دانشگاه تهران
پردیس علوم - دانشکده شیمی

پیش‌تغلیظ به روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشی و اندازه‌گیری اسپکترومتری عناصر واسطه(In، ...)

نگارش:
الهه کاظمی

استاد راهنما:
دکتر فرزانه شمیرانی

استاد مشاور:
دکتر نادر شکوفی

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد
در رشته شیمی تجزیه

بهمن ۱۳۸۷

به

وصف‌ناشدنی‌ترین واژه‌های زندگی

پدر و مادر عزیزتر از جانم

و

استادان فرهیخته‌ام که آموزگار اخلاق و انسانیت هستند.

از استاد عزیز و بزرگوارم، سرکار خانم دکتر فرزانه شمیرانی که امر راهنمایی مرا در این دوران بر عهده داشتند و دست یاریشان پشتوانه تمام لحظات کاری‌ام دراین تحقیق بود کمال تشکر و قدر دانی را داشته و آرزوی بهترینها را برای ایشان دارم.

زحمات استاد بزرگوارم جناب آقای دکتر شکوفی که امر مشاوره اینجانب را در این دوران به عهده داشتند ارج می‌نهم و موفقیت روزافزون را برای ایشان خواستارم.

از استاد بزرگوارم جناب آقای دکتر سرشتی که در امر داوری این پایان‌نامه قبول زحمت فرمودند صمیمانه سپاسگذارم.

دوستان عزیزم خانم‌ها دکتر مریم عزالدین، زهره زارعی و آقایان دکتر یوسفی، بغدادی و قره‌باغی را که گرمای همراهیشان تاریک‌ترین لحظه‌هایم را پرنور و رنگ حضورشان بیرنگ‌ترین لحظه‌هایم را پرطراوت ساخت، به ماندگارترین صفحات ذهنم خواهم سپرد.

از سرکار خانم فرزانه و مدلل به خاطر همکاری صمیمانه در طول این دوران کمال تشکر را دارم.

چکیده:

در کار تحقیقاتي حاضر، دو روش ترکیبي برای پیش تغلیظ و اندازه‌گیری یونهای فلزی استفاده شد.

در کار اول: امکان استفاده از روش میکرواستخراج مایع-مایع پخشي براي جداسازي و پیش‌تغلیظ مقادیر خیلي کم یون ایندیم در نمونه‌هاي مختلف و اندازه‌گیري آن بوسیله اسپکتروفوتومتري آشکارساز آرایه‌اي خطي-فیبرنوري(FO- LADS) مورد بررسي و تحقیق قرار گرفت. براي استخراج یون ایندیم و تبدیل آن به یک گونه هیدروفوب از لیگاند ۱-۲-(پیریدیل آزئو)-۲-نفتل(PAN) استفاده گردید.

پارامترهاي مؤثر بر استخراج از قبیل pH، غلظت لیگاند، نوع و حجم حلال استخراج‌کننده و پخش‌کننده، مورد بررسي قرار گرفته و بهینه گردید. تحت شرایط بهینه فاکتور تغلیظ ۱۶۰، حد تشخیص ۰/۳ میکروگرم بر لیتر و محدوده خطي ۳۰۰-۲ میکروگرم بر لیتر بدست آمد روش پیشنهادي به طور موفقیت‌آمیز براي اندازه‌گیري یون ایندیم در نمونه‌هاي آبي و نمونه‌هاي استاندارد مورد استفاده قرار گرفت.

در کار دوم: روش جدیدي براي گونه‌شناسي، پیش‌تغلیظ و جداسازي گونه‌هاي آهن در نمونه‌هاي مختلف با استفاده از استخراج نقطه ابري و سپس اندازه‌گیري به وسیله اسپکتروفوتومتري آشکارساز آرایه‌اي خطي-فیبرنوري (FO- LADS) ارائه شده است. اثر پارامترهاي مختلف مؤثر بر استخراج از قبیل pH، غلظت عامل کمپلکس‌دهنده، غلظت سورفاکتانت، دما، زمان تعادل و زمان سانتریفوژ مورد بررسي قرارگرفت و تحت شرایط بهینه، فاکتور افزایشي ۱۶۷ براي آهن(II) و ۱۵۸ براي آهن(III)، حد تشخیص ۰/۲ و ۰/٤ میکروگرم بر لیتر به ترتیب براي آهن(II) و آهن(III) بدست آمد. روش پیشنهادي براي گونه‌شناسي آهن در نمونه‌هاي مختلف مورد استفاده قرارگرفت.

فصل اول: اسپکتروسکوپي آشکارساز آرايه اي خطي-فيبر نوري(FO-LADS)

۱-۱- مقدمه ۱

۱-۲- طرح دستگاه FO-LADS ۱

۱-۳-اجزاء دستگاه FO-LADS ۴

۱-۳-۱- فیبر نوری ۴

۱-۳-۲- آشکارسازهای آرایه ای CCD ۶

۱-۳-۳- پلی کروماتور و اسپکتروگراف ۸

۱-۳-۴- اتصال فیبر نوری به منبع تابش و آشکارساز........ ۹

۱-۴- استفاده از سل با حجم کم برای FO-LADS ۱۱

فصل دوم: ميكرو استخراج مايع - مايع پخشي

۲-۱- مقدمه ۱۴

۲-۲- اصول میکرو استخراج مایع - مایع پخشی ۱۴

۲-۳- مراحل انجام میکرو استخراج مایع – مایع پخشی ۱۵

۲-۴- حلال استخراج کننده ۱۶

۲-۵- حلال پخش کننده ۱۶

۲-۶- سرنگ تزریق ۱۶

۲-۷- تئوری میکرو استخراج مایع - مایع پخشی ۱۷

۲-۸- سازگاری میکرو استخراج مایع - مایع پخشی با روش‌های آنالیز دستگاهی ۱۸

فصل سوم : اندازه گيري مقادير كم اينديم با استفاده از اسپكتروسكوپي آشكارساز آرايه اي خطي-فيبر نوري پس از پيش تغليظ به روش ميكرواستخراج مايع-مايع پخشي

۳-۱- خلاصه ۲۱

۳-۲- ایندیم، کاربردها و روشهای اندازه گیری ۲۱

۳-۳- مواد و دستگاههای مورد نیاز ۲۲

۳-۳-۱- تهیه محلولها واستاندارد ها ۲۲

۳-۳-۲- دستگاه ها ۲۲

۳-۴-روش کار میکرواستخراج مایع-مایع پخشی.. ۲۳

۳-۵- بررسی عوامل مؤثر بر استخراج ۲۳

۳-۵-۱- بررسی اثرpH ۲۳

۳-۵-۲- بررسی اثر غلظت لیگاند ۲۵

۳-۵-۳- بررسی اثر نوع و حجم حلال استخراج کننده ۲۶

۳-۵-۴- بررسی اثر نوع و حجم حلال پخش کننده ۲۷

۳-۵-۵- اثر زمان استخراج ۲۷

۳-۵-۶- اثر قدرت یونی و زمان سانتریفوژ.. ۲۸

۳-۵-۷- بررسی مزاحمتها ۲۸

۳-۶- ارقام شایستگی روش ۲۹

۳-۷- اندازه گیری ایندیم در نمونه های حقیقی ۳۰

۳-۸- مقایسه روش ارائه شده با سایر روش ها.. ۳۱

فصل چهارم: استخراج نقطه ابري

۴-۱-مقدمه........ ۳۴

۴-۲- فرایند استخراج نقطه ابری........ ۳۴

۴-۳- سورفاکتانت ها........ ۳۵

۴-۴- جدایی فاز در سیستم‌های مایسلی حاوی سورفاکتانت‌های غیریونی ۳۶

۴-۵- جدایی فاز در سیستم‌های مایسلی حاوی سورفاکتانت‌های زوج یونی و یونی ۳۷

۴-۶- مکانیسم جدایی فاز و ابری شدن در استخراج نقطه ابری ۳۸

۴-۷- مزایا و معایب روش استخراج نقطه ابری ۳۹

۴-۸- روش های دستگاهی اندازه گیری پس از استخراج نقطه ابری ۳۹

۴-۹- کاربردهای استخراج نقطه ابری ۴۰

۴-۹-۱کاربرد CPE در آنالیز عناصر........ ۴۱

۴-۹-۲-کاربرد CPE در گونه شناسی........ ۴۲

فصل پنجم :گونه شناسي و اندازه گيري آهن با استفاده از اسپكتروسكوپي آشكارساز آرايه اي خطي-فيبر نوري پس از پيش تغليظ به روش استخراج نقطه ابري

۵-۱- خلاصه ۴۴

۵-۲-آهن،راههای پیش تغلیظ و اندازه گیری آن ۴۴

۵-۳- مواد و دستگاه‌های مورد نیاز........ ۴۵

۵-۳-۱- محلول‌ها و استانداردها ۴۵

۵-۳-۲- دستگاه‌ها ۴۶

۵-۴- روش انجام آزمایش ۴۶

۵-۵- بهینه‌سازی شرایط ۴۷

۵-۵-۱- اثر pH........ ۴۷

۵-۵-۲- اثر غلظتPAN........ ۴۸

۵-۵-۳-اثر غلظت سورفاکتانتTriton X-۱۱۴ .... ۴۹

۵-۵-۴-اثر غلظت آسکوربیک اسید ۵۰

۵-۵-۵-اثر دما و زمان تعادل و زمان سانتریفوژ ۵۱

۵-۵-۶-بررسی و انتخاب رقیق کننده فاز استخراج شده ۵۲

۵-۵-۷-بررسی اثر مزاحمتها ۵۲

۵-۶- مشخصات تجزیه‌ای ۵۳

۵-۷-اندازه گیری و گونه شناسی آهن در نمونه های حقیقی ۵۴

۵-۸- مقایسه روش ارائه شده با سایر روش ها ۵۵

۱-۱- مقدمه

توسعه آشکارسازهای آرایه‌ای و کوچکترشدن ابعاد آنها باعث توسعه روش‌های اسپکتروسکوپی گردیده و همگامی این پیشرفت با رشد و توسعه استفاده از فیبرهای نوری و ترکیب این زمینه‌ها باعث توسعه این علوم و فن‌آوری در اسپکتروسکوپی شیمیایی گردیده است. استفاده از آشکارسازهای آرایه‌ای همزمان با فیبرهای نوری از طرف تعدادی از سازندگان دستگاههای اسپکتروسکوپی به صورت تجاری ارائه گردیده است.

این دستگاهها مزایای بسیاری از جمله کوچک بودن، راحتی کار، امکان دریافت حجم زیادی از اطلاعات و .... را دارند. با این وجود روش‌های ذکرشده به جهت حساسیت کمتر آشکارسازهای بکار رفته در مقایسه با آشکارسازهای PMT و نیز تلفات نوری بالا نسبت به روش‌های اصلی اسپکتروسکوپی حساسیت کمتری دارند. در کار حاضر با توجه به توانایی خاص فیبرهای نوری در انتقال مقاطع کوچک نوری و استفاده از آشکارسازهای آرایه‌ای در اندازه‌گیری سریع طیف‌ها، سعی گردید تا با ترکیب این روش با روش‌های پیش‌تغلیظ از پتانسیل این سیستم‌ها به نحو احسن در اندازه‌گیری‌های حساس با مقادیر بسیار کم گونه‌های شیمیایی استفاده گردد.

۱-۲- طرح دستگاه FO-LADS[۱]

طرح کلی دستگاه اسپکترومتر آشکارساز آرایه‌ای خطی-فیبرنوری (FO-LADS) در شکل ۱-۱ مشاهده می‌شود. این سیستم که شامل اجزاء ذکرشده در جدول ۱-۱ می‌باشد برای ناحیه طیفی فرابنفش-مرئی (UV-Vis) طرح گردیده است. لازم به ذکراست که درانتخاب اجزاء مختلف مثل فیبرنوری، عدسی‌ها، سل نمونه، شبکه، منبع‌تابش و آشکارساز آرایه‌ای محدوده طول‌موجی بایست مورد توجه قرار گیرد به طوریکه اجزاء مختلف پرتوهای مزبور را بتوانند از خود عبور دهند.

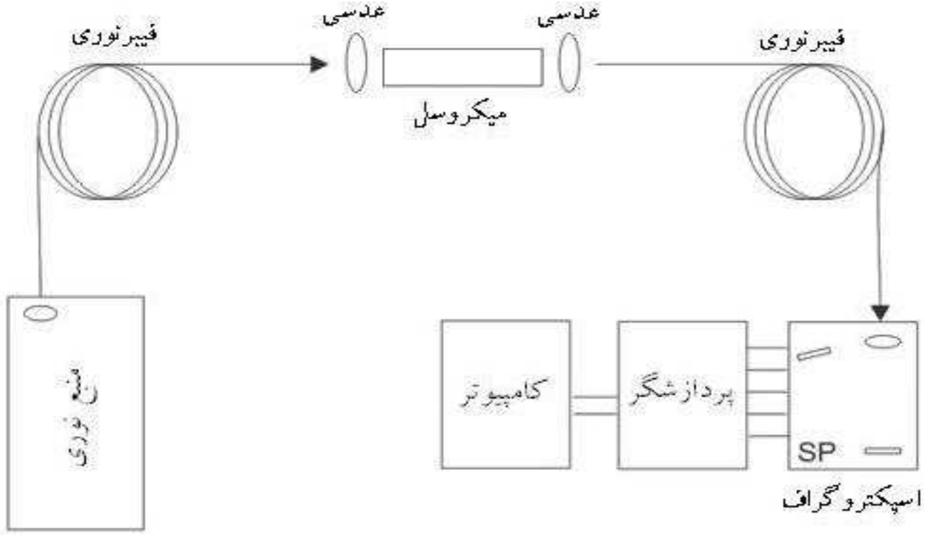
همانطوری که در شکل مشاهده می‌شود پرتوهای نوری حاصل از منبع تابش UV-Vis (۲۰۰-۹۰۰nm) وارد فیبرنوری شده که پس از عبور از آن توسط عدسی به سل نمونه تابانده می‌شود. این پرتوها پس از جمع‌آوری توسط عدسی دوم وارد فیبر دوم گردیده و به سمت پلی‌کروماتور هدایت می‌شود.

پرتوهای ورودی به پلی‌کروماتور پس از انعکاس به سطح شبکه ۱۲۰۰ Line/mm تابانده می‌شود. پرتوهای پخش شده ازروی سطح شبکه توسط یک آئینه متمرکزکننده به سطح آشکارساز آرایه‌ای

---

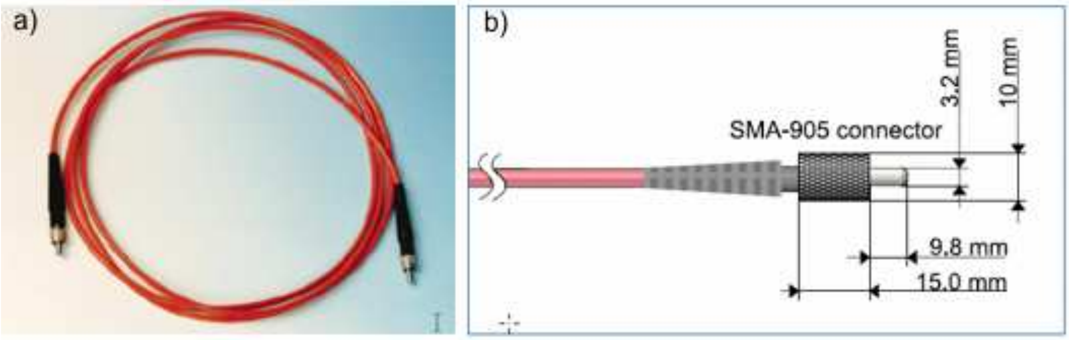
[۱] Fiber optic-linear Array spectroscopy

تابانده می‌شود. آشکارساز آرایه‌ای خطی به کار رفته از نوع CCD[۱] بوده و شامل ۲۰۴۸ جزء آشکارسازی (پیکسل) می‌باشد.


فیبرنوری
عدسی
عدسی
فیبرنوری
میکروسل
منبع نوری
کامپیوتر
پردازشگر
SP
اسپکتروگراف

شکل ۱-۱- طرح کلی دستگاه FO-LADS

اطلاعات الکترونیکی حاصله از آشکارساز آرایه‌ای پس از تقویت به صورت دیجیتالی در آمده و از طریق درگاههای سرعت بالای USB به کامپیوتر منتقل می گردد. این اطلاعات در نرم افزار مربوطه پردازش و ذخیره می گردد.


a)
b)
3.2 mm
10 mm
SMA-905 connector
9.8 mm
15.0 mm

شکل ۱-۲- (a) نمایی از فیبرنوری بکاررفته و (b) اتصال SMA

---

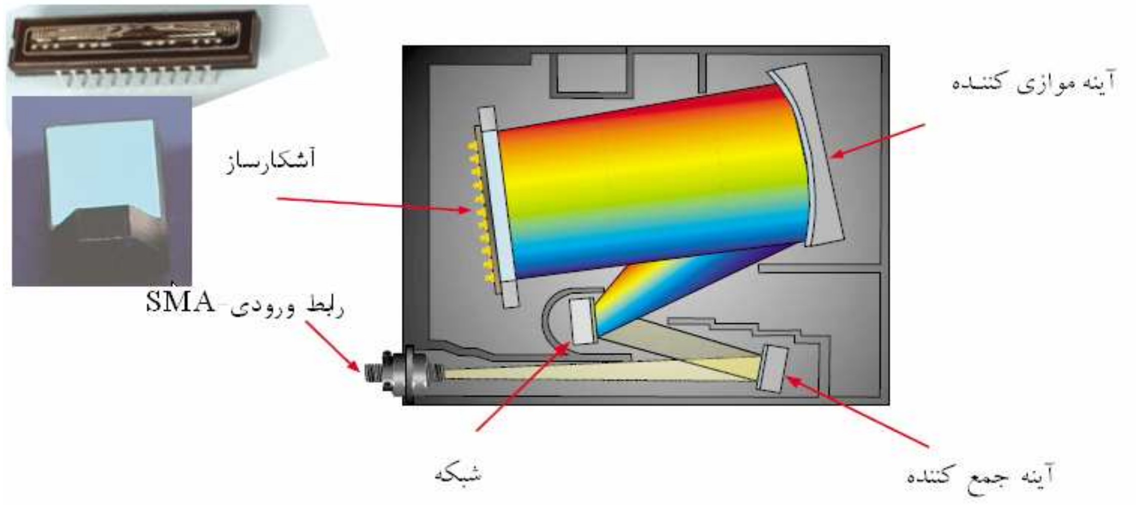
[۱] Charge Coupled Devices

جدول ۱-۱- مشخصات به کار رفته برای FO-LADS

بخشهای دستگاه	مشخصات
طراحی اپتیکی	Symmetrical Czerny-Turner, فاصله کانونی ۷۵ mm
آشکارساز	CCD linear array, ۲۰۴۸ pixels
شبکه	۱۲۰۰ Lines/mm
زمان انتگرالگیری	۲ msec
مبدل آنالوگ به دیجیتال	۱٤ bit, ۲MHz
نحوه اتصال	USB, ۱۲Mbps
سرعت انتقال داده ها	۳۰ msec/scan
فیبرنوری	ارابط SMA[1] , طول ۲ m , قطر ۲۰۰ µm
محل سل نمونه	رابط SMA , دو عدسی کوچک , مسیر نوری ۱۰ mm
میکرو سل	قطر ۱/۸ mm , مسیر نوری ۱۰ mm , ۵۰ µL استوانه‌ای

[1] نوعی از اتصالهای(رابط) فیبر نوری

بر این اساس دو بخش فیبرنوری و اتصال آن با سل حجم کم برای نمونه و همچنین بخش اسپکتروگراف از اهمیت خاص برخوردار می‌باشد. شکل ۱-۲ نمایی از فیبرنوری استفاده شده و نیز نوع اتصال فیبر با بخش‌های دیگر که از نوع اتصال SMA می‌باشد نشان داده شده است. بخش اسپکتروگراف سیستم شامل شبکه، آینه متمرکزکننده وآشکارساز آرایه‌ای CCD می‌باشد. این سیستم بصورت یک اسپکترومتر کوچک در ابعاد کف دست می‌باشد که در شکل ۱-۳ مشاهده می‌شود.



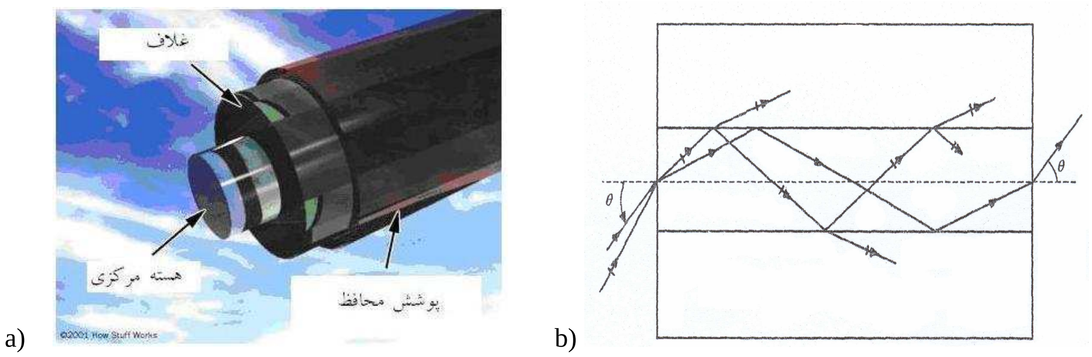
شکل ۱-۳- طرح داخلی اسپکتروگراف FO-LADS

۱-۳-اجزاء دستگاه FO-LADS

۱-۳-۱- فیبرنوری

ابداع، توسعه و گسترش فیبرنوری باعث تحولی بزرگ در زمینه‌های مخابرات نوری، انتقال سریع اطلاعات، الکترونیک نوری و سنسورهای فیزیکی و شیمیایی گردیده است. ساختار اصلی فیبرنوری شامل یک هسته مرکزی و غلاف بیرونی می‌باشد. هسته مرکزی از جنس سیلیکا بوده و در قطرهای ۵ تا ۱۰۰۰ میکرومتر تهیه می گردد [۲-۱].

قطر غلاف که دور تا دور هسته مرکزی را فرا گرفته معمولاً ۱۲۵ میکرومتر می‌باشد. برای استحکام فیبرنوری و محافظت آن، یک یا دو لایه پلاستیکی نرم و سخت به ترتیب درونی و بیرونی روی فیبر کشیده می‌شود. ساختار فیبرنوری و نحوه عملکرد آن در شکل ۱-٤ مشاهده می‌شود.



شکل ۱-٤- (a) ساختار فیبر نوری (b) نحوه عملکرد آن

با توجه به اینکه ضریب شکست هسته اصلی بیشتر از غلاف می‌باشد، پرتوهای نوری پس از ورود به فیبرنوری بازتاب نموده و این باز تابها باعث هدایت نور از داخل فیبرنوری می گردد.

امروزه فیبرنوری برای کاربردهای مختلف از جنس پلاستیک، شیشه و سیلیکات تهیه گردیده است. برای کاربردهای کیفیت بالا مثل کاربردهای اسپکتروسکوپی، سیلیکای مذاب سنتزی[1] (SiO_2 آمورف) استفاده می‌شود. هنگام تهیه فیبرنوری مقدار کمی از عناصر جهت دست یابی به خواص اپتیکی مناسب به آنهااضافه می‌شود (دوپ کردن[2]). عبور ناحیه طول موجی مشخص از ویژگیهای اصلی فیبرهای نوری است. با توجه به اینکه اغلب فیبرهای نوری تهیه شده از جنس سیلیکایی هستند حضور گروههای OH در این فیبرها خواص اسپکتروسکوپی فیبر را تغییر می‌دهد.

فیبرهای سیلیکایی با گروههای OH زیاد (ppm ۱۰۰۰- ۶۰۰) در ناحیه UV-Vis استفاده می‌شود (چون این فیبرها جذب کمی در این ناحیه دارند).برای ناحیه طول موج‌های پایین‌تر (زیر nm ۲۳۰) از فیبرهای مخصوص مقاوم در برابر تابش استفاده می‌شود (چون این فیبرها در اثر عبور پرتوهای نوری در زمانهای طولانی خاصیت خود را از دست می‌دهند).

با توجه به اینکه مولکولهای آب طیف ناحیه NIR را جذب می‌کنند و حضور آب (در واقع گروههای OH) در سیلیکا باعث جذب این ناحیه توسط فیبرهای سیلیکایی می گردد لذا جهت تهیه فیبر مناسب برای ناحیه NIR، آب از فیبر گرفته می‌شود. بنابراین با کاهش گروههای OH (کمتر از ۲ppm) جذب فیبر در ناحیه NIR کم شده و مناسب برای ناحیه Vis/NIR می‌شود.

---

[1] Synthetic fused silica
[2] Doped

۱-۳-۲- آشکارسازهای آرایه‌ای CCD

آشکاسازهای چندکاناله وقتی در سطح کانونی یک اسپکتروگراف قرار می‌گیرند امکان آشکارسازی همزمان طول موجهای مختلف را در تابش پخش‌شده فراهم می‌نمایند. آشکارسازهای چند کاناله‌ای که آشکارسازهای تکی مثل PMT را حول پرتوهای پخش شده استفاده می‌کنند از دیرباز در دستگاههایی مثل ICP-OES ، کوانتومتر و ... استفاده شده است. اما این سیستم‌ها به علت حجم بزرگ اجزاء آشکارسازی، با مشکلات فراوانی در تنظیم و اندازه‌گیری همراه می‌باشند. امروزه استفاده از آشکارسازهای نیمه‌هادی به صورت آرایه‌ای بسیار مورد توجه قرارگرفته است.

آشکارسازهای چندکاناله متعددی، از جمله آرایه‌های فتودیودی (PDAs)[1]، ابزارهای تزریق بار(CIDs)[2]، ابزارهای تزویج بار (CCDs)[3]و ... را می‌توان نام برد. آشکارسازهای چندکاناله‌ای که در اسپکتروفتومترها بیشتر به کار می‌روند، عمدتاً شامل PDA, CCD ها می‌باشند. امروزه این دو دسته به علت کوچک‌بودن و تعداد اجزاء آشکارسازی بیشتر در یک سطح مقطع کوچک، در زمینه‌های مختلف اسپکتروفتومتری کاربرد پیدا نموده‌اند [۷-۳].

سیستم CCD آشکارسازی است که توسط تکنولوژی مدارهای مجتمع توسعه یافته است. سیستم‌های CCD که امروزه بیشتر در آشکارسازهای فوتونی استفاده می‌شوند، بر اساس تولید بار الکتریکی توسط فوتون‌ها و جمع‌آوری و ذخیره آنها در خازنهای نیمه هادی-فلز- اکسید (MOS)[4] عمل می‌نمایند.

آشکارسازهای آرایه‌ای CCD به صورت‌های خطی و دوبعدی در پیکسل‌های[5] متفاوتی ارائه شده‌اند. هر پیکسل شامل یک الکترود هادی و یک لایه اکسید نازک به عنوان لایه جدا کننده در بالای بستر نیمه‌هادی نوع P می‌باشد. شکل ۱-۵ ساختار اصلی سیستم‌های CCD را نشان می‌دهد.

عملکرد این سیستمها به این ترتیب است که، خازن MOS ابتدا تحت بایاس معکوس قرار می‌گیرد. این کار با اعمال ولتاژ مثبت به الکترود فلزی صورت گرفته و باعث ایجاد یک ناحیه خالی در بستر نیمه هادی زیر الکترود می‌گردد (چاه پتانسیلی). تابش فوتون به نیمه‌هادی باعث ایجاد الکترون و حفره شده که الکترونها دراین چاه پتانسیلی ذخیره می‌شوند. هر چاه پتانسیلی تا $۱۰^{۶}$ الکترون را می‌تواند ذخیره نماید. فرایند ذخیره الکترون تابعی از زمان بوده لذا زمان جمع‌آوری بار از پارامترهای مهم آشکارسازی

---

[1] Photodiod Arrays

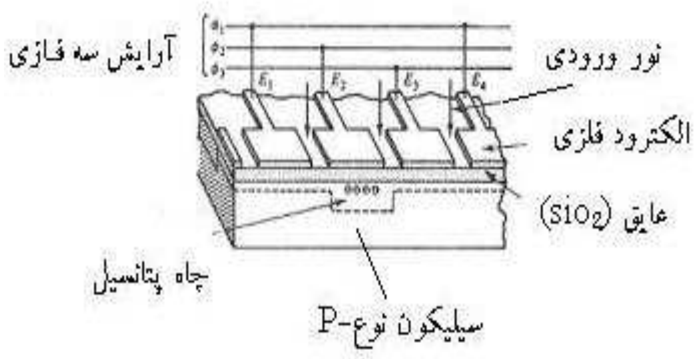
[2] Charge Injected Devices

[3] Charge Coupled Devices

[4] Metal Oxide Semiconductor

[5] Pixels

در CCD می‌باشد. مقدار بار جمع‌آوری‌شده تابعی خطی از شدت فوتون تابشی و زمان جمع‌آوری می‌باشد. عملکرد زمانی سه‌فازی برای جابجایی بارهای جمع‌آوری شده به صورت افقی و با سرعت بالا به سمت خروجی با استفاده از طراحی الکترونیکی سرعت بالا صورت می‌گیرد.


آرایش سه فازی
ϕ_1
ϕ_2
ϕ_3
E_1
E_2
E_3
E_4
نور ورودی
الکترود فلزی
عایق (SiO2)
چاه پتانسیل
سیلیکون نوع-P

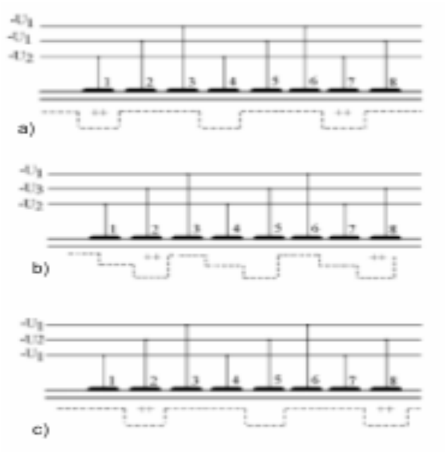
شکل ۱-۵- ساختار و طرح آشکارساز آرایه‌ای CCD

عملکرد سه‌فازی مورد نیاز جهت راه‌اندازی یک آشکارساز آرایه‌ای خطی را می‌توان در سه مرحله زیر توضیح داد که به ترتیب در شکل ۱-۶ نشان داده شده است.

الف) ذخیره اطلاعات در نقاط ۱،٤،۷

ب) انتقال اطلاعات به وسیله ساختار CCD

پ) ذخیره اطلاعات در نقاط ۲،۵،۸


$-U_3$
$-U_1$
$-U_2$
1
2
3
4
5
6
7
8
a)
b)
c)

شکل ۱-٦- نحوه عملکرد سه‌فازی آشکارساز CCD

این اطلاعات در هر سری روبش برای تمام پیکسل‌ها ثبت می‌شود و سپس روبش دیگر با یک قطع و وصل الکترونیکی اتوماتیک صورت می‌گیرد. بدین ترتیب این روبش‌های الکترونیکی در طول زمان کار سیستم به صورت پی در پی انجام می‌گیرد.

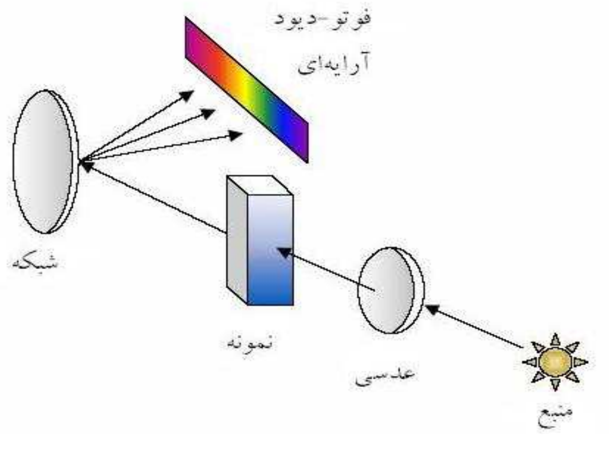
۱-۳-۳- پلی کروماتور و اسپکتروگراف

امروزه پلی‌کروماتورهایی که بتوانند پرتوهای نوری جدا شده را بر روی آشکارسازهای آرایه‌ای اعمال نمایند بطور روزافزونی مورد توجه قرار گرفته است. اسپکتروگراف‌های بر پایه آشکارساز آرایه‌ای در دستگاههای ICP-OES و HPLC به کار گرفته شده‌اند.

آشکارسازهای آرایه‌ای امکان تهیه اسپکتروگراف در ابعاد کوچکتر و طراحی‌های متنوع‌تر را امکانپذیر می‌سازند. به کارگیری تکنولوژی فیبرنوری در سیستم‌های مزبور باعث افزایش کارایی و توسعه این اسپکتروگراف‌ها و به طبع آن اسپکترومترهای مربوطه گردیده است [۹-۸].

با توجه به طراحی‌های خطی و دوبعدی که آشکارسازهای آرایه‌ای دارند، اسپکتروگراف‌های مورد استفاده در دستگاههای تجزیه‌ای به دو صورت اسپکتروگراف با آشکارسازی خطی و اسپکتروگراف با آشکارسازی دوبعدی (سطح) می باشند.

اسپکتروگراف با آشکارساز آرایه‌ای خطی با استفاده از شبکه[1] در دستگاههای اسپکتروفوتومتر، کوانتومتر و کروماتوگرافی مایع بکار گرفته شده است. یک نمونه از طرح اسپکتروگراف با آشکارسازی آرایه‌ای خطی در شکل ۱-۷ مشاهده می‌شود.



شکل ۱-۷- اسپکتروگراف بر پایه آشکارساز آرایه‌ای خطی

---

[1] Grating

۱-۳-٤- اتصال فیبرنوری به منبع تابش و آشکارساز

برای اتصال فیبرنوری به اجزاء دیگر مثل منبع تابش، آشکارساز، فیلتر، ... کیفیت محل اتصال فیبر بسیار مهم است. این سطح بایست صاف و بدون ترک‌خوردگی باشد. همچنین گشودگی عددی[۱] (مقیاسی برای قا بلیت فیبر نوری در جمع کردن نور فرودی) و قطر فیبر نیز از پارامترهای مهمی است که باید مورد توجه قرار گیرد. اتصال منبع تابش به فیبرنوری با استفاده از عدسی همگرا که عمدتاً عدسی شیئی میکروسکوپ است صورت می‌گیرد (عدسی شیئی میکروسکوپ شامل سه عدسی می‌باشد). انتخاب این عدسی بستگی به نوع منبع تابش و فیبر مورد استفاده دارد. دو پارامتر این عدسی یعنی گشودگی عددی و بزرگنمایی در این اتصال اهمیت دارد. جدول ۸-۲ مشخصات چند نمونه عدسی شیئی آورده شده است.

جدول ۸-۲- مشخصات چند نمونه عدسی شیئی

بزرگنمایی	گشودگی عددی (NA)	فاصله کانونی
٥ X	۰/۱۰	۲٥ mm
۱۰ X	۰/۲٥	۱۰ mm
۲۰ X	۰/٤۰	٤ mm
٤۰ X	۰/٦٥	۲ mm

وقتی یک لیزر هلیم-نئون با قطر باریکه به اندازه یک میلی‌متر به عنوان منبع تابش استفاده می‌شود باریکه نور به طور کامل دهانه ورودی عدسی شیئی را نمی‌پوشاند در نتیجه عدسی شیئی یک گشودگی عددی موُثری خواهد داشت که از مقدار اصلی کمتر است.

از طرفی یکی از ویژگی‌های فیبرنوری گشودگی عددی آن است که برای کارایی بالای تزویج نور باید به طور تقریبی برابر با گشودگی عددی عدسی شیئی باشد. این به آن معناست که برای ورود نور لیزر هلیم-نئون به یک فیبر با گشودگی عددی ۰/۱، انتخاب یک عدسی شیئی با بزرگنمایی پنج برابر (٥X) لازم است.

کوچک بودن گشودگی موثر عدسی شیئی منجر به یک ناتطبیقی گشودگی پرتوها می‌گردد. علت دیگر این ناتطبیقی مربوط به بزرگنمایی عدسی شیئ است. بزگنمایی عدسی شیئی ضریبی است که توسط آن تصویر یک شیئی واقع در صفحه کانونی در صفحه تصویر بزرگتر مشاهده می‌شود. در مقابل

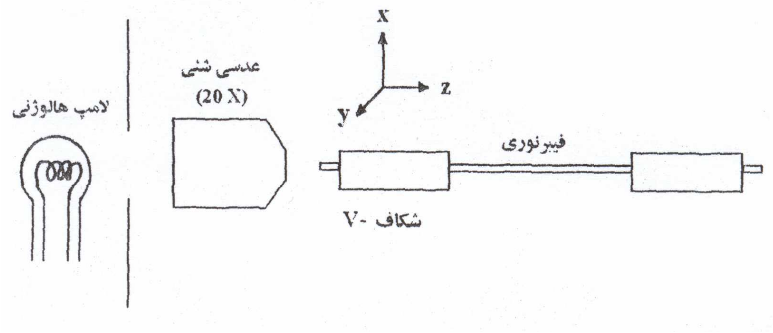
---

[۱] Numerical aperture

اگر شئی در صفحه تصویر قرار گیرد تصویر آن در صفحه کانونی کوچکتر ظاهر می‌شود. در این حالت ضریب کوچک‌نمایی به یک اندازه است. بنابراین یک عدسی شیئی برای تزویج نور به کار گرفته می‌شود. اندازه لکه نور کانونی‌شده بستگی به بزرگنمایی آن دارد.

پارامتر دیگری که برای تزویج بیشینهٔ نور به فیبر بایست مدنظر باشد اندازه لکه نور کانونی‌شده در ابتدای ورودی فیبر می‌باشد. این اندازه بایست برابر لکه نور توزیع میدان در فیبر باشد که به طور تقریبی برابر با شعاع هسته اصلی فیبر است. چون قطر هسته اصلی فیبر کوچک است استفاده از عدسی شیئی با بزگنمایی زیاد در اولویت قرار می‌گیرد که با معیار نخست در تضاد است. زیرا هر چه بزرگنمایی شیئی بزرگتر باشد گشودگی عددی آن نیز بیشتر می‌شود.

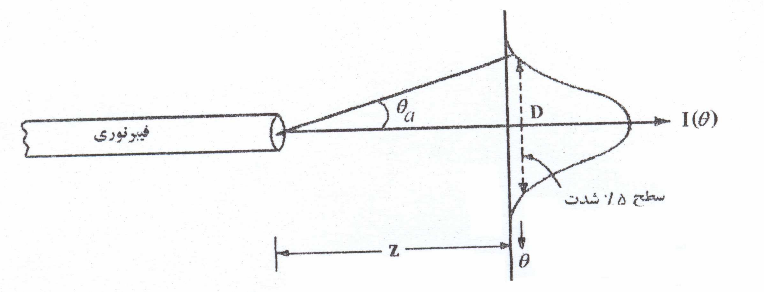
بنابراین باید انتخاب طوری صورت بگیرد که تناقص این دو معیار نسبت به هم به حداقل برسد. همراستایی اجزاء مختلف اسپکترومتر و فیبرنوری و تنظیم‌مکانی و زاویه‌ای اجزاء نسبت به هم نیز از دیگر پارامترهای مهم می‌باشد. یک آرایش از ورود نور به فیبر نوری در شکل ۱-۸ مشاهده می‌شود.



شکل ۱-۸- آرایشی از اتصال منبع تابش هالوژنی به فیبر نوری با استفاده از یک عدسی شیئی

مطالب ارائه‌شده فوق برای تزویج از فیبرنوری به سایر اجزاء و آشکارساز نیز قابل استفاده است. نور از انتهای فیبر به صورت مخروطی با گشودگی عددی معین خارج‌شده و دارای پروفایل شدت گوسی می باشد (شکل۱-۹). اگر سطح فعال آشکارساز کوچک باشد نور خروجی از فیبر توسط یک عدسی برروی ناحیه فعال کانونی می‌شود.

در برخی موارد خروجی موازی‌شده از فیبر و یا تصویر بزرگ‌شده انتهای فیبر مورد نیاز است. در چنین موقعیتی می‌توان از یک عدسی شیئی مناسب برای دریافت نور از فیبر استفاده کرد.


فیبرنوری
θ_a
D
$I(\theta)$
سطح ۵٪ شدت
z
θ

شکل ۱-۹- نمایی از پرتو خروجی از فیبرنوری

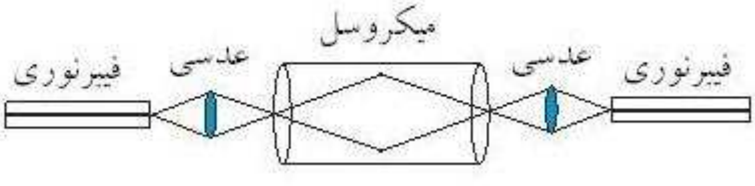
۱-٤- استفاده از سل با حجم کم برای FO-LADS

در کار حاضر از سل‌های ۵۰ میکرولیتر استوانه‌ای شکل استفاده گردید. این سل‌ها مانند سل‌های استاندارد از نوع کوارتز و با طول مسیر mm ۱۰ بوده و دارای قطر داخلی mm ۱/۸ می‌باشد. شکل ۱-۱۰ طرح محل سل در اسپکتروفتومتری و سل ۵۰ میکرولیتر استوانه‌ای را نشان می‌دهد.

شکل ۱-۱۰- (a) محل سل (b) میکروسل

بررسی مسیرهای پرتوهای نوری در سل نمونه، طرحی به صورت شکل ۱-۱۱ را ارائه می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود پرتوهای خروجی از فیبرنوری توسط عدسی متمرکز و سپس واگرا می‌شوند تا حجم نوری بالایی از نمونه و سل نمونه عبور نماید. سپس این پرتوها توسط عدسی دوم جمع‌آوری و به داخل فیبرنوری دوم هدایت می‌شود.

همانطوری که مشاهده می‌شود مسیرنوری مخروطی خروجی از فیبر نوری و نیز مسیر نوری مخروطی در محل نمونه، استفاده از سل‌های با حجم کم و به شکل استوانه‌ای را به خوبی توجیه می‌نماید.



شکل ۱-۱۱- مسیر نوری مخروطی در محل نمونه

در کار حاضر از توانایی اسپکتروسکوپی فیبرنوری-دتکتورهای آرایه‌ای خطی برای اندازه گیری فلزات با غلضتهای بسیار کم و در حجم های کم بعد از به کارگیری روشهای پیش تغلیظ استفاده شد.