



ورود نمونه در طیف‌سنجی اتمی

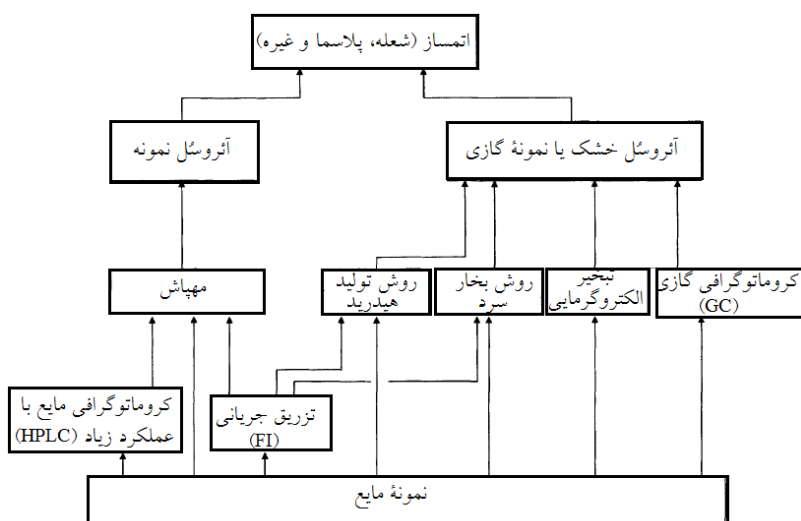
نمونه‌های مایع، گاز و جامد را می‌توان با روش‌های مختلف طیف‌سنجی اتمی و همچنین، با ICP-MS تجزیه کرد. البته، نمونه‌های مایع ترجیح دارند، زیرا حتی در مقیاس کم نیز یکنواخت هستند و منحنی درجه‌بندی در بیشتر اوقات خط مستقیم است. معمولاً تجزیه در محیط آب انجام می‌شود، اما در برخی حالت‌ها، حلال‌های آلی یا مخلوط آب و حلال‌های آلی نیز استفاده می‌شود. اکثر نمونه‌های مایع به روش مهپاشی محلول به وسیله اندازه‌گیری وارد شده و تجزیه می‌شوند. ولی، مایعات را می‌توان به صورت قطره‌های مجزا نیز به درون وسیله اندازه‌گیری وارد کرد. این مورد در طیف‌سنجی جذب اتمی با کوره گرافیت (GFAAS) (یا به طور بسیار کلی، در تبخیر الکتروگرمایی نمونه)، انجام می‌شود. وقتی نمونه‌های مایع استفاده می‌شوند، آنالیت در نمونه‌های جامد را باید ابتدا با روش آماده‌سازی مناسب و معتبر به صورت محلول درآورد.

اگر عنصر آنالیت قبل از ورود نمونه، ابتدا به شکل گازی تبدیل شود، کارایی ورود محلول‌های نمونه می‌تواند به‌طور قابل ملاحظه‌ای بهبود یابد. روش تولید هیدرید (برای اندازه‌گیری Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Se و Te) و روش بخار سرد (برای اندازه‌گیری Hg) در این مورد بسیار استفاده می‌شوند. برخی از روش‌های رایج، برای ورود نمونه به اتمساز در شکل (۱)، توصیف شده‌اند. روش تزریق جریانی (FI)^۱، در اغلب اوقات در اتصال با روش‌های طیف‌سنجی اتمی مختلف استفاده می‌شود. تزریق جریانی، روشی بسیار مفید برای ورود خودکار نمونه، پیش‌تخلیظ آنالیت، حذف بافت نمونه، رقیق‌سازی و غیره است و برای استفاده در روش‌های متصل به یکدیگر، مانند HPLC-ICP-MS بسیار مناسب است.

ورود مستقیم نمونه‌های جامد به درون وسیله اندازه‌گیری، نسبت به ورود مایعات، کار بسیار پیچیده‌تری بوده و برای آن اغلب به وسایل ویژه‌ای نیاز است. ورود مستقیم نمونه‌های جامد معمولاً منتج به دقت کم شده و به‌دست آوردن منحنی درجه‌بندی معتبر، مشکل عمده آن است. همچنین، نایکنواختی نمونه نیز مشکل ایجاد می‌کند. از طرف دیگر، نیازی به انحلال نمونه‌های جامد نیست و این موضوع مزیت بزرگی است. روش‌های بسیار عمومی و تجاری برای ورود نمونه‌های جامد، تبخیر گرمایی با کوره گرافیتی و افروزش لیزری هستند. امروزه، ورود نمونه‌های جامد به صورت دوغاب بسیار رایج شده است. در این روش، نمونه به پودر بسیار ریز شده و به صورت محلول تعلیقی به درون اتمساز مهپاشی می‌شود. ولی، باید از مهپاش‌های ویژه‌ای (مانند مهپاش شیپار V شکل^۲) استفاده شود، که توسط ذرات جامد درون محلول تعلیقی مسدود نشود.

^۱ . FI: Flow injection

^۲ . V-groove nebulizer



شکل ۱. برخی از روش‌های ورود نمونه به اتمساز برای اندازه‌گیری جذب یا نشر اتمی.

مهباشی محلول

در این روش، محلول نمونه با استفاده از وسیله مهباش، به مه ریزی (آئروسول اولیه) تبدیل می‌شود. بعد از اینکه قطره‌های بزرگ در محفظه افشانه^۳ حذف شدند، قطره‌های کوچک محلول با اندازه حدود $10\text{ }\mu\text{m}$ (آئروسول ثانویه) وارد اتمساز می‌شوند. بیشتر مواقع، از مهباشهای بادی^۴ در طیف‌سنجی اتمی و ICP-MS استفاده می‌شود. در مهباش-های بادی آئروسول نمونه با کمک جریان گاز با سرعت زیاد تولید می‌شود. با توجه به نوع نمونه (مقدار زیاد جامدات حل‌شده، گرانروی زیاد و غیره) و روش اندازه‌گیری مورد استفاده (AAS، ICP-AES، شعله‌ای و غیره)، مهباش‌های متنوعی به کار گرفته می‌شود. خواص و ویژگی‌های انواع مهباش‌های مختلف، محفظه‌های افشانه مورد استفاده و غیره، با تفصیل برای هر روش اندازه‌گیری خاص در فصل‌های مربوطه توصیف می‌شود.

مهباش‌های بادی که به‌طور موازی نمونه و جریان‌های گاز را وارد می‌کنند (مهباش‌های متحدالمرکز)، در روش‌های AAS، شعله‌ای، ICP-AES و ICP-MS به‌طور بسیار وسیعی استفاده می‌شود. در این مهباش، گاز مهباشی، با سرعت زیاد از طریق لوله موئینه بیرونی وارد می‌شود. افت فشار در لوله موئینه مخصوص نمونه، نمونه را از طریق آن به درون اتمساز می‌کشد. در مهباش با جریان عرضی، لوله موئینه حمل نمونه مایع نسبت به لوله موئینه جریان گاز، زاویه قائمه دارد.

تولید هیدرید

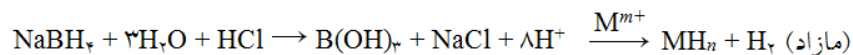
با اینکه مهباشی نمونه روشی تکرارپذیر و معتبر است، کارایی ورود نمونه توسط آن ضعیف است. فقط حدود ۱ الی ۵ درصد نمونه داده شده به دستگاه وارد اتمساز شده و بیشتر آن به مخزن پساب دستگاه می‌رود. بنابراین، برای به‌دست

^۳. Spray chamber

^۴. Pneumatic nebulizers



آوردن حساسیت بیشتر، روش های دیگری برای ورود نمونه در ICP-MS و AAS، استفاده می شود. هشت عنصر Ge، Sn، Pb، As، Sb، Bi، Se و Te هیدریدهای کوالانسی فرار تشکیل می دهند. با روش تولید هیدرید می توان این عناصر را قبل از ورود به وسیله اندازه گیری، از بافت اصلی نمونه جدا کرد. در مقایسه با مهپاشی معمولی، کارایی ورود نمونه در این روش بسیار زیاد و مقدار آنالیت وارد شده به اتمساز تقریباً ۱۰۰٪ است. لذا، حدود تشخیص بسیار کم است. اگرچه روش تولید هیدرید در AAS بسیار رایج است، ولی این روش به خوبی در AFS، AES و ICP-MS نیز قابل استفاده است. معمولاً از تتراهیدروبورات سدیم به عنوان کاهنده، در انواع روش های تولید هیدرید استفاده می شود.



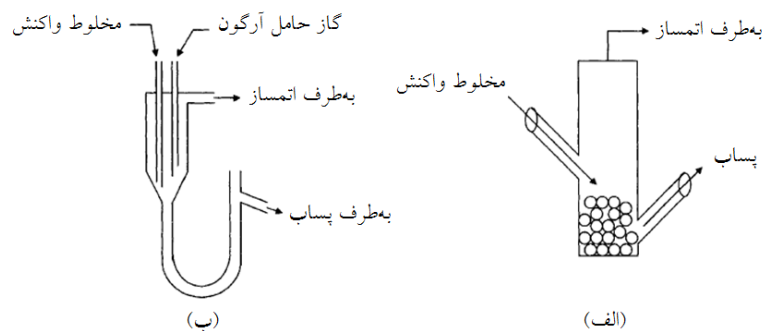
تولیدکننده های هیدرید: روش های تولید هیدرید، بستگی به روش مورد استفاده، شامل سه یا چهار مرحله پی در پی است. (۱) هیدرید توسط کاهش شیمیایی نمونه تولید می شود. (۲) هیدرید تولید شده در جریانی از گاز حامل، می تواند مستقیماً به درون اتمساز انتقال یابد، یا (۳) هیدرید (اگر به اندازه کافی پایدار باشد) می تواند با استفاده از یک وسیله جمع کننده مناسب، مانند تله نیتروژن مایع، یا در کوره گرافیتی تله شده، جمع آوری شود. (۴) هیدرید در اتمساز به بخار اتمی تبدیل شده و علامت جذبی اندازه گیری می شود. همچنین، روش تولید هیدرید را می توان به طیف سنجی نشر اتمی یا ICP-MS نیز به عنوان منبع برانگیختگی یا منبع یونش، متصل کرد.

شیوه های مختلف عمل را می توان برای روش تولید هیدرید به کار برد. (۱) در سیستم طبیعی (پیمانه ای)، کل نمونه در تولید کننده هیدرید کاهیده شده و هیدرید تشکیل شده در جریان گاز حامل به وسیله اندازه گیری منتقل می شود. (۲) در شیوه پیوسته، نمونه و سایر واکنشگرها توسط پمپ های دورانی به طور جداگانه پمپ شده و در یک اتصال (پیچه واکنش)، به طور پیوسته مخلوط شده و در آنجا هیدریدها تشکیل می شوند. مایعات و گازهای تولید شده از واکنش، با جریانی از گاز حامل به تولیدکننده مایع - گاز منتقل شده و مخلوط گازی به اتمساز وارد می شود. علامت پایای آنالیت از تجمع علامت های ممکن به دست می آید. (۳) در روش تزریق جریانی (FIA) همه مراحل روش تولید هیدرید در یک سیستم کاملاً بسته و خودکار اتفاق می افتد. اخیراً، سیستم جریان پیوسته یا سیستم های تزریق جریانی، تقریباً به طور انحصاری در روش تولید هیدرید استفاده می شود. حدود تشخیص روش تولید هیدرید با استفاده از جمع کننده های مناسب و زمان های آزادسازی کوتاه برای آنالیت ها، می تواند بسیار کم شود.

قبل از ورود به وسیله آشکارسازی، هیدریدها باید از محلول نمونه جدا شوند. در سیستم پیمانه ای، با دمش گاز حامل یا همزدن مخلوط در ظرف واکنش، هیدریدهای گازی از فاز مایع جدا می شوند. در سیستم جریان پیوسته، یک جداکننده فاز، مانند جداکننده گاز-مایع (شکل ۲)، یا جداکننده غشایی، استفاده می شود. جریان گاز ورودی به وسیله اندازه گیری، مقدار قابل ملاحظه ای بخار آب نیز دارد، که می تواند در دیواره های لوله متراکم شده و عملکرد سیستم تولید هیدرید را مختل کند. لذا، حذف رطوبت معمولاً ضروری است. آب را می توان با استفاده از عوامل



خشک کننده مختلف، مانند اسید سولفوریک غلیظ و لوله های خشک کننده پُر شده با پرکلرات منیزیم بدون آب یا کلرید کلسیم بدون آب، حذف کرد. ولی باید توجه کرد که هیدریدهای ناپایدار درون لوله خشک کننده تخریب نشوند.



شکل ۲. دو نوع جداکننده گاز-مایع مختلف مورد استفاده در روش تولید هیدرید. در نوع (الف)، مخلوط واکنش و گاز حامل از پیش با یکدیگر مخلوط می شوند.

روش بخار سرد

روش دیگری برای ورود نمونه در طیف سنجی اتمی، روش بخار سرد برای اندازه گیری جیوه است، که براساس خاصیت منحصربه فرد این عنصر قرار دارد. جیوه در دمای محیط فشار بخار مناسبی (۰/۱۶ پاسکال در دمای ۲۹۳ K) داشته و بخار آن تک اتمی و پایدار است. بخار جیوه را می توان به درون جریانی از یک گاز بی اثر یا در هوا وارد کرد و توسط AAS بخار سرد توسط اتمساز شعله ای یا بدون نیاز به شعله، اندازه گیری کرد. ولی، با AFS حدود تشخیص کمتری به دست می آید. تجهیزات لازم برای روش بخار سرد با آنچه در مورد روش تولید هیدرید استفاده می شود، کاملاً مشابه است. لذا، سیستم های پیمانه ای، پیوسته و تزریق جریانی (FI) به کار می رود. ابتدا، فقط از سیستم پیمانه ای استفاده می شد، ولی از دهه ۱۹۹۰ به این طرف، تولید کننده های بخار سرد براساس اصول جریان پیوسته یا تزریق جریانی، به طور تجاری رایج شده اند.

جیوه می تواند از ترکیبات خود به سهولت به فلز جیوه کاهیده شود. جیوه معمولاً با کلرید قلع (II) (معادله ۱)، یا تتراهیدروبورات سدیم (معادله ۲)، به جیوه فلزی کاهیده می شود.



تولید سایر گونه های گازی

علاوه بر دو روش تولید هیدرید و بخار سرد جیوه، که برای بهبود اندازه گیری با روش های طیف سنجی اتمی مهم ترین کاربردها را دارند، در سال های اخیر روش هایی نیز برای تعیین مقدار عناصر دیگر (Ni, Mn, Cu, Co, Cd, Au, Ag) کار



Os, Zn, Pd, Pt, Ru, Rh و Ti) در حضور NaBH_4 ارائه شده است. این عناصر نیز می‌توانند هیدرید تشکیل دهند (مانند CdH_2), ولی ترکیبات تشکیل شده بسیار ناپایدار بوده و نیاز به جداسازی گاز- مایع بسیار سریع و انتقال به اتمساز دارند. کارآیی تولید مختلف بوده و اغلب زیر ۱۰۰٪ است. با توجه به جدول تناوبی و خواص عناصر مختلف مشاهده می‌شود که ترکیبات فرار دیگری را در دمای اتاق یا دماهای بیشتر می‌توان تبخیر کرده و در سیستم ورود نمونه استفاده کرد. برای مثال، می‌توان به کلریدها، فلوریدها، اکسیدها، کربونیل‌ها $(\text{Ni}(\text{CO})_4)$, β -دی‌کتون‌ها و سایر شلات‌های فلزی فرار، اشاره کرد.