

تماس تلفنی جهت دریافت مشاوره:

۱. مشاور دفتر تهران (آقای محسن ممیز)

تلفن: ۰۹۱۲ ۹۶۳ ۹۳۳۶

۲. مشاور دفتر اصفهان (سرکار خانم لیلاممیز)

تلفن: ۰۹۱۳ ۳۲۲ ۸۲۵۹



مجموعه سیستم مدیریت ایزو با هدف بهبود مستمر عملکرد خود و افزایش رضایت مشتریان سعی بر آن داشته، کلیه استانداردهای ملی و بین المللی را در فضای مجازی نشر داده و اطلاع رسانی کند، که تمام مردم ایران از حقوق اولیه شهروندی خود آگاهی لازم را کسب نمایند و از طرف دیگر کلیه مراکز و کارخانه جات بتوانند به راحتی به استانداردهای مورد نیاز دسترسی داشته باشند.

این موسسه اعلام می دارد در کلیه گرایشهای سیستم های بین المللی ISO پیشگام بوده و کلیه مشاوره های ایزو به صورت رایگان و صدور گواهینامه ها تحت اعتبارات بین المللی سازمان جهانی IAF و تامین صلاحیت ایران می باشد.

هم اکنون سیستم خود را با معیارهای جهانی سازگار کنید...





جمهوری اسلامی ایران

Islamic Republic of Iran

سازمان ملی استاندارد ایران



استاندارد ملی ایران

۱۵۵۲۴

چاپ اول

۱۳۹۷

INSO

15524

1st Edition

2018

Iranian National Standardization Organization

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



دارای محتوای رنگی

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

ICS: 07.30

سازمان ملی استاندارد ایران

تهران، خیابان ولیعصر، پلاک ۲

صندوق پستی: ۱۴۱۵۵-۶۱۳۹ تهران - ایران

تلفن: ۸۸۸۷۹۴۶۱-۵

دورنگار: ۸۸۸۸۷۱۰۳ و ۸۸۸۸۷۰۸۰

کرج - شهر صنعتی، میدان استاندارد

صندوق پستی: ۳۱۵۸۵-۱۶۳ کرج - ایران

تلفن: ۰۲۶ ۳۲۸۰۶۰۳۱ - ۸

دورنگار: ۰۲۶ ۳۲۸۰۸۱۱۴

رایانامه: [standard@isiri.gov.ir](mailto: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](mailto: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 پیشنهادها 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<sup>۱</sup>(ISO)، کمیسیون بین‌المللی الکتروتکنیک<sup>۲</sup>(IEC) و سازمان بین‌المللی اندازه‌شناسی قانونی<sup>۳</sup>(OIML) است و به عنوان تنها رابط<sup>۴</sup> کمیسیون کدکس غذایی<sup>۵</sup>(CAC) 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 ملی تواند به منظور حفظ بازارهای بین‌المللی برای محصولات کشور، اجرای استاندارد کالاهای صادراتی و درجه‌بندی آن را اجباری کند. همچنین برای اطمینان بخشیدن به استفاده کنندگان از خدمات سازمان‌ها و مؤسسات فعال در زمینه مشاوره، آموزش، بازرگانی، ممیزی و صدور گواهی سیستم‌های مدیریت کیفیت و مدیریت زیستمحیطی، آزمایشگاه‌ها و مراکز کالیبراسیون (واسنجی) وسائل 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 ناظرت می‌کند. ترویج دستگاه بین‌المللی یکاه، کالیبراسیون وسائل 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 Métrologie Legale)

4- Contact point

5- Codex Alimentarius Commission

## کمیسیون فنی تدوین استاندارد

«فناوری نانو- مشخصه یابی نانومواد با استفاده از پلاسمای جفت‌شده القایی (ICP)

### روش آزمون»

#### سمت و / یا محل اشتغال:

#### رئیس:

عضو هیئت علمی - دانشگاه صنعتی شریف

پورجوادی، علی  
(دکتری شیمی)

#### دبیر:

مدیر عامل - شرکت راصد توسعه فناوری‌های پیشرفته

سهرابی جهرمی، ابوزر  
(دکترای مهندسی مواد)

#### اعضا: (اسامی به ترتیب حروف الفبا)

کارشناس استاندارد - شرکت راصد توسعه فناوری‌های پیشرفته

آگند، روح‌اله  
(کارشناسی ارشد مهندسی مواد)

کارشناس - شرکت راصد توسعه فناوری‌های پیشرفته

حسن‌زاده، 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، شبینم  
(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
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

عنوان

صفحه

- ۳۳ پیوست ت (آگاهی دهنده) - برخی از محلول‌های کنترل کننده 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 هفتادمین اجلاسیه کمیته ملی استاندارد فناوری نانو مورخ ۹۷/۰۵/۲۳ تصویب شد. اینک این استاندارد به استاندار 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 مأخذی 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 ۱: 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 پلاسما این امکان را در قالب آزمون پلاسمای جفت شده‌ی القایی (ICP)<sup>۱</sup> فراهم می‌کند. آنالیز ICP به دو روش طیف‌سنجدی نوری پلاسمای جفت شده‌ی القایی (ICP-OES)<sup>۲</sup> و طیف‌سنجدی جرمی پلاسمای جفت شده‌ی القایی (ICP-MS)<sup>۳</sup> انجام می‌شود. نشر حاصل از برانگیختگی کلیه عناصر مورد نظر نمونه در گستره مسئی و فرابینفشن با الگوی نشری نمونه‌های استاندارد مقایسه شده و از این طریق نوع و مقدار هر عنصر شناسایی می‌شود. در روش پلاجا-نشری، آزمونه 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- مشخصه‌یابی 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 مشخصه‌یابی کمی و تعیین ترکیب نانومواد با مقادیر بسیار اندک محدوده (<sup>۱</sup> ppt) و (<sup>۲</sup> ppb) و تفکیک‌پذیری بالا با استفاده از ICP است. این استاندارد شامل واژه‌های مرتبط با آزمون ICP، مبانی آن، آماده‌سازی نمونه، کالیبراسیون، روش اندازه‌گیری و گزارش‌دهی نتایج آزمون است.

### ۲ مراجع الزامی

در مراجع زیر ضوابط 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 می‌شوند.

درصورتی 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:

**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

آزمایش

#### **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 اندازه‌گیری‌های انجام شده (شامل حداقل سه بار خوانش از محلول شاهد پس از حذف داده‌های زائد) است.

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

۳-۳

حد کمی‌سازی

#### **limit of quantification**

$X_{LQ}$

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

یادآوری - حد کمی‌سازی 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 (C) است که توسط معادله زیر بیان می شود.

(۳)

$$S = d_I/dC$$

[منبع: برگرفته شده از زیربند ۱۴-۳ 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 ۱۲-۳، از استاندارد ملی شماره ۱۴۹۴۵]

۷-۳

### شدت خالص

I

شدت سیگنال بدست آمده بعد از تصحیح برای تداخلات یون‌های چنداتمی با استفاده از یک معادله عنصری است.

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

۸-۳

### پلاسمای جفت‌شده 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 متترکزکننده یون، سامانه جداسازی و آشکارسازی یون‌ها و مرز میان پلاسما و طیفسنج جرمی است.

[منبع: برگرفته شده از استاندارد ملی شماره ۱۷۹۹۳]

۹-۳

### سنجدیدنی (آنالیت)

#### analyte

عناصری که غلظت آنها باید تعیین شود.

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

۱۰-۳

### محلول آزمایه

#### **test sample solution**

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

[منبع: برگرفته شده از زیربند ۳-۲۵ از استانداردمی 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 تهییه 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، به دست آمده است.

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

۱۳-۳

### محلول کالیبراسیون شاهد

#### **calibration blank solution**

محلول تهییه 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 القابی

#### **ICP torch**

ابزاری است که پلاسمای نگهداشته شده 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 افشاره می‌فرستد.

[منبع: برگرفته شده از زیربند 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 افشاره

### spray chamber

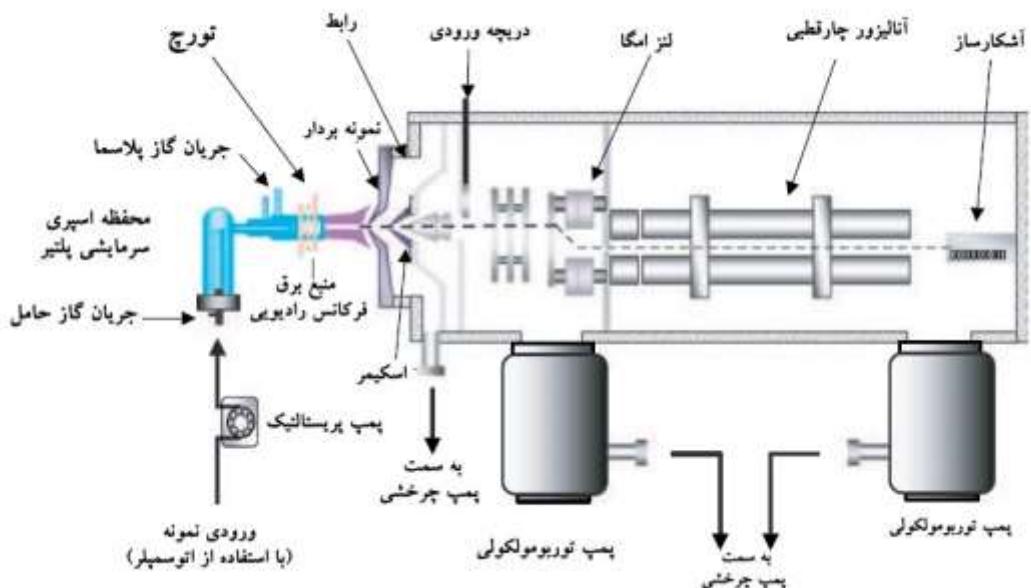
محفظه‌ای است که در آن قطرات بزرگ ناهمگن هواسل جدا می‌شوند.

[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 کنترل کننده جریان جرمی

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

### ۳-۴ آماده‌سازی نمونه

#### ۱-۳-۴ موارد کلی

به طور 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  $M\Omega \text{cm}$  ۱۸ 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 ISO Guide 5667-3 انجام شود. با این حال اولین نکته‌ای که باید مدنظر قرار داد، امکان

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

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

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

#### ۳-۴-۱ نمونه‌گیری

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

#### ۳-۴-۲ هضم

مهتمرین روش‌های مورد استفاده برای هضم، اکسایش تر<sup>۱</sup>، خاکستر سازی خشک<sup>۲</sup> و هضم ریزموج<sup>۳</sup> است. جزئیات این سه روش در پیوست ب شرح داده شده است.

#### ۳-۴-۳ 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<sup>۴</sup> گفته می‌شود. انواع گوناگونی از تداخلات طیفی وجود دارد:

1 - Wet oxidation

2 - Dry ashing

3 - Microwave digestion

4 - Iso-baric

الف- تداخل ایزوتوبی از ناخالصی (تداخل کننده) که با عنصر مورد آزمون جرم یکسانی دارد. برای مثال تداخل ایزوتوب  $^{58}\text{Fe}$  با عنصر  $^{58}\text{Ni}$ ؛

ب- تداخل یون‌های چنداتمی<sup>۱</sup> 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<sup>۲</sup>، برای مثال تداخل  $\text{Ba}^{2+}$  با گونه‌های  $^{65}\text{Zn}^+$ ،  $^{66}\text{Zn}^+$  و  $^{67}\text{Zn}^+$ ؛

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

ث- استفاده از مشعل محافظت‌شده<sup>۳</sup> و یا شرایط پلاسمای خنک.

ج - استفاده از دستگاه با قدرت تفکیک بالاتر و دارای سلول واکنشی یا سلول برخورده<sup>۴</sup>.

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  $^{51}\text{V}^+$ )

$^{53}\text{Cr}^+$  و  $^{55}\text{Cl}^+$ ) کسر ثابتی از تعداد یون‌های  $^{37}\text{ClO}^+$  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:  $I_{(35_{Cl})}$  و  $I_{(51_{ClO_+})}$  به ترتیب سیگنال (علامت) محلول استاندارد Cl و شاخص محلول حاوی  $ClO^+$  در جرم ۵۱ است.

- پس برای یک نمونه مجھول (مانند وانادیوم با جرم ۵۱) می‌توان نوشت:

$$I_{(51_V)} = I_{(51)} - I_{(51_{ClO_+})} = I_{(51)} - f I_{(35_{Cl})}$$

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

خ- استفاده از محلول‌های کنترل تداخلات.<sup>۱</sup> استفاده از این محلول‌ها برای کنترل برخی از تداخلات عمومی سودمند است. مهمترین محلول‌های کنترل تداخلات طیفی در پیوست ت آورده شده است.

#### ۴-۴-۴ تداخلات غیرطیفی پلاجا- جرمی

این تداخلات عموماً با عنوان اثرات بافت بیان می‌شود و در اثر فعل و انفعالات دستگاهی و گرفتگی مجاری عبوری محلول در اثر غلظت بالای نمونه و یا در اثر حلال آلی در بخش‌های زیر شامل مهپاش، پلاسمما، رابط و ناحیه عدسی ایجاد می‌شود.

#### ۴-۴-۱ تداخلات مهپاش

اختلاف دمایی، گرانروی و کشش سطحی محلول مورد آزمون و محلول کالیبراسیون موجب ایجاد تفاوت در سرعت انتقال به مهپاش و تغییر اندازه ذرات هواصل شده و منجر به تفاوت شدت در غلظت‌های یکسان می‌شود. برای کاهش این نوع تداخل می‌توان از پمپ‌های دودویی استفاده کرد.

#### ۴-۴-۲ تداخلات در پلاسمما

عناصری مانند As, Cd, Se, Hg با پتانسیل یونش بالاتر از ۸ الکترون ولت ممکن است در پلاسمما به‌طور ناقص یونی شوند و در نتیجه غلظت کمتری از آنها نشان داده شوند.

#### ۴-۴-۳ تداخلات رابط / ناحیه عدسی

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

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

### الف- همسانسازی بستره

این روش شامل همسانسازی ترکیب محلول کالیبراسیون با ترکیب محلول مورد آزمون از نظر غلظت اجزای اصلی است. توصیه می‌شود که نوع و غلظت اسید مورد استفاده برای آماده‌سازی هر دو محلول یکسان باشد.

### ب- استفاده از روش استاندارد درونی<sup>۱</sup>

در این روش، غلظت ثابتی از عنصر مرجع به تمامی محلول‌های 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 می‌شود. 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 پلاسمما

اصلاح شرایط پلاسمما (سرعت جریان گاز مه‌پاش کننده، توان پلاسمما، عمق نمونه‌برداری، فاصله میان مشعل با نوک مخروط نمونه‌برداری و سرعت برداشت نمونه)<sup>۲</sup> می‌تواند موجب کاهش اثرات منفی تداخلات غیرطیفی شود.

### ت- روش افزایش عنصر مورد آزمون (روش افزایش استاندارد)<sup>۳</sup>

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

### ث- رقیق‌سازی ایزوتوپ<sup>۴</sup>

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 اندازه‌گیری و از روی این نسبت غلظت عنصر مورد آزمون تعیین می‌شود. این روش برای ارزیابی دقیق دستگاه بوده و برای اندازه‌گیری‌های با دقت بالا استفاده می‌شود.

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 برونيابی 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 ثبتیت 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

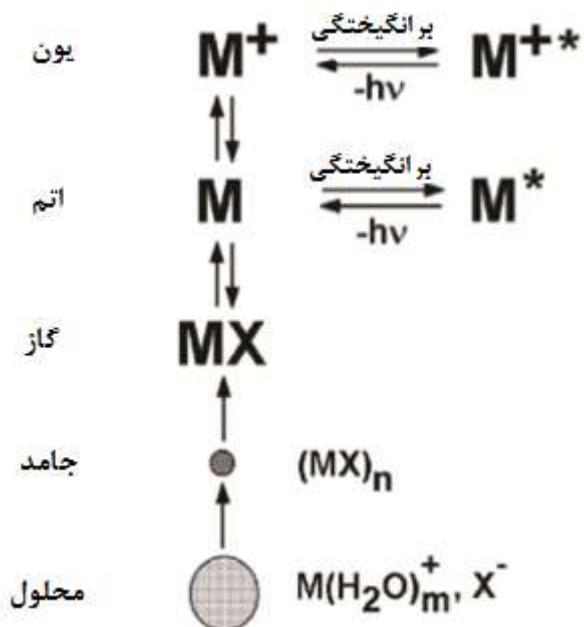
فرم پیشنهادی برای گزارش نتایج پلاجا در پیوست ج ارائه شده است. با این حال شرایط گزارش دهنده برای هر دو حالت پلاجا- جرمی دارای الزامات زیر است:

- 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 هوایل در می آید. پس از آن هوایل وارد محفظه افشاره 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 سامد 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 پلاجا - نشری (ICP-OES)

#### ۲-۵ اجزاء دستگاهی پلاجا - 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 فوتواشکارساز به سیگنال الکتریکی تبدیل می‌شود. این سیگنال توسط رایانه پردازش و ذخیره می‌شوند.

#### ۲-۵-۱ پمپ پریستالتیک

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

#### ۲-۵-۲ مه‌پاش

مه‌پاش محلول را به هواسل تبدیل می‌کند.

#### ۲-۵-۳ محفظه پاشش

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

#### ۲-۵-۴ 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);

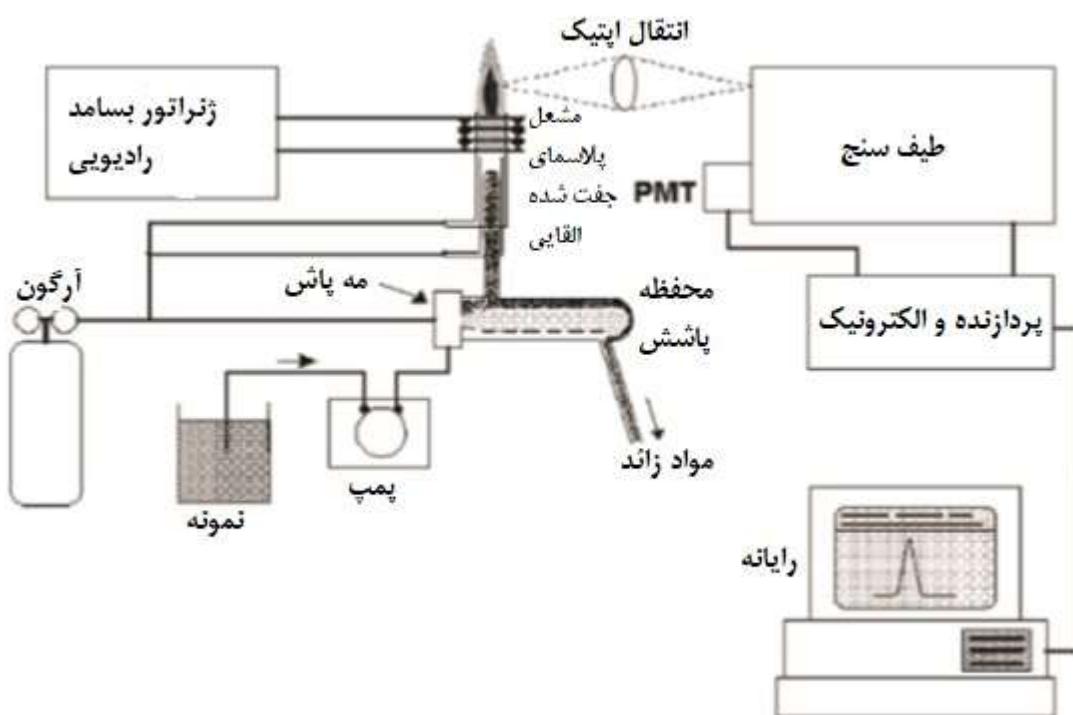
- \_ سیم پیج (جهت انتقال تابش ناشی از مولد به مشعل<sup>۱</sup>);
- \_ مشعل (حاوی جریان ارگون جهت تولید پلاسما در میدان بسامد رادیویی).

#### ۵-۲-۵ طیف سنج

برای پراکنده سازی نور سفید پلاسما به طول موج های گوناگون مورد استفاده قرار می گیرد. طیف سنج های مورد استفاده در پلاجا متنوع هستند ولی تمامی آنها از شبکه پراکنده ساز<sup>۲</sup> استفاده می کنند.

#### ۶-۲-۵ آشکار ساز

برای اندازه گیری شدت های طول موج های انتخابی مورد استفاده قرار می گیرد. آشکار ساز یک تراشه سیلیکونی متشکل از چندین بخش نور فعال (عناصر تصویر) است. این عناصر (یا پیکسل ها) در اثر برخورد با فوتون ها ایجاد بار الکتریکی می کنند و شدت این بار را اندازه گیری می نمایند. شکل ۳ طرحواره اجزای پلاجا نشری را نشان می دهد.



شکل ۳ - اجزاء دستگاه طیف سنج پلاجا- نشری (ICP-OES)

1 - Torch  
2 - Diffraction gratings

## ۷-۲-۵ سایر اجزاء

میکروسرنگ<sup>۱</sup> (کالیبره شده)، صفحه داغ<sup>۲</sup>، پیپتها (در حجم‌های گوناگون)، ظرف میکروکجدال<sup>۳</sup>، کوره مافی، سلول TFM<sup>۴</sup>، سامانه آماده‌سازی نمونه ریزموچ<sup>۵</sup>، کاغذ صافی و ظرف سیلیکایی یا پلاتینی از دیگر اجزای دستگاه پلاجا هستند.

## ۳-۵ آماده‌سازی نمونه برای آزمون پلاجا-نشری

### ۱-۳-۵ 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.

### ۲-۳-۵ 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.

### ۳-۳-۵ 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.

### ۴-۵ 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.

### ۱-۴-۵ 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 چ ذکر شده است.

---

1- Micro syringe

2- Hot plate

3- Micro-kjeldhal

4 -Tetrafluoroethylene modified

5 - Microwave digestion system

#### ۱-۴-۵ همپوشانی طیفی

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

#### ۲-۱-۵ اثرات پس زمینه

این نوع تداخل می‌تواند در اثر پدیده نوترکیبی<sup>۱</sup> و یا پرتوهای نوری منحرف شده از عناصر با غلظت بالا ایجاد شود. برای کاهش این نوع تداخل نیز می‌توان از نرمافزار 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.

#### ۲-۴-۵ تداخلات غیرطیفی

##### ۱-۲-۵ تداخلات فیزیکی

این تداخلات ناشی از نوع مه‌پاشی و دیگر فرآیندهای تبدیلی ماده از محفظه نمونه به پلاسما است. دلیل آن نیز تغییرات گرانزوی، چگالی و کشش سطحی به ویژه در نمونه‌های با غلظت بالا است. برای رفع این نوع تداخلات می‌توان محلول را به روش‌های گوناگون رقیقسازی کرد.

##### ۲-۲-۵ تداخلات ناشی از برانگیختگی

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

##### ۳-۲-۵ تداخلات شیمیایی

این نوع تداخلات ناشی از تشکیل ترکیبات مولکولی، تغییر حالت اکسایش و اثرات تبخیر عنصر حل‌شونده است. گرچه این نوع تداخلات به ندرت اتفاق می‌افتد، اما در صورتی که رخ بدنه‌ند منجر به خطای بزرگی در محاسبات می‌شوند.

##### ۴-۲-۵ تشخیص تداخلات غیرطیفی

برای تشخیص این نوع تداخلات می‌توان آزمایش‌های بازیابی<sup>۳</sup> شامل رقیقسازی و سپس روش افزایش استاندارد را انجام داد. اگر غلظت عنصر مورد آزمون دست کم ۱۰ برابر حد تشخیص دستگاه باشد، نتایج حاصل از رقیقسازی با دقت٪ ۱۰ قابل اطمینان هستند. روش افزایش استاندارد نیز باید ۱۰ (تا حداقل

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 آزمونهای 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 مجدد کالیبره شود.

- خوانش آزمونهای؛
- 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 متضایر را به صورت 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 به طور مستقیم به دست می‌آید.

## ۶-۵ 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:

۰/۱۴۲ میلی‌گرم بر لیتر (Cu)

۰/۵ میلی‌گرم بر لیتر (Cd)

- 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  $M\Omega\text{ cm}$  ۱۸ باشد.

#### الف-۲ اسیدها و سایر واکنشگرها مورد استفاده

##### الف-۲-۱ نیتریک اسید ( $\text{HNO}_3$ )

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 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )

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

##### الف-۲-۳ هیدروژن پراکسید ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )

با نسبت وزنی  $30\%$  استفاده شود. البته در صورتی که برای تعیین میزان فسفر از آن استفاده می‌شود، باید آن را با فسفریک اسید ثبت کرد.

##### الف-۲-۴ هیدروکلریک اسید ( $\text{HCl}$ )

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

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

اشبع، 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 بین المللی و داخلی معتبر تهیه کرد. این محلول‌ها شامل موارد زیر هستند:

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

محلول حاوی  $100$  میلی‌گرم بر لیتر ( $100\text{ ppm}$ ) از عناصر (La, Sm, Sb, Hg, Ge, Gd, Ce, Ca, Ti) و  $W$  و  $Yb$  در حلal شامل  $10\%$  حجمی نیتریک اسید +  $90\%$  حجمی آب است.

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

محلول حاوی ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر (100 ppm) از عناصر As, 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 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 چند عنصری 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, In, Fe, 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 مقطور 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 مقطور 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 مقطور به حجم ۱۰۰۰ میلی لیتر رسانده می شود.

#### الف-۴-۴ محلول استاندارد شماره ۴

محلول حاوی  $250 \text{ میلی لیتر آب} + 5 \text{ میلی لیتر نیتریک اسید} + 10 \text{ میلی لیتر از محلول ذخیره حاوی عناصر Be, Sr}$  با غلظت  $10 \text{ میلی گرم بر لیتر}$ . سپس محلول آماده شده را در یک بالون حجم‌سنجدی توسط آب مقطر به حجم  $1000 \text{ میلی لیتر}$  رسانده می‌شود.

#### الف-۴-۵ محلول استاندارد شماره ۵

محلول حاوی  $250 \text{ میلی لیتر آب} + 5 \text{ میلی لیتر نیتریک اسید} + 10 \text{ میلی لیتر از محلول ذخیره حاوی عنصر Ag$  با غلظت  $10 \text{ میلی گرم بر لیتر}$ . سپس محلول آماده شده را در یک بالون حجم‌سنجدی توسط آب مقطر به حجم  $1000 \text{ میلی لیتر}$  رسانده می‌شود.

#### الف-۴-۶ محلول استاندارد شماره ۶

محلول حاوی  $250 \text{ میلی لیتر آب} + 5 \text{ میلی لیتر نیتریک اسید} + 100 \text{ میلی لیتر از محلول ذخیره حاوی عناصر Ca, Mg, Na, K, S$  و P با غلظت  $100 \text{ میلی گرم بر لیتر}$ . سپس محلول آماده شده را در یک بالون حجم‌سنجدی توسط آب مقطر به حجم  $1000 \text{ میلی لیتر}$  رسانده می‌شود.

## پیوست ب

### (الزامی)

#### روش آماده‌سازی آزمونه مورد نظر

##### ب-۱ اکسایش تر

- ۰/۵ گرم تا ۱ گرم از نمونه را به مخزن هضم محلول کجداول 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 مجددا 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. مجددا 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 حجم‌سنگی 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 سیلیسیمی 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 نماند 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 مجددا 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 الی ۵۰ میلی لیتر هیدروکلریک اسید (۱+۱) اضافه کنید. سپس آن را شسته و ۳۰ دقیقه حرارت دهید. شیشه را جدا کرده و مجدد 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 بشویید. سپس محلول را با استفاده از آب مقطر به حجم ۱۰۰ میلی لیتر برسانید.

### ب-۳ هضم میکروموج

- یک سلول TFM را روی یک صفحه نراز قرار دهید. سپس ۰/۵ گرم تا ۱ گرم از نمونه را توزین و بر روی آن قرار دهید؛
- ۵ میلی لیتر نیتریک اسید غلیظ به هر سلول اضافه کنید و سلول را مطابق دستورکار سازنده سلول بیندید؛
- 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
دماهی نهایی	۱۸۰ درجه سلسیوس
زمان ماند در دماهی 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 دماهی اتاق برسد؛
- سپس به آرامی اتصالات سلول را باز کرده و پس از آن مجدد آن را بیندید؛
- مجددا سلول را به ریزموج منتقل کرده و برنامه دمایی را مطابق شرایط مندرج در جدول ب-۲ تنظیم کنید؛
- برنامه ماکرویو را اجرا کنید تا تبخیر ریزموجی رخ دهد؛
- پس از اینکه سلول تا دماهی اتاق سرد شد، آن را از ریزموج خارج کرده و باز کنید. سپس محتوای آن را با آب مقطر بشویید؛
- محتوای باقیمانده را به بالون حجم سنجی از جنس پلی بروپیلن 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 سرماشی	۱۰ دقیقه

## پیوست پ

## (الزامی)

## برخی از مهمترین تداخلات طیفی مربوط به عناصر مختلف

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

عنصر	ایزوتوپ	فراوانی٪	حد تشخیص a روش μg/l	تداخلات نظری		مربوطه	دلیل	اویوت	بهترین ایزوتوپ‌های قابل استفاده
				یون‌های چند اتمی	بین عنصری				
Ag	X	۵۱,۸	۱۰۷	ZrO, YO	-	۹۱Zr <sup>16</sup> O	حداقل تداخل	-	
	-	۴۸,۲	۱۰۹	ZrO, ZrOH, NbO	-	-	-	-	
Al	X	۱۰۰	۲۷	BeO, BO, CN, HCN	-	-	-	-	
As	X	۱۰۰	۷۵	ArCl, CoO, Ar <sub>2</sub> H, ArK CaO <sub>2</sub> , NaC <sub>Ar</sub> , CaCl, CPO <sub>2</sub>	Sm <sup>2+</sup> , Eu <sup>2+</sup> , Nd <sup>2+</sup>	۴۰Ar <sup>35</sup> Cl	-	-	
Au	X	۱۰۰	۱۹۷	HfO, TaO	-	-	-	-	
B	X	۱۹,۹	۱-	-	-	-	تداخل آزاد، اثر بافت کمتر	-	
	-	۸۰,۱	۱۱	BH	-	-	-	-	
Ba	X	۱۱,۲	۱۲۷	-	-	-	فراوانی بیشتر، تداخل کمتر	-	
	-	۷۱,۷	۱۲۸	La, Ce	-	La, Ce	-	-	
Be	X	۱۰۰	۹	-	-	-	-	-	
Bi	X	۱۰۰	۲۰۹	-	-	-	-	-	
Ca	X	۰,۱۴	۴۳	MgO, BO <sub>2</sub> , AlO, CNO, CO <sub>2</sub> , CaH	Sr <sup>2+</sup>	۹۰Sr	اثر بافت کمتر، کمیته تداخل	-	
	X	۲,۱	۴۴	CaH, MgO, CNO, AlO, BO <sub>2</sub> SiO, CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> O	Sr <sup>2+</sup>	۹۰Sr, ۱۲C <sup>16</sup> O <sub>2</sub>	کمترین حد تشخیص	-	
Cd	-	۱۲,۸	۱۱۱	MoO, MoOH, K <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H, ZrOH	-	۹۴Zr <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H, ۹۵Mo <sup>16</sup> O	برای مقادیر Sn بیشتر	X	
	X	۱۲,۲	۱۱۳	MoO, ZrOH, Ca <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H, Ar <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H, RuO	In	۹۷In <sup>16</sup> O	کمترین حد تشخیص، تداخل کم	-	
	X	۲۸,۷	۱۱۴	MoO, MoOH, RuO	Sn	۹۸Sn <sup>16</sup> O			

## جدول پ-۱- ادامه

-	x	-	-	-	-	۰,۱	۸,۵	۱۴-	Ce
-	x	$^{43}\text{Ca}^{16}\text{O}$	CaO, CaOH, ArNa, MgCl ArOH, ArF	$\text{Sn}^{2+}$	-	۰,۱	۱۰۰	۰,۹	Co
برای مقادیر C کمتر و Cl بیشتر	x	$^{40}\text{Ar}^{13}\text{C}$	SO, ArO, ArC, ClO, ArN HClO, CIN ArNH	-	۱	۰,۱	۰,۱	۰,۱	Cr
برای مقادیر C بیشتر و Cl کمتر	x	$^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}$	HSO, ArC, HClO ClO, ArOH, ArN ArNH, SO	-	۰,۱	۰,۱	۰,۱	۰,۱	
-	x	-	RuO <sub>2</sub>	-	۰,۱	۱۰۰	۱۲۲	Cs	
.Ti <sub>3</sub> Na برای کمترین حد تشخیص	x	$^{47}\text{Ti}^{16}\text{O}$ , $^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}$	TiO, PO <sub>2</sub> , ArNa, MgCl, NaCa, CaOH, ArCNH, NCCl, ClO	-	۱	۰,۱	۰,۱	۰,۱	Cu
S <sub>۳</sub> Mg برای مقادیر Na <sub>۳</sub> .Ti متوسط بیشتر	x	$^{49}\text{Ti}^{16}\text{O}$ , $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ , $^1\text{H}$ , $^{40}\text{Ar}^{25}\text{Mg}$	TiO, PO <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub> , SO <sub>3</sub> H, ArMg, CaOH, ArN <sub>2</sub> H, S <sub>2</sub> COCl	$\text{Ba}^{2+}$	۱	۰,۱	۰,۱	۰,۱	
-	x	-	NdO, SmO	-	۰,۱	۰,۱	۰,۱	۰,۱	Dy
-	x	-	SmO, NdO	-	۰,۱	۰,۱	۰,۱	۰,۱	Er
-	-	-	BaO	-	۰,۱	۰,۱	۰,۱	۰,۱	Eu
-	x	-	BaO	-	۰,۱	۰,۱	۰,۱	۰,۱	
فرآوانی و تعیین انر بافت.....	x	ArN Cr	HClO, ArO, ArN, ArNH, ArOH, SO, ClO	Cr	۱	۰,۱	۰,۱	۰,۱	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 <sub>2</sub> , ArF	-	۰,۱	۰,۱	۰,۱	۰,۱	
-	-	$\text{Ba}^{2+}$	ClO <sub>2</sub> , ArP, VO, ArS, SO <sub>2</sub> , S <sub>2</sub>	$\text{Ce}^{2+}$ , $\text{Ba}^{2+}$ , $\text{La}^{2+}$	۰,۱	۰,۱	۰,۱	۰,۱	Ga
کمترین تداخل	x	-	ArP, ClO <sub>2</sub> , ArCl, SO <sub>2</sub> , ArS, CrO	$\text{Nd}^{2+}$ , $\text{Ce}^{2+}$	۰,۱	۰,۱	۰,۱	۰,۱	
کمترین تداخل	x	-	CeO, PrO, LaO, BF	-	۰,۱	۰,۱	۰,۱	۰,۱	Gd
-	-	Dy	CeO, PrO, NdO	Dy	۰,۱	۰,۱	۰,۱	۰,۱	

## جدول پ-۱- ادامه

پیشین ایزوتوب‌های قابل استفاده		تداخل عملی مریبوطه	تداخلات تظری		حد تشخیص روشن a µg/l	فراواتی %	ایزوتوب	عنصر
دلیل	اولویت		یون‌های چند اتمی	یون‌های عنصری				
-	x	Se	ArS, Cl <sub>2</sub> , Ar <sub>2</sub>	Se, Sm <sup>2+</sup> , Nd <sup>3+</sup>	۰,۲	۲۵,۹	Yf	Ge
-	x		GdO, DyO, ErO	-	۰,۱	۲۷,۷	Yt	Hf
-	-	<sup>184</sup> W <sup>16</sup> O	WO	-	۰	۲۲,۱	۲۰	Hg
کمترین تداخل از	x	<sup>184</sup> W <sup>17</sup> O	WO	-	۱۰	۱۲,۲	۲۰	
-	-	<sup>186</sup> W <sup>16</sup> O	WO	-	۰	۲۹,۹	۲۰	
-	x	-	SmO	-	۰,۱	۱۰	۱۹	Ho
-	x	Sn	RuO	Sn	۰,۱	۹۵,۷	۱۱	In
-	x		HfO, LuO	-	۰,۱	۸۲,۷	۱۹	Ir
-	x	-	ArH	-	۰	۹۷,۷	۲۹	K
-	x	-	-	-	۰,۱	۹۹,۹	۱۲	La
-	x	-	-	-	۰	۷,۵	۶	Li
کمترین حد تشخیص	x	-	-	-	۱	۹۲,۵	۷	
-	x	Hf	GdO, TbO	Hf	۰,۱	۹۷,۵	۱۷	Lu
کمترین حد تشخیص، کمترین تداخل	x	-	LiO, NaH, C <sub>2</sub>	Ti <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup>	۱	۷۹,۰	۲۶	Mg
-	-	-	LiO, BeO, C <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H	Ti <sup>2+</sup>	۱۰	۱۰,۰	۲۰	
برای غلطت‌های بیشتر Mg	x	-	BeO, BO, CN, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>2</sub> H	-	۱۰	۱۱,۰	۲۶	
-	x	ArNH	HClO, ArN, ClO, NaS, ArOH, ArNH, KO, ArN, ArO, ArF	-	۰	۱۰	۵۵	Mn
-	-	-	ArKO, BrO	-	۰,۵	۱۵,۹	۹۵	Mo
کمترین حد تشخیص	x	Ru	BrO, K <sub>2</sub> O	Ru	۰,۲	۲۶,۱	۹۸	
-	x	-	LiO	Ti <sup>2+</sup> Ca <sup>2+</sup>	۱۰	۱۰	۲۲	Na
-	x	-	BaO, RuO <sub>3</sub>	-	۰,۱	۱۷,۲	۱۴۹	Nd

## جدول پ-۱- ادامه

بهترین ایزوتوب‌های قابل استفاده		تداخل عملی مریبوطه	تداخلات تظری		حد تشخیص روش <sup>a</sup> μg/l	فراواتی %	ایزوتوب	عنصر
دلیل	اولویت		یون‌های چند اتمی	یون‌های عنصری				
برای کم Fe	x	Fe	CaO, ArO, .CaN NaCl, MgS, Si, .CaOH ArOH	Fe	1	۶۸,۱	۵۸	Ni
کمبینه تداخلات	x	<sup>44</sup> Ca <sup>16</sup> O	CaO, CaOH, MgCl, NaCl	-	۲	۲۶,۲	۶۰	
-		<sup>44</sup> Ca <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H <sup>45</sup> Sc <sup>16</sup> O	CaOH, ScO	-	۵	۱,۱	۶۱	
-	x	NO	SiH, NO, NOH, N <sub>2</sub> H, CO, COH	-	۲	۱۰۰	۲۱	P
مجموع ۲۰۷, ۲۰۶ ۲۰۸	x	-	PtO	-	۰,۷	۲۶,۱	۲۰۹b	Pb
مجموع ۲۰۷, ۲۰۶ ۲۰۸	x	-	IrO	-	۰,۷	۲۲,۱	۲۰۷b	
مجموع ۲۰۷, ۲۰۶ ۲۰۸	x	-	PtO	-	۰,۱	۰,۲۱	۲۰۸b	
-	-	-	YO, ArCu	-	۰,۶	۲۲,۲	۱-۶	Pd
-	x	Cd	MoO, ZrO	Cd	۰,۶	۲۶,۰	۱-۸	
-	x	-	-	-	۰,۱	۱۰۰	۱۴۱	Pr
-	x	-	HfO	-	۰,۶	۲۲,۸	۱۹۰	Pt
-	x	-	-	<sup>Yb</sup> <sup>2+</sup> , <sup>Er</sup> <sup>2+</sup>	۰,۱	۷۲,۲	۸۰	Rb
کمبینه تداخلات	x	-	TmO, ErO	-	۰,۱	۳۷,۴	۱۸۰	Re
بیشینه فرداونی	x	Os	TmO, YbO	S <sup>-</sup>	۰,۱	۸۷,۰	۱۸۰	
-	x	-	SrO, ArCu, RbO	Pb <sup>2+</sup>	۰,۱	۱۰۰	۱-۲	Rh
-	-	-	ArNi, NiCl	-	۰,۷	۱۷,۰	۱-۱	Ru
کمترین حد تشخیص کمبینه تداخل	x	Pd	SrO	Pd	۰,۱	۳۱,۶	۱-۲	
-	x	O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> , SH, NOH, O <sub>2</sub> H	-	۱۰۰	۴,۲	۲۴	S

## جدول پ-۱- ادامه

کمینه تداخلات	x	-	PdO	-	•, T	ΔY,F	121	Sb
-	-	Te	ZrO	Te	•, T	FY,F	122	
-	x	<sup>13</sup> C <sup>16</sup> O <sub>2</sub> , <sup>29</sup> Si <sup>16</sup> O	CO <sub>2</sub> , SiO, BO <sub>2</sub> , AlO, CaH, CHO <sub>2</sub> , SiOHN <sub>2</sub> OH	Zr <sup>2+</sup>	Δ	1..	FΔ	Sc
برای Cl کستر	x	<sup>40</sup> Ar <sup>37</sup> Cl	ArCl, Ar <sub>2</sub> H, CaCl, CFNO <sub>2</sub>	Sm <sup>2+</sup> , Gd <sup>3+</sup>	1..	Y,F	YY	Se
Br <sub>2</sub> , Cl <sub>2</sub> برای Br	x	<sup>38</sup> Ar <sup>40</sup> Ar	Ar <sub>2</sub> , CaCl, ArCa	Kr, Gd <sup>2+</sup> , Dy <sup>3+</sup>	1..	TT,A	YA	
Br <sub>2</sub> برای Br	x	<sup>81</sup> Kr/ <sup>7</sup> H	Ar <sub>2</sub> H, BrH, CCl <sub>2</sub> , SO <sub>3</sub> , Ar <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , ArCa	Kr, Ho <sup>2+</sup> , Er <sup>3+</sup> , Dy <sup>3+</sup>	1..	A,Y	AT	
-	x	-	CO, N <sub>2</sub> , BO, SiH, AlH, COH, N <sub>2</sub> H	-	1..	F,Y	TA	Si
-	x	-	RuO <sub>3</sub>	-	•, A	1Δ,..	1FY	Sm
کمینه تداخلات	x	-	MoO, RuO, PdO	U <sup>2+</sup>	1	TF,T	1A	
-	-	Te	RuO, PdO	Te	1	TT,F	1T..	Sn
-	-	-	RbH	Kr Yb <sup>2+</sup>	•Δ	9,9	AP	Sr
کمترین حد تشخیص، کمینه تداخل	x	-	-	Yb <sup>2+</sup> Lu <sup>3+</sup>	•, T	AT,F	AA	
-	x	-	NdO, PrO	-	•, A	1..	1Δ9	Tb
کمینه تداخل	x	-	-	-	Δ	Y,A	1TΔ	Te
کمترین حد تشخیص	x	Xe	PdO	Xe	2	1A,..	1TΔ	Te
-	x	-	-	-	•, A	1..	TTT	Th
کمینه تداخل	x	<sup>31</sup> P <sup>16</sup> O	NO <sub>2</sub> , PO, SiO, CCl, SNH, SiOH, SN, N <sub>2</sub> , NO <sub>3</sub> H	Zr <sup>2+</sup>	1..	Y,T	FY	Ti
-	-	<sup>32</sup> S <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H	ArC, CCl, SO, NO <sub>2</sub> , PO, SN, NN <sub>2</sub> , C <sub>4</sub>	Ca Zr <sup>2+</sup>	1	YT,A	FΔ	
-	-	<sup>32</sup> S <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H	SOH	-	-	Δ,Δ	FΔ	

## جدول پ-۱- ادامه

بهترین ایزوتوپ‌های قابل استفاده		تداخل عملی مربوطه	تداخلات نظری		حد تشخیص روش $\mu\text{g/l}$	فراواتی %	ایزوتوپ	عنصر
دلیل	اولویت		یون‌های چند اتمی	بین عنصری				
-	-	-	WO, ReO, WHO	-	۰,۷	۲۹,۵	۲-۳	Tl
کمترین حد تشخیص، کمینه تداخل	x	-	-	-	۰,۱	۷۰,۵	۲-۵	
-	x	-	EuO	-	۰,۱	۱۰۰	۱۶۹	Tm
-	x	-	-	-	۰,۱	۹۹,۳	۲۲۸	U
-	x	$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}$	HSO, ClO, ClN, ArNH, ArC, ArN, SN, SO	-	۱	۹۹,۸	۵۱	V
کمینه تداخل	x	-	HoO, DyO, ErO	-	۰,۳	۲۸,۵	۱۸۲	W
-	-	O <sub>5</sub>	ErO, YbO	O <sub>5</sub>	۰,۳	۲۰,۷	۱۸۴	
-	x	-	-	-	۰,۱	۱۰۰	۸۹	Y
کمینه تداخل	x	-	DyO, SmO, GdO	-	۰,۳	۲۱,۹	۱۷۲	Yb
-	-	Hf	DyO, GdO	Hf	۰,۳	۲۱,۸	۱۷۴	
-	-	Ni $^{48}\text{Ti}^{16}\text{O}$ $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ $^{40}\text{Ar}^{24}$ Mg	TiO, CaO, PO <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub> , AlCl, S <sub>2</sub> , PO <sub>2</sub> H, ArN <sub>2</sub> , ArMg	Ni	۱	۴۸,۸	۸۴	Zn
برای متوسط S و Ti	x	$^{50}\text{Ti}^{16}\text{O}$ $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$	TiO, VO, SO <sub>2</sub> , PCl, FeC, S <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub> H	Ba <sup>2+</sup>	۱	۲۲,۹	۹۹	
کمتر Ba و Si	x	Ba <sup>2+</sup> $^{40}\text{Ar}^{28}\text{Si}$	VO, ClO <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub> , TiO, ArS, FeN, PCl, FeC, S <sub>2</sub> , ArN <sub>2</sub> , ArSi	Ba <sup>2+</sup> Ce <sup>2+</sup>	۱	۱۸,۸	۹۸	
-	x	-	-	-	۰,۳	۵۱,۵	۹۰	Zr

پیوست ت  
(آگاهی دهنده)

برخی از محلول‌های کنترل کننده تداخل مورد استفاده در آزمون پلاجای

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

محلول	تداخل کننده	غله	تداخل با	ایزوتوپ تصحیح گونه‌ی مورد آزمون <sup>b</sup>
ICS1	Mg	۵۰ mg/l	<sup>۵۷</sup> Fe	( <sup>۵۴</sup> Fe) <sup>۶۸</sup> Zn <sup>۶۵</sup> Cu
	Ca	۱۰۰ mg/l	<sup>۵۸</sup> Ni, <sup>۶۰</sup> Ni, <sup>۶۱</sup> Ni	-
			<sup>۶۴</sup> Zn	<sup>۵۶</sup> Zn <sup>۶۳</sup> Cu
ICS2	Mo	۵۰ µg/l	<sup>۱۱۱</sup> to <sup>۱۱۴</sup> Cd	( <sup>۷۷</sup> Se) -
	S	۱۰۰ mg/l	<sup>۴۸</sup> to <sup>۵۰</sup> Ti	<sup>۴۷</sup> Ti
			<sup>۶۴</sup> Zn, <sup>۶۶</sup> Zn	<sup>۶۸</sup> Zn
			<sup>۶۵</sup> Cu	<sup>۶۵</sup> Cu
ICS3	(NaCl) به صورت Cl <sup>-</sup>	۵۰۰ mg/l	<sup>۸۲</sup> Se	( <sup>۷۷</sup> Se) -
			<sup>۵۱</sup> V	-
			<sup>۵۲</sup> Cr, <sup>۵۳</sup> Cr	-
			<sup>۷۵</sup> As	-
ICS4	Si	۱۰ mg/l	<sup>۷۷</sup> Se	( <sup>۸۱</sup> Se) -
			<sup>۳۱</sup> P	-
			<sup>۴۵</sup> Sc	-
			<sup>۶۸</sup> Zn	<sup>۶۶</sup> Zn
ICS5	Mg (nitrate) <sup>c</sup>	۱۰ mg/l	-	-
	Fe	۱۰ mg/l	<sup>۵۸</sup> Ni	<sup>۶۰</sup> Ni
	Br	۱۰ mg/l	<sup>۸۲</sup> Se	<sup>۷۷</sup> Se
	Ba	۱ mg/l	<sup>۶۵</sup> Cu	<sup>۶۳</sup> Cu
	Sr	۱ mg/l	<sup>۶۶</sup> to <sup>۶۸</sup> Zn	<sup>۶۴</sup> Zn
	C	۱ mg/l	<sup>۴۳</sup> Ca, <sup>۴۴</sup> Ca	-
ICS6	C	۵۰۰ mg/l	<sup>۴۵</sup> Sc	-
			<sup>۵۱</sup> Cr	<sup>۵۳</sup> Cr
	Na	۱۰ mg/l	<sup>۶۳</sup> Cu	<sup>۶۵</sup> Cu
	Sn	۱۰ µg/l	<sup>۱۱۲</sup> Cd, <sup>۱۱۴</sup> Cd	( <sup>۱۱۱</sup> Cd)
ICS7	Ti	۱ mg/l	<sup>۶۳</sup> Cu, <sup>۶۵</sup> Cu	-
			<sup>۶۴</sup> Zn, <sup>۶۶</sup> Zn	<sup>۶۸</sup> Zn

پیوست ث  
(آگاهی دهنده)

**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 پر مقدار (CSM1-n)	محلول استاندارد حاوی مقادیر مشخصی از عناصر پر مقدار.
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 پر مقدار 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 CV) 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

OES  ICP فرم گزارش نتایج آزمونMS 

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

مشخصات نمونه:

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

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

روش آزمون:

نرم افزار مورد استفاده: .....

نتایج و عدم قطعیت آنها:

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

ج-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 هر کدام بوسیله شرایط خاصی آماده می‌شوند که در مورد آن‌ها بحث خواهد شد.

ج-۲ نمونه‌های مایع

صف کردن نمونه‌ها با استفاده از یک غشاء  $0.2\text{ }\mu\text{m}$  میکرومتر به منظور حذف ذرات پیش از ورود آن‌ها به درون پلاسماء، ساده ترین شکل آماده‌سازی نمونه‌های آبی است. در ICP-MS ممکن است نیاز به عملیات اولیه<sup>۱</sup> آماده‌سازی نمونه با استفاده از تکنیک‌های جداسازی و یا پیش تغليظ باشد از مهمترین روش‌های پیش تغليظ یون‌های فلزی می‌توان استخراج مایع- مایع و تبادل یونی را نام برد که در ادامه به شرح آن‌ها پرداخته می‌شود.

ج-۲-۱ فرایند استخراج مایع- مایع

اساس فرایند استخراج مایع- مایع (LLE)<sup>۲</sup> بدین صورت است که ابتدا حجم بزرگی از محلول آبی حاوی نمونه؛ برای مثال، آب طبیعی با افزودن یک عامل چنگالنده‌ساز<sup>۳</sup> مناسب به شکل یک کمپلکس فلزی درآمده و سپس، این کمپلکس به شکل حجم کوچکی از حلal آلی مخلوط ناشدنی جداسازی می‌شود. به این ترتیب، فلزات موجود در نمونه اصلی به صورت کمی و به طور موثر به درون حلal آلی، پیش- تغليظ می‌شود. مهمترین متغیرها در فرایند استخراج مایع- مایع عبارت‌اند از انتخاب عامل کی لیت ساز، انتخاب حلal آلی و pH نمونه آبی. متداول‌ترین عامل کی لیت ساز در اسپیکتروسکوپی اتمی، دی تئوکربمات پیرولیدین (APDC) نام دارد. این معرف که به طور نرمال به صورت محلول آبی  $1\text{--}2\%$  استفاده می‌شود، به طور مستقیم با یک حلal آلی مانند متیل ایزو بوتیل 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 و W از Se (IV), Sb (III), Bi, As (III) در استخراج (سدیم) مشتقات سدیم) دی اتیل دی تئوکربامات‌ها (برای مثال، استفاده Zn و (V) و (V) در استخراج<sup>۱</sup> Ti (III), Te (IV), Sn(IV) از دی تیزون<sup>۱</sup> استفاده می‌شود.

### ج-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<sup>۲</sup> و / یا ستونی<sup>۳</sup>. در حالت اول، محیط تبادل یونی به طور مستقیم در محلول نمونه آبی قرار داده می‌شود. پس از تغليظ‌سازی یون‌های فلزی، محیط تبادل یونی فیلتر می‌شود تا پیش از واجذبی 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 پلاسماء، کروماتوگرافی ستونی نام دارد که امکان استفاده از آن را به صورت آنلاین و با کوپل مستقیم آن به سیستم ورود نمونه ICP می‌سازد.

### ج-۳ نمونه‌های جامد

#### ج-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 عناصر گروه پلاتین مناسب است.

#### ج-۳-۲ هضم تیزابی (Aqua Regia)

در این نوع هضم از مخلوط اسیدهای معدنی HCl و HNO<sub>3</sub> (۱ به<sup>۳</sup> ۰/۵ تا ۰/۱ 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 HNO<sub>3</sub> 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

### ج-۳-۳ هضم مایکروویو

در این روش نمونه (۱۰ 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 تشديد گرماده می‌شود و به همین دلیل سامانه می‌باشد 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  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  و  $\text{HF}$  هستند استفاده کرد.

از مزایای این روش می‌توان به پاکیزگی و سرعت هضم بالای نمونه اشاره کرد و از جمله معايیب این روش عدم هضم برخی عناصر ناچیز است. معمولاً در اکثر موارد در اثر فشار بالا سلنیوم 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 سلنیوم قابل بازیابی است. همچنین تعداد نمونه‌های آماده شده در هر بار آماده سازی محدود است (حداکثر ۱۲ نمونه).

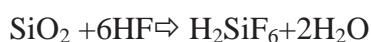
### ج-۳-۴ روش خاکسترسازی خشک (Dry Ashing)

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 سلنیوم 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 تنها ی 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, As, Cr, Sb, Ca 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 معايیب 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 آلایندگی‌ها رخ می‌دهد، دارای محدودیت‌هایی است.

### ج-۳-۵ هضم نمونه به روش چهار اسید

هضم اسیدی روشنی 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 زیرکنیوم 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. روشنی 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 طولانی تر شدن زمان هضم نسبت به مدت زمان استاندارد فرایند با مشکل مواجه خواهد شد. در این روش، نمونه‌ها توسط چهار اسید معدنی مختلف  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HCl}$  و  $\text{HF}$  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 لانتانیدها + اسکاندیوم+یوتربیوم) را دارد.

### ج-۳-۶ هضم نمونه به روش هم‌جوشی<sup>۱</sup>

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 بر جای 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 تترابورات انجام می‌گیرد. به طور کلی برای هضم نمونه‌های حاوی عناصر نادر خاکی از چهار روش فیوزن 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 ۰/۶ گرم NaOH و ۰/۰ گرم 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.

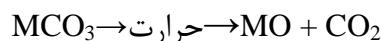
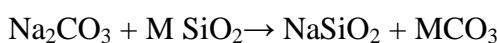
#### ب- هضم پراکسایدی

با استفاده از کمک ذوب  $\text{Na}_2\text{O}_2$  دمای کمتری برای هضم نمونه در کوره مورد نیاز است ( $500^{\circ}\text{C}$ ). 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.

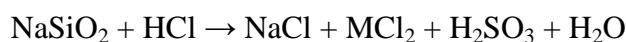
معایب: به دلیل اعمال دمای کم در هضم داخل کوره، ترکیباتی مانند  $\text{TiO}_2$  و  $\text{WO}_2$  ... کامل هضم نمی‌شوند.

#### پ - هضم کربناتی

یک هضم بدون ضرر و بی‌دردسر است، اما به دمای بالا احتیاج دارد. در این روش از کمک ذوب‌های  $\text{K}_2\text{CO}_3$  و  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  استفاده می‌شود. دلیل استفاده نمودن  $\text{K}_2\text{CO}_3$  این است که عناصری مانند Ta و Nb در  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  حل نمی‌شوند و با اضافه کردن آن، این عناصر قابل حل می‌شوند.



که در این واکنش  $\text{NaSiO}_2$  به راحتی در  $\text{HCl}$  حل می‌شود.



#### ت - هضم به روش لیتیم متا/تترا بورات

در این روش از نمک‌های  $\text{LiBO}_2$  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  $\text{WO}_2$  و  $\text{TiO}_2$  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  $\text{CaO}$  باشد ( $\text{Ai}=1$ ) که مشخص می‌کند نمونه بازی است) باید مقدار بیش‌تری از تترابورات مصرف شود. به عنوان مثال نمونه‌هایی که دارای مقادیر بیش‌تری از مگنتیت می‌باشند ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) 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 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) بالا یا وستیت ( $\text{FeO}$ ) باشد، چون این ترکیبات به ترتیب اسیدی و بازی می‌باشند، از تترابورات بیش‌تری باید برای هضم آن نمونه استفاده کرد. از آنجایی که اکثر نمونه‌ها حاوی این سه نوع کانی و کانی‌های دیگر آهن از جمله الریست، گوتیت، مارتیت و لیمونیت هستند از ترکیب هر دو کمک ذوب متا و تترا بورات ( $0/6$  و  $0/4$  گرم به ترتیب) برای ذوب نمونه به مقدار  $1/0$  گرم استفاده می‌شود.

مواد مورد نیاز برای هضم بوراتی عبارتند از:

۱ - لیتیم متا بورات ( $\text{LiBO}_2$ ):

- ۲- لیتیم تترابورات ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ )؛
- ۳- آمونیوم نیترات ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) به منظور جلوگیری از آمالگام شدن بوته که باعث شطرنجی شدن آن می‌شود، استفاده می‌شود؛
- ۴- لیتیم برماید ( $\text{LiBr}$ ) 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	شعاعی $\mu\text{g/l}$	$X_{10}$ محوری $\mu\text{g/l}$	عناصر تداخل کننده
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	Approx. $X_{LQ}$		عنصر تداخل کننده
		شعاعی nm	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	786,490	66	20	Ar, Ba, Mg
	789,896	—	(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)	(8)	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	600	(16)	Cu
	178,221	25	13	Fe, I
	213,618	600	50	Co, Cu, Fe, Mo, Zn
	214,915	330	9	Al, Co, Cu, Mg

## جدول ح-۱-ادامه

Zr	339,197 343,823 354,262	— (10) (50)	(2) (0,3) (1)	Mo
----	-------------------------------	-------------------	---------------------	----

عنصر	طول موج nm	R <sub>شعاعی</sub> μg/l	Approx. $\bar{X}_{LQ}$ محوری/ μg/l	عنصر تداخل کننده
Pb	220,353	14	5	Al, Co, Fe, Ti
	283,305	(70)	(20)	Cr, Fe
S	180,669	13	33	As, Ca
	181,975	39	17	Cr, Mo
Sb	206,634	(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<sup>۱</sup> در طیف سنج جرمی ظاهر شوند.

استفاده از زمان ماندگاری کمتر از ۱۰ میلی ثانیه و رقت مناسب از تعليقه 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. (مثلًا تعليقه حاوی ذرات طلای ۶۰ نانومتری با غلظت جرمی ۲۰۰ میکروگرم بر لیتر باید با نرخ ۰/۵ میلی‌لیتر بر دقیقه و بازدهی انتقال ۳٪ وارد پلاجا- جرمی شوند) [منبع: زیربند ۱-۶ 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  $M\Omega \cdot Cm$  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 تعليقه 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)؛

- استاندارد کاری: تخلیه ۵۰ میکرولیتر در ظرف و رساندن به حجم ۵۰ میلی لیتری (غلظت جرمی نهایی ۵۰ نانوگرم بر لیتر)؛
- استانداردهای مادر محلول‌های یونی: محلولی با غلظت ۱۰۰ میکروگرم بر لیتر از ترکیب عنصری ذرات (۱۰۰ میکروگرم بر لیتر) است؛
- استانداردهای کاری محلول‌های یونی از ترکیب عنصری آنالیت‌های نانوذرات (به عنوان نقطه شروع محدوده ۰،۲ میکروگرم بر لیتر تا ۰،۵ میکروگرم بر لیتر می‌توان استفاده کرد) طبق جدول شماره خ-۱.

جدول خ-۱- حجم آماده سازی استانداردهای کاری محلول یونی مادر

پایداری استاندارد کاری یونی در ظرف شیشه‌ای	غلظت یونی استاندارد کاری (به زیربند ۳-۶-۳-۴ مراجعه کنید) بر حسب میکروگرم بر لیتر	حجم استاندارد مادر (به زیربند ۳-۶-۳-۳ مراجعه کنید) رقیق شده تا ۵۰ میلی لیتر با آب خالص بر حسب میلی لیتر
۲ هفته	۵/۰	۲/۵
۲ هفته	۲/۰	۱/۰
۲ هفته	۱/۰	۰/۵۰
۱ هفته	۰/۵	۰/۲۵
۱ هفته	۰/۲	۰/۱۰

ج- نمونه: با توجه به دستگاه پلاجا- جرمی مورد استفاده حجم ۵ میلی لیتر کافی است.

### خ-۳ روشن آزمون

#### خ-۳-۱- تعداد تپ<sup>۱</sup>

معمولًا تعداد تپ‌های شناسایی شده در یک زمان روبش، نباید بیشتر از حداقل تعداد تپ‌های زمان ماندگاری باشد که در تنظیمات دستگاهی این آزمون، غلظت  $2 \times 10^6$  ذره بر لیتر تا  $2 \times 10^8$  ذره بر لیتر، داده‌های اندازه‌گیری مفیدی را ارائه می‌کند.

### جدول خ-۲- محدوده غلظت انواع نانوذرات در محدوده $2 \times 10^6$ ذره بر لیتر تا $2 \times 10^8$ ذره بر لیتر

اندازه ظاهری ذره (قطر کره هم ارز)			ترکیب‌بندی ذره
۱۰۰ نانومتر	۶۰ نانومتر	۳۰ نانومتر	
۲۰۰۰ نانوگرم بر لیتر تا نانوگرم بر لیتر	۵ نانوگرم بر لیتر تا نانوگرم بر لیتر	۱ نانوگرم بر لیتر تا نانوگرم بر لیتر	طلای (Au)
۱۰ نانوگرم بر لیتر تا نانوگرم بر لیتر	۲ نانوگرم بر لیتر تا نانوگرم بر لیتر	۰/۵ نانوگرم بر لیتر تا نانوگرم بر لیتر	نقره (Ag) سریم اکسید ( $\text{CeO}_2$ )
۵ نانوگرم بر لیتر تا نانوگرم بر لیتر	۱ نانوگرم بر لیتر تا نانوگرم بر لیتر	۰/۲ نانوگرم بر لیتر تا نانوگرم بر لیتر	تیتانیوم اکسید ( $\text{TiO}_2$ ) آهن اکسید ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) روی اکسید ( $\text{ZnO}$ )

اگر هیچ داده‌ای راجع به غلظت نانوذرات یک تعليقه آبی در دسترس نبود، رقيقسازی ۱۰۰۰۰ مرتبه‌ای پيشنهاد می‌شود. سپس می‌توان رقيقسازی‌های ديگر را بر اساس تعداد پالس‌های مشاهده شده در آناليز انجام داد. رقيقسازی‌ها در آب خالص و در صورت نياز به پايداري در ۵ ميلی مولار سديم سيترات يا سديم دودسيل سولفات (SDS) در آب خالص رقيق انجام می‌شوند.

### خ-۳-۲ زمان ماندگاری

در حالت کلی زمان‌های ماندگاری در محدوده ۱ میلی ثانیه تا ۱۰ میلی ثانیه، با بيشتر سامانه‌های تجاری پلاجا- جرمی سازگاری دارند و می‌توانند مورد استفاده قرار گيرند؛ هرچه زمان ماندگاری کاهش يابد احتمال شناسايي يك پالس نانوذره منفرد از شکاف بين دو پنجه اندازه‌گيري مجاور، افزایش می‌يابد. اگر زمان‌های ماندگاری طولاني تر (بيشتر از ۱۰ ميلی ثانیه) به کار گرفته شود تفکيك ذرات از پس زمينه در داده‌ها بسيار دشوارتر خواهد بود و بيشتر از يك نانوذره ممکن است توسط شناساگر در يك زمان ماندگاری ثبت شود.

### خ-۳-۳ بازدهی انتقال

الف- بر اساس غلظت:

غلظت تعداد ذره در استاندارد کاري با استفاده از روابط خ-۳-۱ و خ-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 برحسب گرم است.

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

(ح-۳)

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

که در آن:

$\eta_n$  بازدهی انتقال (%);

$q_p$  شار ذره در پلاسما (ذرات بر ثانیه);

$C_p$  غلظت تعداد ذره (تعداد ذرات بر لیتر);

$V$  ن Rox جریان نمونه (میلی لیتر بر دقیقه) و

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

انتظار می‌رود در مه‌پاش استاندارد  $\eta_n$  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:

(ح-۴)

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

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

(ح-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 [ $\mu$ g/L]cps /

V سرعت جريان نمونه (میلی لیتر بر دقیقه)؛

$t_d$  زمان ماندگاری (میلی ثانیه)؛

$6 \times 10^7$  ضریب تبدیل از دقیقه به میلی ثانیه و از لیتر به میلی لیتر و

$R_{NP}$  پاسخ پلاجا-جرمی به نانوذرات (cps/ $\mu\text{g}$ ) بوده و به صورت زیر محاسبه می‌شود:

(خ-۶)

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

که در آن:

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

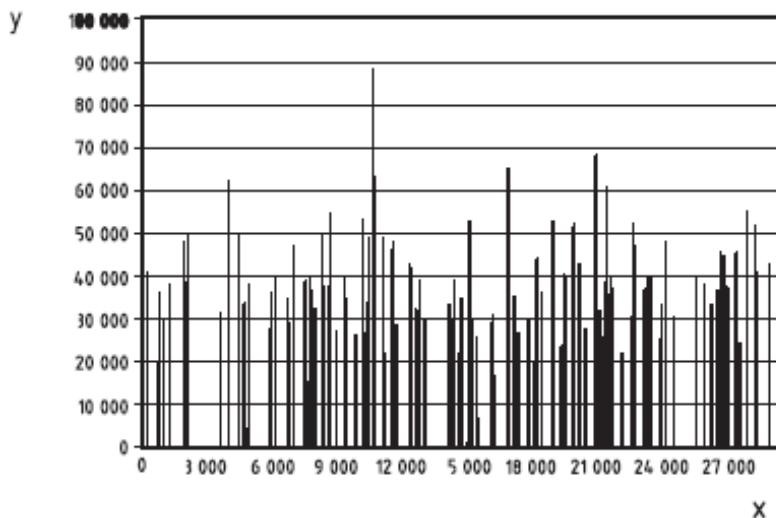
#### خ-۳-۴ مقدار شاهد

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

#### خ-۳-۵ آنالیز

شاهددها، استانداردهای کالیبراسیون یونی و/یا استانداردهای نانوذرات به‌طور متوالی در ابتدا، بعد از هر ۵ نمونه و در پایان توالی نمونه مورد آنالیز قرار می‌گیرند تا عملکرد دستگاه در طی دوره اجرا مورد تایید قرار گیرد. با استفاده از داده‌های این محلوبها، منحنی کالیبراسیون رسم می‌شود.

غلب سامانه‌های پلاجا-جرمی توانایی تبدیل مستقیم داده به برنامه صفحه گسترده را دارند یا می‌توانند 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 ( $\text{min}^{-1}$ )؛  $\eta_n$  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<sub>ion</sub> پاسخ پلاجا- جرمی برای استاندارد یونی [cps / (μg/L)] :

$t_d$  زمان ماندگاری (ثانیه)؛

V شار جریان نمونه(میلی لیتر بر دقیقه)؛

$\eta_n$  بازدهی انتقال؛

M<sub>p</sub> جرم مولی ماده نانوذره و

M<sub>a</sub> جرم مولی آنالیت اندازه‌گیری شده هستند.

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

(خ-۹)

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

که در آن:

C<sub>m</sub> غلظت جرمی ذره (نانوگرم بر لیتر)؛

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

$t_a$  طول مدت زمان روبش(دقیقه)؛

$\eta_n$  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 می‌شود:

(خ-۱۰)

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

که در آن:

d<sub>p</sub> قطر ذره در نمونه (نانومتر)؛

$m_p$  جرم ذره (نانوگرم)؛

$\rho_p$  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 پس زمینه در نمونه شاهد اصلاح شده (cps);  $RF_{ion}$  پاسخ پلاجا-جرمی برای یون استاندارد [ $\mu\text{g/L}$  cps /] 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٪ ۱/۰ باشد. اگر بازدهی انتقال کمتر از٪ ۱/۰ باشد، مهپاش، موقعیت قرارگیری آن و جریان گازی که نمونه از مهپاش به پلاسمای رساند 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 به خصوص 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<sup>۱</sup> 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 روش زمانی استاندارد نانوذرات یا نمونه خروجی، باید 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

## ۱- مقدمه

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

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:

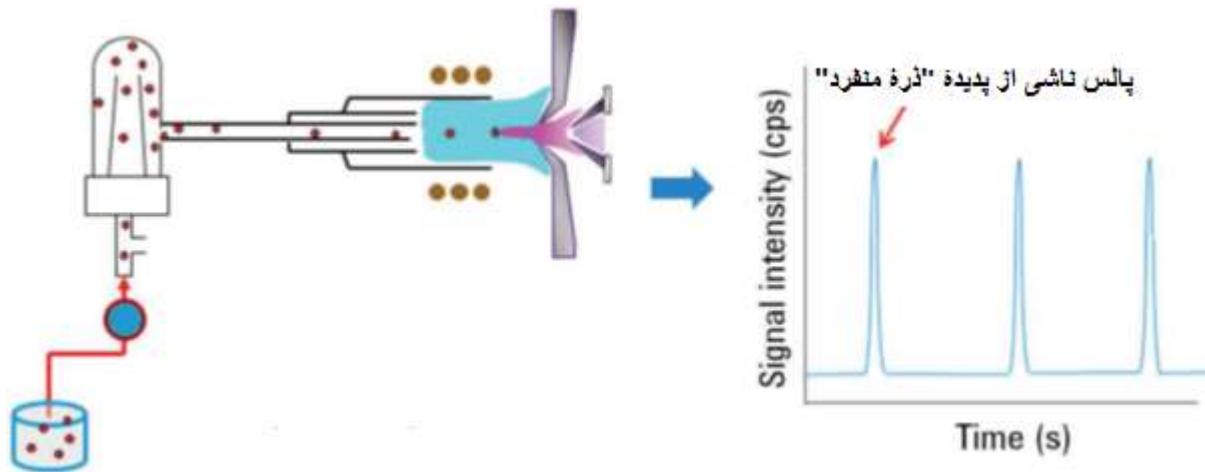
جدول ۱- شرایط دو حالت کاری پلاجا-جرمی

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

## ۲- روش کار

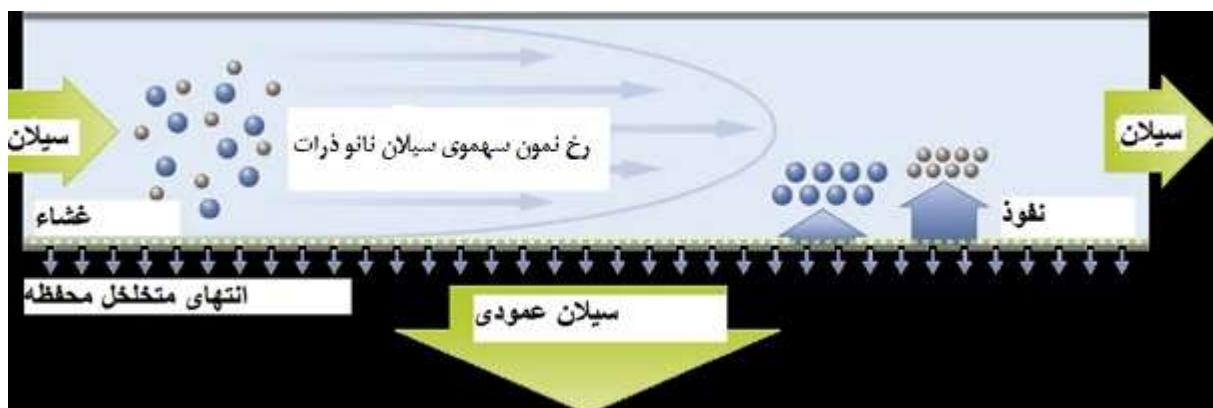
در حالت کاری «single particle»، نانوذرات درون یک تعليق توسط مهپاش به صورت پلاسمای درآمده، یونی شده و به یک طيفسنجه وارد شده و بر اساس نسبت «جرم بر بار» تفکیک می‌شوند. اگر تعليق حاوی نانوذرات به حد کافی رقيق باشد، تنها یک ذره در یک زمان مشخص از طيف سنجه عبور می‌کند و به شکل یک پالس مجزا ظاهر می‌شود که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

1 - Single particle  
2 - Bulk



شکل ۵-۱- نحوه تشکیل پالس مجزا

در حالت کاری «Hyphenated» معمولاً از روش شکنش جریان میدان<sup>۱</sup> (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 ۵-۲ این موضوع را نشان می‌دهد.



شکل ۵-۲- نحوه جدایش نانوذرات توده‌ای توسط FFF

1- Field Flow Fractionation (FFF)

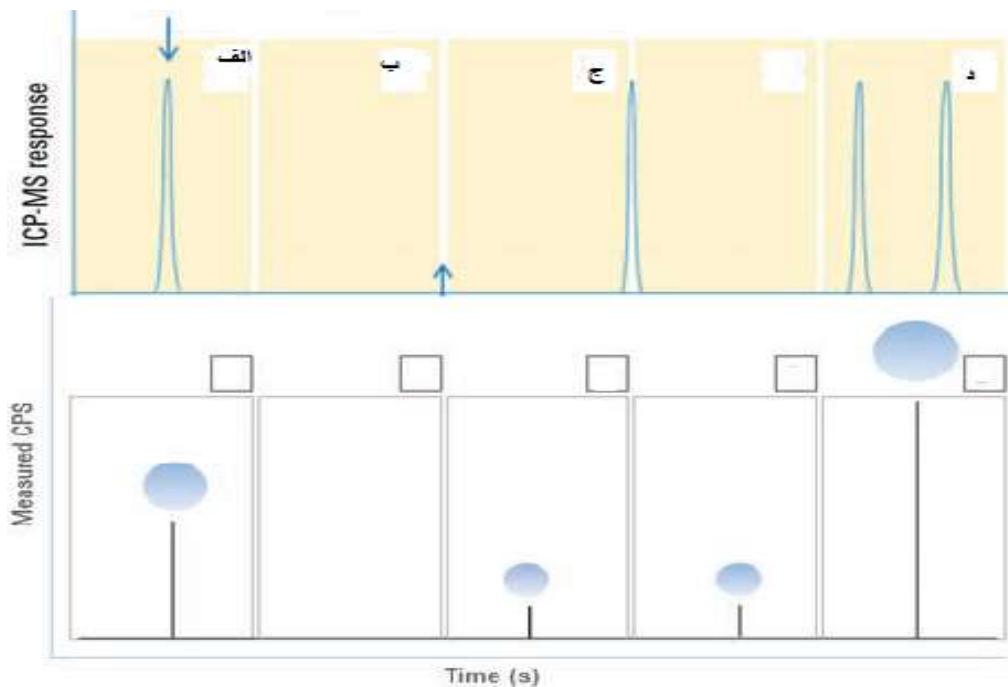
### ۵-۳ حدود تشخیص

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

از طرفی با توجه به رابطه میان قطر نانوذرات و جرم اندازه گیری شده توسط دستگاه ( $d = \sqrt[3]{6 \frac{m}{\pi \rho}}$ ، تغییرات بسیار کوچک در اندازه می تواند 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 پس زمینه محدود می شود.

### ۵-۴ اثر زمان

کاهش زمان اندازه گیری موجب کاهش نسبت سیگنال به نویز شده و اندازه گیری نانوذرات کوچکتری را نیز میسر می سازد. شکل ۵-۳ نشانگر تاثیر زمان اندازه گیری در نتایج پلاجا است. در این شکل، در حالت ایده-آل الف یک ذره در اولین زمان ماند<sup>۱</sup> اندازه گیری شده است. در حالت دوم هیچ ذره ای در زمان ماند دوم اندازه گیری نشده و یک ذره در راس زمان ماند سوم اندازه گیری شده است و دستگاه این حالت را دو ذره کوچکتر در ما بین دو زمان ماند لحاظ کرده است. در حالت سوم نیز دو ذره در یک زمان ماند اندازه گیری می شوند که موجب خطا در اندازه گیری و احتساب قطر بزرگتر برای ذره می شود.



شکل د-۳- نحوه جدایش نانوذرات توده‌ای توسط FFF