

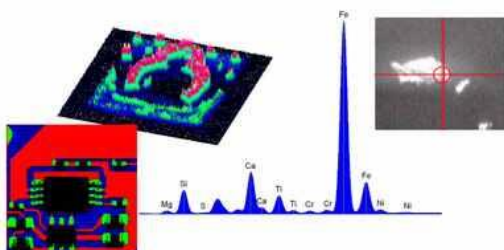
## مطالعه ای بر روی سه روش آنالیز نمونه مبتنی بر روش های نشری شامل XRF, OES and LIBS Spectroscopy

### چکیده:

صنعت فولاد یکی از بزرگترین صنایع هر کشور محسوب می شود که رشد و حیات بسیاری از صنایع خرد و کلان به آن وابسته است. با توسعه تکنولوژی فولاد سازی و رقابت کشورهای صنعتی بر سر تولید فولاد با کیفیت، اهمیت روش های بازرسی و آنالیز در حین فرایند تولید نمود بیشتری پیدا می کند. در این تحقیق سه تا از روش های پر کاربرد برای آنالیز شیمیایی و کیفی فولاد و صنعت مرتبط با آن مورد بررسی قرار گرفت. این سه روش علاوه بر شباهت های فراوان، تفاوت ها و ویژگی های مخصوص به خود را دارا می باشند. این سه روش شامل طیف سنجی فلورسانس پرتو ایکس، طیف سنجی نشری جرقه ای و طیف سنجی فروشکست القایی لیزری می باشند. هر سه این روش ها از دسته روش های نشر فوتون می باشند، که می توانند با سرعت و دقت بالا طیف وسیعی از عناصر نمونه مورد آنالیز را به صورت کمی و کیفی در اختیار ما قرار دهند. البته همانطور که ذکر شد این روش ها دارای تفاوت هایی از جمله منبع انرژی مورد نیاز برای تبدیل عناصر به اتم های سازنده، برانگیخته کردن اتم ها و در نهایت اندازه گیری فوتون های ساطع شده از آنها برای تعیین میزان و شدت این عناصر می باشند. از نام این روش ها پیداست که از اشعه ایکس، جرقه یا پالس الکتریکی و پالس لیزر به عنوان منابع انرژی مورد استفاده قرار می گیرد. این روش ها برای آنالیز نمونه های متفاوتی مورد استفاده قرار می گیرند، مثلا از روش طیف سنجی نشری جرقه ای می توان فقط برای نمونه های رسانا استفاده کرد، در حالی که از روش طیف سنجی فروشکست القایی لیزری میتوان برای طیف وسیعی از نمونه ها از جمله مواد رسانا و نارسانا مثل پلیمر ها، خاک و سنگ معدن استفاده کرد. در ادامه به کاربرد ها و ویژگی های روش ها اشاره شده و با هم مقایسه خواهند شد.

**کلمات کلیدی: طیف سنجی، نشر فوتون، فلورسانس اشعه ایکس، جرقه، لیزر القایی**

## بخش اول: آنالیز XRF (طیف سنجی فلورسانس پرتو ایکس)



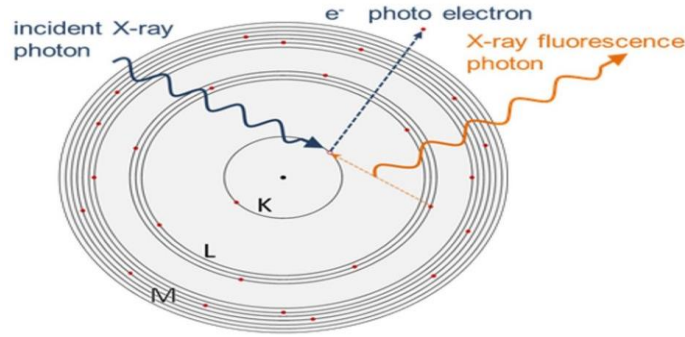
روش طیف سنجی فلورسانس پرتو ایکس (X-ray Fluorescence Spectroscopy) یا آنالیز XRF یکی از روش های آنالیز عنصری در شناسایی و آنالیز مواد محسوب می شود که، به دلیل داشتن سرعت زیاد در فرآیند شناسایی عناصر، به طور گسترده در مراکز صنعتی و پژوهشی به کار برده می شود. این روش سریع، دقیق و غیر مخرب است و به همین دلیل کاربردهای آن بسیار زیاد و گسترده است.

در این روش از پرتو ایکس برای تجزیه لایه های سطحی استفاده می شود. در اثر تابش اشعه ایکس و برانگیختگی نمونه، انتقال الکترونی در لایه های مختلف اتمی انجام می شود که هر انتقال الکترونی همراه با نشر یک خط طیفی اشعه ایکس است. طول موج خطوط طیفی نشر شده مبنای تجزیه کیفی عناصر و شدت پرتوها، متناسب با فراوانی یا کمیت عناصر موجود در نمونه است [1].

## اساس روش آنالیز XRF:

در روش طیف سنجی فلورسانس پرتو ایکس (XRF) نیز همانند روش پراش اشعه ایکس (XRD) پرتو ایکس از یک لامپ تولید اشعه ایکس به نمونه مجهول تابیده می شود. بخشی از این پرتو های ایکس تابیده شده از ماده عبور می کنند. بخشی از پرتوها در اثر برخورد با الکترون های اتم ماده، جذب می شوند و بخشی نیز باعث جابه جایی (خروج) الکترون ها از مدار خود می شوند. به این برخورد، برخورد الاستیک (کشسان) می گویند.

در اثر خروج الکترون ها از مدارهای داخلی، الکترون هایی از مدارهای بالاتر جایگزین آن ها می شوند که این پدیده باعث به وجود آمدن پرتوی ایکس مشخصه می شود. در اثر گذار الکترون از سطح انرژی بالاتر به سطح انرژی پایین تر، اشعه ایکس ثانویه (پرتو مشخصه) تولید می شود و بخشی از آن به عقب پراکنده می شوند. پرتوهای خروجی از بلور هر کدام طول موج خاصی دارند که برای هر عنصر منحصر به فرد است و به این طریق عناصر سازنده نمونه تشخیص داده می شوند.



نحوه جذب و تفرق اشعه ایکس در روش طیف سنجی فلورسانس پرتو ایکس XRF

پرتوی ایکس خروجی از نمونه (پرتوهای مشخصه) به سوی یک بلور هدایت می شود. در مسیر این پرتوها یک سری موازی کننده پرتو (Collimator) قرار داده می شود که وظیفه جمع و موازی کردن پرتوها را برعهده دارد. هدف از قرار دادن این بخش در مسیر پرتو، موازی کردن و برخورد آن با زاویه مشخصی به بلور است [2].

پرتوی خروجی از بلور، شامل گستره ای از طول موج های مختلف است که هر طول موج به یک عنصر تعلق دارد. اگر این گستره به طور مستقیم به داخل آشکارساز فرستاده شود، نمی توان شدت هر یک از طول موج ها را به طور دقیق تعیین کرد. بنابراین باید پیش از فرستادن آن ها به آشکارساز، توسط یک بلور آن ها را تفکیک کرد.

بر اساس رابطه براگ، بلور آنالیز کننده باعث پراش هر یک از طول موج ها در زاویه مشخصی می شود. بنابراین با قراردادن بلور در زاویه ای مشخص، پرتوی یک عنصر به آشکارساز رسیده و شناسایی می شود. بنابراین برای شناسایی عناصر مختلف بلور باید بچرخد تا در زوایای گوناگونی قرار بگیرد.

اجزاء دستگاه روش طیف سنجی فلورسانس پرتو ایکس (XRF)

#### 1- لامپ تولید پرتو ایکس:

پرتوهای ایکس را می توان به عنوان امواج الکترومغناطیس یا طول موج مختص خود و یا پرتوهای فوتون ها با انرژی های مخصوص به خود در نظر گرفت. در دستگاه های مختلف روش طیف سنجی فلورسانس پرتو ایکس XRF از لامپ های گوناگونی استفاده می شود که در توان استفاده شده، محل پنجره برلیمی، و نوع انجام سرمایش سیستم با هم تفاوت دارند. وظیفه لامپ تولید

پرتو ایکس، ایجاد پرتوی با شدت زیاد است تا بتواند تمام عناصر موجود در نمونه را برانگیخته کند. (طول موج پرتو خروجی از لامپ کمتر از لبه جذب عناصر موجود در نمونه باشد)

## 2- بلور آنالیز کننده:

از بلورهای آنالیز کننده به منظور شناسایی عناصر استفاده می شود که با تغییر عدد اتمی عناصری که باید شناسایی شوند، نوع و جنس بلور آنالیز کننده تغییر می کند. به طور مثال پرکاربردترین بلور آنالیز کننده، بلور فلوراید لیتیم است که برای شناسایی عناصر پتاسیم تا اورانیوم به کار می رود.

## 3- ساخت نمونه:

نمونه مورد نظر برای انجام آنالیز طیف سنجی پرتو ایکس (XRF)، یک استوانه با قطر ۳ سانتی متر و ضخامت حدود ۰.۵ میلی متر است. و در یک جا نمونه ای فلزی، به نحوی در دستگاه قرار می گیرد که پرتو ایکس از زیر به آن بتابد.

## 4- آشکارسازها:

پرتو ایکس در اثر بمباران ماده با الکترون های پرانرژی پدید می آید در اثر برخورد الکترون ها به اتم های ماده، انرژی الکترون های بمباران کننده به الکترون های ماده منتقل می شود و در نتیجه اتم های ماده برانگیخته می شوند و در بازگشت به حالت اولیه و پایدار خود برای از دست دادن انرژی یک پرتو ایکس تابش می کنند که این پرتو ایکس تابش شده وارد آشکارساز شده و شدت آن اندازه گیری می شود و با توجه به آن ویژگی ها و خواص نمونه مورد بررسی قرار می گیرد.

روش های آشکارسازی انواع مختلفی دارند و روش هایی که امروزه از آنها استفاده می شود با دقت بیشتری آشکارسازی پرتو ایکس را انجام می دهند. روش های آشکارسازی عبارتند از: آشکارسازی با فیلم عکاسی، آشکارسازهای گازی، آشکارسازهای تهییج یا آنالیز عنصری پرتو ایکس تولید شده از لامپ به نمونه برخورد کرده، باعث به وجود آمدن پرتو ایکس ثانویه می شود و توسط بلور آنالیز کننده طول موج های مربوط به هر یک از عناصر، تفکیک شده، به آشکارساز رسیده و در نهایت منجر به رسم طیف مورد نظر ما می شود. آنچه دستگاه XRF به عنوان طیف رسم می کند، نشان دهنده تغییر شدت پرتو بر حسب انرژی آن است. در دستگاه طیف سنجی پرتو ایکس آنالیز کمی عناصر نیز امکان پذیر است. بدین صورت که با اندازه گیری شدت پرتوهای با طول موج برابر با نمونه استاندارد، می توان درصد آن عنصر را نیز تعیین کرد.

## انواع دستگاه های طیف سنجی فلورسانس پرتو ایکس XRF

1- تفکیک طول موج (WDS): در این نوع دستگاه ها پرتو ایکس خروجی پیش از ورود به آشکارساز توسط یک بلور تفکیک می شود.

2- تفکیک انرژی (EDS): در این نوع دستگاه ها پرتو ایکس خروجی از نمونه بدون آنکه توسط بلور آنالیز کننده تفکیک شود وارد آشکارساز می شود.

### تفاوت آنالیز XRF و XRD

آنالیز XRD روشی برای تعیین فازها و ساختار کریستالی نمونه ها محسوب می شود [3]. بنابراین با استفاده از این روش می توان مواردی مثل فرمول شیمیایی ترکیبات نمونه، درصد بلورینگی ساختار و تنش های پسماند ساختار را تعیین کرد. به عبارتی دیگر می توان گفت که آنالیز XRD یک روش آنالیز کیفی است. اما آنالیز XRF یک روش آنالیز کمی محسوب می شود. در اصل، از این روش برای شناسایی عناصر موجود در نمونه استفاده می شود و می توان درصد عناصر نمونه را تعیین کرد. غالباً مرسوم است که نتایج XRF به صورت اکسیدی گزارش می شود، اما این مسئله اصلاً به معنای وجود قطعی آن عنصر در فاز اکسیدی نیست.

### قابلیت های آنالیز XRF

- ✓ قابلیت اندازه گیری کمی و کیفی عناصر
- ✓ آنالیز عناصر نادر خاکی
- ✓ قابلیت آنالیز چندین نمونه به صورت همزمان
- ✓ قابلیت اعلام نتایج به صورت اکسیدی

### محدودیت های آنالیز XRF

- ✓ وجود مشکل در اندازه گیری عناصر سبک
- ✓ عدم توانایی اندازه گیری ایزوتوپ های عناصر
- ✓ عدم توانایی اندازه گیری ظرفیت های یک عنصر مثل Cu

روش طیف سنجی فلورسانس پرتو ایکس (XRF) با توجه به سریع انجام شدن آن و در عین حال دقت بالا و استقلال از وابستگی نتیجه به توانایی شخص آنالیز کننده در بسیاری از موارد مخصوصاً در صنایعی مانند سیمان و فولاد جایگزین روش‌های آنالیز شیمیایی شده است. در این صنایع تغییر در مقدار عناصر موجود در نمونه، در گستره کوچک و مشخصی بوده و همچنین نیازمند سرعت زیاد آنالیز برای انتخاب ترکیب مورد استفاده است. همچنین این روش در مراکز پژوهشی نیز، به دلیل توان تشخیص نوع عناصر موجود در نمونه مجهول برای شروع کار آنالیز، تحلیل و شناسایی بسیار مورد توجه است.

### **بخش دوم: آنالیز طیف سنجی نوری جرقه (Spark or Optical emission spectroscopy)**

طیف سنجی نوری جرقه (OES) یک روش تحلیلی است که در علم متالورژی و مواد برای تعیین ترکیب شیمیایی مواد فلزی استفاده می‌شود. این روش نقش مهمی در کنترل کیفیت و آزمایش مواد ایفا می‌کند، زیرا امکان تجزیه و تحلیل سریع و دقیق عناصر آلیاژی در فلزات متعدد را فراهم می‌کند.

با استفاده از طیف‌سنجی نوری جرقه (OES)، عناصر آلیاژی جداگانه به صورت کیفی و کمی با بالاترین دقت در آنالیز تجزیه و تحلیل می‌شوند. ترکیب آلیاژ شناسایی شده با محدودیت‌های ذکر شده در استانداردهای معمول، محدودیت‌های موجود در کد فولاد یا الزامات مشتری مقایسه و ارزیابی می‌شود. گزارش تجزیه و تحلیل اطلاعاتی تأیید می‌کند که آیا مواد دارای کیفیت خاصی هستند یا خیر. به این ترتیب می‌توان اظهارات سریع و قابل اعتمادی در مورد ترکیب اولیه یک ماده و نتیجه‌گیری در مورد ویژگی‌های آن را بیان کرد [4].

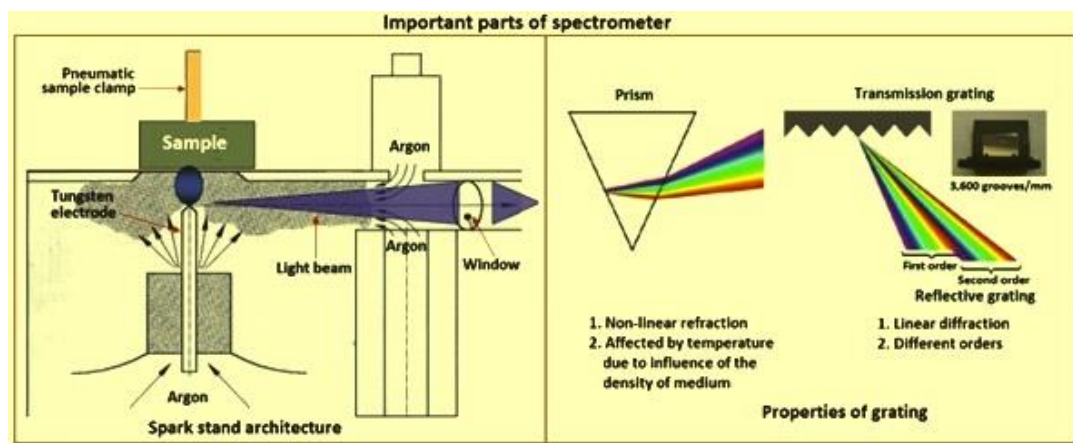
این روش برای آنالیز تمامی نمونه‌های فولادی و در تمامی مراحل تولید از جمله ریخته‌گری پیوسته، شمش‌ریزی و یا محصول نهایی کاربرد دارد. نمونه‌های فولادی که با استفاده از این روش مورد آنالیز قرار می‌گیرند شامل انواع چدن، فولاد آلیاژی، کربنی، زنگ‌زن، مارچینگ، فیلرهای جوشکاری و انواع آلیاژهای پایه فولاد، مس، روی، برنج و قلع می‌شود.

## ویژگی های مهم روش OES:

- ✓ تجزیه و تحلیل آلیاژهای ساخته شده از آهن، آلومینیوم، مس، روی، منیزیم، تیتانیوم، کبالت و نیکل
- ✓ مقایسه با استانداردهای رایج، کدهای فولادی یا الزامات مشتری
- ✓ تحلیل کمی و کیفی
- ✓ روش های متعدد برای آماده سازی صحیح نمونه

طیف‌سنجی نشر جرقه چگونه کار می‌کند؟

برای انجام آنالیز با استفاده از طیف‌سنجی نشر جرقه، سه جزء مورد نیاز است. جزء اول یک منبع غیرالکتریکی است که نمونه را تبخیر کرده و اتم‌ها را تحریک می‌کند که نهایتاً منجر به نشر نور می‌شود. جزء دوم یک طیف‌سنج می‌باشد - سیستم نوری که در آن نور فرودی به طول موج‌های جداگانه خود، توسط یک توری پراش تقسیم می‌شود و برای جداسازی نور به اجزای طیفی آن استفاده می‌شود. این جزء برای شناسایی عناصر مختلف در نمونه بسیار مهم است. برای جزء سوم از یک سیستم تشخیص (آشکارساز) برای اندازه‌گیری شدت نور در هر طول موج مجزا، جهت تعیین شدت خطوط نشری خاص استفاده می‌شود. که در نهایت نتیجه شامل یک تصویر گرافیکی از نشر نور در طول موج‌های مختلف می‌باشد، که این تصویر امکان تعیین ترکیب شیمیایی نمونه را فراهم می‌کند.



بخش های مهم طیف سنج نشر جرقه OES

پروسه انجام شده در حین طیف سنجی نشر جرقه

طیف‌سنجی نشر جرقه، همانطور که از نام آن مشخص است، بر اساس تولید یک جرقه یا قوس الکتریکی است. این جرقه یا قوس، نمونه مورد تجزیه و تحلیل را در یک محدوده از پیش تعیین شده گرم می‌کند. تخلیه جرقه پراثرژی در اتمسفر آرگون بین یک قسمت آماده شده از نمونه و یک الکتروود مس، نقره و یا استیل رخ می‌دهد. در نتیجه یک جرقه (spark) تولید می‌شود که سطح نمونه را تبخیر نموده و اتم‌ها و یون‌های برانگیخته شده توسط جرقه، الکترون‌ها را آزاد می‌کند. که این نشرها را می‌توان اندازه‌گیری کرد. نشر فوتون از طریق رساناهای نوری به سیستم‌های نوری هدایت می‌شود که فوتون‌های نشری را به اجزای طیفی آن تجزیه می‌کند. طیف سنج طول موج‌های خاص در تابش ساطع شده را اندازه‌گیری می‌کند و آنها را به یک طیف تبدیل می‌کند [5].

#### خطوط نشری برای توصیف عناصر

خطوط نشری مشخصه‌ای هستند که با آن می‌توان هر عنصر شیمیایی را شناسایی کرد، زیرا آنها طول موج‌های مختلف تابش گسیل شده را نشان می‌دهند. این خطوط زمانی ایجاد می‌شوند که الکترون‌های یک اتم به دلیل تخلیه الکتریکی (جرقه یا قوس) انرژی را جذب می‌کنند. این تابش انرژی، الکترون‌ها را در حالت‌های انرژی بالاتر قرار می‌دهد که در مدارهای دورتر از هسته اتم قرار دارند. این حالت‌های برانگیخته از نظر انرژی ناپایدار هستند. به همین دلیل پس از مدت کوتاهی، الکترون‌ها به حالت‌های انرژی پایین‌تر برمی‌گردند و در این فرآیند، انرژی را به شکل نور یا فوتون آزاد می‌کنند که آن را نشر نوری می‌نامند. هر عنصر شیمیایی خطوط نشری منحصر به فردی را با طول موج‌های تعریف شده ایجاد می‌کند، که مربوط به انتقال خاص الکترون‌ها بین سطوح انرژی است. این خطوط مشخص، شناسایی عناصر موجود در نمونه و تعیین غلظت آنها را ممکن می‌سازد.

#### طول موج در طیف

خطوط طیفی منفرد با استفاده از آشکارسازها ثبت می‌شوند و داده‌ها برای تهیه طیف خط پیوسته پردازش می‌شوند. این فرآیند توسط طیف‌سنج جرقه‌ای انجام می‌شود که قادر است شدت طول‌موج‌های منفرد را اندازه‌گیری کرده و طیف دقیقی را تهیه کند. طیف تولید شده اصطلاحاً اثر انگشت منحصر به فردی از عناصر موجود در نمونه را تشکیل می‌دهد. این طیف شامل خطوط روشن‌تر و تیره‌تر است که نشان‌دهنده شدت تابش ساطع شده در طول موج‌های خاص است. خطوط در طیف، نتیجه انتقال الکترون‌ها



بین حالات مختلف انرژی در اتم های عنصر مورد آنالیز هستند. خطوط روشن تر با شدت انتشار روشن تر و در نتیجه غلظت بالاتر عنصر مربوطه مطابقت دارند.

#### تجزیه و تحلیل و شناسایی عناصر

به این ترتیب، در عرض چند ثانیه می توان تمام عناصر شیمیایی را به صورت کمی آنالیز کرد و تمام عناصر موجود در نمونه را شناسایی کرد. همچنین حساسیت و دقت آنالیز توسط انواعی مانند طیفسنجی نشر جرقه پلاسما به صورت القایی (ICP-OES) بهبود می یابد [6].

#### مزایای طیفسنجی نشر جرقه

طیفسنجی نشر جرقه امکان تعیین سریع، کارآمد، قابل اعتماد، کمی و کیفی ترکیب یک نمونه فلزی را دارد. از آنجایی که نه آماده سازی نمونه ها و نه خود روش زمان بر نیست، این روش برای آنالیزهای سریع برای تضمین کیفیت بسیار مناسب است.

#### 1- اسپکتروسکوپی نشر جرقه دقیق حتی در غلظت های بسیار کم: همراه با فلزات، می توان از OES برای تعیین

مقدار عناصر سبک تر مانند کربن نیز استفاده کرد. علاوه بر این، در مقایسه با سایر تکنیک های تحلیلی، وجود تقریباً تمام عناصر مرتبط و غلظت آنها در فلزات مختلف را می توان با استفاده از طیفسنجی نشر جرقه تأیید کرد. اینها شامل عناصر مهمی مانند کربن، گوگرد، فسفر، بور و نیتروژن است. این روش حتی با غلظت های بسیار کم نیز بسیار دقیق است و به طور قابل اعتمادی رد پای عناصر نامطلوب را شناسایی می کند و نسبتاً ارزان است. با توجه به سرعت اجرای آن و دقت آن، طیفسنجی نشر جرقه برای آزمایش های جرمی نیز مناسب است.

#### 2- اسپکتروسکوپی نشر جرقه مناسب برای نمونه های متعدد: طیفسنجی نشر جرقه به طور موثر برای تجزیه و تحلیل

فلزات مذاب در تولید فلزات اولیه (مانند به دست آوردن فلزات از سنگ معدن) و همچنین در تولید فلزات ثانویه (مثلاً در بازیافت فلز) استفاده می شود. در اینجا اشکال مختلف نمونه همچون مواد جامد، سیم و اجزای کوچک وجود دارد. تجزیه

و تحلیل طیفی امکان تعیین دقیق ترکیب و خلوص این مواد را فراهم می کند. برای اینکه بتوان جرعه تولید کرد، لازم است نمونه ها فلزی و رسانای الکتریکی باشند.

### **بخش سوم: طیف سنجی فروشکست القایی لیزری (Laser induced breakdown spectroscopy)**

در این روش، با متمرکز کردن پرتوی لیزر بر روی سطح ماده مجهول، حجم کوچکی از آن کنده می شود. با توجه به دمای بسیار بالایی که به این المان در طول این فرایند اعمال می شود، یونیزه شده و تبدیل به پلاسما می شود. پس از سرد شدن این پلاسما، عناصر مختلف طیف های اتمی، یونی و مولکولی خاصی را ساطع می کنند. نور گسیل شده از قطعه توسط طیف سنج به طول موج های مختلف تجزیه شده و توسط آشکارساز ثبت می شود.

با استفاده از این طیف می توان اطلاعات کمی و کیفی در مورد مقدار و نوع عناصر سازنده نمونه به دست آورد. طیف سنجی فرو شکست ناشی از لیزر (LIBS) یک فناوری تجزیه و تحلیل شیمیایی سریع است که از یک پالس لیزر کوتاه برای ایجاد یک میکرو پلاسما بر روی سطح نمونه استفاده می کند [7]. این تکنیک تحلیلی در مقایسه با سایر تکنیک های تحلیل عنصری مزایای قانع کننده ای را ارائه می دهد، که شامل:

- ✓ اندازه گیری یک نمونه بدون آماده سازی (آماده سازی آسان و سریع)
- ✓ زمان اندازه گیری بسیار سریع (معمولاً چند ثانیه) برای تجزیه و تحلیل تک نقطه ای (نسبت به دو روش قبلی نیاز به مقدار سطح کمتری دارد لذا سبب کاهش وابستگی به آماده سازی و عدم نیاز به مقدار ماده با سطح بالا خواهد بود)

✓ پوشش عنصری گسترده از جمله عناصر سبکتر مانند: H, Be, Li, C, N, O, Na, و Mg

✓ دقت بالاتر برای عناصر سبک تر نسبت به اسپکتروسکوپی انتشار جرقه به دلیل عدم نیاز به خلا، زیرا طول موج نشر شده

در طیفسنجی شکست ناشی از لیزر (LIBS) در محدوده بالاتر از فرابنفش خلا قرار می گیرد. (طول موج فرابنفش خلا

جهت جذب شدن توسط دیتکتور نیاز به محیط خلا دارد چرا که اکسیژن و نیتروژن موجود در هوا آن را جذب و منجر به

خطا در اندازه گیری عناصر با اعداد اتمی سبک تر می گردد. به همین دلیل دستگاه های کوانتومتری دارای اپتیک خلا یا

محیطی پر شده از گاز خنثی با آرگون گرید 5 می باشند، که این وابستگی سبب حساسیت دستگاه کوانتومتری به میزان

خلا در هنگام کالیبراسیون و فشار منفی همیشگی در قسمت اپتیک دستگاه و آسیب پذیر بودن آن می شود، همچنین در

کوانتومتری هایی که از اپتیک پر شده از گاز آرگون استفاده می شود نیز درصد خلوص گاز آرگون بسیار مهم می باشد.

✓ پروتکل های نمونه برداری همه کاره که شامل شطرنجی نمودن سریع سطح نمونه و تهیه پروفایل عمقی آن می شود.

✓ تجزیه و تحلیل نمونه نازک، بدون نگرانی از تداخل بستر

حد تشخیص معمولی LIBS برای عناصر فلزی سنگین در محدوده ppm پایین است. LIBS برای طیف گسترده ای از ماتریس های

نمونه که شامل فلزات، نیمه رساناها، شیشه ها، بافت های بیولوژیکی، عایق ها، پلاستیک ها، گیاهان، خاک ها، پوشش های رنگ نازک و

مواد الکترونیکی کاربرد دارد.

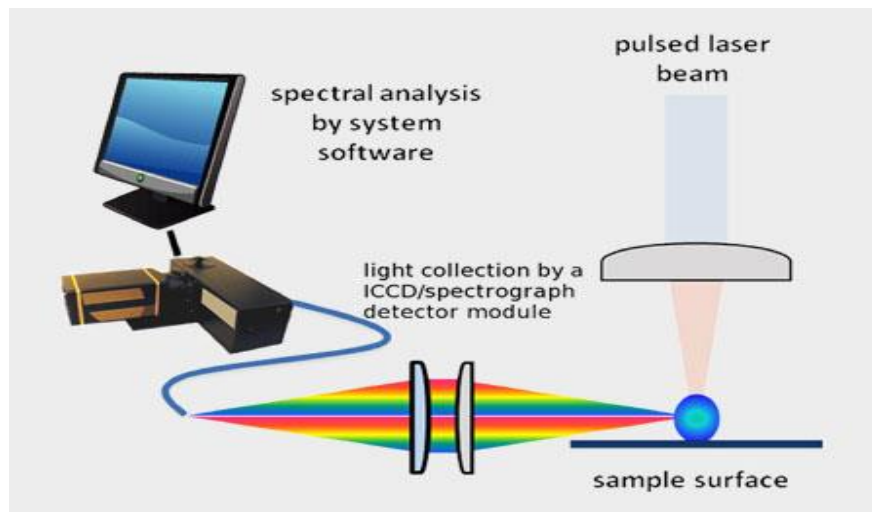
### LIBS چگونه کار می کند؟

فرآیند فیزیکی اصلی که ماهیت فناوری LIBS را تشکیل می دهد، تشکیل پلاسمای با دمای بالا است که توسط یک پالس لیزر

کوتاه القا می شود. هنگامی که پرتو لیزر کوتاه مدت بر روی سطح نمونه متمرکز می شود، حجم کمی از جرم نمونه از بین می رود

(یعنی از طریق مکانیسم های حرارتی و غیر حرارتی حذف می شود)، در فرآیندی که به عنوان فرسایش لیزری شناخته می شود. این

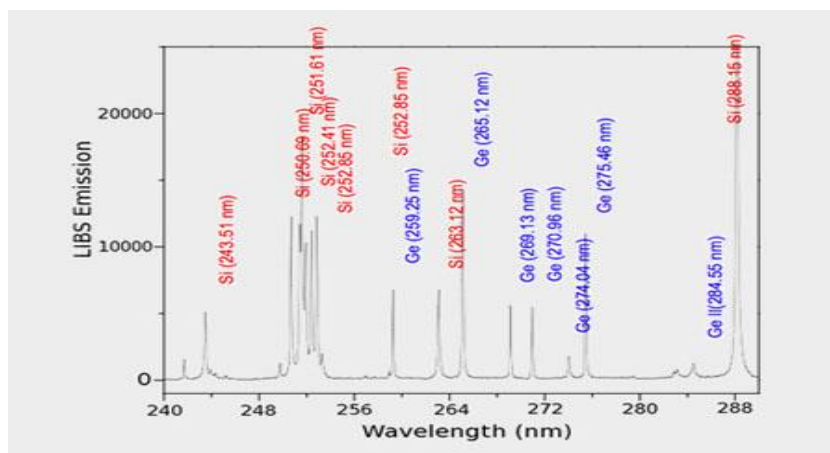
توده فرسوده بیشتر با بخش انتهایی پالس لیزر تعامل می کند تا پلاسمای بسیار پرانرژی را تشکیل دهد که حاوی الکترون آزاد، اتم ها و یون های برانگیخته شده است. بسیاری از پروژه های تحقیقاتی بنیادی نشان داده اند که دمای پلاسما می تواند از 30000 کلوین در مرحله اولیه عمر خود فراتر رود.



بخش های مهم طیف سنج فروشکست القایی لیزری (LIBS)

هنگامی که پالس لیزر به پایان می رسد، پلاسما شروع به خنک شدن می کند. در طی فرآیند خنک سازی پلاسما، الکترون های اتم ها و یون ها در حالت های الکترونی برانگیخته به حالت های پایه طبیعی آسایش می کنند و باعث می شوند که پلاسما نوری با پیک های طیفی گسسته ساطع کند. نور ساطع شده از پلاسما جمع آوری شده و با یک ماژول آشکارساز ICCD/Spectrograph برای آنالیز طیفی LIBS جفت می شود [8]. هر عنصر در جدول تناوبی با پیک های طیفی منحصر به فرد LIBS مرتبط است. با شناسایی پیک های مختلف برای نمونه های آنالیز شده، می توان ترکیب شیمیایی آن را به سرعت تعیین کرد. اغلب، اطلاعات مربوط به شدت پیک LIBS را می توان برای تعیین کمیت غلظت عناصر کمیاب و اصلی در نمونه استفاده کرد.

با پیشرفت نرم‌افزار کمومتریکس قدرتمند برای تجزیه و تحلیل داده‌های LIBS و با پیشرفت مداوم در درک اصول فرسایش لیزری (laser ablation)، محققان امروزی LIBS را به طور موثر برای آنالیز کمی و کیفی برای طیف وسیعی از ماتریس‌های نمونه به کار می‌برند و وابستگی به مهارت نیروی انسانی کمتر می‌گردد (خطا انسانی کمتر می‌گردد).



نمونه ای از طیف و و تحلیل داده LIBS

### بخش چهارم: شباهت های روش ها با هم

- هر سه روش از دسته روش های نشری بوده که بر پایه نشر فوتون از عناصر سطح نمونه جهت آنالیز و شناسایی مواد می باشند.
- هر سه از جمله روش های آنالیز سریع مواد اند، که در کوتاهترین زمان ممکن پاسخ آنالیز را ثبت می کنند.
- هر سه جزو روش های غیر تخریبی می باشند که با قسمت خیلی کوچکی از نمونه سر و کار دارند. البته در این مورد یکسری تفاوت های جزئی نسبت به هم دارند.
- از لحاظ شماتیک دستگاهی و ترتیب چینش و قرار گیری قطعات بسیار شبیه به هم می باشند.

- حد تشخیص هر سه روش در محدوده ppm می باشد.

### بخش پنجم: تفاوت های روش ها با هم

- بارز ترین تفاوت این سه روش در نوع منبع انرژی مورد استفاده جهت اتمی کردن عناصر سطح نمونه و در نهایت نشر فوتون از آنها جهت آنالیز می باشد.

منبع انرژی مورد استفاده در آنالیز XRF یک منبع اشعه ایکس اولیه (X-ray Energy Source)

منبع انرژی مورد استفاده در آنالیز OES یک منبع جرقه (Spark Energy Source)

منبع انرژی مورد استفاده در آنالیز LIBS یک منبع لیزر کوتاه (Laser Energy Source)

- در دومین قدم تفاوت مهم سه روش با هم در فرآیند آماده سازی نمونه می باشد، به طوری که برای آنالیز XRF نیاز به پودر کردن، ترکیب با یکسری مواد شیمیایی از جمله لیتیم تترا بورات و در نهایت ساخت قرص جهت ارایه به دستگاه می باشد. این در حالی است که در آنالیز OES نیاز به یک لایه برداری یکدست از روی سطح نمونه مورد آنالیز با استفاده از دستگاه پولیش می باشد، بنابراین وابستگی آماده سازی آنالیز XRF نسبت به آنالیز OES بیشتر و زمان برتر می باشد، اما فرآیند آماده سازی برای آنالیز LIBS نیازمند مراحل خاصی نیست و رعایت یکسری نکات ریز همچون عاری بودن سطح نمونه از آلودگی و یا مثلاً یک پولیش سطحی برای نمونه های فلزی باعث افزایش دقت و صحت می شود. محدودیت اندازه نمونه نسبت به دو روش قبلی کمتر می باشد، زیرا قطر نقطه مورد نیاز 10 میکرومتر می باشد و با زمان تست کوتاه تر، تعداد مرتبه تکرار تست نیز افزایش می یابد که منجر به افزایش دقت در یک نقطه می گردد ( قابل ذکر می باشد ثابت بودن نمونه مورد تست عاری بودن سطح نمونه، پولیش یک دست نمونه و فاصله نگه داری دستگاه نسبت به نمونه نیز بر آنالیز نمونه تاثیر گذار می باشد).

- تفاوت مهم بعدی در نوع و گستره نمونه های آنالیزی می باشد:
- روش XRF: این روش با اشعه ایکس قدرتمند و دیتکتور های سیلیکون با حساسیت بالا (SDD) قادر است تمامی عناصر را آنالیز کند (برای عناصر با اعداد کمتر دارای محدودیت می باشد) و برای آنالیز فلزات و پلیمر ها مناسب می باشد. در صنعت فولاد از این آنالیز جهت تست و بررسی سرباره مذاب برای تعیین میزان اکسید های موجود در آن استفاده می شود.
- روش OES: فقط جهت آنالیز مواد رسانا (فلزات) مورد استفاده قرار می گیرد. اگر هدف شناسایی عناصری مانند C, B, N, Cu, Sn, Pb و یا عناصری (در نمونه رسانا) که باید در اندازه های کوچک شناسایی شوند، اولویت با این روش می باشد. از همین رو در صنعت فولاد آنالیز شیمیایی مذاب فولاد سازی با این روش انجام می گیرد.
- روش LIBS برای طیف گسترده ای از ماتریس های نمونه که شامل فلزات، نیمه رساناها، شیشه ها، بافت های بیولوژیکی، عایق ها، پلاستیک ها، گیاهان، خاک ها، پوشش های رنگ نازک و مواد الکترونیکی کاربرد دارد. در صنعت فولاد برای شناسایی سریع آلیاژها و تعیین گرید آلیاژ مورد استفاده قرار می گیرد، مثلا بهترین گزینه برای دسته بنده قراضه ها این روش می باشد.
- طول موج های مورد اندازه گیری برای روش XRF در محدوده اشعه ایکس، برای روش OES در محدوده فرابنفش (UV) و برای روش LIBS در محدوده بالاتر از فرابنفش خلا می باشد و همین عاملی بر عدم وابستگی به محیط خلا و کاهش تعمیرات نگه داری دستگاه های LIBS نسبت به دستگاه های کوانتومتری می گردد و کاهش وابستگی به اپتیک پر شده از گاز آرگون را باعث می شود. بنابراین مصرف گاز آرگون تنها برای تولید پلاسما حاصله از لیزر استفاده می گردد و دستگاه های LIBS دستی نسبت به کوانتومتری دستی کوچک تر و قابل حمل تر می باشند و برای بازرسی از قطعات در حال کار مناسب تر هستند.

برتری ها و ویژگی های متمایز LIBS نسبت به دو روش دیگر:

- مدت زمان برای آماده سازی را کمتر و زمان پاسخ دهی را کاهش می دهد.
- توانایی تشخیص مواد اکسیدی بر روی فلزات به خصوص تشخیص منبع آخال بر روی شمش های تولیدی را دارد.
- توانایی تشخیص ترکیبات آلی از غیر آلی را دارد، بنابراین می تواند سیاهی ناشی از چسبندگی آلومینا به سطح را از کربن تشخیص دهد.
- توانایی تشخیص ذرات آلی از معدنی را دارد، که اهمیت موضوع به خصوص بر روی عملکرد لاستیک می تواند موثر باشد.
- توانایی شناسایی ذرات خارجی چسبیده به موتور را دارد.
- توانایی تشخیص ضخامت رنگ و جنس آن را دارد.
- همچنین توانایی کسب اطلاعات رنگی، که می تواند گزارش بصری مناسبی باشد را نیز دارد.

## خلاصه:

- در جهت کاربرد این سه روش می بایست شرایط آنالیز و نوع نمونه را مورد بررسی قرار داد تا بتوان بهترین گزینه را جهت آنالیز انتخاب کرد. روش LIBS سریعترین روش بوده و می تواند در کوتاهترین زمان ممکن برای تعیین آلیاژ نمونه به کار رود، که از آن می توان جهت آنالیز قراضه های ورودی به کارخانه فولادسازی بهره برد. روش OES دقیق ترین و بهترین روش برای تعیین ترکیب شیمیای فلزات است و از آن بیشترین استفاده را در فرآیند فولاد سازی و ریخته گری برای تعیین ترکیب مذاب فولادسازی می برند. همچنین روش XRF ابزاری قدرتمند با قابلیت اندازه گیری کمی و کیفی عناصر است و چندین نمونه را به صورت همزمان مورد آنالیز قرار می دهد. از این روش می توان برای آنالیز سرباره کوره های قوس الکتریکی (EAF and LF) جهت بررسی میزان اکسید های آن بهره برد.



1. Neikov, O. D., Lotsko, D. V., & Gopienko, V. G. (2009). Powder characterization and testing. *Handbook of non-ferrous metal powders*, 2.
2. <https://www.spectro.com/xrf-principle/> The%20 Principle%20 of %20 XRF:%20 How %20 X-Ray %20 Fluorescence%20 Works%20Explained.
3. [https://www.jcu.edu.au/advanced-analytical-centre/resources/faq-xrdxrf-text-an%20 hourly %20 rate\), -What% 20 is%20 the %20 difference % 20 between %20 XRD% 20 and% 20 XRF%3F, are%20 present%20 in%20 the %20 sample.](https://www.jcu.edu.au/advanced-analytical-centre/resources/faq-xrdxrf-text-an%20 hourly %20 rate), -What% 20 is%20 the %20 difference % 20 between %20 XRD% 20 and% 20 XRF%3F, are%20 present%20 in%20 the %20 sample.)
4. De la Guardia, M., & Armenta, S. (2011). Multianalyte determination versus one-at-a-time methodologies. In *Comprehensive Analytical Chemistry* (Vol. 57, pp. 121-156). Elsevier.
5. Soltanpour, P. N., Jones Jr, J. B., & Workman, S. M. (1982). Optical emission spectrometry. *Methods of Soil Analysis: Part 2 Chemical and Microbiological Properties*, 9, 29-65.
6. <https://imrtest.com/chemical-analysis-services/oes-analysis/> - text -OES% 20analysis %20 (Optical%20Emission %20 Spectroscopy, atoms%20 into%20 high%20 energy%20 levels.
7. Shah, S. K. H., Iqbal, J., Ahmad, P., Khandaker, M. U., Haq, S., & Naeem, M. (2020). Laser induced breakdown spectroscopy methods and applications: A comprehensive review. *Radiation physics and chemistry*, 170, 108666.
8. <https://endurancelasers.com/lib-lips-device-explore-the-material-with-a-laser-induced-plasma-spectroscopy.>