا یون تهییج شده و فرایند بازترکیب الکترون با یون‌های درون پلازما و نیز حاصل از رادیکال‌های آزاد و سایر پدیده‌ها تولید می‌شود. خطوط نشری حاصل از یون‌ها و اتم‌ها پس از گذشت حدوداً $300 ns$ پدیدار می‌شوند. این خطوط بر روی طیف پیوسته زمینه افزوده می‌شوند. به خاطر چگالی بالای الکترون خطوط نشری در اثر پدیده استارک منتشر می‌شوند. وقتی پلازما منبسط شده و بر اثر این انبساط انرژی خود را از دست می‌دهد، دمای آن کاهش یافته و نهایتاً سرد می‌شود، الکترون‌ها و یون‌ها بازترکیب می‌شوند و صدای بلند مخصوص حاصل از موج شوک ایجاد شده از پلازما شنیده می‌شود. زمینه به سرعت از بین رفته و خطوط نشری اتمی نازک‌تر و ضعیف‌تر می‌گردد. پس از گذشت زمانی در حدود کمتر از $10 \mu s$ پلاسمای نخستین از بین رفته و به دنبال آن به آهستگی نشر پیوسته اولیه از بین می‌رود و خطوط نشری حاصل از مولکول‌ها و اتم‌ها نمایان می‌شود.

شکل ۵ آنالیز شیمیایی یک نمونه خاک که با تکنیک LIBS انجام شده است را نشان می‌دهد. در این شکل نکاتی وجود دارد که به آنها اشاره می‌شود اول: در این شکل‌ها پهنای خطوط در $td=0/5$ فاصله زمانی ۰ تا ۷ میکرو ثانیه کاهش معنی داری نموده است. در دو خط قوی (اولین یونش Ca) در شکل سمت چپ، این امر به وضوح مشاهده می‌شود. دوم: با کاهش پهنای خطوط، در میکرو ثانیه دو خط اضافه (Al خنثی بین خطوط Ca) ظاهر می‌شود که با خطوط Ca پوشیده شده بود. سوم: مقایسه شدت نسبی خطوط Ca، Al، نشان می‌دهد که سرد شدن پلازما با افزایش زمان تأخیری خطوط یون Ca کاهش و خطوط مربوط به Al خنثی افزایش می‌یابد. این امر در شکل سمت راست برای Fe و Sr نیز نمایش داده شده است [۵].



شکل ۵- طیف حاصل از LIBS از یک نمونه خاک

۴- عوامل موثر در اندازه‌گیری‌های LIBS

عبارتند از: خواص لیزر، شرایط محیطی، خواص فیزیکی نمونه.

۴-۱- خواص لیزر

صرفنظر از نوع لیزر مورد استفاده، چگالی توانی در مرتبه 10^9 w.cm^{-2} مورد نیاز است. اگر انرژی لیزر خیلی به آستانه شکست نزدیک باشد تغییرات پالس به پالس باعث غیر قابل بازسازی شدن شرایط پلاسما می‌شود که سبب کاهش دقت اندازه‌گیری می‌شود. تا زمانی که پلاسما در ناحیه باریک اپتیکی خود باشد سیگنال LIBS متناسب با انرژی لیزر است. هنگامی که انرژی لیزری بیش از پیش افزایش می‌یابد پلاسمایی با چگالی بسیار بالا و داغ تولید می‌کند که باعث می‌شود انرژی لیزر بیش از حد توسط ماده جذب شده و سبب ایجاد و گسیل پروتوهای ناخواسته شود. این امر می‌تواند منجر به افزایش نشر پیوسته و بالا رفتن پس زمینه و کاهش شدت پیک‌ها و خطای زیاد در نتایج آنالیز نهایی گردد [۶].

۴-۲- خاصیت فیزیکی نمونه

تمام مواد در حالت‌های جامد، مایع و گاز می‌توانند به عنوان نمونه در تکنیک LIBS مورد آنالیز قرار گیرند. لذا خواص فیزیکی نمونه مانند بازتاب سطحی نمونه، چگالی، گرمای ویژه و نقطه جوش می‌توانند تغییرات قابل توجهی را در نتایج ایجاد کنند. میزان بازتاب سطح نمونه تعیین کننده پراکندگی انرژی لیزر است که به وسیله نمونه جذب می‌شود. به عبارت دیگر هرچه سطح نمونه بیشتر پرتو لیزر را منعکس کند، انرژی بالاتری از لیزر مورد نیاز است که باعث تهییج نمونه شود.

آقای توسلی و همکاران [۷] نیز عنوان کرده‌اند که دمای اولیه نمونه‌هایی که مورد آنالیز قرار می‌گیرند نیز می‌تواند در نتایج حاصل تاثیر گذار باشد. مطالعات نشان می‌دهد که اگر انرژی لیزر به حد کافی بالا باشد می‌تواند با بازتاب بالای نمونه به طور موثری کوپل شود به علت دوره پالس لیزری انرژی لیزر سبب گرمایش سریع نمونه شده در نتیجه در نمونه فاز تغییر می‌کند (از فاز جامد به فاز مایع یا گاز تبدیل شود) و این امر منجر به کاهش قابل توجه بازتاب می‌شود.

پلاسمای لیزری نمونه را گرم می‌کند تا نمونه را تبخیر و متمیزه کند. میزان ماده تبخیر شده به خصوصیات حرارتی نمونه (مانند رسانش، گرمایش، ویژه و نقطه جوش) بستگی دارد، در یک لیزر با دانسیته قدرت کم رسانش گرمایی مهمترین پارامتر برای تبخیر ماده است. اگر رسانش گرمای ماده بالا باشد گرمای جذب شده به سرعت جریان یافته و در نتیجه میزان کمتری از ماده تبخیر می‌گردد.

در چگالی قدرت لیزر بالاتر گرمای تولید شده به سرعت انتقال پیدا می‌کند. لذا گرمای نهان تبخیر نمونه فاکتور مهمتری برای تعیین میزان مواد تبخیر شده در طی پالس لیزری می‌شود [۶].

۴-۳- اثرات اتمسفر

اثرات اتمسفرهای مختلف از جمله Ar، هوا، N_2 و O_2 بر روی طیف LIBS مطالعه شده است. گاز ساکن برای اکسایش سریع اتم‌های آزاد به پلاسما مانند گاز بافر (گاز خنثی و غیر قابل اشتعال) عمل می‌کند. شکست آرگون در پلاسما در فشار نسبتاً بالا اتفاق می‌افتد. اتمسفر آرگون با تهییج مجدد اتم‌ها به وسیله برخورد با فوتون‌های تهییج شده آرگون، بر شدت سیگنال‌های آنالیز افزوده می‌شود.

دمای بالاتر پلاسما در اتمسفر Ar پس زمینه پیوسته بزرگتری را تولید کند. مشخصات تابش LIBS در اتمسفر هوا شبیه اتمسفر Ar است. اما پس زمینه پیوسته آن نصف Ar است. هلیوم نسبت به نیتروژن و آرگون دارای رسانش گرمایی بالاتر و قابلیت یونش بالاتر است بنابراین در مقایسه با Ar و هوا انرژی کوپلینگ دارای قابلیت بیشتری است. لذا پس زمینه اتمسفر هلیوم کمتر بوده و با تغییر انرژی لیزر فشار حساسیت کمتری دارد [۶].

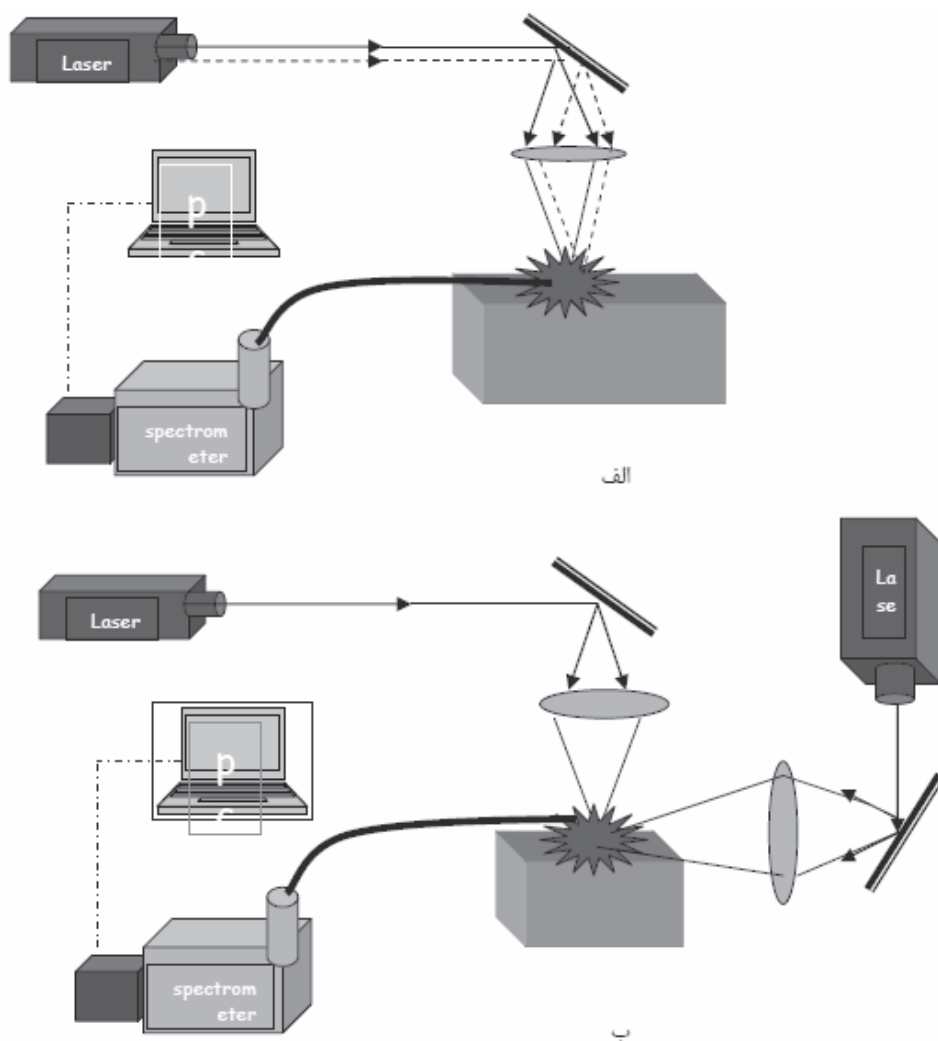
۵- روش‌های بهبود نتایج آنالیز (افزایش دقت) با تکنیک LIBS

از آنجا که تکنیک تک پالسی LIBS نسبت به سایر تکنیک‌ها از جمله ICP-AES دارای دقت کمتری می‌باشد این سوال همواره مطرح بوده که چگونه می‌توان دقت آنالیز این سیستم را بالا برد. یکی از روش‌هایی که برای ارتقاء صحت و دقت آنالیز پیشنهاد می‌شود استفاده از اتمسفرهای هلیوم، هوا، آرگون می‌باشد که در برخی موارد و بسته به کاربرد می‌تواند نتایج آنالیز را دقیق‌تر نماید. راه بهتر استفاده از پالس دوم لیزر (یا چندین پالس) پس از اصابت پالس نخست می‌باشد که می‌تواند حاصل از همان منبع یا منبع جداگانه دیگر باشد. در این روش لیزر اول سبب گرم شدن اولیه نمونه (pre-heat) شده و مواد را تبخیر می‌کند. پالس دوم برای گرمایش مجدد مواد تبخیر شده اعمال می‌شود. این عمل سبب تهییج بیشتر و تولید پلاسمای قوی‌تر در نزدیکی سطح ماده می‌شود.

براساس آزمایشات و مطالعات انجام شده در این وضعیت عمل Ablation بهتر صورت گرفته و طیف پلازما چند برابر می‌شود. لذا نسبت S/N افزایش یافته و دقت نتایج بیشتر می‌شود.

برای برخی نمونه‌ها بهتر است از ترکیب خطی دو لیزر استفاده نمود. در این حالت هر دو منبع به موازات هم و به طور عمودی بر سطح نمونه می‌تابند. (شکل ۶ الف)

در برخی آنالیزها دیده شده اگر دو پرتو لیزر در موقعیت عمود بر هم بر سطح بتابند نتایج بهتری حاصل می‌گردد. (شکل ۶ ب) [۲،۸].



شکل ۶- الف) روش ترکیب خطی LIBS ب) ترکیب عمودی LIBS

۶- برخی از مزایای تکنیک LIBS عبارتند از [۹-۱۳]:

- ۱- غیر تخریبی بودن آنالیز
- ۲- عدم نیاز به آماده‌سازی نمونه
- ۳- توانایی در زدودن آلودگی سطح با شارژ شدن لیزر در چندین مرتبه تابش
- ۴- تکنیکی سریع که در عرض چند ثانیه نتایج حاصل می‌شود. بنابراین برای حجم وسیع آنالیز یا نظارت آن لاین صنعتی قابل استفاده شده است.
- ۵- تکنیک غیر تماسی است و تنها از طریق روش‌های اپتیکی به اجزا نمونه دسترسی دارد و می‌تواند حتی در تکنیک‌های آنالیز stand-off (آنالیز از راه دور) با کوپل شدن با تلسکوپ به کار رود.
- ۶- قابلیت کاربرد در محیط‌های مضر و شناسایی مواد سمی و در شرایط محیطی سخت با انجام آنالیز از راه دور (حتی بالای ۵۰ متر).
- ۷- قابلیت کوپل شدن و اتصال به سایر میکروسکوپ‌های اپتیکی
- ۸- زیرا در برخی از میکروسکوپ‌های نوری مانند میکروسکوپ رامان از پرتو لیزر استفاده می‌شود.
- ۹- کارایی در سایش سطح و تعیین نقشه عنصری
- ۱۰- به خاطر قدرت نسبتاً بالای پرتو لیزر امکان سایش سطح و آنالیز عناصر مختلف و تهیه نقشه عنصری وجود دارد.
- ۱۱- قابلیت حمل و نقل دستگاه LIBS و ارزانی آن
- ۱۲- توانایی آنالیز مواد سخت همچون سرامیک‌ها و ابر رساناها که به راحتی محلول یا ذوب نمی‌شوند.
- ۱۳- زیرا در این روش نیاز به ذوب کردن، حل کردن یا حتی خرد کردن نمونه نمی‌باشد.
- ۱۴- قابلیت آنالیز مواد رسانا و نارسانا به عبارت دیگر رسانا یا نارسانا بودن نمونه تاثیری در آنالیز ندارد.
- ۱۵- امکان آنالیز مستقیم ذرات آبروسول (ذرات جامد در محیط گازی)
- ۱۶- چون اساس این تکنیک ایجاد محیط پلاسما با استفاده از پرتو لیزر است پس به راحتی می‌توان ذرات معلق جامد را آنالیز کرد.
- ۱۷- قابلیت آنالیز مواد حتی در زیر آب (شکل ۷)
- ۱۸- قابلیت آنالیز همه عناصر حتی عناصر سبک مانند کربن و بور
- ۱۹- قابلیت تعیین مرز اکسایش یا پوشش لایه نازک نانو ذرات اکسیدی
- ۲۰- قابلیت آنالیزهای در جای (in-situe) مواد بیولوژیکی
- ۲۱- قابلیت آنالیز سطح سیارات دیگر
- ۲۲- آنالیز با مقادیر اندک ماده در حد نانوگرم
- ۲۳- قابلیت آنالیز کمی و کیفی مواد

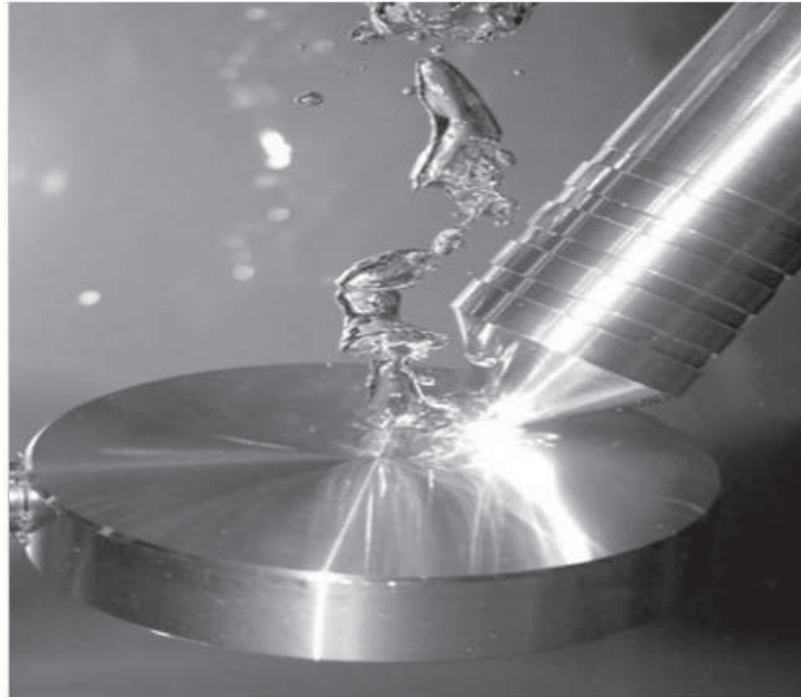
۷- معایب تکنیک LIBS

- LIBS مانند سایر تکنیک‌های آنالیز بدون محدودیت نیست.
- ۱- محل استقرار و نحوه چینش و تنظیم قطعات، آن را تحت تاثیر قرار می‌دهد که با آماده سازی خوب و دقیق و کالیبراسیون صحیح و استاندارد این اثر به کمترین میزان خواهد رسید.
 - ۲- LIBS تابع جرعه لیزر پلاسمای حاصل است که اغلب تکرار پذیری را محدود می‌کند.
 - ۳- محدودیت آشکارسازی LIBS نسبت به عناصر مختلف بستگی به دستگاه‌های مورد استفاده قرار دارد. به همین علت گاه قیمت و پیچیدگی سیستم بالا می‌رود.
 - ۴- یافتن استاندارد برای آن سیستم مشکل است.

۵- اثرات برخورد بر روی نتایج آنالیز تاثیر گذار است (شامل برخورد ماتریس، در آزمایش آبروسول قابلیت برخورد با ذرات ریز)

۶- احتمال تضعیف چشم به علت پالس پر انرژی لیزر

۷- تغییرات تهییج بر اثر تغییرات شرایط محیطی که باعث کاهش دقت اندازه‌گیری می‌شود.



شکل ۷- آنالیز مواد فلزی در زیر آب با تکنیک LIBS

۸- برخی از مهمترین کاربردهای تکنیک LIBS

۱- آنالیز عنصری قرص‌ها (داروها) و مواد غذایی

۲- شناسایی سلول‌های سرطانی

مراحل تشخیص سرطان فرایندی طولانی و مشکل است. همانطور که می‌دانیم در این بیماری و مواردی شبیه آن تشخیص زود هنگام از اهمیت فوق‌العاده‌ای در درمان برخوردار است. تحقیقات نشان می‌دهد در بافت‌هایی که درگیر عارضه سرطان می‌شوند برخی املاح افزایش می‌یابد. می‌توان با آنالیز LIBS غلظت عناصر را در بافت تعیین نمود و به این ترتیب سرطان را تشخیص داد. این تکنیک نیازی به برداشتن نمونه از بدن ندارد و از آنجا که غیر تخریبی است آسیبی به بافت‌های بدن نزده و به صورتی بسیار کم عارضه بافت آسیب دیده را شناسایی و به سرعت مراحل تشخیص را انجام می‌دهد.

۳- اندازه‌گیری فلزات قلیایی در محصولات کارخانه سیمان

میزان اکسید کلسیم در محصولات خروجی کارخانه سیمان در کیفیت آن تأثیر قابل توجهی دارد و در صورتی که میزان قلیایی این محصول از مقدار معینی بیشتر شود سبب ترک خوردگی و عدم کیفیت آن می‌شود. به همین علت بایستی دائماً میزان اکسید کلسیم موجود در محصول را تحت کنترل قرار داد. LIBS با سرعت و دقت مطلوب می‌تواند این کار را انجام دهد.

۴- بررسی ترک‌های احتمالی در نقاط حساس و غیر قابل دسترسی

در تأسیساتی نظیر انرژی اتمی از یک طرف ترک‌های موجود در تأسیسات از اهمیت فوق‌العاده‌ای برخوردار است و از طرف دیگر دسترسی به تأسیسات کاری بسیار مشکل و خطر آفرین است. اما با این تکنیک

می‌توان توسط ایجاد پنجره‌ای پرتو را به تأسیسات تاباند و مراحل آنالیز را انجام داد بدون این که نیازی به حضور مستقیم اپراتور باشد یا برای آنالیز مواد نیازی به برداشت نمونه داشته باشیم.

۵- شناسایی ترکیبات مواد در عمق زمین (Penetrometer LIBS)

۹- نتایج و بحث

تکنیک LIBS تکنیکی بسیار با اهمیت و پرکاربرد در صنایع مختلف به شمار می‌رود. این تکنیک از قابلیت لیزر در تهییج مواد استفاده کرده و از آن پلاسما تولید می‌کند. با آنالیز طیف حاصل از این پلاسما مواد موجود در آن شناسایی می‌شوند. تکنیک LIBS دارای سرعت بسیار بالا در انجام آنالیز بوده ضمن اینکه از دقت مطلوبی نیز برخوردار است و چون برای انجام آنالیز نیازی به پیش آماده سازی ندارد در بسیاری موارد برای کنترل کیفیت محصولات در صنعت به کار می‌آید. از طرفی LIBS آنالیزی غیر تخریبی است به عبارت دیگر برای انجام آنالیز نیازی به تخریب نمونه نیست. به همین علت برای آنالیز نمونه‌های ارزشمندی چون آثار هنری نادر و بسیار گرانبه و همچنین شیشه‌های باستانی قابل استفاده است. حتی در پزشکی به منظور نمونه‌گیری در تشخیص بیماری‌هایی همچون سرطان که سرعت در آن از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است نیز به کار می‌آید. LIBS در صنایع دارویی و خوراکی نیز قابل استفاده است. در تکنیک LIBS حضور فیزیکی کاربر در محل لازم نیست، لذا می‌توان در مکان‌های خطرناک چون تأسیسات اتمی و هسته‌ای و مکان‌های غیر قابل دسترس چون سیارات دیگر از آن استفاده نمود. از طرف دیگر LIBS در هر سه حالت فیزیکی ماده (جامد مایع و گاز) می‌تواند آنالیز را به خوبی انجام دهد و حتی در زیر آب نیز انجام آنالیز امکان‌پذیر است. توضیح این که انرژی لیزر به حدی است که می‌تواند در زیر آب نیز با تابیده شدن بر روی نمونه پلاسما ایجاد کند و طیف حاصل از آن نشان دهنده عناصر موجود در نمونه است (شکل ۷). لذا در صنعت نفت و صنایعی که تأسیسات آن در زیر آب بنا می‌شود می‌تواند به کار آید.

از آنجا که ارکان تکنیک LIBS را لیزر، طیف سنج و آشکار ساز تشکیل می‌دهد، تکنیکی ساده و کم هزینه و در عین حال پر کاربرد است که امکان ساخت آن در داخل کشور فراهم است. لذا می‌توان آن را طراحی نموده و به راحتی در کشور ساخت و از مزایای آن در مقوله‌های مختلف استفاده نمود.

مراجع

1. D. A. Cremers, L. J. Radziemski "Handbook of Laser- Induced Breakdown Spectroscopy" John Wiley & Sons Ltd, 2006.
2. D. A. Cremers, L. J. RADZIEMSKI, T. R. LOREE "Spectrochemical Analysis Of Liquids Using The Laser Spark" APPLIED SPECTROSCOPY Vol. 38, No. 5, 1984.
3. R. E. Russo "Laser Ablation" Applied spectroscopy, Vol. 49, No. 9, 1995.
4. D. C. Smith, R. G. Meyerand "Laser radiation induced gas breakdown" in principles of laser plasma, Jhon wiley & sons, Newyork, 1976.
5. A. W. Miziolek, V. Palleschi, I. Schechter "Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)" cambridge university press, 2006.
6. C. H. Fang, J. Sun, J. P. Longtin "Time and space- resolved plasma absorbtion of a femtosecond laser pulse in dielectrics" proceeding of NHTC,01, 35th National Heat Transfer Conference, Anaheim, California, June 10-12, 2001.
7. S. H. Tavassoli, A. Gragossian "Effect of sample temperature on laser-induced breakdown spectroscopy" Optics & Laser Technology, Volume 41, Issue 4, June 2009, Pages 481-485.
8. R. Nyga, W. Neu, "Double-pulse Technique For Optical-emission Spectroscopy Of Ablation Plasmas Of Samples in Liquids" Optics Letters, Vol. 18, No. 9, 1993.
9. T. Ctvrtnickova L. Cabalin, J. Laserna, V. Kanicky, G. Nicolas "Laser ablation of powdered samples and analysis by means of laser-induced breakdown spectroscopy" Applied Surface Science, Available online 20 August 2008.
10. F. J. Fortes, L. M. Cabalin, J. J. Laserna "Laser-induced breakdown spectroscopy of solid aerosols produced by optical catapulting" Spectrochimica Acta Part B, Available online 2009.
11. J. D. Pedarnig, J. Heitz, T. Stehrer, B. Praher, R. Viskup, K. Siraj, A. Moser, A. Vlad, M. A.



Bodea, D. Bäuerle, N. Hari Babu, D. A. Cardwell" Characterization of nano-composite oxide ceramics and monitoring of oxide thin film growth by laser- induced breakdown spectroscopy" Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, Vol.63, No.10, October 2008.

12. S. Laville, M. Sabsabi, F. R. Doucet "Multi- elemental analysis of solidified mineral melt samples by Laser- Induced Breakdown Spectroscopy coupled with a linear multivariate calibration" Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, Vol. 62, No.12, December 2007.

تصحیح:

در شماره قبل فصلنامه (شماره ۲۳)، بخشی از مشخصات نویسندگان مقالات زیر به دلیل مشکل چاپی حذف شده بود. با عرض پوزش از نویسندگان این مقالات، مشخصات صحیح به شرح زیر اصلاح می‌گردد.
عنوان مقاله: ساخت انگوب با ضریب انبساط حرارتی مناسب جهت هماهنگ نمودن لعاب با بدنه سفید پخت کاشی دیوار دو پخت

نویسندگان: ساناز نقیبی^۱، امین جمشیدی^۲، ارغوان کاظمی^۳، علی نعمتی^۴

^۱دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهرضا، ^۲صنایع کاشی اصفهان، ^۳دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، ^۴دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی و علم مواد

عنوان مقاله: مروری بر سرامیک‌های هسته‌ای

نویسندگان: علی احمدی، زهره هم نبرد، رفیع علی رحیمی

سازمان انرژی اتمی ایران، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده مواد، گروه پژوهشی سرامیک