

صلى الله عليه وسلم



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده شیمی

## طیف سنج تحرک یونی با منبع یونش فرابنفش

رساله دکتری شیمی فیزیک

حامد بهرامی

استاد راهنما

پروفسور محمود تبریزچی



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده شیمی

رساله دکتری شیمی فیزیک آقای حامد بهرامی

تحت عنوان

طیف سنج تحرک یونی با منبع یونش فرابنفش

در تاریخ ۹۱/۱۲/۶ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت.

پروفسور محمود تبریزی

۱- استاد راهنمای رساله

دکتر حسین فرخ پور

۲- استاد مشاور رساله

پروفسور محمد کاظم امینی

۳- استاد داور

پروفسور سید حسن قاضی عسکر

۴- استاد داور

پروفسور عزت کشاورزی

۵- استاد داور

دکتر حسین توکل

سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده

## تشر و قدردانی

حال که با لطف و یاری پروردگار بزرگ این دوره را با موفقیت به پایان رسانیده‌ام، بر خود لازم می‌دانم تا از تمام کسانی که در این راه مرا یاری نمودند تشکر و قدردانی نمایم:

از آنجایی که تجلیل از معلم، سپاس از انسانی است که هدف و غایت آفرینش را تامین می‌کند و سلامت امانت‌هایی را که به دستش سپرده‌اند، تضمین؛ از استاد عزیزم جناب آقای پروفیسور محمود تبریزی که در کمال سعه صدر، با حسن خلق و فروتنی، همواره بر کوتاهی و درشتی من قلم عفو کشیده و از هیچ کمکی در این عرصه بر من دریغ نمودند و زحمت راهنمایی این رساله را بر عهده گرفتند؛ از استاد ارجمند جناب آقای دکتر حسین فرخ پور که زحمت مشاوره این رساله را در حالی متقبل شدند که بدون مساعدت ایشان، این پروژه به نتیجه مطلوب نمی‌رسید؛ و از اساتید فرزانه و دلسوز، سرکار خانم پروفیسور عزت کشاورزی، جناب آقای پروفیسور محمدکاظم امینی و جناب آقای پروفیسور سید حسن قاضی‌عسکر به خاطر تقبل زحمت مطالعه و داوری این رساله و همچنین از تمامی اساتید دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی اصفهان که در طول این دوره افتخار کسب دانش و معرفت از محضرشان را داشتم، کمال تشکر و قدردانی را دارم. باشد که این خردترین، بخشی از زحمات آنان را سپاس گوید.

برخود لازم می‌دانم از همسر عزیز و فداکارم به خاطر کمک‌ها و تحمل مشکلاتی که در طی این دوره داشته‌ام و همچنین از یکایک اعضای خانواده خودم و خانواده همسر که در این دوره یار و یاور بی‌چشم داشت برای من بوده‌اند، صمیمانه تقدیر و تشکر نمایم.

از تمام کسانی که در این دوره صمیمانه و مشفقانه در کنارم بودند و هر یک به نوعی مرا در به انجام رساندن این مهم یاری نموده‌اند بویژه دوستان گران‌مایه‌ام در آزمایشگاه تحقیقاتی شیمی فیزیک آقایان دکتر ابراهیم عابدینی، دکتر رضا امیدیان، دکتر حمیدرضا شاملویی، فریمان فتحی و خانم‌ها ایل‌بیگی، ایزدی و آبیاری؛ و همچنین از تمام دوستانم به ویژه آقایان دکتر صحیحی، قرقانی، عزیزی و همچنین آقای مهندس محمود غریبی صمیمانه تقدیر می‌نمایم.

حامد بهرامی

اسفند ۱۳۹۱

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

به پاس تعبیر عظیم و انسان‌ش از کلمه «ایثار» از خودگذشتگی

به پاس عاطفه، بر سرشار و گرمای امید بخش وجودش که در این سردترین روزگار ان به‌ترین پشتیبان ارست

و به پاس محبت‌های بی‌دردی که همگن از فروکش زمین کند

این رساله‌ای به معرفی مردم من کنم.

## فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فهرست مطالب.....	هشت
چکیده.....	۱
<b>فصل اول: مقدمه</b>	
۱-۱- طیف سنجی تحرک یونی.....	۲
۱-۱-۱- اساس کار طیف سنج تحرک یونی.....	۳
۲-۱- یونش توسط تخلیه کرونا.....	۴
۱-۲-۱- معرفی تخلیه کرونا.....	۴
۱-۲-۱- الف- کرونا ی منفی.....	۵
۱-۲-۱- ب- کرونا ی مثبت.....	۵
۲-۲-۱- کاربرد تخلیه کرونا در طیف سنج جرمی.....	۶
۳-۲-۱- تخلیه کرونا به عنوان منبع یونش در طیف سنج تحرک یونی.....	۶
۳-۱- یونش توسط لامپ فرابنفش.....	۸
۱-۳-۱- تاریخچه یونش نوری.....	۸
۲-۳-۱- لامپ فرابنفش.....	۸
۳-۳-۱- مکانیسم یونش توسط تابش فرابنفش.....	۹
۳-۳-۱- الف- یونش مستقیم:.....	۹
۳-۳-۱- ب- یونش با کمک حلال:.....	۹
۳-۳-۱- ج- یونش غیرمستقیم با کمک دوپانت:.....	۱۰
۴-۳-۱- مزایای یونش توسط تابش فرابنفش.....	۱۰
۵-۳-۱- کاربردهای منبع یونش فرابنفش.....	۱۱
۳-۵-۱- الف- کروماتوگرافی گازی.....	۱۱
الف- آشکارساز جذب تابش فرابنفش.....	۱۱

- ب- آشکارساز یونش نوری با تابش فرابنفش (PID) ..... ۱۲
- ۱-۳-۵-ب- کاربرد منبع یونش UV در طیف سنج جرمی ..... ۱۲
- ۱-۳-۵-ج- کاربرد منبع یونش UV در طیف سنج تحرک یونی ..... ۱۴
- ۴-۱- مقدمه ای بر شیمی محاسباتی ..... ۱۸
- ۴-۱-۱- تاریخچه ..... ۱۹
- ۴-۱-۲- شیمی کوانتومی و روش های محاسباتی ..... ۱۹
- ۴-۱-۲-الف- معادله شرودینگر ..... ۱۹
- ۴-۱-۲-ب- تقریب بورن-اپنهایمر ..... ۲۰
- ۴-۱-۲-ج- روش میدان خودسازگار هارتری و هارتری-فاک ..... ۲۱
- ۴-۱-۲-د- نظریه تابعی چگالی ..... ۲۲
- ۴-۱-۲-ه- مدل های پیوستار قطبیده ..... ۲۳
- ۴-۱-۳-مجموعه های پایه ..... ۲۴
- ۴-۱-۳-الف- 6-311++G(d,p) ..... ۲۵
- ۴-۱-۳-ب- aug-cc-PVDZ ..... ۲۵
- ۴-۱-۳-ج- مقایسه 6-311++G(d,p) و aug-cc-PVDZ ..... ۲۶
- ۵-۱- مبانی محاسبات انجام شده در این رساله ..... ۲۷
- ۵-۱-۱- محاسبه پایداری ترمودینامیکی ایزومرهای پروتونه شده ..... ۲۷
- ۵-۱-۲- محاسبه پروتون خواهی ..... ۲۸
- ۵-۱-۳- پروتون خواهی موضعی ..... ۲۸
- ۵-۱-۴- محاسبات حجم و ممان دوقطبی ..... ۲۹
- ۵-۱-۵- محاسبه دانسیته بار در طول پیوندها ..... ۲۹

## فصل دوم: دستگاهوری

- ۲-۱- مقدمه ..... ۳۱
- ۲-۲- اجزاء مختلف دستگاه طیف سنج تحرک یونی ..... ۳۱



- ۳۲-۲-۱- منبع یونش ..... ۳۲
- ۳۲-۲-۲- سل دستگاه طیف سنج تحرک یونی ..... ۳۲
- ۳۴-۲-۳- منابع تغذیه با ولتاژ بالا ..... ۳۴
- ۳۴-۲-۴- تولید کننده پالس ..... ۳۴
- ۳۵-۲-۵- تقویت کننده ..... ۳۵
- ۳۵-۲-۶- مبدل آنالوگ به دیجیتال و رایانه ..... ۳۵
- ۳۵-۲-۷- محفظه تزریق ..... ۳۵
- ۳۵-۲-۸- سامانه تنظیم و کنترل دما ..... ۳۵
- ۳۵-۲-۹- منبع گاز ..... ۳۵
- ۳۶-۳- تجهیزات و قطعات بکار برده شده ..... ۳۶
- ۳۷-۴- مواد مورد آنالیز ..... ۳۷
- ۳۷-۵- نحوه تزریق دوپانت ..... ۳۷
- ۳۸-۶- نحوه تزریق نمونه‌های مورد آنالیز به دستگاه ..... ۳۸

### فصل سوم: ساخت دستگاه طیف سنج تحرک یونی با لامپ فرابنفش به عنوان منبع یونش

- ۴۰-۳-۱- مقدمه ..... ۴۰
- ۴۰-۳-۲- سل دستگاه و بخش‌های مختلف آن ..... ۴۰
- ۴۱-۳-۳- منبع یونش نوری و نحوه اتصال آن به طیف سنج تحرک یونی ..... ۴۱
- ۴۴-۳-۴- منابع تغذیه با ولتاژ بالا و مدار الکتریکی دستگاه ..... ۴۴
- ۴۴-۳-۵- جریان گاز ..... ۴۴
- ۴۶-۳-۶- ارزیابی رفتار یون‌های حاصل از لامپ فرابنفش در طیف سنج تحرک یونی ..... ۴۶
- ۴۶-۳-۶-۱- اثر سرعت جریان دوپانت از محل تزریق نمونه ..... ۴۶
- ۴۸-۳-۶-۲- اثر میدان رانش ..... ۴۸
- ۴۸-۳-۶-۳- اثر شدت جریان لامپ ..... ۴۸
- ۴۹-۳-۶-۵- بهینه‌سازی سرعت جریان گاز پرده ..... ۴۹

- ۳-۶-۶- اثر سرعت جریان دوپانت از ناحیه پرده ..... ۵۳
- ۳-۷-۷- طیف تحرک یونی گونه‌های مختلف با منبع لامپ فرابنفش ..... ۵۵
- ۳-۸-۸- اهمیت الکتروود پرده در طیف‌سنج تحرک یونی با منبع یونش لامپ فرابنفش ..... ۵۸
- ۳-۸-۱- حلال به همراه دوپانت ..... ۵۹
- ۳-۸-۲- اثر دوپانت بر پیک آنالیت به همراه متانول ..... ۶۱
- ۳-۸-۳- نتیجه‌گیری تأثیر الکتروود پرده بر یونش گونه‌ها ..... ۶۲
- ۳-۹-۹- عملکرد طیف‌سنج تحرک یونی با منبع یونش لامپ فرابنفش در حالت وارون ..... ۶۴
- ۳-۱۰-۱۰- عملکرد طیف‌سنج تحرک یونی با منبع یونش لامپ فرابنفش در شیوه منفی ..... ۶۵

#### فصل چهارم: بکارگیری همزمان دو منبع یونش در طیف‌سنج تحرک یونی

- ۴-۱-۱- مقدمه ..... ۶۶
- ۴-۲-۲- منبع یونش تخلیه کرونا ..... ۶۸
- ۴-۳-۳- منبع یونش دوگانه (تخلیه کرونا و لامپ فرابنفش) ..... ۶۹
- ۴-۳-۱- عملکرد مستقل دو منبع ..... ۷۰
- ۴-۳-۲- نحوه یونش گونه‌های شیمیایی در دو منبع ..... ۷۲
- ۴-۳-۳- شرایط بهینه و منحنی کالیبراسیون برای دو منبع ..... ۷۷
- ۴-۳-۴- عملکرد همزمان دو منبع ..... ۷۸

#### فصل پنجم: تعیین پیک‌ها در طیف‌های تحرک یونی

- ۵-۱-۱- مقدمه ..... ۸۳
- ۵-۲-۲- کافتین ..... ۸۴
- ۵-۲-۱- شناسایی و اندازه‌گیری کافتین با روش‌های مختلف ..... ۸۵
- ۵-۲-۲- منشاء پیک‌ها در طیف تحرک یونی کافتین ..... ۸۵
- ۵-۲-۲- الف- طیف تحرک یونی کافتین ..... ۸۵
- ۵-۲-۲- ب- پایداری ترمودینامیکی ایزومرهای کافتین پروتونه شده ..... ۸۷
- ۵-۲-۲- ج- محاسبه پروتون‌خواهی موضعی کافتین ..... ۸۹

- ۹۰.....۵-۲-۵-د- پروتون خواهی درونی کافئین
- ۹۱.....۵-۲-۳- تعیین پیک ها
- ۹۱.....۵-۲-۳- الف- اثر غلظت
- ۹۳.....۵-۲-۳- ب- آمونیوم به عنوان یون واکنشگر
- ۹۴.....۵-۲-۴- فاصله پیک ها
- ۹۴.....۵-۲-۴- الف- حجم و مساحت سطح یون ها
- ۹۵.....۵-۲-۴- ب- توزیع بار و ممان دو قطبی یون ها
- ۹۶.....۵-۲-۵- جمع بندی بررسی های انجام شده بر روی کافئین
- ۹۸.....۵-۳- مورفین
- ۹۸.....۵-۳-۱- شناسایی و اندازه گیری مورفین با تکنیک های مختلف
- ۱۰۰.....۵-۳-۲- منشاء پیک های طیف تحرک یونی مورفین
- ۱۰۱.....۵-۳-۲- الف- پایداری ترمودینامیکی یون های مربوط به مورفین
- ۱۰۲.....۵-۳-۲- ب- بررسی شکست پیوندها
- ۱۰۴.....۵-۳-۲- ج- محاسبه پروتون خواهی و پروتون خواهی درونی ایزومرهای پروتونه شده مورفین
- ۱۰۵.....۵-۳-۲- د- بررسی اثر تغییر نوع یون واکنشگر بر طیف تحرک یونی مورفین
- ۱۰۵.....۵-۳-۲- ه- بررسی اثر تغییر غلظت مورفین بر شدت پیک ها
- ۱۰۶.....۵-۳-۳- جمع بندی مورفین
- ۱۰۸.....۵-۴- پرولین
- ۱۰۸.....۵-۴-۱- شناسایی و اندازه گیری پرولین با تکنیک های مختلف
- ۱۱۰.....۵-۴-۲- منشاء پیک های طیف تحرک یونی پرولین
- ۱۱۱.....۵-۴-۲- الف- محاسبه پایداری و پارامترهای ترمودینامیکی یون های مربوط به پرولین
- ۱۱۴.....۵-۴-۲- ب- طیف تحرک یونی گونه های مشابه با جزء های احتمالی از پرولین
- ۱۱۶.....۵-۴-۲- ج- بررسی اثر تغییر غلظت و نوع یون واکنشگر بر طیف تحرک یونی پرولین
- ۱۱۷.....۵-۴-۳- نتیجه گیری پرولین

- ۵-۵- کوکائین ..... ۱۱۹
- ۵-۵-۱- شناسایی و اندازه گیری کوکائین با تکنیک‌های مختلف ..... ۱۱۹
- ۵-۵-۲- طیف تحرک یونی کوکائین و شناسایی پیک‌ها ..... ۱۲۰
- ۵-۵-۲-الف- پایداری ترمودینامیکی یون‌های مربوط به کوکائین ..... ۱۲۲
- ۵-۵-۲-ب- محاسبه پروتون‌خواهی و پروتون‌خواهی درونی ایزومرهای پروتونه‌شده کوکائین ..... ۱۲۵
- ۵-۵-۲-ج- بررسی پیوندها ..... ۱۲۵
- ۵-۵-۲-د- طیف تحرک یونی گونه‌های مشابه با فرگمنت‌های کوکائین ..... ۱۲۶
- ۵-۵-۲-ر- بررسی اثر تغییر غلظت و نوع یون واکنشگر بر طیف تحرک یونی کوکائین ..... ۱۲۷
- ۵-۵-۳- نتیجه گیری کوکائین ..... ۱۲۸
- ۵-۶- نتیجه گیری کلی ..... ۱۳۰

#### فصل ششم: نتیجه گیری و آینده نگری

- ۶-۱- نتیجه گیری ..... ۱۳۲
- ۶-۲- پیشنهادات و آینده نگری ..... ۱۳۳
- مراجع ..... ۱۳۴

## چکیده:

در بخش اول این رساله مراحل طراحی و ساخت طیف‌سنج تحرک یونی با منبع یونش نوری بیان می‌شود. طیف تحرک یونی ترکیبات مختلف ارائه شده و اثرات دوپانت و حلال در طیف‌سنج تحرک یونی با منبع یونش لامپ فرابنفش بر طیف‌ها بررسی می‌شود. در این طراحی یک الکتروود پرده در جلوی لامپ فرابنفش تعبیه شده است که ناحیه یونش طیف‌سنج را به دو بخش تقسیم می‌کند. محتملترین مکانیسم یونش آنالیت با طراحی جدید در حضور دوپانت به این صورت بوده است که ابتدا فوتون‌ها با مولکول‌های دوپانت برهمکنش داده و یون‌های دوپانت ایجاد شده بار خود را به صورت یک پروتون به حلال منتقل می‌کنند. در این شرایط حلال پروتون‌دار شده می‌تواند آنالیت را از طریق انتقال پروتون یونیزه کند. مهمترین مزیت این طراحی افزایش جریان یونی در کنار کاهش مصرف دوپانت بوده است.

در بخش دوم بکارگیری دو منبع یونش لامپ فرابنفش و تخلیه کرونا در یک دستگاه ارائه می‌گردد. طراحی به گونه‌ای است که هر کدام از دو منبع می‌تواند بطور مستقل عمل کند و یا هر دو منبع هم زمان استفاده شود. طیف تحرک یونی گونه‌های شیمیایی مختلف با هر منبع یونش بطور جداگانه بدست آمد. با تعیین شرایط بهینه دستگاهی، حد تشخیص برای گونه اکریلین برابر  $0.11$  نانوگرم با منبع یونش تخلیه کرونا و  $0.3$  نانوگرم با منبع یونش لامپ فرابنفش بدست آمده است. در پایان این بخش عملکرد همزمان دو منبع یونش در طیف‌سنج تحرک یونی بررسی می‌شود.

بخش سوم به شناسایی پیک‌های طیف تحرک یونی حاصل از دو منبع یونیزاسیون فرابنفش و کرونا برای چند ترکیب که امکان جذب پروتون در محل‌های مختلف دارند مثل کافئین، اختصاص دارد. برای این منظور از یک سری آزمایشات تجربی و محاسبات کوانتومی استفاده شد. در بخش تجربی اثر عواملی مانند غلظت گونه مورد نظر و همچنین نوع یون واکنشگر بر وجود و شدت پیک‌ها بررسی شد. در بخش محاسبات کوانتومی پارامترهایی مانند پایداری ترمودینامیکی، میزان پروتون‌خواهی، ممان دو قطبی، تمرکز بار بر روی محل خاص در مولکول، تغییر دانسیته الکترونی و طول پیوندها و همچنین حجم و مساحت سطح ایزومرهای پروتونه شده بدست آمد. با مقایسه داده‌های حاصل از مشاهدات تجربی و محاسبات کوانتومی پیشنهاداتی در مورد گونه‌های یونی ایجاد کننده هر پیک ارائه شد. همچنین در این بخش برای اولین بار مفهوم "پروتون خواهی درونی" به عنوان سنجشی برای میزان تمایل جذب پروتون در بین محل‌های مختلف یک مولکول معرفی شده است.

**کلمات کلیدی:** طیف‌سنج تحرک یونی، منبع یونش، لامپ فرابنفش، تخلیه کرونا، پروتون خواهی، کافئین.

## فصل اول

### مقدمه

تحقیقاتی که در این رساله انجام شده شامل موارد زیر است:

الف) ارائه طراحی جدید برای استفاده از نور فرابنفش بعنوان منبع یونش در طیف‌سنج تحرک یونی و بررسی امکان جفت شدن این مجموعه با دستگاه کروماتوگرافی مایع.

ب) بکار بردن حداقل دو منبع یونش بطور همزمان در طیف‌سنج تحرک یونی. چراکه هر منبع یونشی در کنار مزایای خود، نارسایی‌هایی هم دارد، اگر در یک دستگاه از چند منبع بطور همزمان استفاده شود، این منابع می‌توانند کاستی‌های یکدیگر را پوشانده و کارایی بهتری ارائه دهند.

ج) شناسایی گونه‌های یونی ایجاد شده توسط دو منبع یونش در طیف‌سنج تحرک یونی به کمک محاسبات کوانتومی.

### ۱-۱- طیف‌سنجی تحرک یونی

طیف‌سنجی تحرک یونی (IMS) در سال ۱۹۷۰ توسط کهن<sup>۱</sup> و کاراسک<sup>۲</sup> با نام پلاسما کروماتوگرافی مطرح شد [۱]. این نوع طیف‌سنجی به عنوان تکنیکی برای تعیین گزینشی ترکیبات آلی در فاز گازی و در فشار محیط بطور گسترده بکار رفته است [۳،۲]. یکی از مهمترین ویژگی‌های دستگاه طیف‌سنج تحرک یونی توانایی انجام کار در فشار جو است. بنابراین کارکردن با این دستگاه احتیاج به پمپ‌های خلأ گران قیمت ندارد و می‌توان این دستگاه را در اندازه‌های کوچک هم طراحی نمود.

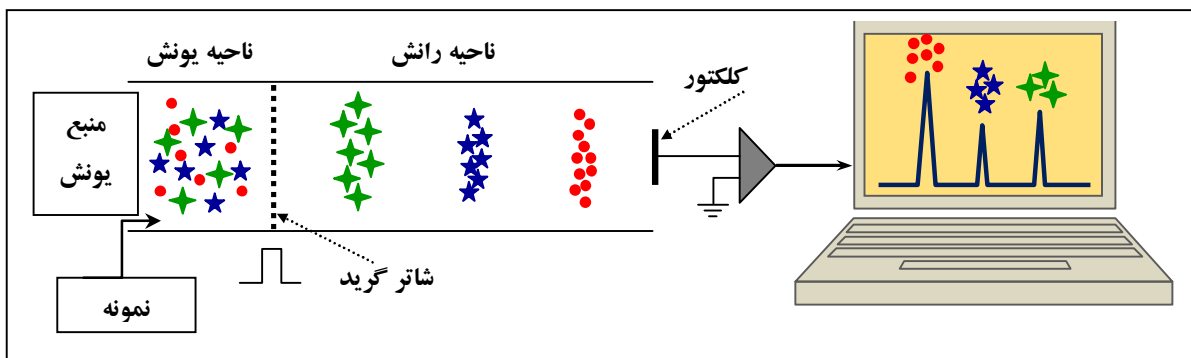
---

1. Cohen  
2. Karasek

طیف سنج تحرک یونی به عنوان یک تکنیک ارزان و قدرت مند برای تعیین مقدار ناچیز بسیاری از ترکیباتی مثل عوامل شیمیایی جنگی [۴]، مواد مخدر [۵،۶]، مواد منفجره [۷،۸،۹،۱۰] و بی هوش کننده‌ها [۱۱] بکار رفته است. طیف سنج تحرک یونی به عنوان یک آنالیزور چه در صنعت و چه در کارهای آزمایشگاهی برتری‌های منحصر به فردی نسبت به سایر تکنیک‌های تجزیه‌ای بر پایه مولکولی از جنبه‌های اندازه، وزن، میزان مصرف انرژی و تراکم اطلاعات<sup>۱</sup> دارد. بعلاوه IMS قابلیت پایش سریع و پیوسته<sup>۲</sup> را دارد. این تکنیک برای مشخص کردن نوع چوب [۱۲]، هیدروکربن‌های هالوژنه در هوا [۱۳]، ترکیبات ارگانوفسفره [۱۴]، نیکوتین [۱۵]، آمونیاک [۱۶]، گازهای خروجی از پلی‌مرها در صنعت نیمه رسانا [۱۷] و اتانول در آبجو [۱۸] و بسیاری ترکیبات دیگر بکار رفته است. همچنین IMS در زمینه میکروبی و بیولوژیکی هم بکار رفته است [۱۹] بطوری که باکتری‌های مختلفی با آن شناسایی شده‌اند [۲۰]. بعلاوه ترکیبات معدنی شامل نمک‌های قلیایی [۲۱] و سایر نمک‌های فلزی [۲۲] بطور موثری با این تکنیک شناسایی و جداسازی شده‌اند.

### ۱-۱-۱-۱ اساس کار طیف سنج تحرک یونی

شمایی از نحوه عملکرد دستگاه طیف سنج تحرک یونی در شکل (۱-۱) نشان داده شده است.



شکل (۱-۱) شمای کلی از نحوه عملکرد دستگاه طیف سنج تحرک یونی.

نمونه به همراه گاز حامل به ناحیه واکنش دستگاه وارد می‌شود و فرآیند یونش بر روی آن صورت می‌گیرد. سپس یون‌های تولید شده در هنگام باز بودن شاترگرید به ناحیه رانش وارد می‌شوند و تحت میدان الکتریکی یکنواخت این ناحیه، به سمت کلکتور حرکت می‌کنند و بر حسب تحرکشان از یکدیگر جدا شده و در زمان‌های متفاوت به کلکتور می‌رسند. با برخورد هر دسته از یون‌ها به کلکتور، یک سیگنال ایجاد می‌شود که محل هر سیگنال نشان دهنده نوع گونه و شدت آن متناسب با غلظت آن گونه است. با تغییر پلاریته دستگاه می‌توان یون‌های مثبت یا منفی را آشکار نمود.

بطور کلی در طیف سنج تحرک یونی جداسازی بر اساس تفاوت در تحرک یون‌ها تحت میدان الکتریکی ثابت و در مقابل یک جریان گاز خنثی انجام می‌شود. در شرایط معین و ثابت، سرعت ذرات به سطح مقطع برخورد آن‌ها بستگی دارد. بنابراین ذره‌ای که دارای سطح مقطع بزرگ‌تری است تحرک کمتری نسبت به ذره‌ای که سطح مقطع

1. Information density
2. Continuous real time monitoring

آن کوچک‌تر است خواهد داشت. میزان تحرک یونی برای هر یون از روی زمان پرواز آن در ناحیه شناوری محاسبه می‌شود. یک تفاوت اصلی طیف‌سنج تحرک یونی با طیف‌سنج جرمی این است که جداسازی در طیف‌سنج تحرک یونی نه تنها بر اساس تفاوت در جرم یونها انجام می‌شود، بلکه اندازه و شکل یونها نیز در این جداسازی اهمیت دارد. علت این موضوع در این نکته ریشه دارد که طیف‌سنج تحرک یونی بر خلاف طیف‌سنج جرمی در فشار اتمسفر کار می‌کند و یک یون در طول مسیر خود در هر ثانیه حدود  $10^{11}$  برخورد با گاز بافر در محیط خواهد داشت [۲۳]. رابطه کلی مربوط به محاسبه تحرک یونها در IMS به قرار زیر است [۲۴]:

$$K = \frac{3}{16} \frac{q}{N} \left( \frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right)^{1/2} \left( \frac{2\pi}{kT} \right)^{1/2} \frac{1}{\Omega_D} \quad (1-1)$$

در این رابطه  $K$  تحرک یونی،  $q$  بار یون،  $N$  چگالی عددی گاز بافر<sup>۱</sup>،  $m$  و  $M$  جرم‌های یون و گاز بافر،  $k$  ثابت بولتزمن،  $T$  دما بر حسب کلوین و  $\Omega_D$  سطح مقطع برخورد یون-مولکول<sup>۲</sup> می‌باشد. در حقیقت اطلاعات مربوط به ساختار سه بعدی یونها و عوامل الکترونیکی مربوط به نیروهای برهمکنش یون-مولکول در عبارت  $\Omega_D$  نهفته است [۲۵].

یکی از مهمترین بخش‌های طیف‌سنج تحرک یونی منبع یونش دستگاه است. به همین خاطر از زمان پیدایش این دستگاه تحقیقات فراوانی در جهت معرفی منابع یونش مناسب انجام شده است. در واقع توجه اصلی در این رساله نیز روی منبع یونش طیف‌سنج تحرک یونی بوده است. بیشتر طیف‌سنج‌های تحرک یونی از مواد رادیواکتیو مثل  $^{63}\text{Ni}$  به عنوان منبع یونش استفاده می‌کنند [۲۶]، که مزایای آن سادگی، ثبات، عدم نیاز به منبع تغذیه اضافی و راحتی کار است. اما این منبع نواقصی هم دارد که از جمله می‌توان به دامنه خطی محدود، گزینش‌پذیری پایین و نیازمند بودن به رعایت مقررات<sup>۳</sup> مربوط به مواد رادیواکتیو، اشاره کرد. از این رو منابع یونش غیر رادیواکتیو مورد توجه بوده‌اند. در این خصوص می‌توان به لامپ‌های فرابنفش [۲۷] (با انرژی یونش  $10/6 \text{ eV}$ ) و تخلیه کرومائی غیر متقارن [۲۸، ۲۹]، یونش لیزری [۳۰] و یونش سطحی [۳۱] اشاره کرد. با توسعه یونش الکترواسپری [۳۲، ۳۳] برای IMS، ترکیبات با وزن مولکولی بالا و غیر فرار به راحتی قابل آنالیز هستند، که بطور ویژه برای مخلوط‌های بیولوژیکی مفید است.

از آنجایی که در این پایان‌نامه دو روش یونش نوری و تخلیه کرونا استفاده شده است، در این فصل تاریخچه و مکانیسم این دو روش بیان می‌شود.

## ۲-۱- یونش توسط تخلیه کرونا

### ۱-۲-۱- معرفی تخلیه کرونا

تخلیه کرونا یکی از انواع تخلیه‌های الکتریکی است که در یک میدان قوی و غیر یکنواخت اتفاق می‌افتد. دو الکتروود فلزی که به یک منبع تغذیه DC متصل شده‌اند و در داخل یک محفظه قرار دارند، مثال ساده‌ای برای آشنایی

---

1. Number density  
2. Ion-neutral collision cross section  
3. Regulatory requirements



با مفهوم تخلیه الکتریکی است. محفظه را می توان با گازهای مختلف در فشارهای مختلف پر کرد. اگر ولتاژ کمی بین دو الکترود در حدود چند ولت اعمال شود، جریان خیلی کمی در حدود  $10^{-14}$  آمپر از مدار عبور می کند. یون-های موجود در گاز تحت تأثیر میدان الکتریکی باعث ایجاد این جریان می شود. سرعت تولید یون ها در شرایط معمولی حدود ۱۰ جفت یون در ثانیه است. همین یون ها عامل اولیه به وجود آورنده تخلیه الکتریکی می باشند. اگر پتانسیل بین الکترودها را افزایش دهیم، جریان الکتریکی به آرامی افزایش یافته تا این که در یک پتانسیل خاص یک مرتبه جریان جهش پیدا می کند. افزایش ناگهانی جریان نشان دهنده تخلیه الکتریکی است.

در اثر تخلیه کرونا تعدادی از مولکول های موجود بین دو الکترود برانگیخته شده و هنگام بازگشت به حالت پایه از خود فوتون ساطع می کنند که باعث نورانی شدن اطراف الکترود سوزنی شکل می گردد. خارج از این ناحیه میدان ضعیف است به طوری که الکترون ها نمی توانند مولکول ها را یونیزه کنند و لذا نوری نیز مشاهده نمی شود. به دلیل شباهت این پدیده به کرونا ی اطراف خورشید که در هنگام کسوف کامل خورشید قابل رؤیت است آن را کرونا نامیده اند.

از طراحی های متنوعی برای ایجاد تخلیه کرونا استفاده می شود که از میان اینها طراحی نقطه ای - صفحه ای<sup>۱</sup> جریان الکتریکی بیشتری را به وجود می آورد و می تواند به عنوان منبع پایدار و مناسب تولید یون و الکترون به کار رود. بطور معمول در چند سال گذشته از همین طراحی جهت منبع یونش تخلیه کرونا در دستگاه طیف سنج تحرک یونی در آزمایشگاه تحقیقاتی شیمی فیزیک استفاده شده است [۲۸]. این منبع شامل یک سوزن نوک تیز داخل یک قطعه تفلونی و یک صفحه فلزی است که در مقابل سوزن قرار دارد. بین این دو الکترود اختلاف پتانسیلی در حدود ۳-۲ کیلو ولت برقرار است. یک تخلیه الکتریکی آرام و ضعیف بین دو الکترود اتفاق می افتد که سبب یونش گاز حامل می شود.

نوع پلاریته اعمال شده به سوزن تعیین کننده جهت میدان الکتریکی است. بر این مبنا اگر پلاریته سوزن منفی باشد کرونا ی به وجود آمده را کرونا ی منفی و اگر پلاریته سوزن مثبت باشد کرونا ی به وجود آمده را کرونا ی مثبت می نامند.

#### ۱-۲-۱-الف- کرونا ی منفی

در کرونا ی منفی الکترود سوزن به قطب منفی و صفحه مقابلش به قطب مثبت متصل است. در اثر افزایش ولتاژ یون های موجود در هوا به سمت قطب های مخالف شتاب می گیرند و از آنجا که در نوک سوزن میدان الکتریکی بسیار شدیدی برقرار است، یون های مثبت به شدت شتاب گرفته و محکم به نوک سوزن برخورد می کنند و با برخورد به نوک سوزن موجب کنده شدن الکترون ها می شوند. الکترون های کنده شده به سرعت از سوزن دور شده و به طرف قطب مثبت شتاب می گیرند که در سر راه خود با مولکول های گاز برخورد کرده و آنها را یونیزه می کنند. به این ترتیب در اثر برخورد هر الکترون پرنرژی، الکترون های بیشتری بوجود می آید تا اینکه بهمنی از الکترون ها بوجود آمده و به این ترتیب مولکول ها یونیزه می شوند.

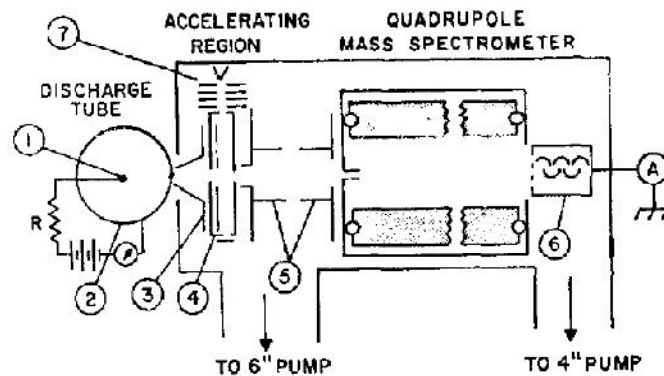
#### ۱-۲-۱-ب- کرونا ی مثبت

در کرونا ی مثبت، سوزن قطب مثبت و صفحه مقابل آن قطب منفی است. زمانی که پتانسیل بین دو الکترود برابر با پتانسیل آستانه باشد به سبب وجود میدان الکتریکی، الکترون های موجود بین این دو الکترود، شتاب می گیرند و در حین حرکت به سمت آند و با برخورد به مولکول های بین دو الکترود باعث یونیزه شدن می شوند. در نتیجه

تعداد زیادی الکترون تولید می‌شود که از طرف دیگر برخورد الکترون‌ها به مولکول‌های بین دو الکتروود باعث به وجود آمدن تعدادی مولکول برانگیخته می‌شود که این مولکول‌ها ضمن بازگشت به حالت پایه فوتون نشر می‌کنند. فوتون‌های نشر شده موجب پدیده فوتو یونش می‌شوند و الکترون‌های زیادی تولید می‌شود.

### ۱-۲-۲- کاربرد تخلیه کرونا در طیف‌سنج جرمی

استفاده از تخلیه کرونا به عنوان منبع یونش در طیف‌سنج جرمی بسیار متداول است. در سال ۱۹۶۶ شاهین یک طیف‌سنج جرمی با منبع یونش تخلیه کرونا در هوا و در فشار اتمسفر ساخت [۳۴]. شکل (۱-۲) شمایی از طیف‌سنج و لوله تخلیه را در آن طراحی نشان می‌دهد.



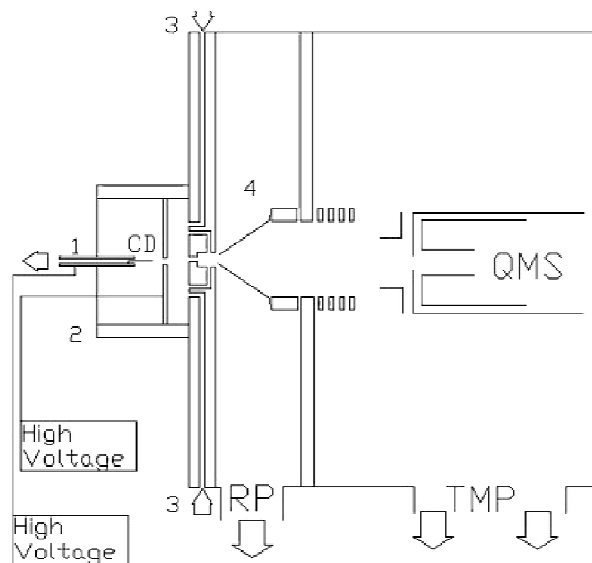
شکل (۱-۲): شمایی از لوله تخلیه و طیف‌سنج جرمی [۳۴]. ۱- سیم پلاتین به عنوان آند، ۲- لوله تخلیه استوانه‌ای، ۳- الکتروود کشنده، ۴- الکتروود بازتابنده، ۵- الکتروودهای کانونی کننده، ۶- عدسی‌های تکثیر کننده الکترون و ۷- ساختار تفنگ الکترونی.

یون‌هایی که در لوله تخلیه تولید می‌شوند توسط لنزهای الکتروستاتیک به داخل طیف‌سنج جرمی فرستاده می‌شوند. در این تحقیق یون‌های حاصل از تخلیه کرونا با گازهای نیتروژن، اکسیژن و هوا در حضور مقادیر مختلفی از بخار آب بررسی شده‌است. در ادامه با همین طراحی سطح مقطع برخورد و ثابت سرعت انواع واکنش‌های یون مولکول در تخلیه کرونا بررسی شده‌است [۳۵]. شکل (۱-۳) شمایی از یک دستگاه طیف‌سنج جرمی که در آن تخلیه کرونی منفی به عنوان منبع یونش بکار رفته است را نشان می‌دهد [۳۶].

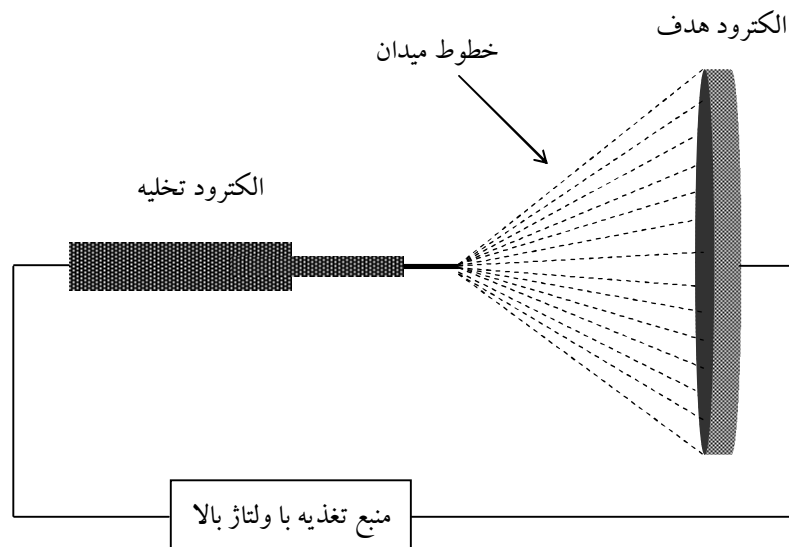
### ۱-۲-۳- تخلیه کرونا به عنوان منبع یونش در طیف‌سنج تحرک یونی

در سال‌های اخیر تخلیه کرونا توانسته جای خود را به عنوان منبع یونش در طیف‌سنج تحرک یونی به خوبی باز کند. این امر به این دلیل است که تخلیه کرونا قابلیت یونش دامنه وسیعی از انواع ترکیبات شیمیایی را دارد. [۳۷، ۳۸، ۳۹]. شکل (۱-۴) شمایی از ساختار نقطه‌ای-صفحه‌ای برای تخلیه کرونا به عنوان منبع یونش را نشان می‌دهد.

1. Extraction electrode
2. Repeller



شکل (۳-۱): شمایی از دستگاه طیف‌سنج جرمی که در آن تخلیه کرونا به عنوان منبع یونش بکار رفته است [۳۶]؛ در این شکل CD منبع تخلیه کرونا با طراحی نقطه‌ای-صفحه‌ای، RP پمپ چرخشی، TMP پمپ توربینی مولکولی، QMS طیف‌سنج جرمی چهارقطبی، (۱) ورودی گاز تخلیه کرونا، (۲) محفظه تخلیه کرونا، (۳) ورودی گاز و (۴) اسکیمر و لنزهای یونی هستند.



شکل (۴-۱): شمایی از ساختار نقطه‌ای صفحه‌ای برای تخلیه کرونا به عنوان منبع یونش در طیف‌سنج تحرک یونی

در واقع متداول‌ترین ساختار بکاررفته برای تخلیه کرونا در طیف‌سنج تحرک یونی ساختار نقطه‌ای-صفحه‌ای است. به عنوان مثال، در سال ۱۹۹۳ طیف‌سنج تحرک یونی با منبع یونش تخلیه کرونا با ساختار نقطه‌ای-صفحه‌ای ساخته شد [۴۰]. منبع یونش تخلیه کرونا در این طیف‌سنج از یک الکتروود تخلیه و یک الکتروود هدف و یک منبع تغذیه برای اعمال اختلاف پتانسیل بین دو الکتروود تشکیل شده است. اختلاف پتانسیل اعمال شده می‌تواند به صورت پالسی و یا پیوسته باشد.

### ۳-۱- یونش توسط لامپ فرابنفش

#### ۱-۳-۱- تاریخچه یونش نوری

یونش نوری در حدود ۴۰ سال قبل به عنوان یک روش شناسایی در کروماتوگرافی گازی با نام آشکارساز یونش نوری<sup>۱</sup> (PID) معرفی شد [۴۱] و حدود یک دهه بعد در کروماتوگرافی مایع بکار رفت [۴۲]. یونش نوری در فشار اتمسفر در سال ۲۰۰۰ به عنوان یک منبع یونش نرم در طیف سنج جرمی و به عنوان یک مکمل برای دو روش متداول یونش در فشار اتمسفر شامل یونش الکترواسپری<sup>۲</sup> (ESI) و یونش شیمیایی در فشار اتمسفر<sup>۳</sup> (APCI) مطرح شد [۴۳]. یونش نوری در فشار اتمسفر به عنوان منبع یونش در طیف سنج تحرک یونی نیز بکار رفته است [۴۴، ۴۵، ۴۶] که در این فصل بطور مفصل به آن پرداخته خواهد شد.

#### ۲-۳-۱- لامپ فرابنفش

برای انجام یونش نوری به منبعی نیاز است که فوتون‌های پر انرژی تولید کند. یکی از این منابع، لامپ تخلیه گازی UV است. لامپ از یک محفظه شیشه‌ای تشکیل شده که دو الکتروود در داخل آن قرار گرفته‌اند. داخل محفظه با یک گاز معین یا مخلوطی از چند گاز پر شده است. شکل (۵-۱) لامپ UV را نشان می‌دهد.



شکل (۵-۱): تصویر لامپ فرابنفش تجاری

یک ولتاژ بالا بین دو الکتروود اعمال می‌شود تا فرآیند تخلیه الکتریکی بین دو قطب لامپ اتفاق افتد. در اثر تخلیه الکتریکی یون‌ها، الکترون‌ها و اتم‌های برانگیخته تشکیل می‌شوند که در بازگشت به حالت پایه نور تولید می‌کنند. فوتون‌ها سپس از پنجره UV که در انتهای محفظه لامپ قرار گرفته، عبور می‌کنند تا محفظه یونش را مورد تابش قرار دهند.

لامپ‌های تخلیه ای که معمولاً در یونش نوری بکار می‌روند شامل آرگون ( $11/2 \text{ eV}$ )، کریپتون ( $10/0 \text{ eV}$ ) و زنون ( $8/4 \text{ eV}$ ) هستند. مناسب‌ترین لامپ، لامپی است که با گاز کریپتون پر شده باشد، چون انرژی فوتون‌های آن کمتر از اجزاء اصلی هوا مانند نیتروژن با پتانسیل یونش  $15/58 \text{ eV}$ ، آب با پتانسیل یونش  $12/62 \text{ eV}$ ، اکسیژن با پتانسیل یونش  $12/07 \text{ eV}$  و برخی از متداول‌ترین حلال‌ها (مثل متانول با پتانسیل یونش  $10/84 \text{ eV}$ ) [۴۷] است. به علاوه بخش زیادی از مولکول‌های شیمیایی که مورد بررسی قرار می‌گیرند انرژی یونش کمتر از  $10 \text{ eV}$  دارند.

1. Photo Ionization Detector
2. Electrospray ionization
3. Atmospheric pressure chemical ionization