



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده شیمی

طیف جرمی نمک‌های فلزات قلیایی خاکی با منبع یونش لیزری

پایان‌نامه کارشناسی ارشد شیمی فیزیک

مریم السادات میریان

استاد راهنما

دکتر حسین فرخ‌پور

پروفسور محمود تبریزی

استاد مشاور

دکتر سید حسن قاضی‌عسگر

سپاس بی کران پروردگار یکتا را که هستی مان بخشد و به طریق علم و دانش، بهنمونان شد و به بهنیشینی رحروان علم و دانش مستخرمان نمود و خوشه چینی از علم و معرفت را روزمان ساخت.

از پدر و مادر عزیزم، این دو معلم بزرگوارم که همواره بر کوتاهی و درستی من قلم عفو کشیده و گریانه از کنار غفلت بایم گذشته اند و در تمام عرصه های زندگی یار و یاور بی چشم داشت برای من بوده اند، پاسکندارم.

از بهسرم با قلبی آکنده از عشق و معرفت که محیطی سرشار از سلامت و امنیت و آسایش و آرامش را برای من فراهم آورده است، پاسکندارم. بهدلی که با واژه نجیب تلاش آشنایی دارد و مراد راه رسیدن به اهداف عالی یاری می رساند.

خداوند متعال را به خاطر وجود و برادر عزیزم که حضورشان مایه دلگرمی من بود، پاس می گویم.

از اساتید گرامیم جناب پروفوسور تبریزی و دکتر فرخ پور بسیار پاسکندارم چرا که تجربیات و دانسته هایشان را چراغ راه من قرار دادند و بارهسانی های بی دریغشان سختی ها را برای من آسان نمودند.

همچنین از جناب پروفوسور قاضی عسکر که زحمت مشاوره این پایان نامه را متقبل شدند، قدر دانی می نمایم.

از جناب دکتر رنجبر و دکتر ثانی که داوری این پایان نامه را بر عهده گرفتند، کمال تشکر را دارم.

از تمامی دوستانم در آزمایشگاه لیزر و شیمی فیزیک به خصوص خانم فاطمه آبیار که مراد این راه یاری نمودند، تشکر می نمایم.

کلیه‌ی حقوق مادی مترتب بر نتایج
مطالعات، ابتکارات و نوآوری‌های
ناشی از تحقیق موضوع این
پایان‌نامه (رساله) متعلق به دانشگاه
صنعتی اصفهان است.

تقدیم بہ

پدر، مادر و ہمسر عزیزم

و بہ تمام آزاد مردانی کہ نیک می اندیشند و عقل و منطق را پیشہ خود نموده و جز رضای الہی و پیشرفت و سعادت جامعہ،
مدنی ندارند.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
هشت	فهرست مطالب
۱	چکیده
۲	فصل اول: مقدمه
۳	۱-۱ اصول طیف‌سنجی جرمی
۴	۱-۱-۱ ورودی نمونه
۴	۱-۱-۱-۱ منبع یونش
۶	۱-۱-۱-۳ تجزیه گر جرمی
۶	۲-۱ کاربرد انواع طیف‌سنج‌های جرمی در تعیین نسبت‌های ایزوتوپی
۷	۱-۲-۱ طیف‌سنج جرمی یونش دمایی (TIMS)
۸	۲-۲-۱ طیف‌سنج جرمی یونش لیزری
۱۰	۳-۱ طیف‌سنج جرمی زمان پرواز (TOFMS)
۱۰	۱-۳-۱ تاریخچه
۱۰	۲-۳-۱ اصول اساسی طیف‌سنج جرمی زمان پرواز (TOFMS)
۱۲	۴-۱ قدرت تفکیک و عوامل محدود کننده آن
۱۳	۱-۴-۱ پهن‌شدگی مکانی و تمرکز فضایی
۱۵	۲-۴-۱ توزیع انرژی جنبشی اولیه و بازتاب‌کننده یونی
۱۶	۵-۱ چند مثال از طیف‌های جرمی نمک‌های فلزات قلیایی خاکی
۱۶	۱-۵-۱ منیزیم
۱۷	۲-۵-۱ کلسیم
۱۷	۳-۵-۱ استرانسیوم
۱۸	۴-۵-۱ باریم

۱۹	۶-۱ هدف از این پایان نامه
۲۰	فصل دوم: دستگاهوری
۲۰	۱-۲ چیدمان کلی دستگاه
۲۲	۱-۱-۲ بخش لیزر دستگاه
۲۲	۲-۱-۲ ابزارهای نوری
۲۳	۳-۱-۲ محفظه یونش
۲۴	۴-۱-۲ لوله پرواز
۲۴	۵-۱-۲ آشکارساز صفحات میکروکانالی
۲۵	۶-۱-۲ پمپ‌های خلأ
۲۷	۷-۱-۲ منبع تغذیه و فشارسنج خلأ
۲۸	۸-۱-۲ فوتودیود
۲۹	۹-۱-۲ اسیلوسکوپ
۳۰	۲-۲ آماده‌سازی نمونه
۳۱	۳-۲ روش طیف‌گیری
۳۲	فصل سوم بررسی طیف جرمی نمک‌های کلرید فلزات قلیایی خاکی
۳۲	۱-۳ طیف زمینه صفحه استیل
۳۲	۱-۱-۳ طیف زمانی
۳۳	۲-۱-۳ نحوه کالیبراسیون تقریبی طیف جرمی
۳۴	۳-۱-۳ رسم منحنی کالیبراسیون صفحه استیل
۳۵	۴-۱-۳ طیف جرمی صفحه استیل
۳۷	۲-۳ طیف صفحه آلومینیوم
۳۷	۱-۲-۳ طیف زمانی
۳۸	۲-۲-۳ رسم منحنی کالیبراسیون

- ۳۹..... ۳-۲-۳ طیف جرمی صفحه آلومینیوم.....
- ۴۱..... ۳-۳ صفحه آلومینیوم پس از اولتراسونیک.....
- ۴۱..... ۱-۳-۳ طیف جرمی صفحه آلومینیوم پس از اولتراسونیک.....
- ۴۲..... ۴-۳ مقایسه طیف صفحه استیل و صفحه آلومینیوم و بررسی شرایط اولتراسونیک در طیف صفحه آلومینیوم.....
- ۴۳..... ۵-۳ طیف منیزیم کلرید نشانده شده روی صفحه آلومینیوم.....
- ۴۳..... ۱-۵-۳ طیف زمانی منیزیم کلرید.....
- ۴۴..... ۲-۵-۳ رسم منحنی کالیبراسیون.....
- ۴۶..... ۳-۵-۳ طیف جرمی منیزیم کلرید.....
- ۴۷..... ۶-۳ طیف منیزیم کلرید نشانده شده روی صفحه استیل.....
- ۴۷..... ۱-۶-۳ طیف زمانی.....
- ۴۸..... ۲-۶-۳ منحنی کالیبراسیون طیف منیزیم کلرید روی صفحه استیل.....
- ۵۰..... ۳-۶-۳ طیف جرمی منیزیم کلرید.....
- ۵۱..... ۷-۳ طیف کلسیم کلرید.....
- ۵۱..... ۱-۷-۳ طیف زمانی.....
- ۵۲..... ۲-۷-۳ منحنی کالیبراسیون طیف کلسیم کلرید.....
- ۵۳..... ۳-۷-۳ طیف جرمی کلسیم کلرید.....
- ۵۵..... ۸-۳ نمک استرانسیم کلرید.....
- ۵۵..... ۱-۸-۳ طیف زمانی.....
- ۵۶..... ۲-۸-۳ رسم منحنی کالیبراسیون.....
- ۵۷..... ۳-۸-۳ طیف جرمی.....
- ۵۹..... ۹-۳ نمک باریم کلرید.....
- ۵۹..... ۱-۹-۳ طیف زمانی.....
- ۶۰..... ۲-۹-۳ رسم منحنی کالیبراسیون.....

۶۱ طیف جرمی نمک باریم کلرید
۶۳ جفت دوتایی نمک کلسیم کلرید و باریم کلرید
۶۳ طیف زمانی
۶۴ رسم منحنی کالیبراسیون
۶۶ طیف جرمی
۶۸ شبیه سازی طیف جرمی نمک های فلزات قلیایی خاکی
۶۹ شبیه سازی طیف جرمی نمک باریم کلرید
۷۳ شبیه سازی طیف جرمی نمک استرانسیم کلرید
۷۵ شبیه سازی طیف جرمی نمک کلسیم کلرید
۷۹ شبیه سازی طیف جرمی نمک منیزیم کلرید
۸۲ فصل چهارم خلاصه و نتیجه گیری
۸۶ مراجع

چکیده

طیف سنجی جرمی یکی از حساس‌ترین روش‌ها در آنالیز مواد است. در این روش مولکول‌ها و اتم‌های خنثی یونیزه می‌شوند. سپس در میدان الکتریکی، مغناطیسی و یا الکترومغناطیسی جداسازی و توسط آشکارساز، شناسایی می‌شوند. در این پایان‌نامه از طیف‌سنج جرمی زمان پرواز برای بررسی طیف جرمی نمک‌های کلرید فلزات قلیایی خاکی استفاده شده است. طیف‌سنج جرمی زمان پرواز یکی از ساده‌ترین، پرکاربردترین و پرسرعت‌ترین دستگاه‌های تجزیه‌گر جرمی است. در طیف‌سنج جرمی زمان پرواز مورد استفاده در این تحقیق، از لیزر Nd:YAG با طول موج ۳۵۵ nm به عنوان منبع یونیزاسیون استفاده شده است. نمونه توسط تابش لیزر یونیزه می‌شود و یون‌ها در میدان‌های الکتریکی شتاب می‌گیرند. سپس به منطقه عاری از میدان در قسمت لوله پرواز وارد می‌شوند. در این ناحیه یون‌ها براساس تفاوت در زمان پروازشان که ناشی از سرعت و جرم‌های مختلف است، تفکیک می‌شوند و در نهایت توسط آشکارساز به صورت سیگنال‌های زمانی ثبت می‌شود. همچنین برای شناسایی یون‌ها، با رسم منحنی کالیبراسیون، طیف جرمی هر یک از نمک‌ها رسم می‌گردد.

در این تحقیق، برای بررسی طیف جرمی نمک‌های مورد آزمایش، ابتدا طیف صفحه زمینه که نمونه روی آن نشانده می‌شود، مورد بررسی قرار گرفت. از این رو با انتخاب صفحه آلومینیوم به عنوان زمینه، طیف نمک‌های کلرید فلزات قلیایی خاکی، بر روی صفحه آلومینیوم گرفته شد. در بررسی طیف جرمی نمک‌های MgCl_2 ، CaCl_2 ، SrCl_2 و BaCl_2 ، ایزوتوپ‌های فلزات این نمک‌ها شناسایی گردید. همچنین یون‌های، با الگوی ایزوتوپی M^+ ، MCl^+ و M_2Cl_3^+ برای نمک‌های CaCl_2 ، SrCl_2 و BaCl_2 مشاهده شد و در طیف جرمی MgCl_2 تنها ایزوتوپ‌های منیزیم با الگوی ایزوتوپی M^+ شناسایی شد. از این رو برای تأیید پیک‌های شناسایی شده در طیف جرمی هر یک از نمک‌ها، پیک مربوط به دو الگوی ایزوتوپی M^+ و MCl^+ شبیه‌سازی گردید و در نهایت پیک‌های شبیه‌سازی شده با پیک موجود در طیف جرمی تطبیق داده شد. از تطبیق این دو طیف مطابقت خوبی حاصل شد که تأییدی بر پیک‌های شناسایی شده در طیف جرمی نمک‌های قلیایی خاکی است.

کلمات کلیدی: طیف‌سنج جرمی زمان پرواز، منحنی کالیبراسیون، شبیه‌سازی، الگوی ایزوتوپی

فصل اول

مقدمه

طیف سنج جرمی جزء حساس ترین دستگاه های آنالیز مواد می باشد که توسط آن اتم ها و مولکول های خنثی باردار (یونیزه) می شوند و سپس توسط میدان الکتروستاتیکی، مغناطیسی و یا الکترومغناطیسی جداسازی و با آشکارساز شناسایی می شوند. از بین طیف سنج های جرمی، نوع "زمان پرواز"^۱ یکی از ساده ترین، پرکاربردترین و سرعت ترین دستگاه های تجزیه گر جرمی است.

در این روش اتم ها توسط یک منبع یونش که معمولاً نور لیزر است، یونیزه می شوند و سپس در میدان یا میدان های منظم شتاب می گیرند و سپس در یک منطقه ی میدان آزاد^۲ پرواز می کنند که بر اساس تفاوت در جرم و در نتیجه تفاوت در زمان پروازشان جداسازی می شوند. طیف سنج ی جرمی زمان پرواز^۳ نسبت به روش های مشابه

دارای قدرت تفکیک بالایی حدود $\frac{m}{\Delta m}$ ۱۰۰۰ تا ۱۰۰۰۰ است [۱].

در این پایان نامه با استفاده از روش طیف سنجی جرمی زمان پرواز خطی^۴، به بررسی طیف جرمی نمک های قلیایی خاکی با استفاده از نور لیزر (Nd:YAG) به عنوان منبع یونش پرداخته می شود.

¹ Time of flight

² Free field

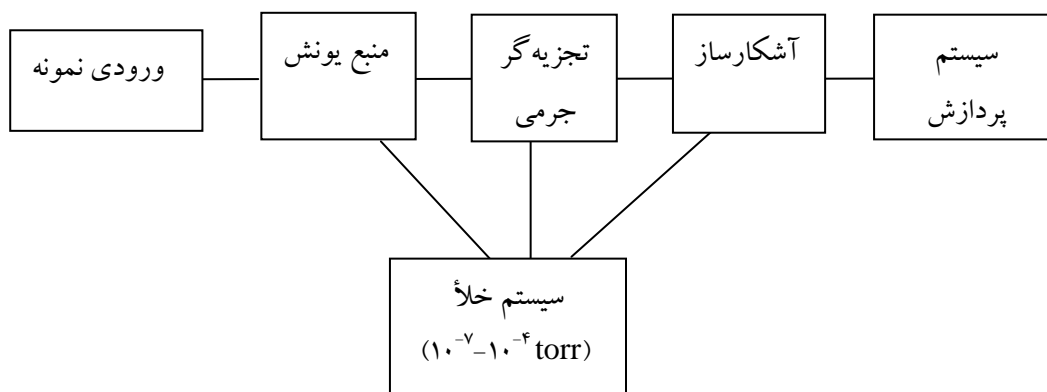
³ Time of flight mass spectrometry

⁴ Linear time of flight mass spectrometry

۱-۱ اصول طیف‌سنجی جرمی^۱

طیف‌سنجی جرمی در سال ۱۹۱۳ با کار تامسون^۲ آغاز شد که اساس کار او ایده‌ای برای آنالیز جرمی ترکیبات مختلف شد. بعد از او در سال ۱۹۱۹ استون^۳، جداسازی یون‌ها را توسط میدان مغناطیسی انجام داد و برای اولین بار دستگاه طیف‌سنج جرمی مغناطیسی استاتیکی ساخته شد. تامسون و استون اولین کسانی بودند که به کمک طیف‌سنجی جرمی، ایزوتوپ‌های عناصر پایدار را آشکارسازی کردند و از آن زمان به بعد طیف‌سنج‌های جرمی با ایجاد انواع تجزیه‌گرها^۴، منابع یونش^۵ و آشکارسازهای یونی^۶ در طی ۹۰ سال پیشرفت کردند [۲].

همان‌طور که در شکل (۱-۱) نشان داده شده است، یک طیف‌سنج جرمی شامل اجزاء اصلی ورودی نمونه، منبع یونش، تجزیه‌گر جرمی، آشکارساز و سیستم پردازش می‌شود. که هرکدام از این اجزاء در قسمت‌های بعد توضیح داده می‌شود. در قسمت ورودی، نمونه برای ورود به دستگاه آماده می‌شود. به عنوان مثال، در برخی موارد نیاز به تبخیر نمونه است. در این صورت نمونه به صورت گازی وارد دستگاه می‌شود. سپس در بخش منبع یونش، یونیزه می‌گردد و در تجزیه‌گر جرمی یون‌های حاصل براساس تفاوت در جرم یا زمان تفکیک می‌شوند و در نهایت یون‌ها آشکارسازی می‌شوند و داده‌های حاصل از آشکارساز پردازش می‌گردد. در شکل (۱-۱) اجزای اصلی طیف‌سنج جرمی نشان داده شده است.



شکل (۱-۱): اجزای اساسی یک طیف‌سنج جرمی [۳]

¹ Mass spectrometry

² J.J. Thomson

³ E.W. Aston

⁴ analyzers

⁵ Ionization sources

⁶ Ion detectors

۱-۱-۱ ورودی نمونه^۱

بخش ورودی نمونه به نوع نمونه و بافت نمونه^۲ بستگی دارد. بیشتر روش‌های یونش برای مولکول‌های فاز گازی طراحی شده‌اند. بنابراین در قسمت ورودی، نمونه باید به صورت گاز درآید و به منبع یونش منتقل شود. گازها و نمونه‌هایی که دارای فشار بخار بالا هستند، مستقیماً به منبع یونش وارد می‌شوند. جامدات و مایعات معمولاً حرارت داده می‌شوند تا فشار بخارشان افزایش پیدا کند و چنانچه نمونه از نظر گرمایی ناپایدار باشد و در اثر حرارت تجزیه شوند و یا از فشار بخار کافی برخوردار نباشد، باید مستقیماً از فاز متراکم یونیزه شود که این یونش مستقیم نیاز به دستگاه‌های مخصوصی دارد. بنابراین انواع ورودی‌ها و روش‌ها برای آماده‌سازی و ورود نمونه به طیف‌سنج جرمی وجود دارد به عنوان مثال نمونه‌های گازی را می‌توان به طور مستقیم توسط سرننگ تزریق وارد ناحیه یونش نمود و یا ترکیبات پیچیده را می‌توان توسط کروماتوگرافی گازی^۳ و کروماتوگرافی مایع^۴ تفکیک نمود تا به ترتیب وارد ناحیه ناحیه یونش شوند [۳].

۱-۱-۲ منبع یونش

انواع طیف‌سنج‌های جرمی با گونه‌های باردار کار می‌کنند. از این رو قبل از ثبت طیف جرمی نمونه مورد آزمایش، بایستی یونیزه شود. این کار در بخش منبع یونش دستگاه صورت می‌گیرد. در بخش منبع یونش مولکول‌های خنثی یونیزه شده و به طرف تجزیه‌گر شتاب داده می‌شوند. در بیشتر موارد، نمونه به ذره‌ای با بار مثبت تبدیل می‌شود. در برخی موارد نیز گونه با بار منفی آشکارسازی می‌شود. انواع تکنیک‌ها و روش‌های یونش در طیف‌سنج جرمی کاربرد دارند. مهمترین شرط برای انتخاب منبع یونش حالت فیزیکی نمونه و انرژی یونش آن می‌باشد. به عنوان مثال روش یونش الکترونی^۵ و یونش شیمیایی فقط برای فاز گازی مناسب هستند و در روش بمباران اتم سریع^۶، افشانه‌ی الکتریکی^۷، یونش و واجذب زمینه توسط نور لیزر^۸ برای نمونه‌های با فاز متراکم کاربرد کاربرد دارند که در جدول (۱-۱) به انواع منابع یونش اشاره شده است [۳].

¹ Sample inlet

² Sample matrix

³ Gas chromatography

⁴ Liquid chromatography

⁵ Electron ionization

⁶ Fast atom bombardment

⁷ electrospray

⁸ Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization

جدول (۱-۱) انواع منابع یونش [۴]

منبع یونش	عامل یونش
یونش الکترونی (EI)	الکترونها
یونش شیمیایی (CI) ^۱ و یونش شیمیایی فشار اتمسفری (APCI) ^۲	واکنش با یونها
یونش میدانی (FI) ^۳ و واجذب میدانی (FD) ^۴	میدان الکتریکی
افشانه دمایی ^۵ و افشانه الکتریکی	میدان الکتریکی به وسیله افشاندن
بمباران اتم سریع (FAB)	حرکت سریع اتمها
طیف سنجی یون ثانویه (SIMS) ^۶	حرکت سریع یونها
واجذب لیزری ^۷ و یونش چند فوتونی (MPI) ^۸	فوتونها
واجذب پلاسما (PD) ^۹	محصولات سوخت هسته‌ای
طیف سنج جرمی پلاسمای جفت شده القایی (ICP/MS) ^{۱۰}	پلاسما
طیف سنج جرمی تخلیه الکتریکی (GDMS) ^{۱۱}	تخلیه الکتریکی
یونش دمایی ^{۱۲}	حرارت
طیف سنج جرمی منبع جرقه (SSMS) ^{۱۳}	جرقه

¹ Chemical ionization

² Atmospheric pressure chemical ionization

³ Field ionization

⁴ Field desorption

⁵ Thermospray ionization

⁶ Secondary ion mass spectrometry

⁷ Laser desorption

⁸ Multiphoton ionization

⁹ Plasma desorption

¹⁰ inductively coupled plasma mass spectrometry

¹¹ glow discharge mass spectrometry

¹² Thermal ionization

¹³ spark source mass spectrometry

۳-۱-۱ تجزیه گر جرمی

تجزیه گر جرمی در واقع قلب دستگاه طیف سنج جرمی است. در این بخش یون‌ها در مکان یا زمان بر حسب نسبت جرم به بار جداسازی می‌شوند. انتخاب یک تجزیه گر جرمی بستگی به قدرت تفکیک طیفی، محدوده جرمی نمونه، سرعت اسکن داده‌ها و حد آشکار سازی مورد نظر دارد. انواع تجزیه گرهای جرمی بر اساس نحوه تفکیک در میدان الکتریکی و یا مغناطیسی و یا ترکیبی از هر دوی آن‌ها طبقه‌بندی می‌شوند. در جدول (۲-۱) انواع تجزیه گرهای جرمی و اساس کار هر یک از آن‌ها بیان شده است [۱].

جدول (۲-۱) تجزیه گرهای جرمی معمول [۵]

نوع تجزیه گر	علایم اختصاری	اصول
زمان پرواز	TOF ^۱	پخش شدگی زمانی یک پرتو یونی پالسی؛ تفکیک توسط زمان پرواز در میدان الکتریکی
قطاع مغناطیسی	B ^۲	انحراف یک پرتو یونی پیوسته؛ تفکیک به وسیله اندازه حرکت در میدان مغناطیسی
چهار قطبی خطی	Q ^۳	پرتو یونی پیوسته در میدان رادیو فرکانسی چهار قطبی خطی؛ تفکیک بر اساس مسیر پایدار
گیراندازی یونی چهار قطبی	QIT ^۴	یون گیر افتاده؛ جداسازی سه بعدی در میدان رادیو فرکانسی چهار قطبی مطابق با مسیرشان
دستگاه شتاب‌دهنده رزونانس یونی	ICR ^۵	یون‌های گیر افتاده؛ تفکیک به وسیله فرکانس شتاب‌دهنده در میدان مغناطیسی

۲-۱ کاربرد انواع طیف سنج‌های جرمی در تعیین نسبت‌های ایزوتوپی

انواع روش‌های طیف سنج جرمی برای تعیین نسبت‌های ایزوتوپی وجود دارد که در این روش‌ها، انواع تجزیه گرها و منابع یونش به کار می‌روند. از جمله تجزیه گرها می‌توان به قطاع مغناطیسی، چهار قطبی‌ها، زمان پرواز، گیراندازی یونی و طیف سنجی رزونانس شتاب‌دهنده یونی تبدیل فوریه اشاره کرد.

¹ Time of flight

² Magnetic sector

³ Linear quadrupole

⁴ Quadrupole ion trap

⁵ Ion cyclotron resonance

منابع یونش نیز بسته به نحوه تبخیر و یونش مواد متفاوت هستند و در نتیجه تکنیک‌های مختلف طیف‌سنج جرمی می‌توانند بر اساس روش تبخیر و یونش طبقه‌بندی شوند که در جدول (۱-۳) روش‌های طیف‌سنج جرمی بر اساس همزمان بودن یا نبودن فرایند تبخیر و یونش آورده شده است. در یونش مستقیم تبخیر و یونش همزمان اتفاق می‌افتد. در صورتی که در یونش موضعی فرایند تبخیر و اتمی کردن در زمان و مکان از فرایند یونش اتم‌ها جدا می‌باشد [۶].

جدول (۱-۳) انواع طیف‌سنج جرمی بر اساس روش تبخیر و یونش [۶]

نوع طیف‌سنج	علائم اختصاری	روش تبخیر و یونش
یونش توسط نور لیزر	LIMS ^۱	تبخیر و یونش مستقیم توسط فوتون‌ها در پلاسمای لیزری
جفت شده القایی	ICPMS	تبخیر و یونش مستقیم توسط الکترون‌ها در پلاسمای آرگون
یون ثانویه	SIMS	تبخیر و یونش مستقیم به وسیله یون‌ها
کنده شدن توسط لیزر - جفت شدگی القایی	LA-ICP-MS ^۲	تبخیر و یونش موضعی، تبخیر به وسیله فوتون‌ها و و یونش در پلاسمای آرگون
یونش دمایی	TIMS	تبخیر و یونش موضعی با دو فیلامان، فرایند تبخیر به صورت دمایی و یونش روی سطح داغ فیلامان
منبع جرقه	SSMS	تبخیر و یونش مستقیم توسط الکترون‌ها در پلاسمای جرقه
برافروختگی توسط تخلیه	GDMS	تبخیر و یونش موضعی، تبخیر توسط یون‌های آرگون و یونش در پلاسمای آرگون

۱-۲-۱ طیف‌سنج جرمی یونش دمایی (TIMS)

یونش دمایی یک روش تجزیه‌ای مفید برای تعیین ترکیبات ایزوتوپی با دقت و صحت بالا است. این روش برای عناصری با انرژی یونش کم یا متوسط (کوچکتر از ۱۰ eV) مناسب است. که می‌تواند در دمای (۱۵۰۰-۲۰۰۰)°C عمل تبخیر را انجام دهد. یون‌هایی که به صورت دمایی تولید می‌شوند پایدارند و طول عمر بالایی دارند. یونش دمایی یک روش حساس می‌باشد و برای اندازه‌گیری‌هایی با دقت بالا و نمونه‌های کوچکتر از ۱۰ (پیکوگرم) استفاده می‌شود.

^۱ laser ionization mass spectrometry

^۲ laser ablation inductively coupled plasma

در این روش نمونه روی یک فیلامان فلزی که معمولاً رنیوم^۱ (Re)، تانتالوم^۲ (Ta) و یا تنگستن^۳ (W) است، حرارت داده می‌شود و در نتیجه فرایند تبخیر و اتمیزه شدن صورت می‌گیرد و سپس توسط همان فیلامان (در روش تک فیلامانی) و یا در اثر برخورد اتم‌های گازی با یک فیلامان داغ دیگر (در روش دو فیلامانی) یونیزه می‌شوند. در روش تک فیلامانی تمام فرایندهای فیزیکی و شیمیایی به عنوان مثال تغییر MX به M⁺ در فاز گازی روی یک فیلامان رخ می‌دهد. در روش‌های دو و سه فیلامانی، فیلامانی که نمونه روی آن قرار دارد، برای تبخیر آن استفاده می‌شود و سپس توسط فیلامان‌های دیگر نمونه گازی الکترون خود را از دست می‌دهد و به یک یون مثبت در فاز گازی تبدیل می‌شود که البته یک اتفاق دیگر نیز ممکن است رخ دهد. یک اتم یا گروهی از اتم‌ها که معمولاً اکسیدهای فلزی هستند، یک الکترون به دست آورند و به یک یون منفی تبدیل شوند. در واقع روش دو فیلامانی و سه فیلامانی از لحاظ فرایندهایی که روی فیلامان‌ها رخ می‌دهد، تفاوتی با هم ندارند به جز این که در روش سه فیلامانی دو تا از فیلامان‌ها به عنوان فیلامان نمونه استفاده می‌شود به عنوان مثال یکی برای نمونه استاندارد و دیگری برای نمونه مجهول به کار می‌رود. در روش دو فیلامانی که تبخیر و یونش به طور جداگانه صورت می‌گیرد، دو مزیت وجود دارد. سرعت تبخیر را می‌توان کم نگه داشت تا نمونه مدت بیشتری باقی بماند و به طور همزمان می‌توان دمای فیلامان یونش را بالا برد تا یونش بیشتر کارا باشد. به علاوه تبخیر در دماهای پایین‌تر تولید الگوهای ایزوتوپی را می‌کند و به این وسیله می‌توان سرعت تشکیل الگوهای مختلف یونی را کنترل کرد. البته این روش محدودیت‌هایی نیز دارد. این روش را نمی‌توان برای تمام عناصر جدول تناوبی به کاربرد. آماده‌سازی بیشتر نمونه‌هایی که برای یونش دمایی به کار می‌روند مشکل است و باید به صورت خالص در محیطی تمیز تهیه گردند تا از اثر ایزوتوپ‌های دیگر جلوگیری شود [۷] و [۸].

۱-۲-۲ طیف‌سنج جرمی یونش لیزری

لیزر در سال ۱۹۶۰ به عنوان یک روش تجزیه‌ای در شیمی به کار گرفته شد و به عنوان یک منبع انرژی برای اتمی کردن، برانگیختگی و یونش نمونه استفاده شد.

اگر این تکنیک با یک آشکارساز مناسب استفاده شود، یک روش بسیار مناسب برای بررسی نمونه‌های جامد محسوب می‌شود. بعد از اکتشافاتی که در چند دهه گذشته انجام شد، دستگاه‌های مختلفی برای آنالیز عنصری جامدات از نور لیزر استفاده کردند که از جمله آن‌ها لیزر فروشکست القایی (LIBS)^۴، طیف‌سنج جرمی یونش لیزری (LIMS) و طیف‌سنج جرمی ساییدگی لیزری - جفت شدگی القایی پلاسما (LA-ICP-MS) است. منابع یونش لیزری

¹ Rhenium

² Tantalum

³ Tungsten

⁴ Laser induced breakdown spectroscopy

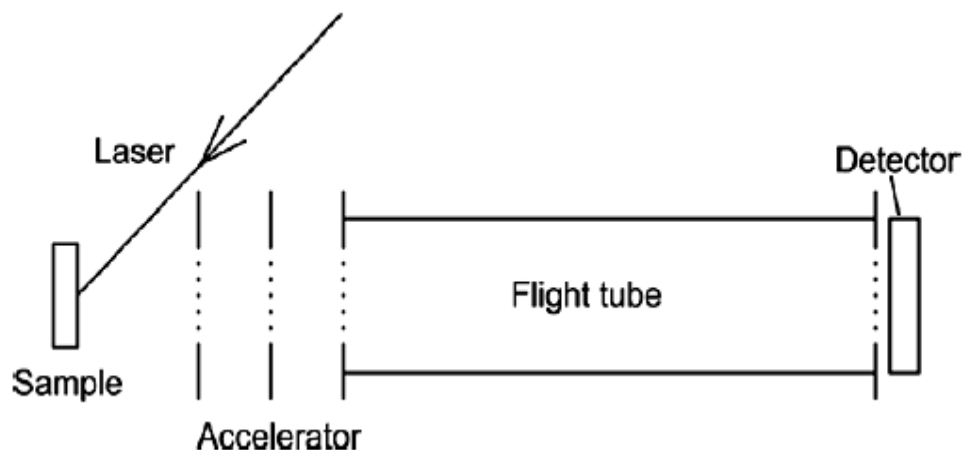
در مقایسه با سایر منابع پلاسما مثل منبع جرقه، جریان تخلیه و جفت شدگی القایی، بالاترین دانسیته دما و یون‌ها را ایجاد می‌کنند.

اساس کار طیف‌سنج جرمی یونش لیزری، تمیزه کردن و تبخیر مواد در یک میکرو پلاسما لیزری تحت شرایط خلأ است. تابش بالای نور لیزر روی سطح یک جامد به طور مستقیم باعث تولید پلاسما می‌شود. در این فرایند نور لیزر در یک منطقه کوچک جذب می‌شود و باعث ذوب سریع، تبخیر نمونه، برانگیختگی و یونش می‌شود و پلاسما در فاصله زمانی (10^{-10} s) تشکیل می‌شود. در واقع نمونه‌ای که سطح را ترک می‌کند به شکل‌های مختلفی یافت می‌شود که شامل اتم‌ها در سطوح برانگیختگی مختلف، الکترون‌ها، یون‌ها و خوشه‌ها^۱ است. از بین این ذرات فقط یون‌ها در آنالیز عنصری توسط طیف‌سنج‌های جرمی مورد بررسی قرار می‌گیرند.

در بین طیف‌سنج‌های جرمی لیزری، طیف‌سنج جرمی یونش لیزری زمان پرواز^۲ (LI-TOF-MS) یکی از قابل اعتمادترین طیف‌سنج‌ها در نیم قرن پیش بوده است. این روش دارای مزایایی از جمله حساسیت بالا، اندازه‌گیری سریع و قدرت تفکیک بالا است و در زمینه‌های بسیاری از جمله در صنعت استخراج و ذوب فلزات، زمین‌شناسی و علوم زیستی و محیط زیست کاربرد دارد.

LI-TOF-MS دارای قابلیت بالایی برای آشکارسازی چند عنصری است و برای آشکارسازی عناصر، نیاز به تابش قوی نور لیزر دارد تا ساختار ترکیبات جامد شکسته شود و نیز بیشتر اتم‌ها یونیزه شوند به همین منظور شدت بالای نور لیزر در محدوده $(10^8 \text{ تا } 10^{11} \text{ W/Cm}^2)$ نیاز است [۹].

در ادامه این فصل با اساس کار این طیف‌سنج بیشتر آشنا می‌شویم و به عوامل موثر در پهن‌شدگی طیف‌ها می‌پردازیم.



شکل (۱-۳) شمایی از طیف‌سنج جرمی یونش لیزری زمان پرواز [۱۰]

^۱ clusters

^۲ Laser Ionization Time of Flight Mass Spectrometry

۱-۳ طیف‌سنج جرمی زمان پرواز (TOFMS)

۱-۳-۱ تاریخچه

بعد از اینکه در سال ۱۹۴۶ طیف‌سنج زمان پرواز به عنوان یک تکنیک برای جداسازی جرم‌ها توسط استفنز^۱ پیشنهاد شد. [۶] اولین دستگاه زمان پرواز در سال ۱۹۴۸ توسط کامرون^۲ و اگرز^۳ ساخته شد. محدودیت در قدرت تفکیک^۴ دستگاه زمان پرواز کامرون و اگرز باعث شد که اصلاحاتی از لحاظ ریاضی و دستگاهی انجام شود. این اصلاحات توسط وایلی^۵ و مک لارن^۶ در سال ۱۹۵۵ انجام شد [۱۱].

اولین دستگاه TOF در سال ۱۹۵۷ به طور تجاری ساخته شد و در اواسط سال ۱۹۶۰ لیزرهای پالسی به عنوان منبع یونش در دستگاه TOF به کار برده شدند در سال ۱۹۷۰ مامیرین^۷ یک دستگاه جدید به نام زمان پرواز بازتاب‌کننده^۸ را برای تصحیح توزیع انرژی جنبشی و اصلاح قدرت تفکیک جرمی ابداع کرد.

در اواسط سال ۱۹۸۰ یونش لیزر ثانویه باعث پیشرفت منابع یونش برخی از دستگاه‌های TOF شد و سرانجام در سال ۱۹۹۰ طیف‌سنج یونش و واجذب زمینه‌ای به کمک لیزر ابداع شد که این تکنیک برای آنالیز پروتئین‌ها، پپتیدها و دیگر گونه‌های بیولوژیکی به کار برده شد [۱۲].

۱-۳-۲ اصول اساسی طیف‌سنج جرمی زمان پرواز (TOFMS)

بر خلاف تجزیه‌گرهای قطاع مغناطیسی و چهارقطبی‌ها که بر اساس مکانشان قابل جداسازی هستند؛ طیف‌سنج جرمی زمان پرواز یک تکنیک برای جداسازی یون‌ها بر اساس زمان است.

به طور کلی یون‌ها در طیف‌سنج جرمی زمان پرواز سه ناحیه را طی می‌کنند تا به آشکارساز برسند این سه ناحیه شامل ناحیه یونش، شتاب‌دهنده و ناحیه میدان آزاد است. در ناحیه یونش^۹ و شتاب‌دهنده^{۱۰}، یون‌ها در فاز گازی گازی توسط منبع یونش تولید می‌شوند و سپس در میدان یا میدان‌های الکتریکی شتاب می‌گیرند. در واقع این میدان‌های الکتریکی توسط صفحات باردار مانند یک خازن ایجاد می‌شوند و شامل یک صفحه دافع و صفحه یا صفحات جذب‌کننده هستند. صفحه دافع باعث راندن یون‌ها به جلو و صفحات بعدی باعث جذب یون‌ها می‌شوند و یون‌ها در این میدان‌ها شتاب می‌گیرند.

¹ W. E. Stephens

² A.E. Cameron

³ D.F. Eggers

⁴ Resolution

⁵ W.C. Wiley

⁶ I.H. McLaren

⁷ B.A. Mamyrin

⁸ Reflectron time of flight

⁹ Ionization region

¹⁰ Acceleration region