



جمهوری اسلامی ایران
Islamic Republic of Iran
سازمان ملی استاندارد ایران

Iranian National Standardization Organization



استاندارد ملی ایران

۱۷۹۹۳

تجدید نظر اول

۱۳۹۹

INSO

17993

1st Revision

2021

Identical with
ISO 13278:
2017

فناوری نانو - تعیین ناخالصی‌های عنصری در
نمونه‌های نانولوله‌های کربنی با استفاده از
طیف‌سنجی جرمی پلاسمای جفت‌شده القایی

**Nanotechnologies — Determination
of elemental impurities in samples of
carbon nanotubes using inductively
coupled plasma mass spectrometry**

ICS:07.120

استاندارد ملی ایران شماره ۱۷۹۹۳ (تجدید نظر اول): سال ۱۳۹۹

سازمان ملی استاندارد ایران

تهران، ضلع جنوب غربی میدان ونک، خیابان ولیعصر، پلاک ۲۵۹۲

صندوق پستی: ۱۴۱۵۵-۶۱۳۹ تهران - ایران

تلفن: ۵-۸۸۸۷۹۴۶۱

دورنگار: ۸۸۸۸۷۰۸۰ و ۸۸۸۸۷۱۰۳

کرج، شهر صنعتی، میدان استاندارد

صندوق پستی: ۳۱۵۸۵-۱۶۳ کرج - ایران

تلفن: ۸-۳۲۸۰۶۰۳۱ (۰۲۶)

دورنگار: ۳۲۸۰۸۱۱۴ (۰۲۶)

رایانامه: standard@isiri.gov.ir

وب گاه: <http://www.isiri.gov.ir>

Iranian National Standardization Organization (INSO)

No. 2592 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 ۷ قانون تقویت و توسعه نظام استاندارد، ابلاغ شده در دی ماه ۱۳۹۶، وظیفه تعیین، تدوین، به‌روز رسانی و نشر استانداردهای ملی 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 واسنجی (واسنجی) و 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، واسنجی و 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 of Legal Metrology (Organisation Internationale de Metrologie Legals)

4- Contact point

5- Codex Alimentarius Commission

کمیسیون فنی تدوین استاندارد

«فناوری نانو - تعیین ناخالصی‌های عنصری در نمونه‌های نانولوله‌های کربنی با استفاده از

طیف‌سنجی جرمی پلاسمای جفت‌شده القائی»

رئیس:

نجفی‌اصلی‌پاشاکی، شبنم
(دکتری شیمی تجزیه)

مرکز پژوهش‌های کاربردی سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات
معدنی کشور

دبیر:

ساجداردبیلی، فرزین
(کارشناسی‌ارشد مدیریت دولتی)

اداره‌کل استاندارد استان اردبیل

اعضا: (اسامی به ترتیب حروف الفبا)

اسدی، اسداله
(دکتری بیوفیزیک)

دانشگاه محقق اردبیلی

اسلامی، رسول
(کارشناسی‌ارشد مترجمی زبان انگلیسی)

اداره‌کل استاندارد استان اردبیل

حسین‌پور، حسنعلی
(کارشناسی‌ارشد علوم و صنایع غذایی)

اداره‌کل استاندارد استان اردبیل

خوش‌صدا، مهدی
(کارشناسی فیزیک اتمی-مولکولی)

عضو مستقل

داورپناه، حسن
(کارشناسی‌ارشد عمران-مهندسی سازه)

عضو مستقل

دانشیار، حسام
(کارشناسی‌ارشد شیمی - تجزیه)

پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران

سلیمانی، اصغر
(کارشناسی‌ارشد برق - قدرت)

عضو مستقل

سیفی، مهوش
(کارشناسی‌ارشد مدیریت دولتی)

سازمان ملی استاندارد ایران

شرافتخواه، شهین
(کارشناسی‌ارشد صنایع غذایی)

اداره‌کل استاندارد استان اردبیل

<u>اعضا:</u> (اسامی به ترتیب حروف الفبا)	<u>سمت و/یا محل اشتغال:</u>
شمس آذر، خدیجه (کارشناسی ارشد شیمی فیزیک)	اداره کل استاندارد استان اردبیل
شمس آذر، علی (کارشناسی ارشد بیوشیمی)	عضو مستقل
شمس آذر، فاطمه (کارشناسی ارشد شیمی معدنی)	کارشناس استاندارد
صبری، مینا (کارشناسی ارشد شیمی فیزیک)	عضو مستقل
صلح‌نژاد، رضا (دکتری شیمی معدنی)	دانشگاه آزاد اسلامی واحد آستارا
عظیمی، زاهد (کارشناسی ارشد مکانیک)	عضو مستقل
گل‌زردی، سمیرا (کارشناسی ارشد مهندسی مواد - سرامیک)	ستاد ویژه توسعه فناوری نانو
محمدیان، ناصر (کارشناسی مهندسی عمران)	شرکت آب و فاضلاب اردبیل
محمدیان، امیر (کارشناسی مهندسی عمران)	عضو مستقل
نیلویل، سهیلا (کارشناسی ارشد شیمی تجزیه)	مرکز پژوهش‌های کاربردی سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور
<u>ویراستار:</u> رشیدی، لادن (دکتری تخصصی مهندسی شیمی - بیوتکنولوژی)	پژوهشگاه استاندارد- پژوهشکده صنایع غذایی و کشاورزی

فهرست مندرجات

صفحه	عنوان
ح	پیش‌گفتار
ط	مقدمه
۱	۱ هدف و دامنه کاربرد
۱	۲ مراجع الزامی
۱	۳ اصطلاحات و تعاریف، کوتاه‌نوشت‌ها
۱	۳-۱ اصطلاحات و تعاریف
۲	۳-۲ کوتاه‌نوشت‌ها
۴	۴ نمونه‌ها و واکنشگرها
۴	۴-۱ کلیات
۴	۴-۲ نمونه‌ها
۵	۴-۳ واکنشگرها
۵	۴-۳-۱ کلیات
۵	۴-۳-۲ خلوص اسیدها
۵	۴-۳-۳ خلوص واکنشگرها
۵	۴-۳-۴ خلوص آب
۵	۴-۴ محلول‌های ذخیره
۵	۴-۴-۱ کلیات
۵	۴-۴-۲ محلول ذخیره استاندارد شماره ۱ کالیبراسیون ICP-MS
۵	۴-۴-۳ محلول ذخیره استاندارد شماره ۲ کالیبراسیون ICP-MS
۵	۴-۴-۴ محلول ذخیره استاندارد شماره ۳ کالیبراسیون ICP-MS
۶	۴-۵ محلول‌های افزوده‌شده ذخیره
۶	۴-۵-۱ کلیات
۶	۴-۵-۲ محلول افزوده‌شده ذخیره شماره ۱
۶	۴-۵-۳ محلول افزوده‌شده ذخیره شماره ۲
۶	۴-۶ محلول‌های استاندارد درونی ذخیره
۶	۴-۶-۱ کلیات
۶	۴-۶-۲ استاندارد درونی شماره ۱
۶	۴-۶-۳ استاندارد درونی شماره ۲
۷	۴-۶-۴ استاندارد درونی شماره ۳

صفحه	عنوان
۷	۴-۶-۵ استاندارد درونی شماره ۴
۷	۴-۶-۶ استاندارد درونی شماره ۵
۷	۴-۷ محلول‌های میزان‌سازی استاندارد ذخیره
۷	۴-۷-۱ کلیات
۷	۴-۷-۲ محلول استاندارد میزان‌سازی شماره ۱
۷	۴-۷-۳ محلول استاندارد میزان‌سازی شماره ۲
۷	۴-۷-۴ محلول استاندارد میزان‌سازی شماره ۳
۷	۴-۷-۵ محلول استاندارد میزان‌سازی شماره ۴
۷	۴-۷-۶ محلول استاندارد میزان‌سازی شماره ۵
۸	۵ تجهیزات
۸	۶ پیش‌عمل‌آوری نمونه
۸	۶-۱ آماده‌سازی نمونه برای تجزیه ICP-MS
۹	۶-۲ هضم تر تحت فشار بالا
۱۰	۶-۳ ترکیب خاکسترسازی خشک و هضم اسیدی
۱۱	۶-۴ هضم به کمک ریزموج
۱۲	۷ روش‌اجرایی‌های آزمایشگاهی
۱۲	۷-۱ تنظیمات دستگاهی برای ICP-MS
۱۲	۷-۲ تداخلات در ICP-MS
۱۳	۷-۳ انتخاب ایزوتوپ
۱۳	۷-۴ منحنی کالیبراسیون استاندارد
۱۴	۷-۵ ارزیابی بازیابی روش با استفاده از افزایش استاندارد
۱۴	۷-۶ استفاده از استانداردهای درونی در ICP-MS
۱۴	۸ آنالیز داده‌ها و تفسیر نتایج
۱۴	۸-۱ محاسبه کسر جرمی ناخالص عنصری در نمونه آزمون
۱۵	۸-۲ محاسبه بازیابی (روش) افزوده‌شده
۱۵	۹ برآورد عدم قطعیت
۱۷	۱۰ گزارش آزمون
۱۸	پیوست الف (آگاهی‌دهنده) مثالی از تعیین ناخالصی‌های عنصری در نانولوله‌های کربنی
۲۴	کتاب‌نامه

پیش‌گفتار

استاندارد «فناوری نانو- اندازه‌گیری ناخالصی‌های عنصری در نمونه‌های نانولوله‌های کربنی با استفاده از طیف‌سنجی جرمی پلاسمای جفت‌شده القایی» که نخستین بار در سال ۱۳۹۳ تدوین و منتشر شد، بر اساس پیشنهاد‌های دریافتی و بررسی و تأیید کمیسیون‌های مربوط بر مبنای پذیرش استانداردهای بین‌المللی/منطقه‌ای به‌عنوان استاندارد ملی ایران به روش اشاره شده در مورد الف، بند ۷، استاندارد ملی ایران شماره ۵ برای اولین بار مورد تجدیدنظر قرار گرفت و در نود و یکمین اجلاس کمیته ملی استاندارد فناوری نانو مورخ ۱۳۹۹/۱۲/۱۱ تصویب شد. اینک این استاندارد به استناد بند یک ماده ۷ قانون تقویت و توسعه نظام استاندارد، ابلاغ شده در دی ماه ۱۳۹۶، به‌عنوان 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 خواهد شد و هر پیشنهادی که برای اصلاح و تکمیل این استانداردها ارائه شود، هنگام تجدیدنظر در کمیسیون فنی مربوط مورد توجه قرار خواهد گرفت. بنابراین، باید همواره از آخرین تجدیدنظر استانداردهای ملی ایران استفاده کرد.

این استاندارد جایگزین استاندارد ملی ایران شماره ۱۷۹۹۳: سال ۱۳۹۳ می‌شود.

این استاندارد ملی بر مبنای پذیرش استاندارد بین‌المللی زیر به روش «معادل یکسان» تهیه و تدوین شده و شامل ترجمه تخصصی کامل متن آن به زبان فارسی می‌باشد و معادل یکسان استاندارد بین‌المللی مزبور است:

ISO/TS 13278: 2017, Nanotechnologies — Determination of elemental impurities in samples of carbon nanotubes using inductively coupled plasma mass spectrometry

مقدمه

وجود کاتالیزگرهای ذرات فلزی در تولید انبوه نانولوله‌ها به روش رسوب‌دهی شیمیایی فاز بخار (CVD)^۱، ضروری است [1][2][3]. حذف این کاتالیزگرهای باقی‌مانده (معمولاً آهن، کبالت و/یا نیکل) بعد از تولید نانولوله‌های کربنی CNT، یکی از چالش‌های اصلی استفاده از CNTs در بسیاری از حوزه‌ها است [4]. بعد از انجام مراحل پیچیده خالص‌سازی، میزان غلظت این کاتالیزگرها اندازه‌گیری می‌شود. بسیار نگران‌کننده است که نتایج عارضه‌سنجی، سم‌شناسی و بوم‌شناسی نانولوله‌های کربنی ناشی از وجود ناخالصی‌ها در مواد آزمون، نادرست تفسیر شود و فلزات حین دفع محصول، به‌وسیله سوزاندن یا راه‌های دیگر در محیط رها شوند [5][6][7]. علاوه بر این، عملکرد مطلوب واقعی مواد نانولوله ممکن است به این ناخالصی‌ها بستگی داشته باشد و به‌همین دلیل استفاده از فنون قابل اطمینان برای تعیین محتوای آن‌ها در این مواد بسیار مهم است.

در حال حاضر روش‌های در دسترس برای آنالیز خلوص CNTs عبارتند از آنالیز فعال‌سازی نوترونی (NAA)^۲، میکروسکوپی الکترونی عبوری (TEM)^۳ با طیف‌سنجی اتلاف انرژی الکترون (EELS)^۴، میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM)^۵ با آنالیز پرتو ایکس براساس تفکیک انرژی (EDX)^۶، طیف‌سنجی رامان، طیف‌سنجی فوتو الکترونی پرتو ایکس (XPS)^۷، آنالیز گرما وزن‌سنجی (TGA)^۸ و طیف‌سنجی فلورسانس پرتو ایکس (XRF)^۹ [8][9][10][11][12]. تعدادی از این فنون که برای مشخصه‌یابی نانولوله‌های کربنی تک-دیواره و/یا چنددیواره به کار می‌روند، در دستور کار استانداردسازی کمیته فنی ISO/TC 229 قرار دارند، که شامل SEM یا میکروسکوپ الکترونی روبشی (به استاندارد ISO/TS 10798 رجوع شود) و TEM یا میکروسکوپ الکترون عبوری (به استاندارد ISO/TS 10797 رجوع شود) و روش‌های اندازه‌گیری برای مشخصه‌یابی نانولوله‌های کربنی چنددیواره (به استاندارد ISO/TR 10929 رجوع شود) هستند.

با این حال، هر روش برای تعیین ناخالصی‌های عنصری، محدودیت‌های خود را دارند، روش ICP-MS می‌تواند نتایج بسیار دقیق و درستی را فراهم سازد و در عین حال در بسیاری از آزمایشگاه‌های تجاری به‌طور گسترده در دسترس است. هرچند، با استفاده از معرفی نمونه محلول متداول ICP-MS، نمونه باید به‌طور کامل حل شود. هضم برخی از نمونه‌ها نیازمند طرح‌های کامل آماده‌سازی است. روش اجرایی‌های آماده‌سازی نمونه استاندارد برای انواع ماتریس‌های متداول، از جمله خاک‌ها، سنگ‌ها و نمونه‌های زیستی در دسترس است. در مورد نانولوله‌های کربنی، به دلیل ساختار بسیار پایدار آن‌ها و امکان پوشینه‌دار شدن فلزات در نقص‌های ساختاری، لازم است مواد قبل از آنالیز با ICP-MS، آماده‌سازی‌های تخریبی خاص را گذرانده

-
- 1- Chemical Vapor Deposition
 - 2- Neutron Activation Analysis
 - 3- transmission electron microscopy
 - 4- Electron Energy Loss spectrometry
 - 5- scanning electron microscopy
 - 6- energy dispersive X-ray
 - 7- X-ray fluorescence
 - 8- Thermogravimetric analysis
 - 9- X-ray fluorescence

باشند [12][16][17][18].

هدف این استاندارد ارائه رهنمودهایی برای روش‌های بهینه‌شده آماده‌سازی نمونه برای نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره (SWCNTs)^۱ و نانولوله‌های کربنی چنددیواره (MWCNTs)^۲ است که قادر به تعیین درستی و کمی کمی ناخالصی‌های فلزی با استفاده از ICP-MS باشند. یک مثال از تعیین ناخالصی‌های عنصری در نانولوله‌های کربنی تولیدشده تجاری، با استفاده از روش توصیف شده در پیوست الف ارائه شده است.

1-Single-wall carbon nanotubes

2- Multiwall carbon nanotubes

فناوری نانو - تعیین ناخالصی‌های عنصری در نمونه‌های نانولوله‌های کربنی با استفاده از طیف‌سنجی جرمی پلاسمای جفت‌شده القائی

۱ هدف و دامنه کاربرد

هدف از تدوین این استاندارد، ارائه روش‌هایی برای تعیین عناصر باقی‌مانده به‌جز کربن، در نمونه‌های نانولوله کربنی تک‌دیواره (SWCNTs) و نانولوله‌های کربنی چنددیواره (MWCNTs) با استفاده از طیف‌سنجی جرمی پلاسمای جفت‌شده القائی (ICP-MS)، است.

همچنین این استاندارد، روش اجرایی‌های برای هضم بهینه‌شده و آماده‌سازی برای نمونه‌های نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره SWCNT و نانولوله‌های کربنی چنددیواره MWCNT را برای تعیین کمی و دقیق ناخالصی‌های عنصری با ICP-MS، فراهم می‌کند.

۲ مراجع الزامی

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

در صورتی که به مرجعی با ذکر تاریخ انتشار ارجاع داده شده باشد، اصلاحیه‌ها و تجدیدنظرهای بعدی آن برای این استاندارد الزام‌آور نیست. در مورد مراجعی که بدون ذکر تاریخ انتشار به آن‌ها ارجاع داده شده است، همواره آخرین تجدیدنظر و اصلاحیه‌های بعدی برای این استاندارد الزام‌آور است.

استفاده از مراجع زیر برای کاربرد این استاندارد الزامی است:

۲-۱ استاندارد ملی ایران شماره ۳-۱۸۳۹۲، فناوری نانو - واژه‌نامه - قسمت ۳: نانواشیای کربنی

۲-۲ استاندارد ملی ایران - ایزو شماره ۶-۸۰۰۰۴، فناوری نانو - واژه‌نامه - قسمت ۶: مشخصه‌یابی نانوشیء

۳ اصطلاحات و تعاریف، کوتاه‌نوشت‌ها

۱-۳ اصطلاحات و تعاریف

در این استاندارد، علاوه بر اصطلاحات و تعاریف به‌کار رفته در استاندارد ملی ایران- ایزو شماره ۶-۸۰۰۰۴ و استاندارد ملی ایران شماره ۳-۸۳۹۲ اصطلاحات و تعاریف زیر نیز به‌کار می‌رود^۱.

۱-۱-۳

طیف‌سنجی جرمی پلاسمای جفت‌شده القائی

ICP-MS

روش ICP-MS، یک تخلیه ایجاد شده در دمای بالا در جریان گاز آرگون، با یک میدان مغناطیسی متناوب القا شده با بسامد رادیویی (RF)^۲، است که لوله‌های حامل گاز را احاطه کرده و با استفاده از طیف‌سنج جرمی آشکارسازی می‌شود.

یادآوری- روش ICP-MS امکان تعیین کمی عناصر ناچیز، کم و زیاد را در نمونه‌های مربوط به تقریباً هر زمینه کاربردی در شیمی تجزیه را فراهم می‌کند.

۲-۱-۳

ناخالصی عنصری

elemental impurity

عنصری به‌جز کربن که در نمونه نانولوله‌های کربنی وجود دارد.

یادآوری-۱- این ناخالصی‌ها عمدتاً از ناخالصی‌های کاتالیزگری فلزی به‌کار رفته حین تولید انبوه نانولوله‌های کربنی به‌جای می‌مانند.

یادآوری-۲- کربن بی‌شکل را می‌توان نوع دیگری از ناخالصی موجود در نمونه‌های حاوی MWCNTs و SWCNTs دانست.

۲-۳ کوتاه‌نوشت‌ها

۱- اصطلاحات و تعاریف به‌کار رفته در استانداردهای ISO و IEC در وبگاه‌های <https://www.iso.org/obp> و <http://www.electropedia.org> قابل دسترس است.

کوتاه نوشت	اصطلاح	معادل فارسی
CCT	collision cell technology	فناوری سلول برخوردی
C_i	sensitivity coefficient for input quantity, x_i , defined as df/dx_i	ضریب حساسیت برای کمیت ورودی x_i ، تعریف شده به صورت df/dx_i
CNT	carbon nanotube	نانولوله کربنی
C_s	expected concentration, in micrograms per litre, of spiked sample solution based on the added spike	غلظت مورد انتظار بر حسب میکروگرم بر لیتر از محلول نمونه افزوده شده بر اساس محلول افزوده شده به آن
CVD	chemical vapour deposition	رسوبدهی شیمیایی فاز بخار
DRC	dynamic reaction cell	سلول واکنشی پویا
EDX	energy dispersive X-ray analysis	آنالیز پرتو ایکس براساس توزیع انرژی
EELS	electron energy loss spectroscopy	طیف‌بینی اتلاف انرژی الکترون
ICP-MS	inductively coupled plasma mass spectrometry	طیف‌سنجی جرمی پلاسمای جفت‌شده القایی
ICP -AES	inductively coupled plasma atomic emission spectrometry	طیف‌سنجی نشر اتمی پلاسمای جفت‌شده القایی
k	coverage factor	فاکتور پوشش
I_d	dilution factor of the analysed sample solution, accounting for all sample preparation steps	فاکتور رقیق‌سازی محلول نمونه آنالیز شده طبق همه مراحل آماده‌سازی نمونه
MWCNT	multiwall carbon nanotube	نانولوله کربنی چنددیواره
M_c	measured concentration, in micrograms per litre, of the analysed sample solution	غلظت اندازه‌گیری شده، بر حسب میکروگرم بر لیتر، از محلول نمونه آنالیز شده
M_s	measured concentration, in micrograms per litre, in the spiked sample solution	غلظت اندازه‌گیری شده بر حسب میکروگرم بر لیتر محلول نمونه افزوده شده
NAA	neutron activation analysis	آنالیز فعال‌سازی نوترونی
OD	outer diameter	قطر بیرونی
PTFE	polytetrafluoroethylene	پلی تترا فلورواتیلن

SEM	scanning electron microscopy	میکروسکوپی الکترونی روبشی
S_w	weight, in grams, of CNT sample	وزن، بر حسب گرم، از نمونه CNT
SWCNT	single-wall carbon nanotube	نانولوله کربنی تک‌دیواره
TEM	transmission electron microscopy	میکروسکوپی الکترون عبوری
TGA	thermogravimetric analysis	آنالیز گرم‌وزن‌سنجی
U	expanded uncertainty	عدم قطعیت گسترده
$u_c(y)$	combined standard uncertainty of the final result	عدم قطعیت ترکیبی استاندارد از نتیجه نهایی
$u(x_i)$	standard uncertainty associated with input quantity, x_i	عدم قطعیت استاندارد مربوط به مقدار ورودی، x_i
V	volume, in litres, of the analysed sample solution	حجم، بر حسب لیتر، از محلول نمونه آنالیز شده
wt %	weight percentage	درصد وزنی
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy	طیف‌شناسی فوتوالکترون پرتو ایکس
XRF	X-ray fluorescence spectrometry	طیف‌سنجی فلورسانس پرتو ایکس

۴ نمونه‌ها و واکنشگرها

۴-۱ کلیات

نمونه‌های CNT که با فرآیندهای گوناگون تولید شده‌اند، معمولاً حاوی ناخالصی‌هایی متشکل از کربن بی‌شکل و عناصر دیگر هستند. ICP-MS امکان تعیین مقادیر عناصر عمده، کم و ناچیز را فراهم ساخته و اطلاعات کمی مهمی برای مشخصه‌یابی خلوص نمونه‌های CNT ارائه می‌دهند.

۴-۲ نمونه‌ها

نمونه‌هایی باید استفاده شوند که حاوی SWCNTs یا MWCNTs و یا هر دو آن‌ها باشند.

۴-۳ واکنشگرها

۴-۳-۱ کلیات

توصیه می‌شود همه واکنشگرها در ظروف پلی تترافلورواتیلن PTFE که از قبل با نیتریک اسید و آب فوق خالص^۱ شسته شده‌اند، آماده و نگهداری شوند. ظروف پیش‌شسته شده پلی پروپیلنی، کوارتزی یا مواد دیگر نیز ممکن است مناسب باشند.

۲-۳-۴ خلوص اسیدها

برای حل کردن نمونه و آماده‌سازی استانداردهای کالیبراسیون باید از اسیدهای بسیار خالص (مثلاً HNO_3)، فلز ناچیز یا درجه معادل آن) استفاده شود.

۳-۳-۴ خلوص واکنشگرها

در همه آزمون‌ها باید مواد شیمیایی با درجه خلوص تضمین شده (۹۹/۹۹ درصد یا بیشتر از ۹۹/۹۹) (مثلاً H_2O_2) واکنشگر تضمین شده یا درجه معادل آن) استفاده شود. توصیه می‌شود مواد مرجع گواهی شده هر زمان که در دسترس بودند استفاده شوند.

۴-۳-۴ خلوص آب

در همه آزمون‌ها باید از آب فوق خالص با مقاومت حداقل $18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ در 298 کلون (۲۵ °C) استفاده شود.

۴-۴ محلول‌های ذخیره

۱-۴-۴ کلیات

محلول‌های ذخیره را می‌توان به‌طور مستقیم به‌صورت استانداردهای چند عنصری به‌عنوان مواد مرجع گواهی شده از مراکز معتبر، تهیه کرد. همچنین می‌توان آن‌ها را از محلول استانداردهای تک‌عنصری یا مواد اولیه مناسب داخلی تهیه کرد، هرچند که به علت آلودگی متقابل، این کار دشوار است. محلول‌های ذخیره زیر باید برای کالیبراسیون دستگاه در دسترس باشد. توصیه می‌شود خلوص مواد اولیه ارزیابی شود.

۲-۴-۴ محلول ذخیره استاندارد شماره ۱ کالیبراسیون ICP-MS

از هر عنصر (Ca, Ce, Gd, Ge, Hg, La, Li, Sm, Sb, Ti, W, Yb) در ۱۰٪ حجمی HNO_3 ($1/6 \text{ mol/l}$ در آب).

۳-۴-۴ محلول ذخیره استاندارد شماره ۲ کالیبراسیون ICP-MS

از هر یک از عناصر (As, B, Be, Fe, Se, Zn) در $1/6 \text{ mol/l}$ HNO_3 در آب.

1- Ultrapure

۴-۴-۴ محلول ذخیره استاندارد شماره ۳ کالیبراسیون ICP-MS

۱۰ mg/l از هر یک از عناصر (Cd, Tl, U, V, Co, Cr, Cu, Ga, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Rb, Sr, Te) در ۱/۶ mol/l HNO₃ در آب. توصیه می‌شود استاندارد کاری روزانه آماده شود.

۴-۵ محلول‌های افزوده‌شده^۱ ذخیره

۴-۵-۱ کلیات

استانداردهای افزوده‌شده چندعنصری، از مراکز معتبر قابل تهیه هستند. همچنین می‌توان محلول‌های ذخیره استانداردهای افزوده‌شده چندعنصری را با رعایت خلوص آب و اسیدها به صورت داخلی تهیه کرد. محلول‌های افزوده‌شده ذخیره زیر، باید در دسترس باشند.

۴-۵-۲ محلول افزوده‌شده ذخیره شماره ۱

۱۰ mg/l از هر عنصر Zn, V, Se, Ni, Mn, Fe, Cu, Cr, Co, Ca, As در ۱/۶ mol/l HNO₃ در آب.

۴-۵-۳ محلول افزوده‌شده ذخیره شماره ۲

۲۰ mg/l از هر یک از عناصر Pb, Yb, W, V, Sr, Ge, Gd, Ni, Fe, Cd, Be در ۱/۶ mol/l HNO₃ در آب.

۴-۶ محلول‌های استاندارد درونی ذخیره

۴-۶-۱ کلیات

محلول‌های استاندارد درونی تک‌عنصری از مراکز معتبر قابل تهیه هستند. به‌طور جایگزین محلول‌های ذخیره استاندارد درونی با رعایت خلوص آب و اسیدها به صورت داخلی تهیه شود. محلول‌های استاندارد درونی ذخیره زیر باید برای کالیبراسیون دستگاه در دسترس باشند.

توصیه می‌شود نمونه هضم‌شده برای انتخاب استاندارد درونی مناسب، پیش‌آزمون شود تا از عدم حضور عناصر استاندارد درونی در نمونه‌ها اطمینان حاصل شود.

۴-۶-۲ استاندارد درونی شماره ۱

۱/۶ mol/l HNO₃ حاوی ۱۰ mg/l از Sc در آب فوق خالص.

۴-۶-۳ استاندارد درونی شماره ۲

۱/۶ mol/l HNO₃ حاوی ۱۰ mg/l از Y در آب فوق خالص.

استاندارد ملی ایران شماره ۱۷۹۹۳ (تجدید نظر اول): سال ۱۳۹۹

۴-۶-۴ استاندارد درونی شماره ۳

۱/۶ mol/l HNO₃ حاوی ۱۰ mg/l از Rh در آب فوق خالص.

۴-۶-۵ استاندارد درونی شماره ۴

۱/۶ mol/l HNO₃ حاوی ۱۰ mg/l از In در آب فوق خالص.

۴-۶-۶ استاندارد درونی شماره ۵

۱/۶ mol/l HNO₃ حاوی ۱۰ mg/l از Tb در آب فوق خالص.

یادآوری ۱- غلظت نهایی به کار رفته در نمونه‌ها و استانداردهای کالیبراسیون ۱۰ µg/l از هر یک از استانداردهای درونی است.

یادآوری ۲- در صورتی که Y در نانولوله کربنی وجود داشته باشد، می‌توان یک استاندارد درونی جایگزین کرد.

۴-۷-۷ محلول‌های میزان‌سازی استاندارد ذخیره

۴-۷-۱ کلیات

پارامترهای عملیاتی دستگاه باید به صورت روزانه با استفاده از محلول‌های میزان‌سازی استاندارد بهینه شوند. محلول‌های میزان‌سازی استاندارد تک‌عنصری را می‌توان از مراکز معتبر تهیه کرد. ممکن است به صورت داخلی تهیه شوند، توصیه می‌شود محلول‌های میزان‌سازی استاندارد زیر برای بهینه‌سازی دستگاه در دسترس باشند.

۴-۷-۲ محلول استاندارد میزان‌سازی شماره ۱

۱/۶ mol/l HNO₃ حاوی ۱ µg/l از عنصر Be.

۴-۷-۳ محلول استاندارد میزان‌سازی شماره ۲

۱/۶ mol/l HNO₃ حاوی ۱ µg/l از عنصر Co.

۴-۷-۴ محلول استاندارد میزان‌سازی شماره ۳

۱/۶ mol/l HNO₃ حاوی ۱ µg/l از عنصر In.

۴-۷-۵ محلول استاندارد میزان‌سازی شماره ۴

۱/۶ mol/l HNO₃ حاوی ۱ µg/l از عنصر Bi.

۴-۷-۶ محلول استاندارد میزان‌سازی شماره ۵

۱/۶ mol/l HNO₃ حاوی ۱ µg/l از عنصر Ce.

یادآوری - یک محلول میزان سازی چندعنصری را می توان به جای محلول های میزان سازی تک عنصری استفاده کرد. این محلول های میزان سازی چندعنصری به صورت تجاری در دسترس هستند.

۵ تجهیزات

برای تعیین های چندعنصری از یک دستگاه ICP-MS با طیف سنج جرمی چهار قطبی یا میدان قطاعی یا از نوع دیگری از ICP-MS که دارای تفکیک پذیری حداقل $1u$ (واحد جرم اتمی) است، استفاده کنید. توصیه می شود در صورت در دسترس بودن از فناوری DR¹ یا CCT^۲ [19][18][17][16][12] استفاده کنید تا تداخلات طیفی را به طور موثر حذف کرده یا به حداقل برسانید.

۶ پیش عمل آوری نمونه

۶-۱ آماده سازی نمونه برای آنالیزهای ICP-MS

هماهنگ سازی روش اجرایی های آماده سازی نمونه با یک پروتکل مشابه با آنچه که در مراجع [۱۲] و [۱۷] کتاب نامه توصیف شده با بهبود تکرار پذیری، تجدید پذیری و اطمینان پذیری به کیفیت اندازه گیری کمک می کند. این امر تایید کننده آن است که نتایج اندازه گیری با مقادیر به دست آمده در آزمایشگاه های دیگر مقایسه شود. با توجه به اینکه آزمایشگاه های مختلف ممکن است دارای انواع مختلفی از تجهیزات آماده سازی نمونه باشند، مفید است که بیش از یک گزینه برای پیش عمل آوری نمونه اولیه CNTs فراهم شود.

در اینجا سه روش مختلف در دسترس برای پیش عمل آوری نمونه که در منابع یافت شده اند، شرح داده می شود. این روش ها شامل هضم تر^۳ تحت فشار بالا، ترکیبی از خاکستری سازی خشک با هضم تر و همچنین آماده سازی نمونه به کمک ریزموج برای حل کردن ناخالصی های عنصری در نمونه های CNT قبل از آنالیز ICP-MS است [12]. این روش ها نتایج اندازه گیری اطمینان پذیر و تکرار پذیر را با استفاده از ICP-MS فراهم کنند. همه این روش ها هم ارزند. در میان سه روش اجرایی توصیف شده گزینه مناسب برای انتخاب یک آزمایشگاه خاص می تواند بر اساس تجهیزات در دسترس یا دیگر عوامل ویژه آزمایشگاهی و همچنین در نظر گرفتن اثرات نمونه باشد. اگر قرار باشد عناصری با فراریت بالا که اتلاف های گرمایی دارند مثل Hg، Se، As تعیین شوند در آن صورت نمونه ها باید با استفاده از سیستم های هضم اسیدی به کمک ریزموج بسته یا ظروف PTFE در بسته و تحت فشار بالا هضم شوند.

در هر یک از روش اجرایی های زیر تعداد منتخب نمونه های افزوده شده باید با هر بسته از نمونه های افزوده نشده^۴ انتخاب شوند. تعداد نمونه های افزوده شده باید حداقل ۱۰٪ تعداد نمونه های افزوده نشده باشد. هدف از نمونه های

1- Dynamic Reaction Cell
2- Collision Cell Technique
3- Wet Digestion
4- Unspiked

افزوده شده محاسبه میزان بازیابی ماده مورد آنالیز است. مقدار بازیابی استاندارد افزوده شده در زیربند ۸-۲ شرح داده شده است.

۲-۶ هضم تر تحت فشار بالا

الف- ظروف هضم PTFE را به تعداد مطلوب انتخاب کنید. در نظر داشته باشید که هر ظرف فقط برای تهیه یک نمونه و تعداد مطلوب نمونه‌های افزوده شده استفاده شود. ظروف محتوی نمونه‌های افزوده شده استاندارد را با کلمه افزوده شده برچسب بزنید و بقیه ظروف، برچسب افزوده نشده داشته باشد.

ب- ۱۰ mg تا ۲۰ mg از نمونه CNT را درون هر ظرف بریزید. یک ترازوی آزمایشگاهی با درستی حداقل ۰٫۰۰۰۱ g باید برای اندازه‌گیری جرم نمونه استفاده شود.

یادآوری ۱- ظروف PTFE معمولاً دارای یک بار ساکن هستند که توزین درست mg نمونه‌ها به‌طور مستقیم در این ظرف‌ها را مشکل می‌کند. یک وسیله انتقال مانند قایق توزین نیاز هست. وزن نمونه CNT انتقال یافته به ظرف PTFE به‌عنوان اختلاف جرم بین وجود و عدم وجود نمونه CNT در وسیله انتقال محاسبه می‌شود.

یادآوری ۲- اگر مقدار ۱۰ mg از ماده CNT برای تهیه یک نمونه همگن و نماینده، کافی نباشد ماده CNT باید از قبل همگن شود.

پ- به هر ظرف ۴ ml از یک مخلوط حاوی سه قسمت حجمی HNO₃ غلیظ شده و یک قسمت حجمی حاوی ۳٪ کسر جرمی H₂O₂ اضافه کنید؛

ت- مقدار ۰٫۱ ml یا بیشتر از محلول یا محلول‌های استاندارد افزوده شده ذخیره را در هر ظرف با برچسب «افزوده شده» بریزید؛

یادآوری ۳- بسته به ناخالصی‌های باقی‌مانده در نمونه‌های نانولوله کربنی از یک یا هر دو محلول استاندارد افزوده شده، استفاده می‌شود.

ث- ظروف PTFE را داخل بمب پمپ‌های سوختنی اکسیژن (یک ظرف به ازای هر بمب پمپ) درزبندی کنید؛

ج- بمب‌ها را در آون با دما ۱۸۰ °C و فشار ۴ MPa برای ۱۲ ساعت گرم کنید سپس بمب‌ها را بیرون آورده و بگذارید تا دمای اتاق خنک شوند؛

چ- بمب‌ها را باز کنید تا ببینید که آیا هضم کامل شده است، که با مشاهده نکردن هیچ باقی‌مانده سیاه رنگی این اطمینان حاصل می‌شود. اگر هضم کامل شده باشد مرحله ح را انجام دهید. اگر کامل نشده باشد، ۴ میلی‌لیتر تا ۶ میلی‌لیتر از همان مخلوطی که در مرحله پ استفاده شده بود را به هر ظرف اضافه کنید و مراحل ث تا چ را تکرار کنید تا هضم کامل شود. معمولاً سه یا چهار چرخه گرمایش مورد نیاز است؛

ح- هر محلول هضم شده را تا رسیدن به خشکی اولیه (تقریباً خشک) تبخیر کنید سپس ۲٪ (کسر حجمی) HNO₃ را به یک حجم ثابت (مثلاً ۳ ml) اضافه کنید. در صورت لزوم برای آنالیز ICP-MS با ۲٪ دیگر (کسر

حجمی) HNO_3 محلول را رقیق کنید. از آنجایی که تبخیر نیاز به ظرف در باز دارد، بهتر است برای کمینه کردن آلودگی بالقوه احتیاط شود. مثلاً از محیط صاف شده با HEPA استفاده شود.

۳-۶ ترکیب خاکسترسازی خشک و هضم اسیدی

الف- با در نظر گرفتن این واقعیت که هر بوته برای تهیه یک نمونه و همچنین تعداد مناسبی نمونه‌های افزوده شده استفاده شود، تعداد مطلوبی از بوته‌های کوارتز را انتخاب کنید. بوته‌هایی که حاوی نمونه‌های افزوده شده هستند را با کلمه «افزوده شده» برچسب بزنید؛

ب- بین ۲۵ میلی‌گرم تا ۵۰ میلی‌گرم از نمونه CNT را داخل هر بوته کوارتز وزن کنید؛

پ- مقدار ۰٫۱ ml از محلول یا محلول‌های افزوده شده ذخیره را در هر ظرف با برچسب «افزوده شده» بریزید؛
یادآوری ۱- بسته به ناخالصی‌های باقی مانده در نمونه‌های نانولوله کربنی از یک یا هر دو محلول استاندارد افزوده شده، استفاده شود.

ت- بوته‌ها را در یک کوره مافلی برای مدت بیش از ۵ ساعت در دمایی که برای خاکستر شدن ترکیب‌بندی نمونه‌ها مناسب است قرار دهید؛

یادآوری ۲- دمای سوختن کربن بی‌شکل 350°C است. SWCNTs در دمایی حدود 500°C یا بیشتر تجزیه می‌شوند در حالی که MWCNTs در دمایی بین 600°C تا 700°C در شرایط فوق‌الذکر تجزیه می‌شوند. وقتی که ترکیب‌بندی یک نمونه ناشناخته به خوبی مشخصه‌یابی نشده باشد دمای 750°C به کار می‌رود.

یادآوری ۳- وقتی نمونه‌های افزوده شده خاکستر می‌شوند باید دقت شود که شیب دما را به گونه‌ای تغییر داد که حلال به آهستگی تبخیر شود در غیر این صورت ماده افزوده شده کندوپاش^۱ شده و منجر به اتلاف ماده می‌شود.

ث- بوته‌ها را از کوره مافلی^۲ بیرون آورده در خشکانه قرار دهید و اجازه دهید تا دمای اتاق خنک شوند. سپس خاکسترهای حاصل را به‌طور کامل با استفاده از ۳ یا ۴ میلی‌لیتر HNO_3 غلیظ و داغ (50°C) به ظرف PTFE انتقال دهید؛

ج- ظروف PTFE را داخل بمب سوختن اکسیژن (یک ظرف به ازای هر بمب) درزبندی کنید؛

چ- بمب‌ها را در یک آون در دمای 180°C و فشار سنجه ۴ Mpa برای ۴ ساعت گرم کنید، سپس بمب‌ها را بیرون آورده و اجازه دهید که تا دمای اتاق خنک شوند؛

ح- بمب‌ها را باز کنید تا ببینید که هضم کامل شده‌است، که با عدم مشاهده هر باقی‌مانده سیاه رنگ این اطمینان حاصل می‌شود. در صورتی که هضم کامل شده باشد مرحله چ را انجام دهید. در صورتی که واکنش کامل

1- Sputter
2- Muffle

نشده باشد ۳ میلی لیتر تا ۴ میلی لیتر از HNO_3 غلیظ و داغ (50°C) را به هر ظرف اضافه کنید و مراحل پ تا ح را تکرار کنید تا اینکه فرآیند هضم کامل شود؛

خ- هر محلول هضم شده را تا خشکی اولیه (تقریباً خشک) تبخیر کنید. سپس ۲٪ حجمی (کسر حجمی) از HNO_3 را به یک حجم ثابت (مثلاً ۳ میلی لیتر) اضافه کنید. در صورت نیاز با استفاده از ۲٪ دیگر (کسر حجمی) از HNO_3 محلول را برای آنالیز ICP-MS رقیق تر کنید.

یادآوری ۴- ترکیب خاکسترسازی خشک با هضم تر در فشار بالا مقادیر کمتر واکنشگرهای اسیدی را مصرف می کند و زمان هضم کوتاه تری را نسبت به روش هضم تر با فشار بالای مستقیم (به زیربند ۲-۶ مراجعه شود) نیاز دارد.

۴-۶ هضم به کمک ریزموج

الف- تعداد مطلوبی از ظروف هضم PTFE را برای سیستم آماده سازی نمونه ریزموج در دسترس انتخاب کنید، در نظر بگیرید که هر ظرف فقط برای آماده سازی یک نمونه و تعداد مطلوبی از نمونه های افزوده شده به کار رود. ظروفی را که محتوی نمونه های افزوده شده خواهند بود را با کلمه «افزوده شده» برچسب بزنید؛

ب- در هر ظرف ۱۰ mg از نمونه CNT وزن کنید؛

پ- به هر ظرف مقداری از HNO_3 غلیظ یعنی ۵ ml برای نمونه های SWCNT و ۱۰ ml برای نمونه های MWCNT اضافه کنید؛

یادآوری ۱- مقدار اسید به کار رفته به طور قابل ملاحظه ای بیشتر از مقداری است که معمولاً برای هضم ریزموج سایر انواع نمونه ها، مانند نمونه های زیستی و زیست محیطی به کار می رود.

ت- به اندازه ۰٫۱ میلی لیتر از محلول (یا محلول های) استاندارد افزوده شده ذخیره مناسب را در هر ظرف با برچسب افزوده شده بریزید؛

یادآوری ۲- بسته به ناخالصی های باقی مانده در نمونه های نانولوله کربنی، یک یا دو محلول افزوده شده استفاده می شود.

ث- ظروف هضم را درزبندی کرده و اجازه دهید هضم ریزموجی با استفاده از پارامترهای زیر انجام شود؛

- توان ریزموج = ۸۰۰ W

- دمای بیشینه برای هضم شدن = 200°C

- زمان در دمای بیشینه : ۳۰ دقیقه برای SWCNT و ۶۰ دقیقه برای MWCNT.

با توجه به تعداد ظروف می توان از ریزموج با توان بالاتر استفاده کرد. بعد از اینکه برنامه ریزموج به اتمام رسید، ظروف هضم را بردارید و اجازه دهید که تا دمای اتاق خنک شوند؛

ج- درب ظروف را باز کنید تا ببینید که فرآیند هضم کامل شده است یعنی هیچ باقی مانده سیاهی مشاهده نشود. سپس به مرحله ث بروید. در غیر این صورت ۴ میلی لیتر تا ۶ میلی لیتر از اسید HNO_3 غلیظ را به هر ظرف

اضافه کنید و مراحل ح و پ را تکرار کنید تا فرآیند هضم کامل شود. ۲ یا ۳ چرخه گرمایی برای انجام این فرآیند لازم است؛

چ- هر محلول هضم شده را تا خشک شدگی تقریبی تبخیر کنید. سپس ۲٪ (کسر حجمی) اسید HNO_3 را به یک حجم ثابت (مثلاً ۳ ml) اضافه کنید. برای آنالیز ICP-MS در صورت لزوم ۲٪ (کسر حجمی) دیگر از اسید HNO_3 اضافه کنید تا محلول رقیق تر شود.

یادآوری ۳- امروزه احتمالاً سامانه‌های کارآمدتری برای حل کردن تجزیه نانولوله‌های کربنی با استفاده از سوختن ریزموج کمک شده با اکسیژن در دسترس هستند، اما خارج از موضوع این استاندارد است.

۷ روش‌های اجرایی آزمایشگاهی

۱-۷ تنظیمات دستگاهی برای ICP-MS

دستگاه ICP-MS را در معرض یک فرآیند کیفی‌سازی عملکرد قرار دهید. کالیبراسیون تجزیه‌ای ICP-MS را با استفاده از محلول‌های استاندارد کالیبراسیون بیرونی و ایجاد تابع‌های کالیبراسیون انجام دهید. برای کالیبراسیون تجزیه‌ای ICP-MS، می‌توان از یک طرح کالیبراسیون جایگزین مانند افزایش استاندارد یا استاندارد درونی، استفاده کرد.

اگر ایجاد تابع کالیبراسیون با استفاده از محلول‌های استاندارد کالیبراسیون بیرونی به‌عنوان روش کالیبراسیون انتخاب شود، در این صورت غلظت عناصر مورد نظر باید با کالیبره کردن دستگاه ICP-MS با استفاده از استانداردهای کالیبراسیون اشاره شده در بند ۴، تعیین شود.

دستگاه ICP-MS باید طبق دستورالعمل سازنده دستگاه تنظیم شود. برای اطمینان از بازده بهینه دستگاه توصیه می‌شود پارامترهای زیر قبل از آنالیز بهینه شوند:

- سرعت جریان پلاسما؛
- سرعت جریان آرگون کمکی؛
- سرعت جریان گاز آرگون مه‌پاشی^۱؛
- توان RF مستقیم؛
- زمان ماند^۲.

یادآوری - بهینه‌سازی پارامترهای دستگاه در بین دستگاه‌های ساخته شده متفاوت است.

1- Nebulizer
2- Dwell Time

۲-۷ تداخل‌ها در ICP-MS

دستگاه ICP-MS شدت را در هر واحد جرم اتمی (u، یا دالتون، به‌طور درست‌تر نسبت جرم یون به بار الکتریکی آن نشان داده شده و که با m/z برچسب زده می‌شود) در گستره جرمی u ۳ تا u ۲۵۰ اندازه می‌گیرد. تداخل‌های طیفی می‌تواند از آرگونی که پلازما را می‌سازد، اسیدی که به‌کار رفته و همچنین ماتریس نمونه ایجاد شود. یک تداخل چند اتمی یا ایزو باری زمانی رخ می‌دهد که یک گونه معلوم m/z شبیه آنالیت داشته باشد و تفکیک‌پذیری طیف‌سنج برای جدایش دو نقطه پیک برای مثال $^{58}\text{Ni}^+$ روی $^{58}\text{Fe}^+$ ، $^{40}\text{Ar}^+$ روی $^{40}\text{Ca}^+$ ، $^{16}\text{O}^+$ $^{16}\text{Ar}^+$ ، $^{56}\text{Fe}^+$ ، $^{12}\text{C}^+$ روی $^{40}\text{Ar}^+$ و یا $^{40}\text{Ar}_2^+$ روی $^{80}\text{Se}^+$ کافی نباشند. تفکیک‌پذیری دستگاه چهار قطبی ICP-MS معمولاً حدود u ۰٫۸ است.

HCl، HClO₄، H₃PO₄، H₂SO₄ می‌توانند مشکلات طیفی قابل ملاحظه‌ای به‌وجود آورند. تداخل‌های چند اتمی از Cl^+ ، P^+ و S^+ همراه با یون‌های دیگر پلازما / ماتریس مانند Ar^+ ، O^+ و H^+ به‌وجود می‌آیند. مثال‌هایی از این تداخل‌های ایزوبار شامل موارد $^{40}\text{Ar}^+$ $^{35}\text{Cl}^+$ روی $^{75}\text{As}^+$ ، $^{16}\text{O}^+$ $^{35}\text{Cl}^+$ روی $^{51}\text{V}^+$ است. لذا در صورت امکان توصیه می‌شود در ICP-MS از HCl، HClO₄، H₃PO₄، H₂SO₄ استفاده نشود. در صورت دسترسی روش CCT یا DRCL می‌تواند حذف تداخل‌های چند اتمی بر پایه آرگون برای آشکارسازی $^{63}\text{Cu}^+$ ، $^{60}\text{Ni}^+$ ، $^{54}\text{Fe}^+$ و $^{52}\text{Cr}^+$ استفاده کرد. این در حالی است که سامانه‌های انحلال ماتریس برای کاهش نمونه‌های اکسیدی به‌کار گرفته می‌شوند. دستگاه‌های میدان قطاعی به دلیل تفکیک‌پذیری طیفی بالاتر برای جدایش تداخل‌های ایزوباری، به‌کار می‌رود. تداخل‌های چند اتمی ArC^+ یک مشکل عمده برای آشکارسازی Cr^+ است.

۳-۷ انتخاب ایزوتوپ

از میان ۷۰ عنصری که می‌توانند با استفاده از ICP-MS روبش شوند تنها تعداد کمی از آن‌ها، در غلظت‌های قابل اندازه‌گیری، در نمونه‌های CNT یافت می‌شوند. بر پایه تداخل‌های طیفی بالقوه و فراوانی‌های ایزوتوپی، توصیه می‌شود ایزوتوپ‌های زیر برای آنالیز ICP-MS مورد بررسی قرار گیرند:

$^{53}\text{Cr}^+$ ، $^{55}\text{Mn}^+$ ، $^{54}\text{Fe}^+$ ، $^{57}\text{Fe}^+$ ، $^{59}\text{Co}^+$ ، $^{60}\text{Ni}^+$ ، $^{63}\text{Cu}^+$ ، $^{65}\text{Cu}^+$ ، $^{66}\text{Zn}^+$ ، $^{68}\text{Zn}^+$ ، $^{95}\text{Mo}^+$ ، $^{172}\text{Yb}^+$ ، $^{182}\text{W}^+$ ، $^{184}\text{W}^+$ ایزوتوپ‌های آنالیتی که در این فهرست ارائه نشده است نیز ایزوتوپ‌های جایگزین آنالیت‌هایی هستند که در این فهرست قرار دارند و بر اساس عوامل آزمایشگاه - ویژه، دستگاه - ویژه و / یا نمونه - ویژه، توسط شخص آنالیزکننده قابل انتخاب هستند.

۴-۷ منحنی کالیبراسیون استاندارد

برای تهیه منحنی‌های کالیبراسیون مناسب باید از استانداردهای کالیبراسیونی که در گستره غلظتی ۱ μg/l تا ۱۰۰ μg/l هستند استفاده شوند. استانداردهای کاری باید روزانه با رقیق‌سازی محلول‌های ذخیره شرح داده شده در زیربند ۴-۴ تهیه شوند. حداقل از چهار استاندارد کالیبراسیون استفاده کنید.

منحنی‌های کالیبراسیون را به‌صورت تابعی از پاسخ نسبی برحسب غلظت رسم کنید، شیب عرض از مبدا و ضریب همبستگی منحنی کالیبراسیون را با روش رگرسیون خطی تعیین کنید. ضریب همبستگی باید بزرگتر یا مساوی

۰/۹۵ باشد در غیر این صورت دستگاه باید دوباره کالیبره شود. غلظت یک نمونه خاص می تواند با آنالیز مواد مرجع گواهی شده تایید شود. پاسخ ICP-MS ممکن است وابسته به ماتریس باشد بنابراین توصیه می شود، ماتریس استانداردها و نمونه ها سازگار بوده، یعنی بهتر است ترکیب بندی های اسیدی استانداردها و نمونه ها تقریباً یکسان باشند.

۵-۷ ارزشیابی بازیابی روش با استفاده از افزایش استاندارد

افزایش استاندارد می تواند برای ارزشیابی بازیابی روش استفاده شود. محلول های شاهد همراه با محلول استاندارد افزوده شده و افزوده نشده که برای آنالیز آماده شده اند، اندازه گیری می شوند.

الف- شدت نشر محلول شاهد را اندازه گیری کنید؛

ب- شدت نشر محلول نمونه افزوده نشده را اندازه گیری کنید؛

پ- شدت نشر محلول نمونه ای که با غلظت معلوم از هر عنصر افزوده شده، را اندازه گیری کنید؛

ت- بازیابی را برای هر عنصری که افزوده شده (به زیربند ۸-۲ مراجعه شود) محاسبه کنید.

ث- بازیابی معمولاً بین ۹۰٪ تا ۱۱۰٪ قابل قبول است.

یادآوری ۱- حساسیت اندازه گیری شاهد می تواند متفاوت با محلول افزوده شده برای بسیاری از عناصر متفاوت باشد اطمینان از تصحیح شاهد درست، نیاز به دقت دارد. (نه به عنوان تصحیح شدت خام)

یادآوری ۲- افزایش استاندارد همچنین می تواند به عنوان کالیبراسیون آنالیز ICP-MS به کار رود ولی در این استاندارد ذکر نشده است.

۶-۷ استفاده از استانداردهای درونی در ICP-MS

الف- استاندارد درونی را به طور کمی به نمونه های هضم شده (به زیربند ۶-۴ مراجعه شود) اضافه کنید.

ب- از ۵ محلول استاندارد ذخیره شماره ۱، استاندارد درونی شماره ۲، استاندارد درونی شماره ۳، استاندارد درونی شماره ۴ و استاندارد درونی شماره ۵ برای آنالیت ها در گستره های جرم اتمی به ترتیب $u\ 61$ ، $u\ 63$ تا $u\ 88$ و $u\ 95$ تا $u\ 137$ و $u\ 205$ تا $u\ 238$ در طول آزمایش استفاده کنید.

پ- اندازه گیری همزمان ایزوتوپ های مواد آنالیت و استاندارد درونی موثرترین روش برای جبران تغییر موقتی سیگنال است.

یادآوری- دستگاه های ICP-MS چهار قطبی و میدان قطاعی تک آشکارساز که معمولاً استفاده می شوند، ترتیبی هستند نه همزمان. زمان پرواز دستگاه های ICP-MS، تفکیک پذیری بالاتری نسبت به دستگاه های چهارقطبی یا میدان قطاعی تک آشکارساز دارند. اندازه گیری همزمان نسبت جرم به بارهای متفاوت، تنها زمانی ممکن است که دستگاه ICP-MS جمع کننده چندتایی در دسترس باشد اما آزمایشگاه های کمی مجهز به این دستگاه هستند.

۸ تحلیل داده‌ها و تفسیر نتایج

۱-۸ محاسبه کسر جرمی ناخالصی عنصری در نمونه آزمون

بهتر است در مورد اینکه از ارتفاع پیک یا سطح زیر پیک برای کمی‌سازی سیگنال استفاده شود توسط شخص آنالیزکننده تصمیم‌گیری شود، هرچند که اندازه‌گیری سطح زیر پیک توصیه می‌شود.

کسر جرمی یک ناخالصی عنصری در نمونه CNT را برحسب mg/kg با استفاده از فرمول ۱ محاسبه کنید:

$$X_i = \frac{Mc \times V \times Id}{S_w} \quad (1)$$

که در آن:

X_i کسر جرمی یک ناخالصی عنصری در نمونه CNT؛

M_c غلظت به دست آمده از منحنی کالیبراسیون، برحسب میکروگرم بر لیتر از محلول نمونه آنالیز شده؛

V حجم نهایی، برحسب لیتر، محلول نمونه آنالیز شده؛

I_d فاکتور رقیق‌سازی محلول آنالیز شده با احتساب مراحل آماده‌سازی نمونه؛

S_w وزن، برحسب گرم CNT نمونه.

۲-۸ محاسبه بازیابی (روش) افزوده شده

بازیابی افزوده شده در نمونه برای تعیین اینکه نتایج کمی و درست هستند، استفاده می‌شود. بازیابی‌های افزوده شده از ۹۰٪ تا ۱۱۰٪ مورد قبول است. بازیابی افزوده شده را به صورت % R با استفاده از فرمول ۲ محاسبه کنید:

$$R\% = \frac{M_s - M_c}{C_s} \times 100 \quad (2)$$

که در آن:

% R بازیابی افزوده شده در نمونه؛

M_s میانگین غلظت اندازه‌گیری شده در محلول‌های افزوده شده، برحسب میکروگرم بر لیتر، بعد از تصحیح شاهد؛

M_c میانگین غلظت اندازه‌گیری شده در محلول‌های نمونه (افزوده نشده)، برحسب میکروگرم بر لیتر، بعد از تصحیح شاهد؛

C_s غلظت مورد انتظار محلول افزوده شده بر اساس ماده افزوده‌ی اضافه شده، برحسب میکروگرم بر لیتر.

۹ برآورد عدم قطعیت

بر اساس الزامات بین‌المللی، عدم قطعیت مربوط به نتایج اندازه‌گیری نیز باید برآورد و گزارش شود. توصیه می‌شود که این کار بر اساس «راهنمای ISO برای بیان مقدار عدم قطعیت در اندازه‌گیری» (GUM) انجام شود. مؤلفه‌های عدم قطعیت باید شامل منابع ایجاد عدم قطعیت در فرآیند اندازه‌گیری باشد. منابع مهم عدم قطعیت در آنالیز موردی ICP-MS شامل، برای مثال مراحل آماده‌سازی نمونه همچون وزن کردن، هضم (به‌ویژه در نمونه‌های نسوز مثل CNTs اهمیت دارد)، مقادیر اعلام‌شده استانداردهای کالیبراسیون، کالیبراسیون دستگاه، دقت اندازه‌گیری و آریبی روش است. عدم قطعیت‌های استاندارد مجزا برای منابع معنادار عدم قطعیت تعیین شده و این مقادیر باید ترکیب و به یک عدم قطعیت بسط یافته در سطح از درجه اطمینان مشخص تبدیل شوند.

مقدار کسر جرمی عنصری، y که با استفاده از ICP-MS تعیین شده، تابعی از N کمیت ورودی X_i است که در آن $i = 1, 2, 3, \dots, N$ یعنی $Y = F(X_1, X_2, \dots, X_N)$ است. با استفاده از رویکرد GUM، عدم قطعیت محلول استاندارد ترکیبی مربوط به مقدار کسر جرمی تعیین شده $U_C(y)$ ، با ترکیب عدم قطعیت‌های استاندارد مجزا بر طبق قانون انتشار عدم قطعیت به‌دست می‌آید:

$$U_C(y) = \sqrt{\sum [C_i U(X_i)]} \quad (۳)$$

که در آن:

$U_C(y)$ عدم قطعیت استاندارد ترکیبی مربوط به مقدار کسری جرم تعیین شده؛

C_i ضریب حساسیت برای کمیت ورودی X_i که به صورت $\frac{df}{dx_i}$ تعریف شده؛

$U(X_i)$ عدم قطعیت استاندارد مربوط به کمیت ورودی X_i .

فرمول (۳) جملات هم‌وردایی^۲ در قانون انتشار عدم قطعیت را نادیده می‌گیرد. این ساده‌سازی معمولاً پیامدهای ناچیزی در مقدار برآورد $U_C(y)$ دارد.

عدم قطعیت بسط‌یافته نهایی U ، با ضرب عدم قطعیت استاندارد ترکیبی $U_C(y)$ در یک فاکتور پوشش k به‌دست می‌آید:

$$U = k \times u_c(y) \quad (۴)$$

که در آن:

U عدم قطعیت بسط یافته؛

K فاکتور پوشش؛

$u_c(y)$ عدم قطعیت محلول استاندارد ترکیبی از نتیجه نهایی.

1- ISO Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement

2- Covariance

مقدار k را می‌توان برای یک سطح اطمینان مشخص بر پایه درجات آزادی موثر مربوط به $u_c(y)$ محاسبه کرد. درجات آزادی موثر را می‌توان با استفاده از فرمول Welch-Satterthwaite یا روش‌های دیگر برآورد کرد. با این وجود اغلب می‌توان فرض کرد که $k=2$ و چون تعداد درجات آزادی معمولاً بزرگتر از ۱۰ است که منجر به سطح اطمینان تقریبی ۵٪ برای مقدار $k=2$ می‌شود.

۱۰ گزارش آزمون

گزارش آزمون باید شامل موارد زیر باشد:

الف - شناسایی نمونه‌های CNT آزمون شده، شامل کد سازنده، شماره کالانما یا فرمولاسیون، شماره دسته^۱ یا تاریخ ساخت، نام تجاری و غیره؛

ب - شناسایی همه تجهیزات و دستگاه‌های استفاده شده، مثل مدل سازنده یا شماره کالانما، شماره سریال یا تاریخ ساخت، نام برند و غیره؛

پ - شرح مختصر از روش اجرایی‌های پیش‌عمل‌آوری نمونه، شامل نوع اسید، روش هضم، دما و شرایط دیگر برای هضم تر و غیره؛

ت - شرح مختصر از روش اجرایی‌های آزمایشگاهی ICP-MS؛

ث - همه نتایج اندازه‌گیری و برآوردهای عدم قطعیت آن‌ها؛

ج - همه اطلاعات کمکی که در طی آماده‌سازی و در طول آزمون، توسعه یافته‌اند؛

چ - استفاده از یکاهای مناسب سیستم بین‌المللی یکاهای (SI).

پیوست الف

(آگاهی دهنده)

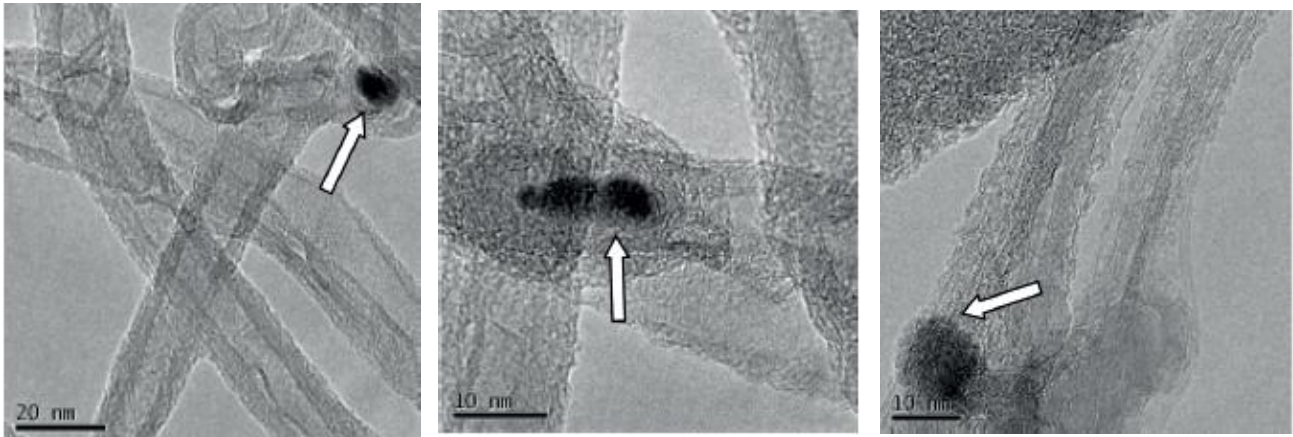
مثالی از تعیین ناخالصی‌های عنصری در نانولوله‌های کربنی

الف-۱ نمونه‌های MWCNT و SWCNT

فنون اصلی برای تولید نانولوله‌های کربنی شامل تخلیه قوس الکتریکی، تبخیر لیزری و تجزیه کاتالیزگری هیدروکربن‌ها است. این فنون تا کنون به‌طور موفقیت‌آمیزی برای سنتز CNT توسعه یافته‌اند. کاتالیزگرهای به‌کار رفته در مراحل سنتز CNT می‌تواند یک عنصر از گروه VII, VI, V یا VIII یک لانتانید یا یک فلز واسطه یا ترکیبی از آن‌ها باشد. جدول الف-۱ پارامترهای انتخابی MWCNT و SWCNT تهیه شده به‌وسیله چندین فروشنده و شرکت تجاری را ارائه می‌دهد. شکل الف تصاویر TEM از MWCNT و SWCNT از چندین فروشنده را ارائه می‌دهد. نواحی تیره مشخص شده با پیکان‌ها، ناخالصی‌های فلزی را بیان می‌کند.

جدول الف-۱- پارامترهای مربوط به MWCNT و SWCNT عرضه شده توسط فروشندگان مختلف

نمونه	قطر بیرونی nm	طول µm	خلوص wt%	خاکستر wt%	مساحت سطح ویژه m ² /g	رسانایی الکتریکی S/cm	رسانایی گرمایی W/m.K	درصد کربن بی‌شکل wt%
1-SWCNT	1 to 2	5 to 30	> 90	< 1,5	> 407	> 10 ²	-	-
2-SWCNT	< 2	< 20	> 90	< 3	> 450	-	~4 000	< 5
3-SWCNT	1 to 2	< 10	> 90	< 3	> 400	-	-	< 5
4-MWCNT	20 to 30	10 to 30	> 95	< 1,5	> 110	> 10 ²	-	-
5-MWCNT	10 to 20	0,5 to 2	> 95	< 1,5	> 350	> 10 ²	-	-
6-MWCNT	10 to 20	~50	> 95	< 1,5	> 180	> 10 ²	-	-
7-MWCNT	10 to 30	5 to 15 or 1 to 2	> 95	< 0,2	40 to 300	-	~2 000	< 3
8-MWCNT	10 to 30	5 to 15 or 1 to 2	> 95	< 0,2	40 to 300	-	~2 000	< 3
9-MWCNT	10 to 20	5 to 15 or 1 to 2	> 95	< 0,2	40 to 300	-	~2 000	< 3
10-MWCNT	20 to 40	5 to 15 or 1 to 2	> 95	< 0,2	40 to 300	-	~2 000	< 3
11-MWCNT	40 to 60	5 to 15 or 1 to 2	> 95	< 0,2	40 to 300	-	~2 000	< 3
12-MWCNT	60 to 100	5 to 15 or 1 to 2	> 95	< 0,2	40 to 300	-	-	-
13-SWCNT	1,3	0,5 to 3	50 to 70	-	-	-	~2 000	< 3
14-SWCNT	1,3	0,5 to 3	> 90	-	-	-	-	-



پ- 8-MWCNT

ب- 7-MWCNT

الف- 3-SWCNT

یادآوری- نواحی تیره (که با پیکانها مشخص شده است) ناخالصیهای فلزی را نشان می دهند.

شکل الف-۱ تصاویر TEM نمونه های تازه تخلیص شده SWCNT و MWCNT از فروشندگان مختلف نمونه های تازه خالص سازی شده CNT مجدداً توسط آزمایشگرها خالص سازی می شوند.

الف-۲ تجهیزات

از ICP-MS با سلول برخورد شش قطبی (Thermo Elemental X7) استفاده شده است. سرعت جریان های پلاسما و آرگون کمکی، به ترتیب، ۱۳ و ۰٫۷۵ l/min بود. سرعت جریان گاز آرگون برای مه پاش شیشه ای متمرکز ۰٫۷۵ l/min و توان rf مستقیم ۱۲۰۰ وات بود. زمان ماند ۲۰۰ ms بود.

الف-۳ توصیف مفصل روش اجرایی های پیش عمل آوری نمونه

پیش از آنالیز ICP-MS، نمونه های CNT طبق روش هضم تر در فشار بالا، که در زیر بند ۶-۲ گفته شد کاملاً هضم شدند. این روش شامل قرار دادن ظرف PTFE حاوی ۱۰ mg تا ۲۰ mg نمونه و یک مخلوط ۴ ml از سه قسمت HNO₃ و یک قسمت H₂O در یک بمب سوختن اکسیژن است. این مخزن تا ۱۸۰ °C و در فشارسنج ۴ MPa برای ۱۲ h در یک آون گرم شد. اگر هضم شیمیایی کامل انجام نشود، مخلوط بیشتری از اسید افزوده شده و روش اجرایی هضم تکرار می شود. وقتی هضم به اتمام رسید، اسید باقی مانده بیرون کشیده می شود و محلول نهایی تا حجم ثابتی با استفاده از ۲٪ نیتریک اسید تثبیت، سپس رقیق، سانتریفیوژ و در نهایت با ICP-MS آنالیز می شود.

الف-۴ آنالیز ICP-MS

محلول های هضم شده نهایی ابتدا با ICP-MS مجهز به یک سلول برخورد شش قطبی برای بررسی وجود عناصر شیمیایی غربالگری شدند. ایزوتوپ هایی مانند: ⁵³Cr, ⁵⁵Mn, ⁵⁴, ⁵⁷Fe, ⁵⁹Co, ⁶⁰Ni, ⁶³Cu, ⁶⁵Cu, ⁶⁶Zn, ⁶⁸Zn, ⁹⁵Mo, ⁴⁰Ar, ArO⁺ پیش شدند. فناوری سلول برخوردی (CCT) برای حذف تداخل های چند اتمی از ⁵⁴Fe, ⁵⁰Ni, ⁶³Cu, ⁵²Cr و عناصر دیگر در آشکارسازی ^{Na₂O⁺}, ^{NaAr⁺} و غیره به کار گرفته شد. بهینه سازی

روزانه با یک محلول نرمال میزان‌سازی (U, IN, CO, Be و 1 ng/ml) انجام شد و داده‌های خام یک رایانه شخصی جمع‌آوری شد. سطح زیر پیک سیگنال‌های عنصری ICP-MS برای آنالیز کمی برخط به کار گرفته شد [12].

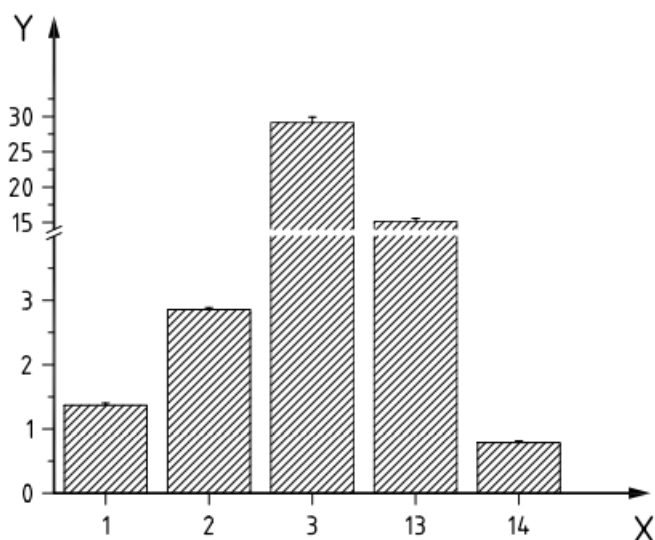
دو آزمایش با محلول افزوده‌شده برای تعیین درستی روش ICP-MS انجام شد. در اولی، ارزیابی محلول‌های استاندارد عنصری مخلوط با غلظت معلوم به محلول‌های هضم شده نهایی، نمونه‌های CNT بعد از پیش‌عمل‌آوری تا برای ارزیابی درستی سیستم اندازه‌گیری ICP-MS استفاده شود. برای دومی، محلول‌های استاندارد عنصری مخلوط به نمونه‌های CNT اولیه، قبل از پیش‌عمل‌آوری با اسید، اضافه شد و لذا درستی همه مراحل روش اجرایی کار ارزیابی شد. چندین محلول ذخیره استاندارد تک‌عنصری مخلوط شدند تا محلول‌های استاندارد مخلوط تهیه شود، سپس $100 \mu\text{l}$ از محلول استاندارد عنصری با غلظت معلوم به 10 mg از نمونه‌های CNT اولیه قبل از پیش‌عمل‌آوری با اسید، اضافه شدند. نسبت افزایش هر عنصر در محلول نهایی برای ICP-MS به صورت ۱:۱ بود. نمونه‌های افزوده‌شده و افزوده‌نشده CNT روش پیش‌عمل‌آوری مشابه همانند روش هضم شیمیایی تر در فشار بالا مواجه و نهایتاً با ICP-MS تعیین شدند.

الف-۵ آنالیز NAA

مقدار ۲۰ میلی‌گرم از نمونه در کپسول‌های پلی‌اتیلنی محصور شدند. نمونه‌ها به مدت ۸ ساعت در جریان نوترون گرمایی $5.88 \times 10^{13} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ با استفاده از یک واکنشگاه هسته‌ای آب سنگین تابش دهی شدند. طیف گاما از یک طیف‌سنج مجهز به یک آشکارساز HPGGe به دست آمد. توان تفکیک‌پذیری انرژی دستگاه 1.96 keV برای پیک 60Co در 1332 keV است و بازده آشکارسازی نسبی اش ۲۵٪ و نسبت ارتفاع پیک به کامپتونی^۱ برابر ۴۸ به ۱ بود. مقداری از محلول‌های شیمیایی مخلوط‌شده‌ی آماده را به عنوان مقایسه‌کننده که این محلول‌ها حاوی عناصر موردنظر در غلظت‌های معلوم هستند، به کار گرفته شد.

الف-۶ مثالی از نتایج آنالیز ICP-MS

شکل‌های الف-۲ و الف-۳، درصد جرمی عناصر ناخالصی تعیین شده با ICP-MS در نمونه‌های SWCNT و MWCNT، که توسط شرکت‌های مختلف تهیه شده‌اند، را نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد که این CNTs تجاری حاوی مقادیر قابل‌ملاحظه‌ای نهشت فلزات باقی‌مانده هستند، هرچند آن‌ها از اعمال فرآیندهای بعد از ساخت، توسط شرکت‌های تولیدکننده، برای کاهش محتوای فلزی و کربنی بی‌شکل برخوردار بوده‌اند.



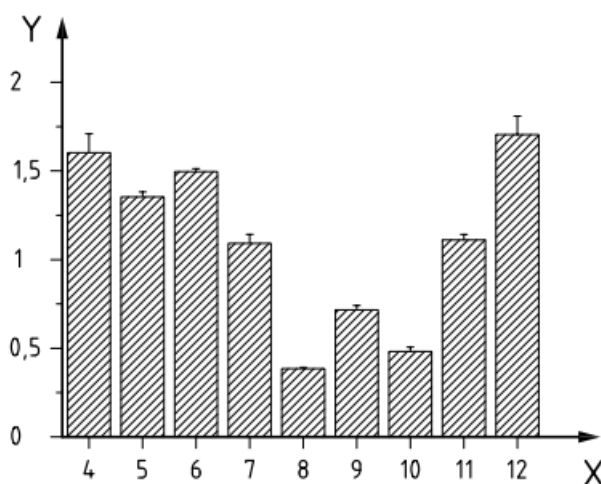
راهنما:

X: شماره نمونه؛

Y: محتوای ناخالصی های فلزی (wt%).

شکل الف-۲ - درصد های جرمی کلی ناخالصی های فلزی در ۵ نمونه SWCNT تهیه شده توسط سازندگان مختلف)

داده های هر نمونه، میانگین و انحراف استاندارد سه اندازه گیری مستقل را نشان می دهد.



راهنما:

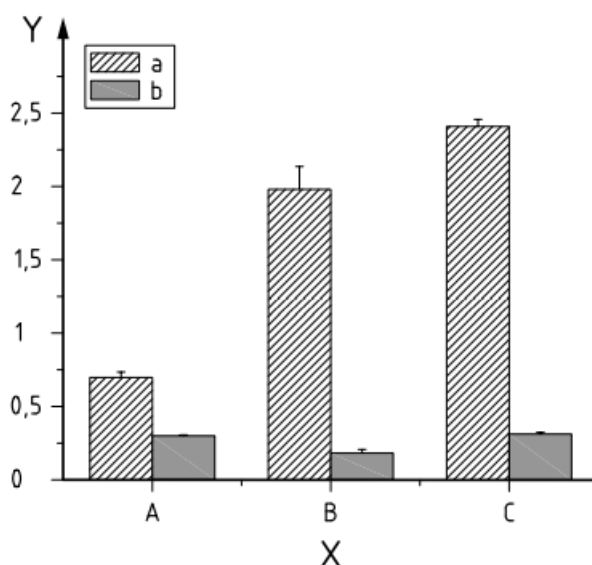
X: شماره نمونه؛

Y: محتوای ناخالصی فلزی (wt%)؛

شکل الف-۳ - درصد جرمی کلی ناخالصی های فلزی در نمونه های MWCNT تهیه شده توسط سازندگان مختلف

داده‌ها برای هر نمونه، میانگین و انحراف استاندارد سه اندازه‌گیری مستقل را نشان می‌دهد.

شکل الف-۴ درصد جرمی کلی ناخالصی‌های فلزی تعیین شده با ICP-MS در نمونه‌های MWCNT را قبل و بعد از خالص‌سازی بیشتر با روش اجرایی برگشتی اسیدی نشان می‌دهد. قطرهای بیرونی MWCNT برای هر یک از سه نمونه متفاوت است. نمونه‌هایی که از فروشنده دریافت شده‌اند در یک مخلوط غلیظ از سولفوریک اسید و نیتریک اسید برگشت شده و سپس توسط آب مقطر شسته شدند. شکل الف-۴ نشان می‌دهد حتی اگر این مرحله خالص‌سازی قوی نیز استفاده شود ناخالصی‌های فلزی باقیمانده در CNTs کاملاً زدوده نمی‌شوند.



راهنما:

X شماره نمونه؛

Y محتوای ناخالصی فلزی (wt%).

a قبل از خالص‌سازی بیشتر؛

b بعد از خالص‌سازی بیشتر.

شکل الف-۴ - درصدهای جرمی کلی ناخالصی‌های فلزی تعیین شده با استفاده از ICP-MS در نمونه‌های MWCNT این درصدها برای قبل و بعد از خالص‌سازی بیشتر با استفاده از روش رفلکس اسید مخلوط شده است.

اطلاعات برای هر نمونه مقدار متوسط و انحراف معیار ۳ اندازه‌گیری مستقل از هم را ارائه می‌کند.

الف-۷ مقایسه نتایج به دست آمده با روش های ICP-MS و NAA

جدول الف-۲ کسر جرمی عناصر ناخالصی در نمونه های SWCNT و MWCNT تعیین شده ICP-MS و NAA مقایسه شده است. نتایج به دست آمده با استفاده از این دو روش با مقادیر میانگین و میانه مشاهده شده، اختلاف نسبی کمتر از ۴٪ به خوبی مقایسه می شود. از NAA به عنوان فن مرجع در غیاب مواد مرجع CNT استفاده شده است.

هر مقدار به صورت میانگین به اضافه یا منهای انحراف استاندارد سه اندازه گیری مستقل بر حسب $\mu\text{g/g}$ بیان شده است [16].

جدول الف-۲ - مقایسه ای از کسر جرمی عناصر ناخالصی در نمونه CNT تعیین شده با ICP-MS و NAA

MWCNT		SWCNT		نمونه
ICP-MS $\mu\text{g/g}$	NAA $\mu\text{g/g}$	ICP-MS $\mu\text{g/g}$	NAA $\mu\text{g/g}$	
159 ± 12	$146 \pm 9,7$	$1\ 143 \pm 54$	$1\ 180 \pm 42$	Cr
$8\ 323 \pm 20$	$7\ 750 \pm 396$	$19\ 585 \pm 57$	$20\ 000 \pm 10$	Fe
$1,3 \pm 0,3$	$1,21 \pm 0,03$	$6,5 \pm 0,25$	$6,92 \pm 0,1$	Co
971 ± 25	954 ± 55	910 ± 31	959 ± 17	Ni
518 ± 24	584 ± 30	30 ± 7	$28,1 \pm 2,54$	Zn
$1\ 306 \pm 25$	$1\ 307 \pm 3,9$	$5\ 803 \pm 6$	$6\ 030 \pm 212$	Mo
$1,4 \pm 0,05$	$1,61 \pm 0,04$	$0,8 \pm 0,01$	$1,1 \pm 0,1$	La
$2,05 \pm 0,09$	$2,25 \pm 0,08$	$4,7 \pm 0,04$	$5,35 \pm 0,7$	W

روش NAA شایستگی های^۱ زیادی از جمله درستی و حساسیت بالا دارد. همچنین این روش غیر تخریبی است و نیاز به هیچ پیش عمل آوری تخریبی برای، نانولوله قبل از آنالیز، ندارد. با این همه NAA در اکثر آزمایشگاه ها به راحتی در دسترس قرار نمی گیرد. در مقابل ICP-MS معمولاً در بسیاری از آزمایشگاه های تجزیه در دسترس است. استفاده از مواد مرجع که در آن مشخصات و کسرهای جرمی ناخالصی های عنصری معلوم شده باشند اطمینان پذیری در اندازه گیری ICP-MS را برای CNTs فراهم می کند.

کتابنامه

- [1] Harutyunyan A., Fernandez E.M., Tokune T. Catalyst for synthesis of carbon single-walled nanotubes. US Patents 7485600, 2004
- [2] Willems I., Kónya Z., Colomer J.F., Van Tendeloo G., Nagaraju N., Fonseca A. Control of the outer diameter of thin carbon nanotubes synthesized by catalytic decomposition of hydrocarbons. Chem. Phys. Lett. 2000, **317**(1–2), pp. 71–76
- [3] Dupuis A.C. The catalyst in the CCVD of carbon nanotubes – A review. Prog. Mater. Sci. 2005, **50**(8), pp. 929–961
- [4] Pumera M. Carbon nanotubes contain residual metal catalyst nanoparticles even after washing with nitric acid at elevated temperature because these metal nanoparticles are sheathed by several graphene sheets. Langmuir 2007, **23**(11), pp. 6453–6458
- [5] Isobe H., Tanaka T., Maeda R., Noiri E., Solin N., Yudasaka M. Preparation, purification, characterization, and cytotoxicity assessment of water-soluble, transition-metal-free carbon nanotube aggregates. Angew. Chem. Int. Ed 2006, **45**(40), pp. 6676–6680
- [6] Plata D.L., Gschwend P.M., Reddy C.M. Industrially synthesized single-walled carbon nanotubes: compositional data for users, environmental risk assessments, and source apportionment. Nanotechnology 2008, **19**(18), pp. 185706–185719
- [7] Liu X., Gurel V., Morris D., Murray D.W., Zhitkovich A., Kane A.B. Bioavailability of nickel in single-wall carbon nanotubes. Adv. Mater. 2007, **19**(19), pp. 2790–2796
- [8] Chen F., Xue Y., Hadjiev V.G., Chu C.W., Nikolaev P., Arepalli S. Fast characterization of magnetic impurities in single-walled carbon nanotubes. Appl. Phys. Lett. 2003, **83**(22), pp. 4601–4603
- [9] Braun T., Rausch H., Bíró L.P., Konya Z., Kiricsi I. Determination of traces of elemental impurities in single walled (SWNT) and multi walled (MWNT) pristine and purified carbon nanotubes by instrumental neutron activation analysis. J. Radioanal. Nucl. Chem. 2004, **262**(1), pp. 31–34
- [10] Ruth T. A model for the evaluation of uncertainty in routine multi-element analysis. Accred. Qual. Assur. 2004, **9**, pp. 349–354
- [11] Kolodiazhnyi T., & Pumera M. Towards an ultrasensitive method for the determination of metal impurities in carbon nanotubes. Small. 2008, **4**(9), pp. 1476–1484
- [12] Ge C., Lao F., Li W., Li Y., Chen C., Qiu Y. Quantitative analysis of metal impurities in carbon nanotubes: efficacy of different pretreatment protocols for ICP-MS spectroscopy. Anal. Chem.

2008, 80(24), pp. 9426–9434

- [13] ISO/TS 10797, Nanotechnologies — Characterization of single-wall carbon nanotubes using transmission electron microscopy
یادآوری - استاندارد ملی ایران شماره ۱۸۰۸۵ - فناوری نانو - تعیین مشخصات نانولوله‌های کربنی تک‌جداره با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) با استفاده از استاندارد ISO/TS 10797: 2012 تدوین شده‌است.
- [14] ISO/TS 10798, Nanotechnologies — Characterization of single-wall carbon nanotubes using scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectrometry analysis
یادآوری - استاندارد ملی ایران شماره ۱۴۰۹۵ - فناوری نانو - تعیین مشخصات نانولوله‌های کربنی تک‌جداره با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آنالیز طیف‌سنجی پرتوایکس بر اساس توزیع انرژی (EDX) با استفاده از استاندارد ISO/TS 10798: 2011 تدوین شده‌است.
- [15] ISO/TR 10929, Nanotechnologies — Characterization of multiwall carbon nanotube (MWCNT) samples
یادآوری - استاندارد ملی ایران شماره ۱۷۹۹۱ - فناوری نانو - تعیین مشخصات نمونه‌های نانو لوله کربنی چندجداره (MWCNT) با استفاده از استاندارد ISO/TR 10929: 2012 تدوین شده‌است.
- [16] Ge C., Li W., Li Y., Du J., Qiu Y., Liu Y., Li B., Gao Y., Chai Z., Chen C. Significance and systematic analysis of metallic impurities of carbon nanotubes produced by different manufacturers, J. Nanosci. Nanotechnol. 2011, 11(3), pp. 2389–2397
- [17] Decker J.E., Hight Walker A.R., Bosnick K., Clifford C.A., Dai L., Fagan J., Hooker S., Jakubek Z.J., Kingston C., Makar J., Mansfield E., Postek M.T., Simard B., Sturgeon R., Wise S., Vladar A.E., Yang L., Zeisler R. Sample preparation protocols for realization of reproducible characterization of single-wall carbon nanotubes. Metrologia, 2009, 46(6), pp. 682–692
- [18] Yang K.X., Kitto M.E., Orsini J.P., Swami K., Beach S.E. Evaluation of sample pretreatment methods for multiwalled and single-walled carbon nanotubes for the determination of metal impurities by ICP-MS, ICPOES, and instrument neutron activation analysis. J. Anal. At. Spectrom. 2010, 25, pp. 1290–1297
- [19] Mortari S.R., Cocco C.R., Bartz F.R., Dressler V.L., Marlon de Moraes Flores E. Fast digestion procedure for determination of catalyst residues in La- and Ni-based carbon nanotubes. Anal. Chem. 2010, 82(10), pp. 4298–4303
- [20] S L R Ellison (LGC, UK) and A Williams (UK) Ed., Eurachem/CITAC Guide CG 4, Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, Third edition, (2012)