

طیف سنجی جذب سطحی اتمی کوره فلزی الکترو حرارتی

ما سیستم اتم سازی برای طیف سنجی جذب سطحی اتمی در مقایسه با کوره استیل ضد زنگ حرارت داده شده توسط اثر ژول با ابزار مقاومت اصلی آن معرفی می کنیم. نوع جدیدی از کوره نیاز به هر گونه گازی در مدت عملیات ندارد. نمونه با انژکتور اسپری حرارتی بصورت مستقل کنترل شده معرفی می شود. دستگاه با FAAS رسمی عملکرد بهتری (طیف سنجی جذب اتمی شعله) برای آنالیت های زیادی دارد، گزینه ای ارزان، خلاصه و امن را برای دترمینان های تحلیلی زیادی ارائه می دهد. ویژگی کامل سیستم معرفی و شبیه سازی نظری با داده های آزمایشی مقایسه می شود.

مقدمه

طیف سنجی جذب سطحی اتمی (AAS) یکی از گسترده ترین تکنیک ها برای تعیین عناصر از زمان معرفی طیف سنجی جذب سطحی اتمی شعله (FAAS) توسط آلن واش در سال 1955 می باشد¹.

از آن زمان، تغییرات زیادی از ایده اصلی بررسی شده است و چندین نسخه جدید متنوعی از AAS با موفقیت پیشنهاد شده است.^{2,3}

کاربرد شعله در FAAS بر پذیرش دو نواقص اشاره می کند: مجموعه سیستم مدیریتی گاز قادر است تا از عملیات سالم تحت هر شرایطی و زمان کوتاه سکونت نمونه در مسیر نوری 4 مطمئن شود، حقیقت این است که شعله محیط بازی است.

اتم ساز الکتروحرارتی⁵⁻⁸، اکثرا کوره های گرافیت^{9,12} یا کوئل تنگستن¹³⁻¹⁶ در میزان کمتر، گزینه عالی برای غلبه بر مسائل توصیف شده در بالا می باشد. به هرحال، برای گزینه های مذکور و صرفنظر از کاربرد کوره های پلت فرم

دمای استاندارد، اصلاحات ماتریکس یا گرمایشی اریب می شود^{17,18}، جریان گاز آراگون با خالصی بالا برای حفاظت سلول حرارتی اجباری است.

استراتژی دیگری برای محدود کردن نمونه در مسیر نهایی اخیرا توسط برنندت¹⁹ پیشنهاد و توسط چندین گروه اصلاح شد²⁰⁻²⁵. این نظم و ترتیب به عنوان طیف سنجی جذب سطحی اتمی کوره شعله اسپری حرارت شناخته شده است (TS-FFAAS). که به معرفی کلیت نمونه مایع در لوله (بای کوره) نصب شده در احتراق شعله در مسیر نوری طیف سنجی جذب سطحی اتمی اجازه می دهد. نمونه از طریق پمپ کرمکی تزریق می شود و به کوره شعله (FF) انتقال داده شده از طریق موئین سرامیکی مستقیما توسط شعله گرم می شود، که محصول تولید شده "اسپری حرارتی" نامیده می شود (TS). ترکیب معرفی نمونه کل و محدودیت نمونه اتمی برای بهینه سازی حساسیت برای عناصر فرار ثابت شده است زمانیکه FAAS بدون نیاز تغییرات اصلی در ابزار اصلی مقایسه می شود. در FFAAS و ETAAS تحریک شده، ما رویکرد طیف سنجی جذب سطحی اتمی کوره فلزی الکترو حرارتی (EMFAAS) را معرفی می کنیم که مزیت هر دو تکنیک را دارد. EMFAAS از لوله آلیاژ استیل ضد زنگ به عنوان کوره استفاده می کند. این لوله نسبتا مقاومت الکتریکی بیشتری دارد که بسیار متناسب با حرارت با انجام جریان بالا از طریق بدن آن می باشد.

بنابراین، دمای بالا کوره بدون نیاز به سوخت یا حفاظت از گاز حاصل می شود. معرفی نمونه مایع کل با کمک پمپ کرمکی و انژکتور اسپری حرارتی سرامیک انجام می شود که از نظر الکتریکی گرم و مستقل از حرارت کوره می باشد. در این شیوه، EMFAAS گرمای الکتریکی هر دو انژکتور FF و TS را ترکیب می کند، دور از فشار گاز یا از طریق احتراق، حفاظت یا نمونه های مایع گردشگی بادی معمولی می باشد.

علاوه براین، EMFAAS، سادگی و استحکام FAAS را با هم با افزایش حساسیت برای عناصر حیاتی ارائه می دهد همانطور که آن در اینجا نشان داده خواهد شد.

تجربی

شیوه و مواد

کلیه راه حل ها با واکنشگرهای شیمیایی رتبه تحلیلی و آب دیونیزه دوبل (DDW) حاصل از سیستم خالص سازی Milli-Q آماده شد (میلیپور، بدفورد، کارشناسی ارشد، آمریکا). کلیه ظروف شیشه ای با EXTRAN (Merck) 1% v/v شسته و در HCl (v/v) 10% با تمیزی بیشتری با DDW حفظ شد. راه حل های استاندارد کلیه آنالیت ها با استفاده از رقیق سازی مناسب محلول های ذخیره 1,000 g L⁻¹ آماده شد (مرک دارمس تادت، آلمان). دوربین دیجیتال سامسونگ مدل NX 1100 برای عکس گرفتن از کلیه تصاویر دما استفاده شد. حرارت دادن به سول با ابزار تجاری مبدل اجاق فر مایکروویو 700 W انجام شد که نوشته های فرعی اصلی توسط دو نوبت کوئل 7 میلی متر قطر مس کابل های چند فیبره جایگزین شد (خودرو، برای باطری ها)

طیف سنجی جذب سطحی اتمی شیمادزو AA6800 (شیمادزو، کیوتو، ژاپن)، لامپهای توخالی کاتد (هاماماتسو، ژاپن) و لامپ دوتریوم برای اصلاح سابقه در سراسر ارزیابی ها استفاده شد. سایر شرایط ابزاری توسط تولید کننده ارائه شد. سیستم EMFAAS با پمپ کرمکی 8 کانال و شش غلطک (IPC, Ismatec, Glattbrugg-Zürich, Switzerland)، شیر دوار شش پورت (ورودی) VICI (ابزارهای والکو، هاتسون، تی ایکس، آمریکا)، 0.5 mm، لوله PTFE®، موئین سرامیکی (طول 6 سانتی متر، 0.5 میلی متر، i.d.) و کوره شعله متالیکی اتم ساز واقع در مسیر اپتیکال طیف سنج با کمک دارنده خانگی می باشد.

در شیوه آزمایشی معمولی، 500 μ L راه حل استاندارد در جریان مانع معرفی شد (DIW) و به سلول های ذره ای یا ریزسازی در سرعت جریان 1.1 mL min⁻¹ تزریق شد. کوئل نیکروم در اطراف تزریق موئین سرامیکی زخمی شد که برای گرم کردن محلول در دمای تبخیر قبل از وارد شدن به سلول استفاده شد. حرارت با تغییر ولتاژ کاربردی برای کوئل بین 10 و 24 ولت کنترل شد تا از تبخیر کامل نمونه در میزان جریان متفاوت مطمئن شود.

ارزیابی های دما

دوربین دیجیتال تجاری برای بدست آوردن تصاویر سلول در مدت ذره ای کردن یا ریزسازی حرارت استفاده شد. برای غلبه بر غیرخطی داخلی مقدار پیکسل در تصاویر برای JPG با توجه به شدت نور و دما فشرده شد، فرایند کالیبره دو مرحله ای انجام شد. تحلیل تصویر با استفاده از دسترسی عمومی نرم افزار ImageJ انجام شد²⁶.

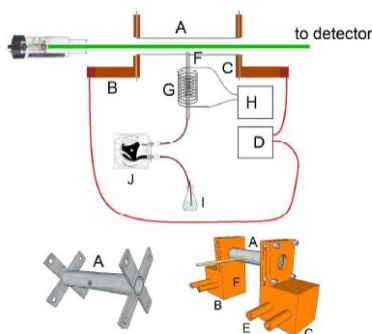
اولاً، تصاویر سلول های حرارتی در دیافراگم ثابت ($f/8$) و تنظیمات ISO 100 انجام شد، تغییر زمان انتشار از 1 به $1/250$ ثانیه می باشد. همانطور که جریان فوتون بصورت خطی وابسته به زمان نمایش می باشد، کالیبراسیون مقدار پیکسل در مقابل قرمز یا شدت سبز می تواند براحتی حاصل شود. اصطلاح چندجمله ای برای انجام این کالیبراسیون مفید است. نتایج به عنوان اطلاعات پشتیبانی داده می شود.

به عنوان مرحله دوم، باید رابطه ای بین شدت نور رنگ داده شده و دما باید نشان داده شود. اگرچه امکانش است تا از وابستگی نظری برای انتشار قسمت سیاه استفاده کند، نتایج بهتر ممکن است از طریق کالیبراسیون تجربی از شدت قرمز یا سبز در مقابل انتشار یا نسبت بصورت متری از رابطه بین مقدار سبز یا قرمز حاصل شود. بطور خلاصه، لگاریتم شدت انتشار نسبتاً خطی با دما می باشد. جزئیات داده شده به عنوان اطلاعات حامی می باشد. هر دو رنگ قرمز یا سبز می تواند برای بدست آوردن دما با 5% تردید استفاده شود. ارزیابی های نسبت سنجی نتایج مشابه ای تولید می کند، اما اشاره بر کاربرد تصاویر ثابت بطور کامل دارد زیرا مقدار انتشار قرمز و سبز به شدت وابسته به دما و بنابراین چندین نمایش متفاوت باید برای وضعیت داده شده انجام شود. برای تصاویر ارائه شده در این کار، ارزیابی کانال سبز ارجحیت دارد.

نتایج و بحث

شکل 1 نمودار کلی از طیف سنجی جذب سطحی اتمی کوره فلزی الکترو حرارتی (EMFAAS)، بلوک های ساختمانی اصلی آنها را توصیف می کند. قلب سیستم شامل لوله سیلندری به قطر داخلی 10 میلی متر می باشد (الف) آلیاژ استیل ضد زنگ 304L را می سازد²⁷ که توسط دو ستون مس بسیار هادی حمایت می شود که (B, C) مربوط به منابع جاری ولتاژ -بالا کنترل شده می باشد (D). جریان آب از طریق جفتی از سوراخ ها در هر ستونی اطمینان می دهد که آنها نزدیک دمای محیط برای جلوگیری از حرارت برای رسیدن به کابل های عرضه برق باقی می مانند (E). ستون ها با استفاده از ایزولاتور پلی کربنات از پایه آلومینیوم جدا می شوند. در جلوی سیلندر، موئین سرامیکی (F) در حدود 1-2 میلی متر به لوله اتم ساز معرفی می شود. این موئین از خارج توسط کوئل مقاومت

سیم نیکروم (G) مرتبط با عرضه برق ولتاژ تدوین شده (H) حرارت داده می شود. نمونه (I) به موئین با ابزار پمپ کرمکی تغذیه می شود (J).



شکل 1: طرح سلول اتم سازی الکتروحرارتی EMFAAS. برای جزئیات بیشتر به متن مراجعه کنید.

استیل ضد زنگ (304L) مقاومت الکتریکی بالایی را در حدود 60 بار بیشتر از مس $0.72 \times 10^{-7} \Omega \cdot m$ at 20 °C and $1.16 \times 10^{-7} \Omega \cdot m$ at 660 °C نشان می دهد. با هم برای مقاومت شیمیایی و

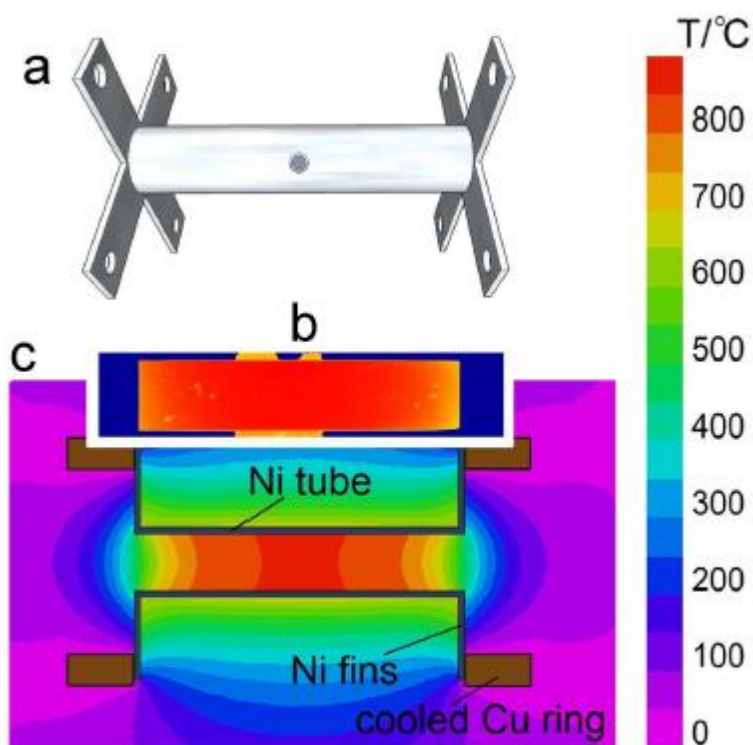
حرارتی، مکانیکی بالای آن، این آلیاژ گزینه فوق b را برای سلول اتم سازی الکتروحرارتی تشکیل می دهد. برای حاصل شدن این هدف، مبدل 700 W AC قادر به تولید حدودا 1 ولت در چند صد آمپر به انتهای لوله از طریق ستون مس خنک شده مربوط می شود.

کنترل برق کلی ارائه شده به سلول سیلندری می تواند با استفاده از مبدل خودکار القایی خطی (variac) یا تغییر چرخه کار کویل اولیه مبدل اصلی (220 VCA) با استفاده از فاز کنترل شده TRIAC (دیمر) انجام شود. بعدا احتمال کنترل دما با استفاده از ترموکوپل نوع K – کالیبره شده و ترموستات برای کنترل مقدار اولیه اجازه داد. اینرسی حرارتی سلول حرارتی گارانتی می کند که تناوب چرخه 50 Hz دما در دیوار سلولی کاملا قابل چشم پوشی است. دیمر کنترل شده فاز مشابه برای کنترل گرمای انژکتور استفاده شد.

برای کوره طولانی 5 سانتی با هر دو انتهای متصل به ستون های مس سرد شده از طریق فین حدود 2 سانتی متر طول می باشد، مقاومت کلی برابر $R_L = 2.87 \text{ m}\Omega$ بود. کاهش ولتاژ در لوله $V_L = 0.92 \text{ V}$ است. این ولتاژ پایین اشاره می کند که هیچ خطری با توجه شوک های الکتریکی وجود ندارد که در تجهیزات ارائه می شود. در جریان های بالا کنونی، کاهش ولتاژهای دیگر مهم است مانند مقاومت تماس بین ستون ها و کوره (225 mV هر تماس)

و در خود کابل (mV160). بنابراین، حدوداً 60٪ برق کل 505 وات در امتداد کوره، افزایش دمای آن تلف می شود. این شکل براحتی با ابزار تماس صفحه طلایی افزایش می یابد.

شکل 2 سلول هندسی و پروفایل دمای حاصل قراردادن آن به عنوان تصویر رنگ اشتباه ثبت شده با دوربین دیجیتال RGB در دیوار خروجی سلول اتم سازی را نشان می دهد. این تحریک با تفاوت نهایی الگوریتم انجام شده (حل با شیوه عددی با استفاده از نرم افزار FlexPde 5.0، به اطلاعات پشتیبانی مراجعه کنید) با مقیاس رنگ مشابه ای نشان دهنده معادل خوبی حتی برای مدل ساده استفاده شده نشان داده شده است.

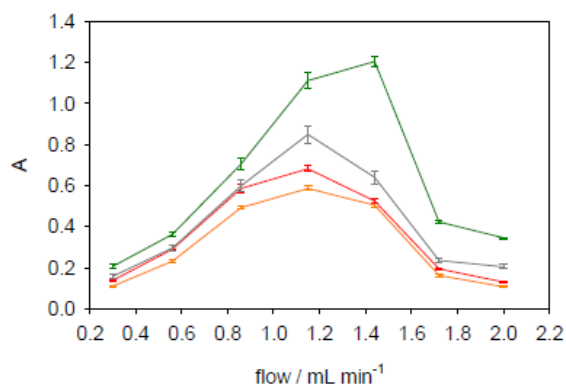


شکل 2: الف) سلول کوره ب) دمانگاشت رنگی اشتباه سلول نشان دهنده دمای میدان می باشد. مقیاس دما در

سمت راست توصیف می شود ج) رشته دمای کد-رنگ در نرم افزار تفاوت نهایی محاسبه شد.

یکی از ویژگی های اصلی تزریق دما نگاشت، کاهش دما است که در موقعیت تزریق به دلیل تبخیر حرارتی نمونه رخ می دهد. تناوب دماهای مذکور مسئول تغییرات حساس در جریان های تزریقی متفاوت می باشد. شکل 3 سیگنال های حاصل شده برای چندین آنالیت در سرعت های جریان تزریق متفاوت نشان می دهد. واکنش نشان دهنده

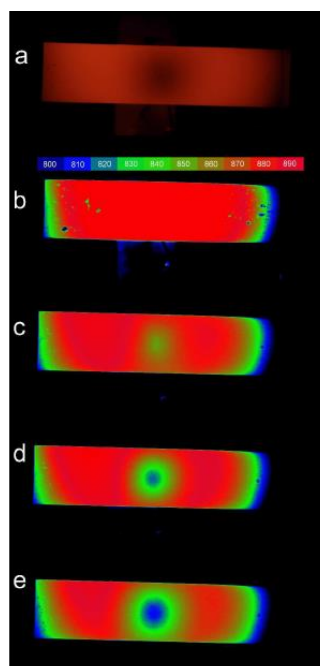
حداکثر 1.1 mL min^{-1} ، نشان می دهد که اثرات خنک کننده تزریق در جریان بالا تر می تواند بر افزایش غلظت آنالیت در سلول اتم سازی غلبه کند.



شکل 3 سیگنال برای چندین آنالیت در تابع سرعت جریان تزریق تغییر می کند.

سبز. Cd ($100 \mu\text{g L}^{-1}$)، خاکستری. Zn ($500 \mu\text{g L}^{-1}$) قرمز Cu ($500 \mu\text{g L}^{-1}$)، نارنجی. Au ($100 \mu\text{g L}^{-1}$)، $T = 910^\circ$

به منظور تعیین مقدار سرما، تصاویر دما در جریان های تزریقی متفاوتی گرفته شده است. شکل 4 نتایج را نشان می دهد. تصاویر بالا معادل تصاویر RAW سلول در حداکثر جریان تزریق می باشد (1.2 mL min^{-1}). تصاویر رنگی اشتباه، تصاویر حرارتی از 0_بالا) به 1.2 mL min^{-1} (پایین) می رسد، نشان دهنده حداکثر جریان معادل کاهش حدودا 90 درجه سانتی گراد در سردترین منطقه می باشد.



شکل 4: الف) تصاویر Raw RGB از سلول EMFAAS در $i = 320A$ در مدت جریان تزریق 1.2 mL min^{-1} ب-د) میداین دمایی رنگ های اشتباه سلول-EMFAAS در 0, 0.6, 1.0 و جریان تزریقی 1.2 mL min^{-1} همانطور که در جدول 1 نشان داده شده، دامنه خطی دینامیک حدوداً دو مرتبه غلظت در بیشترین مورد و تکرارپذیری به عنوان % RSD کمتر از (n=5) 5% بیان می شود. ارقام مذکور قابل مقایسه با موارد فوق الذکر حاصل شده توسط FAAS می باشد. به هر حال، LOD حداکثر تا 20 مرتبه کمتر از FAAS سنتی برای Cd می باشد. انتظار می رود که حتی LODs کمتر می تواند با افزایش دمای لوله و/یا گسترش طول سلول حاصل شود. دمای بالای آلیاژها مانند Kanthal® یا کامپوزیت های سرامیک فلز می تواند به افزایش حداکثر دمای عملیات کمک کند.

جدول 1: ارقام حاصل شده توسط EMFAAS برای چندین آنالیت ها در شرایط توصیف شده در متن می باشد.

(برای

EMFAAS: حجم تزریق = 500 mL، سرعت جریان = 1.1 mL min⁻¹، T = 910 °C). محدودیت آشکار سازی

با موارد حاصل شده توسط FAAS مقایسه می شود.

Element	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)		LR ($\mu\text{g L}^{-1}$)		%RSD (n=5)
	FAAS	EMFAAS	EMFAAS		
Ag	30	15	50	1000	3.92
Au	40	29	96	1000	4.17
Cd	36	2	7	750	2.5
Cu	12	10	33	1000	3.43
K	26	24	79	2000	1.42
Pb	226	84	277	3000	2.58
Mn	90	87	287	3000	3.23
Zn	23	3	10	500	3.45

نتیجه گیری

ما نوع جدیدی از طیف سنجی جذب سطحی اتمی الکتروحرارتی را ابداع کرده ایم که به ارزیابی های حساس و قوی چندین عنصر در ارقام توسعه یافته با توجه به FAAS و کسری کاملی از هر مشکل و آزار با توجه به کاربرد گازها می باشد. اتم سازی از طریق اثرات لوله سلول خود-حرارتی ژول انجام می شود که می تواند تا دمای حداکثر 1000 درجه سانتی گراد مقاومت کند، تا به اندازه کافی حساسیت خوبی برای چندین آنالیت داشته باشد. کاربرد سلول های جدید مصالح کامپوزیت سرامیک-فلز جدید قادر به کار در 1600-1800 درجه سانتی گراد می باشد که می تواند توانایی تحلیلی برای تعداد زیادی از عناصر را تسریع بخشد. تزریق نمونه ها از طریق حرارت موئین (تزریق اسپری حرارتی) این شیوه را کاملا سازگار با جریان سیستم می کند. انژکتور اسپری حرارتی سرامیک حرارت بطور مستقل و الکتریکی متغیر جدیدی برای بهینه کردن عملیات در سرعت های مختلف بهینه می کند. فشرده سازی EMFAAS، فاقد هرگونه مدیریت گازی است که شرایط عملیات ایمن را تضمین می کند، این نوع طیف سنج اتمی را برای ارزیابی قابل حمل و در محل ایده آل می سازد. همچنین هزینه کمی برای تحقیق، صنعت و آموزش در AAS انجام می شود.

تشکر و قدردانی

این تحقیق توسط آژانس ملی برای ترویج علم و فناوری، CONICET، و دانشگاه بوئنوس آیرس حمایت می شود RE و MT عضو CONICET هستند.

Notes and references

- 1 A. Walsh, *Spectrochim. Acta*, 1955, **7**, 108-117.
- 2 D.J. Butcher, *Appl Spectrosc. Rev.*, 2013, **48(4)**, 261-328.
- 3 N.H. Bings, A. Bogaerts, and J.A.C. Broekaert, *Anal. Chem.*, 2013, **85(2)**, 670-704.
- 4 S. Hill, J. Dawson, W. Price, L. Shuttler, L., C.M. Smith and J.F. Tyson, *Anal. At. Spectrom.*, 1997, **12(8)**, 327-379.
- 5 T.S. West, and K.K. Williams, *Anal. Chim. Acta*, 1965, **45(1)**, 25-41.
- 6 B.V. L'vov, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1988, **3(1)**, 9-12.
- 7 B.V. L'vov, *Spectrochim. Acta B*, 1997, **52(9-10)**, 1239-1245
- 8 S.M. Maia, B.E. Ganzarolli, and A. Curtius, *Spectrochim. Acta B*, 2002, **57(3)**, 473-484.
- 9 B.V. L'vov, *Spectrochim. Acta B*, 1969, **24(1)**, 53-56;
- 10 R. Sturgeon, *Fresen. J. of Anal. Chem.*, 1996, **355(5-6)**, 425-432
- 11 G. Hieftje, *Fresen. J. Anal. Chem.*, 1990, **337(5)**, 528-537.
- 12 J.A. Holcombe and D.L. Borges, Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, Encyclopedia of Analytical Chemistry, 2010.
- 13 E.J. Czobik and J.P. Matousek, *J.P. Spectrochim. Acta B*, 1980, **35(11-12)**, 741-751.
- 14 V.N. Muzgin, Y.B. Atnashev, V.E. Korepanov and A.A. Pupyshev, *Talanta*, 1987, **34(1)**, 197-200.
- 15 H. Berndt and G. Schaidach, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1988, **3(5)**, 709-712.
- 16 M. Williams and E. Piepmeir, *Anal. Chem.*, 1972, **44(7)**, 1342-1344.
- 17 M. Sperling, B. Welz, J. Hertzberg, C. Rieck and G. Marowsky, *Spectrochim. Acta B*, 2006, **51(9-10)**, 897-930.
- 18 W. Frech, B. L'vov, *Spectrochim. Acta B*, 1993, **48(11)**, 1371-1379.
- 19 A. Gáspár, H. Berndt, *Anal. Chem.*, 2000, **72**, 240-246.
- 20 M.L. Brancalion, E. Sabadini and M.A.Z. Arruda, *Anal. Chem.*, 2007, **79**, 6527-6533.
- 21 P. Wu, Y. Zhang, R. Liu, Y. Lv and X. Hou, *Talanta*, 2009, **77**, 1778-1782.
- 22 M.L. Brancalion, E. Sabadini and M.A.Z. Arruda, *Spectrochim. Acta B*, 2009, **64**, 89-94.
- 23 E. Morzan, O. Piano, J. Stripeikis and M. Tudino, *M. Spectrochim. Acta B*, 2012, **77**, 58-62.
- 24 S. Musil, J. Dédina, *J. Anal. At. Spectrom.*, **2013, 28**, 593-600.
- 25 E. Morzan, J. Stripeikis, H. Goicoechea and M. Tudino, *M. Chemometr. Intell. Lab.*, 2016, **151**, 44-50.
- 26 C.A. Schneider, W.S. Rasband and K.W. Eliceiri, *Nat. Methods*, 2012, **9(7)**, 671-675.
- 27 ASTM A312 / A312M. Standard Specification for Seamless, Welded, and Heavily Cold Worked Austenitic Stainless Steel Pipes.