

آزمایشگاه طیف سنجی جرمی پلاسمای جفت شده القایی (ICP-MS)

سریه ویژه

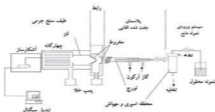
مسئول آزمایشگاه ICP-MS مرکز پژوهش های کاربردی
سازمان زمین شناسی و اکتشافات معدنی کشور

اصورزه روش های بسیار متفاوتی برای تجزیه نمونه های آنالیزی وجود دارد که با توجه به نوع روش اکتشافی و عواملی نظیر نوع نمونه، عناصر مورد تجزیه، میزان دقت مورد نظر و صرفه اقتصادی می توان از یک یا چند روش بهره گرفت. اصولاً در انتخاب روش های تجزیه باید روشی را انتخاب کرد که کم ترین هزینه و بهترین نتیجه را داشته باشد. آزمایشگاه ICP-MS در جهت مرتفع کردن نیاز آنالیزی کشور با توجه به گستره کاربردی وسیع آن در زمینه های گوناگون مانند آنالیز نمونه های زمین شناسی، تعیین عناصر خاک های نادر (REE)، تعیین ایزوتوپ های عناصر جهت آنالیز در آزمایش های هسته ای، زیست پزشکی، متالوگرافی، مواد پلاستیکی، طبی (زیستی)، نمونه های آبی و غیرآبی، نیمه رساناها و همچنین آنالیز مواد معدنی جهت پروژه های اکتشافی در کشور با حد تشخیص های بسیار پایین و از سوی دیگر، جلوگیری از ارسال نمونه ها به خارج از کشور و کاهش هزینه ها و حفظ اطلاعات اکتشافی محرمانه از سوی سازمان زمین شناسی و اکتشافات معدنی برای نخستین بار در سال ۱۳۸۹ در ایران خریداری و راه اندازی شده است.



تصویر ۱

طراحی طیف سنجی جرمی پلاسمای جفت شده القایی در دهه ۱۹۷۰ مزایای بیشماری است که از جمله آنها می توان به سرعت آنالیزی متداول دارای انجام شده و در دهه ۱۹۸۰ ساخت آن به صورت تجاری آغاز شد. این نوع طیف سنج جرمی شکل ترکیبی از پلاسمای جفت شده القایی با طیف سنج جرمی بوده و اصول عملکرد معرفی نمونه، فرایند تشکیل پلاسمای و محلول زدایی، تجزیه، آمیزاسیون و یونیزاسیون با پلاسمای در آن به طور مشابه انجام می شود. در حال حاضر، انواع مختلفی از دستگاه های طیفسنجی جرمی پلاسمای جفت شده القایی وجود دارد. (تصویر ۲)



تصویر ۲: نمای شماتیک از دستگاه طیف سنجی جرمی پلاسمای جفت شده القایی

قابلیت این سیستمها در اندازه گیری نسبت های ایزوتوپی دارای دو مزیت اصلی است:

- استفاده از ایزوتوپ های پایدار در مطالعات آنالیزی مربوط به مقادیر ناچیز؛ برای مثال، کنترل میزان جذب مواد غذایی در اشخاص بدون نیاز به استفاده از ایزوتوپ های نشانه گذاری شده.

- استفاده از ایزوتوپ های پایدار غنی شده در آنالیز کمی؛ برای مثال، آنالیز رقیق سازی ایزوتوپی (IDA)

عملکرد تمامی سیستم های طیف سنجی جرمی که در آنالیز ترکیبات آلی و غیر آلی به کار می رود، بر اصول پایه ای مشابه استوار هستند. به این ترتیب که ابتدا نمونه ای که قرار است آنالیز شود (شامل ماده نمونه گاز، مایع و جامد) به درون منبع یون وارد می شود. معرفی نمونه های مایع به روش مهپاشی محلول و نمونه های جامد به روش تبخیر صورت می گیرد؛ برای مثال، لیزر ابلیشن تبخیر الکتروترمال و یا جریان نوسان، نمونه جامد غالباً به طور مستقیم وارد منبع یون می شود (برای مثال، به عنوان کربود در طیف سنجی جرمی منبع جرقه (SSMS)) و یا به عنوان هدف در طیف سنجی جرمی تخلیه تابنده (GDMS). در منبع یون که تحت شرایط خلاء بالا، شرایط فشار پایین و یا فشار اتمسفری عمل می کند، ماده نمونه ای تبخیر، امیزه و یونیزه می شود. زمانیکه یون ها تشکیل می شوند، لازم است از فشار اتمسفری درون چند محفظه

آنالیز با دستگاه ICP-MS، یکی از روش های نوین آنالیز نمونه های اکتشافی در امر اکتشاف مواد معدنی محسوب می شود. اکثر تجهیزات آنالیزی موجود در کشور دارای حد تشخیص ppt (یک ذره در بیلیون) است. حال آنکه دستگاه ICP-MS تنها دستگاهی است که می تواند نسبت های ایزوتوپی یک عنصر را نسبت به یکدیگر گزارش کند که این امر در سن سنجی نمونه های زمین شناسی بسیار حائز اهمیت است. از طیف سنجی جرمی پلاسمای جفت شده القایی (ICP-MS) در اندازه گیری کمی آنالیتها با مقادیر ۱ تا ۱۰ نانوگرم در (لیتر) (۱۲-۱۰) (ppt) از عنصر آنالیت استفاده می شود. میزان حساسیت در اندازه گیری مستقیم عناصر جدول تناوبی با استفاده از این روش بیش از سایر روش های ایزوتوپی آنالیزی است. با کمک این روش می توان حتی عناصر غیر فلزی را با حساسیت مناسب آنالیز کرد و لذا از آن به عنوان یک ابزار آنالیزی موثر در مقادیر بسیار کم استفاده می شود. از سایر مزایای این دستگاه می توان رنج دینامیک خطی بالا، صحت و دقت اندازه گیری بالا و بروز حداقل میزان تداخل را نام برد.

با ادغام انواع طیف سنجی های جفت شده القایی (تکنولوژی اندازه گیری یون) با روش های معرفی نمونه می توان از این تکنیکها در آنالیز نوع و با شکل خاصی از آنالیتها استفاده کرد. در این مقاله سرفصل های اصلی شامل مشخصه های عملیاتی تکنیک، انواع سانساتر بندی و ابزارهای موجود، مزایای مختلف سیستم های معرفی نمونه، فرایندها و تکنیک های دستیابی و تفسیر نتایج و مشکلات بالقوه موجود در اکتساب داده و تفسیر آنها در کاربردهای آنالیزی خاص و همچنین نحوه آماده سازی نمونه ها جهت آنالیز با این دستگاه، معرفی محیط مورد نیاز دستگاه و تجهیزات و مواد مرتبط با آن، معرفی فرآیندهای هضم نمونه و آماده سازی محلول های استاندارد، نحوه شستشو و تمویض قطعات دستگاه ذکر شده اند که در شماردهای بعدی ماهنامه به تفصیل به شرح جزئیات آن پرداخته خواهد شد.

از مشخصه های اصلی طیف سنجی جرمی می توان به قابلیت آنها در اندازه گیری نسبت های ایزوتوپی اشاره کرد. اهمیت این ویژگی ها زمانی مشخص می شود که در نظر داشته باشید: به طور تقریبی ۷۰٪ عناصر جدول تناوبی دارای ایزوتوپ های پایدار هستند (غیر رادیواکتیو).



تصویر ۳: نمای کلی از طیف سنجی جرمی؛ تشکیل یون ها از نمونه مورد نظر، ورود آنها به درون منبع یون، جداسازی یون ها برحسب نسبت جرم به بار در سیستم جداسازی و در نهایت آشکارسازی یون ها به وسیله آشکارساز یونی



تصویر ۶



تصویر ۴

خوانش نمونه‌های خاکه، گیاه، رسوب و سنگ به صورت ۲۴ عنصری برای نمونه‌های غیر فسار، خوانش نمونه‌های نامبرده به صورت ۱۵ عنصری برای نمونه‌های فرار و گام برناشتن عملی و جدی در راستای ISO 17025 و سندسازی و اجرای روش‌های آزمایشگاهی بر اساس استانداردهای جهانی اشاره کرد. همچنین این امکان فراهم شده است تا خوانش نمونه‌های جامد بدون نیاز به آماده‌سازی به وسیله دستگاه LA-ICP-MS انجام شود.

اجرا و توسعه روش‌های آماده‌سازی خاص برای آنالیز با کمک این دستگاه جهت هضم نمونه‌های مختلف زمین‌شناسی، زیست محیطی و ... بر اساس استانداردهای جهانی و همین‌طور بومی کردن این روش‌ها بر اساس نیاز کشور یکی دیگر از گام‌های انجام شده در این راستا است. (تصویر ۶)

با در نظرگیری فعالیت گسترده آزمایشگاه ICP-MS در زمینه‌های مختلف آنالیزی و همچنین حساسیت بسیار بالای این دستگاه، تربیت نیروی انسانی متخصص بسیار حائز اهمیت است. با اشاره بر محدودیت‌ها و شرایط خاص کشور، سازمان زمین‌شناسی در این مهم بسیار هوشمندانه عمل کرده و با تکیه بر فعالیت‌های بین‌المللی سازمان نوشته هم راستا با پیشبرد سایر اهداف کارشناسان بسیار زنده را نیز در این امر تربیت کند.

آزمایشگاه کندگی با لیزر - طیف سنجی جرمی پلاسمای بیوندی LA-ICP-MS القایی

آزمایشگاه LA-ICP-MS نیز برای نخستین بار در ایران راه‌اندازی گردیده است. از مهم‌ترین ویژگی این دستگاه آنالیز نمونه‌های جامد بدون نیاز به آماده‌سازی است که با توجه به شرایط بسیار سخت آماده‌سازی برای دستگاه ICP-MS، این روش میزان بروز خطای نیروی انسانی را بسیار پایین و در نتیجه، میزان دقت و صحت داده‌ها را بسیار بالا می‌برد. (تصویر ۷)

در این آزمایشگاه، دستگاه لیزر/آبلیشن بر روی دستگاه ICP-MS سوار می‌گردد که این ویژگی امکان نمونه‌برداری از نمونه جامد به وسیله یک



تصویر ۵

با شرایط خلا بالا عبور کرده و در نهایت به بخش جداسازی جرمی و مرحله اشکارسازی برسند (تصویر ۳)

دستگاه ICP-MS یک دستگاه استراتیژیک محسوب می‌گردد. این آزمایشگاه برای دستیابی به اهداف آنالیزی مورد نظر در رابطه با تمامی عناصر و ارائه خدمات در جهت رفع نیازهای موجود تاکنون در ایران وجود نداشته و سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی با در نظر گرفتن محدودیت‌های موجود مانند تحریم‌های بین‌المللی کشور و با وجود معامات بسیار زیاد ورود این دستگاه و مواد و ابزار و قطعات یدکی مرتبط با آن، این آزمایشگاه را ایجاد و راه‌اندازی کرده است. (تصویر ۴) روش ICP-MS دارای مزایای بسیاری از قبیل سرعت آنالیز بالا، حد تشخیص‌های بسیار پایین، صحت و دقت بالا، هزینه‌های آنالیزی پایین، تکرار پذیری بالا، ظرفیت اندازه‌گیری ایزوتوپ‌های مختلف یک عنصر با استفاده از روش رقیق‌سازی ایزوتوپی، آنالیز اکثر عناصر و ایزوتوپ‌های جدول تناوبی به‌طور همزمان ظرف مدت چند دقیقه، توانایی آنالیز نمونه‌های جامد بدون نیاز به آماده‌سازی با استفاده از روش کندگی لیزری LA-ICP-MS جهت آنالیز عناصر در نمونه‌های جامد با حد تشخیص ppt است. (تصویر ۵)

از فعالیت‌هایی که سازمان زمین‌شناسی جهت راه‌اندازی آزمایشگاه به‌طور عملیاتی و اجرایی در کشور انجام داده است می‌توان خوانش نمونه‌های آب برای ۶۲ عنصر به‌طور همزمان به‌ازای هر نمونه،



تصویر ۸



تصویر ۷: دستگاه Laser Ablation

کوارتز)، آنالیز نمونه‌های مربوط به جرائم قضایی، امکان شناسایی و مقایسه شواهد فیزیکی بر جای مانده در سطح ppb، آنالیز شکست، آلاینده‌ها و نیز فازها، قابلیت آنالیز ترکیبی مواد رسانا، نیمه رسانا و غیر رسانا، آنالیز و تعیین سن عناصر اورانیوم-سرب در کانی‌های فرعی، ردیابی اثر Pb-Pb در نمونه‌های باستانی، روش آنالیزی در بررسی ترکیب و مورفولوژی سنگ کلیه‌های بزرگ در انسان، آنالیز نمونه‌های مربوط به جرائم قضایی، امکان شناسایی و مقایسه شواهد فیزیکی بر جای مانده در سطح ppb، ابزار قدرتمند تحلیلی در پزشکی قانونی، آنالیز مینای دندان و عاج، آنالیز عناصر نادر و اصلی در سنگ مثانه و سنگ کلیه، انجام و آنالیز و بررسی به منظور توصیف نوع ترکیب، مورفولوژی و امکان تفکیک آنها بر حسب نوع عناصر کمیاب و کشف ارتباط بین بیماری و آلودگی زیست محیطی، قابلیت آنالیز ترکیبی مواد رسانا، نیمه رسانا و غیر رسانا، سنجش آلاینده‌های ترکیبات پلاستیکی، ترکیبات آلی دارویی و بیولوژیکی، آنالیز نمونه‌های بیولوژیکی (ناخن و مو)، آنالیز شکست، آلاینده‌ها و نیز فازها، آنالیز ذرات معلق، آنالیز جوهر و کاغذهای تاریخی بر جای مانده به روش LA-ICP-MS اشاره کرد.

قابل ذکر است در انجام طرح‌های اکتشافی و عملیات معدنی و زمین‌شناسی، خدمات آزمایشگاهی به منظور فراهم آوردن زیر ساخت مناسب و پیشبرد مطالعات شاخه‌های علوم زمین و نیز پاسخگویی به نیازهای آنالیزی زمین‌شناسان ضروری است.

همچنین، بهره‌برداری بهینه از مواد معدنی و منابع زمینی یکی از مهمترین زمینه‌هایی است که می‌باید مورد توجه خاص قرار گیرد. آنالیز صحیح و دقیق نمونه‌های اکتشافی موجب معرفی صحیح محدوده‌های معدنی و شناسایی دقیق ذخایر معدنی و نیز توسعه عملیات اکتشاف و صرفه جویی در وقت و هزینه و در نهایت افزایش سرمایه‌گذاری‌ها می‌گردد که این امر می‌تواند نقش موثری در توسعه اقتصادی کشور داشته باشد. لذا ایجاد آزمایشگاه‌های استراتژیک و حساس و بسیار دقیق نظیر آزمایشگاه‌هایی که در بالا بدان اشاره شد، بسیار ضروری و حائز اهمیت است.

میکروپروپ تولید لیزر و آنالیز نمونه‌ها به صورت جامد را با استفاده از یک قطعه جانبی میکرو آنالیتیکال میسر می‌سازد. در این روش، اعمال انرژی خارجی بر سطح نمونه جامد موجب تبخیر و یا جدا شدن ذرات جامد و به طور مستقیم تشکیل آئروسول جامد می‌شود. این روش، کاربردی‌ترین روش در نمونه برداری جامدات محسوب می‌شوند که در تکنیک‌های ICP-MS مورد استفاده قرار می‌گیرد. (تصویر ۸) اساس کار بدین صورت است که بر اثر تابش انرژی به شکل پرتوی لیزری متمرکز بر سطح نمونه، ماده نمونه از سطح نمونه جدا و تبخیر می‌شود. در مرحله بعد نمونه جهت انجام اتمیزاسیون و یونیزاسیون به درون پلاسما انتقال می‌یابد. در این دستگاه، نمونه بر روی یک صفحه متحرک درون سل قرار داده می‌شود تا در موقعیت صحیح نسبت به پرتو لیزری ثابت شده قرار گیرد.

از مزایای دستگاه LA-ICP-MS می‌توان به تشخیص تفاوت‌های عنصری و ایزوتوپی در سطح ppb و ppt، آنالیز نمونه به وسیله اشعه لیزری پالسی به طور مستقیم، آنالیز انواع نمونه‌های جامد بدون نیاز به مراحل آماده‌سازی و تخریب نمونه، آنالیز مقدار بسیار کمی از نمونه (میکروگرم)، تفکیک پذیری بالا در نمونه‌های جامد (میکرون)، امکان آنالیز نمونه‌ها به صورت جامد با استفاده از یک قطعه جانبی میکرو آنالیتیکال به نام Laser Ablation، آنالیز بیش از ۷۰ عنصر در جدول تناوبی، نمونه برداری از نمونه جامد به وسیله یک میکروپروپ تولید لیزر، توانایی آنالیز چند عنصری، سهولت کار با دستگاه، امکان نمونه برداری مستقیم از مقادیر کمی چند عنصری و یا نیمه کمی در سطح و به صورت توده‌ای در ترکیبات عنصری جامدات، عدم نیاز به طی فرآیندهای شیمیایی در انحلال، آنالیز نمونه‌های بسیار کوچک، تعیین سه بعدی توزیع ترکیبات عنصری اشاره کرد.

از کاربردهای مهم دستگاه LA-ICP-MS در زمینه مختلف می‌توان به آنالیز عناصر نادر خاکی، شیشه و ترکیبات سرامیک، فلزات (طلا و آلیاژ مس)، آنالیز نمونه‌های زیست محیطی و معدنی، اندازه‌گیری نسبت‌های عنصری در مرجان‌ها به روش LA-ICP-MS، آنالیز الکتروسرامیک‌ها، آنالیز جواهرات (یاقوت کبود و لیمویی و ترکیبات