فرآیند اتمسازی در کوره گرافیتی

حساسیت زیاد اتمسازهای الکتروگرمایی به علت راندمان زیاد تولید اتم و نگه‌داری بخش زیادی از اتم‌های آنالیت در منطقهٔ برخورد تابش، در یک دورهٔ زمانی معین است. در طی فرآیند اتمسازی، سرعت تشکیل اتم‌های آزاد باید برابر یا بیشتر از سرعت خروج آن‌ها از مسیر نور برخورد کننده باشد (معادلهٔ ۱).

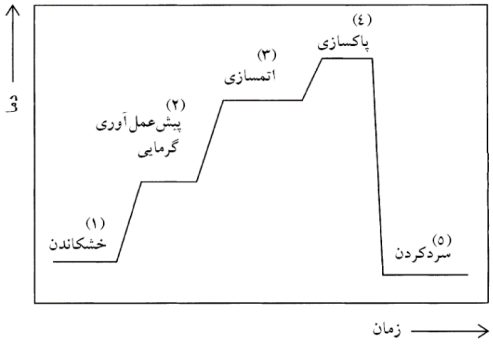
$$dN(t)/dt = (dN/dt)_{in} - (dN/dt)_{out} \qquad ۱$$

در میزان جذب بیشینه، سرعت‌های تشکیل و خروج اتم‌ها برابر معادلهٔ (۲)، است.

$$(dN/dt)_{in} = (dN/dt)_{out} \qquad ۲$$

مشاهده می‌شود که اتمسازهای کورهٔ گرافیت این نیازها را بهتر از اتمسازهای رشته‌ای باز، برآورد می‌کنند و دلیل اینکه امروزه بیشتر از اتمسازهای کورهٔ گرافیت استفاده می‌شود همین است. مکانیسم تولید اتم‌های آزاد در کورهٔ گرافیت به عواملی مانند، ترکیباتی که در دمای اتمسازی هنوز در سلول موجوداند، مادهٔ سازندهٔ سلول، اتمسفر درون سلول، سرعت گرم کردن سلول و دمای عملیاتی سلول، بستگی دارد. اتم‌ها از ناحیهٔ جذب (مسیر عبور نور)، توسط فرآیند نفوذ، انبساط و انقباض گاز و ترکیب شدن مجدد، خارج می‌شوند. در فرآیند اتمسازی با کوره، همهٔ نمونه در یک زمان به اتم تبدیل می‌شود، درحالیکه در اتمسازی شعله‌ای نمونه به‌طور پیوسته به‌صورت آئروسُل به شعله خورانده می‌شود. لذا، فقط ۲ الی ۳٪ از نمونه به اتمساز شعله‌ای می‌رسد.

دمای کورهٔ گرافیت می‌تواند تا حدود ۳۳۰۰K افزایش داده شود و برای هر تجزیه، باید برنامهٔ دمایی ویژه‌ای، به‌منظور کنترل کوره تهیه شود. این برنامهٔ دمایی، معمولاً پنج مرحله دارد: (۱) خشکاندن نمونه، (۲) تخریب گرمایی بافت نمونه (خاکسترکردن)، توسط افزایش دما تا جایی که آنالیت به‌صورت اتمی‌نشده باقی بماند، (۳) تولید اتم‌های آزاد آنالیت، با افزایش سریع دما تا دمای اتمسازی، (۴) پاکسازی کوره، با افزایش دمای اتمساز به دمای بیشینه، برای مدت زمان کوتاه، (۵) کاهش دما تا دمای محیط با استفاده از سردکنندهٔ آب و جریان گاز بی‌اثر (شکل ۱). علاوه بر بافت نمونه، برنامهٔ کنترل‌کنندهٔ کوره به روش اتمسازی مورد استفاده (دیوارهٔ لوله، سکوی لِوو، یا اتمسازی ردیاب) نیز بستگی دارد.



شکل ۱. برنامهٔ دمایی کورهٔ گرافیتی.

تهران، خیابان آیت الله کاشانی، ابتدای بلوار فردوس شرق، پلاک ۶۸، طبقه ۵، واحد ۱۸ کدپستی: ۱۴۸۱۷۷۳۸۶۳
تلفن تماس: ۴۴۰۵۷۷۱۸ - ۴۴۰۲۰۱۱۸ - ۴۴۰۵۷۷۲۶
فکس: ۴۴۰۵۷۷۶۴
Email : info@fatershimi.com _ FaterShimi@gmail.com
URL: www.fatershimi.com

خشکاندن

در این مرحله حلال از نمونه تبخیر می‌شود. خشکاندن باید به طریق کنترل شده انجام شود، به‌طوری که فقط حلال به‌آهستگی تبخیر شود. اگر حلال با جوشش سریع تبخیر شود، نمونه کف کرده و می‌جوشد و لذا، برخی از ذرات نمونه با جریان گاز از محیط کوره خارج خواهد شد. برای مشاهدهٔ رفتار نمونه در طی مرحلهٔ خشکاندن آینهٔ دندانپزشکی وسیلهٔ خوبی است. برای محلول‌های آبی در اتمسازی روی دیوارهٔ لوله، دمای مناسب خشکاندن معمولاً ۳۸۰K و در اتمسازی با ردیاب حدود ۵۲۰K–۵۷۰ است. زمان لازم براساس اندازهٔ نمونه متغیر است. به‌عنوان یک قاعدهٔ تجربی، به ازای هر μL از نمونه، زمان حدود ۲ ثانیه مناسب است. بنابراین، اگر ۲۰μL از نمونهٔ آبی در دیوارهٔ لوله اتمسازی شود، برای خشک شدن در دمای ۳۸۰K زمانی حدود ۳۰ الی ۴۰ ثانیه نیاز دارد. با حلال‌های دیگر غیراز آب، به علت نقاط جوش و کشش سطحی متفاوت، دما و زمان خشکاندن به‌طور محسوسی فرق دارد. حلال‌های آلی کشش سطحی کمی دارند و به‌سهولت درون کوره مرطوب و خیسانده می‌شوند. وقتی آن‌ها گرم شوند، تمایل به جداشدن از سلول دارند. به علت این پدیده‌ها، سلول‌هایی با حجم کوچک‌تر و پوشش داده شده با مواد مقاوم گرمایی، معمولاً با حلال‌های آلی استفاده می‌شوند.

پیش‌عمل‌آوری گرمایی

در این مرحله آنالیت از ترکیبات مزاحم موجود در بافت نمونه جدا می‌شود. نمونه‌های زیستی به کربن و مواد فرّار دیگر تخریب شده و ترکیبات معدنی تبخیر، تصعید یا به مه تبدیل می‌شوند. اگر این فرآیندها در زمان اتمسازی آنالیت اتفاق افتد، اندازه‌گیری علامت جذبی اشتباه خواهد بود. وقتی مقادیر کم فلزات در محلول‌های آبی خالص اندازه‌گیری می‌شود، مرحلهٔ پیش‌عمل‌آوری گرمایی (خاکسترکردن) اهمیت چندانی ندارد و می‌تواند حذف شود. ولی، زمانی که مقادیر کم فلزات در انواع مختلف بافت نمونه اندازه‌گیری می‌شود، پیش‌عمل‌آوری گرمایی مرحله‌ای بسیار مهم در برنامهٔ کلی کوره است. موفقیت روش تجزیه به گزینش صحیح شرایط پیش‌عمل‌آوری گرمایی بستگی دارد. هیچ قاعدهٔ عمومی نمی‌تواند با اطمینان به‌کار رود، زیرا، تخریب گرمایی بافت هر نمونه به خود آن نمونه بستگی دارد.

استفاده از دمای خیلی زیاد در این مرحله یا طولانی شدن آن، باعث افت زیادی در مقدار آنالیت قبل از مرحلهٔ اتمسازی می‌شود. این موضوع، به‌ویژه در اندازه‌گیری عناصر فرّار، مانند Hg، As، Se، Cd، Zn و Pb اهمیت دارد. اگر آنالیت به‌صورت ترکیب پایدار گرمایی وجود داشته باشد، امکان حذف بافت نمونه قبل از مرحلهٔ اتمسازی وجود دارد. دمای پیش‌عمل‌آوری گرمایی، به بافت نمونه و سرعت تبخیر آنالیت بسیار وابسته بوده و معمولاً بین ۴۷۰ الی ۱۸۷۰K است. برای مثال، As، Se و Cd بسیار راحت تبخیر می‌شوند درحالیکه V در کورهٔ گرافیت کاربید تشکیل داده و اتمسازی این عنصر بسیار مشکل است. اگر بافت نمونه دارای چندین ترکیب باشد، دو مرحلهٔ پیش‌عمل‌آوری گرمایی استفاده خواهد شد.

سه نوع مختلف از رفتار گرمایی آنالیت و بافت نمونه مشاهده می‌شود، که عبارتند از: (۱) تخریب بافت نمونه در دمایی کمتر از دمای اتمسازی آنالیت اتفاق می‌افتد، (۲) تخریب بافت نمونه در دمایی بیشتر از دمای اتمسازی آنالیت اتفاق می‌افتد، (۳) تخریب بافت نمونه و اتمسازی آنالیت همزمان اتفاق می‌افتد.

اولین حالت رایج‌تر است و اگر بافت نمونه قبل از مرحلهٔ اتمسازی کاملاً حذف شود، تجزیه بدون مزاحمت انجام خواهد شد. در حالت دوم، اگر اتمسازی آنالیت قبل از تخریب بافت نمونه کامل شود، اندازه‌گیری عناصر فرّار امکان‌پذیر است. ولی، مرحلهٔ پاکسازی باید در برنامهٔ کوره استفاده شود. محلهٔ سوم برای عناصر فرّار است، که می‌توانند به‌طور جزئی یا به‌طور کامل همراه با بافت نمونه تبخیر شوند. این مشکل را می‌توان توسط جداسازی آنالیت و بافت مزاحم از یکدیگر، قبل از اندازه‌گیری AAS (رسوب‌گیری، تبادل یون، استخراج مایع- مایع، تقطیر و غیره)، یا با استفاده از تعدیل بافت نمونه، حل کرد. با استفاده از تعدیل‌کننده‌های بافت، محیط شیمیایی آنالیت در نمونه تغییر می‌کند. با افزودن واکنشگر مناسب، تبخیر آنالیت نسبت به بافت نمونه افزایش یا کاهش خواهد یافت.

اتمسازی

اتمسازی در کورهٔ گرافیت از مولکول‌ها یا اتم‌ها، بستگی به ماهیت نمونه و رفتار آنالیت، ناشی می‌شود. اتمسازی ناشی از مولکول‌ها، به تخریب گرمایی یا تفکیک ترکیب، یا کاهش اکسید فلز در سطح گرافیت داغ، مربوط است. اختلاف بین این دو مکانیسم، مشارکت مادهٔ سلول (کربن) در تفکیک مولکول‌های نمونه است. اتمسازی ناشی از فلز، به واجذب یا تبخیر دسته‌بندی می‌شود. فضای مورد نیاز برای آنالیت کمتر از $۲\ mm^۲$ است، که بسیار کمتر از مساحت سطح لولهٔ گرافیت است. بنابراین، اگر عنصر آنالیت در سرتاسر مساحت مرطوب شده توسط محلول نمونه توزیع شود، لایه‌های تک‌اتمی یا تک‌مولکولی ایجاد خواهد شد. اگرچه توده‌های کوچک اتم‌ها یا مولکول‌ها (بلورها) تشکیل می‌شود، ولی همیشه تماس خوبی بین آنالیت و سطح لولهٔ گرافیت برقرار است. اما، این موضوع وقتی نمونه‌های جامد یا محلول نمک‌های بسیار غلیظ وارد سلول می‌شود، صحیح نیست.

اگر بعد از خشکاندن نمونه، اتم‌ها از یکدیگر تفکیک شوند (یک لایهٔ تک‌اتمی)، اتمسازی یک فرآیند واجذب از سطح گرافیت است و توسط ایزوترم جذب‌سطحی تعیین خواهد شد. اگر اتم‌ها توده‌های کوچک یا بلورها را تشکیل دهند، اتمسازی یک فرآیند تبخیر خالص خواهد بود. با توجه به اینکه تشکیل توده‌های کوچک اتمی احتمال بیشتری دارد، لذا، مکانیسم تبخیر محتمل‌تر است.

وقتی فشار بخار اشباع حدود $۱۰^{-۱۵}\ Pa$ باشد، اتمسازی آنالیت در زمان ۰/۱ s اتفاق می‌افتد. اتمسازی می‌تواند در فشار بخار نسبتاً کمتری (دماهای نسبتاً کمتر) شروع شود، که در این صورت، زمان اتمسازی طولانی‌تر خواهد بود. بنابراین، زمان لازم برای رسیدن به دمای اتمسازی نیز بسیار مهم است. با سرعت گرم کردن آهسته، اتمسازی نیز به آهستگی اتفاق افتاده و بخش قابل‌ملاحظه‌ای از نمونه قبل از فرارسیدن دمای واقعی اتمسازی، تبخیر می‌شود. تبخیر فقط زمانی که سرعت گرم کردن به دمای اتمسازی بسیار تند باشد، در ۰/۱ s اتفاق خواهد افتاد. این موضوع مهمی است، زیرا دانسیتهٔ بیشینهٔ ابر اتمی، فقط وقتی که زمان اتمسازی کوتاه‌تر از زمان اقامت در لولهٔ گرافیتی

باشد، ایجاد خواهد شد. بااین وجود، زمان اتمسازی در کورهٔ گرافیت، نسبت به شعله، هنوز حدود هزار برابر آهسته‌تر است. در واقع، یکی از دلایل آزادی نسبی از مزاحمت‌های شیمیایی در لولهٔ گرافیت همین است، زیرا مواد دیرگداز زمان بیشتری برای تخریب دارند.

تهران، خیابان آیت الله کاشانی، ابتدای بلوار فردوس شرق، پلاک ۶۸، طبقه ۵، واحد ۱۸ کدپستی: ۱۴۸۱۷۷۳۸۶۳
تلفن تماس: ۴۴۰۵۷۷۱۸ - ۴۴۰۲۰۱۱۸ - ۴۴۰۵۷۷۲۶
فکس: ۴۴۰۵۷۷۶۴
Email : info@fatershimi.com _ FaterShimi@gmail.com
URL: www.fatershimi.com