

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

الْحَمْدُ لِلَّهِ الَّذِي هَدَانَا لِهَذَا وَمَا كُنَّا لِنَهْتَدِيَ  
لَوْلَا أَنْ هَدَانَا اللَّهُ

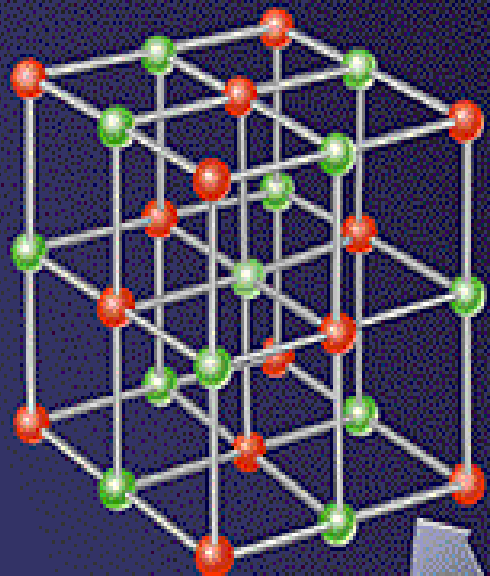
(سوره اعراف آیه ۴۳)

X-ray tube



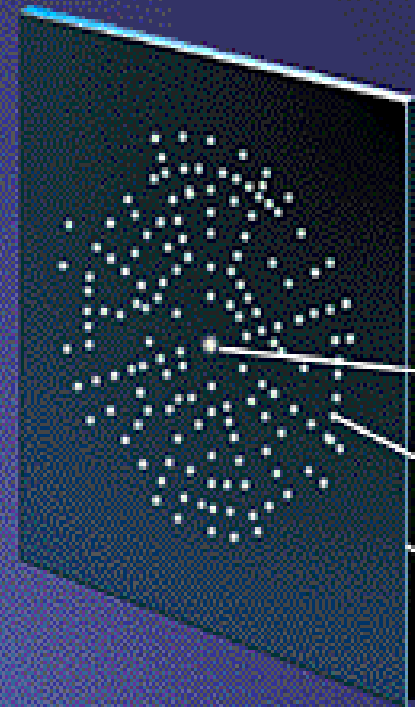
10,000-40,000 volts

من امروز سرشار از توجه هستم  
خدایا از تو سپاسگزارم چون  
همیشه به من توجه نموده ای



Lead screen

Crystalline solid



Spot from incident beam

Spots from diffracted X-rays

Photographic plate

من اکنون هوشمندانه  
به همه نعمتهای فراوان  
اطرافم توجه  
می کنم و قلبم را به  
سوی آنها می گشایم  
تا بسویم سرازیر  
گردند.



دانشگاه آزاد اسلامی واحد یزد

# روشهای نوین مطالعه مواد

**دکتر محمود حاجی صفری**  
**استادیار گروه مهندسی مواد و متالورژی**  
**دانشگاه آزاد اسلامی واحد یزد**

# مراجع درس روشهای نوین مطالعه مواد

• دکتر گلستانی فرد، دکتر محمدعلی بهره‌ور، دکتر اسماعیل صلاحی، ”روشهای شناسایی و آنالیز مواد“، انتشارات دانشگاه علم و صنعت

• دکتر اعتمادی و دکتر عمیقان (مترجم)، ”مبانی پراش پرتوی X“، انتشارات دانشگاه شیراز

• دکتر خرازی و امیر شیخ غفور، ”ابزار شناسایی ساختار مواد“، انتشارات دانشگاه علم و صنعت

• دکتر مرعشی، دکتر کاویانی، دکتر سرپولکی و دکتر ذوالفقاری، ”اصول و کاربرد میکروسکوپهای الکترونی و روشهای نوین آنالیز“، انتشارات دانشگاه علم و صنعت

## **فهرست مطالب:**

**• تعریف آنالیز و معرفی تکنیکهای مختلف آنالیز مواد**

**• بررسی تکنیکهای متداول در آنالیز عنصری مواد**

**• بیان تکنیکهای متداول در آنالیز حرارتی مواد**

**• آنالیز فازی اشعه X**

**• آنالیز ریزساختاری (TEM، SEM، OM) و غیره**

## ❖ اهمیت آنالیز و شناسایی مواد در علم و مهندسی مواد:

آنالیز مواد در مهندسی و علم مواد از اهمیت زیادی برخوردار است به طوری که بدون آشنایی با علم آنالیز و مطالعه مواد امکان تحقیق و توسعه و یا کنترل کیفی خواص یک محصول امکان پذیر نمی باشد. پس بدون استفاده از تکنیکهای آنالیز مواد، صنعت دستخوش شکست خواهد گردید.

## ❖ آشنایی با مفهوم آنالیز:

آنالیز معادل کلمه analysis (n) می باشد که در زبان فارسی معادل مناسبی برای آن پیدا نشده است. ترجمه "تجزیه و تحلیل کردن" برای آن ارائه شده که تفاوت چندانی با ترجمه کلمه analyze(v) ندارد.

## ❖ برای واضحتر شدن مفهوم آنالیز (Analysis) به موارد زیر توجه شود:

a- An investigation of the component parts of a whole and their relations in making up the whole.

بررسی و مطالعه اجزاء سازنده یک نمونه برای تعیین ارتباط بین آن اجزاء در ساخت نمونه کامل

b) The abstract separation of a whole into its constituent parts in order to study the parts and their relations.

جدا نمودن اجزاء یک نمونه برای مطالعه ارتباط بین آن اجزاء

## ❖ برای روشن شدن مفهوم Analyze به موارد زیر توجه نمایید:

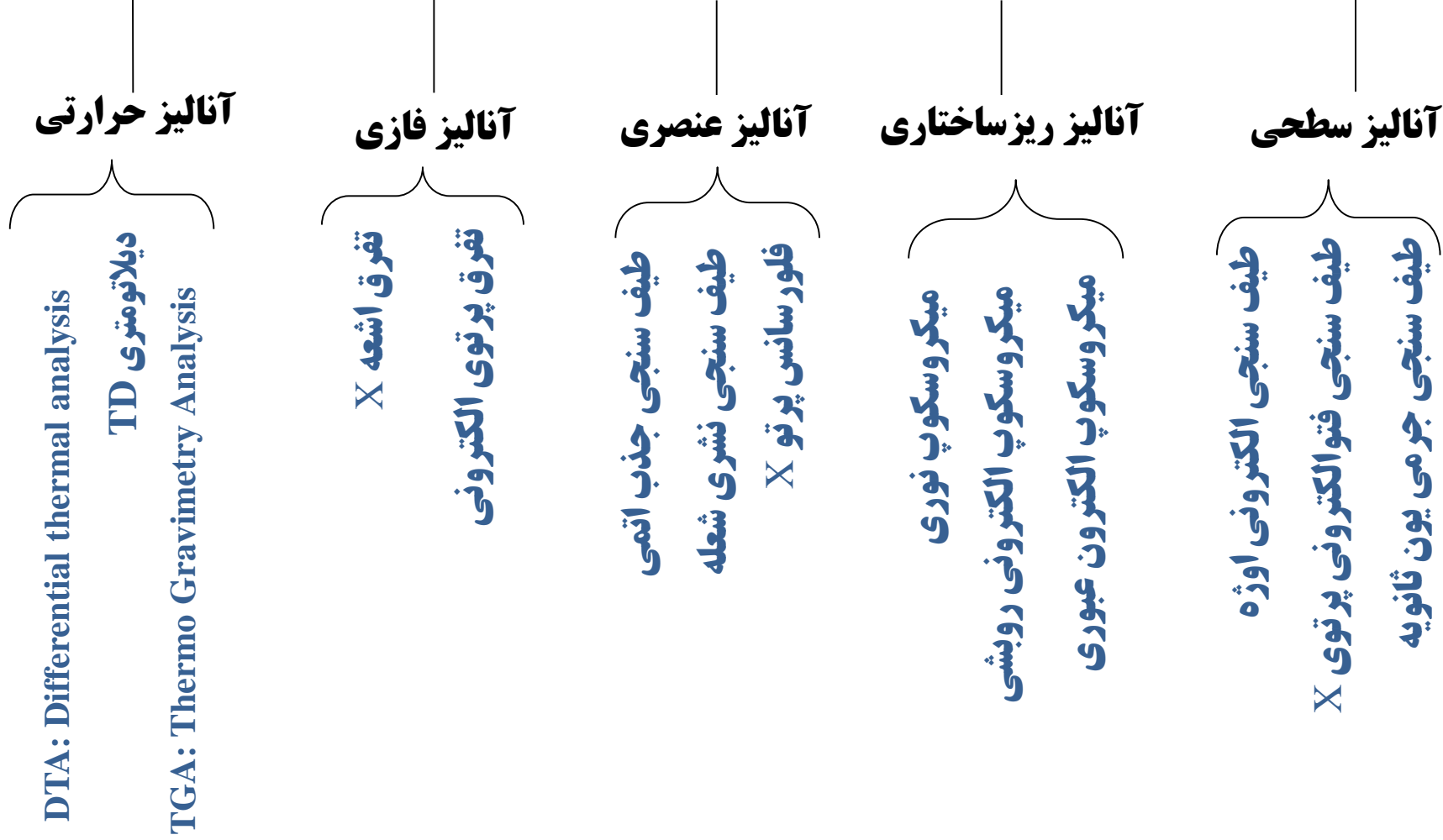
a) Consider in detail and subject to an analysis in order to discover essential features or meaning.

بررسی دقیق و موشکافانه ارتباط بین اجزاء یک نمونه برای تعیین و یا کشف خصوصیات مرتبط با آن

b) Break down into components or essential features.

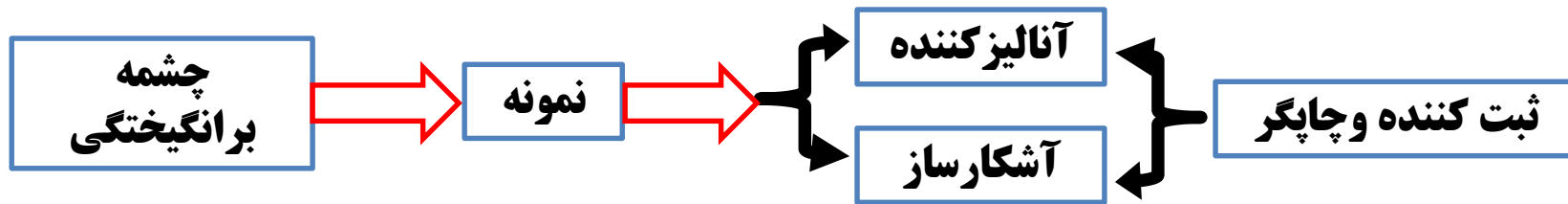
تعیین نکات اساسی و سازنده یک نمونه

# دسته بندی روشهای آنالیز و شناسایی مواد





## ❖ اجزاء مختلف دستگاههای آنالیز مواد



### ❖ چشمه برانگیختگی :

✓ چشمه برانگیختگی می تواند یک چشمه پدید آورنده پرتو X، تفنگ الکترونی، چراغ پدید آورنده پرتو لیزر، شعله و یا جرقه باشد.

✓ وظیفه ی این چشمه، برانگیختگی نمونه و وادار کردن آن به جذب یا نشر انرژی است. بنابراین انرژی چشمه برای پدید آوردن برانگیختگی مهم تر از شدت آن است. انتخاب نوع چشمه به **گستره طیف الکترومغناطیسی** مورد مطالعه بستگی دارد.

### " دو نکته در مورد نمونه:

اول: آنکه نمونه مورد آزمایش هر چند که به مقدار کم، باید معرف کل نمونه مجهول باشد.  
دوم: عامل برانگیختگی بطور کامل و یکنواخت به آن بتابد.

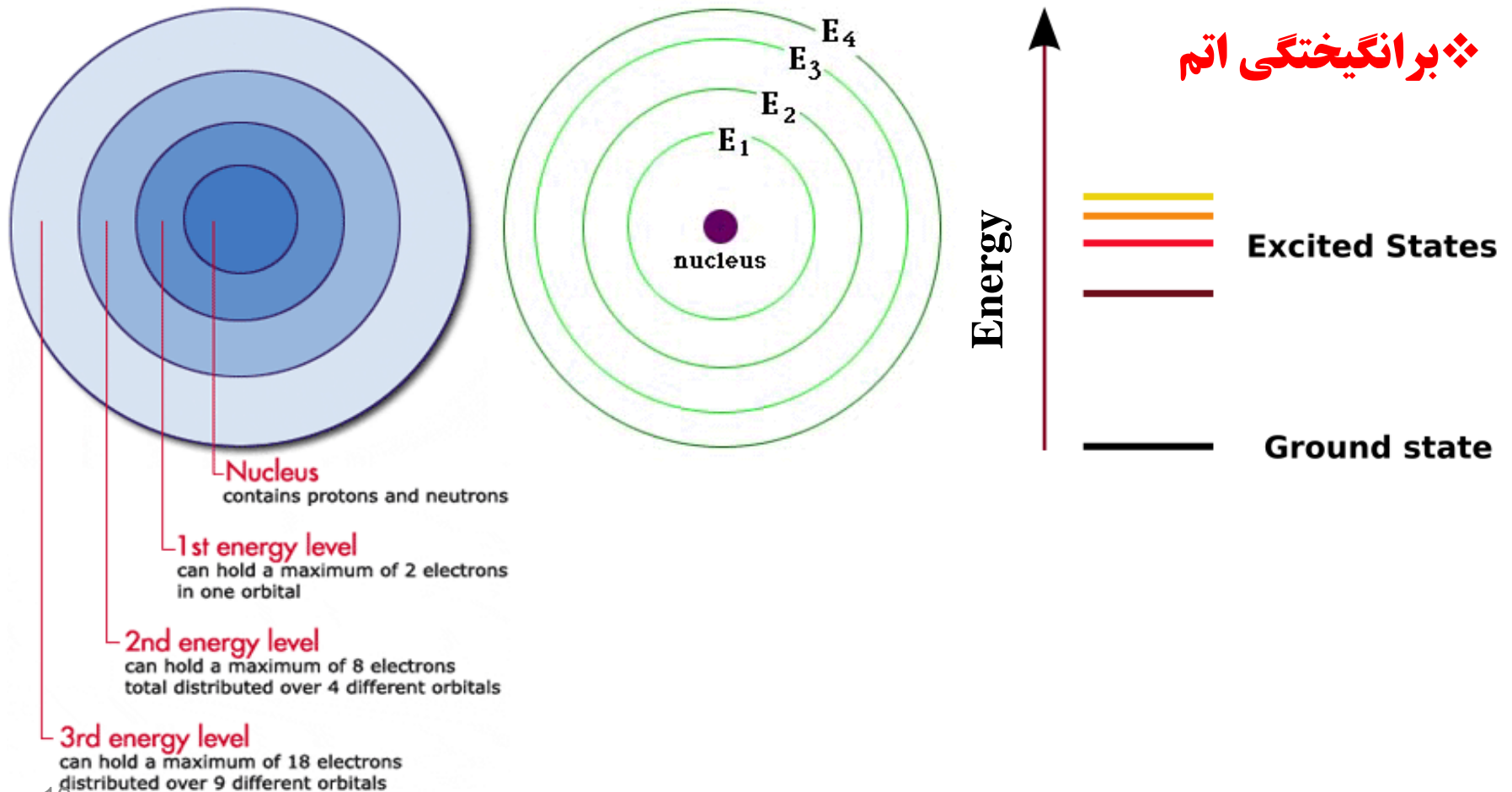
❖ آنالیز کننده: میتواند یک صافی، منشور یا یک بلورپراش دهنده باشد. وظیفه ی تفکیک امواجی را که از نمونه می تابد و ارسال آنها را به آشکارساز به عهده دارد.

❖ آشکارساز: در این قسمت مقدار انرژی یا شدت پرتویی که از آنالیز کننده رسیده است تعیین می شود.

❖ ثبت کننده: جریان الکتریکی خروجی از قسمت آشکارساز را به صورت یک منحنی یا جدول اطلاعات ارایه میکند.

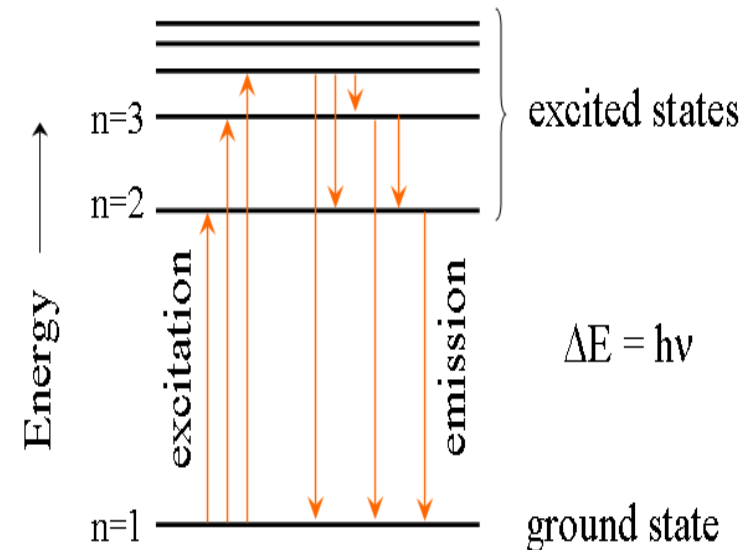
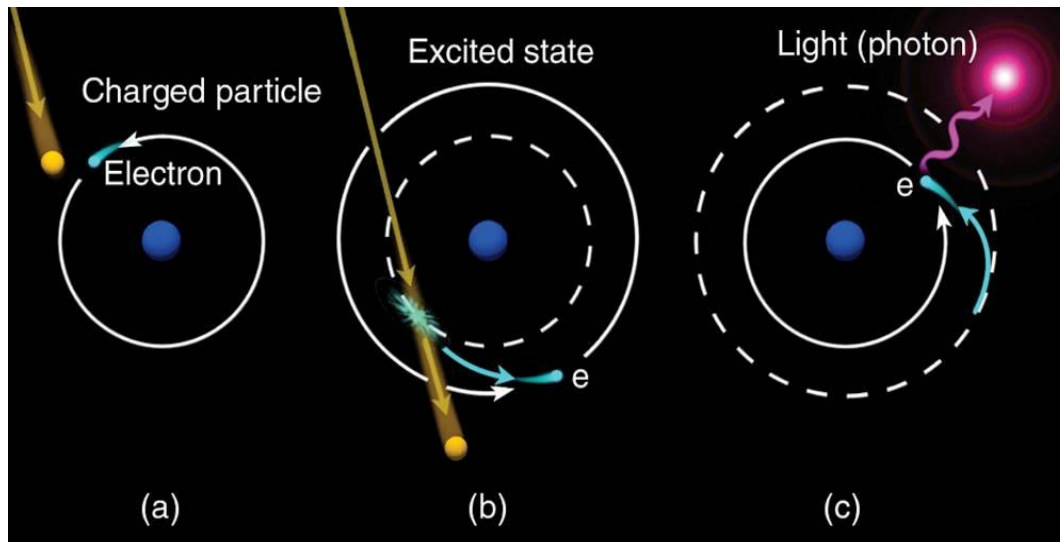
## ❖ کلیات مربوط به آنالیز و شناسایی مواد

همانگونه که گفته شد در بیشتر روشهای آنالیز مواد، اتمهای ماده به کمک یک چشمه انرژی (معمولا توسط امواج الکترومغناطیس) برانگیخته میشود و پاسخ ماده به این برانگیختگی از جنبه جذب یا نشر انرژی بررسی می شود.



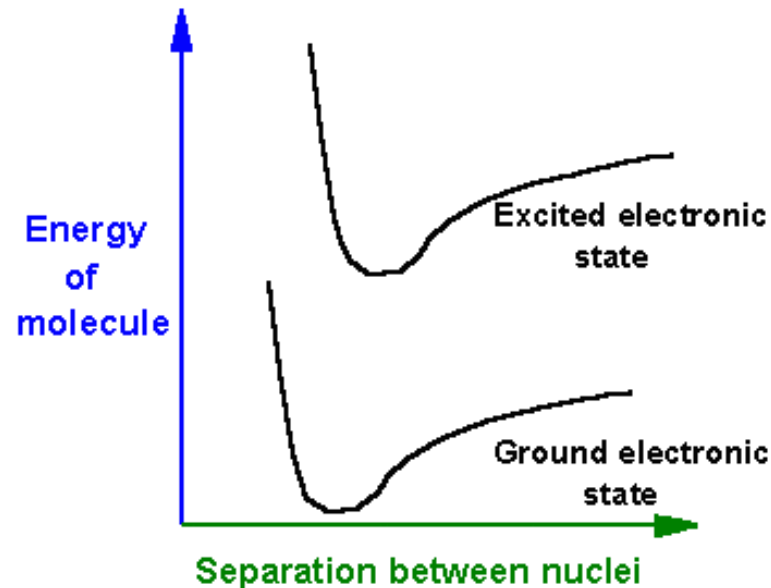
## ❖ برانگیختگی اتم

- براساس نظریه کوانتم، الکترونها در اطراف هسته اتم در موقعیتهای ویژه‌ای هستند و در نتیجه انرژی ویژه‌ای دارند.
- بنابراین در هر اتم ترازهای ویژه انرژی پدید می‌آید که مجموع این ترازها مانند اثر انگشت مشخصه هر اتم می‌باشد.
- برانگیختگی اتمی سبب ناپایداری اتم (افزایش انرژی) و در نتیجه موجب تابش پرتو یا پرتوهایی از اتم برانگیخته شده می‌شود (برای رسیدن اتم به پایداری مجدد).
- انرژی پرتو یا پرتوهای تابش یافته به تفاوت انرژی ترازهای مربوط بستگی دارد.
- بنابراین اگر بتوان انرژی پرتو را اندازه‌گیری کرد می‌توان ترازهای انرژی اتمی و در نتیجه نوع اتم را مشخص نمود.
- پرتوهای تابش یافته برای هر اتم مقدار ویژه‌ای بوده و مبین نوع آن اتم است و بعنوان پرتوهای مشخصه نامیده می‌شود.



## □ برانگیختگی مولکولی

برانگیختگی الکترونی منحصر به اتم نیست بلکه اتمهای یک مولکول نیز وقتی انرژی کافی جذب کنند به سطوح بالاتری برانگیخته می‌شوند. عبارت دیگر، ترازهای مولکولی نیز حالت کوانتایی دارد. ترازهای انرژی در مولکولها در مقایسه با اتمها از تنوع بیشتری برخوردارند. دو اتم در یک مولکول نسبت به یکدیگر در حال حرکت هستند و ارتعاش آنها نیز از قانون کوانتایی پیروی میکند، یعنی برای انرژی ارتعاشی نیز ترازهای ویژه ای در هر مولکول وجود دارد.



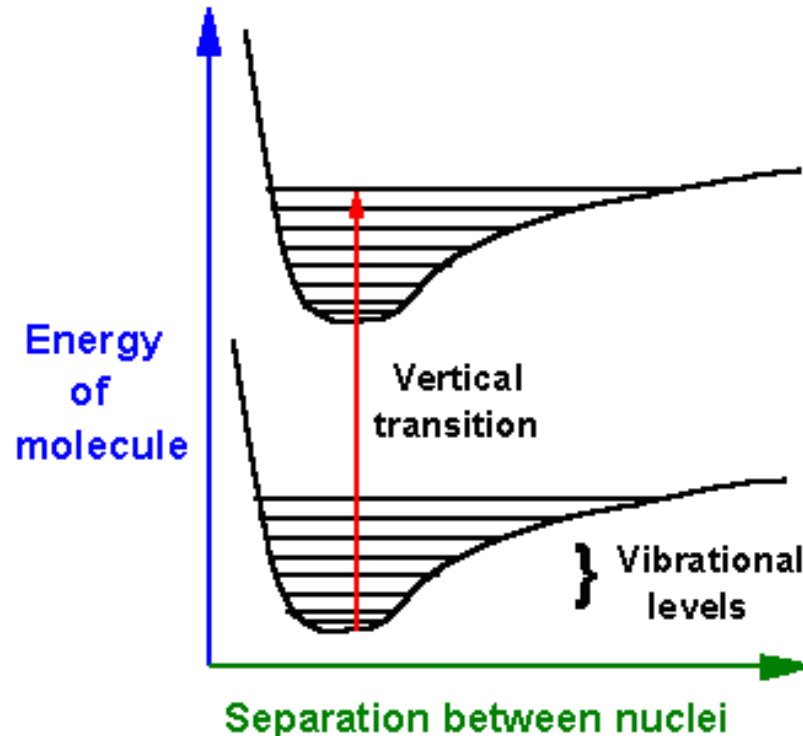
ترازهای انرژی در مولکولها در مقایسه با ترازهای انرژی در اتمها از تنوع بیشتری برخوردار میباشد.

Total energy of a molecular state is the sum of:

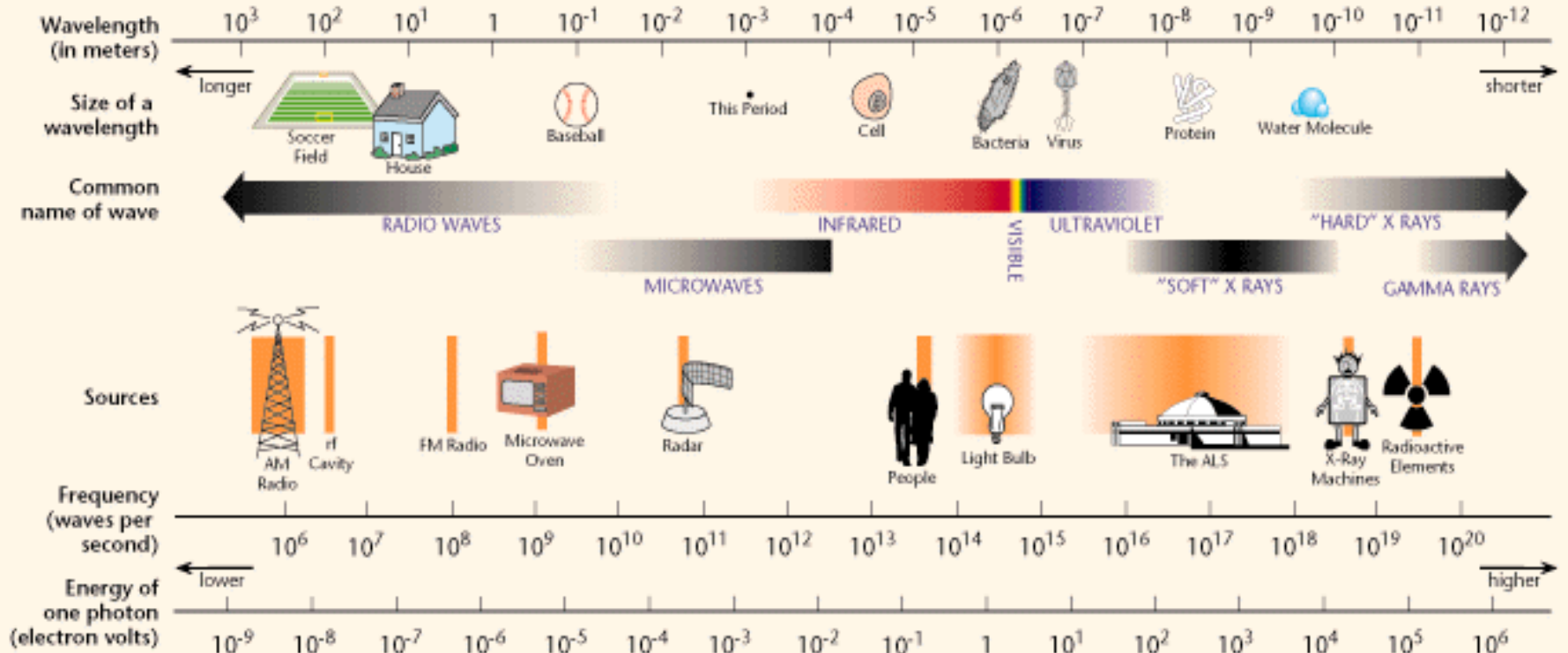
$$E_{total} = E_{electronic} + E_{vibrational} + E_{rotational}$$

هرچه دمای سیستم  $\uparrow$ ، ارتعاش اتمی  $\uparrow$ ، فاصله تعادلی  $\uparrow$ ، انرژی  $\uparrow$

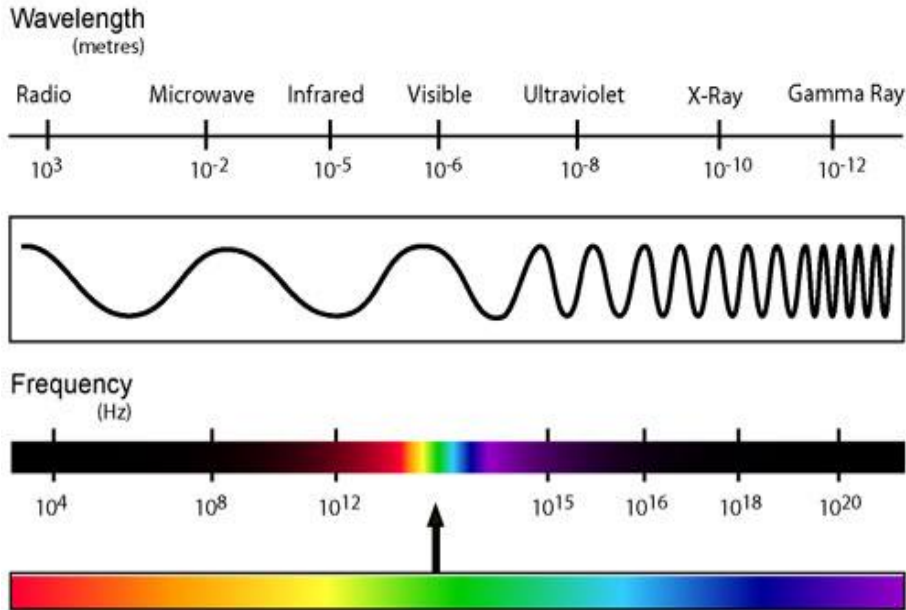
فاصله تعادلی  $\uparrow$ ، نیروی جاذبه و دافعه بر اتمی نمی توانند همدیگر را خنثی کنند به همین دلیل انرژی بیشتر میشود.



# THE ELECTROMAGNETIC SPECTRUM



## THE ELECTRO MAGNETIC SPECTRUM



## ➤ امواج الکترومغناطیسی

امواج الکترومغناطیسی طیف گسترده ای از پرتوی گاما تا امواج رادیویی را شامل می شود.

✓ امواج گاما: در اثر شکاف هسته ایجاد می شود

✓ امواج X: تغییر تراز الکترونی در ترازهای داخلی و تغییر موقعیت الکترونی

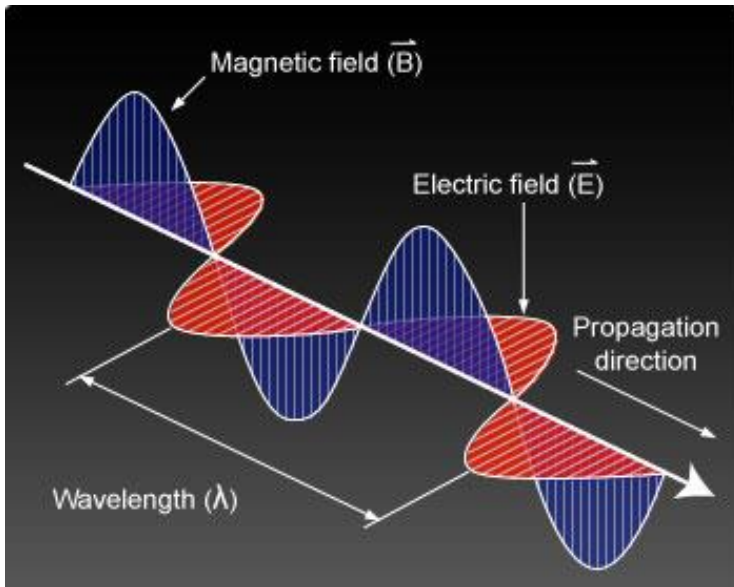
✓ امواج ماورا بنفش: تغییرات انرژی مربوط به انتقال الکترونی در ترازهای بیرونی و ظرفیت

✓ امواج مرئی: در اثر تغییرات انرژی مربوط به اتم ها (تغییر تراز انرژی)

✓ امواج فرو سرخ: محدوده طول موج مادون قرمز بیشتر است که بدلیل تنوع بیشتر در ارتعاشات مولکولی می باشد.

✓ امواج ماکروویو: در اثر شتاب دورانی الکترون در میدان های شدید ایجاد می شود.

✓ امواج رادیویی: در اثر شتاب دورانی الکترون در میدان های الکتریکی و مغناطیسی ایجاد می شود.



در آنالیز مواد به ۲ ویژگی امواج الکترومغناطیس (خصوصیات ذره و موجی) آنها می بایست توجه نمود.

### □ ماهیت ذره‌ای امواج الکترومغناطیس

❖ با توجه به ماهیت ذره‌ای امواج الکترومغناطیس میتوان این امواج بصورت ذره در نظر گرفت که انرژی هر ذره از رابطه پلانک (رابطه زیر) بدست می آید.

$$E=hc/\lambda$$

• در رابطه فوق  $h$ ،  $c$  و  $\lambda$  به ترتیب معرف ثابت پلانک ( $6.63 \times 10^{-34} \text{J-s}$ )، سرعت نور ( $3 \times 10^8 \text{m/s}$ ) و طول موج فوتون می باشد.

• رابطه فوق را می توان به صورت زیر نوشت:

$$E=hv$$

که  $v$  فرکانس یا بسامد فوتون می باشد.

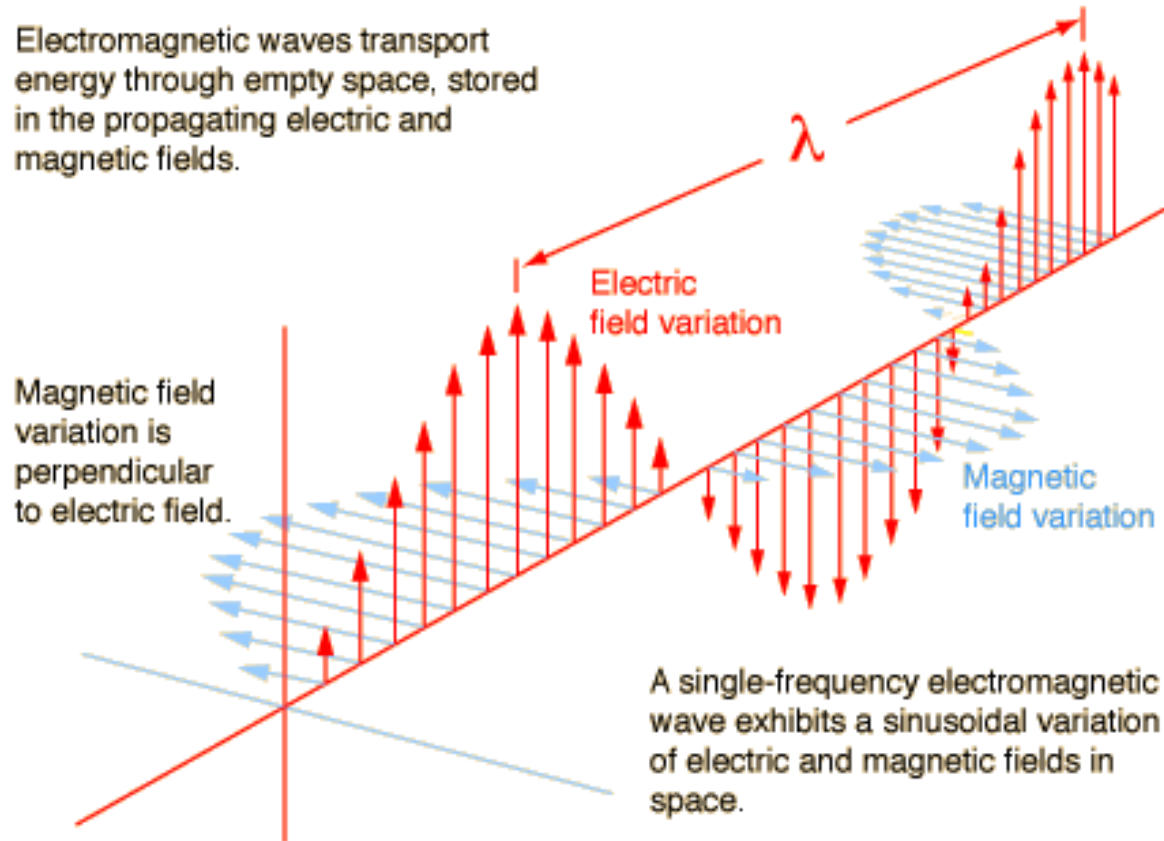
❖ از رابطه فوق دریافت میشود که:

۱- انرژی فوتون تک رنگ بوده و تنها به طول موج یا فرکانس آن بستگی دارد.

۲- شدت پرتو در انرژی آن تاثیر ندارد. (شدت یک پرتو به تعداد فوتونهای آن بستگی دارد).



❖ اگر شدت کم و زیاد شود تعداد اتم های برانگیخته کم و زیاد می شود.



# ❖ آنالیز عنصری مواد

▪متداولترین روش شناسایی مواد، آنالیز عنصری آنهاست. روشهای گوناگونی برای شناسایی عنصری وجود دارد که در میان آنها روشهای مبتنی بر طیف سنجی نوری (Optical Spectrophotometry) بیشترین کاربرد را دارد.

□ طیف سنجی نوری یعنی:

طیف سنجی نوری به معنی مطالعه و ثبت جذب یا نشر نور به ویژه در گستره نور مرئی می باشد.

## ❖ اساس روش طیف سنجی نوری

✓ برانگیختگی اتم و بررسی رابطه آن با جذب و یا نشر پرتوی الکترومغناطیسی در محدوده نور مرئی می‌باشد.

□ زمانیکه الکترونهای مدار ظرفیت به ترازهای بالاتر انرژی برانگیخته می‌شوند در هنگام برگشت از خود انرژی نورانی تابش می‌کنند. این نشر یا جذب پرتو برای هر اتم مقدار مشخصی بوده و با مطالعه‌ی طیف مربوط به آنها می‌توان اتم مورد نظر را شناسایی کرد.

➤ در دماهای معمولی امکان برانگیختگی اتم‌ها وجود ندارد. اصلی‌ترین روش برای برانگیختگی، افزایش دماست. با افزایش دما توزیع انرژی اتم‌ها مطابق توزیع ماکسول-بولتزمن تغییر خواهد کرد.

○ نور مرئی به تنهایی توانایی برانگیختگی الکترون لایه ظرفیت را ندارد. با افزایش دما سطح انرژی اتم‌ها زیاد می‌شود و تعداد بیشتری از اتمها در آستانه‌ی برانگیختگی واقع می‌شوند که حتی با نور مرئی هم قابلیت برانگیختگی را دارند.

✓ با افزایش دما انرژی لازم برای عبور از سد انرژی فراهم می‌شود.

The probability that a particle will have energy E

With increasing energy E, it is progressively less likely that any given particle will attain that energy, so more particles will be found with lower energies. It is assumed that an unlimited number of particles can occupy any energy state.

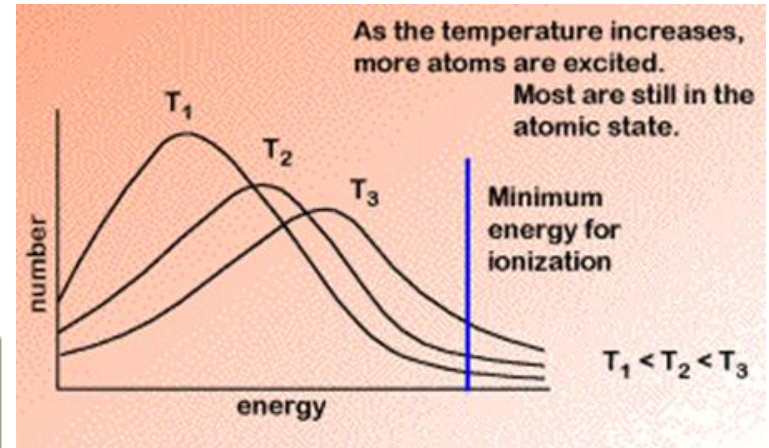
$$f(E) = \frac{1}{Ae^{E/kT}}$$

Maxwell-Boltzmann

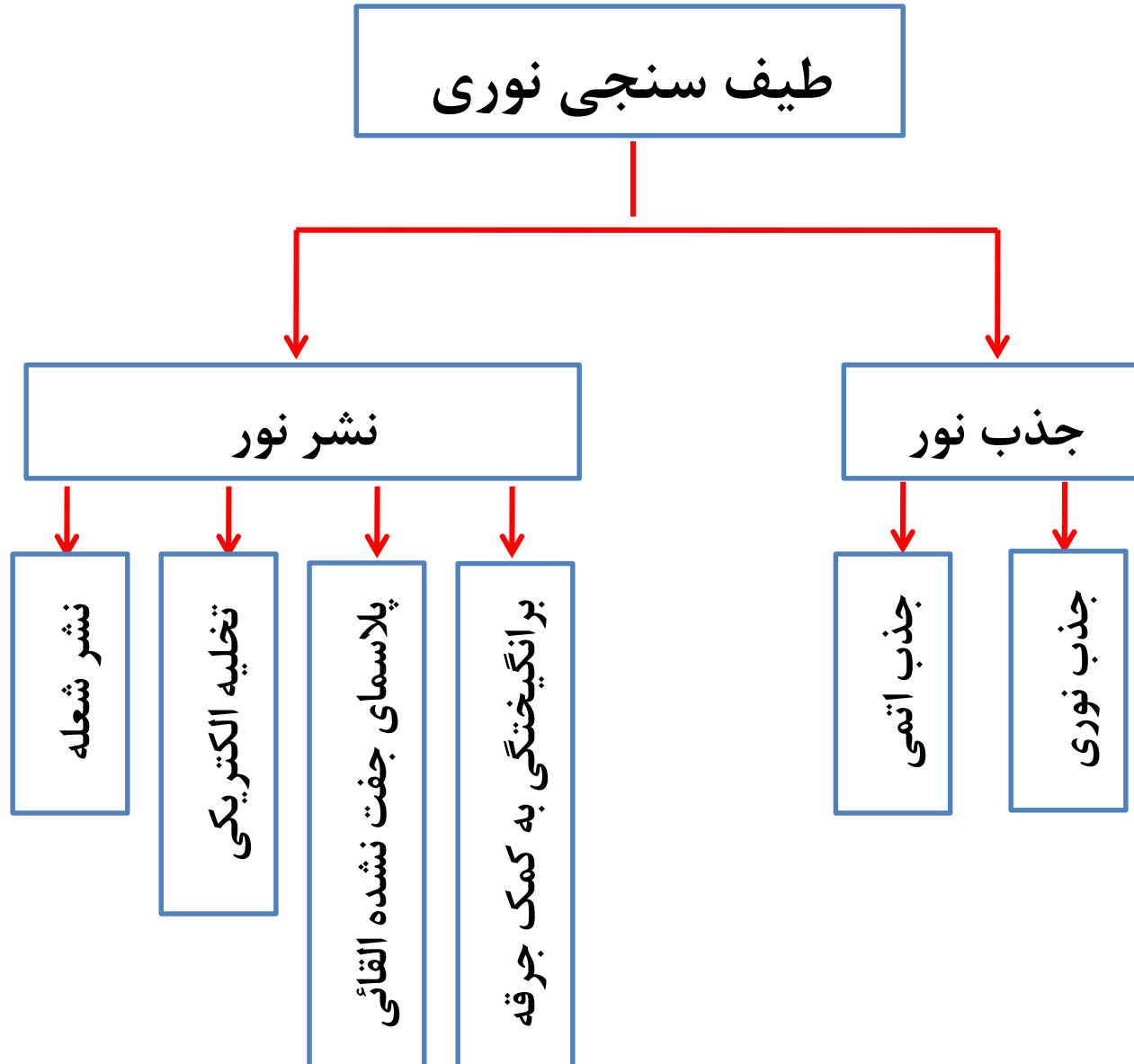
Normalization constant A

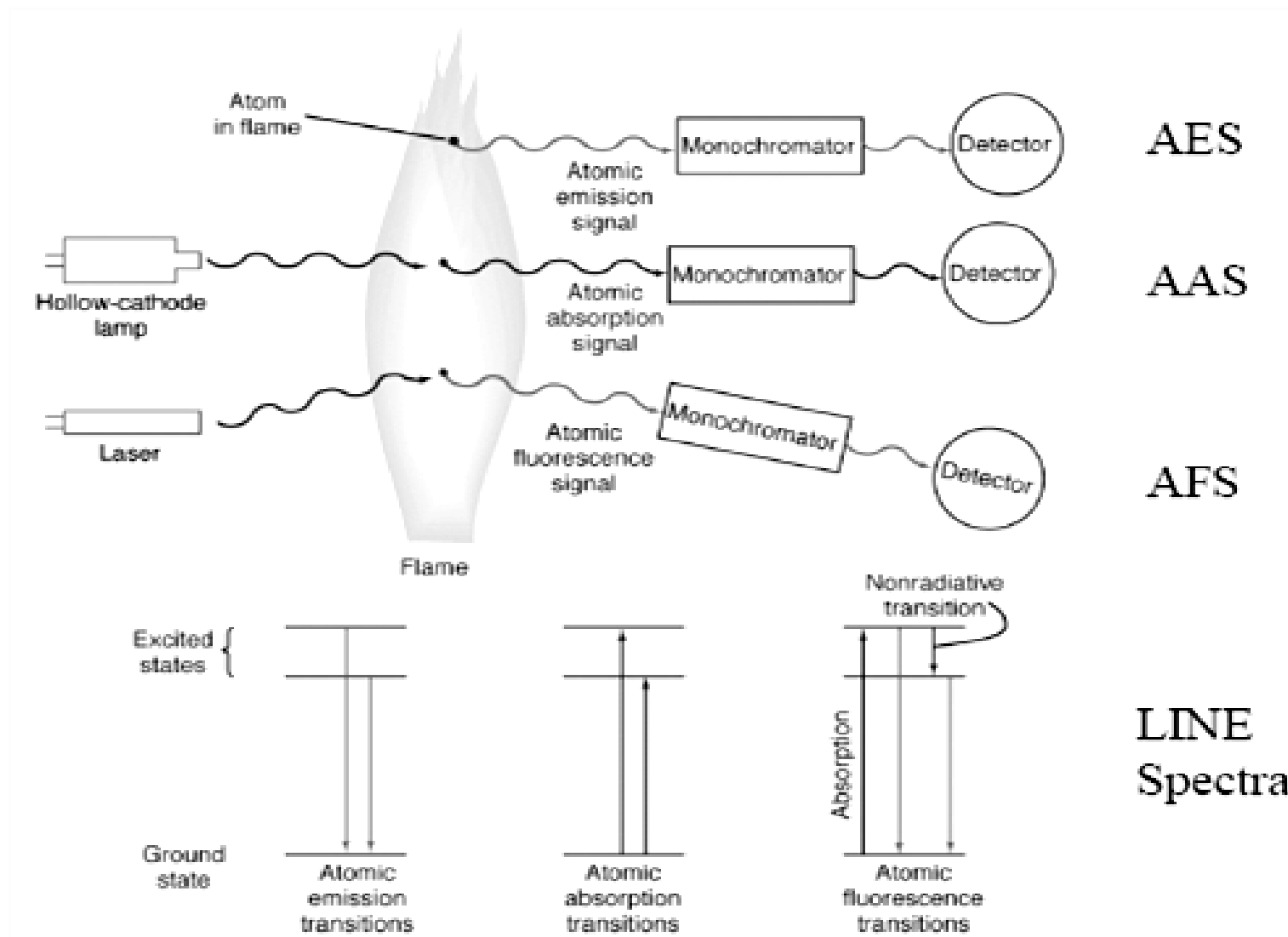
The probability for occupying a given energy state decreases exponentially with energy

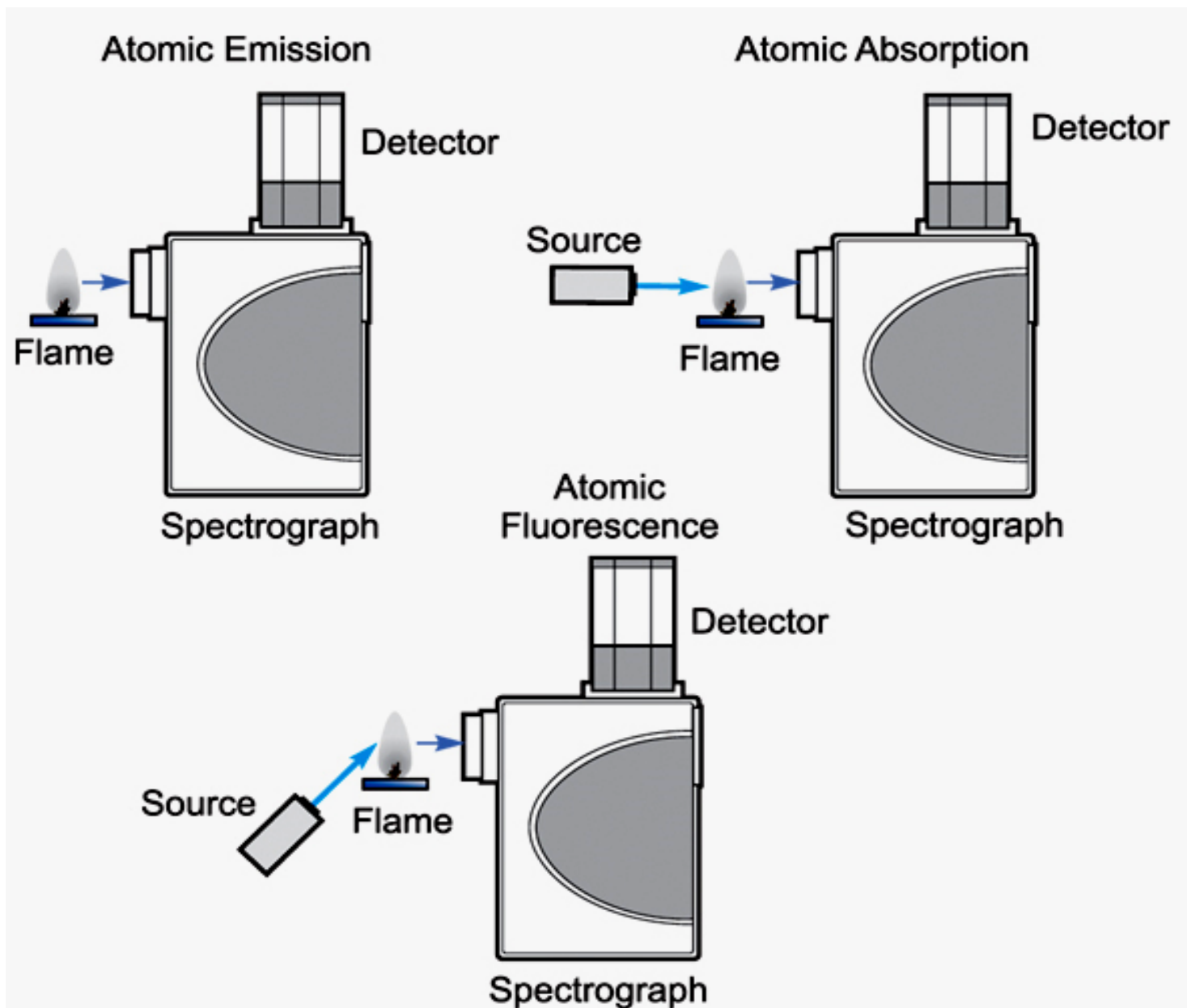
Boltzmann's constant k times the absolute temperature T. The implication of this term is that for a higher temperature, it is more probable that a given particle can be found with energy E.



# ❖ روشها یا تکنیکهای طیف سنجی نوری



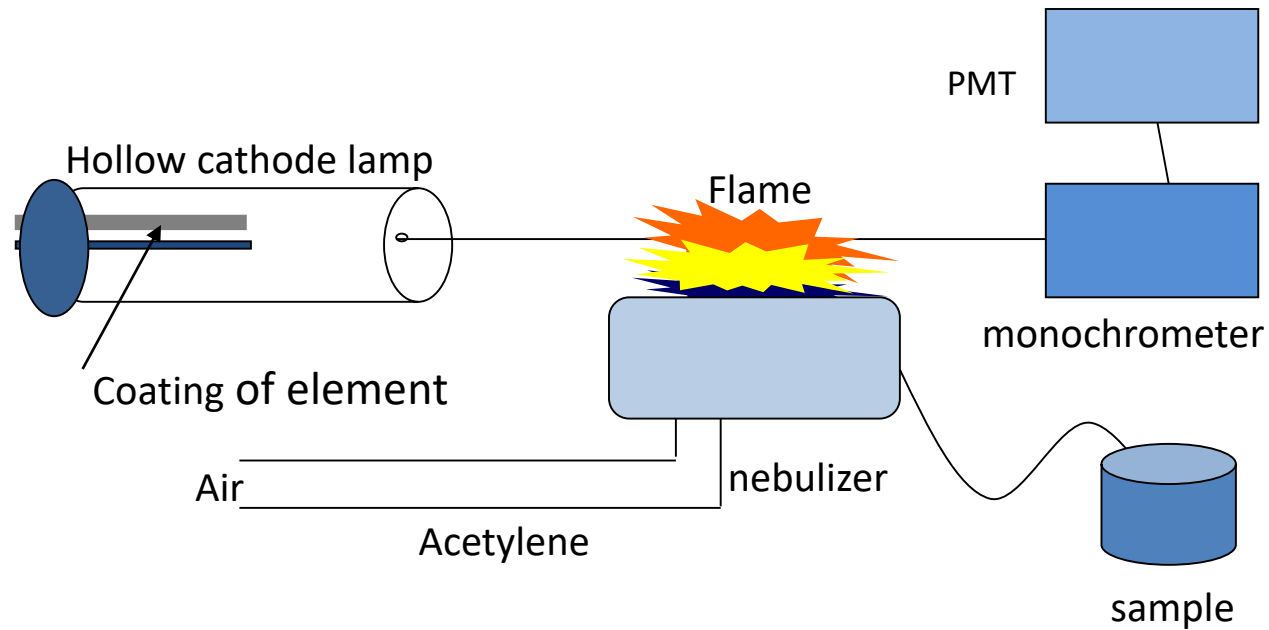




## ❖ طیف سنجی جذب اتمی Atomic Absorption Spectroscopy: AAS

اساس این روش:

توانایی جذب انرژی اتمهای آزاد از پرتویی با طول موج مشخص است.



بطور کلی روش کار یک طیف سنج جذب اتمی متشکل از ۴ مرحله است:

- تشکیل نور
- اتمیزاسیون
- تک رنگ سازی
- آشکار سازی

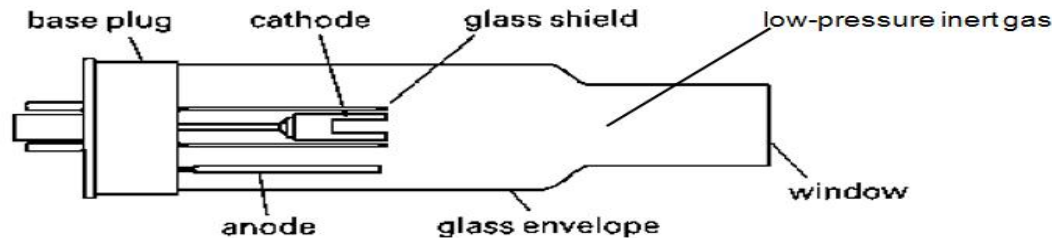


## ❖ چشمه ی برانگیختگی: لامپ کاتدی تو خالی

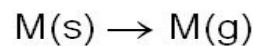
این لامپ از یک جداره پیرکسی یا شیشه‌ای تشکیل شده که پس از تخلیه از هوا توسط گاز نیون یا آرگون با فشار کم پر می‌شود. داخل این محفظه یک سیم فلزی به عنوان قطب مثبت (آند) و یک محفظه‌ی استوانه‌ای شکل تو خالی بعنوان قطب منفی (کاتد) وجود دارد. پدید آمدن ولتاژ و جریان الکتریکی بین آند و کاتد سبب یونش مولکولهای گاز می‌شود. بنابراین ذرات مثبت به طرف کاتد شتاب می‌گیرند و در اثر برخورد به محفظه‌ی تو خالی سبب جدا شدن و انتقال آنها به بیرون از محفظه‌ی استوانه‌ای می‌شود. این اتمها در برخورد با مولکولهای گازی برانگیخته شده و در اثر برگشت به حالت ابتدایی پرتو ویژه خود را تابش می‌کنند. در پایان از انتهای چراغ، پرتو ناشی از تغییر تراز انرژی اتمهای مربوط به فلز کاتد خارج می‌شود.

✓ وظیفه ی چراغ: پدید آوردن پرتو تک رنگ و با شدت بالاست.

✓ هر چراغ فقط توان پدید آوردن پرتو مربوط به یک عنصر را دارد.



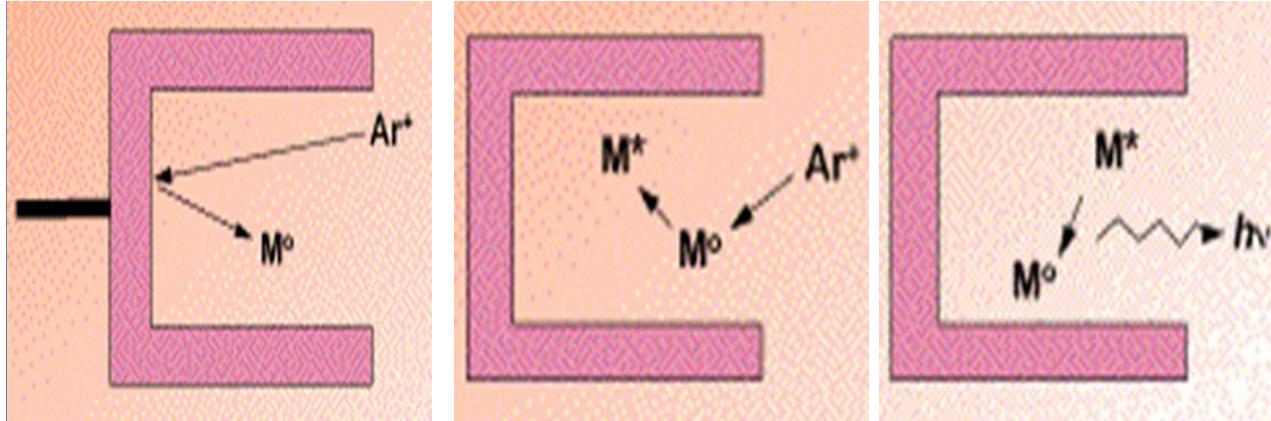
Electron and ionic impact on cathode



The black "getter" spot



Thin lay of cathode material



- $Ar + e \longrightarrow Ar + 2e$       ➤ گاز در اثر برخورد با الکترون (e) یونیزه می‌شود.
- $M(s) \longrightarrow M(g)$       ➤ یونهای حاصل با نیروی زیادی به سوی کاتد شتاب می‌گیرند و M را جدا می‌کنند.
- $M(g) \longrightarrow M^*(g)$       ➤ اتمهای M در اثر برخورد با e و یونها برانگیخته می‌شود.
- $M^*(g) \longrightarrow M(g) + hv$       ➤ اتمهای فلز برانگیخته خطوط نشر اتمی ویژه ای را نشر می‌نمایند.

❖ هر چراغ فقط توان پدید آوردن پرتو مربوط به یک عنصر را دارد. بنابراین در هنگام آنالیز عنصرهای گوناگون باید از چراغ های گوناگون استفاده نمود.



Flame atomiser



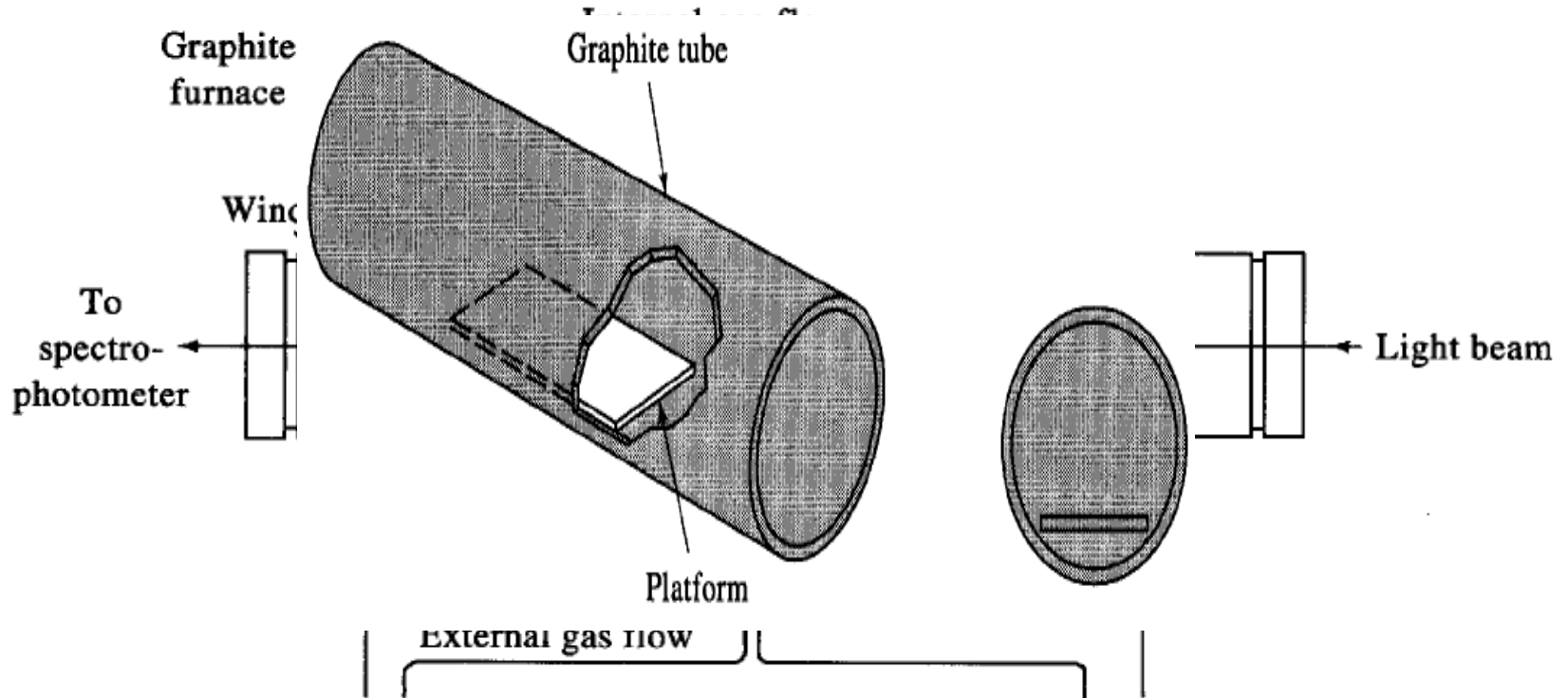
Hollow cathode lamps

Sample inlet

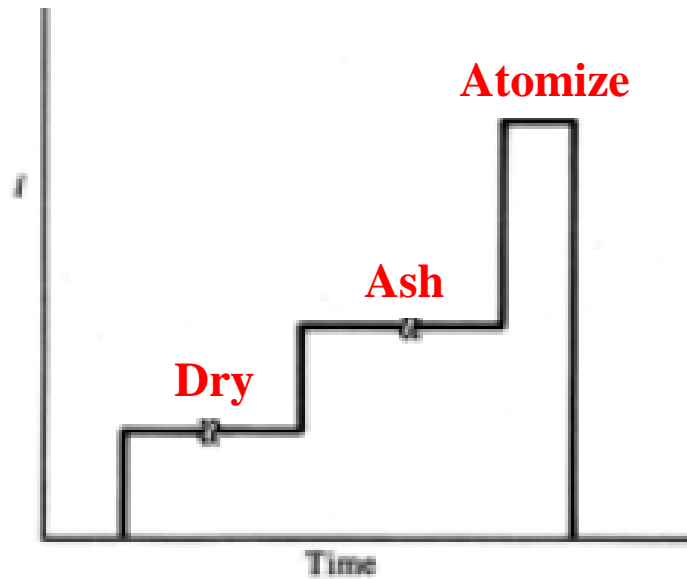
## ❖ آنالیز طیف سنجی جذب اتمی بر اساس نوع اتمایز کردن به دو دسته زیر تقسیم می شود:

- ۱- طیف سنجی جذب اتمی شعله ای
- ۲- طیف سنجی جذب اتمی بر اساس اتمایز کردن الکتریکی

❖ **اتمایز کردن الکتریکی (GF):** نمونه داخل بوتله گرافیتی واقع و با عبور جریان الکتریکی گرم می شود.



□ در روش GF-AAS سه مرحله حرارت دهی (برای گرم کردن نمونه) داریم:



از انحلال خارج شدن اجزاء ←

• Dry ( $\sim 120^{\circ}\text{C}$ ) - *desolvation*

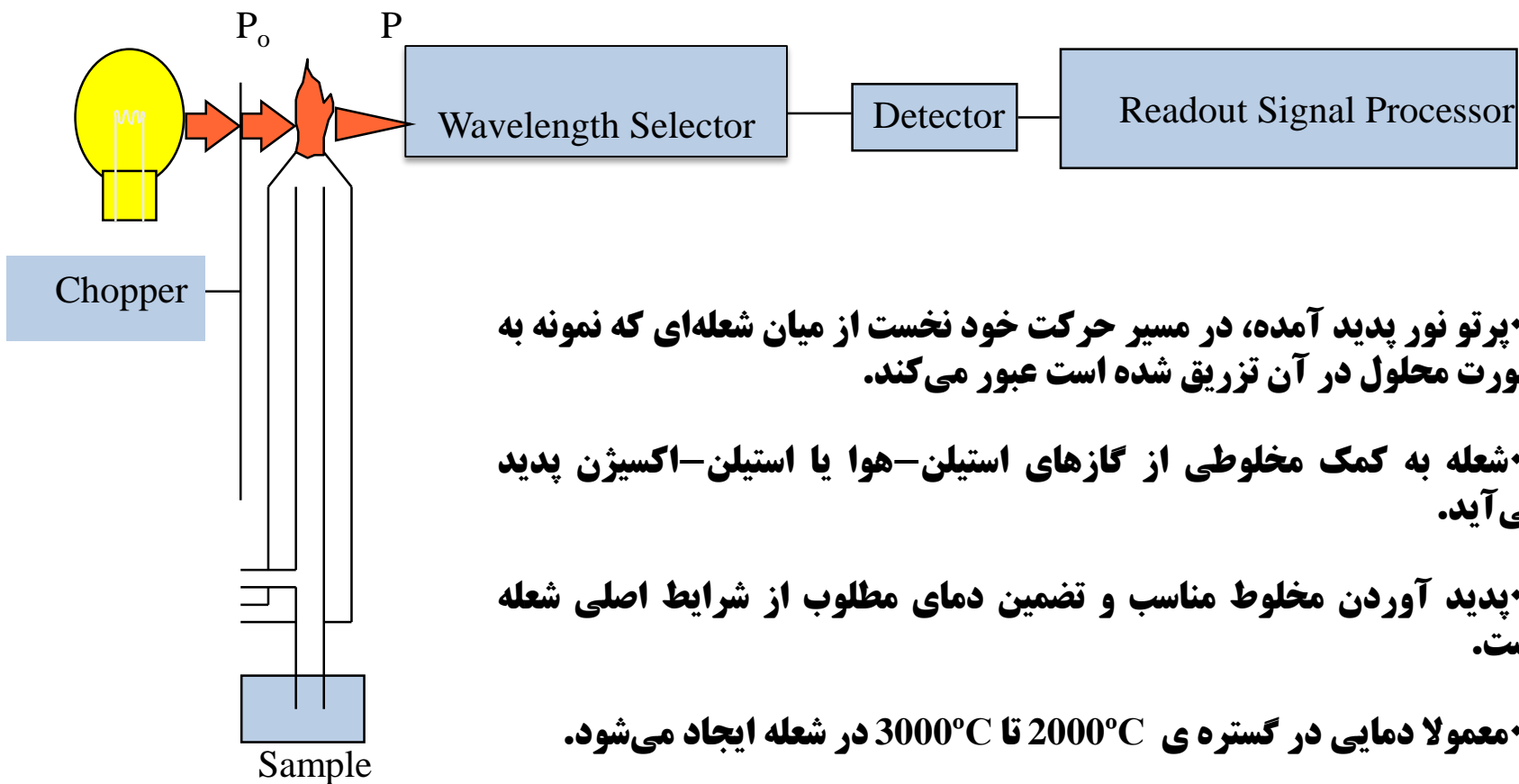
خاکستر شدن و زمینه اتمایز می شود ←

• Ash ( $\sim 500 - 1000^{\circ}\text{C}$ )  
- *atomize matrix*

اجزاء به فرم اتمایز شده در آمده ←

• Atomize ( $\sim 1000 - 3000^{\circ}\text{C}$ )  
- *atomize analyte*

## □ Flame Atomic Absorption Spectroscopy: Flame AAS



❖ پرتو نور پدید آمده، در مسیر حرکت خود نخست از میان شعله‌ای که نمونه به صورت محلول در آن تزریق شده عبور می‌کند.

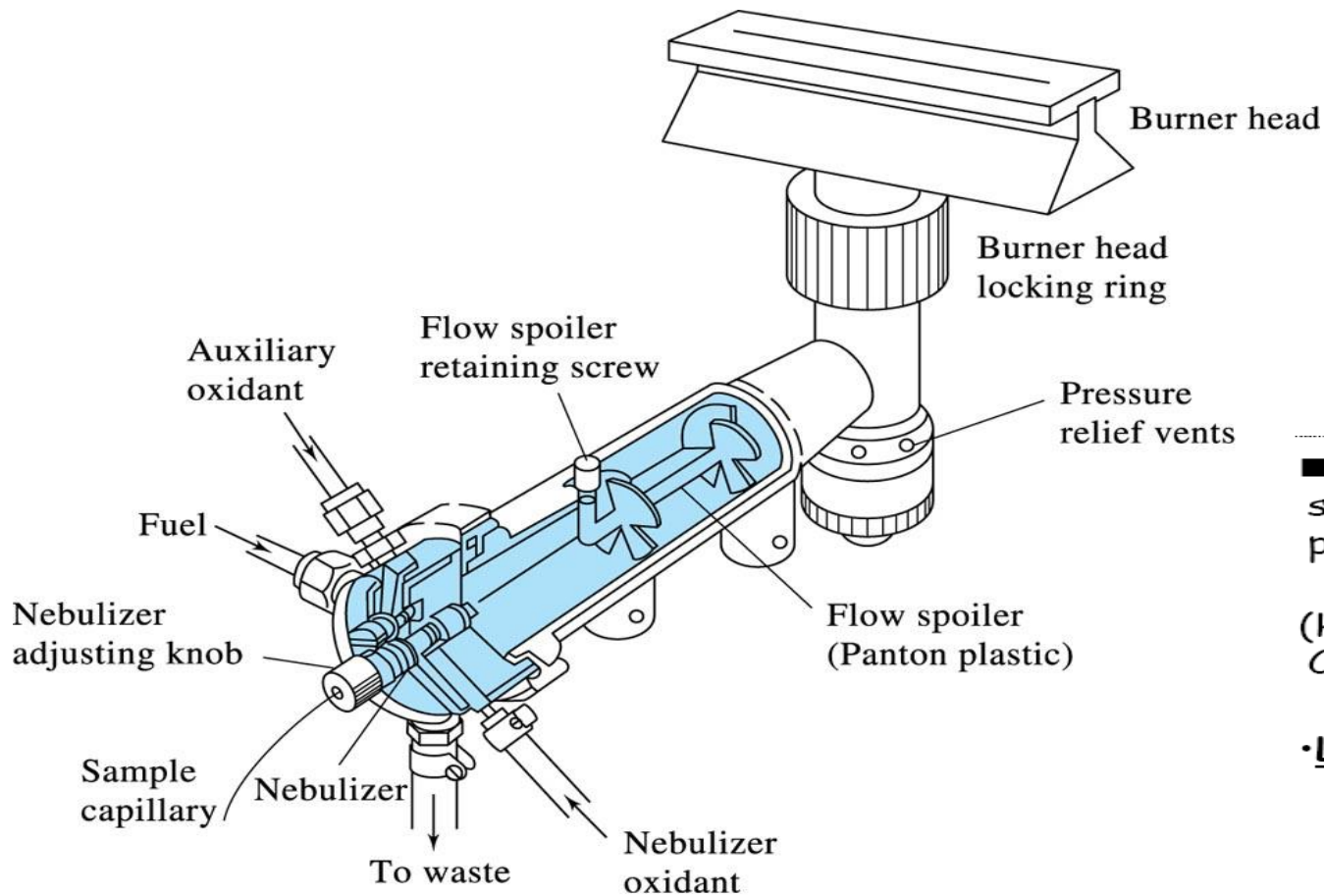
❖ شعله به کمک مخلوطی از گازهای استیلن-هوا یا استیلن-اکسیژن پدید می‌آید.

❖ پدید آوردن مخلوط مناسب و تضمین دمای مطلوب از شرایط اصلی شعله است.

❖ معمولاً دمایی در گستره ی  $2000^{\circ}\text{C}$  تا  $3000^{\circ}\text{C}$  در شعله ایجاد می‌شود.

## □ Flame AAS (continue)

□ شماتیک ایجاد شعله و اتمایزینگ نمونه



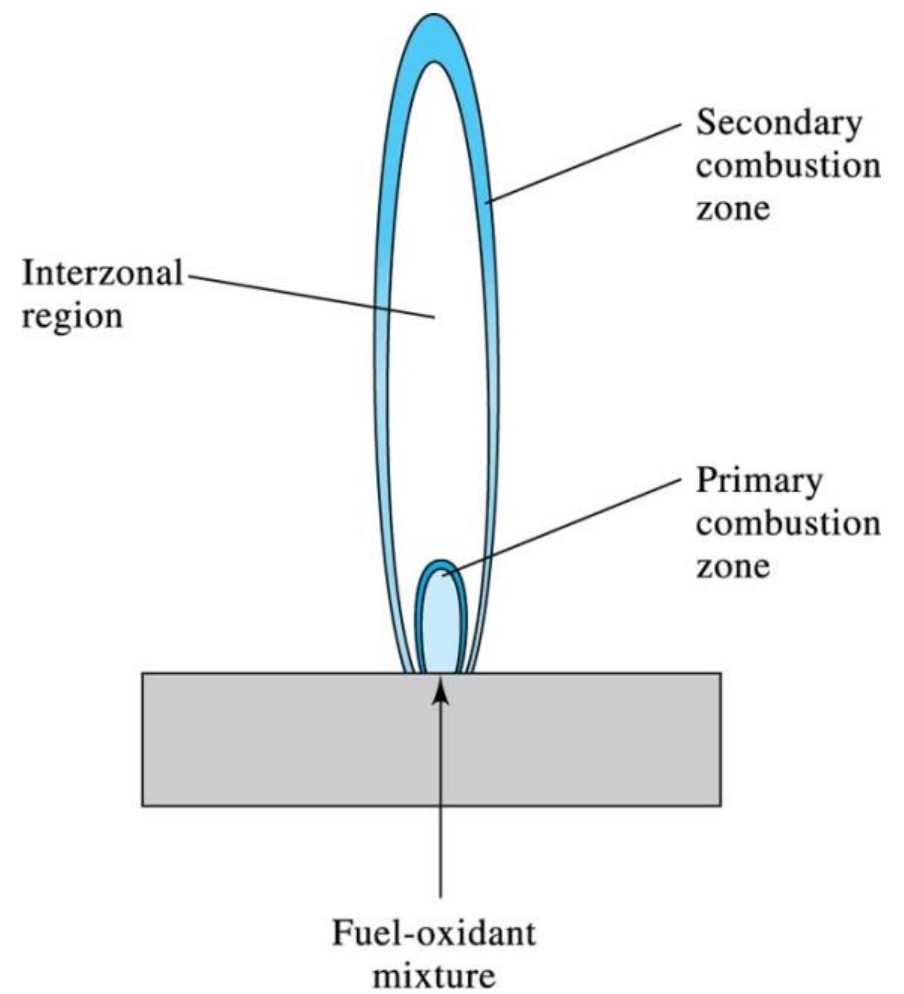
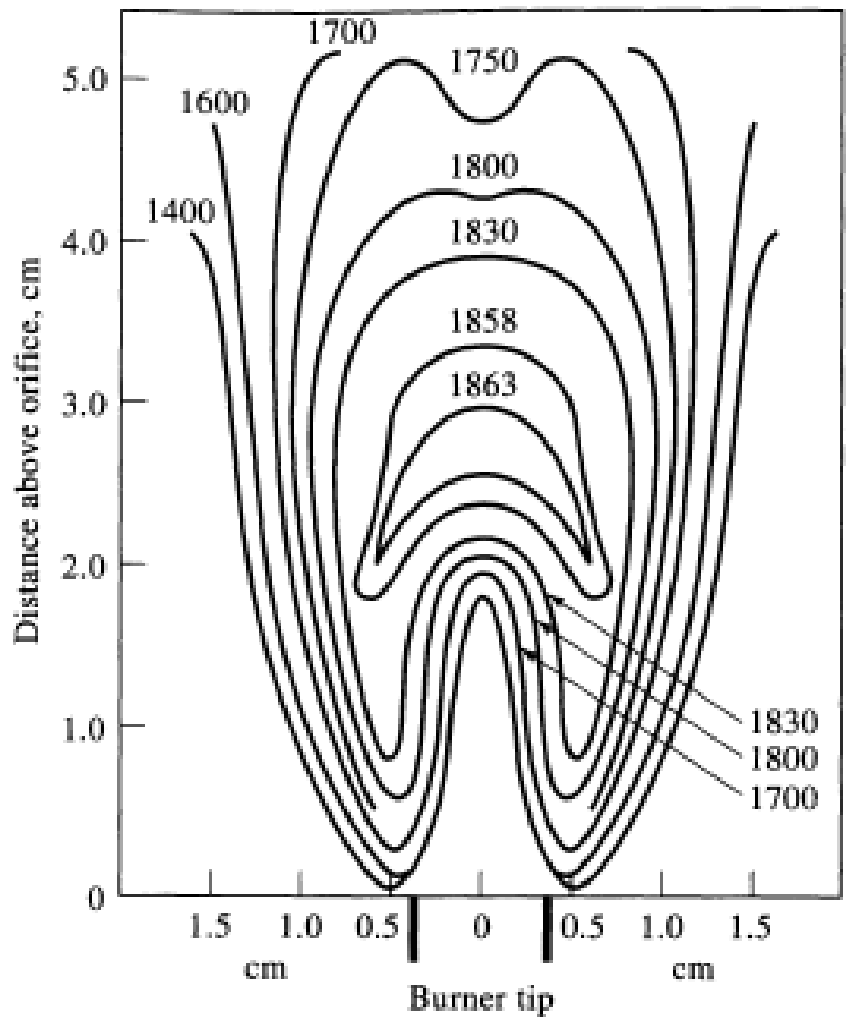
■ **Requirements:**  
stable, quiet, long  
path-length, "cool"

( $H_2$ /air:  $2000^\circ C$ ,  
 $C_2H_2$ /air -  $2300^\circ C$ )

• **Limitations:**  
- flashback!  
- inefficient

# □ Flame AAS (continue)

□ نواحی مختلف شعله:



© 2004 Thomson - Brooks/Cole



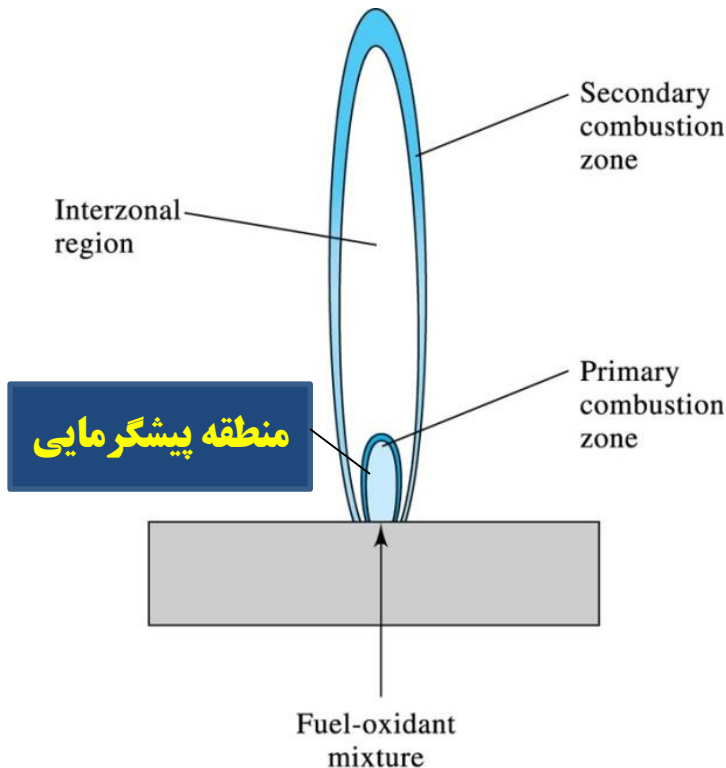
### □ نواحی مختلف شعله (ادامه):

۱- منطقه پیشگرمایی: در ناحیه ابتدایی مخروط داخلی شعله است. در این ناحیه دمای گاز ورودی بسیار سریع افزایش می‌یابد زیرا آنها تابش شعله را جذب می‌نمایند.

۲- منطقه ی واکنش مقدماتی: در این منطقه مقدار زیادی نشر نور صورت طیف گسترده‌ای وجود دارد. این منطقه داغ‌ترین قسمت شعله است و در این ناحیه اغلب شکست های اتمی و مولکولی رخ می‌دهد.

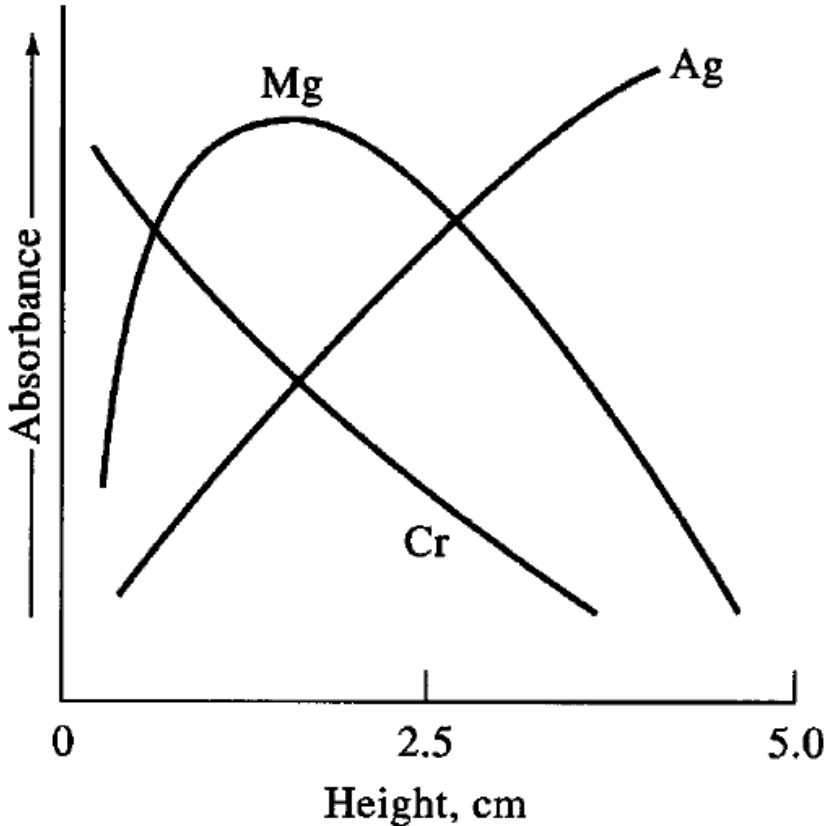
۳- منطقه بین مخروطی: این منطقه در تعادل حرارتی موضعی است. در این ناحیه دماهای نسبتا بالا به واسطه گرمادهی واکنشهای ترکیب رادیکالها ایجاد می‌شود و نور کمتری از هر دو ناحیه واکنش مقدماتی و ثانوی نشر می‌شود.

۴- منطقه واکنش ثانویه: در این ناحیه درجه حرارت افت کرده و اکسیژن اتمسفر اطراف وارد شعله می‌شود. در این ناحیه اتمها به مولکولهای پایدار و اکسیدها تبدیل می‌شود.



© 2004 Thomson - Brooks/Cole

## تغییرات میزان جذب عناصر بر حسب ارتفاع شعله



بر حسب اینکه نمونه ما به کدام قسمت شعله پاشیده شود مقدار جذب توسط عناصر مختلف متفاوت است. بعبارت دیگر، محل برخورد آنها به شعله مهم است به علت رفتار متفاوت آنها.

• عناصری که سریع اکسید می شوند در حوالی مشعل حداکثر جذب را دارند.

• عناصری که مقاومت به اکسیداسیون بالایی دارند در قسمت خارجی مشعل حداکثر میزان جذب را دارند.

❖ علت تفاوت در جذب در نقاط مختلف شعله:

۱- ماهیت ماده

۲- دماهای شعله (با تنظیم سوخت و اکسیدان)

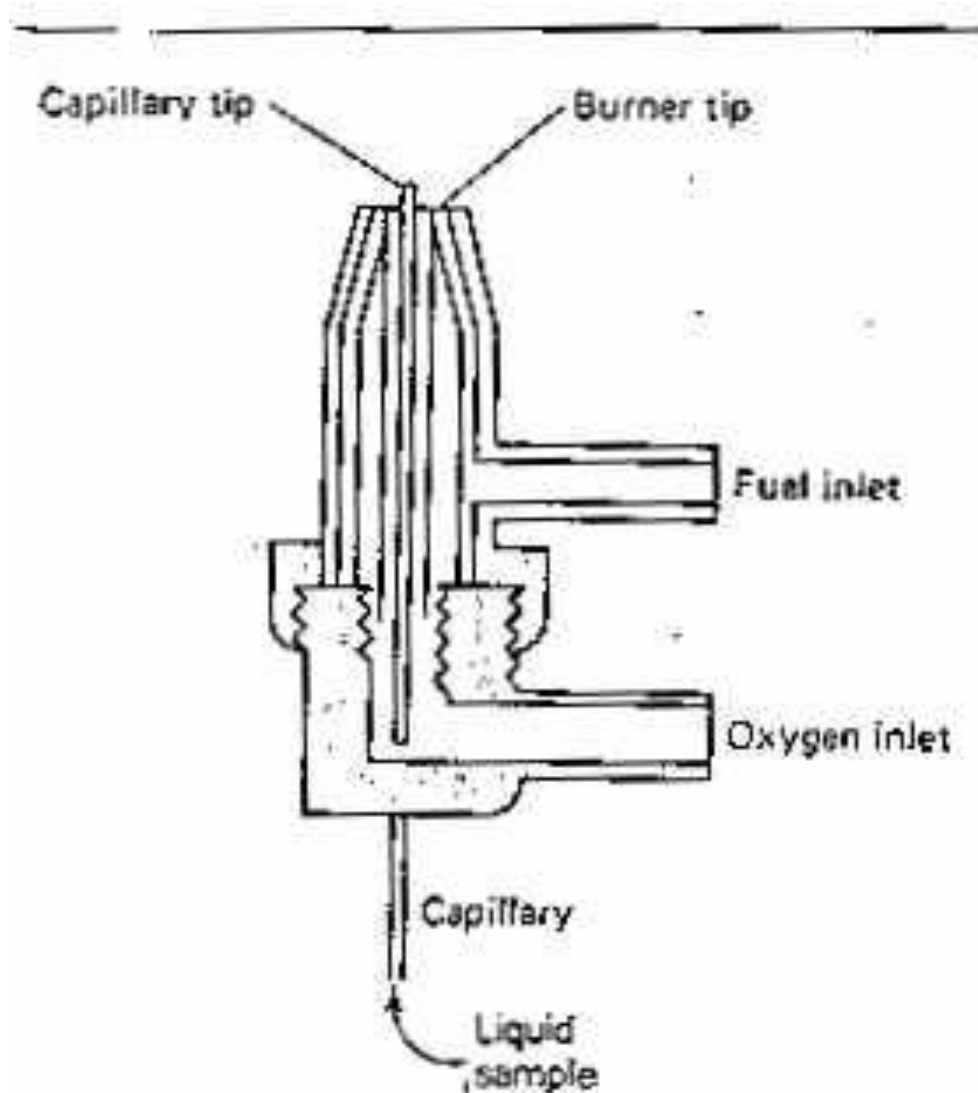
### نتیجه گیری:

- الف) حساسیت جذب در مورد عناصر مختلف متفاوت است.
- ب) طول شعله‌ای که در طیف سنجی نوری استفاده می شود بایستی ماکزیمم یا بلند باشد.
- ج) آنالیز چندگانه در یک بار آنالیز کردن مشکل است.

## ❖ مهپاش: اتمیزاسیون

نمونه به صورت محلول و به کمک یک دستگاه پاشنده که در اصطلاح به آن مهپاش می‌گویند به داخل شعله پاشیده می‌شود. محلول به کمک یک لوله موئی در نزدیکی خروجی یک محفظه گاز پرفشار تزریق شده و جریان گاز، این مایع را به ذرات بسیار ریز تبدیل می‌کند.

➤ استفاده از نمونه به صورت مایع و پاشیدن آن برای آسان کردن فرایند تبخیر مایع و شکستن مولکولهای آن و در نتیجه تشکیل اتمهای آزاد است.



## ❖ مراحل اتمایز نمودن نمونه و پدیده‌های مربوطه:

۱- نمونه در یک محلول حل شده و داخل شعله پاشیده می‌شود. حلال تبخیر می‌شود و ذرات ریزی از نمک پدید می‌آید.

۲- ذرات جامد پدید آمده به ذرات گازی تبدیل می‌شوند.

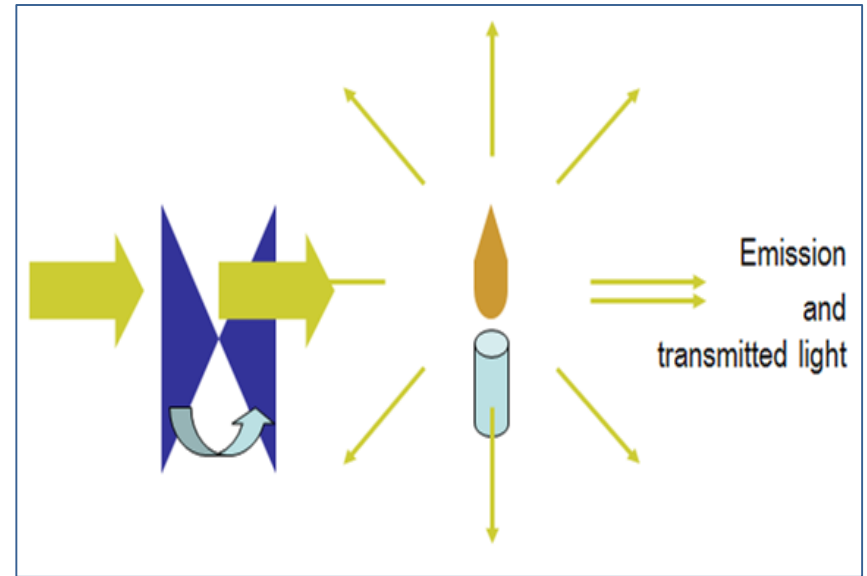
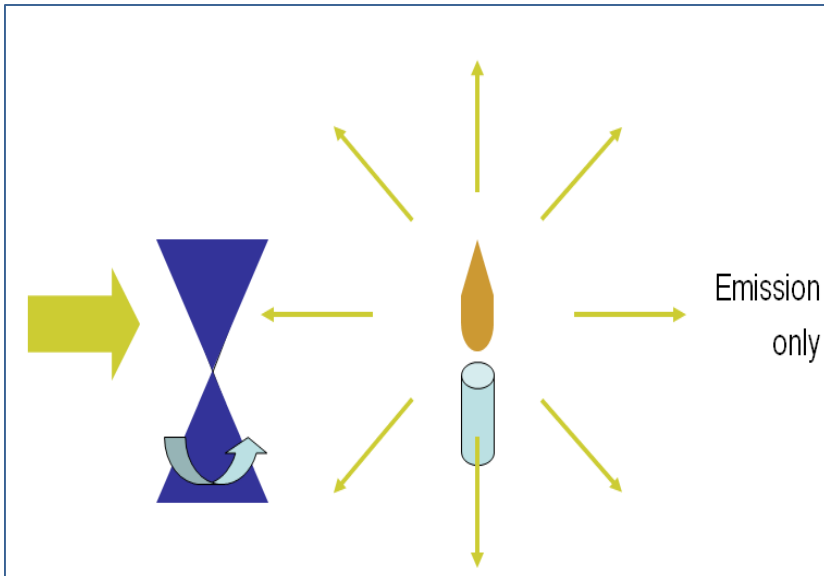
۳- بخشی از مولکولهای گازی شکسته شده و اتمهای آزاد پدید می‌آید.

۴- قسمتی از اتمهای آزاد در اثر برخورد به اجزای دیگر موجود در شعله به حالت برانگیخته در آمده و حتی شماری از آنها نیز یونیزه می‌شوند. تعدادی از آنها ممکن است با اجزای دیگر مانند هیدروکسی (Oh) و یا اکسیژن (O<sub>2</sub>) واکنش کرده و ترکیبهای جدیدی بوجود آورند.

## ❖ چگونه میتوان پرتوهای اضافی را حذف کرد؟

برخی از اتمها در اثر برخورد با شعله، خودشان برانگیخته می‌شوند و هنگام برخورد پرتو با آنها علاوه بر مقدار انرژی که جذب می‌کنند، مقداری انرژی ساطع می‌کنند.

پس ابتدا صافی را قرار می‌دهیم تا از عبور پرتو جلوگیری کند و فقط پرتوی نشری را به شناساگر منتقل کند بعد با چرخاندن صافی پرتو عبور میکند در این حالت پرتویی که به شناساگر منتقل می‌شود مجموع پرتو نشری توسط اتمها و هم پرتو جذبی است که از این طریق می‌توانیم مقدار جذب اتمی را محاسبه نماییم



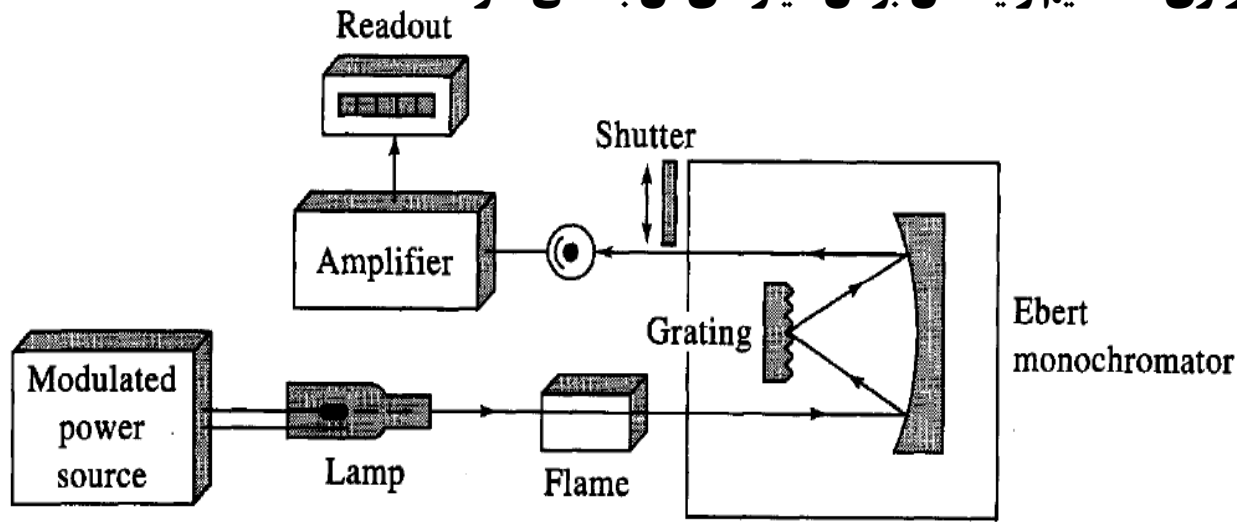
## ❖ تک رنگ کننده:

❖ وقتی که پرتو از شعله عبور میکند مقداری از شدت آن کاسته شده سپس وارد تک رنگ کننده میشود.

□ در صورتی که هدف تعیین کاهش شدت پرتو ابتدایی باشد پیش از رسیدن پرتو به آشکار ساز، باید پرتوهای مزاحم را حذف کرد این کار را تک رنگ کننده انجام می دهد.

➤ گراتینگ یک قطعه ی شیشه می باشد که روی آن شیارهایی با فاصله و شیب مشخص پدید آمده است. این وسیله می تواند هر پرتویی را در زاویه مشخصی به صورت پراش بازتاب نماید. در حالت پراش که همان بازتاب تقویت شده است هر طول موج از بقیه پرتو تفکیک شده و باقی مانده پرتو پراکنده می شود. در نتیجه پرتو مورد نظر از دریچه ی خروجی خارج و به داخل آشکار ساز هدایت می شود.

✓ حساست گراتینگ به موازی، مستقیم و یکسان بودن شیارهای آن بستگی دارد



(a)

The amount of light absorbed is proportional to the number of unexcited atoms present. This has been referred to as the Beer-Lambert law and can be expressed in the form of the equation below.

**Absorbance =  $\log(I_0/I)$**

where  $I_0$  = incident intensity

$I$  = transmitted intensity

This expression can be re-written as

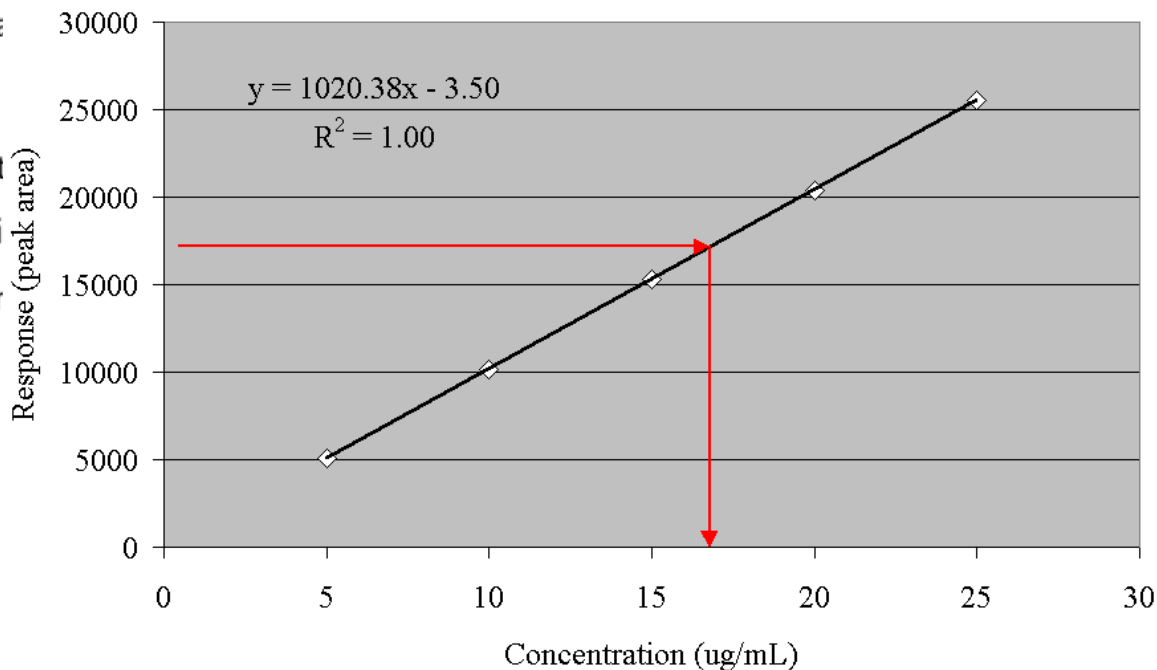
**Absorbance =  $abc$**

where  $a$  = absorption coefficient

$b$  = length of the absorpti

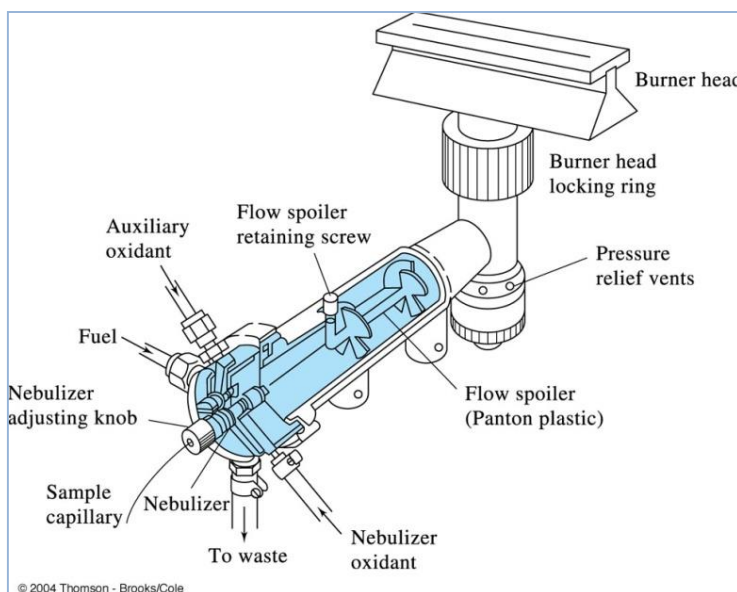
$c$  = concentration of abor

Calibration Curve for Compound X



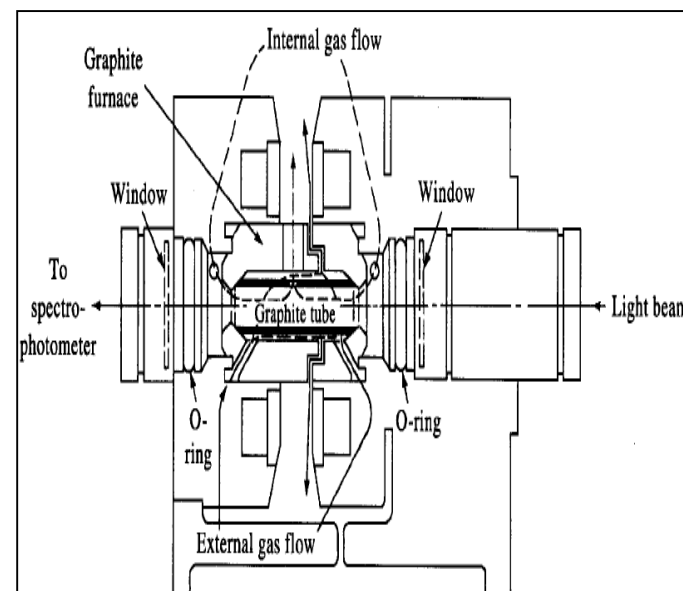
## FLAME -AAS

- ۱- اتمایز شدن پیوسته است
- ۲- مقدار نمونه مصرفی ۱-۵٪
- ۳- مقدار ماده مصرفی (ml)
- ۴- زمان بررسی نسبتا کوتاه (ms)



## GF-AAS

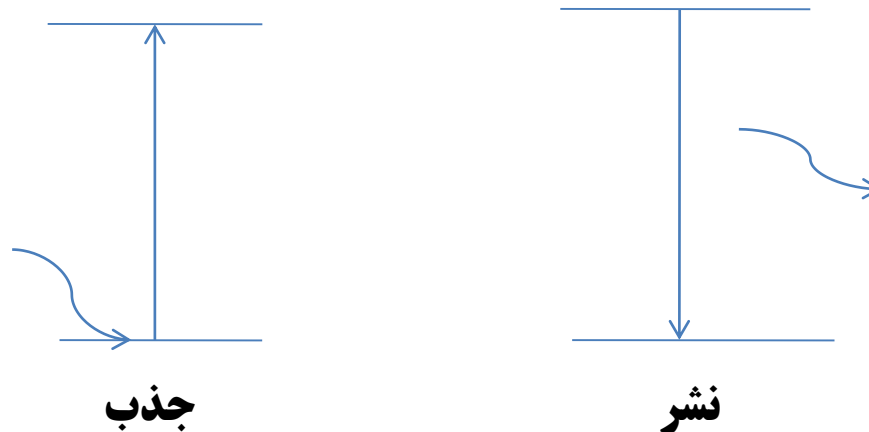
- ۱- پالسی و گذراست
- ۲- مقدار نمونه مصرفی ۱۰۰٪
- ۳- مقدار ماده مصرفی ( $\mu\text{l}$ )
- ۴- زمان بررسی نسبتا طولانی (s)





# طیف سنجی نشر نوری AES

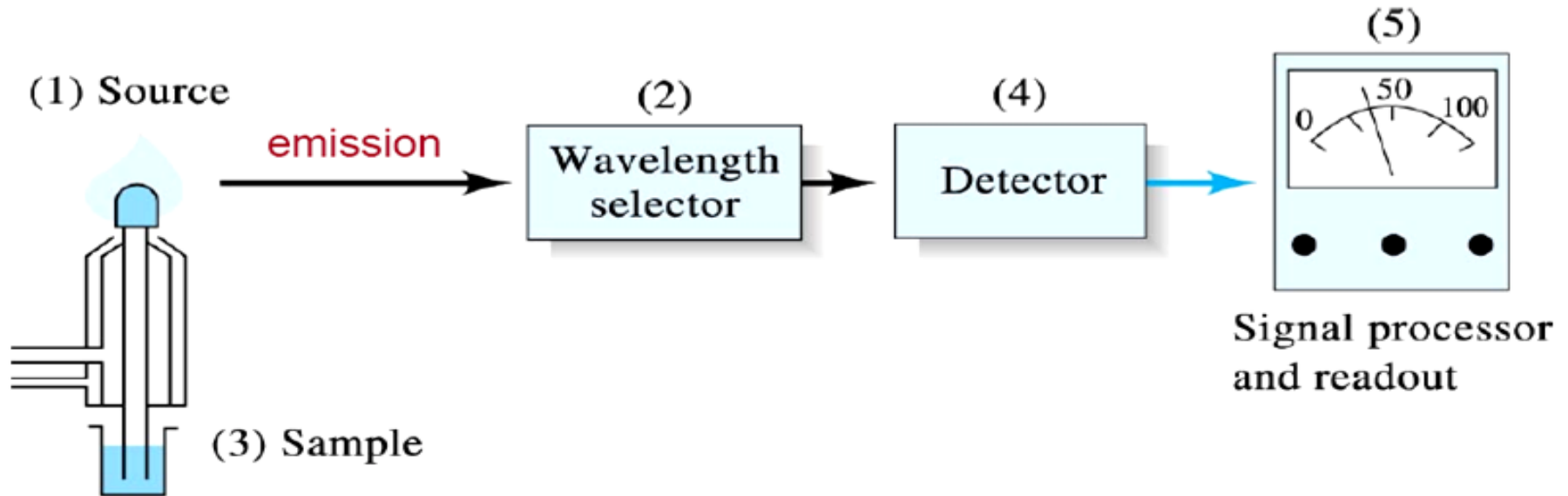
شکل زیر اصول کار طیف‌سنجی نشر و جذب اتمی را نشان می‌دهد.



آزاد شدن یا بازگشت ذرات برانگیخته به حالت پایه (الکترونهاي ظرفيت) همراه با پرتویی در محدوده نور مرئی و UV است که اینها از مشخصه‌های اجزای سازنده مواد هستند.

□ هر عنصری در حین بازگشت از حالت برانگیخته به حالت پایه، پرتو مشخصی خودش را ساطع میکند. بررسی پرتوهای مذکور مشخص کننده نوع عنصر و شدت آنها مقدار عنصر را مشخص می‌نماید.

## □ اجزاء اصلی طیف سنج نشر نوری



❖ از مهمترین منابع برانگیختگی مورد استفاده در آزمون AES میتوان به موارد زیر اشاره نمود:

۱- شعله

۲- جرقه (اسپارک)

۳- قوس الکتریکی (آرک)

۴- پلاسما

## □ منبع برانگیختگی شعله

### ✓ مزیت شعله:

- طیف سنج (نور سنج) شعله‌ای عمدتاً برای تعیین عناصر سدیم، پتاسیم و کلسیم استفاده می‌شود.
  - نور سنج شعله‌ای به علت سادگی به مراتب ارزانتر از دیگر منابع برانگیختگی است.
  - عدم تداخل طیفی: دمای نسبتاً پایین شعله (در مقایسه با دیگر منابع برانگیختگی) موجب ایجاد تنها چند خط نشری از عناصر موجود در نمونه می‌شود.
  - عدم تداخل‌های یونیزاسیون: دمای نسبتاً پایین شعله موجب حداقل شدن یونیزه شدن فلزات قلیایی می‌شود. لازم به ذکر است میزان یونیزاسیون فلزات قلیایی با افزایش دما افزایش می‌یابد.
- ❖ بطور کلی در مواردی که حساسیت نسبتاً کمی کافی است نور سنج شعله‌ای روش مقرون به صرفه‌ای است.

### ❖ محدودیت شعله:

- خود جذبی
- نشر زمینه

### ❖ مزایای منابع نشر غیر شعله ای:

- عدم تداخل شیمیایی
- حساسیت بالاتر، بخصوص برای خطوط نشری در ناحیه ماورا بنفش
- گستره‌ی کاری خطی طولانی (تا حدود ۴ برابر اندازه‌ی غلظت)
- امکان تجزیه همزمان چند عنصر

### □ پلاسما:

■ یک مخروط گازی با قابلیت هدایت الکتریکی که شامل یون است.

■ بار خالص پلاسما صفر است.

■ عمدتاً از گاز آرگون استفاده می‌شود که یونیزه می‌شود و دمایی به اندازه‌ی ۱۰۰۰۰ کلوین ایجاد می‌کند.

■ پلاسما، با قرار دادن گاز در معرض تخلیه الکتریکی بدست می‌آید. تخلیه الکتریکی می‌تواند به چندین روش حاصل شود که عبارتند از:

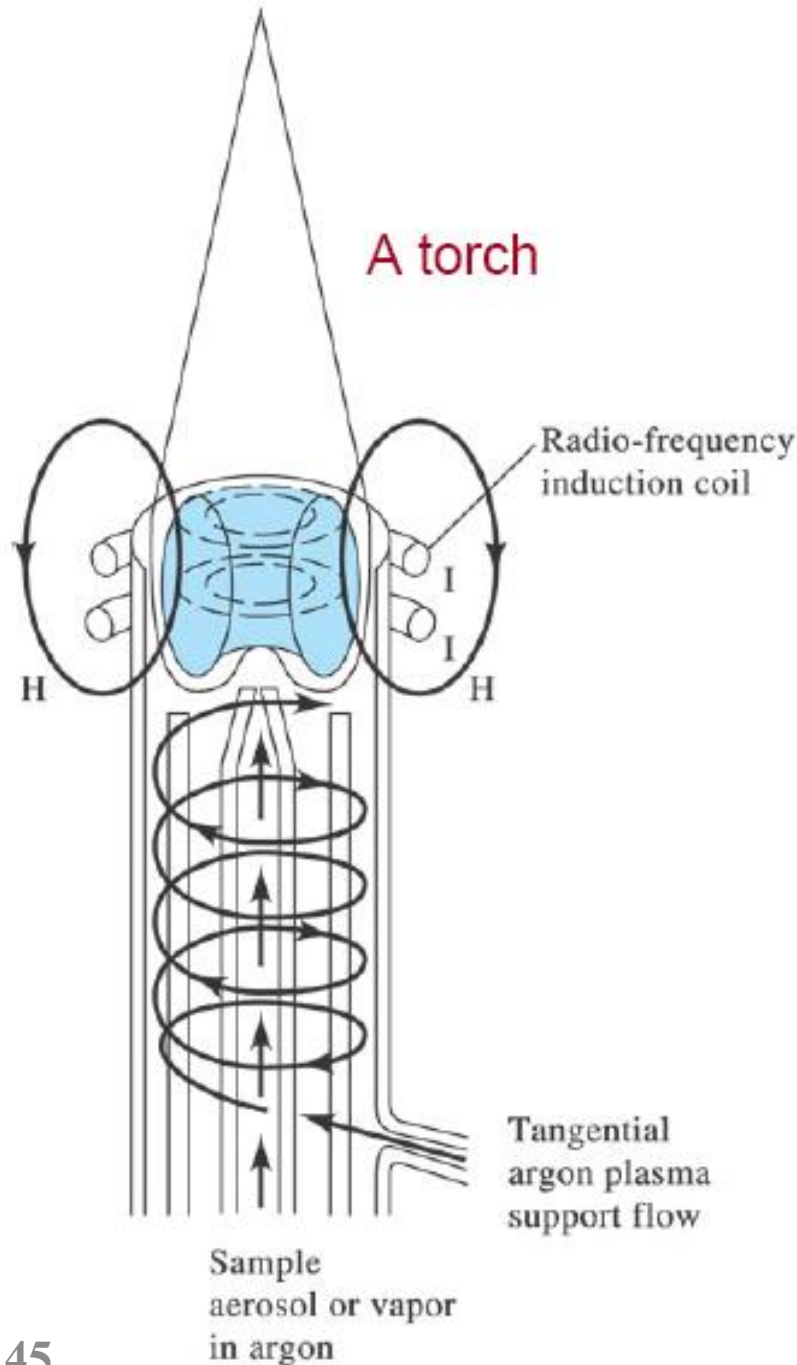
■ **ICP** (پلاسمای القایی جفت شده): از جریان متناوب با فرکانس بالا برای ایجاد پلاسما در اتمسفر آرگون استفاده می‌شود.

■ **DCP** (پلاسمای قوس جریان مستقیم): از جریان مستقیم برای ایجاد پلاسما در اتمسفر گاز آرگون استفاده می‌شود.

■ **MIP** (پلاسمای القا شده توسط ریز موج): از جریان متناوب با فرکانس فوق العاده بالا برای ایجاد پلاسما در اتمسفر هلیوم استفاده می‌شود.

## ❖ پلاسمای جفت شده القایی (ICP)

### Inductively coupled plasma (ICP)



این پلازما از القای یک میدان مغناطیسی با بسامد بالا پدید می‌آید. شکل روبرو مشعل پلازما را نشان می‌دهد. همانطور که در شکل دیده میشود، دو لوله از جنس کوارتز در داخل لوله ی سومی جا سازی شده و سیم های جریان بسامد بالا در قسمت بالایی لوله خارجی قرار دارند. نمونه مجهول از لوله مرکزی به شکل ریزمایع توسط گاز آرگون به قسمت بالایی رانده می‌شود.

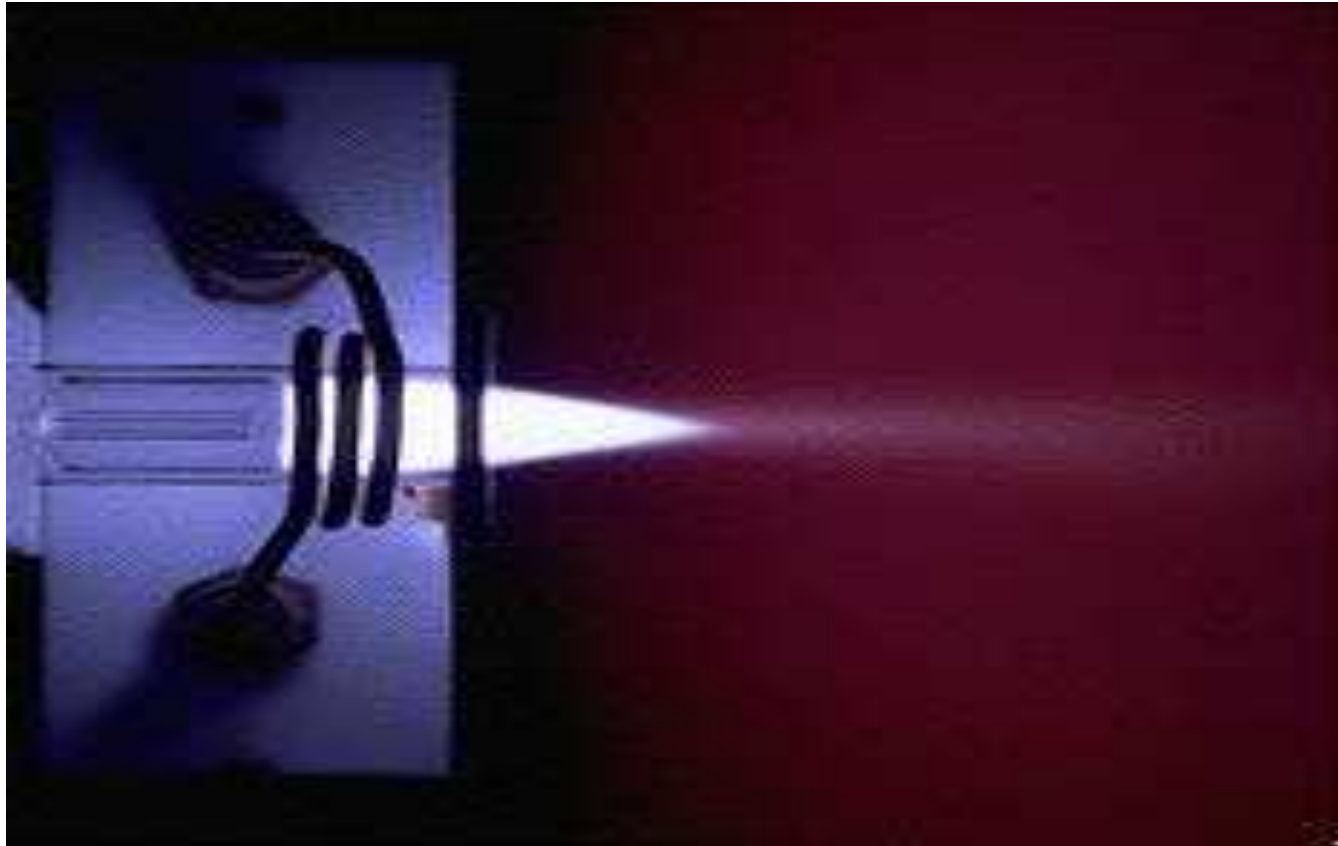
برای تشکیل پلازما، گاز آرگون از لوله‌ی دیگر جریان می‌یابد و از لوله‌ی سوم آرگون فقط برای ایجاد سرمایش بصورت مارپیچ به بالا جریان دارد.

برای روشن کردن مشعل، نخست گاز آرگون از طریق لوله مرکزی به طرف بالا فرستاده شده و در محوطه سیم‌ها بخاطر وجود میدان مغناطیسی یونیزه می‌شود.

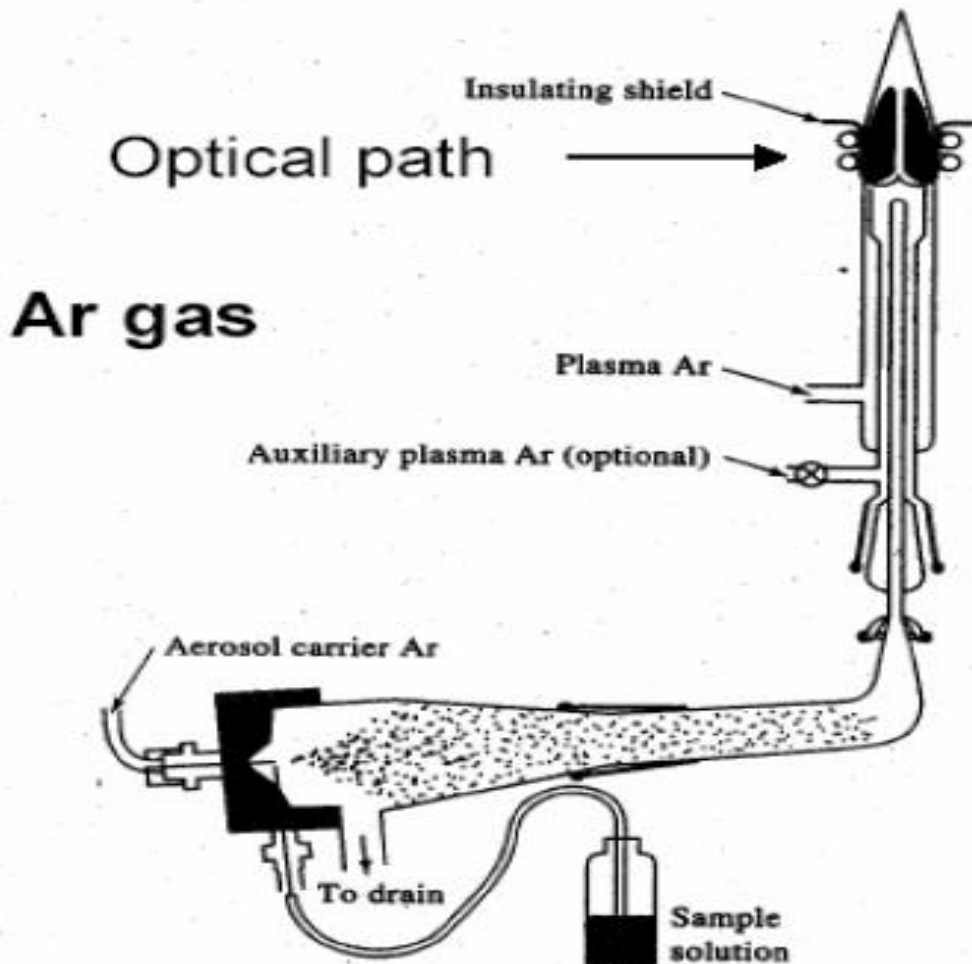
پس از برقراری جریان آرگون ابتدایی، بوسیله‌ی تخلیه التریکی، مقداری الکترون در محیط پلازما تخلیه می‌شود و این الکترون‌ها در میدان مغناطیسی، وارد یک جریان گردابی گردیده و برخورد آنها به مولکولهای گاز باعث یونش آنها می‌شود.

- پلاسمای جفت شده القایی به پلاسمای رادیو فرکانسی (RF) نیز معروف است.
- این پلازما در توانهای بالای ۳KW-۵. و فرکانس ۵۰MHZ-۱۵ به کار میرود.
- دماها تا ۱۰۰۰۰ فارنهایت یا ۵۵۰۰ سانتی گراد در این پلازما قابل حصول اند.
- مدت زمانی که نمونه داخل پلازما قرار میگیرد ۲ میلی ثانیه است زمان کوتاه بدلیل دمای بالاست.

$$T_f = (9/5) * T_c + 32$$



## ورود نمونه به داخل ICP:



۱- اتمایز نمودن (اسپری شدن) (nebulizers):  
عمده ترین حالتی است که در طیف سنجی نشری  
استفاده میشود. نمونه ابتدا بصورت محلول در  
می آید و به داخل پلاسما پاشیده میشود. دمش گاز  
آرگون در حدود  $0.3-1.5 \text{ ml/min}$

۲- تبخیر نمونه توسط گرم نمودن الکتریکی  
(electro thermal vaporization):

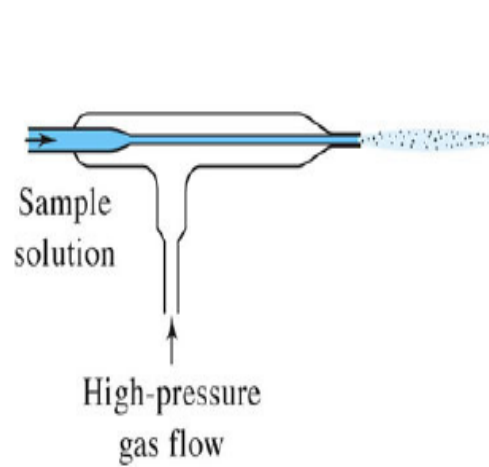
نمونه های مذاب یا جامد با استفاده از گرمایش  
الکتریکی نمونه (توسط میدان الکتریکی) تبخیر  
میشود و فرم تبخیر شده وارد پلاسما میشود

۳- جدا کردن، کندن یا پودر کردن (ablation  
devices):

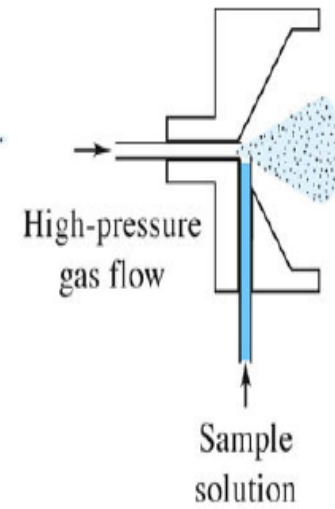
در مورد نمونه های جامد مثل رنده کردن نمونه  
رنده شده و وارد محیط پلاسما میشود (حالت  
مکانیکی دارد)

Types of  
pneumatic  
nebulizers.

- (a) Concentric
- (b) Cross-flow
- (c) Fritted-disk
- (d) Barbington



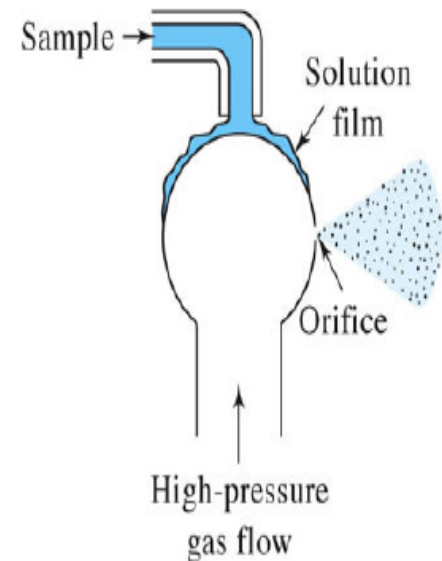
(a)



(b)



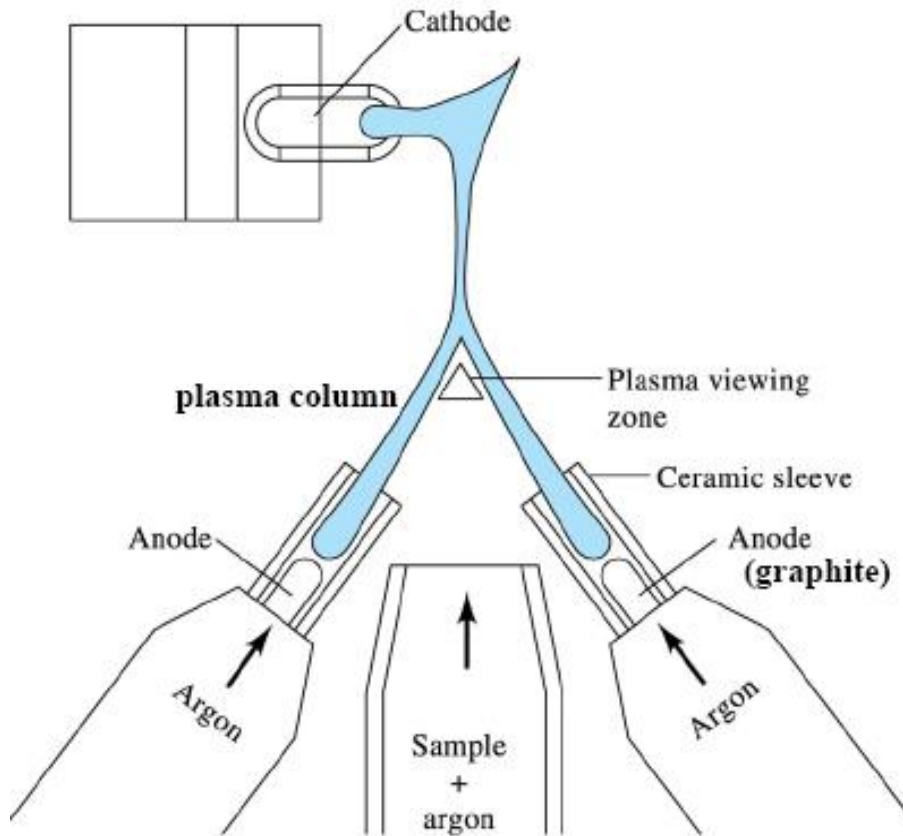
(c)



(d)



## □ پلاسمای قوس جریان مستقیم (DCP)



□ پلاسمای قوس مستقیم بین دو الکترود ایجاد می‌شود. یعنی جرقه ایجاد می‌شود که باعث یونیزه شدن آنها بین این دو الکترود شده و پلاسمای ایجاد می‌شود. □ جریانی که برای این قوس استفاده می‌شود مستقیم است.

□ محیطی که پلاسمای ایجاد می‌شود محیط آرگون است که خنثی است.

□ دما حدود ۱۰۰۰۰ کلوین است.

□ در پلاسمای جریان مستقیم آرگون کمتری استفاده می‌شود و تجهیزات استفاده شده ارزانتر از ICP است.

□ الکترودهای گرافیتی استفاده شده در این روش هر چند ساعت یکبار بایستی عوض شود که در ICP نگره داری کمتری لازم است.

**مزایای منابع پلاسمایی:**

**۱- تداخل بین عنصری کمتر است**

**۲- قابلیت امکان برانگیختگی چندین عنصر بطور همزمان وجود دارد**

**۳- امکان انالیز مقادیر کمی از عناصر که تمایل به تشکیل ترکیبات دیرگداز را دارند در این روش وجود دارد**

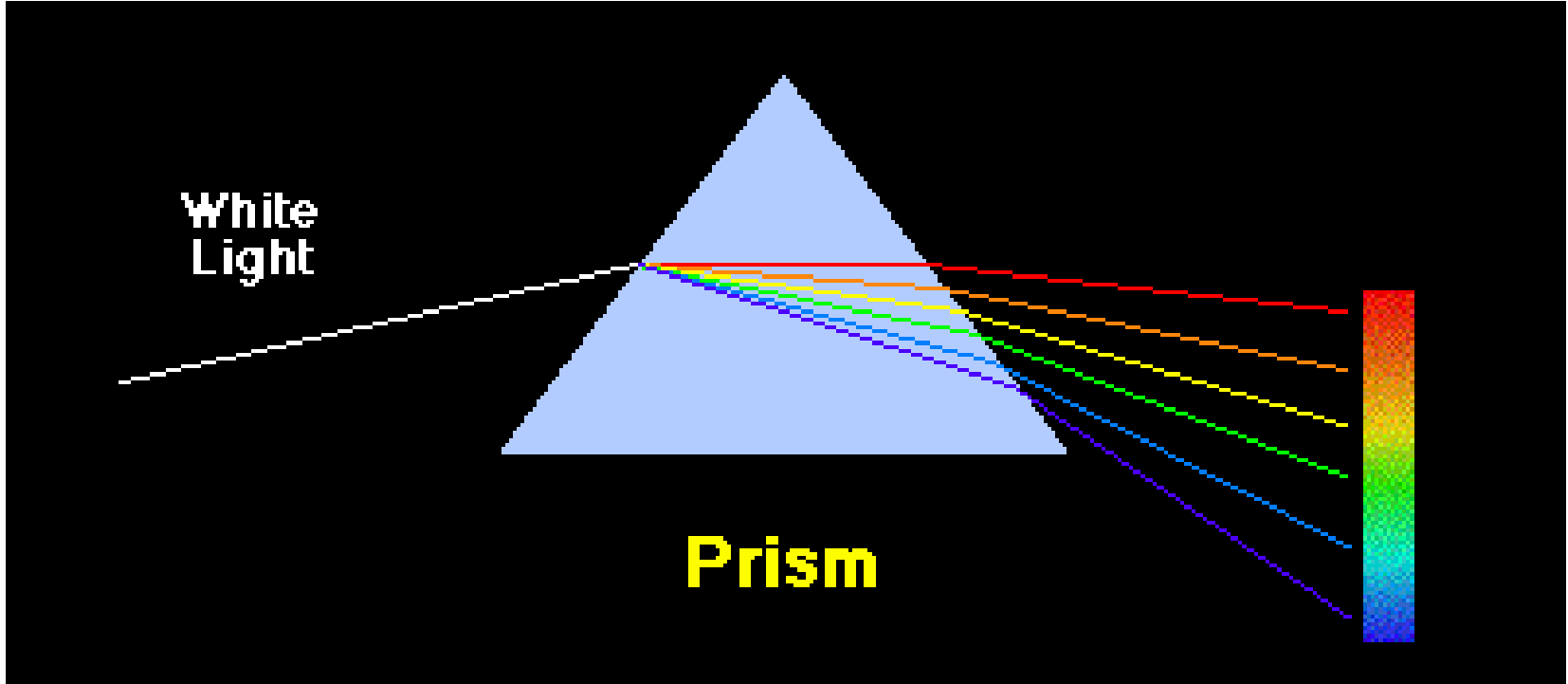
**۴- تعیین ترکیب شیمیایی غیر فلزی**

**۵- دمای مقطع پلازما تقریباً یکنواخت است**

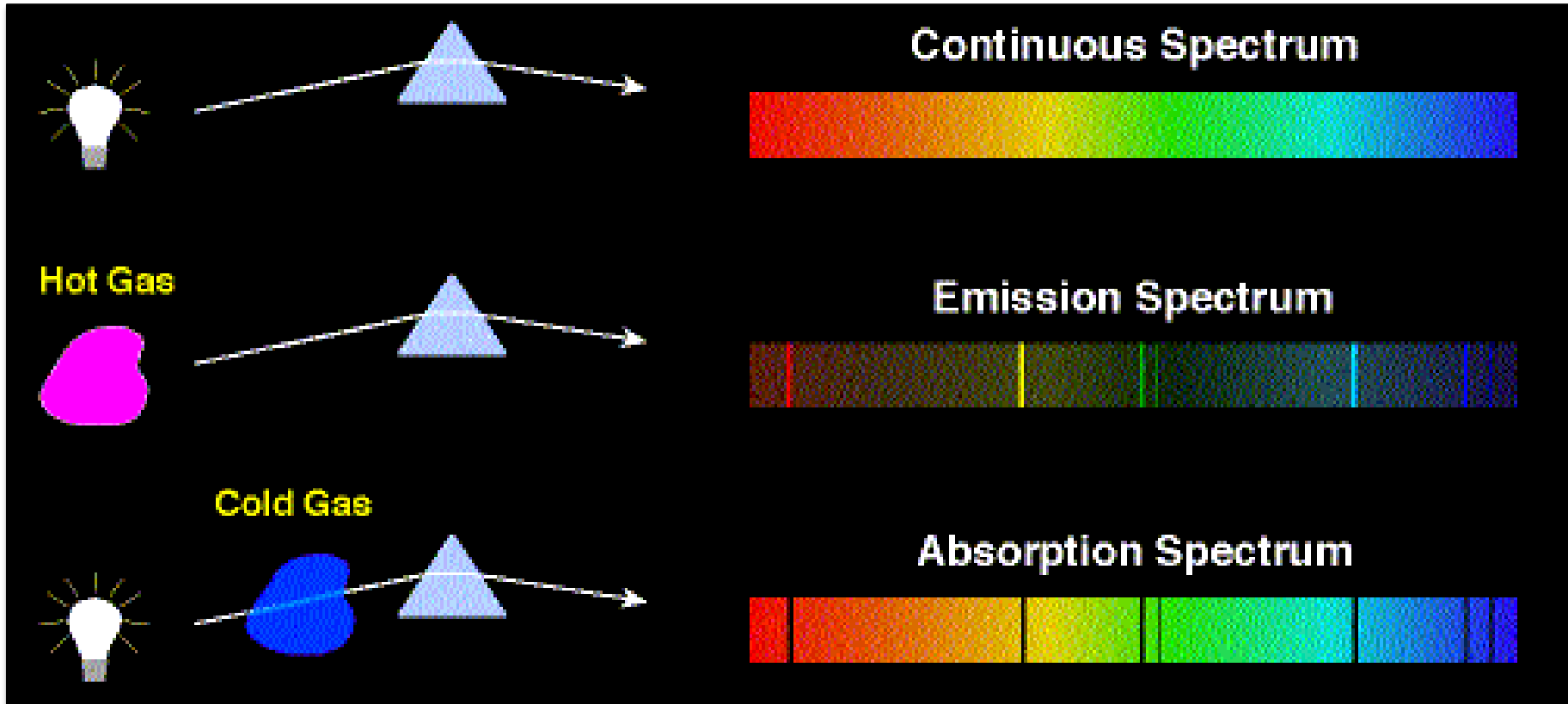
**نکته:**

**طیف سنجی نشر توسط پلازما نمی‌تواند جایگزین کامل جذب اتمی توسط الکتروترمال، شعله شود چون طیف سنجی جذبی ساده تر، ارزان تر و دقیق تر نسبت به روش نشر است. ✓ طیف سنجی نشر و جذب مکمل هم هستند.**

# طیف سنجی یا نورسنجی



# طیف‌سنجی نوری و نوری



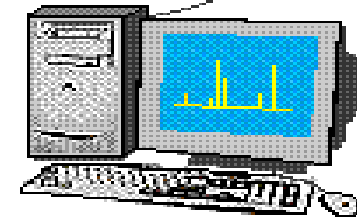
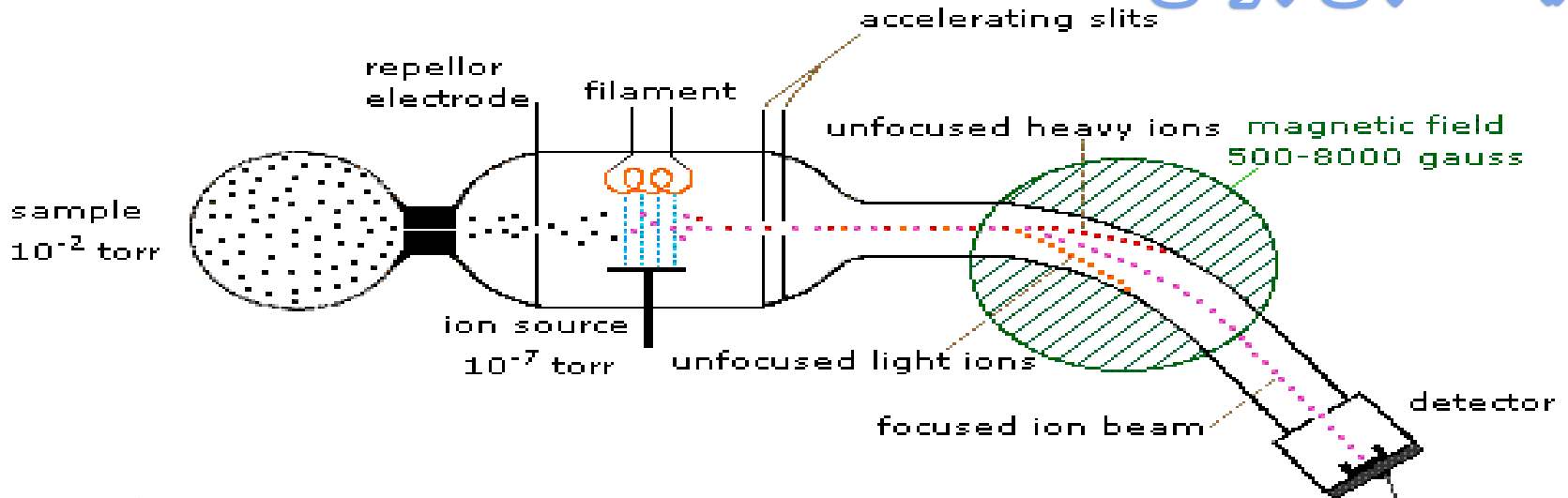
## ICP-AES

- ۱- تجهیزات گران تر است.
- ۲- هر مرحله آنالیز چندین عنصر از مشخص میکند.
- ۳- مقدار نمونه مصرفی خیلی بیشتر است.
- ۴- برخورد ها و تداخل طیفی است (دما بالاست، تداخل اتمی نداریم).

❖ هر دو تکنیک مکمل یکدیگرند

## GF-AAS

- ۱- ارزانتر است.
- ۲- هر مرحله آنالیز یک عنصر را مشخص میکند.
- ۳- مقدار نمونه مصرفی خیلی کم است.
- ۴- تداخل های اتمایز شده بیشتر است (تداخل اتمی) (طیف ایجاد نمیشود).



طیف سنجی جرمی، روشی است که در آن برای شناسایی مواد، از ذرات بار دار استفاده میکنند. در یک طیف سنج جرمی، ابتدا مولکول های جسم توسط جریانی از الکترون های پر انرژی بمباران میشود و برخی از مولکولها نیز به یون تبدیل میشوند این یونها در یک میدان الکتریکی شتاب میگیرند و بر اساس نسبت جرم به بار الکتریکی در یک میدان مغناطیسی یا الکتریکی از هم جدا خواهند شد نگاه یونهایی که نسبت جرم به بار مشخصی دارند توسط قسمت اشکارساز دستگاه که میتواند یک نمایشگر یا چاپ گر باشد اشکار میشود.

# اصول کار

The three essential functions of a mass spectrometer, and the associated components, are:

## 1- The Ion Source:

A small sample is ionized, usually to cations by loss of an electron

## 2- The Mass Analyzer:

The ions are sorted and separated according to their mass and charge

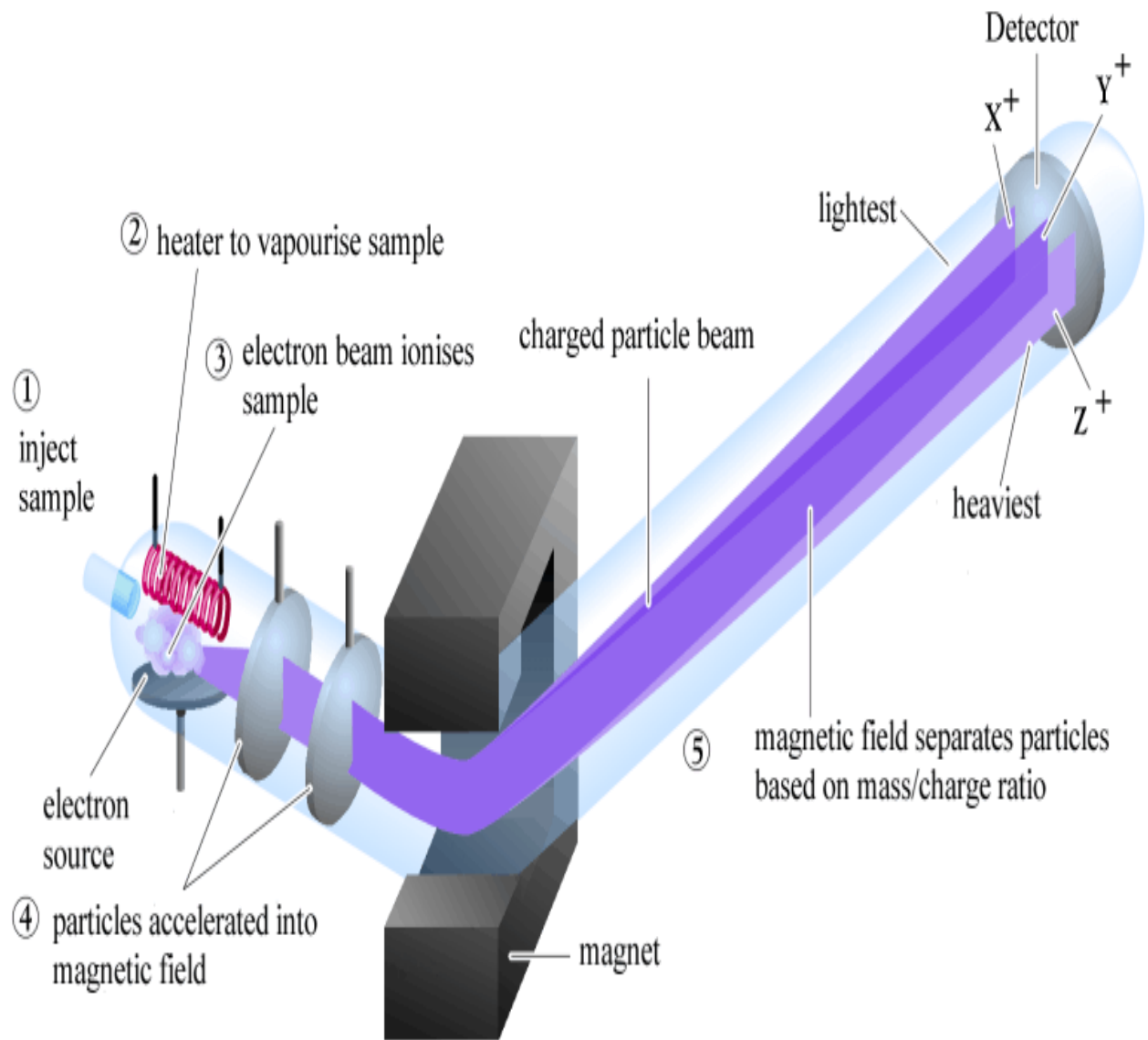
## 3- The Detector:

The separated ions are then measured, and the results displayed on a chart

□ در طیف سنجی جرمی به نمونه آسیبی نمی‌رسد.

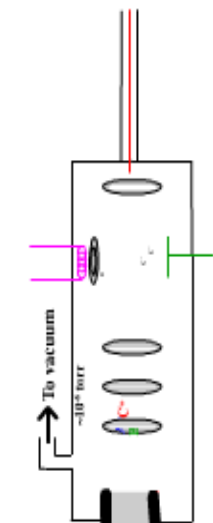
□ نتیجه کار، یک طیف جرمی است که نشان دهنده تعداد ذرات شمارش شده به عنوان تابعی از نسبت جرم به بار الکتریکی آنهاست.

□ در این روش نمونه به هر سه حالت جامد، مایع و گاز قابل شناسایی است



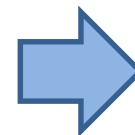


در طیف سنجی جرمی از ذرات باردار برای آنالیز مواد استفاده میشود.

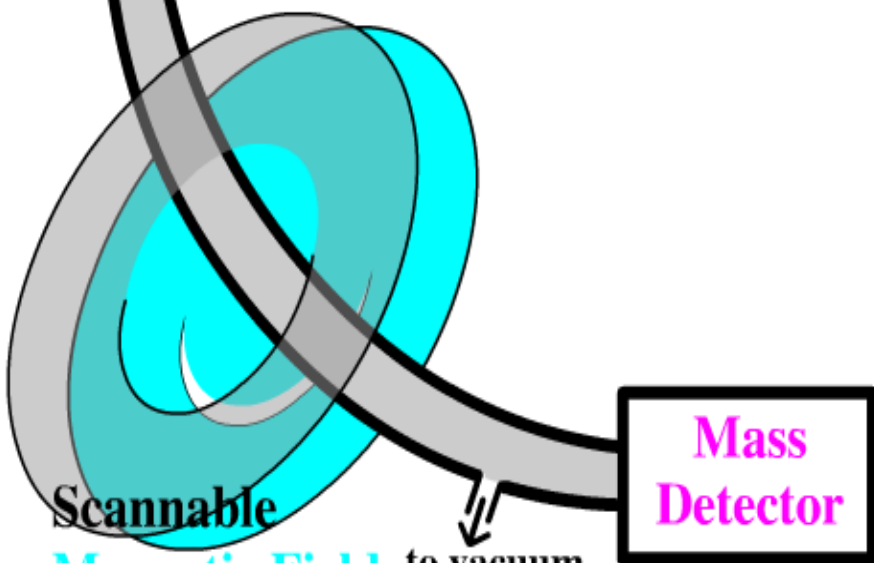


$$1/2.m.v^2=e.V \quad (1)$$

$$m.v=r.e.H \quad (2)$$



$$m/e=H^2.r^2/2V$$



Pressure in mass analyzer is  $10^{-6}$  to  $10^{-8}$  torr.