



جمهوری اسلامی ایران
Islamic Republic of Iran
سازمان ملی استاندارد ایران

Iranian National Standardization Organization



استاندارد ملی ایران
۱۵۵۲۴
چاپ اول

۱۳۹۷



دارای محتوای رنگی

INSO
15524
1st Edition

2018

فناوری نانو - مشخصه یابی نانومواد با استفاده
از پلاسمای جفت شده القایی (ICP) - روش
آزمون

**Nanotechnology- Nanomaterial
characterization by inductively coupled
plasma (ICP) - Test method**

ICS: 07.30

سازمان ملی استاندارد ایران

تهران، ضلع جنوب غربی میدان ونک، خیابان ولیعصر، پلاک ۲

صندوق پستی: ۶۱۳۹-۱۴۱۵۵ تهران- ایران

تلفن: ۵-۸۸۸۷۹۴۶۱

دورنگار: ۸۸۸۸۷۰۸۰ و ۸۸۸۸۷۱۰۳

کرج - شهر صنعتی، میدان استاندارد

صندوق پستی: ۱۶۳-۳۱۵۸۵ کرج - ایران

تلفن: ۸-۳۲۸۰۶۰۳۱ (۰۲۶)

دورنگار: ۳۲۸۰۸۱۱۴ (۰۲۶)

رایانامه: standard@isiri.gov.ir

وبگاه: <http://www.isiri.gov.ir>

Iranian National Standardization Organization (INSO)

No.1294 Valiasr Ave., South western corner of Vanak Sq., Tehran, Iran

P. O. Box: 14155-6139, Tehran, Iran

Tel: + 98 (21) 88879461-5

Fax: + 98 (21) 88887080, 88887103

Standard Square, Karaj, Iran

P.O. Box: 31585-163, Karaj, Iran

Tel: + 98 (26) 32806031-8

Fax: + 98 (26) 32808114

Email: standard@isiri.gov.ir

Website: <http://www.isiri.gov.ir>

به نام خدا

آشنایی با سازمان ملی استاندارد ایران

سازمان ملی استاندارد ایران به موجب بند یک ماده ۳ قانون اصلاح قوانین و مقررات مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، مصوب بهمن ماه ۱۳۷۱ تنها مرجع رسمی کشور است که وظیفه تعیین، تدوین و نشر استانداردهای ملی (رسمی) ایران را به عهده دارد.

تدوین استاندارد در حوزه‌های مختلف در کمیسیون‌های فنی مرکب از کارشناسان سازمان، صاحب‌نظران مراکز و مؤسسات علمی، پژوهشی، تولیدی و اقتصادی آگاه و مرتبط انجام می‌شود و کوششی همگام با مصالح ملی و با توجه به شرایط تولیدی، فناوری و تجاری است که از مشارکت آگاهانه و منصفانه صاحبان حق و نفع، شامل تولیدکنندگان، مصرف‌کنندگان، صادرکنندگان و واردکنندگان، مراکز علمی و تخصصی، نهادها، سازمان‌های دولتی و غیردولتی حاصل می‌شود. پیش‌نویس استانداردهای ملی ایران برای نظرخواهی به مراجع ذی‌نفع و اعضای کمیسیون‌های مربوط ارسال می‌شود و پس از دریافت نظرها و پیشنهادهای در کمیته ملی مرتبط با آن رشته طرح و در صورت تصویب، به عنوان استاندارد ملی (رسمی) ایران چاپ و منتشر می‌شود.

پیش‌نویس استانداردهایی که مؤسسات و سازمان‌های علاقه‌مند و ذی‌صلاح نیز با رعایت ضوابط تعیین شده تهیه می‌کنند در کمیته ملی طرح، بررسی و در صورت تصویب، به عنوان استاندارد ملی ایران چاپ و منتشر می‌شود. بدین ترتیب، استانداردهایی ملی تلقی می‌شود که بر اساس مقررات استاندارد ملی ایران شماره ۵ تدوین و در کمیته ملی استاندارد مربوط که در سازمان ملی استاندارد ایران تشکیل می‌شود به تصویب رسیده باشد.

سازمان ملی استاندارد ایران از اعضای اصلی سازمان بین‌المللی استاندارد (ISO)^۱، کمیسیون بین‌المللی الکتروتکنیک (IEC)^۲ و سازمان بین‌المللی اندازه‌شناسی قانونی (OIML)^۳ است و به عنوان تنها رابط^۴ کمیسیون کدکس غذایی (CAC)^۵ در کشور فعالیت می‌کند. در تدوین استانداردهای ملی ایران ضمن توجه به شرایط کلی و نیازمندی‌های خاص کشور، از آخرین پیشرفت‌های علمی، فنی و صنعتی جهان و استانداردهای بین‌المللی بهره‌گیری می‌شود.

سازمان ملی استاندارد ایران می‌تواند با رعایت موازین پیش‌بینی شده در قانون، برای حمایت از مصرف‌کنندگان، حفظ سلامت و ایمنی فردی و عمومی، حصول اطمینان از کیفیت محصولات و ملاحظات زیست‌محیطی و اقتصادی، اجرای بعضی از استانداردهای ملی ایران را برای محصولات تولیدی داخل کشور و/یا اقلام وارداتی، با تصویب شورای عالی استاندارد، اجباری کند. سازمان می‌تواند به منظور حفظ بازارهای بین‌المللی برای محصولات کشور، اجرای استاندارد کالاهای صادراتی و درجه‌بندی آن را اجباری کند. همچنین برای اطمینان بخشیدن به استفاده‌کنندگان از خدمات سازمان‌ها و مؤسسات فعال در زمینه مشاوره، آموزش، بازرسی، ممیزی و صدور گواهی سیستم‌های مدیریت کیفیت و مدیریت زیست‌محیطی، آزمایشگاه‌ها و مراکز کالیبراسیون (واسنجی) وسایل سنجش، سازمان ملی استاندارد این‌گونه سازمان‌ها و مؤسسات را بر اساس ضوابط نظام تأیید صلاحیت ایران ارزیابی می‌کند و در صورت احراز شرایط لازم، گواهینامه تأیید صلاحیت به آن‌ها اعطا و بر عملکرد آن‌ها نظارت می‌کند. ترویج دستگاه بین‌المللی یکاها، کالیبراسیون وسایل سنجش، تعیین عیار فلزات گرانبها و انجام تحقیقات کاربردی برای ارتقای سطح استانداردهای ملی ایران از دیگر وظایف این سازمان است.

- 1- International Organization for Standardization
- 2- International Electrotechnical Commission
- 3- International Organization for Legal Metrology (Organisation Internationale de Metrologie Legals)
- 4- Contact point
- 5- Codex Alimentarius Commission

کمیسیون فنی تدوین استاندارد

« فناوری نانو - مشخصه یابی نانومواد با استفاده از پلاسما جفت شده القایی (ICP) -

روش آزمون»

سمت و/یا محل اشتغال:

عضو هیئت علمی - دانشگاه صنعتی شریف

رئیس:

پورجوادی، علی
(دکتری شیمی)

دبیر:

سهرابی جهرمی، ابوذر
(دکترای مهندسی مواد)

مدیر عامل - شرکت راصد توسعه فناوری های پیشرفته

اعضا: (اسامی به ترتیب حروف الفبا)

کارشناس استاندارد - شرکت راصد توسعه فناوری های پیشرفته

آگند، روح اله

(کارشناسی ارشد مهندسی مواد)

کارشناس - شرکت راصد توسعه فناوری های پیشرفته

حسن زاده، محمد

(کارشناسی ارشد مهندسی مواد)

کارشناس - آزمایشگاه جامع مرکزی پژوهشگاه شیمی و مهندسی
شیمی ایران

دانشیار، حسام

(کارشناسی ارشد شیمی تجزیه)

کارشناس - دستگاه ICP-OES مرکز پژوهش های کاربردی -
سازمان زمین شناسی و اکتشافات معدنی کشور

کاووسی، اعظم

(کارشناسی ارشد شیمی تجزیه)

مسئول آزمایشگاه ICP-MS - مرکز پژوهش های کاربردی -
سازمان زمین شناسی و اکتشافات معدنی کشور

شفیعی کیسمی، امیر

(کارشناسی ارشد شیمی کاربردی)

کارشناس دستگاه ICP-MS - مرکز پژوهش های کاربردی -
سازمان زمین شناسی و اکتشافات معدنی کشور

نجفی اصلی پاشاکی، شبنم

(کارشناسی ارشد شیمی تجزیه)

معاونت مرکز پژوهش های کاربردی و آزمایشگاه های مرکزی
مرجع

ویسه، سمیه

(دکترای شیمی تجزیه)

ویراستار:

کارشناس استاندارد - نایب رئیس کمیته فنی متناظر فناوری نانو

فهرست مندرجات

صفحه	عنوان
ح	پیش‌گفتار
ط	مقدمه
۱	۱ هدف و دامنه کاربرد
۱	۲ مراجع الزامی
۲	۳ اصطلاحات و تعاریف
۶	۴ روش پلاجا جرمی (ICP – MS)
۶	۴-۱ مبانی کلی
۷	۴-۲ اجزاء دستگاهی پلاجا-جرمی
۸	۴-۳ آماده‌سازی نمونه برای آزمون پلاجا-جرمی
۸	۴-۴ تداخلات موجود در روش پلاجا-جرمی
۱۲	۴-۵ روش انجام آزمون پلاجا-جرمی
۱۳	۴-۶ بیان نتایج
۱۳	۴-۷ گزارش آزمون پلاجا جرمی
۱۴	۵ روش پلاجا نشری (ICP – OES)
۱۴	۵-۱ مبانی کلی
۱۴	۵-۲ اجزاء دستگاهی پلاجا-نشری
۱۷	۵-۳ آماده‌سازی نمونه برای آزمون پلاجا-نشری
۱۷	۵-۴ تداخلات پلاجا-نشری
۱۹	۵-۵ روش انجام آزمون پلاجا-نشری
۲۰	۵-۶ گزارش آزمون
۲۱	پیوست الف (الزامی) - شرایط لازم برای مواد، واکنش‌گرها و نمونه‌های مرجع مورد استفاده در پلاجا
۲۴	پیوست ب (الزامی) - روش تجزیه عنصر مورد نظر
۲۷	پیوست پ (الزامی) - برخی از مهمترین تداخلات طیفی مربوط به عناصر گوناگون

صفحه	عنوان
۳۳	پیوست ت (آگاهی دهنده) - برخی از محلول‌های کنترل‌کننده تداخل مورد استفاده در آزمون پلاجا
۳۴	پیوست ث (آگاهی دهنده) - محلول‌های گوناگون مورد استفاده در آزمون پلاجا
۳۵	پیوست ج (آگاهی دهنده) - فرم پیشنهادی جهت بیان نتایج آزمون پلاجا
۳۶	پیوست چ (آگاهی دهنده) - برخی از روش‌های آماده‌سازی نمونه جهت آزمون پلاجا
۴۳	پیوست ح (آگاهی دهنده) - مهمترین تداخلات طیفی موجود در پلاجا- نشری
۴۶	پیوست خ (آگاهی دهنده) - ملاحظات آزمون پلاجا- جرمی نانوذرات منفرد؛ مورد مطالعاتی کاربردی: نانوذرات طلا و نقره
۵۵	پیوست د (آگاهی دهنده) - ملاحظات آزمون پلاجا برای نانوذرات

پیش‌گفتار

استاندارد «فناوری نانو- مشخصه‌یابی نانومواد با استفاده از پلاسمای جفت شده القایی (ICP)- روش آزمون» که پیش‌نویس آن در کمیسیون‌های مربوط تهیه و تدوین شده است، در هفتمین اجلاس کمیته ملی استاندارد فناوری نانو مورخ ۹۷/۰۵/۲۳ تصویب شد. اینک این استاندارد به استناد بند یک ماده ۳ قانون اصلاح قوانین و مقررات مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، مصوب بهمن ماه ۱۳۷۱، به عنوان استاندارد ملی ایران منتشر می‌شود.

استانداردهای ملی ایران بر اساس استاندارد ملی ایران شماره ۵ (استانداردهای ملی ایران- ساختار و شیوه نگارش) تدوین می‌شوند. برای حفظ همگامی و هماهنگی با تحولات و پیشرفت‌های ملی و جهانی در زمینه صنایع، علوم و خدمات، استانداردهای ملی ایران در صورت لزوم تجدیدنظر خواهند شد و هر پیشنهادی که برای اصلاح و تکمیل این استانداردها ارائه شود، هنگام تجدیدنظر در کمیسیون‌های مربوط مورد توجه قرار خواهد گرفت. بنابراین، باید همواره از آخرین تجدیدنظر استانداردهای ملی ایران استفاده کرد.

منابع و مآخذی که برای تهیه و تدوین این استاندارد مورد استفاده قرار گرفته به شرح زیر است:

۱- استاندارد ملی ایران شماره ۱۷۹۹۳- فناوری نانو- تعیین ناخالصی‌های عنصری در نمونه‌های نانولوله‌های کربنی با استفاده از طیف سنجی جرمی پلاسمای جفت شده القایی

۲- استاندارد ملی ایران شماره ۱- ۱۴۹۴۵- کیفیت آب- کاربرد طیف سنجی جرمی: پلاسمای جفت شده القایی- قسمت 1: راهنمایی‌های کلی

3- ISO 19590:2017 Nanotechnology — size distribution and nanoparticles in aqueous media via single particle ICP spectroscopy.

مقدمه

از مهم‌ترین روش‌های برانگیختگی عناصر، روش پلاسمای جفت شده‌ی القایی (پلاجا) است. منبع پلازما این امکان را در قالب آزمون پلاسمای جفت شده‌ی القایی (ICP)^۱ فراهم می‌کند. آنالیز ICP به دو روش طیف‌سنجی نشر نوری پلاسمای جفت شده‌ی القایی (ICP-OES)^۲ و طیف‌سنجی جرمی پلاسمای جفت شده‌ی القایی (ICP-MS)^۳ انجام می‌شود. نشر حاصل از برانگیختگی کلیه عناصر موردنظر نمونه در گستره‌ی مرئی و فرابنفش با الگوی نشری نمونه‌های استاندارد مقایسه شده و از این طریق نوع و مقدار هر عنصر شناسایی می‌شود. در روش پلاجا- نشری، آزمون به صورت محلول به دستگاه تزریق و اتمی شده و سپس درون پلاسمای داغ آرگون، وادار به نشر می‌شود. در روش پلاجا- جرمی نیز به درون دستگاه مه‌پاشی شده و در پلاسمای داغ آرگون اتمیزه شده و بر اساس نسبت جرم به بار تفکیک می‌شود. در این استاندارد، نحوه آزمون هر یک از این دو روش شرح داده می‌شود.

1 - Inductively Coupled Plasma
2 - Inductively Coupled Plasma- Optical Emission Spectroscopy
3 - Inductively Coupled Plasma- Mass Spectroscopy

«فناوری نانو- مشخصه یابی نانومواد با استفاده از پلاسمای جفت شده القایی (ICP) - روش آزمون»

۱ هدف و دامنه کاربرد

هدف از تدوین این استاندارد، ارائه روش آزمون برای مشخصه یابی کمی و تعیین ترکیب نانومواد با مقادیر بسیار اندک محدوده (ppt)^۱ و (ppb)^۲ و تفکیک پذیری بالا با استفاده از ICP است. این استاندارد شامل واژه های مرتبط با آزمون ICP، مبانی آن، آماده سازی نمونه، کالیبراسیون، روش اندازه گیری و گزارش دهی نتایج آزمون است.

۲ مراجع الزامی

در مراجع زیر ضوابطی وجود دارد که در متن این استاندارد به صورت الزامی به آنها ارجاع داده شده است. بدین ترتیب، آن ضوابط جزئی از این استاندارد محسوب می شوند.

در صورتی که به مرجعی با ذکر تاریخ انتشار ارجاع داده شده باشد، اصلاحیه ها و تجدیدنظرهای بعدی آن برای این استاندارد الزام آور نیست. در مورد مراجعی که بدون ذکر تاریخ انتشار به آنها ارجاع داده شده است، همواره آخرین تجدیدنظر و اصلاحیه های بعدی برای این استاندارد الزام آور است.

استفاده از مراجع زیر برای کاربرد این استاندارد الزامی است:

2-1 ISO 11885:2007- Water quality – Determination of selected elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES)

2-2 ISO 19050:2015- Rubber, raw, vulcanised – Determination of metal content by ICP-OES

2-3 ISO 16965:2013 Soil quality – Determination of trace elements using inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)

2-4 Steve Wilbur, Michiko Yamanaka, and Sebastien Sannac “Characterization of nanoparticles in aqueous samples” by ICP-MS- Agilent technologies White paper”.

1- Parts per billion (ppb)

2- Parts per trillion (ppt)

۳ اصطلاحات و تعاریف

در این استاندارد اصطلاحات با تعاریف زیر به کار می رود:

۱-۳

آزمایه

test sample

شیء مورد آزمون که از نمونه آزمایشگاهی تهیه شده است.

[منبع: برگرفته شده از زیربند ۳-۲۴، استاندارد ملی شماره ۱۱۸۸۵]

۲-۳

حد تشخیص

limit of detection

X_{LD}

کمترین حد غلظت قابل تشخیص از عناصر مورد بررسی در نمونه که از صفر متمایز است.

یادآوری- حد تشخیص از طریق رابطه زیر تعیین می شود:

(۱)

$$X_{LD} = 3 S_0$$

که در آن S_0 و X_{LD} به ترتیب انحراف معیار و حد تشخیص اندازه گیری های انجام شده (شامل حداقل سه بار خوانش از محلول شاهد پس از حذف داده های زائد) است.

[منبع: برگرفته شده از زیربند ۳-۱۰، از استاندارد ملی شماره ۱۱۸۸۵]

۳-۳

حد کمی سازی

limit of quantification

X_{LQ}

کمترین حد غلظت قابل تشخیص از عناصر مورد بررسی در نمونه، با دقت ثابت است.

یادآوری- حد کمی سازی از طریق رابطه زیر تعیین می شود:

(۲)

$$X_{LQ} = 3 X_{LD} = 9 S_0$$

[منبع: برگرفته شده از زیربند ۳-۱۱، استاندارد ملی شماره ۱۱۸۸۵]

۴-۳

حساسیت

sensitivity

S

نسبت تغییرات بزرگی علامت سیگنال (d_I) به تغییرات متناظر در غلظت گونه مورد آزمون (d_C) است که توسط معادله زیر بیان می شود.

(۳)

$$S = d_I/d_C$$

[منبع: برگرفته شده از زیربند ۳-۱۴ از استاندارد ملی شماره ۱۴۹۴۵]

۵-۳

روش ICP کمی

quantitative ICP

روشی برای تعیین مقادیری عددی و کمی غلظت عناصر موجود در نمونه است.

۶-۳

شدت خام

I_{raw}

شدت سیگنال بدست آمده بدون تصحیح است.

[منبع: برگرفته شده از زیربند ۳-۱۲، از استاندارد ملی شماره ۱۴۹۴۵]

۷-۳

شدت خالص

I

شدت سیگنال به دست آمده بعد از تصحیح برای تداخلات یون‌های چنداتی با استفاده از یک معادله عنصری است.

[منبع: برگرفته شده از زیربند ۳-۸ از استاندارد ملی شماره ۱۴۹۴۵]

۸-۳

پلاسمای جفت شده القایی - طیف‌سنجی جرمی

ICP-MS

روش مشخصه‌یابی متشکل از سامانه ورود نمونه، منبع پلاسمای جفت شده القایی جهت یونش عناصر مورد بررسی، طیف‌سنج جرمی شامل متمرکزکننده یون، سامانه جداسازی و آشکارسازی یون‌ها و مرز میان پلاسمای و طیف‌سنج جرمی است.

[منبع: برگرفته شده از استاندارد ملی شماره ۱۷۹۹۳]

۹-۳

سنجیدنی (آنالیت)

analyte

عناصری که غلظت آنها باید تعیین شود.

[منبع: برگرفته شده از بند ۳-۲ از استاندارد ۱۱۸۸۵، تغییر یافته]

۱۰-۳

محلول آزمایه

test sample solution

محلولی از مادهٔ آزمون که بر اساس ویژگی‌های مشخص آماده‌سازی می‌شود و برای اندازه‌گیری مورد استفاده قرار می‌گیرد.

[منبع: برگرفته شده از زیربند ۳-۲۵ از استاندارد ملی شماره ۱۱۸۸۵]

۱۱-۳

محلول مادر

stock solution

محلولی با غلظت کاملاً مشخص از عنصر (عناصر) مورد آزمون است که از مواد شیمیایی با خلوص مناسب تهیه شده است.

یادآوری- محلول‌های مادر بر اساس تعریف ارائه شده در ISO Guide 30 مواد مرجع به شمار می‌آیند.

[منبع: برگرفته شده از بند ۳-۲۳ از استاندارد ملی شماره ۱۱۸۸۵]

۱۲-۳

محلول کالیبراسیون

calibration solution

محلول مورد استفاده برای کالیبراسیون دستگاه ICP، که از محلول (محلول‌های) مادر با ترکیب دقیق و یا یک استاندارد تاییدشده، به‌دست آمده است.

[منبع: برگرفته شده از بند ۳-۵ از استاندارد ملی شماره ۱۱۸۸۵]

۱۳-۳

محلول کالیبراسیون شاهد

calibration blank solution

محلول تهیه شده با روش آماده‌سازی یکسان با محلول کالیبراسیون و بدون حضور آنالیت است.

[منبع: برگرفته شده از بند ۳-۲ از استاندارد ملی شماره ۱۴۹۴۵]

۱۴-۳

مشعل پلاسمای جفت شده القایی

ICP torch

ابزاری است که پلاسمای نگه‌داشته‌شده در گاز آرگون و فشار جو را بوسیله میدان الکترومغناطیس حاصل از امواج رادیویی تولید می‌کند.

[منبع: برگرفته شده از استاندارد ملی شماره ۱۷۹۹۳]

۱۵-۳

مه‌پاش

nebulizer

ابزاری است که محلول را به هواسل تبدیل کرده و به محفظه افشانه می‌فرستد.

[منبع: برگرفته شده از زیربند ۲-۱-۱-۵ از استاندارد ملی شماره ۱۹۰۵۰]

۳-۱۶

خطی بودن

linearity

به ارتباط خطی مستقیم بین متوسط مقادیر شدت سیگنال اندازه‌گیری شده و مقادیر کمی (غلظت) اجزای تعیین شده گفته می‌شود.

[منبع: برگرفته شده از زیربند ۳-۴ از استاندارد ملی شماره ۱۱۸۸۵]

۳-۱۷

محفظه افشانه

spray chamber

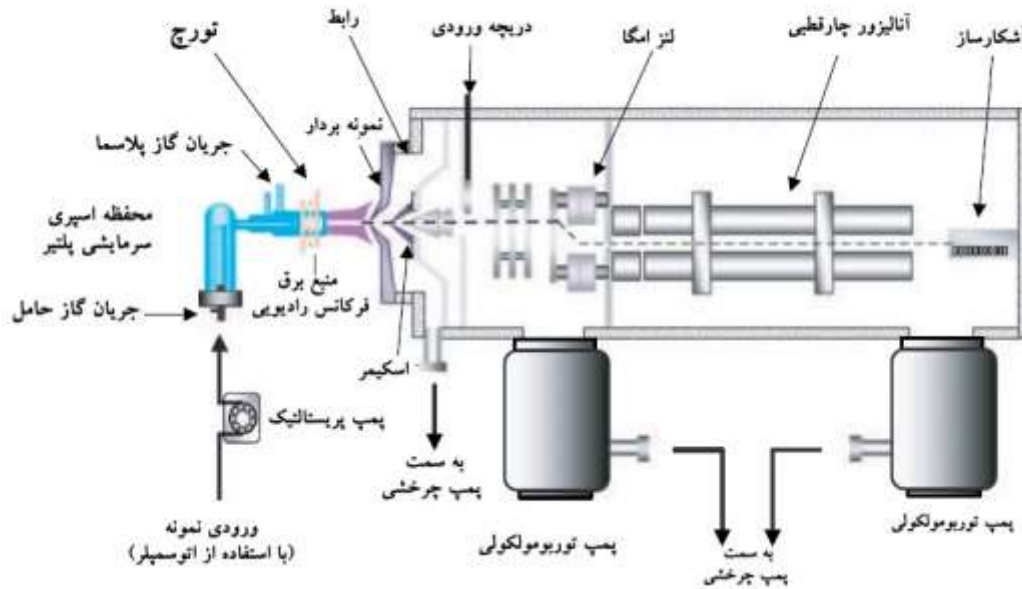
محفظه‌ای است که در آن قطرات بزرگ ناهمگن هواسل جدا می‌شوند.

[منبع: برگرفته شده از زیربند ۳-۴ از استاندارد ملی شماره ۱۱۸۸۵]

۴ روش پلاجا-جرمی (ICP-MS)

۱-۴ مبانی کلی

در روش طیف‌سنجی جرمی پلاسمای جفت شده القایی، نمونه توسط مه‌پاش به هواسل تبدیل شده و سپس درون پلاسمای کوچک بسیار داغ (با دمای حدود ۱۰۰۰۰ کلوین) وارد می‌شود. سپس حلال نمونه تبخیر شده و سایر ترکیبات موجود در آن به یون‌های سازنده تبدیل می‌شوند. این ذرات توسط طیف‌سنج جرمی و بر اساس نسبت جرم به بار (m/z) تفکیک شده و در بخش نهایی دستگاه، آشکارسازی می‌شوند. شکل ۱ جزئیات روش پلاجا-جرمی را نشان می‌دهد.



شکل ۱ - جزئیات طیفسنج پلاجا-جرمی (ICP-MS)

۲-۴ اجزای دستگاهی پلاجا-جرمی

بیشتر اجزای دستگاهی پلاجا-جرمی مشابه با پلاجا-نشری (بخش ۵) است. لذا برخی از دیگر اجزاء دستگاهی منحصر به روش پلاجا-جرمی در این بخش بررسی می‌شوند.

۱-۲-۴ طیفسنج جرمی

این طیفسنج، اتم‌ها را بر اساس مقدار m/z و در گستره ۵ amu تا ۲۴۶ amu تفکیک و شناسایی می‌کند. استفاده از این طیفسنج به ویژه برای بررسی ایزوتوپ‌ها بسیار مفید است.

۲-۲-۴ کنترل‌کننده جریان جرمی

از این کنترل‌کننده برای کاهش تداخلات رایج در پلاجا-جرمی استفاده می‌شود. استفاده از یک کنترل‌کننده جریان در محل مه‌پاش بسیار مفید خواهد بود.

۳-۴ آماده‌سازی نمونه

۱-۳-۴ موارد کلی

به‌طور کلی آب، اسیدها و سایر مواد افزودنی مورد استفاده برای آماده‌سازی محلول حاوی نمونه و همچنین مواد مرجع مورد استفاده در فرآیند کالیبراسیون دستگاه پلاجا باید خالص بوده و همچنین دارای گواهی‌نامه باشند.

یادآوری ۱- آب مورد استفاده باید خالص و دارای مقاومت الکتریکی $18 \text{ M}\Omega\text{cm}$ باشد.

یادآوری ۲- ویژگی‌های لازم برای مواد مورد استفاده در آزمون پلاجا در پیوست الف اشاره شده است.

آماده‌سازی محلول حاوی غلظت مشخص از نمونه باید بر اساس مبانی کلی اشاره شده در ISO Guide 5667-1 و 5667-3 انجام شود. با این حال اولین نکته‌ای که باید مدنظر قرار داد، امکان

ته‌نشینی سریع عناصری مانند As, Ag, Bi, B, Sb, Se, Sn, Ti, Zr و W پس از آماده‌سازی محلول حاوی آنها است. لذا باید اندازه‌گیری را بلافاصله پس از آماده‌سازی محلول انجام داد. توصیه می‌شود تمامی محلول‌های شاهد و استاندارد در روز آزمایش تهیه شده و اندازه‌گیری شوند.

۴-۳-۲ آماده‌سازی نمونه برای آزمون پلاجا-جرمی

آماده‌سازی نمونه به‌طور کلی شامل نمونه‌گیری، تجزیه، هضم و گاهی پیش‌تغلیظ عنصر موردنظر می‌شود.

۴-۳-۲-۱ نمونه‌گیری

نمونه‌گیری باید به‌گونه‌ای انجام شود که شامل تمامی مشخصات ماده باشد. یعنی معرفی همگن از ترکیب کل ماده باشد.

۴-۳-۲-۲ هضم

مهمترین روش‌های مورد استفاده برای هضم، اکسایش تر^۱، خاکسترسازی خشک^۲ و هضم ریزموج^۳ است. جزئیات این سه روش در پیوست ب شرح داده شده است.

۴-۳-۲-۳ آماده‌سازی محلول

استانداردهای کاری از رقیق‌سازی ۵ میلی‌لیتر از محلول‌های استاندارد اولیه با استفاده از ۳٪ تا ۵٪ نیتریک اسید به حجم ۵ میلی‌لیتر حاصل می‌شود. از این محلول‌ها می‌توان محلول‌های آزمون را (با توجه به ترکیب نمونه) تهیه کرد.

۴-۴ تداخلات موجود در روش پلاجا-جرمی

تداخلات موجود در پلاجا-جرمی به دو دسته طیفی و غیرطیفی تقسیم می‌شوند.

۴-۴-۱ تداخلات طیفی پلاجا-جرمی

تداخلاتی که در اثر وجود گونه‌هایی با نسبت m/z یکسان با عنصر مورد آزمون به وجود آمده‌اند، تداخلات طیفی یا هم‌بار^۴ گفته می‌شود. انواع گوناگونی از تداخلات طیفی وجود دارد:

-
- 1 - Wet oxidation
 - 2 - Dry ashing
 - 3 - Microwave digestion
 - 4 - Iso-baric

الف- تداخل ایزوتوپی از ناخالصی (تداخل کننده) که با عنصر مورد آزمون جرم یکسانی دارد. برای مثال تداخل ایزوتوپ ^{58}Fe با عنصر ^{58}Ni ؛

ب- تداخل یون‌های چنداتمی^۱ حاوی آرگون یا اکسیژن (ناشی از مه‌پاش) با عنصر مورد آزمون. برای مثال تداخل $^{44}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$ با $^{60}\text{Ni}^+$ ؛

پ- تداخل یون‌های باردار مضاعف^۲، برای مثال تداخل Ba^{2+} با گونه‌های $^{65}\text{Zn}^+$ ، $^{66}\text{Zn}^+$ ، $^{67}\text{Zn}^+$ و $^{68}\text{Zn}^+$ ؛
برای حذف این نوع از تداخلات روش‌های زیر پیشنهاد می‌شود:

الف - کاهش بار آبی پلاسما و در پی آن کاهش سطح انواع تداخلات اکسیدی که برای این منظور باید:

- محفظه پخش ۲ درجه سلسیوس تا ۵ درجه سلسیوس خنک شود.

- هواسل‌ها با استفاده از یک چگالنده و یا یک غشاء حلال‌زدایی شوند.

ب - حذف HCl استفاده شده جهت کمینه کردن غلظت کلرید در محلول مه‌پاش شده که برای این منظور باید با استفاده از حلال‌زدای غشایی یا نیتریک‌اسید موجب کاهش تراوایی HCl شد و تداخلات کلر را کاهش داد.

پ- بهینه کردن شرایط آزمون (توان پلاسما، سرعت جریان گاز حامل نمونه، عمق نمونه‌برداری و فاصله میان مشعل و نوک مخروط نمونه‌برداری) برای افزایش نسبت عنصر مورد آزمون به عناصر تداخل کننده.
یادآوری- این روش برای کاهش تداخلات یونی بار مضاعف موثر است.

ت- افزودن گازهای هیدروژن، نیتروژن و متان به گاز پلاسما، گاز مه‌پاش کننده و گاز کمکی.

ث- استفاده از مشعل محافظت شده^۳ و یا شرایط پلاسمای خنک.

ج - استفاده از دستگاه با قدرت تفکیک بالاتر و دارای سلول واکنشی یا سلول برخوردی^۴.

ح - استفاده از معادلات تصحیح که برای این منظور باید:

- در این روش فرض می‌شود تعداد یون‌های مولکولی با بار مضاعف، کسر ثابتی از یون‌های ذخیره موجود در پلاسما هستند؛ برای مثال تعداد یون‌های تداخل کننده $^{35}\text{ClO}^+$ (تداخل کننده با $^{51}\text{V}^+$ ، $^{37}\text{ClO}^+$ و $^{53}\text{Cr}^+$) کسر ثابتی از تعداد یون‌های $^{55}\text{Cl}^+$ است. لذا ضریب تداخل f برابر است با:

(۴)

$$f = \frac{I_{(51\text{ClO}^+)}}{I_{(35\text{Cl}^+)}}$$

1 - Poly atomic

2 - Multi- charge

3 - Shield torch

4 - Dynamic reactive cell (DRC) or collision cell

که در آن: $I_{(35Cl)}$ و $I_{(51ClO+)}$ به ترتیب سیگنال (علامت) محلول استاندارد Cl و شاخص محلول حاوی ClO^+ در جرم ۵۱ است.

- پس برای یک نمونه مجهول (مانند وانادیوم با جرم ۵۱) می توان نوشت:

(۵)

$$I_{(51V)} = I_{(51)} - I_{(51ClO+)} = I_{(51)} - f I_{(35Cl)}$$

یادآوری- برخی از تداخلات طیفی رایج در پلاجا- جرمی در پیوست پ آورده شده است.

خ- استفاده از محلول های کنترل تداخلات^۱. استفاده از این محلول ها برای کنترل برخی از تداخلات عمومی سودمند است. مهمترین محلول های کنترل تداخلات طیفی در پیوست ت آورده شده است.

۴-۴-۲ تداخلات غیرطیفی پلاجا- جرمی

این تداخلات عموماً با عنوان اثرات بافت بیان می شود و در اثر فعل و انفعالات دستگامی و گرفتگی مجاری عبوری محلول در اثر غلظت بالای نمونه و یا در اثر حلال آلی در بخش های زیر شامل مه پاش، پلاسما، رابط و ناحیه عدسی ایجاد می شود.

۴-۴-۱-۲ تداخلات مه پاش

اختلاف دمایی، گرانی و کشش سطحی محلول مورد آزمون و محلول کالیبراسیون موجب ایجاد تفاوت در سرعت انتقال به مه پاش و تغییر اندازه ذرات هواسل شده و منجر به تفاوت شدت در غلظت های یکسان می شود. برای کاهش این نوع تداخل می توان از پمپ های دودویی استفاده کرد.

۴-۴-۲-۲ تداخلات در پلاسما

عناصری مانند As، Hg، Se، Cd و Zn با پتانسیل یونش بالاتر از ۸ الکترون ولت ممکن است در پلاسما به طور ناقص یونی شوند و در نتیجه غلظت کمتری از آنها نشان داده شوند.

۴-۴-۲-۳ تداخلات رابط / ناحیه عدسی

در ناحیه عدسی جداسازی ذرات باردار مثبت و منفی انجام شده و یون های مثبت در ناحیه دید عدسی متمرکز می شوند. این تمرکز ممکن است موجب دفع برخی از آنها و انحراف از ناحیه بهینه دید عدسی و نرسیدن به آشکارساز شود. این اتفاق برای یون های عناصر سبک در حضور تعداد زیادی از یون های عناصر سنگین بیشتر اتفاق می افتد. در نهایت فوتون ها و ترکیبات خنثی نیز توسط ناحیه عدسی حذف می شوند.

پنج روش برای حذف این نوع تداخلات به شرح زیر وجود دارد:

1 - Interference control solutions (ICS)

الف - همسان سازی بستره

این روش شامل همسان سازی ترکیب محلول کالیبراسیون با ترکیب محلول مورد آزمون از نظر غلظت اجزای اصلی است. توصیه می شود که نوع و غلظت اسید مورد استفاده برای آماده سازی هر دو محلول یکسان باشد.

ب - استفاده از روش استاندارد درونی^۱

در این روش، غلظت ثابتی از عنصر مرجع به تمامی محلول های مورد آزمون افزوده شده و با فرض تاثیرپذیری یکسان عنصر مورد آزمون و عنصر مرجع، نسبت سیگنال عنصر مورد آزمون به عنصر مرجع در تمامی محاسبات ثابت در نظر گرفته می شود. لازم است برای عنصر مرجع، الزامات زیر رعایت شود:

- از عنصری با اولین پتانسیل یونش مشابه با عنصر مورد آزمون استفاده شود؛
- از عنصری با جرم مشابه با عنصر مورد آزمون استفاده شود؛
- از عنصری استفاده شود که در محلول مورد آزمون غلظت بسیار ناچیزی داشته باشد؛
- از عنصری استفاده شود که با عناصر موجود محلول مورد آزمون تداخل بسیار کمی داشته باشد.

پ - اصلاح شرایط پلاسما

اصلاح شرایط پلاسما (سرعت جریان گاز مه پاش کننده، توان پلاسما، عمق نمونه برداری، فاصله میان مشعل با نوک مخروط نمونه برداری و سرعت برداشت نمونه)^۲ می تواند موجب کاهش اثرات منفی تداخلات غیرطیفی شود.

ت - روش افزایش عنصر مورد آزمون (روش افزایش استاندارد)^۳

این روش شامل افزایش مقادیر مشخصی از عنصر مورد آزمون به محلول های مورد آزمون و سپس تعیین غلظت آنها با استفاده از منحنی کالیبراسیون است.

ث - رقیق سازی ایزوتوپ^۲

غلظت ثابتی از ایزوتوپ غنی شده از عنصر مورد آزمون به محلول حاوی عنصر مورد آزمون اضافه شده و نسبت این دو ایزوتوپ، قبل و بعد از اضافه کردن اندازه گیری و از روی این نسبت غلظت عنصر مورد آزمون تعیین می شود. این روش برای ارزیابی دقت دستگاه بوده و برای اندازه گیری های با دقت بالا استفاده می شود.

1 - Internal standard
2 - Isotope dilution
3- Standard addition

۴-۵ روش انجام آزمون پلاجا-جرمی

۴-۵-۱ کالیبراسیون

انجام کالیبراسیون پیش از آزمون پلاجا-جرمی کمی ضروری است. این کالیبراسیون می‌تواند به صورت خطی و یا به روش افزایش استاندارد باشد:

الف- کالیبراسیون خطی

کالیبراسیون خطی با استفاده از دو یا چند محلول استاندارد با غلظت مشخصی از عنصر یا عناصر مورد آزمون و ترسیم خط کالیبراسیون میان آن نقاط با توجه به آن انجام می‌شود.

ب- کالیبراسیون به روش افزایش استاندارد

این روش شامل افزودن حجم‌های متفاوتی از «محلول استاندارد حاوی عنصر مورد آزمون» به حجم‌های یکسان از محلول مورد آزمون، رسم نمودار کالیبراسیون و تعیین غلظت آنالیت با استفاده از برونیابی نمودار کالیبراسیون می‌باشد.

۴-۵-۲ اندازه‌گیری

- آماده‌سازی محلول‌های مورد نیاز برای آزمون پلاجا (اسامی کامل این محلول‌ها در پیوست ث اشاره شده است)؛
- ۱۰ دقیقه تا ۱۵ دقیقه تثبیت دستگاه (سامانه مخروط‌ها) با استفاده از یک محلول میزان‌سازی؛
- استفاده از محلول‌های کنترل تداخل ICS؛
- کالیبراسیون دستگاه برای اندازه‌گیری همه عناصر با استفاده از محلول‌های کالیبراسیون CB، CST و CSM1؛
- اندازه‌گیری محلول ICB؛
- کالیبراسیون مجدد با استفاده از CSM2-n؛
- تایید خطی بودن با LVS؛
- کالیبراسیون با استفاده از CSMnDx؛
- اندازه‌گیری محلول شاهد BTS1-p؛
- اندازه‌گیری محلول مورد آزمون TS1-k؛
- اندازه‌گیری محلول تایید دائمی کالیبراسیون CCV؛
- کنترل نهایی تداخلات با استفاده از محلول‌های ICS.

۶-۴ بیان نتایج

نتایج حاصل از آزمون پلاجا جرمی کمی و نیمه کمی و پلاجا نشری با استفاده از نرم افزار به طور مستقیم به دست می آید.

۷-۴ گزارش آزمون پلاجا-جرمی

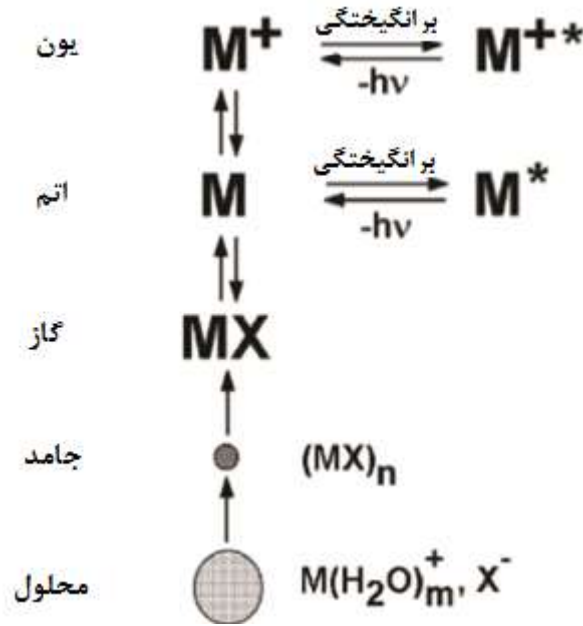
فرم پیشنهادی برای گزارش نتایج پلاجا در پیوست ج ارائه شده است. با این حال شرایط گزارش دهی برای هر دو حالت پلاجا-جرمی دارای الزامات زیر است:

- ارجاع به این استاندارد ملی؛
- مشخصات کامل نمونه؛
- توصیف کامل روش آماده سازی محلول آزمون؛
- نتایج؛
- تمامی متغیرهای موثر بر نتایج آزمون.

۵ روش پلاجا-نشری (ICP-OES)

۱-۵ مبانی کلی

اساس روش پلاجا نشری (اتمی) در شکل ۲ نشان داده شده است. در این روش نمونه به صورت محلول به دستگاه وارد شده و به صورت هواسل در می آید. پس از آن هواسل وارد محفظه افشانه شده و از آنجا به درون پلاسما وارد می شود. شدت سیگنال های نشر شده یک آشکارساز اندازه گیری شده و سپس با استفاده از بسامد رادیویی برانگیخته شده و در اثر آن یک طیف نشر نوری ایجاد می شود. سپس رایانه این اطلاعات را پردازش کرده و شدت های متناظر به هر عنصر را (پس از تصحیح شدت های پس زمینه) به غلظت آن عنصر در محلول (متناسب با درصد جرمی آن عنصر در نمونه) تبدیل می شود.



شکل ۲ - جزئیات طیف‌سنج پلازا - نشری (ICP-OES)

۲-۵ اجزاء دستگاهی پلازا - نشری

پرتوهای نشر یافته از نمونه به وسیله یک عدسی و یا آینه مقعر جمع‌آوری شده و در تک‌فام‌ساز یک تصویر ایجاد کرده و سپس توسط یک فوتوآشکارساز به سیگنال الکتریکی تبدیل می‌شود. این سیگنال توسط رایانه پردازش و ذخیره می‌شوند.

۱-۲-۵ پمپ پرستالتیک

این پمپ وظیفه مکش محلول حاوی نمونه و انتقال آن به مه‌پاش را بر عهده دارد.

۲-۲-۵ مه‌پاش

مه‌پاش محلول را به هواسل تبدیل می‌کند.

۳-۲-۵ محفظه پاشش

محفظه پاشش، ذرات ناهمگن و درشت موجود در هواسل را پالایش می‌کند.

۴-۲-۵ منبع انرژی

برای برانگیختگی اتم‌ها تا حدی که توان نشر نور را داشته باشند مورد استفاده قرار می‌گیرند. منبع انرژی شامل موارد زیر است:

_ مولد فرکانس رادیویی (برای تولید میدان الکترومغناطیس نوسانی)؛

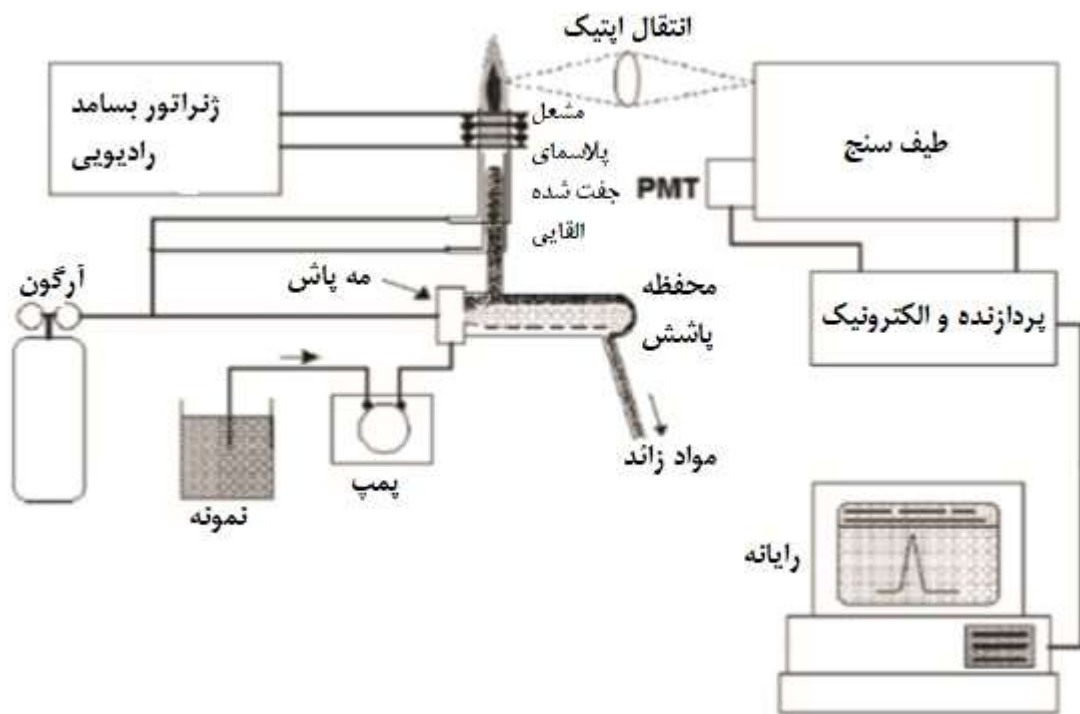
- _ سیم پیچ (جهت انتقال تابش ناشی از مولد به مشعل^۱)؛
- _ مشعل (حاوی جریان آرگون جهت تولید پلازما در میدان بسامد رادیویی).

۵-۲-۵ طیف‌سنج

برای پراکنده‌سازی نور سفید پلازما به طول موج‌های گوناگون مورد استفاده قرار می‌گیرد. طیف‌سنج‌های مورد استفاده در پلاجا متنوع هستند ولی تمامی آنها از شبکه^۲ پراکنده‌ساز^۲ استفاده می‌کنند.

۵-۲-۶ آشکارساز

برای اندازه‌گیری شدت‌های طول موج‌های انتخابی مورد استفاده قرار می‌گیرد. آشکارساز یک تراشه سیلیکونی متشکل از چندین بخش نورفعال (عناصر تصویر) است. این عناصر (یا پیکسل‌ها) در اثر برخورد با فوتون‌ها ایجاد بار الکتریکی می‌کنند و شدت این بار را اندازه‌گیری می‌نمایند. شکل ۳ طرحواره اجزای پلاجا-نشری را نشان می‌دهد.



شکل ۳ - اجزاء دستگاه طیف‌سنج پلاجا-نشری (ICP-OES)

1 - Torch
2 - Diffraction gratings

۵-۲-۷ سایر اجزاء

میکروسرنج^۱ (کالیبره شده)، صفحه داغ^۲، پیپتها (در حجم‌های گوناگون)، ظرف میکروکجدال^۳، کوره مافلی، سلول TFM^۴، سامانه آماده‌سازی نمونه ریزموج^۵، کاغذ صافی و ظرف سیلیکایی یا پلاتینی از دیگر اجزای دستگاه پلاجا هستند.

۵-۳ آماده‌سازی نمونه برای آزمون پلاجا- نشری

۵-۳-۱ شستشو

کلیه ظروف و لوازم مورد استفاده در آماده‌سازی مانند بالون‌ها، پیپتها و بشرها را باید ابتدا با نیتریک اسید ۱۰٪ و سپس آب مقطر شستشو داد.

۵-۳-۲ تعیین غلظت عناصر حل شده

محلول آماده‌سازی شده را باید توسط کاغذ صافی با اندازه تخلخل‌های ۰/۴۵ میکرومتر صاف کرد و سپس حجم مورد نیاز از محلول صاف شده را برداشت کرد.

۵-۳-۳ آماده‌سازی جهت تعیین کلیه عناصر

به ازای هر ۱۰۰ میلی‌لیتر از نمونه، به آن ۰/۵ میلی‌لیتر نیتریک اسید اضافه کنید. در صورت نیاز مقدار اسید را تا حدی افزایش دهید که pH به کمتر از ۲ برسد.

یادآوری- برخی از مهمترین و پرکاربردترین روش‌های آماده‌سازی نمونه‌ها جهت آزمون پلاجا در پیوست چ ارائه شده است.

۵-۴ تداخلات پلاجا- نشری

مشابه با روش پلاجا- جرمی، در روش پلاجا- نشری نیز تداخلات طیفی و غیرطیفی رخ می‌دهند. به این تداخلات اثرات بستره نیز گفته می‌شود.

۵-۴-۱ تداخلات طیفی

این نوع تداخلات بسیار رایج و جمع‌پذیر بوده و در اثر نور ناشی از حضور سایر عناصر زمینه ایجاد می‌شوند. مهمترین تداخلات طیفی موجود در پلاجا- نشری در پیوست ح ذکر شده است.

1- Micro syringe

2- Hot plate

3- Micro-kjeldhal

4 -Tetrafluoroethylene modified

5 - Microwave digestion system

۵-۴-۱-۱ همپوشانی طیفی

همپوشانی طیفی ناشی از سایر عناصر از مهمترین تداخلات طیفی موجود در پلاجا- نشری است. برای رفع این تداخلات می توان از رایانه و نرم افزارهای مناسب جهت تصحیح اطلاعات خام طیفی استفاده کرد.

۵-۴-۱-۲ اثرات پس زمینه

این نوع تداخل می تواند در اثر پدیده نوترکیبی^۱ و یا پرتوهای نوری منحرف شده از عناصر با غلظت بالا ایجاد شود. برای کاهش این نوع تداخل نیز می توان از نرم افزار مناسب جهت تصحیح پس زمینه استفاده کرد.

یادآوری- اگر شکل پیک موجود در طیف محلول حاوی عنصر مورد آزمون، در مقایسه با پیک محلول خالص (محلول تک- عنصری) حاوی آن عنصر متفاوت باشد، احتمال همپوشانی وجود دارد.

۵-۴-۲ تداخلات غیر طیفی

۵-۴-۲-۱ تداخلات فیزیکی

این تداخلات ناشی از نوع مه پاشی و دیگر فرآیندهای تبدیلی ماده از محفظه نمونه به پلاسما است. دلیل آن نیز تغییرات گرانشی، چگالی و کشش سطحی به ویژه در نمونه های با غلظت بالا است. برای رفع این نوع تداخلات می توان محلول را به روش های گوناگون رقیق سازی کرد.

۵-۴-۲-۲ تداخلات ناشی از برانگیختگی

سیگنال ناشی از نمونه می تواند بر حسب نسبت دمای کاری به دمای پلاسما تشدید و یا تضعیف شود. عناصر قلیایی (سدیم، پتاسیم و لیتیم) به خصوص در نمای محوری^۲ مستعد این نوع تداخل هستند.

۵-۴-۲-۳ تداخلات شیمیایی

این نوع تداخلات ناشی از تشکیل ترکیبات مولکولی، تغییر حالت اکسایش و اثرات تبخیر عنصر حل شونده است. گرچه این نوع تداخلات به ندرت اتفاق می افتند، اما در صورتی که رخ بدهند منجر به خطای بزرگی در محاسبات می شوند.

۵-۴-۲-۴ تشخیص تداخلات غیر طیفی

برای تشخیص این نوع تداخلات می توان آزمایش های بازیابی^۳ شامل رقیق سازی و سپس روش افزایش استاندارد را انجام داد. اگر غلظت عنصر مورد آزمون دست کم ۱۰ برابر حد تشخیص دستگاه باشد، نتایج حاصل از رقیق سازی با دقت ۱۰٪ قابل اطمینان هستند. روش افزایش استاندارد نیز باید ۱۰ (تا حداکثر

1 - Recombination
2 - Axial viewing
3 - Recovery

۱۰۰) برابر حد تشخیص انجام شود. اگر بازیابی در محدوده ۸۰٪ تا ۱۰۰٪ انجام نشده بود، احتمال وجود تداخلات غیرطیفی زیاد خواهد بود.

۵-۵ روش انجام آزمون پلاجا- نشری

برای خوانش آزمون‌ها بر اساس دستورکار دستگاه مراحل زیر را انجام دهید:

- روشن کردن و تنظیم شرایط دستگاهی مطابق با دستورکار؛
- زمان دادن برای آماده شدن دستگاه؛
- تعریف برنامه برای دستگاه بر اساس نمونه مورد نظر (شامل تعیین نام برنامه، انتخاب نمونه مورد اندازه‌گیری، شرایط برنامه، انتخاب طول موج و تعریف استانداردها)؛
- کالیبراسیون دستگاه بر اساس دستورکار و با استفاده از محلول‌های کالیبراسیون چندعنصری اشاره شده در پیوست الف؛

یادآوری- در شرایط مطلوب، رابطه غلظت و شدت تقریباً خطی است. در بسیاری از موارد استفاده از دست‌کم پنج محلول استاندارد توصیه می‌شود.

- خوانش استاندارد مرجع پیش از اندازه‌گیری محلول مورد آزمون؛
- یادآوری-** اختلاف مقادیر اندازه‌گیری شده در این حالت با مقدار دقیق بیان شده در گواهی استاندارد نباید بیش از ۵٪ اختلاف داشته باشد. در غیر اینصورت دستگاه مجدداً کالیبره شود.

- خوانش آزمون‌ها؛

- خوانش مجدد استاندارد مرجع.

یادآوری- قبل و بعد از هر اندازه‌گیری باید دستگاه را با استفاده از محلول آب و اسید محلول ۱۰٪ نیتریک اسید و آب شستشو داد.

غلظت جرمی هر عنصر توسط نرم‌افزار تعیین می‌شود. برای این منظور باید برای هر عنصر مراحل زیر را انجام داد:

- شدت سیگنال محلول کالیبراسیون با غلظت عناصر مرجع متناظر را به‌صورت یک نمودار کالیبراسیون استاندارد ترسیم کنید؛
- غلظت را با استفاده از شدت نشر آنالیت و نمودارهای کالیبراسیون تعیین کنید؛
- غلظت نمونه‌ها را با در نظر گرفتن غلظت شاهد تصحیح کنید.

یادآوری- نتایج حاصل از آزمون پلاجا جرمی کمی و نیمه‌کمی و پلاجا نشری با استفاده از نرم‌افزار به‌طور مستقیم به دست می‌آید.

۵-۶ گزارش آزمون

فرم پیشنهادی برای گزارش نتایج پلاجا در پیوست ج ارائه شده است. با این حال شرایط گزارش‌دهی برای حالت پلاجا- نشری دارای الزامات زیر بوده و گزارش آزمون پلاجا- نشری باید دارای اطلاعات زیر باشد:

- بیان نتایج باید به صورت زیر:

مس (Cu) ۰/۱۴۲ میلی‌گرم بر لیتر

کادمیوم (Cd) ۰/۵ میلی‌گرم بر لیتر

- ارجاع به این استاندارد ملی؛

- روش آماده‌سازی نمونه (در صورت لزوم)؛

- بیان توضیحات کامل در مورد مشخصات نمونه؛

- بیان هر گونه تغییر در روش و عدم قطعیت اندازه‌گیری.

پیوست الف

(الزامی)

شرایط لازم برای مواد، واکنشگرها و نمونه‌های مرجع مورد استفاده در آزمون پلاجا

الف-۱ آب

آب باید خالص و دارای مقاومت $18 \text{ M } \Omega \text{ cm}$ باشد.

الف-۲ اسیدها و سایر واکنشگرهای مورد استفاده

الف-۲-۱ نیتریک اسید (HNO_3)

با خلوص بالا، دارای تاییدیه و چگالی $1/4$ گرم بر میلی‌لیتر باشد. البته در صورت عدم دسترسی به این نوع از اسید، می‌توان از چگالی $1/42$ گرم بر میلی‌لیتر نیز استفاده کرد.

الف-۲-۲ سولفوریک اسید (H_2SO_4)

با خلوص بالا، دارای تاییدیه و چگالی $1/84$ گرم بر میلی‌لیتر باشد.

الف-۲-۳ هیدروژن پراکسید (H_2O_2)

با نسبت وزنی ۳۰٪ استفاده شود. البته در صورتی که برای تعیین میزان فسفر از آن استفاده می‌شود، باید آن را با فسفریک اسید تثبیت کرد.

الف-۲-۴ هیدروکلریک اسید (HCl)

با خلوص بالا، دارای تاییدیه و چگالی $1/16$ گرم بر میلی‌لیتر باشد.

الف-۲-۵ آمونیوم سولفات ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)

اشباع، با خلوص بالا و دارای تاییدیه باشد.

الف-۳ محلول‌های استاندارد برای کالیبراسیون دستگاه

الف-۳-۱ محلول‌های مادر

محلول‌های مادر را می‌توان از مراجع بین‌المللی و داخلی معتبر تهیه کرد. این محلول‌ها شامل موارد زیر هستند:

الف-۳-۱-۱ محلول استاندارد کالیبراسیون شماره ۱

محلول حاوی ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر (100 ppm) از عناصر (Ti, Ca, Ce, Gd, Ge, Hg, La, Li, Sb, Sm, Yb و W) در حلال شامل ۱۰٪ حجمی نیتریک اسید + ۹۰٪ حجمی آب است.

الف-۳-۱-۲ محلول استاندارد کالیبراسیون شماره ۲

محلول حاوی ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر (100 ppm) از عناصر (As, B, Be, Fe, Se, Zn) در حلال شامل ۱/۶ میلی گرم بر لیتر نیتریک اسید در آب است.

الف-۳-۱-۳ محلول استاندارد کالیبراسیون شماره ۳

محلول حاوی ۱۰ میلی گرم بر لیتر (10 ppm) از عناصر (K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Rb, Sr, Te) از عناصر (Ga, Al, Ba, Bi, Tl, Cd, U, V, Co, Cr, Cu, Ga) در حلال شامل ۱۰٪ نیتریک اسید + ۹۰٪ آب است.

الف-۴ محلول های استاندارد جهت آزمون پلاجا- نشری

الف-۴-۱ محلول مادر

محلول های مادر، محلول های مرجع معتبر بین المللی و داخلی (با شرایط اشاره شده در ISO Guide 30) هستند. این محلول ها به صورت تک عنصری و چندعنصری در غلظت های مختلف وجود دارند.

الف-۴-۱-۱ محلول استاندارد شماره ۱

محلول حاوی ۲۵۰ میلی لیتر آب + ۵ میلی لیتر نیتریک اسید + ۱ میلی لیتر از محلول ذخیره حاوی عناصر (Zr, Bi, Si, Zn, V, Ni, Li, Mn, Mo, Li, Ni, Pb, In, Fe, Ga, Al, Co, Cr, Cu, Te, Cd) با غلظت ۱ میلی گرم بر لیتر. سپس محلول آماده شده را در یک بالون حجم سنجی توسط آب مقطر به حجم ۱۰۰۰ میلی لیتر رسانده می شود.

الف-۴-۱-۲ محلول استاندارد شماره ۲

محلول حاوی ۲۵۰ میلی لیتر آب + ۵ میلی لیتر نیتریک اسید + ۱۰ میلی لیتر از محلول ذخیره حاوی عناصر (Sb, Se, As, Ti, Sn) با غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر. سپس محلول آماده شده را در یک بالون حجم سنجی توسط آب مقطر به حجم ۱۰۰۰ میلی لیتر رسانده می شود.

الف-۴-۱-۳ محلول استاندارد شماره ۳

محلول حاوی ۲۵۰ میلی لیتر آب + ۵ میلی لیتر نیتریک اسید + ۱۰ میلی لیتر از محلول ذخیره حاوی عناصر (Sb, Se, As, Ti, Sn) با غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر. سپس محلول آماده شده را در یک بالون حجم سنجی توسط آب مقطر به حجم ۱۰۰۰ میلی لیتر رسانده می شود.

الف-۴-۱-۴ محلول استاندارد شماره ۴

محلول حاوی ۲۵۰ میلی لیتر آب + ۵ میلی لیتر نیتریک اسید + ۰/۱ میلی لیتر از محلول ذخیره حاوی عناصر (Sr, Be, Ba) با غلظت ۰/۱ میلی گرم بر لیتر. سپس محلول آماده شده را در یک بالون حجم‌سنجی توسط آب مقطر به حجم ۱۰۰۰ میلی لیتر رسانده می‌شود.

الف-۴-۱-۵ محلول استاندارد شماره ۵

محلول حاوی ۲۵۰ میلی لیتر آب + ۵ میلی لیتر نیتریک اسید + ۱۰ میلی لیتر از محلول ذخیره حاوی عنصر Ag با غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر. سپس محلول آماده شده را در یک بالون حجم‌سنجی توسط آب مقطر به حجم ۱۰۰۰ میلی لیتر رسانده می‌شود.

الف-۴-۱-۶ محلول استاندارد شماره ۶

محلول حاوی ۲۵۰ میلی لیتر آب + ۵ میلی لیتر نیتریک اسید + ۱۰۰ میلی لیتر از محلول ذخیره حاوی عناصر (P و S, K, Na, Mg, Ca) با غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر. سپس محلول آماده شده را در یک بالون حجم‌سنجی توسط آب مقطر به حجم ۱۰۰۰ میلی لیتر رسانده می‌شود.

پیوست ب

(الزامی)

روش آماده‌سازی آزمون مورد نظر

ب-۱ اکسایش تر

- ۰/۵ گرم تا ۱ گرم از نمونه را به مخزن هضم محلول کجدال انتقال دهید؛
- ۲۰ میلی لیتر آب و ۲۰ میلی لیتر نیتریک اسید به مخزن اضافه کرده و آن را حرارت داده تا جایی که حجم نهایی مخزن ۲۰ میلی لیتر شود؛
- سپس محلول را سرد کرده و ۱۰ میلی لیتر اسید سولفوریک به آن بیفزایید. سپس محلول را مجدداً حرارت دهید؛
- جایی که محلول شروع به تیره شدن کرد، مقدار کمی نیتریک اسید اضافه کنید تا زمانی که بخارات سفیدرنگ ایجاد شوند؛
- سپس محلول را خنک کرده و ۱۰ میلی لیتر محلول آمونیوم اگزالات را به آن اضافه کنید. مجدداً حرارت داده تا بخارات سفیدرنگ تولید شوند. این فرآیند از زرد شدن رنگ محلول ناشی از ترکیبات نیتریدی جلوگیری می‌کند؛
- محلول را در یک بالون حجم‌سنجی از جنس پلی پروپیلن به حجم ۵۰ میلی لیتر برسانید.

یادآوری- تمام مراحل فوق باید زیر هود آزمایشگاهی انجام شود.

ب-۲ خاکسترسازی خشک

- ۰/۵ گرم تا ۱ گرم از نمونه را در ظرف سیلیمی یا پلاتینی قرار دهید؛
- ظرف را با شعله ملایم یا یک (صفحه گرم) حرارت دهید تا بخش آلی فرار آن تبخیر شود، سپس آن را به کوره مافلی (هوابند) ۳۰۰ درجه منتقل کنید؛
- پس از خشک شدن نمونه و تشکیل خاکستر سیاه، دما را تا ۵۵۰ درجه افزایش دهید تا هیچ کربنی باقی نمانده و مابقی نمونه تبدیل به خاکستر سفید رنگ شود. اگر از سوخته شدن تمام کربن اطمینان حاصل نشد، نمونه را سرد کرده، به آن ۲ میلی لیتر نیتریک اسید اضافه کنید و سپس مراحل فوق را مجدداً تکرار کنید؛
- پس از اتمام خاکسترسازی، ظرف را از کوره بیرون آورده و سطح آن را باشیشه ساعت بپوشانید. سپس به آن ۴۰ میلی لیتر آلی ۵۰ میلی لیتر هیدروکلریک اسید (۱+۱) اضافه کنید. سپس آن را شسته و ۳۰ دقیقه حرارت دهید. شیشه را جدا کرده و مجدداً آن را بشویید و ۳۰ دقیقه حرارت دهید؛

یادآوری- عباراتی مانند هیدروکلریک اسید (۱+۱) به معنای هیدروکلریک اسید + آب به نسبت ۱ به ۱ است.

- برای انحلال نمک‌ها، ۱۰ میلی لیتر هیدروکلریک اسید (۱+۱) اضافه کنید؛

- با استفاده از کاغذ صافی واتمن شماره ۴۴، محلول را صاف کنید. باقیمانده را با استفاده از هیدروکلریک اسید رقیق بشوید. سپس محلول را با استفاده از آب مقطر به حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر برسانید.

ب-۳ هضم میکروموج

- یک سلول TFM را روی یک صفحه تراز قرار دهید. سپس ۰/۵ گرم تا ۱ گرم از نمونه را توزین و بر روی آن قرار دهید؛
- ۵ میلی‌لیتر نیتریک اسید غلیظ به هر سلول اضافه کنید و سلول را مطابق دستورکار سازنده سلول ببندید؛
- سپس سلول را درون دستگاه ریزموج قرار دهید. برنامه دمایی را مطابق شرایط مندرج در جدول ب-۱ تنظیم کنید تا هضم به خوبی انجام شود؛

جدول ب-۱- تنظیمات دمایی هضم ریزموج

توان	۱۲۰۰ وات
شیب زمانی گرمایش	۱۰ دقیقه
دمای نهایی	۱۸۰ درجه سلسیوس
زمان ماند در دمای نهایی	۱۰ دقیقه
زمان سرمایش	۱۰ دقیقه

- برنامه دستگاه میکروموج را با همین شرایط اجرا کنید تا محلول هضم شود؛
- سپس زمان داده شود تا سلول سرد شده و پس از انتقال به یک هود مکنده، به دمای اتاق برسد؛
- سپس به آرامی اتصالات سلول را باز کرده و پس از آن مجدد آن را ببندید؛
- مجدداً سلول را به ریزموج منتقل کرده و برنامه دمایی را مطابق شرایط مندرج در جدول ب-۲ تنظیم کنید؛
- برنامه ماکروبو را اجرا کنید تا تبخیر ریزموجی رخ دهد؛
- پس از اینکه سلول تا دمای اتاق سرد شد، آن را از ریزموج خارج کرده و باز کنید. سپس محتوای آن را با آب مقطر بشوید؛
- محتوای باقیمانده را به بالون حجم‌سنجی از جنس پلی‌پروپیلن منتقل کرده و به حجم ۱۰۰

- میلی لیتر برسانید.

جدول ب-۲- تنظیمات دمایی تبخیر ریزموج.

توان	۶۰۰ وات
شیب زمانی گرمایش	۵ دقیقه
دمای نهایی	۱۲۰ درجه سلسیوس
زمان ماند در دمای نهایی	۳/۵ دقیقه
زمان سرمایش	۱۰ دقیقه

پیوست پ
(الزامی)

برخی از مهمترین تداخلات طیفی مربوط به عناصر مختلف

جدول پ-۱- مهمترین تداخلات طیفی عناصر در پلاجا-جرمی

دلیل	اولویت	تداخل همبسته	تداخلات نظری		حد تشخیص روش a $\mu\text{g/l}$	فراوانی %	ایزوتوپ	عنصر
			یون‌های چند اتمی	بین عنصری				
حداقل تداخل	x	$^{91}\text{Zr}^{16}\text{O}$	ZrO, YO	-	۱	۵۱٫۸	۱۰۷	Ag
-	-	-	ZrO, ZrOH, NbO	-	۱	۴۸٫۲	۱۰۹	
-	x	-	BeO, BO, CN, HCN	-	۵	۱۰۰	۲۷	Al
-	x	$^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$	ArCl, CoO, Ar ₂ H, ArK, CaO ₂ , NaCAr, CaCl, CPO ₂	Sm ²⁺ , Eu ²⁺ , Nd ²⁺	۱	۱۰۰	۷۵	As
-	x	-	HfO, TaO	-	۰٫۵	۱۰۰	۱۹۷	Au
تداخل آزاده اثر بافت کمتر	x	-	-	-	۱۰	۱۹٫۹	۱۰	B
-	-	-	BH	-	۱۰	۸۰٫۱	۱۱	
-	-	-	-	-	۲	۶٫۶	۱۲۵	Ba
فراوانی بیشتر، تداخل کمتر	x	-	-	-	۲	۱۱٫۲	۱۲۷	
-	-	La, Ce	-	La, Ce	۰٫۵	۷۱٫۷	۱۲۸	
-	x	-	-	-	۰٫۵	۱۰۰	۹	Be
-	x	-	-	-	۰٫۵	۱۰۰	۲۰۹	Bi
اثر بافت کمتر، کمیته تداخل	x	Sr ²⁺	MgO, BO ₂ , AlO, CNO, CO ₂ , CaH	Sr ²⁺	۱۰۰	۰٫۱۴	۴۳	Ca
کمترین حد تشخیص	x	Sr ²⁺ , $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$	CaH, MgO, CNO, AlO, BO ₂ , SiO, CO ₂ , N ₂ O	Sr ²⁺	۵۰	۲٫۱	۴۴	
-	-	$^{94}\text{Zr}^{16}\text{O}^{1}\text{H}$, $^{95}\text{Mo}^{16}\text{O}$	MoO, MoOH, K ₂ O ₂ H, ZrOH	-	۰٫۵	۱۲٫۸	۱۱۱	Cd
برای مقادیر Sn بیشتر	x	In, $^{97}\text{Mo}^{16}\text{O}$	MoO, ZrOH, Ca ₂ O ₂ H, Ar ₂ O ₂ H, RuO	In	۰٫۵	۱۲٫۲	۱۱۳	
کمترین حد تشخیص، تداخل کم	x	Sn, $^{98}\text{Mo}^{16}\text{O}$	MoO, MoOH, RuO	Sn	۰٫۳	۲۸٫۷	۱۱۴	

جدول پ-۱- ادامه

-	x	-	-	-	۰٫۱	۸۸٫۵	۱۴۰	Ce
-	x	$^{43}\text{Ca}^{16}\text{O}$	CaO, CaOH, ArNa, MgCl ArOH, ArF	Sn^{2+}	۰٫۲	۱۰۰	۵۹	Co
برای مقادیر C کمتر و بیشتر Cl	x	$^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$	SO, ArO, ArC, ClO, ArN HClO, CIN ArNH	-	۱	۸۳٫۸	۵۲	Cr
برای مقادیر C بیشتر و کمتر Cl	x	$^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}$	H ₂ SO, ArC, HClO ClO, ArOH, ArN ArNH, SO	-	۵	۹٫۵	۵۳	
-	x	-	RuO ₂	-	۰٫۱	۱۰۰	۱۳۳	Cs
برای Na و Ti. کمترین حد تشخیص	x	$^{47}\text{Ti}^{16}\text{O}$, $^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}$	TiO, PO ₂ , ArNa, MgCl, NaCa, CaOH, ArCNH, NCCl, ClO	-	۱	۶۹٫۲	۶۳	Cu
برای مقادیر Mg و S متوسط، Ti و Na بیشتر	x	$^{48}\text{Ti}^{16}\text{O}$, $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$, ^1H , $^{40}\text{Ar}^{25}\text{Mg}$	TiO, PO ₂ , SO ₂ , SO ₂ H, ArMg, CaOH, ArN ₂ H, S ₂ COCl	Ba^{2+}	۲	۳۰٫۸	۶۵	
-	x	-	NdO, SmO	-	۰٫۱	۲۴٫۹	۱۶۳	Dy
-	x	-	SmO, NdO	-	۰٫۱	۳۳٫۶	۱۶۶	Er
-	-	-	BaO	-	۰٫۱	۴۷٫۸	۱۵۱	Eu
-	x	-	BaO	-	۰٫۱	۵۲٫۲	۱۵۳	
قراوانی و تعیین اثر یافت	x	ArN Cr	HClO, ArO, ArN, ArNH, ArOH, SO, ClO	Cr	۳۰	۵٫۸	۵۴	Fe
	x	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^1\text{H}$ $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}^1\text{H}$	CaO, ArO, ArOH, CaC, CaN, CaOH, MgO ₂ , ArF	-	۵۰	۲٫۲	۵۷	
-	-	Ba^{2+}	ClO ₂ , ArP, VO, ArS, SO ₂ , S ₂	Ce^{2+} , Ba^{2+} , La^{2+}	۰٫۳	۶۰٫۱	۶۹	Ga
کمترین تناخل	x	-	ArP, ClO ₂ , ArCl, SO ₂ , ArS, CrO	Nd^{2+} , Ce^{2+}	۰٫۳	۳۹٫۹	۷۱	
کمترین تناخل	x	-	CeO, PrO, LaO, BF	-	۰٫۱	۱۵٫۷	۱۵۷	Gd
-	-	Dy	CeO, PrO, NdO	Dy	۰٫۱	۲۴٫۸	۱۵۸	

جدول پ-۱- ادامه

بهترین ایزوتوپ‌های قابل استفاده		تداخل عملی مربوطه	تداخلات نظری		حد تشخیص روش a µg/l	فراوانی %	ایزوتوپ	عنصر
دلیل	اولویت		یون‌های چند اتمی	بین عنصری				
-	x	Se	ArS, Cl ₂ , Ar ₂	Se, Sm ²⁺ , Nd ²⁺	۰٫۳	۳۵٫۹	۷۴	Ge
-	x		GdO, DyO, ErO	-	۰٫۱	۲۷٫۳	۱۷۸	Hf
-	-	¹⁸⁴ W ¹⁶ O	WO	-	۵	۲۳٫۱	۲۰۰	Hg
کمترین تداخل از Wo	x	¹⁸⁴ W ¹⁷ O	WO	-	۱۰	۱۳٫۲	۲۰۱	
-	-	¹⁸⁶ W ¹⁶ O	WO	-	۵	۲۹٫۹	۲۰۲	
-	x	-	SmO	-	۰٫۱	۱۰۰	۱۶۵	Ho
-	x	Sn	RuO	Sn	۰٫۱	۹۵٫۷	۱۱۵	In
-	x		HfO, LuO	-	۰٫۱	۶۲٫۷	۱۹۳	Ir
-	x	-	ArH	-	۵۰	۹۳٫۳	۳۹	K
-	x	-	-	-	۰٫۱	۹۹٫۹	۱۳۹	La
-	x	-	-	-	۱۰	۷٫۵	۶	Li
کمترین حد تشخیص	x	-	-	-	۱	۹۲٫۵	۷	
-	x	Hf	GdO, TbO	Hf	۰٫۱	۹۷٫۴	۱۷۵	Lu
کمترین حد تشخیص، کمترین تداخل	x	-	LiO, NaH, C ₂	Ti ²⁺ , Ca ²⁺	۱	۷۹٫۰	۲۴	Mg
-	-	-	LiO, BeO, C ₂ , C ₂ H	Ti ²⁺	۱۰	۱۰٫۰	۲۵	
برای غلظت‌های بیشتر Mg	x	-	BeO, BO, CN, C ₂ H ₂ , C ₂ H	-	۱۰	۱۱٫۰	۲۶	
-	x	ArNH	HClO, ArN, ClO, NaS, ArOH, ArNH, KO, ArN, ArO, ArF	-	۳	۱۰۰	۵۵	Mn
-	-	-	ArKO, BrO	-	۰٫۵	۱۵٫۹	۹۵	Mo
کمترین حد تشخیص	x	Ru	BrO, K ₂ O	Ru	۰٫۳	۲۴٫۱	۹۸	
-	x	-	LiO	Ti ²⁺ , Ca ²⁺	۱۰	۱۰۰	۲۳	Na
-	x	-	BaO, RuO ₃	-	۰٫۱	۱۷٫۲	۱۴۶	Nd

جدول پ-۱- ادامه

بهترین ایزوتوپ‌های قابل استفاده		تداخل عملی مربوطه	تداخلات نظری		حد تشخیص روش a µg/l	فراوانی %	ایزوتوپ	عنصر
دلیل	اولویت		یون‌های چند اتمی	بین عنصری				
برای Fe کم	x	Fe	CaO, ArO, .CaN NaCl, MgS, Si ₂ , .CaOH ArOH	Fe	۱	۶۸,۱	۵۸	Ni
کمینه تداخلات	x	⁴⁴ Ca ¹⁶ O	CaO, CaOH, MgCl, NaCl	-	۳	۲۶,۲	۶۰	
-		⁴⁴ Ca ¹⁶ O ¹ H ⁴⁵ Sc ¹⁶ O	CaOH, ScO	-	۵	۱,۱	۶۱	
-	x	NO	SiH, NO, NOH, N ₂ H, CO, COH	-	۲	۱۰۰	۳۱	P
مجموع ۲۰۶، ۲۰۷ و ۲۰۸	x	-	PtO	-	۰,۲	۲۴,۱	۲۰۶b	Pb
مجموع ۲۰۶، ۲۰۷ و ۲۰۸	x	-	IrO	-	۰,۲	۲۲,۱	۲۰۷b	
مجموع ۲۰۶، ۲۰۷ و ۲۰۸	x	-	PtO	-	۰,۱	۵۲,۴	۲۰۸b	
-	-	-	YO, ArCu	-	۰,۵	۲۲,۳	۱۰۵	Pd
-	x	Cd	MoO, ZrO	Cd	۰,۵	۲۶,۵	۱۰۸	
-	x	-	-	-	۰,۱	۱۰۰	۱۴۱	Pr
-	x	-	HfO	-	۰,۵	۳۳,۸	۱۹۵	Pt
-	x	-	-	Yb ²⁺ , Er ²⁺	۰,۱	۷۲,۲	۸۵	Rb
کمینه تداخلات	x	-	TmO, ErO	-	۰,۱	۳۷,۴	۱۸۵	Re
بیشینه فراوانی	x	Os	TmO, YbO	S ⁻	۰,۱	۶۲/۶	۱۸۷	
-	x	-	SrO, ArCu, RbO	Pb ²⁺	۰,۱	۱۰۰	۱۰۳	Rh
-	-	-	ArNi, NiCl	-	۰,۲	۱۷,۰	۱۰۱	Ru
کمترین حد تشخیص، کمینه تداخل	x	Pd	SrO	Pd	۰,۱	۳۱,۶	۱۰۲	
-	x	O ₂	O ₂ , SH, NOH, O ₂ H	-	۱۰۰۰	۴,۲	۳۴	S

جدول پ-۱- ادامه

کمینه تداخلات	x	-	PdO	-	۰٫۲	۵۷٫۴	۱۲۱	Sb
-	-	Te	ZrO	Te	۰٫۲	۴۷٫۶	۱۲۳	
-	x	¹³ C ¹⁶ O ₂ , ²⁹ Si ¹⁶ O	CO ₂ , SiO, BO ₂ , AlO, CaH, CHO ₂ , SiOHN ₂ OH	Zr ²⁺	۵	۱۰۰	۴۵	Sc
برای Cl کمتر	x	⁴⁰ Ar ³⁷ Cl	ArCl, Ar ₂ H, CaCl, CFNO ₂	Sm ²⁺ , Gd ²⁺	۱۰	۷٫۶	۷۷	Se
برای Cl و Br کمتر	x	³⁸ Ar ⁴⁰ Ar	Ar ₂ , CaCl, ArCa	Kr, Gd ²⁺ , Dy ²⁺	۱۰	۲۳٫۸	۷۸	
برای Br کمتر	x	Kr, ⁸¹ Br ⁷ H	Ar ₂ H, BrH, CCl ₂ , SO ₃ , Ar ₂ H ₂ , ArCa	Kr, Ho ²⁺ , Er ²⁺ , Dy ²⁺	۱۰	۸٫۷	۸۲	
-	x	-	CO, N ₂ , BO, SiH, AlH, COH, N ₂ H	-	۱۰	۴٫۷	۲۹	Si
-	x	-	RuO ₃	-	۰٫۱	۱۵٫۰	۱۴۷	Sm
کمینه تداخلات	x	-	MoO, RuO, PdO	U ²⁺	۱	۲۴٫۲	۱۱۸	Sn
-	-	Te	RuO, PdO	Te	۱	۳۲٫۶	۱۲۰	
-	-	-	RbH	Kr Yb ²⁺	۰٫۵	۹٫۹	۸۶	Sr
کمترین حد تشخیص، کمینه تداخل	x	-	-	Yb ²⁺ , Lu ²⁺	۰٫۳	۸۲٫۶	۸۸	
-	x	-	NdO, PrO	-	۰٫۱	۱۰۰	۱۵۹	Tb
کمینه تداخل	x	-	-	-	۵	۷٫۱	۱۲۵	Te
کمترین حد تشخیص	x	Xe	PdO	Xe	۲	۱۹٫۰	۱۲۶	Te
-	x	-	-	-	۰٫۱	۱۰۰	۲۳۲	Th
کمینه تداخل	x	³¹ P ¹⁶ O	NO ₂ , PO, SiO, CCl, SNH, SiOH, SN, N ₂ , NO ₂ H	Zr ²⁺	۱۰	۷٫۳	۴۷	Ti
-	-	Ca, ³² S ¹⁶ O	ArC, CCl, SO, NO ₂ , PO, SN, NN ₂ , C ₄	Ca Zr ²⁺	۱	۷۳٫۸	۴۸	
-	-	³² S ¹⁶ O ¹ H	SOH	-	-	۵٫۵	۴۹	

جدول پ-۱- ادامه

عنصر	ایزوتوپ	فراوانی %	حد تشخیص روش $\mu\text{g/l}$	تداخلات نظری		تداخل عملی مربوطه	بهترین ایزوتوپ‌های قابل استفاده	
				بین عنصری	یون‌های چند اتمی		اولویت	دلیل
Tl	۲۰۳	۲۹,۵	۰,۲	-	WO, ReO, WHO	-	-	-
	۲۰۵	۷۰,۵	۰,۱	-	-	-	x	کمترین حد تشخیص، کمینه تداخل
Tm	۱۶۹	۱۰۰	۰,۱	-	EuO	-	x	-
U	۲۳۸	۹۹,۳	۰,۱	-	-	-	x	-
V	۵۱	۹۹,۸	۱	-	HSO, ClO, CIN, ArNH, ArC, ArN, SN, SO	$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}$	x	-
W	۱۸۲	۲۶,۳	۰,۳	-	HoO, DyO, ErO	-	x	کمینه تداخل
	۱۸۴	۳۰,۷	۰,۳	Os	ErO, YbO	Os	-	-
Y	۸۹	۱۰۰	۰,۱	-	-	-	x	-
Yb	۱۷۲	۲۱,۹	۰,۲	-	DyO, SmO, GdO	-	x	کمینه تداخل
	۱۷۴	۳۱,۸	۰,۲	Hf	DyO, GdO	Hf	-	-
Zn	۶۴	۴۸,۶	۱	Ni	TiO, CaO, PO ₂ , SO ₂ , AlCl, S ₂ , PO ₂ H, ArN ₂ , ArMg	Ni, $^{48}\text{Ti}^{16}\text{O}$, $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$, $^{40}\text{Ar}^{24}\text{Mg}$	-	-
	۶۶	۲۷,۹	۲	Ba ²⁺	TiO, VO, SO ₂ , PCl, FeC, S ₂ , SO ₂ H	$^{50}\text{Ti}^{16}\text{O}$, $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$	x	برای متوسط S و Ti
	۶۸	۱۸,۸	۳	Ba ²⁺ , Ce ²⁺	VO, ClO ₂ , SO ₂ , TiO, ArS, FeN, PCl, FeC, S ₂ , ArN ₂ , ArSi	Ba ²⁺ , $^{40}\text{Ar}^{28}\text{Si}$	x	برای کمتر Ba و Si
Zr	۹۰	۵۱,۵	۰,۲	-	-	-	x	-

پیوست ت
(آگاهی دهنده)

برخی از محلول‌های کنترل‌کننده تداخل مورد استفاده در آزمون پلاجا

جدول ت-۱- محلول‌های کنترل تداخل مورد استفاده در آزمون پلاجا

محلول	تداخل کننده	غلظت	تداخل یا	ایزوتوپ تصحیح گونه‌ی مورد آزمون ^b
ICS1	Mg	۵۰ mg/l	⁵⁷ Fe	(⁵⁴ Fe)
			⁶⁴ Zn, ⁶⁶ Zn	⁶⁸ Zn
			⁶⁵ Cu	⁶⁵ Cu
ICS2	Ca	۲۰۰ mg/l	⁵⁷ Fe	(⁵⁴ Fe)
			⁵⁸ Ni, ⁶⁰ Ni, ⁶¹ Ni	-
			⁶⁴ Zn	⁶⁶ Zn
			⁶⁵ Cu	⁶⁵ Cu
ICS3	S	۲۰۰ mg/l	⁸² Se	(⁷⁷ Se)
			^{111 to 114} Cd	-
ICS4	Cl (به صورت NaCl)	۵۰۰ mg/l	^{48 to 50} Ti	⁴⁷ Ti
			⁶⁴ Zn, ⁶⁶ Zn	⁶⁸ Zn
			⁶⁵ Cu	⁶⁵ Cu
			⁸² Se	(⁷⁷ Se)
ICS5	Si	۲۰ mg/l	⁵¹ V	-
			⁵² Cr, ⁵³ Cr	-
			⁷⁵ As	-
			⁷⁷ Se	(⁸² Se)
ICS6	Mg (nitrate) ^c	۱۰ mg/l	³¹ P	-
			⁴⁵ Sc	-
			⁶⁸ Zn	⁶⁶ Zn
ICS7	Ti	۱ mg/l	⁵⁸ Ni	⁶⁰ Ni
			⁸² Se	⁷⁷ Se
			⁶⁵ Cu	⁶⁵ Cu
			^{66 to 68} Zn	⁶⁴ Zn
			⁴³ Ca, ⁴⁴ Ca	-
ICS8	Sn	۲۰ µg/l	⁴⁵ Sc	-
			⁵² Cr	⁵³ Cr
			⁶³ Cu	⁶⁵ Cu
			¹¹² Cd, ¹¹⁴ Cd	(¹¹¹ Cd)
ICS9	Ba	۱ mg/l	⁶³ Cu, ⁶⁵ Cu	-
			⁶⁴ Zn, ⁶⁶ Zn	⁶⁸ Zn

پیوست ث
(آگاهی‌دهنده)

محلول‌های گوناگون مورد استفاده در آزمون پلاجا

جدول ث-۱- محلول‌های مورد استفاده در آزمون پلاجا- جرمی

ردیف	نام محلول	روش آماده‌سازی
۱	محلول کالیبراسیون شاهد (CB)	حاوی اسید و عناصر مرجع اضافه شده به محلول مورد آزمون.
۲	محلول کالیبراسیون عناصر ناچیز (CST)	محلول استاندارد حاوی مقادیر مشخصی از عناصر ناچیز.
۳	محلول کالیبراسیون عناصر پرمقدار (CSM1-n)	محلول استاندارد حاوی مقادیر مشخصی از عناصر پرمقدار.
۴	محلول کنترل تداخل (ICS1-m)	به پیوست ت مراجعه شود.
۵	محلول کالیبراسیون اولیه (ICB)	همان محلول شاهد برای اولین کالیبراسیون است.
۶	محلول کالیبراسیون شاهد دائم (CCB)	همان محلول CB برای کل روند اندازه‌گیری است.
۷	محلول تایید واسنجی دائمی (CCV)	محلولی حاوی تمامی عناصر مورد آزمون در همان غلظت محلول‌های کالیبراسیون است.
۸	محلول تایید خطی بود (LVS)	محلولی حاوی عناصر مورد آزمون در نصف غلظت محلول‌های کالیبراسیون است.
۹	آب درجه ۱ (MQ)	
۱۰	محلول کنترل آزمایشگاهی (LCS)	می‌تواند ماده مرجع باشد.
۱۱	محلول کالیبراسیون عناصر ماکرو (CSMnDx)	محلولی است که n بار رقیق‌سازی عناصر پرمقدار x برای آن انجام شده است.
۱۲	محلول افزایش عنصر مورد آزمون برای شاهد (A0)	محلولی حاصل از افزایش ۱ قسمت از محلول CB به ۹ قسمت از محلول مورد آزمون است.
۱۳	محلول افزایش عنصر مورد آزمون (AA)	حاوی یک قسمت از محلول مورد آزمون (با حداقل ۲/۵ برابر غلظت محلول CVV) به ۹ قسمت از محلول مورد آزمون است.
۱۴	محلول مورد آزمون (TS1-k)	از شماره ۱ تا k
۱۵	محلول آزمون شاهد (BTS1-p)	محلول شاهد واکنشگر و شاهد آزمون است.

پیوست ج
(آگاهی دهنده)

فرم پیشنهادی جهت بیان نتایج آزمون پلاجا

به نام خدا

فرم گزارش نتایج آزمون ICP OES

MS

تاریخ آزمون و تاریخ دریافت نمونه: (/ /) - (/ /)

مشخصات نمونه:

کد	جنس	حالت فیزیکی		روش آماده سازی و شماره استاندارد مورد نظر			توضیحات
		پودر	پراکنده در محلول	اکسایش	هضم	خاکسترسازی	
۱							
۲							
۳							

شرایط دستگاهی	ماده استاندارد مورد استفاده	توضیحات
نام و مدل دستگاه: حد تشخیص:		

روش آزمون:

نرم افزار مورد استفاده:

نتایج و عدم قطعیت آنها:

کد نمونه	غلظت عنصر ۱ (ppm)	غلظت عنصر ۲ (ppm)	غلظت عنصر ۳ (ppm)	غلظت عنصر ۴ (ppm)	غلظت عنصر ۵ (ppm)	غلظت عنصر ۶ (ppm)	غلظت عنصر ۷ (ppm)	غلظت عنصر ۸ (ppm)	غلظت عنصر ۹ (ppm)

نام و آدرس آزمایشگاه:

نام و آدرس مشتری:

امضای مسئول انجام آزمون:

پیوست چ

(آگاهی دهنده)

برخی از روش‌های آماده‌سازی نمونه جهت آزمون پلاجا

چ-۱ مقدمه

در مبحث آماده‌سازی نمونه‌های مربوط به آنالیز ICP، روش ایده‌آلی که برای تمامی انواع نمونه‌ها کاربرد داشته باشد، وجود ندارد. نمونه‌های آبی و جامد هرکدام بوسیله شرایط خاصی آماده می‌شوند که در مورد آن‌ها بحث خواهد شد.

چ-۲ نمونه‌های مایع

صاف کردن نمونه‌ها با استفاده از یک غشاء ۰/۲ میکرومتر به منظور حذف ذرات پیش از ورود آن‌ها به درون پلاسما، ساده‌ترین شکل آماده‌سازی نمونه‌های آبی است. در ICP-MS ممکن است نیاز به عملیات اولیه^۱ آماده‌سازی نمونه با استفاده از تکنیک‌های جداسازی و یا پیش‌تغلیظ باشد از مهمترین روش‌های پیش‌تغلیظ یون‌های فلزی می‌توان استخراج مایع-مایع و تبادل یونی را نام برد که در ادامه به شرح آن‌ها پرداخته می‌شود.

چ-۲-۱ فرایند استخراج مایع-مایع

اساس فرایند استخراج مایع-مایع (LLE)^۲ بدین صورت است که ابتدا حجم بزرگی از محلول آبی حاوی نمونه؛ برای مثال، آب طبیعی با افزودن یک عامل چنگالنده‌ساز^۳ مناسب به شکل یک کمپلکس فلزی درآمده و سپس، این کمپلکس به شکل حجم کوچکی از حلال آلی مخلوط ناشدنی جداسازی می‌شود. به این ترتیب، فلزات موجود در نمونه اصلی به صورت کمی و به طور موثر به درون حلال آلی، پیش-تغلیظ می‌شود. مهمترین متغیرها در فرایند استخراج مایع-مایع عبارت‌اند از انتخاب عامل کی لیت ساز، انتخاب حلال آلی و pH نمونه آبی. متداولترین عامل کی لیت ساز در اسپکتروسکوپی اتمی، دی تئوکربامات پیرولیدین (APDC) نام دارد. این معرف که به طور نرمال به صورت محلول آبی ۰.۱٪ - ۰.۲٪ استفاده می‌شود، به طور مستقیم با یک حلال آلی مانند متیل ایزوبوتیل کتون (MIBK) استخراج می‌شود.

1- Pre-treatment
2- Liquid- liquid extraction
3- Chelating agent

از سایر عوامل کی لیت ساز مانند ۸- هیدروکسی کینولین به طور موثر در استخراج Al, Mg, Sr, V و W از دی اتیل دی تئوکربامات‌ها (برای مثال، مشتقات سدیم) در استخراج (III) As, Bi, Sb (III), Se (IV), Sn(IV), Te (IV), Ti (III) و V (V) و از دی تیزون^۱ در استخراج Ag, Bi, Cu, Hg, Pb, Pt, Zn استفاده می‌شود.

چ-۲-۲ فرایند تبادل یونی

انواع محیط‌های تبادل یونی که می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد عبارت‌اند از تبادل کاتیونی و یا آنیونی. همان‌طور که از نام آن‌ها بر می‌آید، از تکنیک تبادل کاتیونی در جداسازی یون‌های فلزی (گونه‌های با بار مثبت) و از تکنیک تبادل آنیونی در گونه‌های با بار منفی استفاده می‌شود. از محیط تبادل یونی به دو شکل مختلف استفاده می‌شود؛ دسته‌ای^۲ و / یا ستونی^۳. در حالت اول، محیط تبادل یونی به طور مستقیم در محلول نمونه آبی قرار داده می‌شود. پس از تغلیظ‌سازی یون‌های فلزی، محیط تبادل یونی فیلتر می‌شود تا پیش از واجدبی از نمونه آبی جدا گردد. در حالت دوم، محیط تبادل یونی به درون ستون‌ها انتقال یافته و نمونه آبی به درون آن پمپاژ می‌شود. متداولترین روش در آنالیز پلاسما، کروماتوگرافی ستونی نام دارد که امکان استفاده از آن را به صورت آنالین و با کوپل مستقیم آن به سیستم ورود نمونه ICP میسر می‌سازد.

چ-۳ نمونه‌های جامد

چ-۳-۱ هضم Fire Assay

در این روش نمونه‌ها با مخلوط Ag, PbO ترکیب شده و در دمای ۱۱۵۰ درجه سانتیگراد حرارت داده می‌شوند و سپس به حجم رسانده شده و خوانش می‌شوند. این روش برای آماده‌سازی Au, Pt و Pb و عناصر گروه پلاتین مناسب است.

چ-۳-۲ هضم تیزابی (Aqua Regia)

در این نوع هضم از مخلوط اسیدهای معدنی HCl و HNO₃ (۱ به ۳) برای هضم ۰/۱ تا ۰/۵ گرم نمونه استفاده می‌شود و هضم نمونه در دمای ۹۵ °C انجام می‌شود، این روش مناسب برای انحلال سولفیدها و بعضی اکسیدها و سیلیکات‌ها است ولی مناسب سیلیکات‌های حاوی نیکل و روی نیست. در نهایت نمونه‌ها با دستگاه ICP-OES و یا ICP-MS خوانش می‌شوند. روش‌های هضم تیزابی (aqua regia) حاوی HCl و HNO₃) و یا اسیدهای معدنی عموماً برای هضم نمونه‌های خاک، رسوبات خشک و نمونه‌های سنگ قبل از آنالیز ICP-MS مورد استفاده قرار می‌گیرند. لازم به ذکر است که در آنالیزهای REE دقت بالایی مورد نیاز است. زمین‌شناسان برای تفسیر صحیح نتایج نیازمند ارقام دقیق هستند. اغلب بازیابی‌های جزئی روی عناصر REE در طی هضم‌های اسیدی صورت می‌گیرد که کاربرد نتایج را محدود می‌کند.

1- Dithiozone
2- Batch mode
3- Column mode

چ-۳-۳ هضم مایکروویو

در این روش نمونه (۰/۱ گرم) به وسیله‌ی جذب مستقیم اشعه‌ی مایکروویو حرارت (۱۸۰°C) داده می‌شود. ۸ - ۱۲ نمونه قابلیت جایگیری در سیستم مایکروویو را دارد و طول این فرآیند ۲۰ تا ۴۰ دقیقه است. همگی نمونه‌ها تحت فشار ۲۰ bar قرار می‌گیرند. در این فرآیند حرارت یکباره و به موازات افزایش فشار به وجود می‌آید که سبب واکنش‌های تشدید گرمادهی می‌شود و به همین دلیل سامانه می‌بایست همواره پایش شود تا دما و فشار سامانه از مقدار مورد نظر بیشتر نشود. این روش به عنوان روش اصلی در هضم نمونه‌های بافت گیاهی شناخته شده است. با توجه به بافت نمونه می‌توان از مخلوط دو یا سه اسید معدنی که معمولاً HNO_3 ، H_2SO_4 و HF هستند استفاده کرد.

از مزایای این روش می‌توان به پاکیزگی و سرعت هضم بالای نمونه اشاره کرد و از جمله معایب این روش عدم هضم برخی عناصر ناچیز است. معمولاً در اکثر موارد در اثر فشار بالا سلسنیوم از بین رفته و در روش مایکروویو فقط ۵۰٪ نیکل موجود هضم و قابل شناسایی با دستگاه‌های آنالیز کننده خواهد بود. در صورت افزایش طول مدت زمان آماده سازی مقادیر کم سلسنیوم قابل بازیابی است. همچنین تعداد نمونه‌های آماده شده در هر بار آماده سازی محدود است (حداکثر ۱۲ نمونه).

چ-۳-۴ روش خاکسترسازی خشک (Dry Ashing)

در این روش نمونه درون بوته چینی قرار گرفته و در کوره با حرارت ۲۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۹۰ دقیقه قرار می‌گیرد و سپس ۴ ساعت با دمای ۳۵۰ درجه سلسیوس در کوره قرار می‌گیرد تا خاکستر سفید رنگی حاصل شود. این خاکستر را با محلولی حاصل از نسبت ۱:۱ هیدروکلریک اسید و نیتریک اسید ترکیب نموده و در دمای ۱۵۰ درجه سلسیوس روی هات پلیت تا حصول محلول بسیار غلیظ حرارت می‌دهیم. محصول را به یک بالن حجمی منتقل نموده و با اسید نیتریک ۳ درصد به حجم ۲۵ میلی‌لیتر می‌رسانیم. این روش بدلیل دمای بالا و باز بودن سامانه برای اندازه‌گیری ترکیبات فرار مانند فسفر و پتاسیم و گوگرد و آرسنیک و جیوه و سلسنیوم و نیز ترکیبات آلی پروتیک بدلیل مقاومت بالای آن‌ها در برابر حرارت مناسب نیست زیرا دمای تخریب این ترکیبات ۵۵۰ درجه سلسیوس است. این روش بسیار زمان‌گیر است، همچنین اسید نیتریک به تنهایی قابلیت آزادسازی عناصر نادر خاکی در ماتریس‌های پیچیده را ندارد.

شاید ساده‌ترین روش در تمامی سیستم‌های تجزیه، حرارت نمونه در یک ظرف سیلیسی و یا پورسلین درون کوره مافل در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس تا ۸۰۰ درجه سلسیوس باشد. در مرحله بعد، ترکیب باقیمانده حاصل پیش از آنالیز ICP در اسید معدنی حل می‌شود. این کار موجب تخریب ماده آلی ماتریس نمونه و نیز اتلاف برخی عناصر فرار مانند Hg, Pb, Cd, Ca, As, Sb, Cr و Cu می‌گردد. البته با افزودن برخی ترکیبات، اتلاف مواد فرار را می‌توان به تأخیر انداخت. هرچند که کاربرد آنالیزی این سیستم به دلیل برخی معایب از جمله اتلاف‌هایی که به دلیل تبخیر، مقاومت نسبت به فرایند خاکسترسازی توسط برخی ماتریس‌ها، تفاوت‌ها در تجزیه برخی مواد خاکستر شده و نیز ریسک بالای آلاینده‌گی‌ها رخ می‌دهد، دارای محدودیت‌هایی است.

چ-۳-۵ هضم نمونه به روش چهار اسید

هضم اسیدی روشی مناسب جهت آماده سازی نمونه‌های حاوی ساختارهای ماتریسی پیچیده جهت خوانش آنالیزی است. در این روش انتخاب اسید مناسب و شرایط واکنش از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. در روش‌های هضم اسیدی از اسید نیتریک به منظور تخریب ساختارهای آلی به دی اکسید کربن استفاده می‌شود. از اسید پرکلریک به عنوان عامل آب‌زدا استفاده می‌شود. نیتریک اسید عامل اکسنده است و به جز عناصر طلا، پلاتین، آلومینیوم، بور، کروم، تیتانیوم و زیرکونیوم عناصر دیگر تولید نیترات می‌کند. اسید هیدروکلریک با تمامی عناصر به جز نقره، جیوه و تیتانیوم تولید کلریدهای محلول را می‌کند و نیز نمک‌های اسید ضعیفتر را حل می‌کند نیز به منظور هضم آلیاژهای آهن استفاده می‌شود. اسید هیدروفلوریک احیاکننده‌ای است که ساختارهای سیلیکاتی را طی واکنش زیر مورد تخریب قرار می‌دهد.



این اسید به همراه اسیدهای دیگر برای هضم مواد معدنی، کانی‌ها، سنگ‌ها، خاک و گیاهان استفاده می‌شود. در روش هضم چهار اسید، هیدروفلوریک اسید، نیتریک اسید، پرکلریک اسید و هیدروکلریک اسید به منظور تخریب ماتریس پیچیده و آزاد شدن عناصر استفاده می‌شود. روش‌های هضم اسیدی انواع مختلفی دارند. روشی که عمومیت بیشتری به دلیل سهولت و سرعت فرایند دارد روش هضم چهار اسید (هات پلیت) نام دارد. روش‌های سیستم بسته که تحت فشار و دمای مشخصی انجام می‌شوند، زمانی استفاده می‌شوند که عنصری فرار مانند جیوه در ترکیب وجود دارد و شناسایی آن لازم است. زمان هضم در این روش‌ها از ۲ ساعت تا ۱۵ ساعت متغیر است. لازم به ذکر است که در صورت طولانی‌تر شدن زمان هضم نسبت به مدت زمان استاندارد فرایند با مشکل مواجه خواهد شد. در این روش، نمونه‌ها توسط چهار اسید معدنی مختلف HNO_3 ، HClO_4 ، HCl و HF حل می‌شوند. این روش به دلیل سرعت بالا و نیاز به دمای پایین‌تر نسبت به روش‌های هضم دیگر عمومیت بیشتری دارد همچنین به دلیل توانایی در هضم ماتریس‌های پیچیده‌ی سنگ و خاک قابلیت استفاده در آنالیز و هضم نمونه‌های حاوی عناصر نادر خاکی (گروه لاتانیدها +اسکاندیوم +یوتریوم) را دارد.

چ-۳-۶ هضم نمونه به روش هم‌جوشی^۱

برخی مواد مانند سیلیکات‌ها و اکسیدها به طور طبیعی تحت تأثیر اسیدهای معدنی تخریب نمی‌شوند. در این مورد، نیاز به استفاده از روش جایگزین دیگر است که گداخت نام دارد. در این روش، مقدار بیشتری از معرف (۱۰ برابر) به نمونه دانه ریز افزوده شده و درون یک بوته پلاتینیومی قرار داده می‌شود. سپس، این بوته درون یک کوره مافل (۳۰۰ درجه سلسیوس تا ۱۲۰۰ درجه سلسیوس) حرارت داده می‌شود. پس از اعمال حرارت برای یک مدت زمان خاص، یک ماده کاملاً ذوب شده برجای می‌ماند. پس از سرد شدن، ماده

ذوب در اسید معدنی حل می‌شود. این نوع هضم بوسیله کمک ذوب‌های پراکسایدی، کربناتی، پتاسیم هیدروکسید و سدیم هیدروکسید و لیتیم متا بورات / لیتیم تترا بورات انجام می‌گیرد. به‌طور کلی برای هضم نمونه‌های حاوی عناصر نادر خاکی از چهار روش فیوژن استفاده می‌شود:

– قلیایی؛

– پراکسایدی؛

– کربناتی؛

– لیتیم متا بورات / لیتیم تترا بورات.

الف – هضم قلیایی

این هضم به وسیله کمک ذوب‌های NaOH و KOH صورت می‌گیرد که بوته مورد استفاده باید فقط از جنس نیکل باشد و در دمای پایین صورت می‌پذیرد. این روش برای نمونه‌های اکسیدهای اسیدی و فلورایدی و فسفاتی مناسب است. ۰/۱ گرم از نمونه با ۰/۴ تا ۰/۶ گرم NaOH و KOH مخلوط شده و درون کوره با دمای ۵۰۰ درجه قرار می‌گیرد.

مزایای هضم نمونه به روش هضم قلیایی عبارتند از:

– امکان آنالیز Li؛

– احتیاج به دمای پایین تر؛

– امکان استفاده از بوته‌های ارزان قیمت؛

– کمک ذوب ارزان قیمت.

معایب هضم نمونه به روش هضم قلیایی نیز عبارتند از:

– عدم انحلال نمونه‌های بسیار سخت و مقاوم؛

– عدم انحلال اکسیدهای بازی؛

– به علت اعمال دمای پایین تر امکان هضم نشدن بعضی از ترکیبات وجود دارد؛

– امکان خوردگی بوته پلاتینی بوسیله کمک ذوب است.

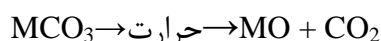
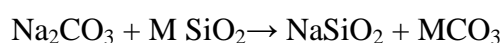
ب – هضم پراکسایدی

با استفاده از کمک ذوب Na_2O_2 دمای کمتری برای هضم نمونه در کوره مورد نیاز است (500°C). این کمک ذوب نسبتاً ارزان قیمت است (در کل هزینه کمتر است). در این هضم می‌توان از کروزه‌های ارزان‌تر مانند زیرکونیم اکساید و نیکل به جای پلاتین استفاده نمود.

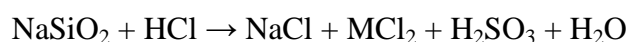
معایب: به دلیل اعمال دمای کم در هضم داخل کوره، ترکیباتی مانند TiO_2 و WO_2 ... کامل هضم نمی‌شوند.

پ- هضم کربناتی

یک هضم بدون ضرر و بی‌دردسر است، اما به دمای بالا احتیاج دارد. در این روش از کمک ذوب‌های Na_2CO_3 و K_2CO_3 استفاده می‌شود. دلیل استفاده نمودن K_2CO_3 این است که عناصری مانند Ta و Nb در Na_2CO_3 حل نمی‌شوند و با اضافه کردن آن، این عناصر قابل حل می‌شوند.



که در این واکنش NaSiO_2 به راحتی در HCl حل می‌شود.



ت- هضم به روش لیتیم متا/تترا بورات

در این روش از نمک‌های LiBO_2 و $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ به عنوان کمک ذوب استفاده می‌شود که به ترتیب اکسید بازی و اکسید اسیدی می‌باشند و معمولاً مقدار آن‌ها به صورت $3/4$ و $1/4$ به ترتیب نسبت به نمونه است. اگر نمونه دارای اکسید اسیدی است از کمک ذوب بازی و اگر دارای اکسید بازی است از کمک ذوب اسیدی باید استفاده نمود. بنابراین روش بسیار مناسبی برای هضم انواع نمونه‌ها است. هرچه عامل اسیدی ($\text{Ai}=\text{O}/\text{M}$) بیش‌تر باشد، نمونه اسیدی‌تر بوده و به متابورات که کمک ذوب بازی است، بیش‌تر نیاز است. به عنوان مثال اگر نمونه حاوی WO_2 و TiO_2 بود ($\text{Ai}=2$) در هر دو مثال که مشخص می‌کند نمونه بسیار اسیدی است) متابورات بیش‌تری باید مصرف گردد. در حالی اگر نمونه حاوی CaO باشد ($\text{Ai}=1$) که مشخص می‌کند نمونه بازی است) باید مقدار بیش‌تری از تترا بورات مصرف شود. به عنوان مثال نمونه‌هایی که دارای مقادیر بیش‌تری از مگنتیت می‌باشند (Fe_3O_4) نسبتاً اسیدی بوده و باید برای هضم نمونه‌ها از متابورات بیش‌تری که کمک ذوب بازی است استفاده نمود. در حالی که اگر نمونه مقدار هماتیت (Fe_2O_3) بالا یا وستیت (FeO) بالایی باشد، چون این ترکیبات به ترتیب اسیدی و بازی می‌باشند، از تترا بورات بیش‌تری باید برای هضم آن نمونه استفاده کرد. از آنجایی که اکثر نمونه‌ها حاوی این سه نوع کانی و کانی‌های دیگر آهن از جمله الزیست، گوتیت، مارتیت و لیمونیت هستند از ترکیب هر دو کمک ذوب متا و تترا بورات ($1/6$ و $0/4$ گرم به ترتیب) برای ذوب نمونه به مقدار $0/1$ گرم استفاده می‌شود.

مواد مورد نیاز برای هضم بوراتی عبارتند از:

۱- لیتیم متا بورات (LiBO_2)؛

۲- لیتیم تترا بورات ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$)؛

۳- آمونیوم نیترات (NH_4NO_3) به منظور جلوگیری از آمالگام شدن بوته که باعث شطرنجی شدن آن می‌شود، استفاده می‌شود؛

۴- لیتیم برماید (LiBr) به عنوان روان کننده مذاب استفاده می‌شود که باعث تسهیل در جدا شدن مواد مذاب از بوته می‌شود؛

۵- اسید نیتریک و اسید کلریدریک ۱۰٪؛

۶- بوته پلاتینی.

پیوست ح

(آگاهی دهنده)

مهمترین تداخلات طیفی موجود در پلاجا- نشری

جدول ح-۱- تداخلات موجود در آزمون پلاجا- نشری

عنصر	طول موج nm	λ_{LD}		عناصر تداخل کننده
		شعاعی μg	محوری μg	
Ag	328,068	(20)	(4)	Fe, Mn, Zr
	338,289	(20)	(10)	Cr, Fe, Zr, Mn
Al	167,079	1	2	Fe, Pb
	308,215	100	17	Fe, Mn, OH, V
	396,152	10	6	Cu, Fe, Mo, Zr
As	188,979	18	14	Al, Cr, Fe, Ti
	193,696	5	14	Al, Co, Fe, W, V
	197,197	(100)	31	Al, Co, Fe, Pb, Ti
B	182,528	(6)	—	S
	208,957	(5)	(7)	Al, Mo
	249,677	10	5	Co, Cr, Fe
	249,772	4	24	Co, Fe
Ba	230,425	—	3	—
	233,527	2	0,5	Fe, V
	455,403	6	0,7	Zr
	493,408	(3)	0,4	-
Be	313,042	(2)	(0,1)	Fe
	313,107	—	(0,3)	V
	234,861	(5)	(0,1)	—
Bi	223,060	(40)	(17)	Co, Cu, Ti, V
	306,770	(80)	(165)	Fe, Mo, V
Ca	315,887	100	13	Co, Mo
	317,933	26	4	Fe, V
	393,366	0,4	25	V, Zr
	422,673	—	—	V, Mo, Zr
Cd	214,441	1	0,9	As, Cr, Fe, Sc, Sb
	226,502	4	0,2	As, Co, Fe, Ni
	228,802	2	0,5	As, Co, Sc
Co	228,616	6	1	Ti
	238,892	10	3	Fe

جدول ح-۱- ادامه

عنصر	طول موج nm	Approx. X_{LD}		عنصر تداخل کننده
		شعاعی $\mu\text{g/l}$	محوری $\mu\text{g/l}$	
Cr	205,559	1	5	Be, Fe, Mo, Ni, Ti
	267,719	4	2	Mn, P, V
	283,563	(10)	(2)	Fe, Mo, V, W
	284,324	(10)	—	Fe
Cu	324,754	9	2	Cr, Fe, Mo, Ti
	327,396	4	3	Co, Ti
Fe	238,204	14	(3)	Co
	259,940	6	2	Co
	271,441	—	—	—
Ga	287,424	—	—	Cr
	294,364	—	—	Fe, Ti
	417,204	—	—	Fe, V
In	230,605	—	—	Fe
	325,609	—	—	Mn
	410,175	—	—	Ce
K	766,490	66	20	Ar, Ba, Mg
	769,896	—	(230)	Ba
Li	460,290	900	(700)	Ar, Fe
	670,778	6	10	Ar
Mg	279,078	33	19	Fe
	279,553	1	7	Fe
	285,213	4	14	Cr
Mn	257,610	1	0.4	Cr, Fe, Mo, W
	293,305	(20)	(6)	Al, Cr, Fe, Ti
Mo	202,031	(30)	(2)	Al, Fe, Ni
	204,597	(50)	(6)	Co, Cr
Na	330,237	(20)	300	Zn
	588,995	20	200	Ar, V
	589,592	93	20	Ba
Ni	221,648	10	2	Si
	231,604	15	2	Co, Sb
P	177,434	500	(16)	Cu
	178,221	25	13	Fe, I
	213,618	500	50	Co, Cu, Fe, Mo, Zn
	214,615	330	9	Al, Co, Cu, Mg

جدول ج-۱- ادامه

Zr	339,197	—	(2)	Mo
	343,823	(10)	(0.3)	—
	354,262	(50)	(1)	—
عنصر	طول موج nm	Approx. λ_{LD}		عنصر تداخل کننده
		شعاعی R $\mu\text{g/l}$	محوری / ng $\mu\text{g/l}$	
Pb	220,353	14	5	Al, Co, Fe, Ti
	283,305	(70)	(20)	Cr, Fe
S	180,069	13	33	As, Ca
	181,975	39	17	Cr, Mo
Sb	206,834	(100)	(4)	Co, Cr, Fe, Mg, Mn
	217,582	(100)	(18)	Pb, Fe
Se	196,089	(100)	(7)	—
	203,984	(100)	(7)	Cr, Sb
Si	212,412	3	(13)	Mo
	251,611	20	10	—
	268,158	(30)	24	Cr
Sn	189,988	(100)	(60)	Cr, Ti
	235,485	(100)	(200)	Cd, Mo
	283,998	—	(120)	—
Sr	407,771	2,6	0,6	Cr
	421,552	0,1	0,1	—
	460,733	(10)	(3)	—
Ti	334,941	(5)	(2)	Cr
	336,123	(10)	(1)	—
	337,280	(10)	—	—
	368,521	(10)	—	Co, Cr
V	290,881	(10)	—	Fe, Mo
	292,402	(10)	(3)	Cr, Fe, Mo, V
	310,229	(10)	(0.7)	Cr, Mg
	311,071	(10)	(1)	Cr, Fe, Mn, Ti
W	202,998	(60)	—	Ni, Zn
	207,912	(30)	(10)	Ni, Mo, V
	209,860	(60)	(20)	—
	222,589	(60)	(30)	Cr, Cu, Ni
	239,711	(60)	—	—
Zn	202,548	—	(3)	Cr, Cu, Co, Ni
	206,200	13	5	Cr
	213,857	3,3	1	Cu, Fe, Ni

پیوست خ (آگاهی دهنده)

ملاحظات آزمون پلاجا- جرمی نانوذرات منفرد؛ مورد مطالعاتی کاربردی: نانوذرات طلا و نقره

خ-۱ مقدمه

هنگامی که نانوذرات به سامانه پلاجا- جرمی وارد می‌شوند، توده‌ای از یون‌های آنالیت را تولید می‌کنند. این توده متناظر با نانوذرات بوده و در صورت اعمال تفکیک‌پذیری با زمان بالا، می‌توانند به صورت یک سیگنال نوسان شدید^۱ در طیف سنج جرمی ظاهر شوند.

استفاده از زمان ماندگاری کمتر از ۱۰ میلی ثانیه و رقت مناسب از تعلیق نانوذره، شناسایی نانوذرات منفرد را ممکن می‌کند. برای جلوگیری از نقض "قانون تک ذره" (عدم ورود بیشتر از یک ذره در شناساگر در یک زمان ماندگاری). تعداد پالس‌ها در زمان روبش نباید بیشتر از ۱۲۰۰ عدد در هر دقیقه باشد. (مثلا تعلیق حاوی ذرات طلای ۶۰ نانومتری با غلظت جرمی ۲۰۰ نانوگرم بر لیتر باید با نرخ ۰٫۵ میلی لیتر بر دقیقه و بازدهی انتقال ۳٪ وارد پلاجا- جرمی شوند) [منبع: زیربند ۶-۱ از استاندارد ISO 19590].

خ-۲ تجهیزات دستگاهی مورد نیاز

الف- دستگاه پلاجا- جرمی، با قابلیت تنظیم زمان ماندگاری کمتر از ۱۰ میلی ثانیه.

ب- ترازو با قابلیت تعیین وزن حدود ۱ میلی گرم.

پ- آب با مقاومت ویژه بیشتر از ۱۸ مگااهم سانتی‌متر ($M\Omega.Cm$) و نمک‌های محلول کمتر از ۵ میکروگرم در لیتر ($\mu g/L$).

ت- مواد شیمیایی و سایر تجهیزات عمومی مورد نیاز.

ث- مواد مرجع: دو تعلیق مجزا از نانوذرات طلا و نقره، هر یک با اندازه ۶۰ نانومتر و غلظت جرمی ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر پایدار شده در بافر سیترات.

ج- واکنشگرها:

- استاندارد مادر: ۵۰ میکرولیتر از نانوذرات طلا در ۵۰ میلی لیتر آب خالص (غلظت جرمی نهایی ۵۰

میکروگرم بر لیتر)؛

جدول خ-۲- محدوده غلظت انواع نانوذرات در محدوده 2×10^6 ذره بر لیتر تا 2×10^8 ذره بر لیتر

اندازه ظاهری ذره (قطر کره هم ارز)			ترکیب بندی ذره
۱۰۰ نانومتر	۶۰ نانومتر	۳۰ نانومتر	
۲۰ نانوگرم بر لیتر تا ۲۰۰۰ نانوگرم بر لیتر	۵ نانوگرم بر لیتر تا ۵۰۰ نانوگرم بر لیتر	۱ نانوگرم بر لیتر تا ۱۰۰ نانوگرم بر لیتر	طلا (Au)
۱۰ نانوگرم بر لیتر تا ۱۰۰۰ نانوگرم بر لیتر	۲ نانوگرم بر لیتر تا ۲۰۰ نانوگرم بر لیتر	۰٫۵ نانوگرم بر لیتر تا ۵۰ نانوگرم بر لیتر	نقره (Ag) سربیم اکسید (CeO ₂)
۵ نانوگرم بر لیتر تا ۵۰۰ نانوگرم بر لیتر	۱ نانوگرم بر لیتر تا ۱۰۰ نانوگرم بر لیتر	۰٫۲ نانوگرم بر لیتر تا ۲۰ نانوگرم بر لیتر	تیتانیوم اکسید (TiO ₂) آهن اکسید (Fe ₂ O ₃) روی اکسید (ZnO)

اگر هیچ داده‌ای راجع به غلظت نانوذرات یک تعلیق آبی در دسترس نبود، رقیق‌سازی ۱۰۰۰۰ مرتبه‌ای پیشنهاد می‌شود. سپس می‌توان رقیق‌سازی‌های دیگر را بر اساس تعداد پالس‌های مشاهده شده در آنالیز انجام داد. رقیق‌سازی‌ها در آب خالص و در صورت نیاز به پایداری در ۵ میلی مولار سدیم سیترات یا سدیم دودسیل سولفات (SDS) در آب خالص رقیق انجام می‌شوند.

خ-۳-۲ زمان ماندگاری

در حالت کلی زمان‌های ماندگاری در محدوده ۱ میلی ثانیه تا ۱۰ میلی ثانیه، با بیشتر سامانه‌های تجاری پلاجا-جرمی سازگاری دارند و می‌توانند مورد استفاده قرار گیرند؛ هرچه زمان ماندگاری کاهش یابد احتمال شناسایی یک پالس نانوذره منفرد از شکاف بین دو پنجره اندازه‌گیری مجاور، افزایش می‌یابد. اگر زمان‌های ماندگاری طولانی‌تر (بیشتر از ۱۰ میلی ثانیه) به کار گرفته شود تفکیک ذرات از پس‌زمینه در داده‌ها بسیار دشوارتر خواهد بود و بیشتر از یک نانوذره ممکن است توسط شناساگر در یک زمان ماندگاری ثبت شود.

خ-۳-۳ بازدهی انتقال

الف- بر اساس غلظت:

غلظت تعداد ذره در استاندارد کاری با استفاده از روابط ح-۳-۱ و ح-۳-۲ محاسبه می‌شوند:

(خ-۱)

$$q_p = \frac{C_p \eta_n V}{60}$$

(خ-۲)

$$C_p = \frac{C_m}{m_p}$$

که در آن:

C_p غلظت تعداد ذره (ذرات بر لیتر)؛

C_m غلظت جرمی سوسپانسیون ذره (گرم بر میلی لیتر) و

m_p جرم هر ذره بر حسب گرم است.

بازدهی انتقال نیز با استفاده از رابطه ح-۳ محاسبه می‌شود:

(خ-۳)

$$\eta_n = \frac{6 \times 10^4 q_p}{C_p V} \times 100\%$$

که در آن:

η_n بازدهی انتقال (/.)؛

q_p شار ذره در پلاسما (ذرات بر ثانیه)؛

C_p غلظت تعداد ذره (تعداد ذرات بر لیتر)؛

V نرخ جریان نمونه (میلی لیتر بر دقیقه) و

$10^4 \times 6$ ضریب تبدیل از دقیقه به ثانیه و از میلی لیتر به لیتر هستند.

انتظار می‌رود در مه‌پاش استاندارد η_n در محدوده ۲٪ تا ۵٪ باشد.

ب- بر اساس اندازه:

اگر استاندارد نانوذره‌ای در دسترس فقط دارای اندازه مشخص باشد، بازدهی انتقال با استفاده از فرمول خ-۴ محاسبه می‌شود:

(خ-۴)

$$\eta_n = \frac{R_{ionic}}{R_{NP}} \times 100\%$$

که در آن R_{ionic} پاسخ پلاجا-جرمی برای یون‌ها بر حسب (cps/ μ g) است و به صورت زیر محاسبه می‌شود:

(خ-۵)

$$R_{ionic} = \frac{RF_{ion} \times 6 \times 10^7}{V \times t_d}$$

که در آن:

RF_{ion} ضریب پاسخ پلاجا-جرمی برای استاندارد یونی [cps/(μ g/L)]؛

V سرعت جریان نمونه (میلی لیتر بر دقیقه)؛

t_d زمان ماندگاری (میلی ثانیه)؛

6×10^7 ضریب تبدیل از دقیقه به میلی ثانیه و از لیتر به میلی لیتر و

R_{NP} پاسخ پلاجا-جرمی به نانوذرات (cps/ μg) بوده و به صورت زیر محاسبه می شود:

(خ-۶)

$$R_{NP} = \frac{\overline{I_{NP}}}{m_{NP}}$$

که در آن:

$\overline{I_{NP}}$ متوسط شدت نانوذره منهای شدت پس زمینه اندازه گیری شده برای نانوذرات در سوسپانسیون استاندارد کاری (cps) و m_{NP} جرم نانو ذره (μg) هستند.

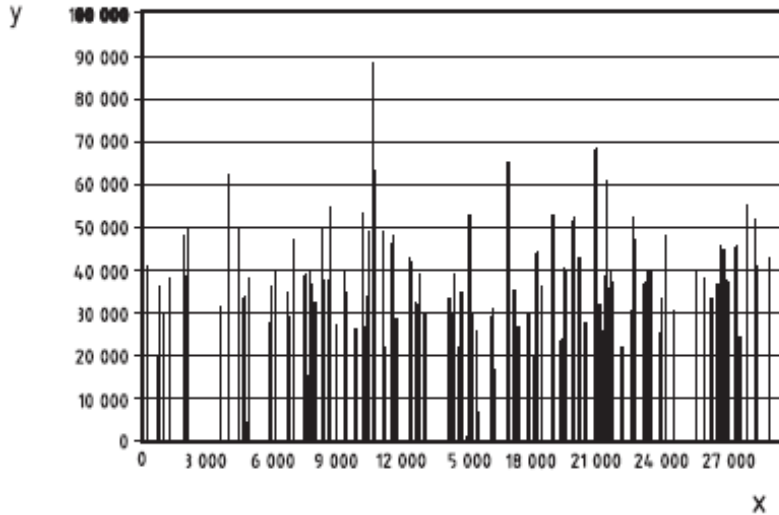
خ-۳-۴ مقدار شاهد

اگر حد تشخیص به صورت سه برابر انحراف معیار شاهد تعریف شود، تعداد ذرات مشاهده شده در دوره اندازه گیری از لحاظ آماری نباید بیشتر از ۱۰ باشد. در صورت آنالیز سه نمونه شاهد، آب خالص یا آب استفاده شده برای رقیق سازی، ذرات مشاهده شده در شاهدها نباید بیشتر از ۱۰ باشد.

خ-۳-۵ آنالیز

شاهدها، استانداردهای کالیبراسیون یونی و/یا استانداردهای نانوذرات به طور متوالی در ابتدا، بعد از هر ده نمونه و در پایان توالی نمونه مورد آنالیز قرار می گیرند تا عملکرد دستگاه در طی دوره اجرا مورد تایید قرار گیرد. با استفاده از داده های این محلولها، منحنی کالیبراسیون رسم می شود.

اغلب سامانه های پلاجا-جرمی توانایی تبدیل مستقیم داده به برنامه صفحه گسترده را دارند یا می توانند داده خروجی را به صورت یک فایل CSV درآورند، شکل خ-۱.



راهنما:

x زمان / میلی ثانیه

y سیگنال / cps

یادآوری - تعداد پالس‌ها به طور مستقیم متناسب با غلظت ذرات در سوسپانسیون نمونه است. ارتفاع یا مساحت پالس متناظر با جرم ذره و قطر کروی معادل به توان سه است.

شکل خ-۱- نمایش زمان روبش تپ‌ها برای ذرات منفرد شناسایی شده

خ-۳-۶ محاسبه غلظت ذره، اندازه و غلظت یونی

غلظت تعداد ذره در نمونه آبی طبق فرمول خ-۷ محاسبه می‌شود:

(خ-۷)

$$C_p = \frac{N_p}{\eta_n} \times \frac{1000}{V}$$

که در آن C_p غلظت تعداد ذره (L^{-1})؛ N_p تعداد ذرات شناسایی شده در زمان روبش (min^{-1})؛ η_n بازدهی انتقال و V شار جریان ورودی نمونه (میلی لیتر بر دقیقه) هستند.

جرم ذره برای ذرات منفرد در نمونه آبی نیز بر اساس فرمول خ-۸ محاسبه می‌شود:

(خ-۸)

$$m_p = \frac{I_p \times t_d}{RF_{ion}} \times \frac{V \times \eta_n}{60} \times \frac{M_p}{M_a}$$

که در آن:

m_p جرم ذره (نانوگرم)؛

I_p شدت سیگنال ذره منهای شدت پس زمینه در نمونه (cps)؛

RF_{ion} پاسخ پلاجا- جرمی برای استاندارد یونی $[\mu\text{g/L}]\text{cps}$ /

t_d زمان ماندگاری (ثانیه)؛

V شار جریان نمونه (میلی لیتر بر دقیقه)؛

η_n بازدهی انتقال؛

M_p جرم مولی ماده نانوذره و

M_a جرم مولی آنالیت اندازه گیری شده هستند.

برای محاسبه غلظت جرم ذره در نمونه آبی، جرم تمام ذرات منفرد در فرمول خ-۹ جمع می شوند:

(خ-۹)

$$C_m = \frac{\sum m_p \times 1000}{\eta_n \times V \times t_a}$$

که در آن:

C_m غلظت جرمی ذره (نانوگرم بر لیتر)؛

$\sum m_p$ جمع جرم های (نانوگرم) ذرات شناسایی شده در طی زمان روبش؛

t_a طول مدت زمان روبش (دقیقه)؛

η_n بازدهی انتقال؛

V شار جریان نمونه (میلی لیتر بر دقیقه) هستند.

اندازه ذره که بر اساس قطر ذره بیان شده (و فرض شده که شکل ذره به حالت کروی است) با فرمول خ-۱۰ محاسبه می شود:

محاسبه می شود:

(خ-۱۰)

$$d_p = \sqrt[3]{\frac{6M_p}{\pi\rho_p}} \times 10^4$$

که در آن:

d_p قطر ذره در نمونه (نانومتر)؛

m_p جرم ذره (نانوگرم)؛

ρ_p چگالی ذره (گرم بر میلی لیتر) هستند.

خ-۳-۷ محاسبه غلظت یونی

غلظت یونی نمونه را نیز می‌توان از سیگنال پس زمینه پیوسته که توسط یون‌ها تولید شده است تخمین زد. غلظت یونی در نمونه آبی بر اساس فرمول خ-۱۱ محاسبه شده است.

(خ-۱۱)

$$C_{ion} = \frac{\overline{I_{ion}}}{RF_{ion}}$$

که در آن:

C_{ion} غلظت یونی (میکروگرم بر لیتر)؛

$\overline{I_{ion}}$ متوسط شدت پس زمینه در نمونه‌ای که برای شدت پس‌زمینه در نمونه شاهد اصلاح شده (cps)؛

RF_{ion} پاسخ پلاجا-جرمی برای یون استاندارد [cps / (μg/L)] هستند.

در صورتی که نانوذرات کوچک در طی پردازش داده‌ها شناخته نشده و جدا نشوند، می‌تواند بخشی از شدت پس زمینه باشد که به نادرست به عنوان مواد یونی محسوب می‌شوند. اگر میانگین شدت پس زمینه کوچکتر از سه برابر انحراف استاندارد آن باشد، این صفحه گسترده یک مقدار حد تشخیص برای غلظت یونی ایجاد می‌کند.

خ-۴ معیارهای عملکرد

خ-۴-۱ بازدهی انتقال

بازدهی انتقال باید بزرگتر یا مساوی ۱۰٪ باشد. اگر بازدهی انتقال کمتر از ۱۰٪ باشد، مه‌پاش، موقعیت قرارگیری آن و جریان گازی که نمونه از مه‌پاش به پلاسما می‌رساند را مورد بررسی قرار دهید تا بازدهی انتقال افزایش یابد.

خ-۴-۲ خطی بودن منحنی کالیبراسیون

ضریب همبستگی منحنی کالیبراسیون باید بزرگتر یا مساوی با ۰٫۹۹ باشد. در صورتی که ضریب همبستگی کمتر از ۰٫۹۹ بود، دستگاه و استانداردهای یونی کاری برای کالیبراسیون را مورد بررسی قرار دهید و کالیبراسیون را تکرار کنید.

خ-۴-۳ نمونه‌های شاهد

تعداد ذرات شناسایی شده در نمونه‌های شاهد نباید بیشتر از ۱۰ ذره باشد. اگر تعداد ذرات مشاهده شده بیشتر از ۱۰ باشد، دستگاه و به‌خصوص اتصالات در سامانه تزریق نمونه را بررسی کنید. آنالیز شاهد را تکرار کنید.

خ-۴-۴ تعداد ذرات شناسایی شده

برای تخمین اولیه توزیع اندازه، حداقل ۱۰۰ تپ باید شناسایی شود. بسته به بس پراکندگی^۱ این تخمین اولیه، نیاز است تا بیشتر ذرات اندازه‌گیری شوند. راهنمایی‌ها برای تخمین تعداد ذرات موردنیاز در استاندارد ISO 14488 یافت می‌شود. در حالت کلی، حداکثر تعداد ذرات شناسایی شده در روبش زمانی استاندارد نانوذرات یا نمونه خروجی، نباید بیشتر از ۱۰٪ حداکثر تعدادی که می‌توانند شناسایی شوند، باشد. اگر این رقم بیشتر باشد نمونه آبی خروجی باید رقیق شده و مجدداً مورد بررسی قرار گیرد.

پیوست د
(آگاهی دهنده)

ملاحظات آزمون پلاجا-جرمی برای نانوذرات

د-۱ مقدمه

آزمون پلاجا روشی منحصربه‌فرد و بسیار کامل برای بررسی نانومواد است که امکان تعیین اندازه دانه، توزیع اندازه و ترکیب آنها را در دو شکل ذره منفرد^۱ و توده^۲ فراهم می‌کند. آزمون پلاجا این دو شکل از ذرات به ترتیب در دو حالت کاری «single particle» و «coupled» انجام می‌شود که هر یک مزایا و محدودیت‌هایی دارند.

آزمون پلاجا نانومواد بسیار سریع و با حساسیت بالا بوده و در قیاس با سایر روش‌های مشخصه‌یابی نانومواد به آماده‌سازی کمتری احتیاج دارد. با این حال، شرایط زیر در دو حالت کاری پلاجا-جرمی، برقرار است:

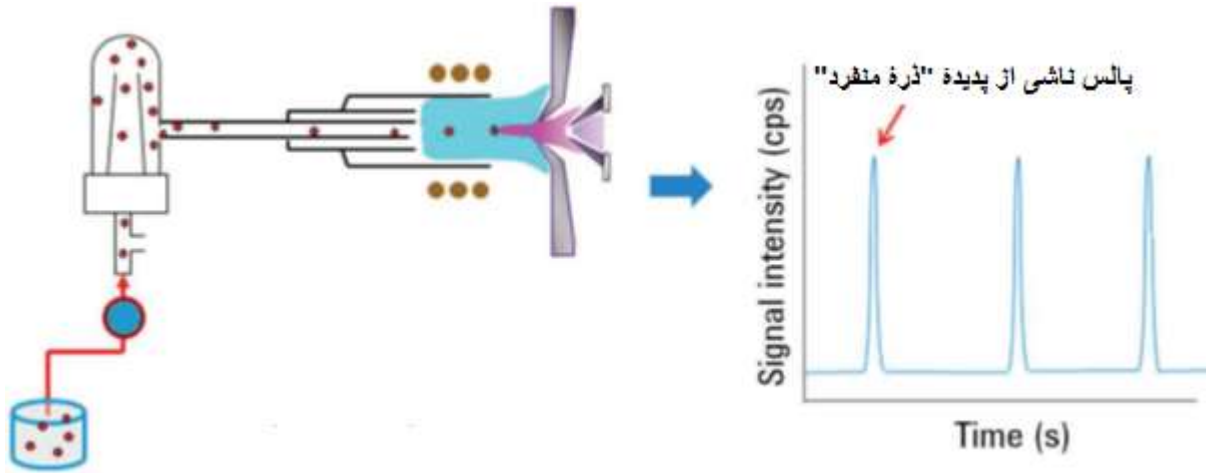
جدول د-۱- شرایط دو حالت کاری پلاجا-جرمی

پلاجا-جرمی تک ذره	پلاجا-جرمی هایفن‌دار
برای تعیین غلظت تعداد ذرات (ذره بر میلی لیتر) و جرم فلز در ذرات منفرد و توزیع اندازه دانه	غلظت کل فلز را بر حسب تابعی از اندازه ذره ارائه می‌کند.
اطلاعات مستقیمی از قطر و شکل ذرات ارائه نمی‌کند	کمترین اندازه قابل تشخیص ذره به «حساسیت دستگاه» محدود نمی‌شود.
کمترین اندازه قابل تشخیص ذره به «حساسیت دستگاه»، «پس-زمینه» و «غلظت یون حل شده» محدود می‌شود.	اطلاعات مستقیمی از تعداد ذرات و مشخصات ذرات منفرد ارائه نمی‌کند

د-۲ روش کار

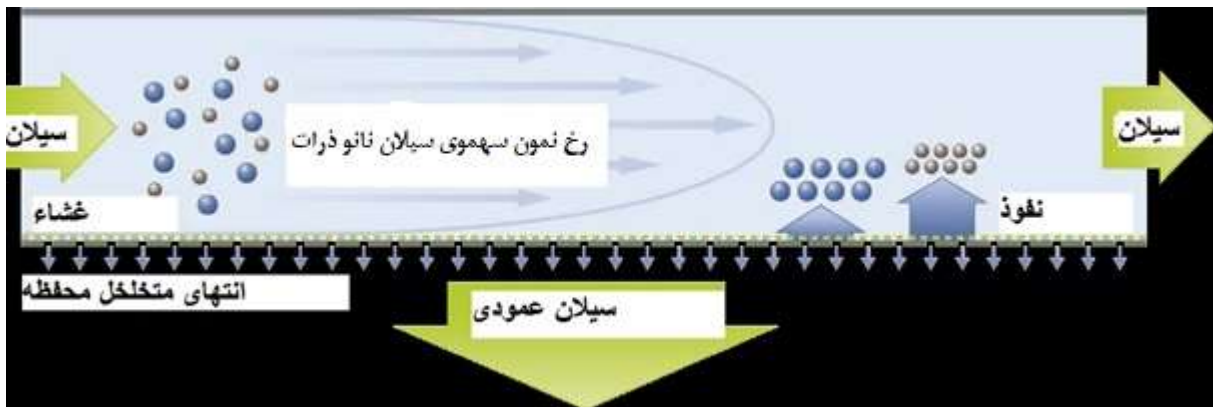
در حالت کاری «single particle»، نانوذرات درون یک تعلیق توسط مه‌پاش به صورت پلاسما درآمده، یونی شده و به یک طیف‌سنج وارد شده و بر اساس نسبت «جرم بر بار» تفکیک می‌شوند. اگر تعلیق حاوی نانوذرات به حد کافی رقیق باشد، تنها یک ذره در یک زمان مشخص از طیف‌سنج عبور می‌کند و به شکل یک پالس مجزا ظاهر می‌شود که متناسب با جرم عناصر مورد نظر خواهد بود، شکل د-۱ مراجعه شود. اگر جرم و چگالی ذرات بر اساس فرآیند کالیبراسیون قبلی، قابل تعیین باشد، می‌توان اندازه نظری ذرات را نیز محاسبه کرد.

1 - Single particle
2 - Bulk



شکل د-۱ - نحوه تشکیل پالس مجزا

در حالت کاری «Hyphenated» معمولاً از روش شکنش جریان میدان^۱ (FFF) برای جداسازی نانوذرات توده بر اساس اندازه، چگالی و ترکیب شیمیایی آنها استفاده می‌شود. در این روش، یک میدان عمود بر جهت سیلان نانوذرات اعمال شده و موجب نفوذ به عقب آنها با نرخ متفاوت و متناسب با اندازه‌شان می‌شود (نفوذ ذرات ریزتر با سرعت بالاتر است). شکل د-۲ این موضوع را نشان می‌دهد.



شکل د-۲ - نحوه جدایش نانوذرات توده‌ای توسط FFF

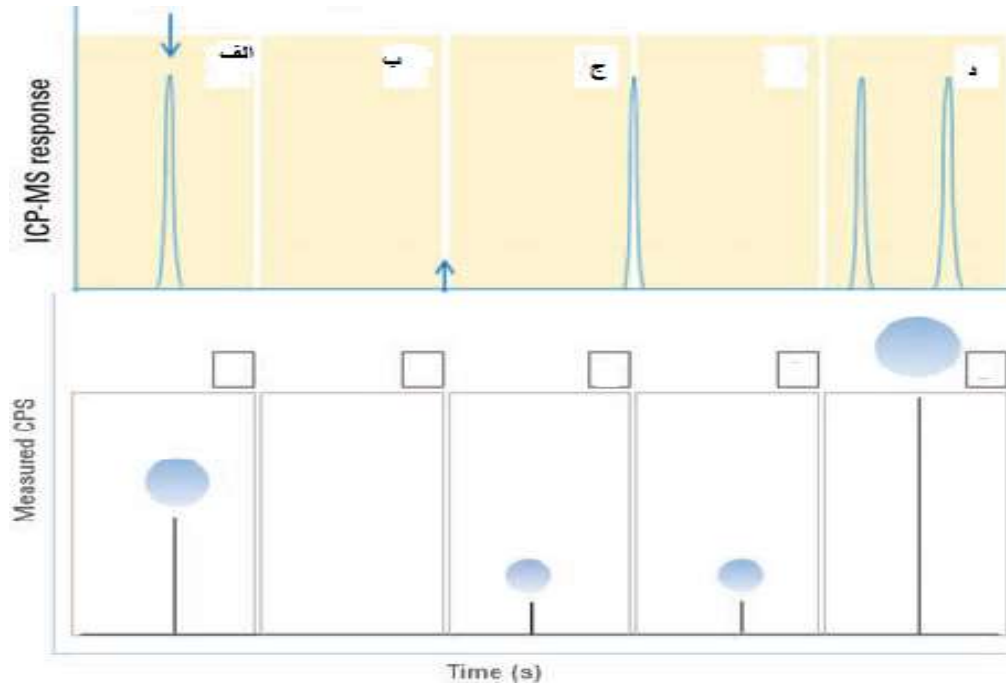
د-۳ حدود تشخیص

کمترین قطر قابل تشخیص برای نانوذرات در حالت کاری تک ذره با توجه به نسبت سیگنال به پس‌زمینه تعیین می‌شود. در این حالت، پس‌زمینه ترکیبی از نویز دستگاه، تداخلات طیفی و غلظت نانوذرات در محلول است.

از طرفی با توجه به رابطه میان قطر نانوذرات و جرم اندازه‌گیری شده توسط دستگاه $(d = \sqrt[3]{\frac{6m}{\pi\rho}})$ ، تغییرات بسیار کوچک در اندازه می‌تواند موجب تغییرات شدید در جرم و شدت سیگنال دستگاهی شود. لذا حدود تشخیص دستگاه در این حالت با توجه به اندازه نانوذرات و همچنین حساسیت دستگاهی و میزان پس‌زمینه محدود می‌شود.

د-۴ اثر زمان

کاهش زمان اندازه‌گیری موجب کاهش نسبت سیگنال به نویز شده و اندازه‌گیری نانوذرات کوچک‌تری را نیز میسر می‌سازد. شکل د-۳ نشانگر تاثیر زمان اندازه‌گیری در نتایج پلاجا است. در این شکل، در حالت ایده‌آل الف یک ذره در اولین زمان مانند^۱ اندازه‌گیری شده‌است. در حالت دوم هیچ ذره ای در زمان مانند دوم اندازه‌گیری نشده و یک ذره در راس زمان مانند سوم اندازه‌گیری شده‌است و دستگاه این حالت را دو ذره کوچکتر در ما بین دو زمان مانند لحاظ کرده‌است. در حالت سوم نیز دو ذره در یک زمان مانند اندازه‌گیری می‌شوند که موجب خطا در اندازه‌گیری و احتساب قطر بزرگتر برای ذره می‌شود.



شکل د-۳ - نحوه جدایش نانوذرات توده‌ای توسط FFF