شبکه آزمایشگاهی فناوری نانو

فصلنامه

دانش آزمایشگاهی ایران

سال دهم ■ شماره ۳ ■ پاییز ۱۴۰۱ ■ شماره پیاپی ۳۹

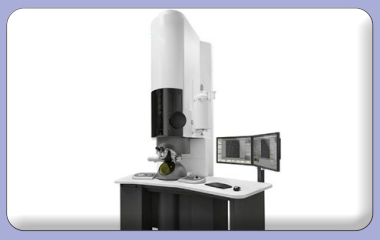
ISSN 2538-3450

طیف‌سنجی رامان معرفی و کاربرد

نهمین نشست مدیران مراکز عضو شبکه آزمایشگاهی

مروری بر کاربرد آنزیم‌ها در مقایسه با روش اکسیداسیون پیشرفته در حذف رنگ از پساب‌های نساجی

آشنایی با استقرار سیستم تجزیه و تحلیل خطر و نقاط کنترل بحرانی



کاربردهای میکروسکوپ الکترونی عبوری محیطی درجا/بهنگام مجهز به سلول مایع در حوزه‌های مختلف (بخش دوم)

تاثیر آب آزاد و زنگار بر نقطه اشتعال

بررسی روش استاندارد اندازه‌گیری برخی عناصر در روغن‌های روانکاری با استفاده از روش پلاسمای جفت شده القایی مغناطیسی طیف‌سنجی نشری

www.IJLK.ir
info@ijlk.ir

دیوان حافظ
یلدا مبارک ۱۴۰۱

فصلنامه
دانش آزمایشگاهی ایران

سال دهم ■ شماره ۳ ■ پاییز ۱۴۰۱ ■ شماره پیاپی ۳۹

ISSN 2538-3450

صاحب امتیاز: شبکه آزمایشگاهی فناوری نانو

سردبیر: رضا اسدی فرد

مدیرمسئول : مجتبی نسب

مدیریت اجرایی: شبکه آزمایشگاهی فناوری نانو

دبیر مقالات: داود قرایلو

همکاران این شماره: مجتبی نسب، فرزانه انصاری
سمیه کاظمی دهقی، ساناز شبیکه، فرشاد جعفری
ابراهیم آتش بزرگ، فریده باتقوا، حمید حیدری

طراحی و صفحه آرایی : سیمین رفیع‌پور لنگرودی

ویراستار: زینب زرینچه

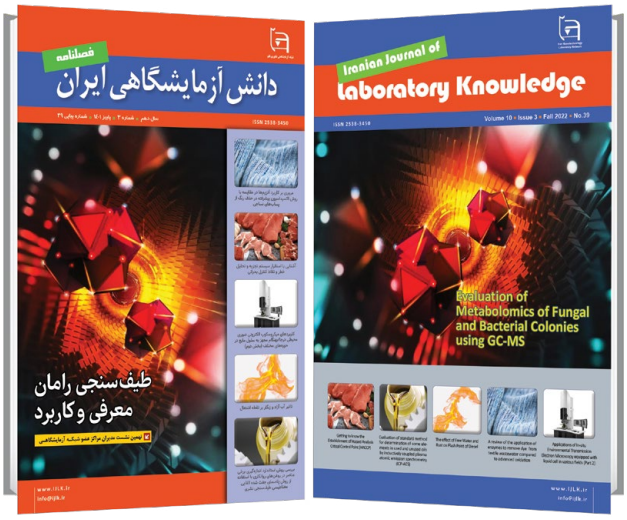
نشانی: تهران . صندوق پستی ۳۴۴-۱۴۵۶۵

تلفن: ۰۲۱ ۶۳۱۰۳۴۵۳

پایگاه اینترنتی: www.IJLK.ir

پست الکترونیکی: info@ijlk.ir

شبکه آزمایشگاهی فناوری نانو



فهرست مطالب

اخبار

نهمین نشست مدیران مراکز عضو شبکه آزمایشگاهی: از معرفی مراکز آزمایشگاهی و رابطین برتر تا هم‌افزایی مدیران ۴

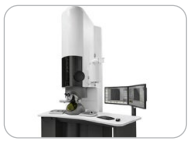
استاندارد

فراتر از انطباق؛
چارچوب RAMP برای ارزیابی ایمنی در آزمایشگاه ۵

مقالات

آشنایی با استقرار سیستم تجزیه و تحلیل خطر و نقاط کنترل بحرانی ۸

مروری بر کاربرد آنزیم‌ها در مقایسه با روش اکسیداسیون پیشرفته در حذف رنگ از پساب‌های نساجی ۱۹



کاربردهای میکروسکوپ الکترونی عبوری محیطی درجا/بهنگام مجهز به سلول مایع در حوزه‌های مختلف (بخش دوم) ۲۷

تاثیر آب آزاد و زنگار بر نقطه اشتعال ۳۶

بررسی روش استاندارد اندازه‌گیری برخی عناصر در روغن‌های روانکاری با استفاده از روش پلاسمای جفت شده القایی مغناطیسی طیف‌سنجی نشری ۴۱

طیف‌سنجی رامان – معرفی و کاربرد ۴۹

نهمین نشست مدیران مراکز عضو شبکه آزمایشگاهی: از معرفی مراکز آزمایشگاهی و رابطین برتر تا هم‌افزایی مدیران

شبکه آزمایشگاهی فناوری‌های راهبردی هر ساله با هدف هم افزایی تجربیات، معرفی مراکز آزمایشگاهی توانمند و ترویج و فرهنگ‌سازی الگوی به اشتراک‌گذاری تجهیزات و توانمندی‌های این حوزه، نشست گردهمایی مدیران مراکز آزمایشگاهی عضو را با حضور مدیران مراکز عضو، رابطین و فعالان این حوزه برگزار می‌کند.

شرکت کنندگان در این رویداد که هرساله یکی از مراکز عضو شبکه آزمایشگاهی میزبان آن است، ضمن تعامل و گفت‌وگو با یکدیگر، به بیان تازه‌ترین اقدام‌ها، دستاوردها و بیان تجربه‌هایشان می‌پردازند و با ظرفیت‌ها و توانمندی‌های یکدیگر از جمله مرکز میزبان آشنا می‌شوند. این رویداد همچنین فرصتی است تا مدیران و فعالان مراکز عضو شبکه، به بیان دغدغه‌ها و چالش‌هایشان بپردازند، دیدگاه‌هایشان را با مسئولان شبکه آزمایشگاهی فناوری‌های راهبردی مطرح کنند و برای ریل گذاری مسیر پیش رو، توسعه خدمات آزمایشگاهی و ارتقای ظرفیت‌ها، به بحث، گفت‌وگو و تبادل نظر بپردازند.

نشست سالانه اما هدف دیگری را نیز دنبال می‌کند که ایجاد انگیزه، ترویج و فرهنگ‌سازی توسعه ظرفیت‌های آزمایشگاهی، مشتری‌مداری، ارتقای استانداردها و روش آزمون‌ها و در نهایت ارائه خدمات بهتر به مخاطبان با رونق پژوهش‌های کارآمد، ارتقای کیفیت محصولات و نیز تحول آفرینی در اقتصاد دانش‌بنیان است. ناظر به همین هدف، همه ساله و در متن این رویداد، مدیران مراکز آزمایشگاه‌های برتر، آزمایشگاه‌هایی که رشد قابل توجهی نسبت به سال گذشته داشته و نیز رابطین آزمایشگاهی که پلی میان مراکز عضو با شبکه آزمایشگاهی هستند مورد تقدیر قرار می‌گیرند.

شبکه سازی: از «گفتمان» تا «اجرا»

روح الله دهقانی فیروزآبادی معاون علمی، فناوری و اقتصاد دانش‌بنیان رئیس‌جمهور از مهمانان این مراسم بود.

دهقانی در جمع مدیران مراکز عضو شبکه آزمایشگاهی فناوری‌های راهبردی، با بیان این‌که فرهنگ کار تعاملی و شبکه‌ای در کشور باید از یک گفتمان به یک ضرورت تبدیل شود، گفت: اگرچه این روزها مسأله دانش و فناوری، به عنوان یک ضرورت و راهبر اصلی پیشرفت، امری بدیهی است اما تا همین چند سال پیش، عده‌ای از اهمیت این موضوع سخن می‌گفتند اما به آن باور نداشتند در حالی‌که رهبر فرزانه انقلاب، بر اهمیت این موضوع بارها و بارها تاکید داشتند و برکات و دستاوردهای آن تاکیدات امروز این است که اهمیت علم

و فناوری، برای آحاد جامعه از مردم و مسئولان، به یک امر بدیهی بدل شده است و همه به این باور رسیده‌اند، تنها نقطه‌ای که می‌توان بر آن تکیه زد تا بتوان به پیشرفت واقعی رسید، همین موضوع علم و فناوری است.

دهقانی فیروزآبادی، با بیان این‌که چگونگی بهره‌مندی از ظرفیت‌های خدادادی و خلق ارزش افزوده از آن‌ها به کمک دانش و فناوری است که میزان پیشرفت را تعیین می‌کند، ادامه داد: این که کدام کشور، چگونه و به چه میزانی و با چه سرعتی به پیشرفت و توسعه پایدار دست می‌یابد، به میزان تلاش مردمش برای رسیدن به علم و دانش بستگی و وابستگی دارد؛ به تعبیر حدیث شریف «العلم السلطان» دانش و فناوری، ابزار عزت‌مندی و برتری است. اگرچه از منابع طبیعی و زیرزمینی سرشاری برخوردار هستیم، اما تنها با پیاده کردن دانش، فناوری و نوآوری که قابل قیمت‌گذاری نیست خواهیم توانست به پیشرفت دست پیدا کنیم. بنابراین تنها موضوع و حوزه‌ای که ارزش افزوده‌ی هنگفت و رشدی درخور توجه به همراه برکت‌های سرشار را به ارمغان خواهد آورد، بهره‌مندی از دانش، فناوری و نوآوری نیروی انسانی خلاق و توانمند است. با بهره‌مندی صحیح از منابع سرشار که همان معادن گران‌بهای نیروی انسانی است، می توانیم به این تحول دست پیدا کنیم.

فرصتی برای پیاده‌سازی واقعی اقتصاد دانش‌بنیان در کشور

معاون علمی، فناوری و اقتصاد دانش‌بنیان رییس‌جمهور، با بیان این‌که اکنون فرصتی مساعد برای تبدیل اقتصاد دانش‌بنیان از یک گفتمان به یک ضرورت واقعی در متن جامعه و اقتصاد کشور است، ادامه داد: حدود ۱۳ سال از تصویب قانون حمایت از شرکت‌ها و موسسات دانش بنیان می‌گذرد؛ قانونی که یکی از برکات آن ایجاد این زیست‌بوم فناوری و تبدیل اقتصاد دانش‌بنیان به یک گفتمان ملی بود. اکنون پس از تلاش و پیگیری‌های مستمر و تصویب «قانون جهش تولید دانش‌بنیان»، وقت آن رسیده است تا برای واقعی سازی این گفتمان، پیوند آن با متن اقتصاد و جامعه و تحقق واقعی این اقتصاد در متن جامعه تلاش کنیم. باید حداقل ۱۰ سال به طور جدی کار شود تا به نقطه مطلوب برسیم.

ظرفیت‌مندی شبکه آزمایشگاهی برای ارتقا یافتن به یک زیرساخت ملی

معاون علمی، فناوری و اقتصاد دانش‌بنیان رئیس‌جمهور با بیان این‌که فرهنگ فعالیت تجمیعی و تعاملی بر بستر یک شبکه در حوزه آزمایش و تحقیقات با شکل‌گیری شبکه آزمایشگاهی فناوری‌های راهبردی به یک گفتمان رایج تبدیل شده است، ادامه داد: بیش از ۳۰ هزار تجهیز آزمایشگاهی، تا کنون بیش از ۱۵میلیون خدمت را به هزاران پژوهشگر، دانشجو، عضو هیئت علمی دانشگاه، نخبه، شرکت دانش‌بنیان و خلاق ارائه کرده است. این خدمت‌رسانی با شتاب و قوت خوبی ادامه دارد، ما باید روی فرهنگ شبکه‌سازی توجه‌ی ویژه داشته باشیم و این فرهنگ کار جمعی و شبانه‌روزی، باید به صورت جدی ترویج شود. هزاران تجهیز آزمایشگاهی که در دانشگاه‌ها و مراکز تحقیقاتی وجود دارد و باید به مدد این شبکه آزمایشگاهی به حداکثر ظرفیت موجود در کشور دست پیدا کنیم، زیرا آن‌چه اکنون بر بستر شبکه آزمایشگاهی فناوری‌های راهبردی به اشتراک‌گذاری شده است، تنها بخش مختصری از ظرفیت آزمایشگاهی و تحقیقاتی سرشار موجود در کشور به شمار می‌رود.

وی با بیان این‌که باید شبکه آزمایشگاهی فناوری‌های راهبردی، از ظرفیتی برای تبدیل شدن به زیرساختی کامل و جامع برای چرخه تحقیقات تا محصول تبدیل شود، ادامه داد: ما یک پلتفرم کامل نیاز داریم که خدمات آزمایشگاهی، آموزش تعمیر و نگهداری به حوزه کارآمدی حداکثری خود برسد، مدیران این حوزه تلاش کنند تا این شبکه به یک پلتفرم ملی تبدیل شود.

حمایت از دو فرصت ویژه

دهقانی فیروزآبادی با بیان این‌که در حوزه ایجاد شبکه ملی ساخت و تولید و شبکه‌ای ملی برای تامین اقلام فناورانه آماده حمایت هستیم، ادامه داد: معاونت علمی، فناوری و اقتصاد دانش‌بنیان آمادگی دارد از هر مجموعه‌ای که در حوزه ساخت و تولید آماده همکاری و دارای توانمندی است، از توسعه این حوزه حمایت کند.

وی افزود: ساخت و تولید یکی از همین حوزه‌ها است که حتی می تواند زمینه را برای راه اندازی یک شبکه ملی تولید و

ساخت با عنوان فبزنت را پایه گذاری کند. در حوزه ایجاد یک پلتفرم ملی ساخت آماده حمایت و همکاری در سطوح مختلف از جمله دستگاه ها هستیم.

دهقانی فیروزآبادی، ایجاد پلتفرمی ملی برای تامین اقلام فناورانه و پیشرفته را یکی دیگر از نیازهای زیست بوم دانش بنیان دانست و گفت: می‌توانیم یک پلتفرم پیشرفته و حرفه‌ای در ابعاد ملی برای تامین اقلام فناورانه ایجاد شود. این شبکه می‌تواند بسیار به صرفه تسهیل‌گر و توسعه دهنده باشد.

معاون علمی، فناوری و اقتصاد دانش‌بنیان رئیس‌جمهوری اظهار امیدواری کرد این شبکه آزمایشگاهی بتواند در ادامه مسیر پیش روی خود، در قامت یک پلتفرم ملی ارتقا پیدا کند و مسیر پیشرفت را جدی‌تر و پررونق‌تر، ادامه دهد.

تقدیر از مراکز آزمایشگاهی برتر عضو شبکه آزمایشگاهی فناوری‌های راهبردی

در نهمین نشست مدیران مراکز عضو شبکه آزمایشگاهی، با حضور روح الله دهقانی فیروزآبادی معاون علمی، فناوری و اقتصاد دانش‌بنیان ریاست جمهوری، ۲۰ مرکز آزمایشگاهی برتر و ۳۳ آزمایشگاه که نسبت به سال گذشته رشد جهشی و قابل توجهی را تجربه کردند با اهدای لوح تقدیر و جایزه نقدی تقدیر شدند.

در این مراسم، «مرکز پژوهش متالورژی رازی» به عنوان رتبه نخست آزمایشگاه‌های عضو شبکه آزمایشگاهی فناوری‌های راهبردی مورد تقدیر قرار گرفت.

در ادامه این مراسم نیز از بنیاد علوم کاربردی رازی، شرکت مهندسین مشاور آزمونه فولاد، مرکز تحقیقات و فرآوری مواد معدنی ایران، شرکت کیفیت آزمای جنوب، مرکز خدمات آزمایشگاهی دانشگاه صنعتی شریف، شرکت بیم گستر تابان، شرکت پارسیان بهینه پایش، شرکت پارس لیان اروند، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران، مرکز خدمات تخصصی آنالیز شیمیایی پژوهشکده توسعه صنایع شیمیایی جهاد دانشگاهی، شرکت معیار دانش پارس، شرکت صامت تک آزما، آزمایشگاه جامع تحقیقات دانشگاه علوم پزشکی مشهد، پژوهشگاه صنعت نفت، آزمایشگاه مرکزی دانشگاه شهید چمران اهواز، پژوهشگاه رنگ و شرکت کیمیا شنگرف پارس تقدیر شد.

تقدیر از رشد جهشی مراکز عضو در ارائه خدمات آزمایشگاهی

بخش دیگری از نشست مدیران مراکز عضو شبکه آزمایشگاهی، تقدیر و معرفی آن دسته از آزمایشگاه‌هایی بود که نسبت به سال گذشته رشدی قابل توجه را در ارائه خدمات، زیرساخت‌ها و توانمندی‌ها، به دست آورده بودند. طبق ارزیابی انجام شده از سوی شبکه آزمایشگاهی فناوری‌های راهبردی بر اساس معیارهای مشخص، ۳۳ مرکز عضو شبکه توانستند با توجه به عملکرد سال ۱۴۰۰ خود در جایگاه یک مرکز «رشدیافته» قرار بگیرند که معرفی و تقدیر شدند.

تقدیر از برترین رابطین

رضایت‌مندی متقاضیان خدمات آزمایشگاهی که در باشگاه مشتریان شبکه آزمایشگاهی فناوری‌های راهبردی عضویت دارند یکی از اولویت‌هایی است که شبکه آزمایشگاهی فناوری‌های راهبردی بدان توجهی جدی دارد. پیاده‌سازی راهبردها و اولویت‌های شبکه آزمایشگاهی در مراکز عضو، تعامل و ارتباط میان شبکه و مرکز، کمک به ارائه بهتر تسهیلات و خدمات شبکه آزمایشگاهی برای متقاضیان خدمات تنها بخشی از نقش و فعالیت‌هایی است که رابطین مراکز آزمایشگاهی عضو شبکه عهده‌دار آن هستند.

شبکه آزمایشگاهی فناوری‌های راهبردی معاونت علمی، فناوری و اقتصاد دانش‌بنیان ریاست جمهوری، هرساله و با هدف ارزیابی عملکرد، تشویق و تقدیر از این افراد، براساس معیارهای مشخص و پس از ارزیابی‌های دقیق، برترین رابطین مراکز عضو و شبکه آزمایشگاهی را معرفی می‌کند و مورد تقدیر قرار می‌دهد. بر این اساس و با حضور روح الله دهقانی فیروزآبادی معاون علمی، فناوری و اقتصاد دانش‌بنیان ریاست جمهوری، رضا اسدی‌فرد مدیر شبکه آزمایشگاهی فناوری‌های راهبردی و رئیس مرکز شرکت‌ها و مؤسسات دانش‌بنیان، در نهمین نشست مدیران مراکز عضو شبکه آزمایشگاهی فناوری‌های راهبردی، از ۲۰ رابط برتر که عملکرد بهتری را در سال ۱۴۰۰ داشتند، قدردانی کرد.

مترجم
مجتبی نسب
mojtabanasab@gmail.com
دبیر شبکه آزمایشگاهی فناوری‌های راهبردی

فراتر از انطباق
چارچوب RAMP برای ارزیابی ایمنی در آزمایشگاه

RAMP مفهوم علمی ریسک است که توسط رابرت هیل و دیوید فینستر در کتاب «ایمنی در آزمایشگاه برای دانشجویان شیمی» تشریح شده است. نویسندگان RAMP را به عنوان عبارتی ارائه کردند که در حافظه باقی می‌ماند و کارآموزان، مربیان و دانشجویان را قادر می‌سازد تا چهار اصل کلیدی ایمنی و هدف اصلی یادگیری هر کدام را به یاد داشته باشند.

یکی از مزایای RAMP و به طور کلی، ارزیابی ریسک، کاربرد آن نه تنها برای شیمی، بلکه برای همه رشته‌های علمی است.

توجه پژوهشگران به ایمنی در آزمایشگاه و انطباق با خط مشی‌ها، کدگذاری‌ها، استانداردها و چک لیست‌های بازرسی، کاری متداول است. یک محقق ممکن است سوال کند: «آیا مجاز به خرید این ماده خطرناک هستم؟» یا اینکه «برای نصب این دستگاه جدید چه دستورالعملی را باید رعایت کنم؟». متأسفانه، روال‌هایی اجرا می‌شوند که به ندرت برای ایمنی در برابر حوادث کفایت می‌کنند.

با این حال، وقتی که روال‌ها و دستورالعمل‌ها با ابزارهایی همراه می‌شوند که می‌توانند خطرات را تشخیص بدهند، ریسک‌ها را شناسایی کنند و از پدید آمدن ریسک‌ها جلوگیری کنند، کارکنان آزمایشگاه را در حفاظت بهتر از خودشان، پژوهشی که انجام می‌دهند و همکارانشان، توانمند می‌سازند. این مقاله، ارزیابی ریسک در آزمایشگاه با روش RAMP (تشخیص، ارزیابی، کوچک سازی و آماده‌سازی) را شرح می‌دهد.

RAMP، مفهومی است که مبنای آن در کتاب «ایمنی در آزمایشگاه برای دانشجویان شیمی» شرح داده شده است و توسط کمیته ایمنی شیمیایی انجمن شیمی آمریکا (ACS) به صورت گسترده ترویج می‌شود. یکی از مزایای RAMP و به طور کلی، ارزیابی ریسک، کاربرد آن نه تنها برای شیمی، بلکه برای همه رشته‌های علمی است. روش RAMP همچنین برای همه کارکنان آزمایشگاه با هر سطح از تجربه، کاربرد دارد.

ارزیابی ریسک، تمرینی برای مشخص کردن خطرات، بررسی میزان خسارات احتمالی و تعیین راه‌کارهایی برای از بین بردن آنها یا کاهش آنها و افزایش سطح ایمنی است. باید به این سوالات پاسخ داده شود:

- چه اشتباهی ممکن است انجام بدهم؟
- عواقب اشتباهات چیست؟
- احتمال بروز اشتباه چه‌قدر است؟
- چگونه می‌توان فرایند را ایمن‌تر انجام داد؟

به عنوان مثالی عملی از RAMP، استفاده بخش ایمنی پرتو و سلامت محیط در دانشگاه پنسیلوانیا از این ساختار برای کمک به گروهی از پژوهشگران است که در مورد مجوز خرید کپسول‌های گاز هیدورژن برای آزمایشگاه سوال کرده بودند. در حالی که بر اساس راهنمای استفاده از گازهای قابل اشتعال که در بخش برنامه بهداشت شیمیایی دانشگاه قرار داشت، جواب این سوال به سادگی «بله» است، راه حل کامل‌تر این بود که آن گروه برای ارزیابی خطرات راهنمایی شوند. برخی از نکات کلیدی این مثال، در ادامه آورده شده است:

تشخیص

اولین گام در فرایند RAMP، تشخیص این است که فرایند چه خطراتی دارد؟ «خطر» هر چیزی است که احتمال صدمه زدن را داشته باشد. در بیشتر مواقع، وقتی فردی در مورد «خطرات» کار سوال می‌کند، در پاسخ، «ریسک‌ها» برای او نام برده می‌شوند. رابطه بین خطر و ریسک مانند علت و معلول است. «خطر»، احتمال بروز صدمه را ایجاد می‌کند و ریسک، صدمه‌ای است که در اثر وجود خطر صورت می‌گیرد. نمونه‌هایی از تفاوت ریسک و خطر در جدول شماره (۱) آورده شده است.

جدول ۱: نمونه‌هایی از تفاوت بین خطر و ریسک

خطر		ریسک
ولتاژ بالا	←	برق گرفتگی
شیشه شکسته	←	بریدگی
کارکردن روی نردبان	←	جراحات ناشی از افتادن
بلند کردن اشیاء سنگین	←	صدمات به اندام‌های بدن
سطح لغزنده	←	صدمه ناشی از سُر خوردن یا افتادن

مهم‌ترین حرف در فرایند RAMP، حرف «R» (تشخیص) است؛ به دلیل که اگر کارکنان آزمایشگاه تشخیص ندهند که خطرات وجود دارند، هیچ فرصتی برای مراحل بعدی، یعنی ارزیابی، کوچک کردن و آماده سازی وجود نخواهد داشت.

در آزمایشگاه دانشگاه پنسیلوانیا، پژوهشگران ساخت یک دستگاه خاص را برنامه‌ریزی می‌کردند که نه تنها شامل گازهای قابل اشتعال بود، بلکه گرما، مایعات قابل اشتعال، جامدات آتش‌افروز و فشار بالا نیز در فرایند استفاده می‌شد. برای کمک به تشخیص همه خطرات این پژوهش، از آزمایشگاه خواسته شد روش اجرای آزمون را ارائه بدهند؛ فرایندی که بسیار بیش از آنچه در بخش برنامه بهداشت شیمیایی دانشگاه آورده شده بود، با گازهای قابل اشتعال درگیر بود. پژوهشگران تنها یک خطر را شناسایی کرده بودند: «گازهای قابل اشتعال»؛ زیرا برای آنها استفاده از آن تازگی داشت. بدون تعیین همه خطرات اجرای فرایند، آنها نمی‌توانستند ارزیابی ریسک را کامل انجام بدهند.

ارزیابی

درک خطرات و ریسک ناشی از آن، مبنایی برای انجام گام دوم است: ارزیابی ریسک. خطرات مشابه، می‌توانند هم ریسک بالایی داشته باشند و هم ریسک کم؛ که به احتمال بروز خسارت و شدت خسارتی که ایجاد می‌کنند بستگی دارد. سطح ریسک، با پرسیدن این سوالات مشخص می‌شود:

- آیا اتفاق می‌افتد؟
- چقدر می‌تواند بد باشد؟

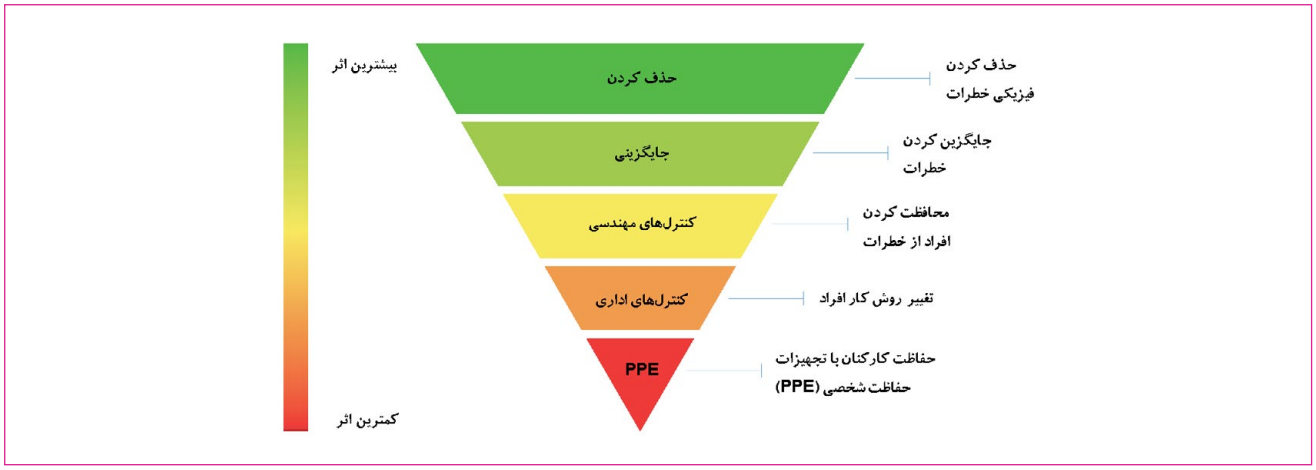
در بررسی صدمات آزمایشگاه‌ها، درک ریسک، عاملی مشترک است. پژوهشگران گزارش می‌کنند که ملاحظات ایمنی خیلی سخت‌گیرانه‌ای را رعایت نکرده‌اند زیرا آنها به عواقب شدید خطرات آگاه نبودند یا اینکه فکر می‌کردند احتمال بروز حادثه خیلی کم است. وقتی مردم اهمیت ریسک را درک می‌کنند، سعی می‌کنند بیشتر مراقب باشند و سازوکارهای مراقبتی بیشتری را به کار بگیرند.

ریسک‌ها ممکن است از جنبه‌های غیرمشهود فرایندها ایجاد شوند. در مثال دانشگاه پنسیلوانیا، سامانه گاز قرار بود پنج ساعت کار کند و سپس خاموش شود. سوالی پرسیده شد: «اگر فراموش کنید که سامانه را بعد از پنج ساعت خاموش کنید یا اینکه به دلیل انجام کار ضروری دیگری، بعد از پنج ساعت نتوانید سامانه گاز را خاموش کنید، چه اتفاقی ممکن است بیافتد؟». پژوهشگران این احتمال را در نظر نگرفته بودند. آنها بیان کردند که خاموش نکردن درست سامانه، موجب ریسک فشار بیش از حد می‌شود. احتمال بروز این مورد کم است اما اهمیت ریسک آن بالا است. با شناسایی این ریسک، گروه توانست برنامه‌ای برای جلوگیری از آن ارائه کند.

مدیریت کردن

وقتی که ریسک‌ها ارزیابی شدند، می‌توان آنها را مدیریت کرد. مدیریت ریسک یعنی معیارهایی تعیین شود برای کاهش احتمال و شدت اشتباهی که ممکن است اتفاق بیافتد. مدیریت ریسک از طریق کنترل خطرات اجرایی می‌شود. سلسله مراتب کنترل که در شکل شماره (۱) نمایش داده شده است، بر اساس اینکه کدام می‌تواند مؤثرتر باشد، به تعیین اولویت راهبردهای مدیریت ریسک کمک می‌کند.

ایده‌آل این است که از همه ریسک‌ها دوری شود و همین دلیل قرار گرفتن «حذف کردن» و «جایگزینی» در بالای این سلسله مراتب است. اگرچه دوری از همه ریسک‌ها امکان‌پذیر نیست، در بیشتر موارد، کاهش در معرض ریسک قرارگرفتن افراد، امکان‌پذیر است. در مثالی که در مورد فرایند استفاده از گازهای قابل اشتعال آورده شد، آزمایشگاه می‌تواند بجای خرید کپسول‌های گاز در اندازه‌هایی که همیشه تهیه می‌کند، کپسول‌های گاز کوچک‌تر را خریداری کند تا نیازهای کوتاه‌مدت خود را برآورده سازد.



شکل ۱: سلسله مراتب کنترل ریسک

کنترل‌های مهندسی بهترین راهبردها برای پیاده‌سازی هستند زیرا با در بر گرفتن یا محدود کردن خطرات، حفاظت نزدیک به خطر را فراهم می‌کند. نمونه رایج کنترل مهندسی شده، استفاده از اتوکلاوها، هودهای شیمیایی، کابینت‌های ایمنی زیستی، گلاوباکس‌ها، حفاظ‌های اطراف دستگاه‌ها و حتی از بین‌بردن لبه‌های تیز است. در تجربه دانشگاه پنسیلوانیا، پژوهشگران از هود برای جمع‌آوری ایمن گازهای خروجی، از تنظیم کننده مناسب فشار گاز برای جلوگیری از ایجاد فشار بیش از حد به سامانه، از کنترل کننده جریان مناسب برای تأمین میزان جریان مناسب ورودی و از کنترل کننده الکترونیکی دما برای گرمایش دقیق، استفاده کردند.

کنترل‌های اداری که با عنوان شیوه‌نامه‌های انجام کار هم شناخته می‌شوند، اگر درست اجرا شوند، می‌توانند مؤثر باشند؛ اما به دلیل اینکه این کنترل‌ها بر توافقات شخصی تکیه دارند، به ندرت به تنهایی اقدام مؤثری می‌توانند باشند. در همکاری با گروه پژوهشگران، کنترل‌های اداری نیز به فرایند اجرا اضافه شد. این موارد شامل نوشتن ترتیب اقدامات برای شروع کار، دستورالعمل پاکسازی محیط کاری از منابع قابل اشتعال و نکات و برنامه خاموش کردن سامانه مانند تنظیم هشدار (آلارم) و آموزش یک نفر پشتیبان برای خاموش کردن سامانه، می‌شود.

آخرین سطح سلسله مراتب کنترل ریسک، تجهیزات حفاظت شخصی (PPE) است. بیشتر افراد با شنیدن عبارت «ایمنی در آزمایشگاه»، نام عینک ایمنی، روپوش آزمایشگاهی و دستکش را به خاطر می‌آورند. اگرچه، بهترین حفاظت، آنهایی هستند که از پاشیدن، ریختن و مانند این جلوگیری کنند. تجهیزات حفاظت شخصی از مواردی مانند این حفاظت می‌کنند.

آماده‌سازی

این عبارت، ما را به آخرین حرف RAMP می‌رساند: «آماده بودن در صورت بروز خطا». ارزیابی کامل ریسک می‌تواند خیلی اثربخش باشد اما نمی‌تواند تضمین کند که ریسک صفر شود. ماهیت پژوهش، سروکار داشتن با برخی عوامل ناشناخته است؛ بر همین اساس نیز آماده بودن برای موارد اضطراری مهم است تا شدت آسیب‌های احتمالی ناشی از عدم قطعیت‌ها کاهش یابد.

پیش از اینکه آزمایشگاه کار خود را با گاز هیدروژن شروع کند، بر اساس فرایند انجام کار، آموزش‌هایی برای مواجهه با شرایط اضطراری خاص مانند نشت گاز و آتش گرفتن هیدورژن ارائه شد.

تجدید ارزیابی

پژوهش کردن، همان اندازه که قابل پیش بینی نیست، پویا است و این موجب شده است که روش RAMP با انجام مرحله آخر (حرف P، آماده سازی) تمام نمی‌شود. پژوهش، فرایندی است که نیازمند تجدید ارزیابی مستمر است تا تغییرات را بیان کند و با آنها سازگار شود.

نتیجه کار انجام شده با آزمایشگاه دانشگاه، در سند برنامه کنترل خطرات گردآوری شد. این سند، ارزیابی ریسک‌ها را تشریح و پیشنهادهایی را ارائه می‌کند. این سند، عوامل تجربی پوشش داده شده در ارزیابی را نیز شامل می‌شود. هر تغییری در مقیاس انجام کار، دما، مواد مورد استفاده، فشار، محل انجام کار، تجهیزات مورد استفاده یا کاربر دستگاه، روی اثربخش بودن کنترل خطرات تأثیرگذار است و نیاز به تعدیل برنامه کنترل دارد. تنها افرادی که کارها را انجام می‌دهند می‌توانند این تغییرات را رصد کرده و تجدید ارزیابی را آغاز کنند.

نه متخصصان ایمنی و نه ناظرین پروژه‌ها، نمی‌توانند فعالیت‌ها را به صورت مستمر پایش کنند و این یکی از دلایلی است که اجرای قوانین به تنهایی، نمی‌تواند افراد را از خطرات احتمالی مصون کند. اگرچه رعایت قوانین همیشه جزو ایمنی آزمایشگاه خواهد بود، ارزیابی ریسک، به پژوهشگران کمک می‌کند تا خودشان، پژوهش و همکارانشان را محافظت کنند.

آشنایی با استقرار سیستم تجزیه و تحلیل خطر و نقاط کنترل بحرانی

نویسنده
فرزانه انصاری[1]
*farzaneh_20031@yahoo.com

واژه‌های کلیدی
سیستم تجزیه و تحلیل خطر، نقاط کنترل بحرانی، مدیریت کیفیت، HACCP، استاندارد ملی ایران شماره ۴۵۵۷.

چکیده

سیستم تجزیه و تحلیل خطر و نقاط کنترل بحرانی[2] به‌منظور ایجاد اطمینان از ایمنی فرآورده‌های غذایی طراحی شده‌است. استقرار این سیستم در واحدهای تولیدی خطرات ویژه و اقدام‌های لازم برای کنترل و پیشگیری از بروز خطرات را شناسایی نموده و همچنین درصورت بروز خطر، انجام اقدامات اصلاحی در طول زنجیره غذایی (از مزرعه تا سفره) را پیش‌بینی می‌کند. افزایش آگاهی کاربران ذینفع (مدیران کنترل کیفیت واحدهای تولیدی، کارشناسان و دانشجویان) از چگونگی استقرار یک سیستم HACCP کارآمد و مستمر، از اهمیت به سزایی برخوردار است. مراحل ۱۴ گانه استقرار سیستم HACCP شامل: تنظیم نظام‌نامه و خط‌مشی مدیریت کیفیت مواد غذایی، تشکیل گروه (تیم)، تعریف دامنه کاربرد، تشریح فرآورده، شرح موارد استفاده، ترسیم نمودار جریان کار، تایید نمودار جریان فرآیند در محل توسط تیم و در ادامه مراحل ((۷) اصل) شامل: شناسایی خطرات و تجزیه و تحلیل آنها و تعیین اقدامات کنترلی لازم، تعیین نقاط کنترل بحرانی[3]، تعیین حد یا حدود بحرانی برای هر CCP، ایجاد یک سیستم پایش[4] برای هر CCP، تعیین اقدامات اصلاحی برای انحرافات احتمالی، تعیین روش‌هایی برای تایید سیستم (تصدیق)[5] و در نهایت، برقرار کردن سیستم بایگانی و مستندسازی است که در استاندارد ملی ایران به شماره ۴۵۵۷ آورده شده‌است.

مقدمه

سیستم تجزیه و تحلیل خطر و نقاط کنترل بحرانی که به‌طور خلاصه HACCP نامیده می‌شود (شکل (۱))، ابزاری به‌منظور مدیریت خطر است و به شناسایی خطرات[۶] (منظور از خطر، هر عامل یا ماده زیستی، شیمیایی یا فیزیکی که توان به خطر انداختن سلامتی را دارد، و یا به عبارت دیگر عاملی است که ممکن است ماده غذایی را برای مصرف‌کننده غیرایمن سازد) و سپس تجزیه و تحلیل خطر (فرآیند جمع‌آوری و ارزشیابی اطلاعات مربوط به خطرها و شرایطی که منجر به پیدایش آنها می‌شود، به‌منظور تصمیم‌گیری در مورد اینکه کدامیک از آنها از نظر ایمنی مواد غذایی مهم هستند و باید در سیستم منظور شوند) در طول زنجیره تامین، از حمل و نقل مواد غذایی تا مرحله تولید و بالاخره استفاده نهایی و نیز پیش‌بینی اقدامات احتیاطی در برابر این خطرات می‌پردازد. استقرار سیستم HACCP سازمان را قادر می‌سازد تا بر شناسایی نظام‌مند و اجرای محدودیت‌های کنترل بحرانی در نقاط کنترل بحرانی در فرآیند تولید مواد غذایی تمرکز نماید. به‌منظور موفقیت در اجرای سیستم HACCP، تعهد و درگیر شدن مدیریت و همچنین کارگروهی مورد نیاز است.

به‌طور خلاصه HACCP از طریق بکارگیری چند مرحله ساده اجرا می‌شود که عبارتند از [۱ و ۲]:

- بازنگری محصول یا فرآیند از ابتدا تا انتها؛
- مشخص نمودن نقاط احتمالی بروز خطر؛
- برقراری کنترل مناسب در نقاط مزبور و اندازه‌گیری؛
- ثبت و نگهداری تمام اطلاعات بدست آمده؛
- اطمینان حاصل نمودن از ادامه مؤثر سیستم.

برای اولین بار در سال ۱۳۷۶ سازمان ملی استاندارد با اقتباس از نسخه بین‌المللی راهنمای استقرار HACCP که در سال ۱۹۹۷ منتشر شده بود، نسبت به تدوین استاندارد ملی مربوطه اقدام نمود و آن را با شماره ۴۵۵۷ منتشر کرد. سپس، در سال ۱۳۸۷ براساس پیشنهادات رسیده و ویرایش بین‌المللی سال ۲۰۰۳، این استاندارد مورد تجدید نظر قرار گرفت [۱].

برنامه HACCP با توجه به الزامات کمیسیون مقررات مواد غذایی[۷]، که شامل کمیسیون مشترک دو سازمان، خواربار کشاورزی[۸] و بهداشت جهانی[۹] بوده، ایجاد شده‌است که با مقررات و دستورالعمل‌های تجارت عادلانه مطابقت دارد [۳]. در این مطالعه ضمن معرفی پیش‌نیازها و مزایای سیستم تجزیه و تحلیل خطر و نقاط کنترل بحرانی، چگونگی استقرار سیستم HACCP با توجه به استانداردهای ملی و بین‌المللی مربوطه، برای استفاده ذینفعان و کاربران آورده شده‌است.

شکل (۱): مخفف عبارت سیستم تجزیه و تحلیل خطر و نقاط کنترل بحرانی [۱ و ۲].

پیش‌نیاز استقرار سیستم HACCP

قبل از استقرار سیستم HACCP در واحد تولیدی، لازم است اصول کلی بهداشت مواد غذایی و چگونگی تولید در واحد تولیدی در انطباق با آیین کارها و قوانین مربوطه، نظیر کمیسیون بین‌الملل کدکس مواد غذایی[۱۰] اجرا و رعایت شود [۳]. به‌طور کلی پیش‌نیازهای استقرار سیستم عبارتند از:

۱. عملیات خوب کشاورزی (GAPs)[۱۱]
۲. عملیات خوب تولید[۱۲]؛
۳. عملیات خوب بهداشتی[۱۳]؛
۴. سایر عملیات خوب (مانند: GSPs[۱۴], GTPs[۱۵])؛
۵. استانداردهای بهداشتی عملیات تولید[۱۶].

مزایای استقرار سیستم HACCP

سیستم HACCP وسیله‌ای است برای ارزیابی خطرات و برقراری سیستم‌های کنترلی که بیشتر بر پیشگیری تاکید دارد تا آزمون فرآورده‌های نهایی؛ از این رو، بهترین سیستم برای مدیریت ایمنی مواد غذایی شناخته شده‌است. این سیستم می‌تواند در طول زنجیره غذایی از تولیدکننده تا مصرف‌کننده نهایی به کار گرفته شود. همچنین می‌تواند به ارتقاء تجارت بین‌الملل از طریق افزایش اعتماد به ایمنی مواد غذایی کمک کند.

این سیستم با سایر سیستم‌های مدیریت کیفیت مانند ایزو ۹۰۰۰ و ایزو ۱۴۰۰۰[۱۷] و غیره سازگار است که از مزیت‌های مهم آن محسوب می‌شود [۴ تا ۸]. ضمن اینکه این سیستم از الزامات سایر استانداردهای بین‌المللی به شرح زیر حمایت می‌کند:

1. ISO 22000:2005 contains the overall guidelines for food safety management.
2. ISO 22004:2014 provides generic advice on the application of ISO 22000
3. ISO 22005:2007 focuses on traceability in the feed and food chain.
4. ISO/TS 22002-1:2009 contains specific prerequisites for food manufacturing.
5. ISO/TS 22002-2:2013 contains specific prerequisites for catering.
6. ISO/TS 22002-3:2011 contains specific prerequisites for farming.
7. ISO/TS 22002-4:2013 contains specific prerequisites for food packaging manufacturing.
8. ISO/TS 22003:2013 provides guidelines for audit and certification bodies.

تاریخچه استقرار سیستم HACCP

تاریخچه استقرار سیستم HACCP به شرح زیر است:

■ در سال ۱۹۵۸ برای اولین بار شرکت پلزبری[۱۸] مفاهیم HACCP را برای سازمان فضانوردی آمریکا (NASA) طراحی و اجرا کرد و در سال ۱۹۵۹ به‌منظور اطمینان از سالم بودن صد درصد غذا در فضا، این مفهوم را توسعه داد.

■ در سال ۱۹۷۱، سیستم در صنایع آمریکا به کار گرفته شد و به‌طور رسمی در کنفرانس ملی حفاظت مواد غذایی آمریکا مطرح شد. در آن زمان بیشتر سیستم‌های ایمنی و کیفیت غذایی بر پایه آزمون محصول نهایی استوار بودند.

■ در سال ۱۹۷۳، برای رسیدن به سطح بالای اطمینان از ایمنی مواد غذایی یا تولید بدون نقص[۱۹]، شرکت پلزبری با همکاری NASA و آزمایشگاه‌های ارتش این کشور، سیستم را به‌صورت یک برنامه اجرایی و عملیاتی درآورد.

■ در سال ۱۹۸۰، استاندارد HACCP مورد توجه سازمان بهداشت جهانی قرار گرفت.

■ در سال ۱۹۸۱، اولین ویرایش استاندارد HACCP توسط کدکس انتشار یافت.

■ در سال ۱۹۸۳، نمایندگان اروپایی WHO استفاده از HACCP را در اروپا توصیه نمودند.

■ در سال ۱۹۸۸، کمیته مشاورین معیارهای میکروبیولوژیک مواد غذایی آمریکا[۲۰]، استفاده از اصول استاندارد HACCP را برای کامل کردن روش‌های تولید خوب[۲۱] و دستیابی به تولید بدون نقص پیشنهاد نمود.

■ در سال ۱۹۹۳، کمیسیون مقررات مواد غذایی کدکس (FAO/WHO)، دستورالعمل‌های اجرایی HACCP را پذیرفت و به دنبال آن در برخی کشورها با نظارت سازمان بهداشت جهانی، کارگاه‌های آموزشی کاربردی برای آن برگزار شد و به کارگیری اجرای مفاهیم HACCP از طریق انتشار استاندارد وارد کشورهای اتحادیه اروپا شد.

■ در سال ۱۹۹۶، سیستم HACCP به‌عنوان یک الزام قانونی در تمام صنایع غذایی به کار گرفته شد.

■ در سال ۱۹۹۷، دومین ویرایش استاندارد HACCP توسط کدکس منتشر شد.

■ در سال ۲۰۰۵، استانداردی با عنوان «سیستم مدیریت ایمنی مواد غذایی - الزامات و نیازمندی‌ها در زنجیره غذایی» با شماره ISO 22000 توسط سازمان جهانی استانداردسازی (ایزو) منتشر شد.

■ در ایران نیز در سال ۱۳۷۶ راهنمای استفاده از سیستم HACCP به شمارهٔ ۴۵۵۷ توسط سازمان ملی استاندارد ایران تدوین و در سال ۱۳۸۷ تجدید نظر شد.

اصول استقرار سیستم HACCP

تمرکز سیستم HACCP بر کنترل CCPها است. در صورتی که خطری که باید کنترل شود مشخص شود ولی CCP شناسایی نشود، تغییر طرح عملیات (یا خط تولید) باید بررسی شود. برای هر یک از عملیات مختلف در واحد تولیدی، سیستم HACCP باید جداگانه به کار گرفته شود و همچنین انعطاف‌پذیر باشد. هرگاه تغییری در فرآورده، فرآیند و یا هر یک از مراحل تولید داده شود، باید کاربرد HACCP مورد بررسی مجدد قرار گیرد. به‌طور کلی HACCP دارای هفت اصل اساسی زیر است [۱ و ۲]:

■ اصل (۱): شناسایی و تجزیه و تحلیل خطر؛
■ اصل (۲): مشخص کردن نقاط کنترل بحرانی؛
■ اصل (۳): تعیین حد یا حدود بحرانی[۲۲] (معیاری که پذیرفتنی را از ناپذیرفتنی جدا می‌سازد)؛
■ اصل (۴): برقراری سیستمی برای پایش و کنترل نقاط بحرانی؛
■ اصل (۵): انجام اقدامات اصلاحی[۲۳] در مواردی که پایش نشان دهد که نقطه کنترل بحرانی خاصی، تحت کنترل نیست؛
■ اصل (۶): تعیین روش‌هایی برای تایید اینکه سیستم HACCP به‌طور کارا عمل می‌کند؛
■ اصل (۷): مستندسازی همهٔ روش‌ها و ثبت و بایگانی مناسب اصول و کاربرد آنها.

استقرار مراحل (۱۴)گانه سیستم HACCP

به‌منظور استقرار اصول هفتگانه HACCP (ذکر شده در بند (۴))، لازم است که ابتدا اقدامات دیگری (علاوه بر (۷) اصل) در راستای ایجاد ساختار و نظام مدیریتی این سیستم انجام شود. مطابق جدول (۱)، بندهای (۱) تا (۷) مراحل پیش‌نیاز و بندهای (۸) تا (۱۴) همان اصول هفتگانه هستند که در مجموع، (۱۴) مرحله را به شرح زیر تشکیل می‌دهند [۱ و ۲].

جدول (۱): مراحل و اصول استقرار مراحل (۱۴) گانه سیستم HACCP [۱ و ۲].

خاک	عناوین مراحل یا اصول
۱	تنظیم نظام‌نامه و خط‌مشی مدیریت کیفیت و بهداشت و ایمنی مواد غذایی
۲	تشکیل گروه یا تیم HACCP
۳	تعریف دامنه کاربرد HACCP
۴	تشریح فرآورده
۵	شرح موارد استفاده
۶	ترسیم نمودار جریان کار
۷	تایید نمودار جریان کار در محل، توسط گروه یا تیم HACCP
۸ (اصل۱)	شناسایی خطرات و تجزیه و تحلیل آنها و تعیین اقدامات کنترلی لازم
۹ (اصل۲)	تعیین نقاط کنترل بحرانی CCP
۱۰ (اصل۳)	تعیین حد یا حدود بحرانی برای هر CCP
۱۱ (اصل۴)	ایجاد یک سیستم پایش برای هر CCP
۱۲ (اصل۵)	تعیین اقدامات اصلاحی برای انحرافات احتمالی
۱۳ (اصل۶)	تعیین روش‌هایی برای تایید سیستم
۱۴ (اصل۷)	برقراری سیستم بایگانی و مستندسازی

■ تنظیم نظام‌نامه خط‌مشی مدیریت کیفیت و بهداشت و ایمنی موادغذایی

نظام‌نامه HACCP مدرکی است که اصول کلی خط‌مشی واحد تولیدی را تشریح می‌کند و علاوه‌بر اینکه حاوی اطلاعاتی در خصوص سازمان و خطوط اصلی فعالیت‌های آن است، درباره هر کدام از الزامات سیستم HACCP و چگونگی پیاده‌سازی آن در سازمان نیز توضیح می‌دهد. همچنین در نظام‌نامه به‌صورت منظم و در مواقع ضروری به روش‌های اجرایی و دستورالعمل‌های کاری ارجاع داده می‌شود. از اهداف و مزایای تنظیم نظام‌نامه می‌توان به موارد زیر اشاره نمود:

- ایجاد مجموعه‌ای از مستندات معتبر و مرجع به‌منظور پیاده نمودن سیستم HACCP؛
- اعلام اهداف و خط‌مشی بهداشت و ایمنی مواد غذایی به مشتریان و کارکنان سازمان؛
- ارائه تصویری از فعالیت‌ها و سیاست‌های سازمان به‌منظور دادن اطمینان به مشتریان؛
- تشریح ساختار و مسئولیت‌های سازمانی و ارتباطات در مورد موضوعات مربوط به HACCP؛
- جهت دادن به فعالیت‌ها و هدایت صحیح آنها؛
- تاکید به پیمانکاران فرعی به‌منظور ضرورت تضمین بهداشت محصولات عرضه شده توسط آنها؛
- استفاده به‌عنوان مبنایی برای انجام ممیزی HACCP[۲۴]؛
- اطمینان از انجام درست کار در هنگام گردش شغلی پرسنل در سازمان (به دلیل دسترسی به اطلاعات مکتوب).

با توجه به اینکه تعهد و الزام مدیریت سازمان برای اجرای سیستم HACCP ضروری است؛ در بخشی از نظام‌نامه، سیاست‌ها، اهداف و خط‌مشی مدیریت و همچنین تعهد مدیریت به برآوردن الزامات سیستم آورده می‌شود. به‌عنوان مثال، مدیریت نسبت به تعریف «دامنه فعالیت سیستم» اقدام می‌کند که باید در نظام‌نامه نوشته شود. همچنین تعیین اعضاء تیم HACCP و تعیین مسئولیت‌ها و اختیارات و ارتباطات درون سازمانی بین واحدها و کارکنان و تعیین نماینده مدیریت، جدا از سایر مسئولیت‌هایش، از دیگر تعهدات مدیریت در سیستم HACCP است [۱ و ۲].

■ تشکیل گروه (تیم) HACCP

تشکیل و معرفی افراد گروه یا تیم HACCP از دیگر وظایف و تعهدات مدیریت در قبال سیستم است. برای تشکیل گروه، باید از افراد دارای دانش و تجربه و تخصص در فرآورده مورد نظر استفاده نمود. گروهی که بدین ترتیب تشکیل می‌شود چند تخصصی است. بهتر است که یک نفر از اعضای گروه به‌عنوان نماینده مدیریت در سیستم معرفی شود [۱ و ۲].

■ تعریف دامنه کاربرد HACCP

اساساً HACCP به‌عنوان ابزاری برای مدیریت ایمنی ماده غذایی طراحی شده و لذا هدف اصلی در به کارگیری این سیستم باید روی ایمنی استوار باشد ولی از آنجا که این موضوع بسیار گسترده است باید تصمیم گرفته شود که مطالعه برنامه HACCP از کجا شروع و به کجا ختم شود. سؤالات زیادی وجود دارند که در تصمیم‌گیری مدیریت و گروه HACCP به‌منظور تعیین اهداف اصلی و دامنه کاربرد کمک خواهند کرد که باید به آنها پاسخ داده شود، به‌عنوان مثال:

- آیا می‌خواهید تمامی خطرها را کنترل کنید یا اینکه فقط یک نوع آنها را بررسی نمایید؟ به‌عنوان مثال، باید مشخص نمود کدامیک از خطرات فیزیکی، شیمیایی یا میکروبی مدنظر است.
- آیا HACCP کل فرآیند را در بر می‌گیرد و یا بخش خاصی از آن را پوشش می‌دهد و آیا استقرار سیستم برای یک محصول و یا گروهی از محصولات انجام می‌شود؟
- آیا استقرار HACCP در انتهای خط تولید متوقف می‌شود و یا اینکه مراحل توزیع، فروش و مصرف را هم در بر می‌گیرد؟ برای پاسخ دادن به این سؤال باید بدانیم آیا محصول یا محصولات تولید شده در انتهای خط تولید ایمن هستند و همه خطرات کنترل شده‌اند و یا اینکه محصول تولید شده به شرایط ویژه‌ای در ادامه تا رسیدن به دست مصرف کننده نیاز دارد.

پس از پاسخ دادن به سؤالات ذکر شده می‌توانیم دامنه استقرار HACCP را مشخص کنیم [۱ و ۲].

■ تشریح فرآورده

در این مرحله، فرآورده‌ای که زیر نظر برنامه HACCP و در دامنه فعالیت آن قرار دارد توسط تیم HACCP تشریح شده و چگونگی مصرف فرآورده شرح داده می‌شود. در شرح فرآورده باید موارد زیر مد نظر قرار گیرد [۱ و ۲]:

- ترکیبات و مواد اولیه؛

- روش فرآوری؛
- سیستم بسته‌بندی؛
- چگونگی انبارش و توزیع؛
- مدت زمان و شرایط نگهداری؛
- دستورالعمل‌های مصرف (درصورت لزوم) و یا آگاهی دادن در مورد مصرف ناصحیح.

■ شرح موارد استفاده

موارد استفاده باید براساس پیش‌بینی این که مصرف‌کننده نهایی کیست، مشخص شود. در شرح موارد استفاده، در موارد خاص باید به تغذیه گروه‌های آسیب‌پذیر جامعه و گروه‌های سنی و یا اقشار خاص جامعه توجه شود [۱ و ۲].

■ ترسیم نمودار جریان کار

نمودار جریان فرآیند[۲۵] توسط گروه HACCP تهیه می‌شود و برای رسم آن قوانین مشخصی وجود ندارد و با توجه به انتخاب سازمان متفاوت است ولی در بیشتر موارد، برای رسم نمودارها از نام مراحل و تعدادی پیکان به‌عنوان جهت جریان فرآیند استفاده می‌شود که ساده‌ترین روش است. پس از انتخاب نوع روش رسم نمودار جریان فرآیند، نکته این است که مطمئن شویم تمامی مراحل در آن آورده شود و ترتیب آنها به دقت رعایت شده‌است [۱ و ۲].

■ تایید نمودار جریان کار در محل توسط گروه HACCP

نمودار جریان کار یا فرآیند پس از تکمیل، باید توسط گروه HACCP تایید شود. برای این منظور، اعضای گروه HACCP فرآیند تولید را در محل به دقت بررسی نموده و مطمئن می‌شوند، آنچه اتفاق می‌افتد با آنچه رسم کرده‌اند یکسان است. صحتِ نمودار جریان فرآیند اهمیت زیادی دارد، زیرا تجزیه و تحلیل خطر و تصمیم‌گیری در مورد نقاط کنترل بحرانی بر مبنای آن انجام می‌گیرد [۱ و ۲].

■ شناسایی خطرات و تجزیه و تحلیل آنها و تعیین اقدامات کنترلی لازم (اصل (۱)):

در این مرحله، گروه HACCP باید تمامی خطراتی که احتمال بروز آنها در هر مرحله از عملیات می‌رود، فهرست نماید (جدول (۲)). سپس گروه باید خطرات را تجزیه و تحلیل کند تا بتواند مشخص کند کدام خطرات از نوعی هستند که از بین بردن و یا کاهش آنها و رساندن به حدی قابل قبول، برای تولید ماده غذایی سالم ضروری است [۱ و ۲]. به طور معمول در برنامه HACCP خطرات به سه دسته کلی زیستی، شیمیایی و فیزیکی تقسیم‌بندی می‌شوند:

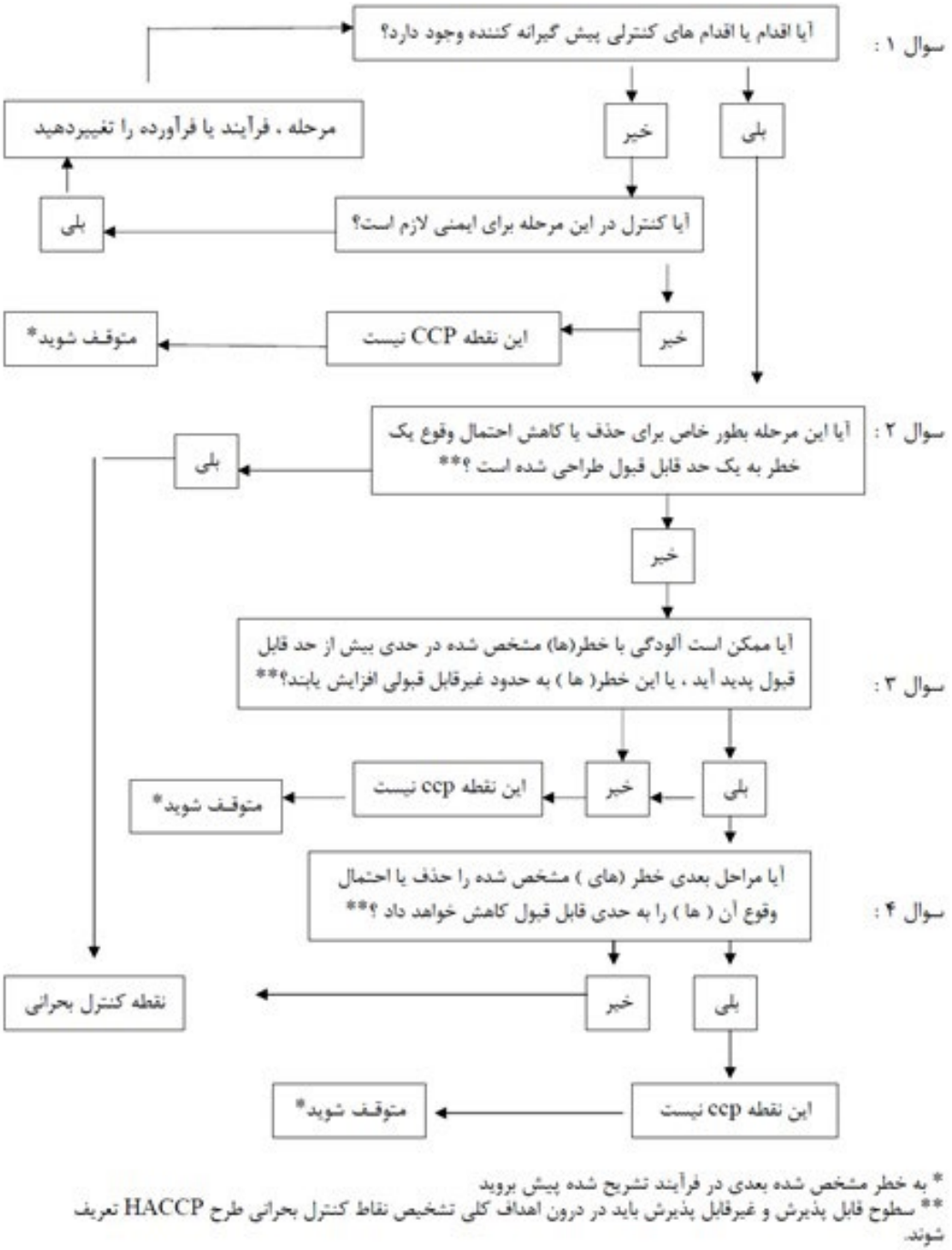
جدول (۲): نمونه جدول تجزیه و تحلیل عامل خطر زا براساس نمودار جریان کار [۱].

ردیف	مرحله فرآیند	عوامل خطر زا	توصیف عامل خطر زا	اقدام پیشگیرانه/کنترلی
۱				
۲				

■ تعیین نقاط کنترل بحرانی (CCP) (اصل (۲)):

نقطه بحرانی، نقطه‌ای است که در آن کنترل‌های لازم به‌منظور پیشگیری یا حذف خطرات مربوط به ایمنی غذا یا کاهش آنها به سطح قابل قبول باید انجام شود. برای تعیین نقاط کنترل بحرانی می‌توان از نظر کارشناسی تیم HACCP و یا حتی مشاورین برون سازمانی استفاده نمود. به‌منظور اطمینان و یا در مواردی که روی یک نقطه اختلاف‌نظر وجود دارد می‌توان از «درخت تصمیم‌گیری[۲۶]» (نمودار (۱)) که یک فرآیند استدلالی منطقی است، استفاده نمود. درخت تصمیم‌گیری مجموعه‌ای از سوالات است که می‌تواند در هر مرحله از فرآیند به کار برده شود تا تعیین کند کدام یک از مراحل فرآیند از نظر خطر باید به‌عنوان نقطه کنترل بحرانی (CCP) تحت کنترل قرار گیرد. بسته به نوع فرآیند و مرحله آن در به کارگیری درخت تصمیم‌گیری باید انعطاف‌پذیر بود. در صورتی که خطر در مرحله‌ای مشاهده شود که در آن مرحله، کنترل برای حصول ایمنی ضروری است، ولی هیچگونه اقدام کنترلی در آن مرحله یا مراحل دیگر وجود نداشته باشد، فرآورده یا فرآیند در آن مرحله یا در یکی از مراحل قبلی یا بعدی باید به‌گونه‌ای تغییر یابد که بتوان برای آن یک اقدام کنترلی تعریف نمود [۱ و ۲]. سؤالات نمودار (۱) را به ترتیب و در مورد هر مرحله از فرآیند کار و برای تمامی مخاطرات شناسایی شده پاسخ دهید.

نمودار (۱): نمونه‌ای از درخت تصمیم‌گیری برای نقاط کنترل بحرانی [۱].



در نهایت اطلاعات دریافتی از (۴) سوال مطرح شده در درخت تصمیم‌گیری، در قالب جدول شماره (۳) تکمیل می‌شود.

جدول (۳): نمونه جدول تعیین نقاط کنترل بحرانی جریان تولید فرآورده براساس درخت تصمیم‌گیری [۱].

ردیف	مرحله فرآیند	عوامل خطرزا	سوال (۱)	سوال (۲)	سوال (۳)	سوال (۴)	وضعیت	توضیحات
۱								
۲								

■ تعیین حد یا حدود بحرانی برای هر CCP (اصل (۳)):

حد یا حدود بحرانی، در حقیقت مرز میان پذیرفتنی از ناپذیرفتنی بوده و مشخص‌کننده سلامت ماده غذایی در نقطه کنترل بحرانی است. حدود بحرانی باید برای هر یک از نقاط بحرانی مشخص شوند. در برخی موارد لازم است بیش از یک حد بحرانی در یک مرحله خاص تعیین شود. برخی معیارهای معمول عبارتند از: دما، زمان، میزان رطوبت، pH، فعالیت آبی[۲۷]، کلر باقیمانده و ویژگی‌های حسی مانند: مزه، شکل‌های ظاهری، بافت و غیره.

منابعی که در تعیین حدود بحرانی باید مورد توجه قرار گیرند شامل موارد ذیل است:

- استانداردهای قانونی؛
- دستورالعمل‌های صنفی؛
- کتب و نشریات علمی؛
- استانداردهای داخلی و بررسی‌های تجربی؛
- نظر مشاورین و کارشناسان.

به‌منظور تعیین حدود بحرانی، کلیه عوامل مربوط به ایمنی در هر نقطه کنترل بحرانی شناسایی می‌شوند. حدی که در آن هر عامل به‌عنوان مرز بین ایمن و غیر ایمن در می‌آید با عنوان حد بحرانی در نظر گرفته می‌شود. نکته مهم این است که حد بحرانی باید در ارتباط با یک عامل اندازه‌گیری باشد به طوری که بتوان آن عامل را هر لحظه سنجش نمود (جدول (۴)).

جدول (۴): نمونه جدول کنترل فرآیند HACCP [۱].

مرحله فرآیند/مواد اولیه	خطر(ها)	اقدام(های) کنترلی	CCP	حد (حدود) بحرانی	روش(های) پایش		اقدام(های) اصلاحی	مسئولیت	تایید	سوابق
					روش	تناوب				
۱										
۲										

انواع حدود بحرانی شامل حدود شیمیایی، فیزیکی و میکروبی به شرح زیر هستند:

- حدود شیمیایی: این حدود ممکن است مربوط به بروز خطرات شیمیایی در محصول و ترکیبات آن، یا کنترل خطرات میکروبی از طریق فرمولاسیون محصول و عوامل ذاتی باشند. نمک، pH، فعالیت آبی، مواد ایجاد کننده حساسیت و سموم قارچی نمونه‌هایی از عواملی هستند که در تعیین حدود شیمیایی به کار گرفته می‌شوند.
- حدود فیزیکی: این حدود بیشتر به خطرات فیزیکی یا وجود مواد خارجی در محصول مربوط می‌شوند. با وجود این، از این حدود می‌توان برای کنترل خطرات میکروبی نیز استفاده کرد.
- حدود میکروبی: این حدود را نباید به‌عنوان بخشی از سیستم کنترل HACCP در نظر گرفت (به استثناء مواد خام فساد ناپذیر). علت این است که عوامل میکروبی به‌طور معمول طی کشت‌ها و آزمون‌های زمان‌بر که در برخی موارد نیاز به چندین روز زمان دارند مشخص می‌شوند؛ از این رو، وقتی فرآیند از حدود بحرانی خارج می‌شود (منحرف می‌شود)، انجام اقدام فوری ممکن نخواهد بود.

عوامل میکروبی برای اهداف تاییدی (یعنی در مواقعی که برای اطمینان از مؤثر بودن سیستم HACCP، آزمون‌های تکمیلی انجام می‌شود) بسیار مناسب هستند و در این مواقع محدودیت زمانی وجود ندارد. البته در این بین استثناء هم وجود دارد؛ به‌عنوان مثال، زمانی که از روش‌های سریع شناسایی میکروب‌ها استفاده می‌شود. این روش به‌منظور تایید کارایی عملیات شستشو و یا تخمین تعداد کل میکروارگانیسم‌های موجود در یک ماده خام به کار می‌رود [۱ و ۲].

■ ایجاد یک سیستم پایش برای هر CCP (اصل (۴)):

پایش عبارت است از یک سری مشاهدات و اندازه‌گیری‌های متوالی و برنامه‌ریزی شده که به‌منظور ارزیابی کنترل در نقاط کنترل بحرانی انجام می‌شود. روش‌های پایش باید قادر به تشخیص عدم کنترل در CCP مورد نظر باشند. به علاوه، پایش باید اطلاعات را به موقع فراهم سازد تا بتوان با انجام تغییرات لازم از کنترل فرآیند اطمینان حاصل کرد. در صورتی که پایش مداوم نباشد باید دفعات تکرار آن در حدی باشد که کاملاً اطمینان حاصل شود که نقطه کنترل بحرانی مورد نظر تحت کنترل است.

پایش CCPها باید سریع و ترجیحاً روی خط[۲۸] باشد. به همین دلیل اندازه‌گیری‌های فیزیکی و شیمیایی در بیشتر موارد بر آزمون‌های

میکروبیولوژیکی برتری دارند. آزمون‌های میکروبی بیشتر برای تایید اثربخشی سیستم مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱ و ۲].

تعیین اقدامات اصلاحی برای انحرافات احتمالی (اصل (۵)):

طبق اصل پنجم HACCP، هرگاه نتایج بازبینی نشان دهند که در یک نقطه کنترل بحرانی، انحراف از حدود بحرانی رخ داده است، باید اقدامات اصلاحی انجام شود. عملیات اصلاحی باید به‌گونه‌ای باشد که اطمینان حاصل شود CCP مورد نظر تحت کنترل است و همچنین این اقدامات باید شامل روش‌هایی برای خارج کردن فرآورده معیوب باشد.

اقدامات اصلاحی باید در مواردی که نتایج پایش نشان دهند که کنترل در یک CCP در حال از دست رفتن است، نیز باید انجام شود. این اقدامات باید قبل از اینکه انحراف، ایمنی را به خطر اندازد انجام گیرد تا کنترل بر فرآیند، بازگردانده شود. از اهداف اصلی اقدامات اصلاحی می‌توان به موارد زیر اشاره نمود [۱ و ۲]:

- شناسایی وضعیت موادغذایی تولید شده در هنگام انحراف از حدود بحرانی و اصلاح و یا تعیین تکلیف این گونه محصولات؛
- اصلاح و رفع علت انحراف از حدود بحرانی و کسب اطمینان از تحت کنترل قرار داشتن نقاط کنترل بحرانی؛
- ثبت گزارش‌های مربوط به اقدام اصلاحی.

نوع اقدامات اصلاحی و مسئولیت آن باید در فرم برنامه HACCP ثبت شده باشد (جدول (۴)) و افرادی که مسئولیت آن را به عهده می‌گیرند باید از دانش و تخصص کافی برخوردار باشند.

اقدامات اصلاحی برای رفع انحرافات احتمالی شامل موارد زیر هستند:

- تدوین برنامه (یا روش اجرایی) اقدام اصلاحی برای انحراف از هر حد بحرانی به‌عنوان جزیی از برنامه HACCP؛
- تنظیم فرآیند؛
- شناسایی محصول نامنطبق؛
- توقیف موقت محصول/بهر؛
- تنظیم/دستیابی مجدد به شرایط فرآیند؛
- رفع علت انحراف؛
- افزایش موقت تناوب پایش؛
- ثبت اقدام اصلاحی.
- بازکاری، تغییر کاربری و یا امحاء محصول نامنطبق (تعیین تکلیف محصول نامنطبق)؛

تعیین روش‌هایی برای تایید سیستم (تصدیق) (اصل (۶)):

برای اطمینان از اثربخش بودن و کارایی سیستم از روش‌ها، آیین کارها و آزمون‌های مربوط به بررسی و تایید، شامل نمونه‌گیری تصادفی و تجزیه و تحلیل، می‌توان استفاده نمود. تعداد دفعات تایید باید به اندازه‌ای باشد که صحت کار را نشان دهد.

نمونه‌هایی از فعالیت‌های مربوط به تایید (تصدیق) عبارت است از استفاده از روش‌ها، دستورالعمل‌ها و آزمون‌هایی (علاوه‌بر آنهایی که در پایش به کار می‌روند) که به‌منظور تعیین چگونگی تطابق با برنامه و یا اینکه آیا برنامه HACCP نیاز به تغییر و اصلاح دارد یا خیر به کار گرفته می‌شوند عبارتند از [۱ و ۲]:

- روش تصدیق:
  - بازبینی سیستم HACCP و گزارش‌ها و صحه‌گذاری آنها؛
  - بازبینی انحرافات در عملیات فرآیند فرآورده و چگونگی خارج کردن فرآورده معیوب؛
  - تایید در کنترل بودن CCPها؛
  - اعتبار دادن به حدود بحرانی تعیین شده؛
  - بررسی سوابق بازرسی‌های تصدیق انطباق یا انحراف از برنامه HACCP و اقدام اصلاحی؛
  - نمونه‌گیری‌های تصادفی و تحلیل نتایج حاصل از آن.

- بازرسی‌های تصدیق:
  - انجام بازرسی به‌طور مرتب یا اعلام نشده، به‌منظور حصول اطمینان از تحت کنترل بودن CCPها؛
  - زمانی که با دریافت اطلاعات جدید درباره ایمنی ماده غذایی خاص، نیاز به پوشش فشرده است؛
  - زمانی که ماده غذایی تولید شده در واحد به‌عنوان عامل یک بیماری با منشاء غذایی مورد سوءظن قرار گرفته باشد؛
  - زمانی که در قالب یک امر مشاوره‌ای درخواست شده و منابع موجود، اجازه آن را بدهد؛
  - زمانی که معیارهای تعیین شده رعایت نشده باشد؛
  - به‌منظور تصدیق اجرای صحیح تغییرات پس از اصلاح برنامه HACCP.

- گزارش تصدیق:
  - وجود برنامه HACCP و افراد مسئول برای اجرا و به روز آوری؛
  - وضعیت سوابق پایش CCPها؛
  - نتایج پایش مستقیم CCPها در هنگام عملیات، گواهی کالیبراسیون و دقت تجهیزات پایش؛
  - انحراف‌ها و اقدامات اصلاحی؛
  - هر تحلیل نمونه‌ای که برای تصدیق تحت کنترل بودن CCPها لازم باشد؛
  - اصلاحات مربوط به برنامه HACCP؛
  - آموزش و دانش افراد مسئول پایش CCPها.

برقرار کردن سیستم بایگانی و مستندسازی (اصل (۷)):

برای برقراری یک سیستم ثبت و بایگانی کارآمد، به تعریف، تدوین و نگهداری مدارک و مستندات زیر نیاز است:

تدوین برنامه HACCP شامل:

- لیست اعضاء تیم HACCP با مسئولیت‌های تعیین شده؛
- شرح فرآورده‌ها و مصارف تعیین شده؛
- نمودار جریان کار (فرآیند)؛
- خطرات، CCPها و اقدامات کنترلی؛
- حدود بحرانی؛
- سیستم پایش؛
- برنامه اقدامات اصلاحی برای هر انحراف؛
- روش اجرایی ثبت و نگهداری سوابق و مستندات؛
- روش اجرایی برای تایید سیستم HACCP.

چند نمونه از سوابق حاصل از برنامه HACCP به شرح زیر است [۱ و ۲]:

• مواد تشکیل شده: گواهی تایید و مشخصات مواد از پیمانکاران؛ سوابق ممیزی پیمانکاران؛ سوابق ثبت دمای انبار برای مواد حساس؛ زمان انبارش برای مواد با تاریخ مصرف محدود.

• فرآوری: سوابق همه CCPهای مورد پایش؛ سوابق دال بر تداوم کفایت روش فرآوری.

• بسته‌بندی: سوابق انطباق با معیارهای بسته‌بندی؛ سوابق انطباق با مشخصات مربوط به نفوذ ناپذیری.

• محصول نهایی: مدارک و سوابق کافی برای اثبات کارآیی کنترل‌های اعمال شده برای تامین ایمنی محصول؛ مدارک و سوابق کافی برای اثبات ایمنی تاریخ مصرف تعیین شده؛ سند تایید کفایت روش‌های HACCP صادر شده از سوی یک مرجع آشنا با خطرات و کنترل‌های لازم.

• انبارش و توزیع: سوابق ثبت دما؛ مدارک دال بر عدم ارسال محصول بعد از گذشت تاریخ مصرف در مورد محصولات حساس.

• انحرافات و اقدامات اصلاحی: سوابق صحه‌گذاری و اصلاح برنامه HACCP شامل ویرایش‌ها و تغییرات در مواد تشکیل شده، فرمولاسیون‌ها، فرآوری‌ها، بسته‌بندی، توزیع و غیره.

• آموزش کارکنان: سوابق دال بر درک خطرات، کنترل‌ها و روش‌های اجرایی از سوی کارکنان مسئول اجرای برنامه HACCP.

نتیجه‌گیری

در طی سال‌ها، اقدامات کنترلی مختلفی به‌منظور کاهش بیماری‌های دارای منشاء غذایی انجام شده‌است. بررسی‌ها نشان می‌دهد که نظارت و بازبینی به روش سنتی، برای ردیابی تولیدات غیرسالم در محصولات نهایی مناسب نیست. استفاده از روش‌های خوب تولید (GMP) نیز به جای ارائه راهکار عملی برای ارزیابی احتمال خطر، اغلب راهکارهای عمومی را مورد توجه قرار می‌دهد؛ لذا در سال‌های اخیر این مفهوم با ارائه سیستم تجزیه و تحلیل خطر نقطه کنترل بحرانی در صنایع غذایی مطرح و گسترش پیدا کرده است. این سیستم نه تنها در صنایع غذایی بلکه در صنایع بهداشتی، آرایشی و سایر صنایع مرتبط نیز کاربرد روز افزون یافته است.

استفاده از روش‌های کنترلی خاص در واحد تولیدی زمانی موفق است که اقدامات اصلاحی از پیش مشخص شده باشد. بخش بسیار مهم سیستم HACCP تشخیص معیارهای کنترلی است که در آن حدودی برای ویژگی‌های فیزیکی، شیمیایی و یا زیستی تعیین می‌شود و باید برای اطمینان از تحت کنترل بودن یک فرآیند در یک «نقطه کنترل بحران» خاص استفاده شود. عملیات وقتی تحت کنترل است که عامل خطرزا حذف یا تا سطح قابل قبولی کاهش یابد. این نقاط شامل کلیه مراحل تولید ماده غذایی، از ماده خام تا محصول نهایی و حتی هنگام فروش به مشتری است که در آن خطر احتمالی می‌تواند کنترل یا حذف شود، مانند پختن، سرد کردن، بسته‌بندی کردن و آزمایش سنجش فلزات سنگین.

در مراحل استقرار برنامه HACCP در واحد تولیدی، پس از تنظیم نظام‌نامه و خط‌مشی مدیریت کیفیت و نیز تعیین دامنه کارکرد HACCP در صنعت مورد نظر، اصول هفتگانه سیستم باید تحقق یابد. همچنین همانند ایجاد هر ساختار جدید، علاوه‌بر عزم مدیریت در استقرار برنامه HACCP، سرمایه‌گذاری و تامین هزینه مالی مورد نیاز توسط صاحبان واحدهای تولیدی باید مد نظر قرار گیرد. نگرش مدیران کارخانجات مواد غذایی به لزوم وجود HACCP درکارخانه و عایدات و مزایای فراوان این سیستم در روند تولید که مهمترین آنها ارتقاء سطح ایمنی مواد غذایی تولید شده درکارخانه و ارائه شواهد مستند مبتنی بر این امر است، انگیزه پرداخت این هزینه‌ها را بسیار قوت می‌بخشد. در همین راستا، استاندارد ملی ایران به شماره ۴۵۵۷ همسو با استانداردهای بین‌المللی و به‌عنوان راهنمایی برای استقرار سیستم HACCP کارآمد و مستمر در واحدهای تولیدی و افزایش آگاهی کاربران ذینفع (مدیران کنترل کیفیت واحدهای تولیدی، کارشناسان و دانشجویان) تدوین شده‌است.

پی‌نوشت

۱. دکتری تخصصی مهندسی صنایع غذایی، سازمان ملی استاندارد - پژوهشگاه استاندارد - پژوهشکده صنایع غذایی و کشاورزی - گروه پژوهشی فرآورده‌های غذایی، حلال و کشاورزی

2. Hazard Analysis Critical Control Point (HACCP)

3. Critical Control Points (CCPs)

4. Monitoring

5.Verification

6. Hazard

7. Codex Alimentarius Commission (CAC)

8. Food Agriculture Organization (FAO)

9. World Health Organization (WHO)

10. Codex Alimentarius

(ریشه لاتین داشته و در لغت به مفهوم مقررات است)

11. Good Agriculture Practices (GAPs)

12. Good Manufacturing Practices (GMPs)

13. Good Hygiene Practices (GHPs)

14. Good Transportation Practices (GTPs)

15. Good Storage Practices (GSPs)

16. Sanitation Standard Operation Procedure (SSOP)

17. ISO 9000 &ISO 14000

18. Pillsbury

19. zero defect

20. National Advisory Committee on Microbiological Criteria for Foods (NACMCF)

21. Good Manufacturing Practice (GMP)

22. Critical limit

23. Corrective action

24. Audit

25. Flow diagram

26. Decision Tree

27. activity water (aw)

28. On Line

مراجع

[۱] راهنمای سیستم تجزیه و تحلیل خطر و نقاط کنترل بحرانی (HACCP)، استاندارد ملی ایران شماره ۴۵۵۷، تجدید نظر اول، (۱۳۸۷).

[2] CAC/RCP 1-1969-Rev. 4 Annex: 2003, Hazard Analysis and Critical Control Point (HACCP) System and Guidelines for its Application.

[3] FAO/WHO guidance to governments on the application of HACCP in small and / or less – developed food businesses.

[۴] سیستم‌های مدیریت کیفیت - رهنمودهایی برای کاربرد استاندارد ملی ایران - ایزو ۹۰۰۱ در سازمان‌های محلی حکومتی، استاندارد ملی ایران شماره ۱۳۲۴۳، چاپ اول، (۱۳۸۹).

[۵] سیستم‌های مدیریت کیفیت - راهنمایی‌هایی برای بهبود فرآیندها در سازمان‌های خدمات بهداشتی، استاندارد ملی ایران شماره ۱۴۲۶۶، چاپ اول، (۱۳۹۰).

[۶] سیستم‌های مدیریت کیفیت - رهنمودهای برای کاربرد استاندارد ایران -ایزو ۹۰۰۱ سال ۱۳۸۸ در تولید محصولات کشاورزی، استاندارد ملی ایران شماره ۱۴۵۶۲، چاپ اول، (۱۳۹۱).

[۷] سیستم‌های مدیریت کیفیت - مبانی و واژگان، استاندارد ملی ایران شماره ۹۰۰۰، تجدید نظر دوم، (۱۳۹۶).

[۸] سیستم‌های مدیریت کیفیت – الزامات، استاندارد ملی ایران شماره ۹۰۰۱، تجدید نظر سوم، (۱۳۹۶).

نویسنده
سمیه کاظمی دهقی[1]
*somayekazemi82@gmail.com

مروری بر کاربرد آنزیم‌ها در مقایسه با روش اکسیداسیون پیشرفته در حذف رنگ از پساب‌های نساجی

واژه‌های کلیدی
پساب‌های نساجی، رنگ، آنزیم‌ها، اکسیداسیون پیشرفته.

چکیده

با اینکه دو سوم کره زمین را آب فرا گرفته اما کاهش منابع آب یک مشکل جهانی است. یکی از مسائل نگران کننده در سال‌های اخیر، بروز بحران آب در جهان است. براساس برآورد موسسه منابع جهانی آب در دهه ۱۹۵۰کشورهای بسیار معدودی با مشکل کمبود آب روبرو بودند اما در پایان قرن حاضر به ۲۶ کشور افزایش یافت و پیش‌بینی شده‌است که تا سال ۲۰۵۰، ۶۶ کشور با جمعیت حدود دو سوم مردم جهان با مشکل کمبود آب مواجه شوند. ایران هم جزء کشورهایی است که در آینده با بحران کمبود آب مواجه خواهد شد و همین امر ضرورت تصفیه پساب‌ها را ایجاب می‌کند. تصفیه مؤثر پساب، گامی مهم به‌منظور حفظ منابع آبی است. بعضی از آلاینده‌ها مانند رنگدانه‌ها با روش‌های تصفیه متعارف مقاوم بوده و در محیط باقی می‌مانند. دفع پسماندهای زیستی روش کاملاً عملی و مطمئنی نخواهد بود چرا که ۵۳ درصد از ۸۷ رنگ حاصل از پساب‌ها به‌عنوان غیر زیستی شناخته می‌شوند. همچنین روش شیمیایی برای اکسیداسیون مواد آلی با استفاده از عوامل اکسید کننده به‌عنوان مثال، ازن، H_2O_2، نور UV یا ترکیباتی مانند سایر عوامل اکسیدکننده به کار می‌رود که به‌عنوان فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته[2] شناخته می‌شود.

در سال‌های اخیر استفاده از فرآیندهای فناوری زیستی در تصفیه پساب‌های رنگی توجه زیادی را به خود جلب کرده و نتایج جالبی نیز درپی داشته است. این روش، توصیف استفاده از آنزیم‌ها به‌عنوان روشی جایگزین و مفید برای تصفیه اینگونه آلاینده‌هاست. ما در این تحقیق علاوه بر مرور اجمالی در این روش‌ها، به طور خلاصه سعی بر مقایسه نقاط ضعف و قوت آنها نیز داریم.

مقدمه

دسترسی محدود به آب‌های تازه، بحرانی جهانی است. مصرف روزافزون آب شیرین با فعالیت‌های انسانی، هزینه‌های قابل توجهی را برای منابع آب موجود در پی داشته است. یکی از مهمترین صنایع پایه هر کشور صنعت نساجی است که یکی از بزرگترین مصرف کنندگان آب در جهان به شمار می‌رود و همین امر موجب شده‌است که به یکی از بزرگترین آلوده کنندگان آب‌های جهان نیز تبدیل شود و همین عامل ضرورت تصفیه پساب‌های صنعت نساجی را ایجاب می‌کند. تولیدات گسترده جهانی و استفاده از رنگ‌ها، حاوی مقدار زیادی پسماندهای رنگی هستند که دارای آلاینده‌های پیچیده و سخت بوده که وارد محیط‌زیست می‌شود. آنها به راحتی با چشم انسان شناسایی می‌شوند ولی به همان راحتی تجزیه‌پذیر نیستند. حضور رنگ و ترکیبات شیمیایی زباله‌ها و پسماندهای رنگی همیشه در آب مورد نیاز برای نیازهای صنعتی یا خانگی نامطلوب است. به‌طور کلی، رنگزاها با عوامل رنگی مختلف شامل رنگدانه‌های غیر آلی، تانن‌ها و لیگنین‌ها بیان کننده رنگ‌ها هستند. در این میان بسیاری از انواع پساب صنعتی با انواع مختلف مواد رنگزا، عمده پساب‌های رنگی هستند. این پساب‌ها نه تنها برای دنیای زیستی سمّی است، بلکه شامل رنگی است که سبب ممانعت در انعکاس نور خورشید می‌شود؛به همین دلیل، برای اکوسیستم مشکلاتی به همراه خواهد داشت [۲]. لایه رنگی روی سطح آب از نفوذ اشعه خورشید به عمق جلوگیری کرده و باعث کاهش عمل فتوسنتز، کاهش اکسیژن محلول در آب و افت کیفیت آن می‌شود و در نهایت، به زندگی آب زیان صدمات جدی وارد می‌کند [۱۹]. در حال حاضر تعداد رنگدانه‌هایی که در صنعت نساجی استفاده می‌شود حدود ۱۰۰۰۰ است. در میان رنگزاها، رنگدانه‌های آزوئی بزرگترین و مهم‌ترین سهم را در رنگ‌های تجاری دارند. رنگ‌های آزو به‌طور گسترده در صنایع نساجی، پلاستیک، چرم و کاغذ به‌عنوان مواد افزودنی استفاده می‌شود. حذف رنگ‌های آزو از محیط آبزی مهم است، زیرا بسیاری از رنگ‌های آزوئی برای موجودات آبزی سمی هستند [۶].

متاسفانه، هنوز آب‌هایی به‌صورت چاهک و گودالی از پساب‌های منابع داخلی و صنعتی دیده می‌شود. همان‌طورکه گفتیم صنایع نساجی مقدار زیادی از پساب‌های رنگی و سمی خطرناک که باعث آلودگی محیط‌زیست می‌شوند را تولید می‌کنند. رنگرزی، تمیز کردن و پشم‌شویی منابع اصلی آلودگی آب در پساب‌های نساجی است. فاضلاب نساجی و رنگزاها با رنگ نمایان، COD[۳] بالا (اکسیژن خواهی شیمیایی)، مواد جامد معلق و pH قلیایی (۹-۱۱) قابل شناسایی هستند؛ بنابراین، علت اصلی نگرانی‌ها، تخلیه پساب این صنایع به محیط‌زیست است. مشکلات خاص مربوط به صنایع نساجی عبارتند از: حذف رنگ از پساب رنگی و ترکیبات فلزات سنگین سمی [۶].

در حال حاضر تحقیقات زیادی برای حل این مشکلات انجام شده و به نظر می‌رسد فناوری زیستی، مؤثرترین راه حل‌ها را ارائه داده است. چندین روش شیمیایی و فیزیکی شامل جذب، ته‌نشینی، لخته‌شدن، اکسیداسیون، الکترولیز و استخراج غشاء برای حذف رنگ مؤثر هستند، اما از انرژی و مواد شیمیایی نسبت به فرآیندهای زیستی بیشتر استفاده می‌شود [۲ و ۳]. رنگ‌های مصنوعی به دلیل عملکرد بهتر و همچنین ارائه رنگ‌های متنوع‌تر بیشتر از رنگ‌های طبیعی ترجیح داده می‌شوند. فاضلاب یا پسماندهای صنایع که رنگ‌ها، رنگدانه‌ها و رنگ لوازم آرایشی تولید می‌کنند حاوی انواع رنگ‌های مصنوعی است. علاوه‌بر این، فاضلاب‌های صنایع نساجی دارای انواع مختلفی از ترکیبات مانند تصفیه نمک، امولسیفایرها و ترکیبات آلی فلزی شامل فلزات سنگین هستند.

با این حال، اخیراً، نیاز به ذخیره دوباره منابع آبی توجه بیشتری را به خود جلب کرده است. این امر منجر به توسعه راهبردهایی برای بازگشت آب به منابع آن با حداقل سموم ممکن و امکان استفاده مجدد از آب شده‌است.

روش‌های متعددی برای تصفیه پساب حاوی رنگ استفاده می‌شود. روش انعقاد برای تصفیه فاضلاب نامحلول دی‌اکسید مؤثر است اما برای دفع فاضلاب محلول قابل استفاده نیست [۷]. روش جذب در تصفیه فاضلاب نامحلول با مشکل مواجه است و فرآیند آن را بسیار سخت می‌کند [۸ و ۹]. بیشتر کارخانه‌ها از روش جذب برای کاهش COD و رنگ استفاده می‌کنند. اما، با تخلیه استاندارد نیز از نظر محیط‌زیست مطلوب نخواهد بود حال با توجه به اینکه از هزینه به نسبت بالایی هم برخوردار است. به نظر می‌رسد ترکیبی از ازناسیون و تجزیه زیستی می‌تواند فرآیندی امیدبخش برای حذف رنگ باقی مانده، COD و

BOD[۴] (اکسیژن خواهی بیوشیمیایی) پساب حاوی رنگ باشد. واکنش عامل اکسید کننده با رنگ در یک محیط آبی، منجر به کاهش آروماتیکی و وزن مولکولی شده که در نهایت منجر به افزایش تجزیه زیستی و حذف رنگ از رنگزا می‌شود. سپس ترکیب قابل تجزیه زیستی تولید شده در طول ازناسیون با تجزیه زیستی پس از آن حذف می‌شود. لذا بهبود تجزیه‌پذیری به‌عنوان عامل اصلی تعیین کننده عملکرد فرآیند درمان یا تصفیه ازناسیون - زیستی محسوب می‌شود.

فرآیندهای قابل توجه برای تصفیه پسماندهای رنگی عبارتند از: تصفیه زیستی، اکسیداسیون کاتالیزوری، فرآیند جذب و ترکیبی از تصفیه‌ها. این تاکید بر نیاز به تحقیقات فعلی و آینده با تمرکز بر توسعه روش‌های اقتصادی و عملی تصفیه فاضلاب زیست محیطی استوار خواهد بود.

فناوری‌های جدید باید برای به حداقل رساندن سمیت پساب‌های تخلیه شده سازگار شوند. در حال حاضر آنزیم‌های نوع اکسیداز، به ویژه لاکتوزها به‌عنوان جایگزینی برای درمان و تصفیه پساب معمولی استفاده می‌شود.

تأثیر رو به رشد حفاظت از محیطزیست در توسعه صنعتی موجب می‌شود فناوری‌های سازگار با محیطزیست ارتقا پیدا کنند، مصرف آب کاهش یابد و خروجی فاضلاب کم‌تر شود، اما همچنان تخلیه پساب‌ها با رنگ‌های مصنوعی بسیار مشکل‌ساز و پیچیده است. با توجه به ثبات رنگ‌های مصنوعی در برابر نور خورشید و مقاومت در برابر حمله میکروبی، بیشتر رنگ‌ها با استفاده از روش معمول تخریب حذف نمی‌شوند. تحقیقات دقیق و عملی در زمینه تصفیه‌هایی برای بی‌رنگ کردن و تجزیه میزان پساب رنگرزی برای کاهش اثرات زیست محیطی آنها، نظرات وپیشنهادات زیادی را به دنبال داشت.

تصفیه‌های فیزیکی و شیمیایی قدیمی که برای تصفیه فاضلاب‌های رنگرزی استفاده می‌شود شامل این موارد است: جذب با مواد آلی و غیر آلی، انعقاد، فیلتراسیون و تبادل یونی.

این روش‌ها به بی‌رنگ‌شدگی مؤثر منجر می‌شود، اما کاربرد آنها به دلیل مشکلاتی مانند تشکیل لجن محدود است. رنگزدایی زیستی (نوع هوازی و بی‌هوازی) شایع‌ترین و گسترده‌ترین روش مورد استفاده در تصفیه پساب‌های نساجی است [۴]. این روش‌ها عبارتند از جذب زیستی، استفاده از آنزیم‌ها، تصفیه‌های هوازی و بی‌هوازی و غیره [۵].

براساس پژوهش‌های انجام شده محققین پی بردند که روش‌های فناوری زیستی می‌تواند در تخریب کامل مواد رنگی و رنگرزی با در نظرگرفتن کاهش BOD و COD پیشنهاد خوبی باشد. استفاده از میکروارگانیسم‌ها با تجزیه زیستی رنگ‌های سنتزی، جایگزین بسیار خوبی است. روش‌های زیستی هوازی و بی‌هوازی، از جمله لجن فعال، کشت مخلوط، قارچ، باکتری یا جلبک برای تخریب رنگزاها مورد مطالعه قرار گرفت. با این حال، به علت ثبات شیمیایی و مقاومت در برابر حمله میکروبی چندین رنگزا، بسیاری از این روش‌ها مؤثر نیستند.

تصفیه فاضلاب نساجی با آنزیم‌هایی از قارچ می‌تواند کارآمدتر از تصفیه‌های قدیمی باشد. آنزیم‌ها بسیار انتخابی هستند و می‌توانند به‌طور مؤثر روی برخی پسماندها عمل کنند. صنعت نساجی طیف گسترده‌ای از فعالیت‌ها شامل تهیه مواد خام تا قبل رنگرزی و تکمیل رنگرزی مواد نساجی است. لازم به ذکر است در همه این فعالیت‌ها آب، انرژی و سایر مواد آلوده کننده مصرف می‌شود.

با توجه به طیف گسترده‌ای از الیاف، رنگ، فرآورده‌های کمکی و محصولات نهایی، این فرآیندها باعث تولید آب‌هایی متنوع با پیچیدگی‌های شیمیایی می‌شوند. این ترکیب پیچیده رنگی، در نسبت بالا (COD / BOD) در حضور مواد معلق و احتمالا فلزات سنگین و در مقادیر pH متغیر، بیشتر در محدوده قلیایی منعکس می‌شود.

باوجود حجم زیاد پساب و مواد آلی، مشکل اصلی در فاضلاب‌های نساجی مربوط به رنگ تولید شده توسط رنگزاهای خاصی است که در تولید پارچه سهیم بوده و به‌طور مستقیم به پساب منتقل می‌شود.

این عوامل، توازن آب موجود در محیطزیست را تحت شعاع قرار می‌دهد. بنابراین، حضور رنگ‌های مصنوعی نگرانی جدی زیست محیطی محسوب می‌شود که لازم است قبل از ورود رنگ‌ها به محیطزیست از پساب حذف شوند.

پساب‌های صنایع نساجی

صنایع نساجی در هنگام فرآیند رطوبت‌دهی پارچه‌ها حجم زیادی از آب و مواد شیمیایی مصرف می‌کنند. برش، سفید کردن، جوشاندن و رنگرزی فعالیت‌های عمده مصرف و همچنین تولید فاضلاب است. واکنش دهنده‌های شیمیایی که در طول تولید و پردازش استفاده می‌شوند در ترکیب شیمیایی از ترکیبات معدنی به پلیمر و محصولات ارگانیک متنوع هستند. عمده آلاینده‌های شناسایی شده در فاضلاب نساجی در جدول (۱) خلاصه شده که منشا اصلی آنها، در فرآیند تولید نساجی است.

جدول (۱): ویژگی‌های پساب‌ها برای صنایع نساجی [۱۰].

فرآیند اصلی	انواع مواد شیمیایی اصلی	آلاینده‌ها
آهار زدن	نشاسته، موم، کربوکسی متیل سلولز	BOD, COD بالا
تمیز کردن	نشاسته، موم، چربی‌ها، کربوکسی متیل سلولز، پکتین‌ها	هیدروکسید سدیم، موم پنبه
تمیز کردن، اسکن کردن، شستشو، رنگرزی	نشاسته، موم، چربی‌ها، آنزیم‌ها، گریس، سورفاکتانت، استیک اسید	بار آلی
رنگرزی، اسکن کردن	رنگزا، ناخالصی پشم زدوده	رنگ
رنگرزی	نمک آمونیوم، اوره و فسفات‌ها	مواد مغذی
اسکن کردن، تمیز کردن، سفید کردن، مرطوب کردن، رنگرزی، خنثی کردن	سدیم کلراید، اسیدهای آلی و معدنی، سدیم کلراید، سولفات، کربنات و سیلیکات	اسیدها و نمک‌ها
رنگرزی	سولفات، نمک هیدروسولفیت و سولفیت، اسید سولفوریک	سولفورها
تمیز کردن، سفید کردن، رنگرزی، اتمام	فلزات سنگین، معرف‌های کاهش و اکسایش، اسیدهای زیستی و نمک‌های آمونیوم چهارتایی	ترکیبات سمی

رنگزاها

از همان ابتدا، انسان‌ها نیازمند اضافه کردن رنگ به همه آنچه که در اطرافشان بود را داشتند. آنها از رنگ‌های با منشاء طبیعی مانند دود، اکسید منگنز، هماتیت و اکر برای نقاشی داستان‌های خود، در غار، پوست و لباس‌هایشان استفاده می‌کردند. رنگ‌های طبیعی نساجی به‌طور عمده از گیاهان، حشرات، قارچ‌ها و لیسه‌ها به‌دست آمدند. مااُوین[۵]، اولین رنگ مصنوعی کشف شده توسط ویلیام هنری پرکین در سال ۱۸۵۶ بود. از آن زمان، هزاران نفر رنگ‌های مصنوعی جدید تولید کردند. امروزه، تولید جهانی رنگ‌های نساجی سالانه در حدود ۷×۱۰^{۵} تن با بیش از ۱۰۰۰۰۰ رنگ موجود در بازار تخمین زده می‌شود [۸]. بزرگترین مصرف‌کننده این رنگزاها، صنعت نساجی است. رنگ‌ها ممکن است براساس ساختار مواد شیمیایی خود (طبقه‌بندی شیمیایی) و یا براساس استفاده (طبقه‌بندی رنگی) طبقه‌بندی شوند [۹]. شیمیدانان از طبقه‌بندی شیمیایی و به‌طور عمده از اصطلاحاتی مانند رنگ‌های آزو، رنگ‌های آنتراکینون یا رنگ‌های فتالوسیانین استفاده می‌کنند. از سوی دیگر، مهندسین یا فن‌شناسان رنگ از طبقه‌بندی رنگی و عباراتی مانند «رنگ‌های واکنش‌پذیر برای پنبه» و «رنگ‌های پراکنده کننده پلی استر» استفاده می‌کنند.

استانداردهای پساب‌های نساجی

در چند سال گذشته، قانونگذاران محیط‌زیست با پیدایش رنگ در زمان تخلیه (جدول (۲))، که همراه با افزایش هزینه آب در بخش صنعتی، تصفیه همراه است، استفاده مجدد از پساب‌های صنعتی را به‌طور فزاینده‌ای مورد توجه قرار داده‌اند. قوانین دولتی در خصوص حذف رنگ از پساب‌های صنعتی، بویژه در کشورهای توسعه یافته بیشتر شده‌است. بدین ترتیب تخلیه پساب نساجی باید مطابق با دستورالعمل‌های زیر باشد:

- رنگ آمیزی، سمیت، کل کربن آلی TOC[۶]؛
- قابلیت جذب هالوژن‌های آلی؛
- حضور فلزات و محتوای نمک.

شهرداری‌ها هزینه‌های پساب را براساس مقدار مواد آلی پساب (به‌طور معمول با COD تعیین می‌شود) محاسبه می‌کنند و در نتیجه، تخلیه پساب‌های حاصل از تمیزکاری به‌طور معمول جریمه‌های بسیار بالایی در پالایش پساب محسوب می‌شود. بنابراین، نیاز به توسعه روش‌های ارزان قیمت برای حذف این آلاینده‌ها قبل از تخلیه به محیط‌زیست وجود دارد.

جدول (۲): استاندارد و حدود مجاز برای تخلیه پساب آبی [۱۰].

عوامل	استانداردها
دما	زیر ۴۲درجه سانتی‌گراد در نقطه تخلیه
pH	بین ۶-۹ در نقطه تخلیه
BOD	۳۰ میلی‌گرم بر لیتر در آب
COD	۵۰ میلی‌گرم بر لیتر در آب
جامدات معلق	۲۰ میلی‌گرم بر لیتر در آب
رنگ‌ها	زیر ۱ppm
مواد سمی	تابع مقررات

روش‌های حذف رنگ

حذف ماده رنگزا از پساب مشکل عمده‌ای است که در صنایع وجود دارد. به‌طور کلی، ساختار شیمیایی رنگ‌ها حاوی پیوندهای دو طرفه و حلقه‌های آروماتیک است. بسیاری از رنگ‌های مصنوعی به دلیل ثبات ذاتی ساختار مولکولی خود، در محیط باقی می‌مانند.

به‌عنوان مثال، رنگ‌های آزویی دارای ویژگی اتصال آزو است. حضور این نوع پیوند، قابلیت رنگ‌های آزو به واکنش‌های اکسیداسیون را کاهش داده و باعث می‌شود که آنها را نسبت به تخریب متداول مقاوم سازند.

در حال حاضر، روش‌های متعددی در حذف رنگ از پساب‌های نساجی وجود دارد که می‌تواند استفاده شود. با این حال، به دلیل انواع مختلف رنگ‌ها و پیچیدگی‌های پساب، همه روش‌ها کارایی مشابهی ندارند و ممکن است ترکیبی از روش‌های مختلفی مورد نیاز باشد، زیرا هر روش دارای محدودیت‌هایی است. روش‌های موجود را می‌توان به سه دسته تقسیم کرد:

- فیزیکی؛
- شیمیایی؛
- زیستی.

روش‌های فیزیکی – شیمیایی

روش‌های معمولی که در صنایع نساجی برای حذف رنگ از پساب‌ها استفاده می‌شود، شامل روش‌های فیزیکی - شیمیایی مانند انعقاد / لختگی و جذب سطحی کربن فعال است. هر کدام از این موارد مقدار زیادی لجن سمی و پسماند تولید می‌کنند که قبل از دفع نیاز به تصفیه جداگانه دارند. با این حال، این روش همواره بدلیل مواد و معرف‌های مورد استفاده در آن، هزینه بالایی دارد. در میان روش‌های فیزیکی، جذب و تبادل یونی بیشتر مورد مطالعه قرار گرفته است که البته از روش‌های مؤثر برای حذف رنگ و تولید آب با کیفیت بالا است. با این حال، جاذب‌های معمولی مانند کربن فعال نیز شامل صرف هزینه‌های بالایی است. بدین ترتیب این روش نیز کمتر مورد استفاده قرار می‌گیرد [۶].

روش انعقاد/انجماد نیز به‌طور گسترده‌ای در حذف رنگ از پساب‌های نساجی استفاده می‌شود. مقادیر زیادی از منعقدکننده‌های معدنی مانند نمک آهن و آلومینیوم بدلیل حذف قوی، منجر به تشکیل مقدار زیادی لجن سمی می‌شوند. این در حالی است که منعقدکننده‌های آلی به تولید به نسبت کم لجن منجر می‌شوند. اما با این حال، این روش بدلیل معرف‌های مورد نیاز، همیشه با صرف هزینه بالایی روبرو خواهد بود.

باتوجه به اینکه اولترافیلتراسیون و میکروفیلتراسیون دارای غشاهایی با منافذ بزرگ بوده، برای جداسازی رنگ از مولکول‌های بزرگ موجود در پساب مفید است. با این حال، این فرآیندها نیز دارای هزینه‌های بالای نصب، نگهداری و جایگزینی غشاء هستند.

روش‌های گسترده استفاده شده عبارتند از: واکنش‌های اکسیداسیون، اکسیداسیون‌های فتوشیمیایی و تصفیه الکتروشیمیایی که از میان این روش‌ها، فرآیندهای اکسیداسیون به دلیل سادگی کاربرد آن با پراکسید هیدروژن که عامل اصلی اکسیدکننده است، رایج‌تر هستند. اکسیداسیون شیمیایی، رنگ را از پساب حاوی رنگ با اکسیداسیون حذف می‌کند و منجر به تجزیه آروماتیک مولکول‌ها می‌شود.

از دیگر روش‌های مؤثر در رنگزدایی پساب حاوی رنگزا، فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته فنتون، اکسایش فوتو شیمیایی، اکسیداسیون الکتروشیمیایی، فوتولیز، اکسیداسیون مرطوب و استفاده از پرتوهای الکترونیکی یا پرتوهای (γ) است.

این فرآیندها مبتنی بر تولید گونه‌های بسیار واکنشی مانند رادیکال‌های هیدروکسیل است که دارای پتانسیل اکسیداتیو قوی (E=۲/۸ V) هستند. ازناسیون روشی است که برای تصفیه رنگ در پساب استفاده می‌شود. اگرچه به‌طور مؤثر باعث بی‌رنگ کردن رنگزا می‌شود، اما به میزان کافی، COD کاهش نمی‌یابد. در این روش ممکن است ازن در فاضلاب تولید و هزینه تصفیه افزایش یابد. فرآیندهای تصفیه متعارف دارای نقایص متعددی مانند نامناسب بودن برای استفاده در پساب حاوی غلظت‌های بالای آلاینده‌های معرف‌های شیمیایی بوده که موجب بالا رفتن هزینه‌های اجرا و کاهش عملکرد حذف می‌شود [۱۹].

برای تصفیه پساب‌های رنگی، فرآیندهای تصفیه شامل روش‌های UV/H_2O_2 یا UV/O_3 است که به دنبال تصفیه‌های زیستی پیشنهاد شده‌است. برخی محققان همچنین استفاده از ازناسیون جزئی یا اکسیداسیون پیشرفته را به‌عنوان مراحل قبل از تصفیه مورد بررسی قرار دادند. به دنبال آن تصفیه‌های زیستی به‌منظور تصفیه رنگدانه حاوی ترکیبات شیمیایی و زیستی، فرآیندی بالقوه درخصوص افزایش حذف رنگ و تجزیه زیستی از فاضلاب حاوی رنگزای راکتیو[۷] است. براساس گزارش‌های فونگساتیتکول و الفسینیوتس[۸]، اکسیداسیون شیمیایی قبل از تجزیه زیستی، بهترین عملکرد برای تصفیه پساب‌های رنگی نسبت به روش زیستی و پیش زیستی تصفیه‌های اکسیداسیون شیمیایی، ارائه می‌دهد. مطالعات انجام شده نشان داده است که ازناسیون به‌طور مؤثر رنگدانه آزویی قرمز ۱۲۰Red را حتی در مقدار پایین ازن بی‌رنگ می‌کند. با این حال، حذف COD قابل توجه تنها در محدوده بالاتر از مقدار ازن مشاهده شده‌است.

علاوه‌بر این، ازناسیون، گروه‌های کاربردی را در رنگ‌های آزوئی تغییر شکل می‌دهد تا تولیدات تخریب‌پذیر زیستی بیشتری تولید کنند که به راحتی با استفاده از روش زیستی حذف شوند.

فرآیند اکسیداسیون پیشرفته (AOP):

هدف از طراحی هر AOP، ایجاد و استفاده از رادیکال آزاد هیدروکسیل (HO) به‌عنوان اکسیدکننده قوی برای از بین بردن ترکیبی است که نمی‌تواند با اکسیدکننده‌های معمولی اکسید شود. فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته با تولید رادیکال‌های (HO) و حمله انتخابی مشخص می‌شود، که یک ویژگی مفید برای اکسیدکننده است. تطبیق‌پذیری AOP نیز با این واقعیت که راه‌های مختلفی را برای رادیکال‌های OH ایجاد می‌کند،

افزایش می‌یابد. احتمالات مختلفی توسط AOP وجود دارد. تولید (HO) با ترکیب TiO_2، H_2O_2، O_3، پرتو ماوراء بنفش، پرتو الکترون و اولتراسوند سرعت می‌گیرد. از این تعداد، O_3 / H_2O_2، O_3 / UV و H_2O_2 / UV بزرگترین عامل برای اکسیداسیون پساب‌های نساجی است [۱۴].

نتایج بررسی‌های این روش

فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته نشان‌دهنده تصفیه‌ای قوی برای آلاینده‌های مقاوم و سمی در فاضلاب نساجی است. با استفاده از ترکیب مناسب ازن، پراکسید هیدروژن و روش‌های AOP متفاوت UV توسعه یافته است. بنابراین می‌تواند انتخابی بسیار مناسب برای مشکلات خاص در اینگونه موارد باشد. با توجه به این که کارایی AOPها خاص است، انتخاب نهایی سیستم AOP می‌تواند تنها پس از آزمون‌های آزمایشگاهی اولیه انجام شود که این موضوع انتخاب آن را در بسیاری موارد محدود و منحصر به فرد می‌کند.

در زمینه AOPS برای فاضلاب نساجی نیاز به تحقیقات زیادی شامل موارد ذیل است:

- بررسی کارایی فرآیندهای مختلف کاندید در شرایط کنترل شده؛
- شناسایی مزاحمت‌ها و محصولات جانبی و سمیّت آنها در حین فرآیند؛
- بررسی اثر عملکردهای توالی عامل‌های AOP؛
- شناسایی عوامل اندازه‌گیری و معیارهای اثربخشی هزینه.

ازناسیون[۹]

شیمی ازن پیچیده است که آن را با محرک اکسیداسیون در دو سازوکار مشخص می‌کند؛ واکنش مستقیم با اتم مولکولی محلول (O_3) و واکنش غیر مستقیم با گونه‌های رادیکال (HO، HO_2) که در هنگام تجزیه شدن ازن در آب تشکیل می‌شود. ترکیبی از هر دو مسیر برای حذف ترکیبات رنگزا، به pH محیط و مقدار ازن بستگی دارد. واکنش بین یون‌های هیدروکسید و ازن منجر به تشکیل رادیکال آنیون سوپر اکسید (O_2) و رادیکال هیدروپروکسیل (HO_2) می‌شود. دو رادیکال هیدروکسیل از سه مولکول ازن تشکیل شده که در معادله (۱) نشان داده شده‌است:

$$3O_3 + OH— + H+2OH + 4O_2 \qquad \text{معادله (۱)}$$

فرآیند UV/O_3 با استفاده از فوتون‌های UV برای فعال کردن مولکول‌های ازن، به این صورت تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل را تسهیل می‌کند. از آنجا که بیشینه مقدار جذب مولکول‌های ازن حدود ۲۶۰ نانومتر است، منبع نور به‌طور معمول یک لامپ جیوه فشار مورد استفاده قرار می‌گیرد که می‌تواند نور UV را در طول موج ۲۰۰ تا ۲۸۰ نانومتر تولید کند. سازوکار واکنش با فعال شدن مولکول ازن با استفاده از پرتو ماوراء بنفش برای ایجاد رادیکال اکسیژن شروع شده و سپس با آب ترکیب می‌شود تا هیدروکسیل رادیکال تشکیل دهد. عوامل عملیاتی مهم برای فرآیند ازناسیون برای رسیدن به بیشینه میزان تخریب، pH، دما، شدت UV، مقدار دوز و غلظت رنگ است. اثرات عوامل فوق روی وزن مخصوص برای بی‌رنگ کردن و تخریب پساب‌های رنگی نساجی جای بحث و بررسی را طلب می‌کند [۱۰ و ۱۴].

نتایج بررسی این روش

از ازناسیون به‌طور گسترده برای مقاصد گندزدایی استفاده می‌شود اما می‌توانیم کاربرد آن را در تصفیه پساب‌ها نیز مشاهده نماییم. فرآیند ازناسیون تا حد زیادی با PH و پرتو ماوراء بنفش تحت تاثیر قرار می‌گیرد. مقدار ازن، غلظت اولیه رنگ و دما بسته به ماهیت آلاینده و pH، ممکن است به دلیل حمله ازن مولکولی یا حمله رادیکال باشد. برخی از آغازگرهای فرآیند ازناسیون شامل H_2O_2، پرتو ماوراء بنفش و رادیکال‌های متوسط هستند. حضور نمک‌های معدنی به‌صورت مصرف مستقیم از طریق ازن و یا با عمل رادیکال باعث کاهش عملکرد ازناسیون می‌شود. برای افزایش بهره‌برداری ازن، گیرنده‌های مناسب لازم هستند. میزان انتشار پایین ازن به راکتور، باعث افزایش زمان تماس بین ازن و آلاینده می‌شود. پیش ازناسیون می‌تواند تصفیه فیزیکی و شیمیایی را بهبود داده و محتوای ماده آلی فاضلاب را کاهش دهد و به همین دلیل باعث کاهش غلظت انعقاد ناشی از تغییرات بار سطوح کلوئید شود.

روش‌های زیستی

استفاده از روش‌های زیستی برای حذف رنگ از پساب نساجی به‌طور معمول، جایگزینی ارزان‌تر است چرا که هیچ هزینه عمده‌ای برای تهیه و فرآوری ندارد. با این حال، این روش معایبی دارد، زیرا چندین رنگ مقاوم در برابر حمله میکروبی طراحی شده‌اند. روش‌های زیستی شامل استفاده از باکتری‌ها، قارچ‌ها و جلبک‌ها است. باکتری تجزیه کننده به‌طور عمده در حذف رنگ‌های آزو استفاده می‌شود.

با این حال، این روش زیستی برای از بین بردن رنگ از چندین رنگزا ناکارآمد است. به‌طورکلی، رنگ‌های آزو در برابر تخریب هوازی مقاوم هستند. با این حال، در شرایط بی‌هوازی نیز تجزیه آن‌ها مشاهده شده‌است. اما آمین‌های آروماتیک به‌عنوان محصول نهایی تشکیل می‌شوند که با وجود داشتن هیچ رنگی می‌توانند سمی، موتاژنیک یا سرطان‌زا باشد. قارچ‌ها می‌توانند پساب‌های رنگی نساجی را از طریق عمل خود یا توسط آنزیم‌های هضم تولید شده توسط خودشان از بین ببرند. قارچ‌های لیگنینولیتیک در فرآیندهای تصفیه رنگدانه‌های نساجی رایج هستند، اگرچه بعضی از غیر لیگنینولیتیک نیز مؤثر هستند. بعضی از جلبک‌های شناخته شده نیز برای رنگ‌زدایی پساب‌ها به‌طور مؤثر استفاده می‌شوند [۱۵].

آنزیم‌های تصفیه فاضلاب

فاضلاب‌های پسماندهای صنعتی حاوی ترکیبی متغیر از مواد آلی و غیرآلی هستند، هر چند که ماهیت و غلظت واقعی آنها به منبع بستگی دارد. بیشتر مواد آلی مربوط به اسیدهای چرب، کربوهیدرات‌ها و پروتئین‌ها هستند. مواد غیرآلی حاوی فلزات سنگین‌تر، نمک‌های آب شور، سولفیت‌ها و سولفیدها است. اگرچه میکروارگانیسم‌ها می‌توانند بیان کننده آنزیم‌هایی با آلودگی‌های بیشتر باشند، اما با مشکلاتی مواجه هستند.

آنزیمولوژیکی ممکن است به‌عنوان مسیری در زمینه زیست فناوری زیست محیطی و اصلاح زیستی مورد توجه قرارگیرد؛ خواه فرآیند هوازی یا بی‌هوازی باشد.

رنگزاهای تجاری به‌عنوان آزو، آنتراکینون، فتالوسیانین، تری فنیل متان و هتروسیکل با رنگ‌های آزو طبقه‌بندی شده‌اند که توسط گروه آزو (-N = N-) شناخته شده‌است و یکی از بزرگترین گروه‌های مورد استفاده در صنایع چاپ و نساجی است. این رنگ‌ها و محصولات آمین آروماتیک تجزیه کننده برای سیستم‌های زنده، سمی و جهش یافته هستند و در نتیجه آزاد شدن در محیط، اثرات نامطلوبی را در پی خواهند داشت.

آنزیم‌ها دارای ویژگی خاص هستند که آنها را نسبت به کاتالیست‌های معمولی قابل قبول‌تر و مقاوم‌تر می‌سازد این ویژگی‌ها عبارتند از:

- آنزیم‌ها، کاتالیزورهای قابل تجزیه هستند؛
- عملیات در غلظت‌های پایین و بالای بستر[۱۰]؛
- عملیات در طیف گسترده‌ای از pH؛
- دما و شوری؛
- تشکیل لجن کم و ساده و کنترل آسان.

تمام این مزایا به ویژگی‌های بالا و فعالیت‌های کاتالیزوری آنها با امکان طراحی آنزیم‌ها با خواص دقیق و مطلوب از طریق مهندسی ژنتیک و طراحی محاسباتی افزوده می‌شود و کاربرد بالقوه این فرآیند را در تصفیه پساب‌ها نشان می‌دهد.

زمانی که سطوح مواد مغذی مانند کربن، نیتروژن و گوگرد محدود می‌شود، آنزیم‌های لیگنینولیتی مانند لیگنین پراکسیداز، پراکسیداز منگنز و لاکاز توسط قارچ‌های پوسیده سفید تولید می‌شوند. همچنین آنها قادر به اکسیداسیون تعداد زیادی ترکیبات مختلف هستند که به همین دلیل، در تصفیه فاضلاب نساجی به شدت مورد مطالعه قرار گرفته‌اند.

لاکاس یا لاکاز، آنزیم‌های مس حاوی اکسیداز موجود در بسیاری از گیاهان، قارچ‌ها و میکروارگانیسم‌ها هستند. لاکاس‌ها روی فنول‌ها و مولکول‌ها با انجام اکسیداسیون‌های تک الکترون که ضعیف هستند، به‌صورت مشابه عمل می‌کنند. لاکاز یک پلی فنل اکسیداز حاوی چندین اتم مس[۱۱] است که دارای ساختار گلیکوپروتئینی بوده و به نام بنزن دیول: اکسیژن اکسیدو- ردوکتاز[۱۲] شناخته می‌شود. لاکاس‌ها در تشکیل لیگنین با ترویج ترکیب اکسیداتیو تکلیکان، خانوادهی فنول‌های طبیعی نقش مهمی ایفا می‌کنند. سایر لاکتوزها، مانند آنهایی که توسط قارچ پلیرتوس استریتوس[۱۳] تولید می‌شوند، در تخریب لیگنین نقش دارند و می‌توانند آنزیم‌های اصلاح کننده لیگنین را طبقه‌بندی کنند. لاکاس‌ها نیازمند اکسیژن به‌عنوان بستر دوم برای عمل آنزیمی هستند.

تولید آنزیم‌های اصلاح کننده لیگنین با قارچ‌های سفید پتانسیل بالایی در تخریب رنگ‌های آزو و پساب‌های مرتبط با آن را دارد. آنزیم‌های اصلی اصلاح لیگنین عبارتند از دو نوع پراکسیداز لیگنین و منگنز و یک فنول اکسیداز به نام لاکاس. این تحقیق در طول سال‌ها بیانگر آنزیم‌های اصلاح کننده لیگنین براساس طبقه‌بندی و شرایط کشت متفاوت است. لیگنین پراکسیداز با اکسیداسیون گروه فنولیک رنگ‌های آزو را تجزیه می‌کند تا یک رادیکال را در کربن متصل به آزو ایجاد کند. سپس کربن فنلی توسط یک مولکول آب مورد حمله قرار می‌گیرد و باعث شکست آن می‌شود تا فنیل دیازن تولید و به واسطه واکنش یک الکترون برای تولید نیتروژن به راحتی اکسید شود [۱۸].

نتیجه‌گیری

فاضلاب تولید شده توسط صنایع یکی از منابع آلودگی است. از آنجایی که صنایع نساجی یکی از مصرف کنندگان اصلی آب است، مشکلی که در صنایع نساجی با آن مواجه هستیم، پسماند و فاضلاب‌های قابل دسترس است. همچنین مواد شیمیایی قرمز و رنگ‌های ممنوعه، سرطان‌زا و بسیار سمی هستند. این مواد شیمیایی نه تنها برای انسان‌ها سمی است بلکه برای زندگی آبزیان نیز سمی و خطرناک بوده و ممکن است باعث آلودگی مواد غذایی شوند. پساب‌های حاوی مواد رنگزا برای درمان و تصفیه بسیار دشوار هستند، زیرا رنگ‌ها مولکول‌های آلی غیر قابل انعطافی هستند که در برابر تجزیه هوازی، مقاوم و نسبت به نور پایدار هستند. رنگ‌های سنتزی در فاضلاب با استفاده از روش‌های سنتی نمی‌توانند رنگ‌زدایی شوند.

فناوری‌های حذف رنگ را می‌توان به سه دسته تقسیم کرد: زیستی، شیمیایی و فیزیکی. همه آنها دارای مزایا و معایبی هستند. تصفیه زیستی بیشتر از نظر اقتصادی ارزانترین جایگزین در مقایسه با سایر فرآیندهای فیزیکی و شیمیایی است. روش‌های تجزیه زیستی، مانند رنگ‌زدایی قارچی، تجزیه میکروبی، جذب توسط بیومس میکروبی و سیستم‌های تصفیه زیستی به‌طور معمول برای تصفیه پساب‌های صنعتی استفاده می‌شود، زیرا بسیاری از میکروارگانیسم‌ها مانند باکتری‌ها، مخمرها، جلبک‌ها و قارچ‌ها قادر به انباشت و تجزیه آلودگی‌های مختلف هستند.

پی‌نوشت

۱. کارشناس ارشد شیمی آلی، پژوهشکده حفاظت و مرمت آثار تاریخی - فرهنگی

2. Advanced oxidation processes (AOPs)

3. chemical oxygen demand (COD)

4. biochemical oxygen demand (BOD)

5. Mauvein

6. Total organic carbon (TOC)

7. Remazol Black B

8. Fongsatitkul, Elefsiniotis

9. Ozonation

10. Substrate

11. multi-copper oxidase

12. benzenediol: oxygen oxidoreductase

13. Pleurotus ostreatus

مراجع

[1] Anjaneyulu Y, Chary NS, Raj DSS. Decolourization of industrial effluents– available methods and emerging technologies–a review. Reviews in Environmental Science and Bio/Technology. 2005;4:245-73.

[2] Choi JW, Song HK, Lee W, Koo K-K, Han C, Na B-K. Reduction of COD and color of acid and reactive dyestuff wastewater using ozone. Korean Journal of Chemical Engineering. 2004;21:398-403.

[3] Chung Y-C, Chen C-Y. Degradation of azo dye reactive violet 5 by TiO2 photocatalysis. Environmental Chemistry Letters. 2009;7:347-52.

[4] K. Hunger, Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications. First Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2003, p. 685.

[5] D. Nuran, E. Esposito, Potential applications of oxidative enzymes and phenoloxidase-like compounds in wastewater and soil treatment: A review, Appl. Catalysis B: Environmental, 28 (2000) 83-99.

[6] Sharma S, Sharma S, Pathak S, Sharma K. Toxicity of the azo dye methyl red to the organisms in microcosms, with special reference to the guppy (Poecilia reticulata Peters). Bulletin of environmental contamination and toxicology. 2003;70:0753-60.

[7] Kuo W. Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent. Water Research. 1992;26:881-6.

[8] Ledakowicz S, Solecka M, Zylla R. Biodegradation, decolourisation and detoxification of textile wastewater enhanced by advanced oxidation processes. Journal of Biotechnology. 2001;89:175-84.

[9] Kim SH, Kim TW, Cho DL, Lee DH, Kim JC, Moon H. Application of characterization procedure in water and wastewater treatment by adsorption. Korean Journal of Chemical Engineering. 2002;19:895-902.

[10] Kiro D. Mojsov, Darko Andronikov, Aco Janevski, Aco Kuzelov, Stevan Gaber. the application of enzymes for the removal of dyes from textile effluents. Advanced technologies. 5(1) (2016) 36-41

[11] Lu X, Yang B, Chen J, Sun R. Treatment of wastewater containing azo dye reactive brilliant red X-3B using sequential ozonation and upflow biological aerated filter process. Journal of Hazardous Materials. 2009;161:241-5.

[12] Khadhraoui M, Trabelsi H, Ksibi M, Bouguerra S, Elleuch B. Discoloration and detoxicification of a Congo red dye solution by means of ozone treatment for a possible water reuse. Journal of Hazardous Materials. 2009;161:974-81.

[13] Hoigne, J & Bader, H 1976, 'Role of Hydroxyl Radical Reactions in Ozonation Processes 111 Aqueous Solutions'. Water Research, vol. 10. no. 5, pp. 377-386.

[14] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam, Remediation of dye in textile effluent: A critical review on current treatment technologies with proposed alternative. Bioresource Technology, 77 (2001) 247-255.

[15] B. Manu, S. Chaudhari, Anaerobic decolorization of simulated textile wastewater containing azo dyes, Bioresource Technology, 82 (2002) 225-231.

[16] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam, Remediation of dye in textile effluent: A critical review on current treatment technologies with proposedalternative, Bioresource Technolology,77 (2001) 247-255.

[17] K. Hunger, Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications. First Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2003, p. 685.

[18] D. Nuran, E. Esposito, Potential applications of oxidative enzymes and phenoloxidase-like compounds in wastewater and soil treatment: A review, Appl. Catalysis B: Environmental, 28 (2000) 83-99.

[19]. Somasiri, Wijetunga. Evaluation of the efficacy of upflow anaerobic sludge blanket reactor in removal of colour and reduction of COD in real textile wastewater: Bioresource Technology, 2008,. 99, pp. 3692–3699.

نویسنده
ساناز شبیکه[۱و۲]
*researchers4u@yahoo.com

بخش دوم

کاربردهای میکروسکوپ الکترونی عبوری محیطی درجا/بهنگام مجهز به سلول مایع در حوزه‌های مختلف

واژه‌های کلیدی
میکروسکوپ الکترونی عبوری، سلول مایع، آرایش نانوذرات، دستکاری نانوذرات، بایاسینگ الکتریکی، رسوب الکتروشیمیایی، لیتیوم‌دار کردن و لیتیوم زدایی، نانوباتری، علوم زیستی.

چکیده

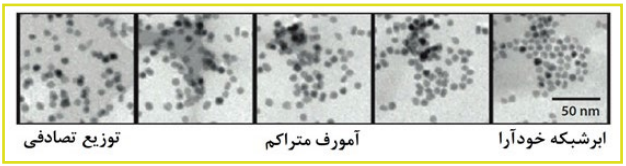
از زمان اختراع میکروسکوپ نوری، دانشمندان به دلیل محدودیت این میکروسکوپ در زمینه بزرگنمایی، به دنبال راه حلی بهینه به‌منظور مشاهده واضح و تصویربرداری از کوچکترین اجزای تشکیل دهنده نمونه‌های مورد نظر خود بودند. بنابراین، آنها برای ساخت ابزار و تجهیزات ارائه دهنده بزرگنمایی بسیار بالاتری نسبت به میکروسکوپ نوری تحقیقات خود را گسترش دادند. پس از تلاش‌های فراوان، ارنست روسکا با استفاده از ابزاری نوین به جای نور با عبور دادن پرتو الکترونی از نمونه‌ها موفق به حصول تصویری با بزرگنمایی غیرقابل مقایسه با میکروسکوپ نوری روی صفحه فلورسنت شد. این ابزار محدوده گسترده‌ای از بزرگنمایی‌ها (از بسیار پایین تا بسیار بالا) را برای کاربران فراهم آورده و از همان ابتدا به دلیل عبور دادن پرتو الکترونی از نمونه‌ها عنوان (میکروسکوپ الکترونی عبوری) را به خود اختصاص داد. رفع نسبی چالش دستیابی به بزرگنمایی بالاتر (البته هم اکنون نیز نیاز به حصول بزرگنمایی بسیار بالاتر محسوس است) منجر شد که محققان توجه خود را به مسئله مهم دیگری یعنی قابلیت مشاهده و تصویربرداری از نمونه‌ها با بزرگنمایی بالا درون محیط طبیعی‌شان معطوف کنند. هر یک از کاربران فعال در حوزه میکروسکوپ الکترونی عبوری از این مسئله مطلع بوده که به‌منظور جلوگیری از بروز هر گونه تداخل با محیط خلاء بالا موجود در کل دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری، نمونه‌ها پیش از وارد شدن به دستگاه ذکر شده باید به‌طور کامل آبگیری و خشک شوند. به‌صورت تقریبی، تمام نمونه‌ها در دنیای واقعی به‌طور طبیعی در دو محیط گازی و مایع (یا خود نمونه‌ها به شکل گاز و مایع بوده) قرار دارند. در این مقاله کاربردهای نوع ویژه‌ای از میکروسکوپ الکترونی عبوری با قابلیت مشاهده و تصویربرداری از نمونه‌های موجود در محیط مایع یا نمونه‌های از جنس مایع به‌طور درجا/بهنگام بررسی می‌شود. در صورتی که نمونه‌های ذکر شده خشک شوند، آنگاه محققان اطلاعات ارزشمندی را در رابطه با آنها از دست داده و قادر به مشاهده رخداد ویژگی‌های درجا/بهنگام آنها در مقیاس نانو نخواهند بود. با این حال، یکی از اولویت‌های محققان فعال در این حوزه، ایجاد ابزاری به‌منظور مشاهده و تصویربرداری درجا/بهنگام از نمونه‌های مورد نظر در محیط طبیعی‌شان (محیط مایع) است. در نتیجه، تمام فعالیت‌ها و تلاش‌های محققان در راستای تحقق بخشیدن به این امر یعنی مشاهده و تصویربرداری از نمونه‌های موجود در محیط مایع یا نمونه‌های مایع معطوف شد و در نهایت، ابزاری با عنوان «میکروسکوپ الکترونی عبوری محیطی درجا/بهنگام مجهز به سلول مایع» به‌صورت تجاری در بازار عرضه شد.

مقدمه

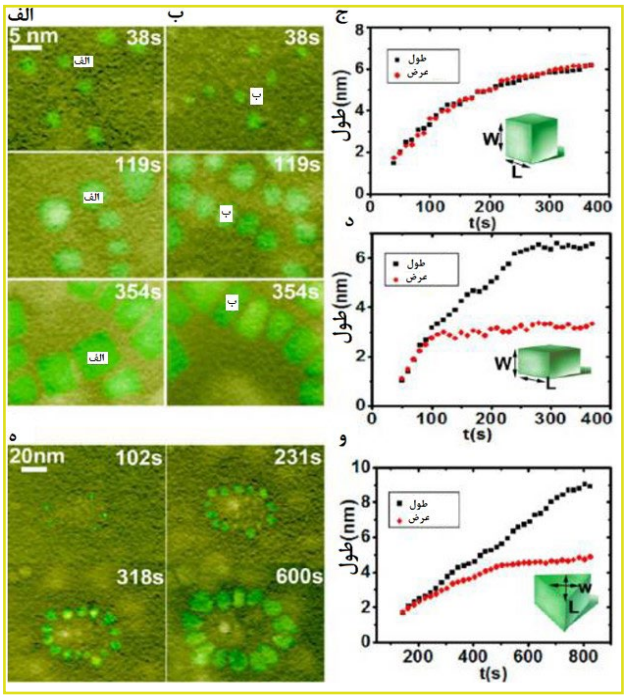
میکروسکوپ الکترونی عبوری به‌طور مرسوم برای مشاهده و تصویربرداری از نمونه‌های جامد خشک در حالت خلاء مورد استفاده قرار می‌گرفت. اما محققان به‌منظور دستیابی به پرسش‌های بی‌شمار خود نیاز به مشاهده و تصویربرداری از نمونه‌ها درون محیط طبیعی‌شان داشتند. نمونه‌ها در طبیعت و صنعت به‌صورت معمول در دو محیط طبیعی مایع و گازی موجود هستند. در این مقاله و مقاله پیشین (انتشار یافته در شماره ۳۸، تابستان ۱۴۰۱ فصلنامه دانش آزمایشگاهی ایران) به‌طور جامع کاربرد میکروسکوپ الکترونی عبوری برای مشاهده و تصویربرداری درجا/بهنگام از نمونه‌های مایع و نمونه‌های موجود در محیط مایع شرح داده شده‌است. پی بردن به جزئیات رفتاری و ساختاری در مقیاس نانومتر فرآیندهای محلول‌ها، نمونه‌های مایع/نمونه‌های درون محیط مایع با استفاده از روش‌های مرسوم امکان‌پذیر نبوده یا دشوار است. به‌عنوان مثال، مطالعه دقیق رفتار نمونه‌هایی نظیر: تجمع کلوئیدی، ذرات کاتالیست، نانوذرات، مواد انرژی، سلول‌های زیستی، نانومواد و درشت مولکول‌ها در محیط مایع برای دانشمندان و صنایع مختلف از اهمیت بالایی برخوردار است. مشاهده و تصویربرداری از واکنش‌های حوزه‌های شیمی، فیزیک و زیست به وقوع پیوسته درون محیط مایع در مقیاس اتمی و به‌صورت درجا/بهنگام از دیرباز یکی از آرزوهای محققان فعال در حوزه دانشگاهی و صنایع محسوب می‌شد. به همین منظور، به سیستمی نیاز است که تداخل این گونه از نمونه‌ها با خلاء موجود درون میکروسکوپ الکترونی عبوری مرسوم را به حداقل و در شرایط ایده‌آل به صفر برساند. در ابتدا برای ایجاد قابلیت تصویربرداری از نمونه‌ها در محیط مایع درون میکروسکوپ الکترونی عبوری، نمونه‌های مورد نظر را میان فویل‌های آلومینیومی فوق‌العاده نازک تعبیه می‌کردند. اما به دلیل معایب زیاد این روش، محققان به دنبال گزینه جاگزین مطلوب برای فویل‌های آلومینیومی بودند که پس از سال‌ها تحقیق به سلول مایع ساخته شده از مواد جدید دست یافتند. نخستین سلول مایع در سال ۱۹۴۴ ساخته شد. در این روش، لایه‌ای بسیار نازک از نمونه مورد نظر بین دو فیلم/غشاء فوق‌العاده نازک با قابلیت عبور دادن الکترون‌ها به صورت ساندویچ محصور شده و در این شرایط نمونه از محیط خلاء بسیار بالا موجود درون میکروسکوپ الکترونی عبوری مجزا می‌شود. باید در نظر گرفت که این روش با وجود مزیت‌های فراوان، با برخی چالش‌ها (نظیر: محدودیت قدرت تفکیک‌پذیری مکانی، تجمع بخار درون سلول‌های مایع و غیره) نیز روبه‌رو است. البته با توجه به پیشرفت‌هایی که اخیراً در حوزه فناوری نانوساخت انجام شده می‌توان در جریان استفاده از سلول‌های مایع مدرن با مواد تشکیل‌دهنده نوین به قدرت تفکیک‌پذیری زیر نانومتر نیز دست یافت. به‌منظور به‌کارگیری سلول مایع ذکر شده درون میکروسکوپ الکترونی عبوری و همچنین دستیابی به قابلیت مشاهده و تصویربرداری درجا/بهنگام از نمونه‌های مورد نظر تنها به اعمال تغییراتی جزئی در ساختار میکروسکوپ الکترونی عبوری نیاز است. هم اکنون محصولات تجاری ارائه شده نهایی با عنوان «میکروسکوپ الکترونی عبوری محیطی درجا/بهنگام مجهز به سلول مایع» در بازار برای رفع نیازمندی‌های کاربران حوزه‌های مختلف عرضه می‌شوند. در این مقاله، برخی از کاربردهای این نوع میکروسکوپ در حوزه‌های تحقیقاتی و صنعتی مختلف به‌طور تفصیلی بررسی می‌شوند.

▣ کاربرد TEM درجا/بهنگام مجهز به سلول مایع برای مشاهده و بررسی آرایش نانوذرات

اخیراً قابلیت خودآرایی نانوذرات توجه گروه زیادی از محققان را به خود جلب نموده است. این امکان وجود دارد که نانوذرات آرایش یافته ویژگی‌های مشترکی از گونه‌های مختلف مواد را به نمایش بگذارند، البته هر یک از نانوذرات ویژگی‌های همگن و تنظیم‌پذیری متناسب با ترکیب، اندازه و شکل خود ارائه می‌دهند. آرایش‌های نانوذرات در بیشتر موارد به‌صورت تجربی شکل می‌گیرند. درک هر چه بیشتر سازوکارهای اصلی و پایه‌ای فرآیند شکل‌گیری آرایش مورد نظر می‌تواند در روند خلق آرایه‌های مقیاس بزرگ نانوذرات مناسب برای معماری‌های کاربردی دستگاه مورد نظر بسیار موثر واقع شود. سلول مایع درون میکروسکوپ الکترونی عبوری[۳] یک بستر تصویربرداری مستقیم را برای مشاهده و بررسی خودآرایی اشیاء در مقیاس نانو فراهم می‌آورد. با توجه به این احتمال که فرآیند توزیع درون نانولایه متشکل از مایعی معین نزدیک به سطح از فرآیند توزیع درون مایع توده‌ای حقیقی متفاوت بوده، اما با این وجود بررسی خودآرایی نانوذرات درون سلول مایع TEM اطلاعات مفیدی را در رابطه با برهم‌کنش میان نانوذرات در اختیار محققان و دانشمندان قرار می‌دهد. پارک و همکاران [۱]، تشکیل ابرشبکه نانوذرات از نانوذراتی با توزیع تصادفی (شکل (۱)) تحت تاثیر نیروهای مویینگی و نوسانات/تغییرات محلول محلی با استفاده از فرآیند تبخیر محلی القاء شده در اثر تابش پرتو الکترونی را امکان‌پذیر می‌دانند. لیائو و همکاران [۲] گزارش کردند که خودآرایی نانوذرات در طول فرآیند رشد نانوذرات مورد نظر می‌تواند به‌صورت زنجیره، دایره و لایه‌ای دو بعدی نمایان شود (شکل (۲)).

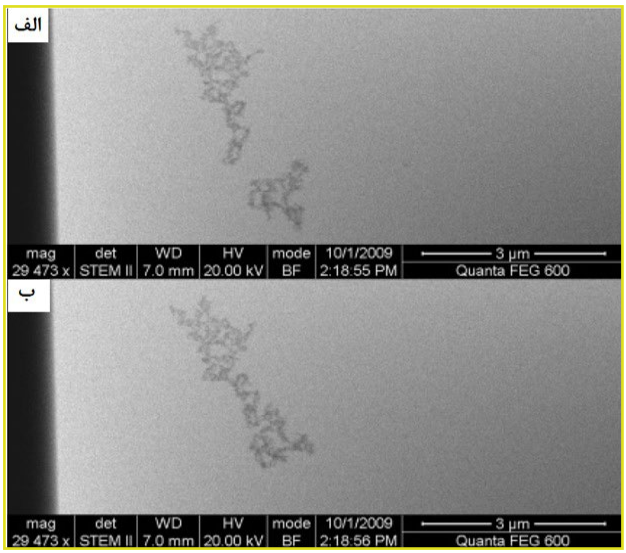


شکل (۱): تصاویر درجا/بهنگام از شکل‌گیری ابرشبکه با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری مجهز به سلول مایع [۱].



شکل (۲): رشد نانوذرات آهن-پلاتینیوم درون محلول حاوی اولئیل آمین ۵۰ درصد. (الف) و (ب): تصاویر ترتیبی نمایش دهنده فرآیند رشد نانوبلورهای آهن-پلاتینیوم، دو نانوذره با عنوان (الف) در انتهای زنجیره و (ب) در میانه زنجیره مشخص شده‌اند. (ج) و (د): نمایش تغییرات طول و عرض دو نانوذره ذکر شده موجود درون اشکال (الف) و (ب) به‌عنوان تابعی از زمان. (ه): تصاویر ترتیبی از فرآیند شکل‌گیری نانوذرات آهن-پلاتینیوم به‌صورت دایره‌ای شکل. (و): نمایش تغییرات طول و عرض نانوذره شکل گرفته درون تصویر (هـ) به‌عنوان تابعی از زمان [۲].

گروگن[۴] و همکاران [۳] با استفاده از سلول مایع سفارشی شاهد تجمع نانوذرات طلا بودند (شکل (۳)). سینتیک حرکت و بعد فراکتال تجمعات با توزیع محدود خوشه-خوشه سه بعدی فرآیند تجمع مورد نظر، سازگار است.



شکل (۳): تجمع خوشه-خوشه. دو خوشه منحصربفرد مشاهده شده در شکل (الف) به یکدیگر پیوسته و پس از گذشت یک ثانیه یک خوشه بزرگتر را در شکل (ب) تشکیل می‌دهند. خوشه‌های کوچک شکل گرفته در رویه رشد سه بعدی به‌صورت دو بعدی متراکم شده و در نهایت علیرغم محدود بودن درون کانال باریک تجمعات بزرگی با مشخصات سه بعدی حاصل می‌شود [۳].

لیو[۵] و همکاران [۴] در مقاله خود گزارش کردند که تابش پرتو الکترونی با انرژی بالا می‌تواند در شکل‌گیری فرآیند خودآرایی نانوذرات طلای پوشش یافته با یون‌های سیترات (CI^-)[۶] دارای بار منفی و سلولز تری استات (CTA^+)[۷] دربرگیرنده بار مثبت تاثیر بسزایی بر جای بگذارد. نانوذرات طلا هنگامی که در معرض پرتو الکترونی قرار گیرند، به دلیل وجود بارهای سطحی متفاوت رفتارهای مختلفی را از خود به نمایش می‌گذارند. هنگام فراتر رفتن شدت تابش پرتو الکترونی از آستانه ۵ pA/cm^2، نانوذرات با بار مثبت یک زنجیره را تشکیل دادند در صورتی که نانوذرات با بار منفی صرف نظر از تغییر شدت پرتو الکترونی، به‌طور ساکن سر جای خود ماندگار بودند.

▣ کاربرد TEM درجا/بهنگام مجهز به سلول مایع برای دستکاری نانوذرات با پرتو الکترونی

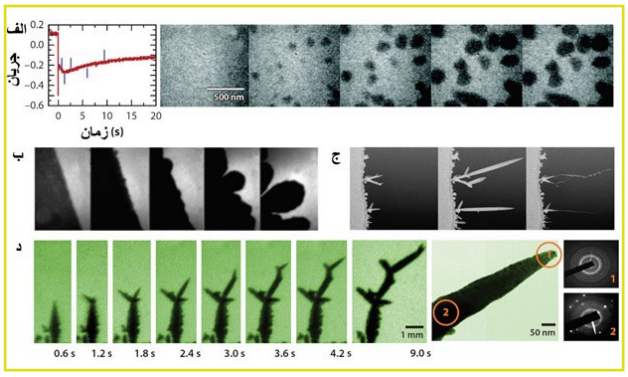
با استفاده از پرتو الکترونی با تمرکز بسیار بالا (یا به عبارت دیگر انبرک/پنس‌های الکترونی) می‌توان حرکت نانوذرات را دستکاری نمود و همچنین در حین مشاهده حرکت دینامیک/پویا نانوذره مورد نظر نیروهای برهم‌کنش میان نانوذرات را نیز بررسی کرد. اولشکو[۸] و هوه[۹] [۵] تحقیقات مقدماتی درباره پنس‌های الکترونی را آغاز کردند. آنها نشان دادند که ذرات آلومینیومی جامد با اندازه ۳۰۰-۲۰ nm درون یک آلیاژ زود ذوب شونده از جنس آلومینیوم-سیلیکون را با استفاده از پرتو الکترونی متمرکز درون میکروسکوپ الکترونی عبوری می‌توان به تله انداخت و آن را کنترل نمود. بتسون[۱۰] و همکاران [۶ و ۷] نیز در مقاله خود از به‌کارگیری پرتو الکترونی سریع درون دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری روبشی[۱۱] به‌منظور کنترل موقعیت نانوذرات طلای موجود روی لایه/ورقه کربن آمورف[۱۲] اطلاع داده‌اند.

ژنگ[۱۳] و همکاران [۸ و ۹] با استفاده از پرتو الکترونی موفق به دستکاری حرکت نانوذرات طلا درون سلول مایع TEM شده‌اند. درجه انعطاف‌پذیری در فرآیند دستکاری نانوذرات ذکر شده بی‌نظیر بود. در حقیقت، آنها نانوذرات طلا را درون پرتو الکترونی به تله انداخته و از آن لحظه به بعد حرکت نانوذرات از حرکت پرتو ذکر شده پیروی می‌کرد. یکی از اکتشافات منحصر به‌فرد این پروژه، قابلیت محاسبه مستقیم نیروی تله‌اندازی پرتو الکترونی با استفاده از رابطه احتمال توزیع نانوذرات طلا بود که در نهایت برابر با مقدار تقریبی ۱ pn محاسبه شد. آنها همچنین با استفاده از پرتو الکترونی، امکان‌پذیر بودن به تله انداختن چندین نانوذره درون یک سلول مایع را نیز نمایش دادند. چن[۱۴] و همکاران [۱۰] در مقاله خود گزارش کردند که نانوذرات را خارج از پرتو الکترونی نیز می‌توان جذب نمود. نیروی محرکه فرآیند دستکاری توسط پرتو الکترونی در واقع

به اثرات شارژ الکتریکی نسبت داده شده که تابعی از فاصله ذره تا پرتو است. به‌طور کلی، ماهیت برهم‌کنش نانوذره-پرتو الکترونی نیازمند بررسی‌های بیشتر است. با علم به این مسئله که عملیات دستکاری نانوذرات توسط قابلیت پنسی پرتو الکترونی منجر به حصول کاربردهای مؤثری شده، اما تحقیق درباره توزیع و آرایش نانوذرات با استفاده از سلول مایع در TEM مستلزم کنترل دقیق نوسانات پرتو الکترونی است. به‌منظور تحقق این امر، علاوه‌بر کاهش دوز پرتو الکترونی ضروری است که این پرتو به‌صورت متناوب برای عملیات مقایسه‌ای (آزمایش‌های کنترل) خاموش نیز شود.

▣ کاربرد TEM درجا/بهنگام مجهز به سلول مایع برای بررسی بایاسینگ الکتریکی و رسوب الکتروشیمیایی

می‌توان با افزودن الکترودهای از پیش طراحی شده درون سلول مایع، آزمایش‌های الکتروشیمیایی را روی نمونه‌های مورد نظر انجام داد. الکترودها را می‌توان از مواد متنوعی نظیر: طلا، تیتانیوم[۱۵]، پلاتینیوم و کربن تهیه کرد. البته در بیشتر آزمایش‌ها از الکترودهایی از جنس طلا استفاده می‌شود. به‌منظور بررسی درجا/بهنگام رسوب الکتروشیمیایی فلزات درون TEM باید از سلول مایع الکتروشیمیایی استفاده کرد (شکل (۴)). در شکل (۴-الف) فرآیند رسوب الکتروشیمیایی مس درون سلول مایع مورد نظر نمایش داده شده‌است.



شکل (۴): (الف): نمودار جریان بر حسب زمان و تصاویر ثبت شده در طول فرآیند رسوب مس روی طلای چند بلوری در شرایط اعمال پتانسیل ۰/۰۷ V-. (ب): رسوب الکتریکی مس روی پلاتینیوم چند بلوری با استفاده از الکترولیت تصویر (الف). (ج): رشد و عقب‌نشینی دندریت درون نیترات سرب ($PbNO_3$)[۱۹] ۱/۵ M در طول اعمال پالس‌های ولتاژ به شکل موج مربعی [۱۱]. (د): تصاویر ترتیبی میکروسکوپ الکترونی عبوری تهیه شده از رشد الکتروشیمیایی دندریت‌های سربی [۱۲].

فرآیند رشد مس در شرایط اعمال بایاس الکتریکی با ولتاژ ثابت روی الکترود طلا، چند بلوری در الکترولیت سولفات مس اسیدی شده، به وقوع می‌پیوندد. در این صورت می‌توان توزیع مکانی و سینتیک رشد هر یک از جزایر مسی را ثبت نمود. رشد خوشه‌های مس می‌تواند با برنامه الکتروشیمیایی اعمال شده هماهنگ شود. مسیرهای توزیع/انتشار مس، هسته‌زایی جزیره و سازوکارهای رشد را می‌توان از طریق مقایسه نرخ‌های رشد اندازه‌گیری شده از ویدئوی به‌دست آمده از آزمایش‌های درجا/بهنگام با اطلاعات محاسبه شده از مدل‌های الکتروشیمیایی بررسی کرد. همچنین، مقیاس‌گذاری حجم جزایر و در نتیجه بار منتقل شده از منطقه تصویربرداری شده (μm^2 ۲) نسبت به کل منطقه الکترود (μm^2 ۲۰۰۰) و مقایسه آن با جریان اندازه‌گیری شده نشان می‌دهد که تمام مناطق الکترود مورد نظر حتی آنهایی که خارج از محدوده دید بوده به‌صورت یکنواخت رفتار می‌کنند. اجرای این نوع درجه‌بندی برای تحلیل کمّی فرآیندهای الکتروشیمیایی بسیار مهم است. آزمایش‌های مشابه، اثرات مواد افزودنی و همچنین پرتو الکترونی را مورد بررسی قرار داده‌اند. ناپایداری زمانی رخ داده که فرآیند مورد نظر با روند توزیع/انتشار از طریق الکترولیت به‌گونه‌ای کنترل شده تا مناطق پیشروی کننده درون الکترولیت توانایی جمع‌آوری یون بیشتر و همچنین پیشروی فراتر را داشته باشند. در شکل(۴-ب) توسعه ناپایدار جبهه رشد مس نمایش داده شده‌است. دستیابی به رشد عرضی لایه یکنواخت از طریق کنترل رشد و شرایط شیمیایی الکترولیت امکان‌پذیر است. سناریوی رشد عرضی، مدل جالب توجهی را برای فرآیند شارژ در باتری‌های ثانویه نظیر باتری‌های از جنس روی[۱۶] یا سرب را فراهم می‌آورد. در باتری‌ها عملیات کنترل فرآیند رشد صفحه‌ای جبهه از اهمیت به سزایی برخوردار است، چرا که رسوب غیر یکنواخت فلز مورد نظر بر آند در طول فرآیند شارژ می‌تواند منجر به اتصال کوتاه باتری و در نهایت وارد آمدن آسیب جدی و حتی در بعضی مواقع آتش گرفتن آن شود.

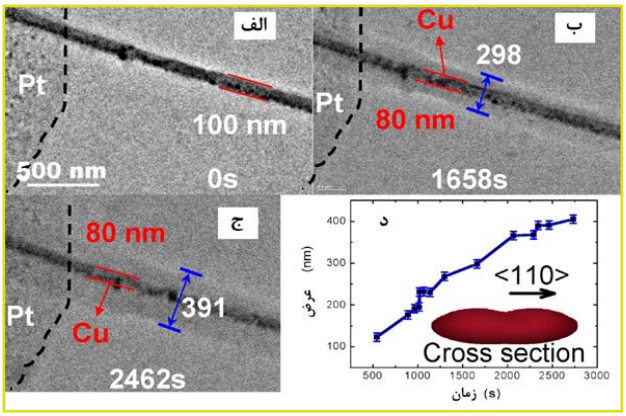
وایت[۱۷] و همکاران [۱۱] نیز درباره رسوب الکتریکی سرب درون یک سلول مایع الکتروشیمیایی TEM (شکل (۴-ج)) تحقیق کرده‌اند. پس از اعمال پتانسیل الکتریکی، دندریت‌ها رفتار متغیری از خود به نمایش گذاشته (برخی رشد و برخی عقب‌نشینی کردند)، این نتایج مشابه نتایج حاصل از باتری‌های سرب-اسیدی مرسوم است. سان[۱۸] و همکاران [۱۲] سازوکارهای رشد دندریت‌های سرب در زمان رسوب روی الکترودها در شرایط اعمال پتانسیل را بررسی نمودند. آنها به‌منظور مشاهده جریان اصلی واکنش درون سلول مایع و همچنین جلوگیری از وقوع اتمام الکترولیت درون چنین نانودستگاه‌هایی، از طریق محدود ساختن مناطقی از الکترود که در معرض الکترولیت قرار گرفته موفق به ساخت یک سلول مایع الکتروشیمیایی شدند. آزمایش ذکر شده با پیشروی سریع و شکافت نوک اطلاعاتی، جزئیات تفصیلی بسیار دقیقی را درباره فرآیند شکل‌گیری دندریت‌های سربی فراهم آورد. مؤلفان مقاله ذکر شده با در اختیار داشتن مشخصه‌یابی دقیق و جامع به این نتیجه

دست یافتند که نوک یک شاخه شامل نانودانه‌های چند بلوری بوده که در نهایت به تک شاخه بلوری تبدیل می‌شود (شکل (۴-د)). این مقاله رشد الکتروشیمیایی منحصر به‌فرد دندریت‌های تک بلور در طول فرآیندهای: هسته‌زایی، تجمع، هم ترازی و اتصال دانه‌های کوچک با جهت‌گیری تصادفی را شرح می‌دهد. همچنین اثبات نموده است که غلظت سرب درون الکترولیت به شدت بر ریخت‌شناسی/مورفولوژی فرآیند شکل‌گیری دندریت‌ها تاثیرگذار است.

▣ کاربرد TEM درجا/بهنگام مجهز به سلول مایع برای بررسی لیتیوم‌دار کردن و لیتیوم‌زدایی نانوباتری درون سلول مایع

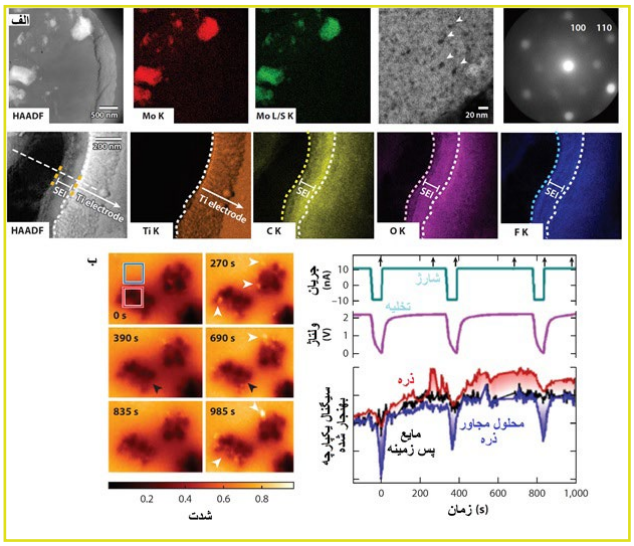
پیشرفت بی‌نظیری در زمینه مشاهده و بررسی مستقیم تکامل شیمیایی و ساختاری الکترودهای مورد استفاده برای باتری‌های لیتیوم-یون[۲۰] صورت پذیرفته است. نخستین تحقیق در رابطه با مشاهده مستقیم شارژ و تخلیه باتری‌های ذکر شده توسط ونگ[۲۱] و همکاران [۱۳] و هوانگ[۲۲] و همکاران [۱۴] با بکارگیری سلول مایع باز درون TEM درجا/بهنگام انجام گرفته است. این نوع باتری شامل الکترولیت مبتنی بر مایع یونی سازگار با خلاء، الکترود تک نانوسیمی و لیتیوم-کبالت اکسید[۲۳] توده‌ای به‌عنوان الکترود کمکی است. یک الکترولیت مایع یونی معمولی شامل لیتیوم بیس (تری فلوئور متان سولفونیل) ایمید[۲۴] ۱۰ درصدی حل شده درون یک مایع یونی آب گریز یعنی ۱- بوتیل-۱- متیل پیرولیدینیوم پایه تری فلورو متان سولفونیل ایمید[۲۵] است. در نتیجه اجرای عملیات تر کنندگی مایع یونی یک لایه باریک الکترولیت حول نانوسیم ذکر شده تشکیل می‌شود. بنابراین، این پیکربندی در امر شکل‌گیری پوشش همدیس حول مؤلفه فعال درون الکترود با استفاده از الکترولیت مایع، تا حدی مشابه پیکربندی باتری واقعی رفتار می‌کند. پیکربندی سلول مایع باز دستیابی به قدرت تفکیک‌پذیری مکانی در سطح اتمی و همچنین قابلیت تحلیل سازوکارهای وارد ساختن یون لیتیوم درون مواد الکترود در طول چرخه شارژ/تخلیه را امکان‌پذیر می‌سازد. این فناوری سلول مایع باز در زمینه آشکارسازی جزئیات مهم تکامل ساختاری و سازوکارهای فرآیند لیتیوم‌دار کردن، به ویژه مواد آند نظیر: سیلیکون، ژرمانیوم، اکسید آلومینیوم[۲۶]، اکسید قلع[۲۷]، ZnO، گرافن، و نانولوله‌های کربنی ابزاری موثر برای محققان بوده است. البته این روش دارای معایبی نیز است. نخستین عیب عبارت است از اتصال نقطه‌ای الکترولیت مورد استفاده با الکترود. این امر به احتمال زیاد، الگوی توزیع و پخش یون‌های لیتیوم درون الکترود را اصلاح نموده و به همین دلیل نتایج حاصل شده نمایشگر وقایع رخ داده درون باتری واقعی (که در آن الکترود کاملاً درون الکترولیت مایع فرو رفته) نیست. عیب دوم مربوط به منع استفاده از الکترولیت‌های فرار مبتنی بر کربن درون LIBهای تجاری درصورت به‌کارگیری پیکربندی سلول مایع باز است.

گو[۲۸] و همکاران [۱۵] با بکارگیری سلول مایع مهر و موم شده فرآیندهای لیتیوم‌دار کردن و لیتیوم‌زدایی نانوسیم سیلیکونی درون الکترولیت باتری و دیگر ساختارهای مربوطه را بررسی نمودند (شکل (۵)).



شکل (۵): بررسی فرآیند لیتیوم‌دار کردن نانوسیم از جنس سیلیکون (Si)[۲۹] با پوشش مس (Cu-Si) (Cu) با استفاده از TEM درجا/بهنگام مجهز به سلول مایع. (الف): تصویر TEM نمایش دهنده حالت طبیعی نانوسیم Cu-Si در زمان صفر ثانیه. (ب): شکل‌گیری هسته-پوسته نانوسیم Cu-Si در طول فرآیند لیتیوم‌دار کردن در زمان ۱۶۵۸ s. (ج): تصویر TEM از نانوسیم Cu-Si در زمان ۲۴۶۲ s. (د): نمودار تغییرات عرض نانوسیم ذکر شده به‌عنوان تابعی از زمان. لازم به ذکر است که در تمام تصاویر از (الف) تا (ج) منطقه اتصال Pt با استفاده از خطوط سیاه رنگ در سمت چپ تصویر مشخص شده‌است. تصویر داخلی شکل (د) نماینده سطح مقطع پس از واکشیدگی ناهمسانگرد نانوسیم Si به دلیل وارد شدن لیتیوم با حداکثر گسترش حجم در طول جهت <۱۱۰> است [۱۵].

وقوع واکنش‌های پیچیده در رابط/واسطه الکترود-الکترولیت منجر به تشکیل لایه‌ای خنثی (فاز میانی الکترولیت جامد[۳۰]) در سطح الکترود ذکر شده می‌شود. وجود SEI برای عملکرد و طول عمر باتری بسیار مهم است، زیرا کنترل کننده فرآیند خنثی‌سازی، پایداری و امپدانس الکترود مربوطه است. به همین دلیل ساختار، ترکیبات شیمیایی و تکامل SEI با چرخه باتری مورد نظر از مسائل مهم مورد بررسی برای محققان و دانشمندان محسوب می‌شود. دو مقاله‌ای که اخیراً انتشار یافته‌اند با استفاده از سلول‌های مایع مهر و موم شده به بررسی جوانب شکل‌گیری SEI پرداخته‌اند. ژنگ و همکاران [۱۶] هنگام اجرای فرآیندهای الکتروشیمیایی لیتیوم‌دار کردن و لیتیوم‌زدایی آندهای طلا درون الکترولیتی از جنس $EC/DECLiPF_6$[۳۱] به این نتیجه دست یافتند که فرآیند لیتیوم‌دار کردن به همراه رشد دندریت فلز لیتیوم، تجزیه الکترولیت و شکل‌گیری SEI در طول ولتسنجی چرخه‌ای به‌صورت ناهمگن به وقوع می‌پیوندد (شکل (۶)).



شکل (۶): (الف): تصویر TEM درجا/بهنگام از واکنش دی سولفید مولیبدن[۳۲] روی الکترود تیتانیوم در شرایط استفاده از سلول مایع الکتروشیمیایی و همچنین نمایش شکل‌گیری بلادرنگ رابط/واسطه الکترود-الکترولیت درون الکترولیت تجاری $EC/DECLiPF_6$/ که سلول مایع مورد نظر از آن پر شده‌است [۱۷]. (ب، سمت چپ): تصویر TEM دربر گیرنده انرژی فیلتر شده درجا/بهنگام که ثبت کننده تکامل شیمیایی و ساختاری یون لیتیوم-فسفات آهن[۳۳] به‌عنوان کاتد و الکترود کمکی از جنس کربن فعال شده برای یک باتری لیتیوم-یون است. برخی از مناطق ذره مورد نظر به دلیل اعمال فرآیند لیتیوم‌زدایی و تقسیم شدن خوشه ذره مربوطه ابتدا نورانی و سپس محو می‌شوند. سر پیکان‌های سفید رنگ نمایانگر ذرات شارژ شده نورانی و سر پیکان‌های سیاه رنگ نیز نشان دهنده ذرات تخلیه شده تاریک هستند. (ب، سمت راست): شدت کل یکپارچه در مناطق مختلف (مناطقی از تصویر (ب، سمت چپ) که با مربع‌های قرمز و آبی رنگ نشان‌دار شده‌اند) که بر حسب ولتاژ ردیابی شده‌است [۱۸].

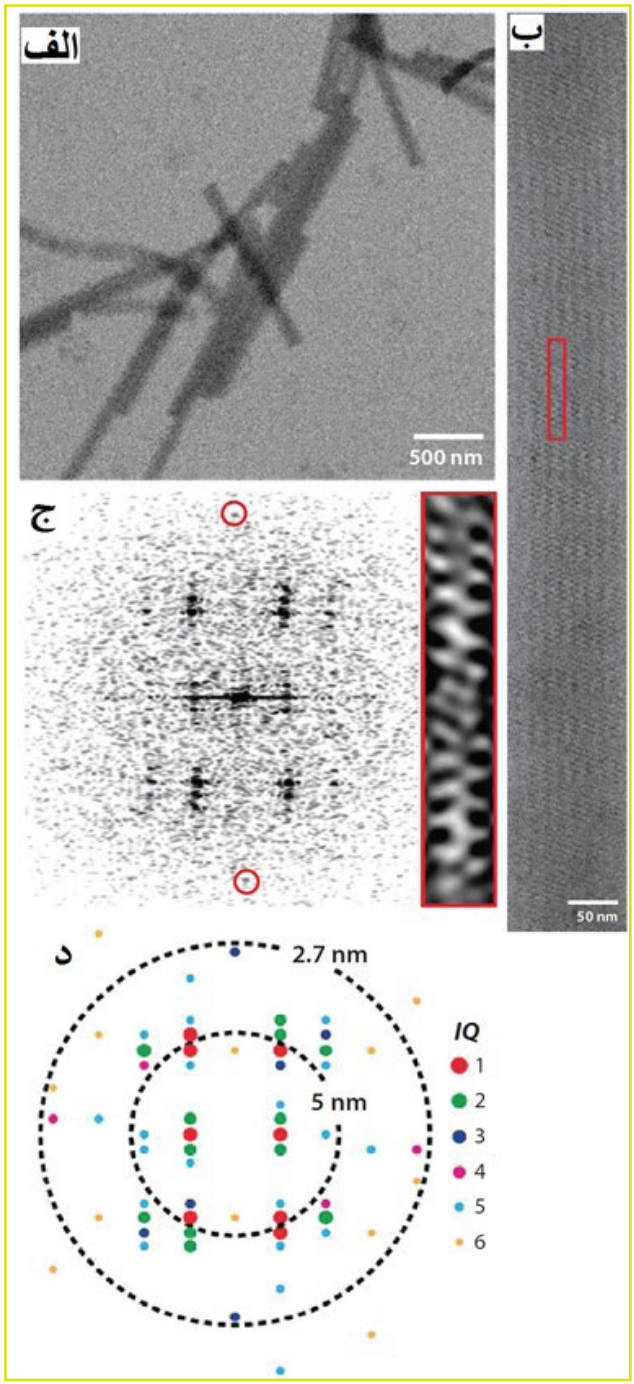
توسعه به‌صورت یکنواخت لایه SEI روی الکترود طلا هم‌زمان با رشد دندریت لیتیوم روی الکترود دیگر مشاهده شده‌است. به‌طور مشابه در تحقیقی دیگر که از EC/DE-$CLiPF_6$/ استفاده شده، لایه SEI نه به‌صورت یکنواخت بلکه به‌طور دندریتی/دارینه‌ای روی الکترود طلا شکل گرفته است. لایه SEI ذکر شده پیش از رسوب/لایه‌نشانی لیتیوم شکل گرفته و حتی پس از انحلال لیتیوم نیز روی سطح باقی خواهد ماند. شکل‌گیری SEI به‌صورت دندریتی پیش از رسوب/لایه‌نشانی لیتیوم نشانگر این امر است که ترکیب الکترولیت روی رسوب/لایه‌نشانی لیتیوم تاثیرگذار است. رسوب/لایه‌نشانی لیتیوم توسط سایر گروه‌ها نیز مشاهده شده‌است [۱۹ و ۲۰]. واکنش لیتیوم-طلا درون یک الکترولیت تجاری توسط ژنگ و همکاران [۲۱] بررسی شده‌است. انتقال یون لیتیوم درون $LiFePO_4 \leftrightarrow FePO_4$ به‌عنوان یک مثال آزمایشی برای پاسخگویی به پرسش‌های علمی مربوط به انتقال یونی درون مواد کاتد عمل می‌کند. حذف و وارد ساختن یون‌های لیتیوم درون این سیستم منجر به تغییر/گذار فاز برگشت‌پذیر $LiFePO_4 \leftrightarrow FePO_4$ می‌شود. به‌منظور انتقال یون لیتیوم سه مدل پیشنهاد شده‌است: هسته کوچک شونده، مهاجرت مرزی فاز و محلول جامد. هنوز به درک کمّی و اصولی در رابطه با همبستگی انتقال یونی با ساختار مورد نظر دست پیدا نشده‌است. هولتز[۳۴] و همکاران [۲۲] سازوکارهای تخریب و سینتیک انتقال یون لیتیوم درون ذرات $LiFePO_4$ در طول چرخه‌های شارژ/تخلیه را با استفاده از روش تصویربرداری TEM انرژی فیلتر شده بررسی کردند. قله افت انرژی والانس در ۵ Ev که برای $FePO_4$ (نه $LiFePO_4$) منحصربفرد بوده در این مورد انتخاب شده‌است. این امر در حقیقت تعیین وضعیت فرآیند لیتیوم‌دار کردن الکترود $LiFePO_4$ و الکترولیت آبی حول آن به‌صورت بلادرنگ در طول رویه شارژ و تخلیه الکتروشیمیایی با قدرت تفکیک‌پذیری در مقیاس نانو را امکان‌پذیر می‌کند. فرآیند لیتیوم‌زدایی با توجه به روند آهسته هسته‌زایی و رشد درون هر ذره (که از لبه آغاز و در کل ذره ادامه یافته) به‌صورت ذره به ذره به وقوع می‌پیوندد. غنی‌سازی/تخلیه لحظه‌ای لیتیوم حاصل شده در طول فرآیند لیتیوم‌دار کردن و لیتیوم‌زدایی ذره مورد نظر مزایای تصویربرداری در مقیاس نانو در شرایط عملیاتی را آشکار می‌سازد.

▣ کاربرد TEM درجا/بهنگام مجهز به سلول مایع برای علوم زیستی

به‌منظور آشکار نمودن کارکردها و ساختارهای سلولی دستیابی به قابلیت مشاهده درجا/بهنگام سلول‌ها و فرآیندهای سلولی مربوطه با قدرت تفکیک‌پذیری بالا درون محیط‌های مایعی اصلی از اهمیت به‌سزایی برخوردار است. درک کارکرد سلولی در سطح مولکولی نیازمند به‌کارگیری روش‌هایی است که قابلیت تصویربرداری از سلول‌های کامل با ارائه قدرت تفکیک‌پذیری نمایش دهنده پروتئین‌های مجزا در محیط طبیعی خود را داشته باشند. به‌منظور مطالعه کارکرد سلولی تاکنون عملیات تصویربرداری با بهره‌گیری از میکروسکوپ نوری به کمک برچسب‌های فلورسنت از فرآیندهای توزیع پروتئین درون سلول‌های زنده موجود در مایع مورد نظر انجام می‌شد. روش‌های ارائه دهنده قدرت تفکیک‌پذیری فوق‌العاده بالا دیگر با محدودیت پراش درون میکروسکوپ نوری مواجه نبوده اما هنوز هم قدرت تفکیک‌پذیری مکانی آنها به ۲۰-۱۰ nm محدود است. از آنجایی که میکروسکوپ‌های الکترونی عبوری به آسانی قادر به دستیابی به قدرت تفکیک‌پذیری در سطح نانومتر است، لذا ابزاری مناسب برای بررسی ساختارهای سلولی محسوب می‌شوند. اما متاسفانه روش‌های مرسوم آماده‌سازی نمونه قابلیت بررسی درجا/بهنگام نمونه‌های مایع را محدود می‌سازد. به دلیل وجود

شرایط خلاء بالا در میکروسکوپ‌های ذکر شده، نمونه‌های زیستی باید پیش از قرار گرفتن درون TEM فرآیند طولانی آماده‌سازی (نظیر: تثبیت شیمیایی، رنگ آمیزی با فلز سنگین، تعبیه در محیط پلاستیکی، برش و یا انجماد) را طی نمایند. تصویربرداری درجا/بهنگام از کل نمونه زیستی واقع درون محیط مایع طبیعی با قدرت تفکیک‌پذیری مکانی بالا درک عمیقی از فرآیندهای درون سلولی و ساختارهای سلولی را فراهم می‌آورد. به‌منظور بررسی سریع و درجا/بهنگام فرآیندهای پویا به وقوع پیوسته درون نمونه‌های زیستی، این نمونه‌ها باید به‌صورت کاملا هیدراته/آبدار و غیر منجمد درون میکروسکوپ مربوطه قرار گیرند. میکروسکوپ الکترونی عبوری درجا/بهنگام مجهز به سلول مایع اخیراً برای سیستم‌های دربرگیرنده نانوساختار به‌صورت تجاری عرضه شده‌است. این امر فرصت تصویربرداری و نظارت بر نمونه‌های زیستی مستقر در محیط کاملاً هیدارته/آبدار و در نتیجه دستیابی به اطلاعات پویا/دینامیک بلادرنگ را برای کاربران فراهم می‌آورد [۲۳].

هوانگ و همکاران [۲۴] با استفاده از سلول تر دارای قابلیت تنظیم شوندگی خودکار در میکروسکوپ الکترونی عبوری موفق به رشد دادن و بررسی سلول و باکتری مورد نظر درون محیط مایع شدند. میرسایدوف[۳۵] و همکاران [۲۵] دسته‌های آکروزومی[۳۶] موجود درون آب را با استفاده از سلول مایع مهر و موم شده تصویربرداری نموده و هنگام اعمال دوزهای $35\ e/Å^2$ ~ به قدرت تفکیک‌پذیری فراتر از ۲/۷ nm دست یافتند (شکل (۷)). این روش، تصویربرداری از اجتماعات درشت مولکولی رنگ آمیزی نشده و بدون برچسب درون آب با قدرت تفکیک‌پذیری محدود میکروسکوپ نوری را به قدرت تفکیک‌پذیری نانومتری میکروسکوپ الکترونی عبوری تعمیم می‌دهد. ونگ و همکاران [۲۶] از طریق بکارگیری سلول‌های مایع گرافنی STEM با قابلیت ابیراهی اصلاح شده دیگر نمونه‌های زیستی را درون محیط طبیعی خود بررسی کردند. دستیابی به ساختارهای اتمی و الکترونیکی پروتئین فریتین[۳۷] هیدراته/آبدار از طریق کپسوله‌سازی/پوشینه نمودن درون گرافن تک لایه به‌طور زیست سازگار با استفاده از میکروسکوپ الکترونی و طیف‌سنجی امکان‌پذیر است. نتایج حاصل شده اثبات نمودند که استفاده از گرافن منجر به کاهش آسیب تابش پرتو الکترونی بر شکست پیوند هیدروژنی می‌شود. مولفان مقاله ذکر شده، کاهش والانس آهن از میزان +۳ به +۲ را با قدرت تفکیک‌پذیری نانومتری درون فریتین اندازه‌گیری کردند که این امر نشان دهنده مراحل اولیه آزادسازی آهن با استفاده از فریتین است. پارک و همکاران [۲۷] درباره نمونه‌های زیستی درون سلول مایع گرافنی تحقیق کردند. ورقه‌های چند لایه گرافنی نمونه‌های زیستی را درون محیط مایع برای بررسی توسط TEM محصور و محفوظ نمودند. آنها با اعمال دوز پایین در دمای اتاق و همچنین استفاده از سلول مایع گرافنی به‌منظور مشاهده مستقیم ساختار ویروس‌های آنفولانزا درون محلول بافر طبیعی‌شان در دمای اتاق موفق شدند به قدرت تفکیک‌پذیری مکانی در مقیاس نانومتر دست یابند. سلول مایع گرافنی برای تحقیق در مورد سلول‌های کامل درون شرایط تر با استفاده از TEM نیز بکار برده شده‌است.



شکل (۷): تصویربرداری از پروتئین‌ها درون سلول مایع. (الف): تصویر با بزرگنمایی پایین از دسته‌های آکروزومی دربر گیرنده قطر ۸۰ nm‌ای درون محیط مایع. (ب): دسته آکروزومی در جهت‌گیری h۰۱. سلول واحد با مستطیل قرمز رنگ نمایش داده شده‌است. (ج): الگوی تبدیل فوریه از قسمتی از تصویر (ب). دور بازتابش صفحه محوری در ۲/۷ nm دایره کشیده شده‌است. در اینجا مستطیل بزرگ قرمز رنگ نماینده بازسازی سلول واحد مورد نظر از بازتاب‌هایی با نسبت سیگنال به نویز ۱/۲ < است. (د): نقشه موقعیت هم فاز و تربیعی[۳۸] تبدیل فوریه و پوسته‌های قدرت تفکیک‌پذیری در ۲/۷ nm و ۵ nm [۲۵].

نتیجه‌گیری

فناوری‌های مشخصه‌یابی مدرن درک بهتری از نانوساختار نمونه‌ها برای کاربران هر حوزه فراهم می‌آورند. به همین دلیل در سال‌های اولیه ظهور میکروسکوپ الکترونی عبوری، محققان تنها به حصول بزرگنمایی بیشتر و قدرت تفکیک‌پذیری مطلوب‌تر فکر می‌کردند. اما با گذشت زمان آنها متوجه شدند که بررسی نمونه‌ها با TEM تمام جزئیات واقعی و فرآیندهای پویا را آشکار نمی‌سازد. دلیل اصلی این امر، الزام خشک شدن و ثابت بودن نمونه قرار گرفته درون TEM به‌منظور جلوگیری از تداخل با خلاء بسیار بالا موجود درون آن بود. دانشمندان به این نتیجه رسیدند که برای درک بهتر واکنش‌ها، فرآیندهای پویا، و ساختارهای دقیق نمونه‌ها در مقیاس نانو باید آنها را در محیط طبیعی‌شان بررسی کنند. در غیر اینصورت نتیجه به‌دست آمده از TEM در دنیای واقعی کاربرد مؤثری نخواهد داشت. در دنیای واقعی نمونه‌ها در دو محیط مایع و گازی موجود هستند. در اینجا تمرکز بر نمونه‌های موجود در محیط مایع و نمونه‌های دربر گیرنده حالت مایع معطوف شده‌است. به‌منظور مشاهده و تصویربرداری از این نوع نمونه‌ها درون TEM، تجهیزاتی با عنوان «سلول مایع» بکار گرفته می‌شود. در این روش، لایه‌ای بسیار نازک از نمونه مورد نظر بین دو فیلم/غشاء فوق‌العاده نازک (به‌طور معمول از جنس گرافن، نیترید سیلیکون و غیره ساخته شده) با قابلیت عبور دادن الکترون‌ها به‌صورت ساندویچ مهر و موم شده و از خلاء بسیار بالا درون TEM جدا می‌شود. این نوع از TEM با عنوان «میکروسکوپ الکترونی عبوری محیطی درجا/بهنگام مجهز به سلول مایع» شناخته می‌شود. این ابزار قابلیت مشاهده و تصویربرداری زنده از فرآیندهای پویا شکل‌گیری، تجزیه، و تبدیل شدن نمونه‌ها درون محیط مایع را ارائه می‌کند. در این نوع میکروسکوپ می‌توان از نمونه‌های مایع با ضخامت چند میکرومتری نیز تصویربرداری کرد اما قدرت تفکیک‌پذیری به شدت کاهش می‌یابد. این دستگاه قدرتمند در راستای تسریع بخشیدن به اکتشافات آینده در حوزه علم مواد و علوم زیستی از اهمیت بالایی برخوردار است. با وجود دستاوردهای بسیار مهم این دستگاه در حوزه‌های علمی و صنعتی مختلف، هنوز چالش‌هایی پیش روی آن باقیمانده است. به‌عنوان مثال، کمینه‌سازی تاثیرات پرتو الکترونی بر فرآیندهای تصویربرداری به عنوان یکی از مهمترین چالش‌ها معرفی شده‌است. این امر حقیقت داشته که می‌توان با بکارگیری آشکارسازهای مستقیم الکترون نوین اثرات پرتو الکترونی را تا حد قابل توجهی کاهش داد، اما باید توجه داشت که رابطه‌ای ذاتی میان شار الکترون، قدرت تفکیک‌پذیری مکانی و قدرت تفکیک‌پذیری زمانی وجود دارد. در این شرایط اگر شار الکترون در دوربین کاهش یافته، تصاویر نهایی به شدت مستعد به نویز بوده و تفسیر آنها با اشکال روبرو می‌شود. در آینده انتظار می‌رود با پیشرفت‌هایی که در حوزه ساخت نانوابزار و روش‌های محاسباتی به وقوع پیوسته این نوع TEM به روشی جدایی‌ناپذیر با کاربردی گسترده و مؤثر در بیشتر حوزه‌های تحقیقاتی و صنعتی تبدیل شود.

پی‌نوشت

۱. لیسانس الکترونیک، کارشناس آزمایشگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری دانشگاه شیراز و عضو کارگروه تخصصی میکروسکوپ الکترونی عبوری

3. Transmission Electron Microscopy (TEM)
4. Grogan
5. Liu
6. Citrate
7. Cellulose triacetate
8. Oleshko
9. Howe
10. Batson
11. scanning transmission electron microscope (STEM)
12. Amorphous
13. Zhang
14. Chen
15. Titanium (Ti)
16. Zinc
17. White
18. Sun
19. Lead nitrate
20. Lithium-Ion Batteries (LIB)
21. Wang
22. Huang
23. Lithium-Cobalt Oxide (LiCoO_2)
24. Lithium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide (LiTFSI)
25. 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide (P_{14}TFSI)
26. Aluminium Oxide (Al_2O_3)
27. Tin(IV) oxide (SnO_2)
28. Gu
29. Silicon
30. Solid Electrolyte Interphase (SEI)
31. Lithium hexafluorophosphate solution in ethylene carbonate and diethyl carbonate
32. Molybdenum disulfide (MoS_2)
33. Lithium Ion - Iron Phosphate (LiFePO_4)
34. Holtz
35. Mirsaidov
36. Acrosomal
37. Ferritin
38. In-phase and Quadrature (IQ)

مراجع

[1] Park J, ZhengHM, Lee WC, Geissler PL, Rabani E, Alivisatos AP. 2012. Direct observation of nanoparticle superlattice formation by using liquid cell transmission electron microscopy. ACS Nano 6:2078–85.

[2] Liao H-G, Zheng HM. 2013. Liquid cell transmission electron microscopy study of platinum iron nanocrystal growth and shape evolution. J. Am. Chem. Soc. 135:5038–43.

[3] Grogan JM, Rotkina L, Bau HH. 2011. In situ liquid-cell electron microscopy of colloid aggregation and growth dynamics. Phys. Rev. E 83:061405.

[4] Liu YZ, Lin XM, Sun YG, Rajh T. 2013. In situ visualization of self-assembly of charged gold nanoparticles. J. Am. Chem. Soc. 135:3764–67.

[5] Oleshko VP, Howe JM. 2011. Are electron tweezers possible? Ultramicroscopy 111:1599–606.

[6] Batson PE, Reyes-Coronado A, Barrera RG, Rivacoba A, Echenique PM, Aizpurua J. 2012. Nanoparticle movement: plasmonic forces and physical constraints. Ultramicroscopy 123:50–58.

[7] Batson PE, Reyes-Coronado A, Barrera RG, Rivacoba A, Echenique PM, Aizpurua J. 2011. Plasmonic nanobilliards: controlling nanoparticle movement using forces induced by swift electrons. Nano Lett.11:3388–93.

[8] Zheng H, Mirsaidov UM,Wang L-W, Matsudaira P. 2012. Electron beam manipulation of nanoparticles. Nano Lett. 12:5644–48.

[9] Zheng H. 2013. Using molecular tweezers to move and image nanoparticles. Nanoscale 5:4070–78.

[10] Chen Y-T, Wang C-Y, Hong Y-J, Kang Y-T, Lai S-E, et al. 2014. Electron beam manipulation of gold nanoparticles external to the beam. RSC Adv. 4:31652–56.

[11] White ER, Singer SB, Augustyn V, Hubbard WA, Mecklenburg M, et al. 2012. In situ transmission electron microscopy of lead dendrites and lead ions in aqueous solution. ACS Nano 6:6308–17.

[12] Sun M, Liao H-G, Niu K, Zheng H. 2013. Structural and morphological evolution of lead dendrites during electrochemical migration. Sci. Rep. 3:3227.

[13] Wang CM, Xu W, Liu J, Choi DW, Arey B, et al. 2010. In situ transmission electron microscopy and spectroscopy studies of interfaces in Li ion batteries: challenges and opportunities. J. Mater. Res.25:1541–47.

[14] Huang JY, ZhongL,WangCM, Sullivan JP,XuW, et al. 2010. In situ observation of the electrochemical lithiation of a single SnO2 nanowire electrode. Science 330:1515–20.

[15] GuM, Parent LR,Mehdi BL,Unocic RR, McDowell MT, et al. 2013. Demonstration of an electrochemical liquid cell for operando transmission electron microscopy observation of the lithiation/delithiation behavior of Si nanowire battery anodes. Nano Lett. 13:6106–12.

[16] Zheng Z, Liang W-I, Liao H-G, Xin HL, Chu Y-H, Zheng H. 2014. Visualization of electrode–electrolyte interfaces in LiPF6/EC/DEC electrolyte for lithium ion batteries via in situTEM. Nano Lett. 14:1745–50.

[17] Zeng Z, Zhang X, Bustillo K, Niu K, Gammer C, et al. 2015. In situ study of lithiation and delithiation of MoS2 nanosheets using electrochemical liquid cell transmission electron microscopy. Nano Lett. 15:5214–20.

[18] Holtz ME, Yu Y, Gunceler D, Gao J, Sundararaman R, et al. 2014. Nanoscale imaging of lithium ion distribution during in situ operation of battery electrode and electrolyte. Nano Lett. 14:1453–59.

[19] Mehdi BL, Qian J, Nasybulin E, Park C, Welch DA, et al. 2015. Observation and quantification of nanoscale processes in lithium batteries by operando electrochemical (S)TEM. Nano Lett. 15:2168–73.

[20] Leenheer AJ, Jungjohann KL, Zavadil KR, Sullivan JP, Harris CT. 2015. Lithium electrodeposition dynamics in aprotic electrolyte observed in situ via transmission electron microscopy. ACS Nano 9:4379–89.

[21] Zeng Z, LiangW-I, Chu Y-H, Zheng H. 2015. In situ TEM study of the Li-Au reaction in an electrochemical liquid cell. Faraday Discuss. 176:95–107.

[22] Holtz ME, Yu Y, Gunceler D, Gao J, Sundararaman R, et al. 2014. Nanoscale imaging of lithium ion distribution during in situ operation of battery electrode and electrolyte. Nano Lett. 14:1453–59.

[23] Yibing Wang, Xin Chen, Hongliang Cao, Chao Deng, Xiaodan Cao, and PingWang. A Structural Study of Escherichia coli Cells Using an In Situ Liquid Chamber TEM Technology. 2015.

[24] Huang T-W, Liu S-Y, Chuang Y-J, Hsieh H-Y, Tsai C-Y, et al. 2012. Self-aligned wet-cell for hydrated microbiology observation in TEM. Lab Chip 12:340–47.

[25] Mirsaidov UM, Zheng HM, Casana Y,Matsudaira P. 2012. Imaging protein structure in water at 2.7 nm resolution by transmission electron microscopy. Biophys. J. 102:L15–17.

[26] Wang C, Qiao Q, Shokuhfar T, Klie RF. 2014. High-resolution electron microscopy and spectroscopy of ferritin in biocompatible graphene liquid cells and graphene sandwiches. Adv. Mater. 26:3410–14.

[27] Park J, Park H, Ercius P, Pegoraro AF, Xu C, et al. 2015. Direct observation of wet biological samples by graphene liquid cell transmission electron microscopy. Nano Lett. 15:4737–44.

نویسندگان
فرشاد جعفری[1]
farshadjafary1269@gmail.com

تاثیر آب آزاد و زنگار بر نقطه اشتعال دیزل

چکیده

دیزل به‌عنوان سوخت در بسیاری از موتورهای صنعتی و تجاری استفاده می‌شود. مقدار آب و زنگار درون سوخت‌های فسیلی با نقطه اشتعال اندازه‌گیری و بررسی می‌شود. به دلیل وجود آب، نقطه اشتعال افزایش می‌یابد که نشان‌دهنده مناسب نبودن حضور قطرات آب در سوخت دیزل است. مقاله حاضر، بیشتر به کیفیت سوخت از کف مخزن که دارای مقادیر بیشتری قطرات آب و زنگار است، می‌پردازد.

واژه‌های کلیدی

احتراق خودکار، سوخت قابل احتراق، نقطه اشتعال.

مقدمه

سوخت دیزلی مایع سوختی است که در موتورهای دیزلی بدون هیچ جرقه‌ای در اثر ورود هوای فشرده و اختلاط با سوخت مشتعل می‌شود.

موتورهای دیزلی کاربردهای بیشتری دارند به همین دلیل موتور آنها دارای حجم بالا و حرکات دینامیکی بیشتری بوده و نیازمند سوخت‌هایی با بهره‌وری بیشتری است.

این امر به ویژه زمانی که موتورهای دیزلی با بار جزئی کار می‌کنند حائز اهمیت است زیرا هوای داخل موتورهای دیزلی مانند موتورهای بنزینی کاهش نمی‌یابد و بازده آنها همچنان بالاست. رایج‌ترین سوخت دیزل، تقطیر خاص نفت کوره است اما جایگزین‌هایی که از نفت مشتق نشده‌اند به‌عنوان مثال، سوخت زیستی به مایع یا گاز به مایع زیست توده به مایع یا گاز به مایع دیزل به‌طور روز افزون در حال توسعه و استفاده هستند. برای شناسایی سوخت دیزل که تنوع زیادی دارند، استانداردهایی تعریف شده‌است [۱]. استاندارد تعریف شده برای سوخت دیزل زیستی بر پایین بودن گوگرد تاکید دارد و از سال ۲۰۱۶، تقریباً تمام سوخت دیزل مورد استفاده، بر پایه نفت موجود در بریتانیا، اروپا و آمریکای شمالی از نوع دیزلی است که در آن میزان گوگرد فوق‌العاده کم (پایین بودن گوگرد سوخت‌های دیزلی)[2] است. در انگلستان، سوخت دیزل برای استفاده در جاده‌ها به‌طور معمول به اختصار DERV[3] نامیده می‌شود که مخفف خودروی جاده‌ای با موتور دیزل است که مالیاتی را نسبت به سوخت معادل برای مصارف غیر جاده‌ای می‌پردازد [۲].

سوخت‌های نفتی

گازوئیل نفتی که پترودیزل یا دیزل فسیلی نیز نامیده می‌شود رایج‌ترین نوع سوخت دیزل است که از تقطیر نفت خام در دمای بین ۲۰۰ تا ۳۵۰ درجه سانتیگراد و فشار محیط بوجود می‌آید و مخلوطی از زنجیره‌های مختلف کربنی بین ۸ تا ۲۱ کربن است.

کاربردها

برخلاف موتورهای بنزینی و گاز مایع، موتورهای دیزلی از جرقه‌زنی با ولتاژ بالا (شمع) استفاده نمی‌کند. موتوری که با دیزل کار می‌کند هوای فشرده را وارد سیلندر می‌نماید که این عمل با افزایش دما و فشار همراه است. به‌طور معمول، موتور، سوخت دیزل را به‌صورت مستقیم به داخل سیلندر تزریق می‌کند، چند درجه قبل از نقطه اشتعال شروع می‌شود و در طول رویداد احتراق ادامه می‌یابد. دمای بالا در داخل سیلندر باعث می‌شود که سوخت دیزل با اکسیژن موجود در مخلوط واکنش نشان دهد. سوختن مخلوط و بالا رفتن دما در موتور، منجر به حرکت فیزیکی می‌شود. موتورها دارای شمع‌های تابش و گرمکن‌های شبکه‌ای هستند که با پیش‌گرم کردن سیلندرها تا حداقل دمای کار، به راه‌اندازی موتور کمک می‌کنند. موتورهای دیزلی بدون احتراق هستند و به موجب انجام واکنش شیمیایی سوختن درون موتور نیاز به اکسیژن زیادی دارند [۳]؛ بنابراین، این نوع موتورها از سوخت کمتری نسبت به موتورهای اشتعال جرقه‌ای (که از نسبت هوا به سوخت استوکیومتری) استفاده می‌کنند.

همان‌طور که پرفسور هاروی از دانشگاه تورنتو ذکر می‌کند، به دلیل عدم وجود گاز و نسبت تراکم بالا و مخلوط سوخت و هوا، موتورهای دیزلی به‌طور کلی کارآمدتر از موتورهای جرقه‌ای هستند. هاروی به مقایسه‌های جانبی شیپر و همکاران اشاره می‌کند و تخمین زده می‌شود که مصرف سوخت کمتر از ۲۰ درصد و مصرف انرژی کمتر از ۱۵ درصد باشد [۴].

توربین گازی و برخی دیگر از انواع موتورهای احتراق داخلی و خارجی نیز می‌توانند برای مصرف سوخت دیزل طراحی شوند.

نقطه اشتعال

نقطه اشتعال کمترین دمایی است که در آن بخارات یک ماده فرار با عبور منبع اشتعال از سطح ماده مشتعل می‌شود.

گاهی اوقات ممکن است نقطه اشتعال با دمای اشتعال خودکار اشتباه گرفته شود؛ دمای اشتعال خودکار دمایی است که در آن، بخار بدون منبع احتراق خود به خود مشتعل می‌شود.

نقطه آتش‌گیری پایین‌ترین دمایی است که بخار پس از احتراق و حذف منبع احتراق در آن همچنان به سوختن ادامه می‌دهد. نقطه آتش‌گیری بالاتر از نقطه اشتعال است و بخارات مورد انتظار پس از حذف منبع اشتعال، به سوختن ادامه می‌دهد.

نقطه اشتعال و نقطه آتش‌گیری به‌طور مستقیم به دمای منبع احتراق بستگی ندارد، اما ممکن است درک شود که دمای منبع اشتعال به‌طور قابل توجهی بالاتر از نقطه اشتعال یا آتش‌گیری است [۵].

نقطه اشتعال یک ویژگی توصیفی است که برای تمایز بین مایعات قابل اشتعال مانند بنزین و مایعات قابل احتراق مانند گازوئیل و همچنین برای شناسایی خطرات آتش‌سوزی مایعات استفاده می‌شود.

بسته به استاندارد مورد استفاده، مایعاتی که نقطه اشتعال آنها کمتر از ۳۷/۸ و یا ۶۰/۵ درجه سانتیگراد (۱۰۰/۰ یا ۱۴۰/۹ درجه فارنهایت) است، قابل اشتعال نامیده می‌شوند در حالی که مایعاتی که نقطه اشتعال آنها بالاتر از این دما است، قابل احتراق نامیده می‌شوند.

سازوکار

همه مایعات دارای فشار بخار خاصی هستند که تابعی از دمای مایعات و قانون بویل است. با افزایش دما، فشار بخار افزایش می‌یابد. با افزایش فشار بخار، غلظت بخار مایع قابل اشتعال یا احتراق در هوا افزایش می‌یابد. از این رو، دما عامل بسیار مهمی در غلظت بخار مایع قابل اشتعال است؛ با افزایش دمای محیط، مقدار گاز بخارات مایع افزایش می‌یابد.

غلظت معینی از بخار قابل اشتعال برای حفظ احتراق در هوا، یعنی حد پایین قابل اشتعال، ضروری است، این غلظت متفاوت بوده و مختص به هر مایع قابل اشتعال یا احتراق است.

نقطه اشتعال، پایین‌ترین دمایی است که در آن بخار قابل اشتعال کافی برای القای اشتعال در هنگام اعمال منبع احتراق وجود دارد.

اندازه‌گیری

به‌منظور اندازه‌گیری نقطه اشتعال دو راه وجود دارد:

اشتعال باز

در تجهیزات اشتعال باز، نمونه در یک کاپ باز قرار گرفته و حرارت داده می‌شود. در فواصل زمانی، منبع اشتعال را از روی سطح نمونه عبور می‌دهیم [۶].

نقطه اشتعال اندازه‌گیری شده در واقع با تغییر ارتفاع شعله بالای سطح مایع تغییر می‌کند. ارتفاع منبع اشتعال نسبت مستقیمی با نقطه اشتعال و نقطه آتش‌گیری دارد. برای تعیین

نقطه اشتعال در اشتعال باز، از دستگاه کلیولند[۴] استفاده می‌شود.

اشتعال بسته

در این مورد، دو نوع دستگاه آزمون با محیط بسته وجود دارد:
نامتوازن همانند پنسکی – مارتنز[۵] که دمای بخار روی سطح مایع با دمای خود مایع در تراز نیست و متوازن همانند اسمال اسکیل (به ستافلش نیز معروف است)، بخار، هم دمای با مایع تصور می‌شود [۷].

در هر دوی این روش‌ها، منبع احتراق را در فضای دربسته‌ای که مایع را در آن ریخته‌اند، مهیا می‌کنند.

آزمون‌گرهای کاپ بسته به‌طور معمول، مقادیر کمتری را برای نقطه اشتعال نسبت به کاپ باز نشان می‌دهند (به‌طور معمول ۵ تا ۱۰ درجه سانتیگراد یا ۹ تا ۱۸ درجه فارنهایت پایین‌تر) و تخمین دقیق‌تری از دمایی که فشار بخار به پایین‌ترین حد اشتعال‌پذیری[۶] خود می‌رسد، ارائه می‌کند. نقطه اشتعال، بیشتر یک مقیاس تجربی و عملی است تا اینکه یک عامل فیزیکی اساسی باشد. مقدار اندازه‌گیری شده بسته به نوع دستگاه و گوناگونی دستورالعمل‌ها شامل کاهش و افزایش دما (در تجهیزات خودکار)، زمان تخصیص داده شده برای هم دما شدن بخار و مایع، حجم نمونه و حتی همزدن آن، نتیجه‌های متفاوتی خواهد داشت.

روش‌های تعیین نقطه اشتعال یک مایع در بسیاری از استانداردها مشخص شده‌است. به‌عنوان مثال، آزمایش با روش کاپ بسته پنسکی – مارتنز در ASTM D93 و تعیین نقطه اشتعال با روش کاپ بسته در مقیاس کوچک در ASTM D3828 به تفصیل آمده است [۸]. آزمون نقطه اشتعال و راهنمای ISO TR 29662 برای آزمون نقطه اشتعال، جنبه‌های کلیدی آزمون نقطه اشتعال را پوشش می‌دهد.

در آزمایش نقطه اشتعال کاپ بسته پنسکی – مارتنز، یک کاپ آزمون از جنس برنج با یک نمونه آزمایشی پُر و با استفاده از پوششی نصب و نمونه حرارت داده می‌شود. با توجه به ماده‌ای که در حال آزمایش است، نمونه با سرعت‌های مشخصی همزده می‌شود.

یک منبع اشتعال در فواصل زمانی معین با قطع همزمان به داخل کاپ هدایت می‌شود تا زمانی که جرقه‌ای در داخل کاپ پخش نشود، روش ادامه پیدا می‌کند. درصورت مشاهده اشتعال داخل کاپ، دمای مشاهده شده همان دمای اشتعال است.

از طریق کاپ بسته پنسکی – مارتنز که با درب بسته شده‌است، می‌توان منبع احتراق را به‌صورت دوره‌ای وارد نمود و دمای بخار بالای مایع در تعادل با دمای مایع داخل کاپ فرض می‌شود. آزمون کاپ بسته مقادیر کمتری برای نقطه اشتعال نسبت به آزمون کاپ باز (به‌طور معمول ۵ K-۱۰) ارائه می‌دهد؛ بنابراین، تخمین بهتری برای دماهایی هستند که در آن فشار بخار به پایین‌ترین حد اشتعال LFL می‌رسد و عدد به‌دست آمده صحیح‌تر است.

آزمایشگاهی (تجربی)

در روش آزمایشگاهی (تجربی)، آب و زنگار به دیزل اضافه می‌شود تا تغییرات رخ داده برای مقدار نقطه اشتعال بررسی شود:

چگونگی اضافه کردن آب

با استفاده از تیتراتور کارل فیشر مقدار آب اضافه شده اندازه‌گیری می‌شود.

روش اختلاط

گازوئیل و آب به خوبی مخلوط می‌شوند و به مدت ۱۰ دقیقه در ظرف دربسته تکان داده شده و به مدت ۲۴ ساعت برای اشباع شدن در دمای ۲۸ درجه سانتیگراد نگهداری می‌شود. جدول شماره (۱) مقدار آب اضافه شده به سوخت برحسب (ppm) را نشان می‌دهد.

جدول (۱): مقدار آب اضافه شده به سوخت [۷].

مقدار سوخت اضافه شده بر حسب (گرم)	مقدار آب اضافه شده بر حسب (گرم)	مقدار آب اندازه‌گیری شده بر حسب (ppm)
۵۲	۱۰۵۶	۳۰۰۵۰
۵۲	۱/۰۴	۲۰۰۱۵
۵۲	۰/۵۲	۹۹۹۳
۵۲	۰/۲۶	۵۰۸۰
۵۲	۰	۱۸۰

افزودن زنگار

زنگار به نسبت‌های مختلف به دیزل اضافه شده‌است. با استفاده از (۳) روش، به نمونه‌ها زنگاری که از کف مخزن جایگاه سوخت جمع‌آوری شده بودند، اضافه شد:

روش۱. اضافه شدن زنگار به‌طور مستقیم به نمونه؛
روش۲. بعد از انجام فیلتراسیون، زنگار به نمونه اضافه شد؛
روش۳. نمونه دیگری در ظرف آهنی به مدت ۲۰ روز نگهداری شد.

نمونه‌ها با استفاده از (۳) روش تهیه شدند. نمونه با رسوبات:
۱. جمع‌آوری شده از کف مخزن جایگاه سوخت؛
۲. اضافه شده به‌طور مستقیم؛
۳. پس از فیلتراسیون.

نمونه دیگری در ظرف آهنی به مدت ۲۰ روز نگهداری شد.
جدول شماره (۲) مقدار زنگار اضافه شده به سوخت را برحسب گرم نشان می‌دهد.

جدول (۲): زنگار اضافه شده به نسبت‌های مختلف [۷].

سوخت اضافه شده برحسب (گرم)	مقدار زنگار اضافه شده برحسب (گرم)
۵۲	۱/۵۶
۵۲	۱/۰۴
۵۲	۰/۵۲
۵۲	۰/۲۶
۵۲	۰

روش انجام آزمون

۱. کاپ آزمایش را با نمونه تا سطحی که با علامت پر کردن مشخص شده‌است، پر کنید. درب کاپ آزمون را بگذارید و آن را در محفظه گرما قرار دهید. دماسنج را بسته و مطمئن شوید دستگاه درست بسته شده‌است. منبع احتراق را روشن و قطر آن را تا ۴ میلی‌متر تنظیم کنید. هیتر دستگاه را روشن نموده و میزان دمایی که طول انجام آزمایش، کاپ حاوی نمونه با سرعت معینی گرم می‌شود را تنظیم کنید. کاپ حاوی نمونه را باید با سرعت و در جهت پایین هم بزنید.

۲. وقتی انتظار می‌رود که آزمون نقطه اشتعال پایین‌تری داشته باشد منبع احتراق را زمانی که دمای نمونه کمتر از نقطه اشتعال مورد انتظار است عبور دهید و پس از آن در فواصل دمایی منظم عبور دهید. در لحظه عبور منبع احتراق همزدن را متوقف کنید و منبع احتراق را با سازوکار روی درپوش که کرکره و منبع احتراق را کنترل می‌کند، به کار ببرید به طوری که در فضای بخار کاپ آزمایش پایین آمده و به سرعت به موقعیت بالا برمی‌گردد.

۳. هنگام انجام آزمایش ماده‌ای با نقطه اشتعال نامشخص، آزمایش اولیه را در دمای شروع مناسب انجام دهید. اولین کاربرد منبع اشتعال را در دمای بالاتر از شروع کار انجام دهید و روش ارائه شده در قسمت (۲) را دنبال کنید.

۴. نقطه اشتعال مشاهده شده یادداشت شود. دمای نمونه خوانده شده روی دماسنج را در زمانی که منبع احتراق باعث ایجاد فلش مشخص در داخل کاپ آزمایش می‌شود، ثبت کنید. نقطه اشتعال واقعی را با هاله آبی رنگی که گاهی منبع احتراق را در دماهای قبل از نقطه اشتعال واقعی احاطه می‌کند، اشتباه نگیرید.

۵. هنگامی که دمایی که در آن، نقطه اشتعال مشاهده می‌شود کمتر یا بیشتر از دمای اولین عبور از منبع احتراق باشد، نتیجه معتبر نیست؛ کاپ نمونه را با یک نمونه تازه پر کرده و آزمایش را مجدد تکرار کنید. دمای اولین استفاده از منبع احتراق را تا زمانی که یک دمای معتبر به‌دست آید، تنظیم کنید، یعنی جایی که نقطه اشتعال بالاتر از دمای اولین استفاده از منبع احتراق است.

مشاهدات

با در نظر گرفتن نتایج آزمایش‌ها و جدول‌های (۳) و (۴) مشاهدات ذیل به‌دست آمد:

- نمونه گرفته شده از پایین جایگاه سوخت بدون فیلتراسیون: نقطه اشتعال ۶۱ درجه سانتی‌گراد؛
- نمونه گرفته شده از کف جایگاه سوخت با فیلتراسیون: نقطه اشتعال ۶۱ درجه سانتی‌گراد؛
- نمونه نگهداری شده در ظرف آهنی به مدت ۲۰ روز: ۶۲ درجه سانتیگراد.

جدول (۳): تاثیرگذاری مقدار آب در سوخت [۷].

مقدار سوخت اضافه شده برحسب (گرم)	مقدار آب اندازه‌گیری شده برحسب (ppm)	نقطه اشتعال مشاهده شده
۵۲	۳۰۰۵۰	۷۲
۵۲	۲۰۰۱۵	۶۶
۵۲	۹۹۹۳	۶۵
۵۲	۵۰۸۰	۶۲
۵۲	۱۸۰	۶۰

جدول (۴): مقدار زنگار اضافه شده [۷].

سوخت اضافه شده برحسب (گرم)	مقدار زنگار اضافه شده برحسب (گرم)	نقطه اشتعال مشاهده شده برحسب درجه سانتیگراد
۵۲	۱/۵۶	۵۹
۵۲	۱/۰۴	۵۹
۵۲	۰/۵۲	۶۰
۵۲	۰/۲۶	۶۰
۵۲	۰	۶۱

نتایج آزمون

روش آزمون استاندارد IS 1448 P21 برای آزمایش تمام نمونه‌ها به دقت دنبال شد. حضور آب آزاد در سوخت دیزل نشان دهنده افزایش نقطه اشتعال بوده که عامل بسیار مهمی برای توجیه عملکرد احتراق است. در شرایط واقعی، سوخت دیزل ممکن است حاوی قطرات آب باشد و یا موتور ممکن است با قطرات آب مواجه شود.

افزایش نقطه اشتعال نشان دهنده مصرف سوخت بیشتر در راه‌اندازی موتور و به دنبال آن، کاهش عملکرد است.

هر سه نمونه با حضور جامدات و زنگ زدگی تقریباً نقطه اشتعال مشابه نمونه دیزل خالص را نشان می‌دهند.

نتیجه‌گیری

حضور آب آزاد در سوخت باعث ایجاد مشکلاتی در احتراق یا احتراق اولیه می‌شود. از آنجایی که بیشتر موتورهای دیزلی به‌صورت خودکار مشتعل می‌شوند، حضور اولیه آب ممکن است موجب ایجاد مشکل در خوداشتعالی شود. این مقاله به یافتن نقطه اشتعال در حضور آب کمک می‌کند که می‌تواند با دمای اشتعال خودکار مرتبط باشد.

وجود زنگ زدگی یا محتویات جامد به مقدار کم، در واقع بر نقطه اشتعال تأثیرگذار نیست، اما ممکن است قطعات مکانیکی داخل موتور را مسدود کند.

پی‌نوشت

۱. کارشناسی ارشد معدن، آزمایشگاه شرکت پارس لیان اروند

2. Ultra-low-sulfur diesel (ULSD)

3. Diesel Engine Road Vehicle

4. Cleveland Flash Point

5. Pensky-Martens

6. lower flammability limit (LFL)

مراجع

[1] Traders and importers now use the term, as well as academic journals for example ACS publications

[2] "The UK oil industry over the past 100 years" (PDF). Department of Trade and Industry, UK Government..

[3] See How Stuff Works [1] for an excellent explanation

[4] L. D. Danny Harvey, 2010, "Energy and the New

[5] Sea Transport of Petroleum, Jansen and Hayes, Ainsley, South Shields 1938.

[6] NFPA 30: Flammable and Combustible Liquids Code, 2012 Edition Retrieved January 4, 2014.

[7] Jansen and Hyams. Fundamentals of Petroleum Fluids. ISBN 1-5467-427-2 pp 62-78.

[8] "Standard Test Method for Flash and Fire Points by Cleveland Open Cup Tester", ASTM.org.

نویسنده
ابراهیم آتش بزرگ[1]
Ebrahimatashbozorg@gmail.com

بررسی روش استاندارد اندازه‌گیری برخی عناصر در روغن‌های روانکاری با استفاده از روش پلاسمای جفت شده القایی مغناطیسی-طیف‌سنجی نشری

چکیده

روش پلاسمای جفت شده القایی مغناطیسی طیف‌سنجی نشری[2]، به‌عنوان روشی سریع و همه کاره برای تعیین مقادیر جزیی عناصر در گستره وسیعی از ماتریس‌های نمونه کاربرد دارد. نمونه‌های آبی و آلی نمونه‌هایی هستند که می‌توانند با ICP آنالیز شوند که در این حالت، شرایط خاصی برای هر نمونه در نظر گرفته می‌شود و از میان آنها، آنالیز نمونه‌هایی با ماتریس آلی مطلوب‌تر است. تعیین عناصر فلزی با استفاده از روش ICP در روغن‌های روانکار و محصولات نفتی به‌خصوص سوخت، نفت خام، روغن‌های استفاده نشده و گازوییل، روشی پرکاربرد است که به‌طور معمول از حلال‌های آلی شامل تولوین، زایلن‌ها[3]، کلروبنزن و ۴-متیل پنتان استفاده می‌شود. همچنین ترکیبات پلیمری و زیستی با حل شدن در حلال‌های آلی برای تعیین مستقیم عناصر با استفاده از ICP مورد آنالیز قرار می‌گیرند.

واژه‌های کلیدی

پلاسمای جفت شده القایی، ICP، آنالیز عناصر، روغن کارکرده، روغن کار نکرده، افزودنی‌های روغن.

مقدمه

هزینه مربوط به نگهداری موتور و پوشش‌های فلزی ماشین اهمیت زیادی دارد. از این رو، روش‌های تشخیصی برای تعیین شرایط کارکرد موتور و سایر ماشین آلات بسیار مهم هستند. این روش آزمون استاندارد برای کنترل کیفی و همچنین به‌منظور کنترل تجهیزات و تعیین کمّی غلظت عناصر در روغن‌های مصرفی به‌عنوان روان کننده در نظر گرفته شده‌است. با استفاده از ICP-AES می‌توان عناصر موجود در افرودنی‌ها، فلزات پوششی و منابع آلوده کننده در مورد روغن‌های کار کرده و کار نکرده و همچنین روغن‌های پایه را تعیین نمود. عناصری که با این روش اندازه‌گیری می‌شوند در جدول (۱) آورده شده‌است.

جدول (۱): عناصر و طول موج‌های آنها که با استفاده از روش ICP قابل اندازه‌گیری هستند [۱].

عنصر	طول موج (nm)
آلومینیوم	۳۰۹/۲۷، ۳۹۶/۱۵، ۳۰۸/۲۲
باریم	۴۹۳/۴۱، ۴۵۵/۴۰، ۲۳۳/۵۳
بور	۲۴۹/۷۷
کلسیم	۴۲۲/۶۱، ۳۶۴/۴۴، ۳۱۷/۹۳، ۳۱۵/۸۹
کروم	۲۶۷/۷۲، ۲۰۵/۵۵
مس	۳۲۴/۷۵
آهن	۲۳۸/۲۰، ۲۵۹/۹۴
سرب	۲۲۰/۳۵
منیزیم	۲۸۵/۲۱، ۲۷۹/۵۵، ۲۷۹/۰۸
منگنز	۲۹۳/۹۳، ۲۹۳/۳۱، ۲۵۷/۶۱
مولیبدن	۲۸۱/۶۲، ۲۰۲/۰۳
نیکل	۲۲۱/۶۵، ۲۱۴/۹۱، ۲۱۳/۶۲، ۱۷۸/۲۹، ۱۷۷/۵۱
فسفر	۲۵۳/۴۰، ۲۱۴/۹۱، ۲۱۳/۶۲، ۱۷۸/۲۹، ۱۷۷/۵۱
پتاسیم	۷۶۶/۴۹
سدیم	۵۸۹/۵۹
سیلیکون	۲۵۱/۶۱، ۲۸۸/۱۶
نقره	۳۲۸/۰۷
گوگرد	۱۸۲/۶۲، ۱۸۲/۰۴، ۱۸۰/۷۳
قلع	۲۴۲/۹۵، ۱۸۹/۹۹
تیتانیم	۳۳۴/۹۴، ۳۵۰/۵۰، ۳۳۷/۲۸
وانادیم	۳۱۱/۰۷، ۳۱۰/۲۳، ۳۰۹/۳۱، ۲۹۲/۴۰
روی	۴۸۱/۰۵، ۳۳۴/۵۸، ۲۱۳/۸۶، ۲۰۶/۲۰، ۲۰۲/۵۵
آلومینیوم	۳۰۹/۲۷، ۳۹۶/۱۵، ۳۰۸/۲۲

برای آنالیز هر عنصر از طول موج‌های کمتر از nm ۱۹۰ و یک مسیر نوری وکیوم یا گاز خنثی استفاده می‌شود. اندازه‌گیری سدیم و پتاسیم با استفاده از این روش، در برخی از دستگاه‌ها که گستره طیفی محدودی دارند امکان‌پذیر نیست. این روش آزمون از فلزات محلول در روغن برای کالیبراسیون استفاده می‌کند و نمی‌تواند به‌طور کمّی مقدار

اجزاء و عناصر غیرمحلول را تعیین کند. نتایج تجزیه‌ای این روش به اندازه ذرات وابسته هستند. وقتی اندازه ذرات بزرگ باشد (بزرگتر از چند میکرومتر)، نتایج مناسبی به‌دست نمی‌آید. عناصر با غلظت بیشتر از حد بالای منحنی کالیبراسیون با رقیق‌سازی مناسب و بدون از دست رفتن صحت نتایج قابل اندازه‌گیری است. برای عناصری غیر از کلسیم، گوگرد و روی، حد پایین در جدول‌های (۲) و (۳) ده برابر تکرارپذیری انحراف استاندارد تخمین زده شده‌است. برای کلسیم، گوگرد و روی حد پایین نشانگر کمترین غلظت‌های آزمایش شده در مطالعه درون آزمایشگاهی است.

روش استاندارد D7260 شامل روش‌هایی برای بهینه‌سازی، کالیبراسیون و اعتباردهی روش ICP-AES به‌منظور آنالیز عنصری محصولات نفتی و روانکارها است. همچنین استاندارد D4951 روش آزمون برای تعیین عناصر افزودنی در روغن‌های روانکاری به روش ICP-AES است.

جدول (۲): تکرارپذیری [۱].

عناصر	گستره غلظتی (mg/kg)	تکرارپذیری (μg/g^A)
آلومینیوم	۶-۴۰	$X^{0.41}$ ۰/۷۱
باریم	۰/۵-۴	$X^{0.66}$ ۰/۲۴
بور	۳۰-۴	X ۰/۲۶
کلسیم	۹۰۰۰-۴۰	$X^{0.41}$ ۰/۷۱
کروم	۴۰-۱	$X^{0.88}$ ۰/۱۵
مس	۱۶۰-۲	$X^{0.91}$ ۰/۱۲
آهن	۱۴۰-۲	$X^{0.80}$ ۰/۱۳
سرب	۱۶۰-۱۰	$X^{0.32}$ ۱/۶
منیزیم	۱۷۰۰-۵	$X^{0.86}$ ۰/۱۶
منگنز	۷۰۰-۵	$X^{1.3}$ ۰/۰۱۰
مولیبدن	۲۰۰-۵	$X^{0.70}$ ۰/۲۹
نیکل	۴۰-۵	$X^{0.49}$ ۰/۵۲
فسفر	۱۰۰۰-۱۰	$X^{0.26}$ ۱/۳
پتاسیم	۱۲۰۰-۴۰	$X^{0.33}$ ۳/۸
سدیم	۷۰-۷	$X^{0.66}$ ۰/۴۹
سیلیکون	۵۰-۸	$X^{0.26}$ ۱/۳
نقره	۵۰-۰/۵	$X^{0.83}$ ۰/۱۵
گوگرد	۶۰۰۰-۹۰۰	$X^{0.66}$ ۰/۴۹
قلع	۴۰-۱۰	$X^{0.17}$ ۲/۴
تیتانیم	۴۰-۵	$X^{0.37}$ ۰/۵۴
وانادیم	۵۰-۱	X ۰/۰۶۱
روی	۱۶۰۰-۶۰	$X^{0.88}$ ۰/۱۵

X^A= میانگین غلظت، μg/g

جدول (۳): تجدیدپذیری [۱].

عناصر	گستره غلظتی (mg/kg)	تکرارپذیری (μg/g^A)
آلومینیوم	۶-۴۰	$X^{0.26}$ ۳/۸
باریم	۴-۰/۵	$X^{0.92}$ ۰/۵۹
بور	۳۰-۴	$X^{0.01}$ ۱۳
کلسیم	۹۰۰۰-۴۰	$X^{1.3}$ ۰/۰۱۵
کروم	۴۰-۱	$X^{0.61}$ ۰/۸۱
مس	۱۶۰-۲	X ۰/۲۴
آهن	۱۴۰-۲	$X^{0.80}$ ۰/۵۲
سرب	۱۶۰-۱۰	$X^{0.36}$ ۳
منیزیم	۱۷۰۰-۵	$X^{0.77}$ ۰/۷۲
منگنز	۷۰۰-۵	$X^{1.2}$ ۰/۱۳
مولیبدن	۲۰۰-۵	$X^{0.71}$ ۰/۶۴
نیکل	۴۰-۵	$X^{0.50}$ ۱/۵
فسفر	۱۰۰۰-۱۰	$X^{0.50}$ ۴/۳
پتاسیم	۱۲۰۰-۴۰	$X^{0.29}$ ۶/۶
سدیم	۷۰-۷	$X^{0.71}$ ۱/۱
سیلیکون	۵۰-۸	$X^{0.39}$ ۲/۹
نقره	۵۰-۰/۵	X ۰/۳۵
گوگرد	۶۰۰۰-۹۰۰	$X^{0.75}$ ۱/۲
قلع	۴۰-۱۰	$X^{0.62}$ ۲/۱
تیتانیم	۴۰-۵	$X^{0.47}$ ۲/۵
وانادیم	۵۰-۱	$X^{1.1}$ ۰/۲۸
روی	۱۶۰۰-۶۰	$X^{1.1}$ ۰/۰۸۳

X^A= میانگین غلظت، μg/g

اهمیت و کاربرد روش ICP-AES

تعیین عناصر فلزی با استفاده از ICP در روغن‌های روانکار و محصولات نفتی به‌خصوص سوخت و نفت خام، روغن‌های استفاده نشده و گازوییل روشی پرکاربرد است که به‌طور معمول از حلال‌های آلی شامل تولوین، زایلن‌ها، کلروبنزن و ۴-متیل پنتان استفاده می‌شود. همچنین ترکیبات پلیمری و زیستی هم با حل شدن در حلال‌های آلی به‌منظور تعیین مستقیم عناصر با استفاده از ICP مورد آنالیز قرار می‌گیرند. این روش آزمون شامل اندازه‌گیری سریع ۲۲ عنصر در روغن‌های روانکار کار کرده و نکرده و روغن‌های پایه و همچنین نمونه‌های آبی است. از این روش به‌منظور تعیین مقادیر جزئی، کوچک[۴] و گاهی مقادیر بزرگ[۵] عناصر در گستره وسیعی از ماتریس‌های نمونه استفاده می‌شود. زمان مورد نیاز برای آزمون هر نمونه فقط چند دقیقه بوده و حد تشخیص برای بیشتر عناصر در گستره پایین mg/kg است. به علاوه، این روش آزمون گستره وسیعی از عناصر در روغن‌های کار نکرده و روغن‌های پایه دوباره تصفیه شده را در اختیار قرار می‌دهد. وقتی منبع بیشتر عناصر افزودنی در روغن‌های روانکاری استفاده شده بسته افزودنی است، اختلاف بزرگ بین غلظت عناصر افزودنی و ویژگی‌های آنها نشان دهنده این است که از روغن نامناسب استفاده شده‌است. غلظت‌های فلزات پوششی می‌تواند نشانگر پوشش فلزی غیرنرمال در تجهیزات در معرض روغن باشد. افزایش قابل توجه غلظت عناصر بور، سدیم یا پتاسیم می‌تواند نشانگر آلودگی ناشی از نشت خنک کن در دستگاه باشد. غلظت فلزات در روغن‌های پایه تصفیه می‌تواند نشانگر عملکرد دوباره فرآیند تصفیه باشد. این روش آزمون می‌تواند برای تعیین همخوانی مشخصات روغن پایه با توجه به محتوای عناصر فلزی به کار برده شود. اهمیت و علت بررسی عناصر مختلف در روغن‌های روانکار در جدول (۴) ذکر شده‌است [۱].

جدول (۴): فلزات پوششی در روغن‌های روانکاری [۱].

عنصر	محل کاربرد
آلومینیوم	پیستون، پمپ روغن، خنک کن هوا، میله رابط ترمز، محل‌های ریخته‌گری شده
آنتیموان	یاتاقان‌ها
بور	محل نشت خنک کن
کادمیم	یاتاقان‌ها
کروم	پوش رینگ، محل نشت خنک کن، سیلندر، یاتاقان‌ها،
مس	پیستون، رینگ، لوله‌ها، محافظ انژکتور
آهن	سیلندر، دنده، رینگ، پمپ روغن، یاتاقان
سرب	یاتاقان
منیزیم	سیلندر، جعبه دنده
مولیبدن	رینگ پیستون، یاتاقان
نیکل	یاتاقان، شیر
سیلیکون	تجهیزات آب‌بندی
سدیم	محل نشتی ضدیخ
قلع	یاتاقان و پوشش‌ها و پیستون آهنی
تیتانیوم	قطعات تیتانیومی در موتورهای ایرکرافت
تنگستن	یاتاقان
روی	لوله‌های گالوانیزه، بست‌های نئوپرن
گوگرد	۹۰۰-۶۰۰۰
قلع	۱۰-۴۰
تیتانیم	۵-۴۰
وانادیم	۱-۵۰
روی	۶۰-۱۶۰۰

تاثیر ویسکوزیته

تفاوت ویسکوزیته محلول‌های نمونه و محلول‌های استاندارد می‌تواند باعث اختلاف در سرعت ورود نمونه به دستگاه شود. همچنین این اختلاف می‌تواند به‌طور معکوس بر صحت آنالیز تاثیرگذار باشد. این تاثیر می‌تواند با استفاده از پمپ مالشی کاهش یابد تا محلول‌ها به نبولایزر رسانده شوند. وقتی تاثیر ویسکوزیته زیاد است محلول‌های نمونه و استاندارد تا ۱۰ تا ۲۰ برابر رقیق می‌شوند در حالی که غلظت استاندارد داخلی تغییر داده نمی‌شود. ذرات ریز می‌توانند مسیر نبولایزر را مسدود کنند و در نتیجه منجر به نتایج ضعیف شوند. استفاده از نبولایزر بابینگتن[۶] از نوع های سالید[۷] می‌تواند به سیستم کمک کند تا این تاثیر به حداقل برسد.

تداخل طیفی

برای اعمال تصحیح تداخل طیفی، همه غلظت‌ها باید در گستره جواب خطی به‌دست آمده قبلی هر عنصر باشند که در جدول (۱) آورده شده‌است. تداخل‌های طیفی به‌طور معمول می‌توانند با انتخاب‌های عاقلانه طول موج‌های تجزیه‌ای رفع شوند. وقتی تداخل‌های طیفی نتوانند رفع شوند، تصحیحات ضروری با استفاده از نرم‌افزار کامپیوتری ارائه شده توسط سازنده دستگاه یا روش تجربی انجام می‌شود. برای هر دستگاه، شخص آزمونگر همیشه باید به حضور عناصر ناخواسته که می‌توانند در خطوط طیفی مزاحمت ایجاد کنند، توجه داشته باشد. تصحیح تداخل طیفی با استفاده از روش تجربی از عوامل تصحیح تداخل استفاده می‌کند. این عوامل

با آنالیز محلول‌های تک عنصری با خلوص بالا در شرایط هر چه منطبق‌تر با شرایط آنالیز نمونه تعیین می‌شوند. برای آنالیت (a) عامل تصحیح تداخل (Kia) به‌صورت زیر تعریف می‌شود:

رابطه (۱) $Kia=Hi / Ha= Li / (Ci*Ha)$

که در آن: (Ha) حساسیت مربوط به آنالیت، (Hi) حساسیت مربوط به عنصر تداخل کننده، (Li) توزیع پیک خط تداخل کننده تا پیک شدت آنالیت (a) و (Ci) غلظت ماده تداخل کننده است.

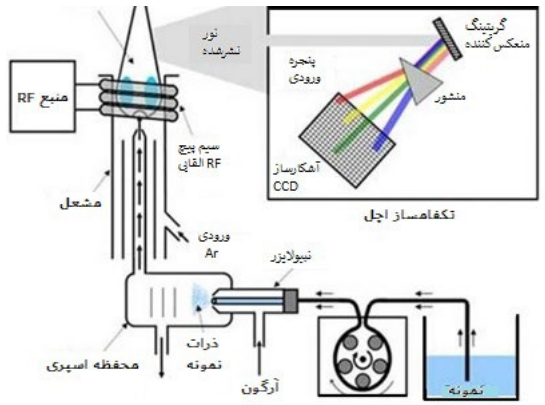
تاثیر حلال در روش آنالیز با ICP

حلال‌های آلی به‌صورت گسترده و موفقیت‌آمیز در طیف‌سنجی ICP مورد استفاده قرار گرفته‌اند. گزارش‌های متفاوت از توانایی ICP برای سازگاری با حلال‌های آلی، نشانگر تمایز در شرایط عملی کار با ICP در کارهای مختلفی است که تا به حال انجام شده‌است. حساسیت ICP به مقدار توان (فرکانس رادیویی)[۸]، موقعیت نبولایزر و جریان گاز بستگی زیادی به ماهیت حلال به کار رفته دارد. همچنین کارایی دستگاه با تغییر ارتفاع اندازه‌گیری و انتخاب آنالیت، تغییر می‌کند. یکی از اولین مشکلاتی که در مورد انتخاب نوع حلال مناسب پیش می‌آید مربوط به تبخیرپذیری حلال آلی است. حلال‌های آبی که فراریت کمتری نسبت به آب دارند به‌طور معمول نیاز به تغییر شرایط کاری پلاسمای نرمال ندارند. حلال‌هایی با فراریت کمی بیشتر از آب، نیاز به افزایش توان RF (تا ۲ kW-۱/۷۲) همزمان با گاز پلاسمای اضافی برای محافظت از تورچ[۹] دارند. با این تغییرات در شرایط کاری، حلال‌های آلی می‌توانند به‌صورت نرمال دمیده شوند (تقریبا ۳-۱ ml/min). برای حلال‌های فرار باید به‌منظور خارج کردن بخارات اضافی حلال از جریان افشانه یک محفظه اسپری سرد شده یا کندانسور بخار استفاده شود.

دستگاه ICP

دستگاه نشر پلاسمای جفت شده القایی (شکل (۱))، شامل بخش‌های اصلی نبولایزر، پمپ مالشی[۱۰]، پخش کننده[۱۱] حلال، هموژنیزه کننده آلتراسونیک، منبع گاز آرگون، محفظه اسپری، تورچ، کویل القایی RF، چیلر خنک کننده، آشکارساز (آشکارساز بار جفت شده)[۱۲]، منبع RF و سیستم گریتینگ جمع‌آوری نورهای نشری است. دستگاه ICP از گاز آرگون برای ایجاد دمای بالا (حدود ۷۰۰۰ K) استفاده می‌کند که با عبور از یک میدان مغناطیسی القاء شده توسط یک سیم پیچ القایی، اطراف لوله حامل گاز را یونیزه می‌کند. میدان مغناطیسی ذکر شده محدوده فرکانس رادیویی مادون قرمز (RF) ۳ kHz – ۳۰۰ GHz را فراهم می‌کند. نمونه‌ای از شرایط کاری تنظیم شده دستگاه ICP در جداول (۵) و (۶) قابل مشاهده است.

شکل (۱): نمایی از یک دستگاه ICP-AES [۲].



جدول (۵): عوامل تنظیم شده برای دستگاه ICPE-9820 به‌منظور آنالیز افزودنی‌ها در روغن [۳].

دستگاه	ICP – 9820
توان فرکانس رادیویی	KW ۱/۴
جریان گاز پلاسما	جریان گاز پلاسما
جریان گاز کمکی	جریان گاز کمکی
جریان گاز حامل	جریان گاز حامل
معرفی نمونه به دستگاه	معرفی نمونه به دستگاه
محفظه مهپاشی	محفظه مهپاشی
مشعل پلاسما	مشعل پلاسما
مشاهده	مشاهده

جدول (۶): عوامل تنظیم شده برای دستگاه ICP-OES 5800 RV [۳].

عوامل	تنظیمات
توان فرکانس رادیویی (kW)	۱/۴
جریان گاز پلاسما (L/min)	۱۵
جریان گاز کمکی (L/min)	۱/۵
مشعل	مشعل با تنظیمات آسان
تنظیم لوله	لوله خارجی کوارتزی RV تنظیم شده برای ترکیبات آلی
تزریق کننده	کوارتز ۴/۱ mm i.d
مدل مشاهده	محوری
ارتفاع مشاهده	۷
نبولایزر	اسپری کننده سری شیشه‌ای
جریان گاز نبولایزر (L/min)	۶۵/۰
محفظه اسپری	شیشه
زمان خوانش (s)	۳
زمان شستشو (s)	۳

دستگاه ICP شامل یک تورچ است که از سه لوله متحدالمرکز از جنس کوارتز تشکیل شده‌است. یک کویل اطراف تورچ قرار دارد که امواج رادیوئی تولید می‌کند. گاز آرگن در داخل تورچ دمیده می‌شود تا یک شعله داغ و به حالت پلاسما ایجاد شود. وقتی که تورچ روشن شود، یک میدان الکترومغناطیسی (RF) با فرکانس رادیویی در کویل ایجاد می‌شود. امروزه دستگاه‌های ICP از فرکانس ۲۷ یا ۴۰ مگاهرتز برای ایجاد میدان الکترومغناطیسی استفاده می‌کنند. گاز آرگون که وارد تورچ شده با واحدی به نام تسلا گداخته می‌شود تا جایی که یک آرک یا جرقه از جریان گاز درست کند، که داخل آن آرگون یونیزه می‌شود. وقتی پلاسما تشکیل شد واحد تسلا خاموش می‌شود. در یک میدان فشرده الکترومغناطیسی گاز آرگون یونیزه می‌شود و در یک مسیر دورانی و کاملا قرینه، همسو با میدان مغناطیسی کویل RF جریان پیدا می‌کند؛ در نتیجه، برخوردهای ناپایدار و تصادفی ایجاد شده ما بین اتم‌های طبیعی آرگون و ذرات یونیزه شده یک جریان پیوسته از پلاسمای داغ آرگون با دمای بالا تشکیل می‌شود. یک پمپ مالشی یا پریستالتیک[۱۳]، جریانی از نمونه آبی یا آلی را با استفاده از نبولایزر آنالیتیکال به‌صورت مایع اسپری شده به مرکز شعله پلاسما تزریق می‌کند. نمونه در برخورد با الکترون‌ها و یون‌های باردار داخل پلاسما فورا یونیزه شده و تبدیل به یون‌های باردار می‌شود. مولکول‌های متفاوت در داخل پلاسما به اتم‌های تشکیل دهنده شکسته و الکترون از دست می‌دهند. این مولکول‌ها دوباره با هم ترکیب شده و از خود انرژی متناسب با اتم حاوی خود را در طول موج مربوطه نشر می‌کنند.

در دستگاه‌های امروزی نور تابیده از نمونه، با استفاده از لنزهایی به سمت اسپکترومتر می‌رود و در داخل آشکارساز که به‌طور معمول امروزه از نوع CCD است وارد شده و شدت آن، همزمان برای تمامی اتم‌های موجود سنجیده می‌شود. یکی از دلایل سرعت بالای دستگاه‌های ICP امروزی، استفاده از این نوع آشکارساز است [۲].

خلاصه روش آزمون

روش استاندارد اندازه‌گیری برخی عناصر در روغن‌های روانکاری کار کرده و کار نکرده با استفاده از روش پلاسمای جفت شده القایی مغناطیسی طیف‌سنجی نشری طبق ASTM 5185 نسخه ۲۰۱۸ انجام می‌شود. مقدار وزن شده از روغن روانکار کارکرده یا نکرده هموژن یا روغن پایه با مخلوط زایلن‌ها یا حلال‌های آلی دیگر ده برابر وزنی رقیق می‌شود. محلول‌های استاندارد نیز به همین روش تهیه می‌شوند. به این محلول‌ها یک استاندارد داخلی الزامی برای جبران نوسانات معرفی نمونه به دستگاه اضافه می‌شود.

نمونه‌های تهیه شده با دمش[۱۴] آزاد یا با یک پمپ مالشی به دستگاه ICP معرفی می‌شوند. با مقایسه شدت نشر عناصر در نمونه مورد آزمون با شدت نشر اندازه‌گیری شده مربوط به استانداردها، غلظت عناصر در نمونه مورد آزمون قابل محاسبه است. عوامل مربوط به کار با استانداردها در روش ICP-AES در استاندارد D7260 ذکر شده‌است.

۳۰ دقیقه قبل از شروع آزمون، شعله پلاسما را روشن کنید. در طی این مرحله از گرم شدن، حلال شاهد به داخل شعله پلاسما مهپاشی می‌شود. البته برخی از سازندگان دستگاه ICP زمان پیش گرمایش بیشتری را برای به حداقل رساندن تغییرات در شیب منحنی کالیبراسیون توصیه می‌کنند. انتظار می‌رود در طول مرحله پیش گرمایش، دوده ایجاد شود. درصورت ایجاد دوده، تورچ را بلافاصله جایگزین کنید و دستورالعمل‌های لازم برای عملکرد بهتر دستگاه را انجام دهید. برای هر عنصر، طول موج نشری مناسب را انتخاب و در نرم‌افزار دستگاه وارد می‌کنیم. همچنین سرعت پمپ، نقاط تصحیح زمینه، عامل تصحیح بین عنصری[۱۵]، زمان انتگرال‌گیری (به‌طور معمول، ۱۰ ثانیه) و تصحیح استاندارد داخلی و سایر عوامل بهینه دستگاه را نیز تنظیم کنید [۳].

برای انجام آزمون باید یک محدوده خطی از عملکرد دستگاه انتخاب شود. از این رو، چند محلول استاندارد (ساخته شده از ماده مرجع گواهی شده[۱۶] مخصوص دستگاه ICP) تهیه شده (سه الی چهار محلول با غلظت متفاوت) و به دستگاه معرفی می‌شود تا از این طریق یک منحنی کالیبراسیون خطی ایجاد شود که در ادامه آزمون و شناسایی عناصر مربوط به محلول‌های نمونه در این گستره خطی انجام شود. محلول‌های استاندارد تهیه شده باید طوری باشند که ۵ درصد غلظت‌های مورد انتظار برای همه عناصر مورد اندازه‌گیری را شامل شوند. بعد از معرفی محلول‌های استاندارد به دستگاه و ایجاد منحنی کالیبراسیون با دستگاه، محلول‌های نمونه را به دستگاه در همان شرایط قبلی برای محلول‌های استاندارد معرفی کنید. بعد از معرفی هر نمونه، برای ۶۰ ثانیه محلول شاهد (یا همان محلول رقیق‌سازی نمونه‌ها) را به داخل شعله پلاسما مهپاشی کنید. بعد از به‌دست آمدن نتایج دستگاه، با ضرب نمودن غلظت‌های مشخص شده محلول‌های رقیق شده نمونه در عامل رقیق‌سازی برای هر نمونه غلظت‌های عنصری به‌دست می‌آیند. برای کنترل کیفیت و اطمینان از صحت نتایج دستگاه بهتر است بعد از آزمون پنج نمونه، یک بار محلول استاندارد به دستگاه معرفی شود تا از عملکرد دستگاه اطمینان حاصل نمود. همچنین برای اطمینان از درستی و صحت کالیبراسیون دستگاه می‌توان از استاندارد SRM 1085 به‌طور متناوب استفاده کرد. همچنین از روی شدت‌های به‌دست آمده از دستگاه، برای هر عنصر می‌توان

با ایجاد تناسب با مقدار شدت عنصر در محلول استاندارد به غلظت عنصر مورد نظر پی برد.

گزارش نتایج حاصل از دستگاه بر حسب mg/kg برای عناصر کلسیم، منیزیم، روی، باریم، فسفر و گوگرد تا سه رقم بامعنی و برای عناصر آلومینیوم، بور، کروم، مس، آهن، سرب، منگنز، مولیبدن، نیکل، پتاسیم، سدیم، سیلیکون، نقره، تیتانیوم، روی و وانادیوم تا دو رقم بامعنی گزارش می‌شود [۴].

دقت و اریبی

برخی آزمایشگاه‌ها از نبولایزر بابینگتن، پمپ مالشی و تصحیح زمینه‌ای استفاده نموده و چهارده آزمایشگاه ۱۲ نمونه را دو بار آزمایش کردند. نمونه‌ها شامل روغن توربین گازی، روغن موتور گازوییلی و روغن موتور دیزلی، SRM 1085 رقیق شده در SRM 1083 (روغن پایه) حاوی mg/kg ۴۰ از ۱۲ عنصر مختلف هستند.

تکرارپذیری

اختلاف بین دو نتیجه آزمون به‌دست آمده توسط یک اپراتور در شرایط یکسان آزمون، منجر به نتایج تکرارپذیری مندرج در جداول (۷) و (۸) شده‌است.

جدول (۷): تکرارپذیری محاسبه شده (µg/g) برای غلظت‌های انتخابی برحسب mg/kg [۱].

عنصر	غلظت			
	۱	۱۰	۱۰۰	۱۰۰۰
آلومینیوم	-	۱/۸	-	-
باریم	-	-	-	-
بور	-	۲/۶	-	-
کلسیم	-	-	۱	۳۲
کروم	-	۱/۰	-	-
مس	۰/۲	۱/۰	۸	-
آهن	-	۰/۸	۵	-
سرب	-	۳/۳	۷	-
منیزیم	-	۱/۲	۸	۶۱
منگنز	-	۰/۲	۴	-
مولیبدن	-	۱/۵	۷	-
نیکل	-	۱/۶	-	-
فسفر	-	۴/۹	۱۹	۷۱
پتاسیم	-	-	۱۷	۳۷
سیلیکون	-	۲/۴	-	-
نقره	۰/۲	۱/۰	-	-
سدیم	-	۲/۲	-	-
گوگرد	-	-	-	۱۳۰
قلع	-	۳/۵	-	-
تیتانیم	-	۱/۳	-	-
وانادیم	۰/۱	۰/۶	-	-
روی	-	-	۸	۶۵

جدول (۸): مقادیر تجدیدپذیری محاسبه شده (µg/g) برای غلظت‌های انتخابی برحسب mg/kg [۱].

عنصر	غلظت			
	۱	۱۰	۱۰۰	۱۰۰۰
آلومینیوم	-	۶/۸	-	-
باریم	۰/۶	-	-	-
بور	-	۱۳	-	-
کلسیم	-	-	۶	۱۲۰
کروم	۰/۸	۳/۳	-	-
مس	-	۲/۴	۲۴	-
آهن	-	۳/۳	۲۱	-
سرب	-	۶/۹	۱۶	-
منیزیم	-	۴/۲	۲۵	۱۵۰
منگنز	-	۲/۱	۳۳	-
مولیبدن	-	۳/۳	۱۷	-
نیکل	-	۴/۷	-	-
فسفر	-	۱۴	۴۳	۱۴۰
پتاسیم	-	-	۲۵	۴۹
سیلیکون	-	۷/۱	-	-
نقره	۰/۴	۳/۵	-	-
سدیم	-	۵/۶	-	-
گوگرد	-	-	-	۲۱۰
قلع	-	۸/۸	-	-
تیتانیم	-	۷/۴	-	-
وانادیم	۰/۳	۳/۵	-	-
روی	-	-	۱۳	۱۷۰

تجدیدپذیری

اختلاف بین دو نتیجه آزمون به‌دست آمده توسط اپراتورهای متفاوت در دو آزمایشگاه مختلف ولی نمونه‌های یکسان منجر به نتایج تجدیدپذیری مندرج در جداول (۳) و (۸) شده‌است.

بایاس[۱۷]

بایاس با آنالیز کمّی رقیق‌سازی SRM 1085 ارزیابی شد، به طوری که شامل فلزات محلول در روغن به جای ذرات نامحلول است. میانگین مقادیر گزارش شده برای عناصر Al، Sn، Ag، Si، Ni، Mo، Mg، Pb، Fe، Cu، Cr و Ti اختلافی بیشتر از مقادیر مربوط به تکرارپذیری ندارند. برای استاندارد داخلی دستگاه ICP به‌طور معمول از فلزات محلول در روغن کادمیوم، کبالت یا ایترویوم (یا هر فلز عنصر فلزی مناسب دیگر) استفاده می‌شود.

نتیجه‌گیری

روش پلاسمای زوج شده القایی یک روش طیف‌سنجی نشر اتمی است که به‌عنوان روشی سریع و همه کاره برای تعیین مقادیر جزیی عناصر در گستره وسیعی از ماتریس‌های نمونه به کار می‌رود. انواع نمونه‌هایی که می‌توانند با ICP آنالیز شوند شامل نمونه‌های آبی و آلی می‌شود. در این حالت، شرایط خاصی برای هر نمونه در نظر گرفته می‌شود. اولین شرایطی که در نظر گرفته می‌شود، فراریت حلال به کار رفته است.

تعیین عناصر فلزی در روغن‌های روانکار و محصولات نفتی به‌خصوص سوخت و نفت خام و روغن‌های استفاده نشده، گازوییل با استفاده از ICP روشی پرکاربرد است که به‌طور معمول از حلال‌های آلی شامل تولوئن، زایلن، کلروبنزن و ۴-متیل پنتان استفاده می‌شود.

پی‌نوشت

۱. فوق لیسانس شیمی تجزیه، شرکت پارس لیان اروند (فرآورده‌های نفتی تهران)

2. Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES)
3. Xylene
4. minor
5. major
6. Babington
7. High solid
8. Radio Frequency (RF)
9. Torch
10. peristaltic
11. Dispenser
12. charge-coupled detector (CCD)
13. Peristaltic pump
14. Aspiration
15. Interelement
16. Certificated reference material (CRM)
17. Bias

مراجع

[1] Standard Test Method for Multielement Determination of Used and Unused Lubricating Oils and Base Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES), ASTM D5185-18, Apr 12, 2018.

[2] Effects of organic solvents in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, Andrew W. Boorn, R.F. Browner, 1982.

[3] Improved accuracy in the measurement of wear metals and additives in lubricant oils by ICP-OES. Alejandro Amorin, Agilent Technologies, Inc. March 13, 2020.

[4] Elemental analysis of additives in lubricating oil using icpe-9820. Shimadzu corporation, 2014.

نویسندگان
فریده باتقوا[1]*
حمید حیدری[2]
*fbataghva@yahoo.com

معرفی و کاربرد طیف‌سنجی رامان

واژه‌های کلیدی
رامان، RAMAN، طیف‌سنجی ارتعاشی، شناسایی مواد آلی.

چکیده

طیف‌سنجی ارتعاشی، ابزاری کامل برای شناسایی و تعیین ساختار ترکیبات آلی از جمله داروها، مواد غذایی، مواد پلیمری، انفجاری و غیره است. هنگامی که صحبت از طیف‌سنجی ارتعاشی می‌شود به‌طور معمول نام روش مادون قرمز[3] به ذهن خطور می‌کند نه طیف‌سنجی رامان. طی دهه‌های اخیر تحولی در روش رامان به ویژه در بخش دستگاهوری آن رخ داده است. این پیشرفت‌ها منجر به کاربردهای منحصر به فرد آن در صنایع گوناگون شده‌است. این مقاله، به تئوری، دستگاهوری، روش‌های نمونه‌برداری و کاربردهای طیف‌سنجی رامان می‌پردازد.

مقدمه

طیف‌سنجی رامان[4] از جمله روش‌های طیف‌سنجی مولکولی است که برای شناسایی کیفی و کمّی در حوزه‌های متنوعی همچون پزشکی، داروسازی، مواد غذایی، صنعت پلیمر، علوم دفاعی، علوم قانونی و غیره کاربرد داشته و رشد چشمگیری در دنیا پیدا کرده است. با توجه به رویدادهای اخیر جهانی، به ایجاد روش‌های آشکارسازی سریع خطرات زیستی به‌منظور امنیت مواد غذایی و دارویی توجه ویژه‌ای می‌شود و در این میان، طیف‌سنجی رامان به دلیل اینکه اطلاعات دقیق و سریعی از ترکیب مولکولی مواد زیستی را به روشی غیر مخرب فراهم می‌کند، مورد توجه است. روش رامان همچنین می‌تواند نمونه‌ها را به روش غیرتماسی و غیر مخرب از میان مواد بسته‌بندی شفاف یا نیمه شفاف بررسی کند که این مورد یکی از مزایای اصلی آن در تهیه دستگاه‌های قابل حمل شده‌است. از طرفی، دقت آشکارسازی این روش از چند ppm تا ppb می‌تواند باشد.

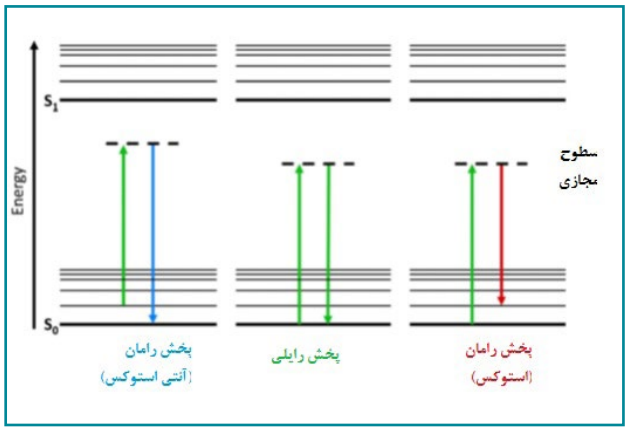
معرفی و تئوری

طیف‌سنجی رامان نوعی طیف‌سنجی ارتعاشی است که کاربرد گسترده‌ای به ویژه در تحقیقات داروسازی دارد. کاربردهایی همچون تغییر ساختار شیمیایی، شناسایی مواد شیمیایی متداول و بررسی ساختار مواد حالت جامدی[۵] مانند پلی مورفیسم[۶] را می‌توان نام برد. همچنین طیف‌سنجی رامان، برای بررسی ساختار محصولات آلی شامل آنالیز شکل جامد ماده آلی شرکت کننده در فرمولاسیون، آنالیز آلودگی، برهم‌کنش دارو - ماده کمکی و مشکل حل شدن مواد به کار می‌رود. یکی از مزایای منحصر به فرد آنالیز با استفاده از روش طیف‌سنجی رامان، سادگی استفاده از این روش و محدوده گسترده کاربرد آن است. آنالیز می‌تواند به‌صورت مجازی روی انواع نمونه‌ها شامل بلورهای تک، مواد بالک[۷]، مواد آبکی (دوغابی[۸])، کرم‌ها، فیلم‌ها، محلول‌ها (آبی و آلی)، روغن‌ها، نمونه‌های فاز گازی و بخارات در جریان (هنگام استفاده از میله‌های[۹] فیبر نوری) انجام شود. همچنین طیف‌سنجی رامان ماهیت غیر تخریبی دارد و مواد می‌توانند به‌منظور آنالیزهای بیشتر، بازیابی و دوباره مورد استفاده قرار گیرند. به دلیل اینکه طیف‌سنجی رامان حرکات ارتعاشی داخل یک مولکول را اندازه‌گیری می‌کند، به‌طور کامل با طیف‌سنجی مادون قرمز و دیگر روش‌های بررسی ساختار مشابه قابل مقایسه است. سرانجام، در هنگام نمونه‌برداری صحیح و مناسب، طیف‌سنجی رامان به‌عنوان روشی کمّی قابلیت استفاده دارد.

هنگامی که به یک ترکیب با تابش تکفام تابیده می‌شود، تابش با استفاده از مولکول، عبور می‌کند، جذب و یا پخش می‌شود. از تابش پخش شده عمده فوتون‌ها[۱۰] در فرکانس مشابه، فرکانس تابش فرودی پخش می‌شوند. این حالت از پخش شدن، پخش الاستیک[۱۱] یا رایلی[۱۲] نامیده می‌شود. در صورتی که تابش پخش شده از طیف‌سنج عبور کند، خط قوی رایلی در فرکانسی آشکار می‌شود که با فرکانس تابیده شده برای تهییج نمونه یکی است. علاوه‌بر این، سهم خیلی کمی از فوتون‌ها (حدود یک در میلیون) در فرکانسی بالاتر یا پایین‌تر از فرکانس مربوط به خط رایلی پخش می‌شوند. علت فرکانس ارتعاشات مولکولی موجود در مولکول‌های نمونه اختلاف بین فرکانس فرودی تابش و فرکانس آرایه شده، است. این فرکانس‌های طول موج جابجا شده، پخش غیر الاستیک[۱۳] و مجموع این فرکانس‌های طول موج ایجاد شده طیف رامان نامیده می‌شود [۱].

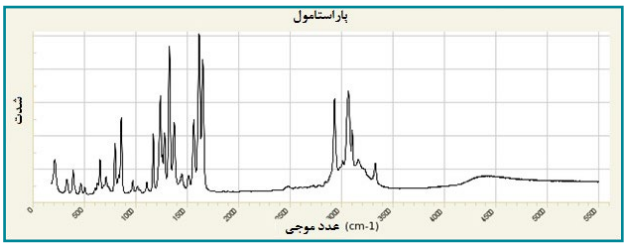
به‌عنوان مثال، یک خط رامان در $\pm 2980\,cm^{-1}$ می‌تواند در دو طرف خط رایلی به‌دست آید و در نتیجه آن نمونه، مد ارتعاشی را در این فرکانس دارا خواهد بود. فرکانس‌های ارتعاشی مولکولی به‌طور معمول 10^{12}-10^{14} Hz هستند. یک واحد معمول که متناسب با فرکانس نیز بوده، عدد موجی cm^{-1} نام دارد و مدهای ارتعاشی اساسی، بین $3600\,cm^{-1}$ و $50\,cm^{-1}$ هستند.

همان‌طور که در شکل (۱) مشاهده می‌شود، هنگامی که به یک مولکول با تابش تکفام تابیده می‌شود، تعدادی انتقالات متفاوت ممکن است رخ دهد. در صورتی که تابش از انرژی کافی برخوردار باشد، فرآیند جذب رخ می‌دهد که نشان‌دهنده انتقال الکترونی (S0→S1) و طیف‌سنجی (UV-VIS) است. در صورتی که از منبع انرژی به نسبت کم انرژی استفاده شود، مولکول تنها به سطح مجازی انتقال می‌یابد. این سطح مجازی نشان‌دهنده اعوجاج توزیع الکترون پیوند کوالان با مولکول است. بعد از انتقال به تراز مجازی، مولکول سریع به حالت اصلی تراز الکترونی برمی‌گردد که این پدیده با نشر فوتون همراه است. در صورتی که مولکول به حالت تراز ارتعاشی اصلی برگردد، فوتون نشر شده دارای فرکانسی برابر با تابش فرودی است که نشان‌دهنده پخش الاستیک یا رایلی است. در صورتی که مولکول به تراز ارتعاشی بالاتر برگردد، فوتون نشر شده دارای انرژی کمتر از تابش ورودی است. فوتون پخشی غیر الاستیک دارای طول موج بلندتر (فرکانس کوتاهتر) از تابش ورودی است. این انتقال انرژی پخش رامان استوکس است. برعکس، در صورتی که مولکول به تراز انرژی ارتعاشی پایین برگردد، فوتون نشر شده انرژی بیشتری از فوتون ورودی دارد. این فوتون پخشی غیرالاستیک دارای طول موج کوتاهتر (فرکانس بالاتر) از تابش ورودی است. این انتقال انرژی نشان‌دهنده پخش رامان آنتی استوکس است. به‌طور کلی، خطوط آنتی استوکس دارای شدت کمتری از خطوط استوکس هستند؛ زیرا این انتقالات از سطوح انرژی ارتعاشی بالاتر ناشی می‌شوند که با استفاده از توزیع بولتزمن توصیف می‌شود. بنابراین، به‌طور معمول از بخش استوکس طیف استفاده می‌شود [۱].



شکل (۱): دیاگرام سطح انرژی جابلونسکی با انتقالات ممکن. خطوط رو به بالا فرآیند جذب را نشان می‌دهند و خطوط رو به پایین فرآیند پخش را شامل می‌شوند. S۰ تراز پایه یکتایی و S1 اولین تراز برانگیخته یکتایی و خطوط نقطه‌چین نشان‌دهنده سطح مجازی هستند [۱].

یک طیف رامان به‌طور معمول به‌عنوان نموداری از شدت پخش رامان (بعد عمودی) در برابر طول موج (بعد افقی) نشان داده می‌شود. به‌صورت معمول، خط افقی طیف جابجایی طول موج یا جابجایی رامان (cm^{-1}) نامگذاری می‌شود و علامت منفی (برای جابجایی استوکس) حذف می‌شود (شکل (۲)). جابجایی طول موج یا رامان، جابجایی فرکانس فوتون از طول موج تهییج را نشان می‌دهد.



شکل (۲): طیف FT-RAMAN ماده پاراستامول[۱۴] [۲].

دستگاهوری

اگرچه پدیده رامان در سال ۱۹۲۸ کشف شد، اما اولین دستگاه تجاری تا اوایل دهه ۱۹۵۰ وارد بازار نشده بود. این دستگاه‌ها از منابع لیزر استفاده نمی‌کردند اما در آنها از منابع عنصری و لامپ‌های آرک[۱۵] مورد استفاده قرار می‌گرفت. در سال ۱۹۸۲، منابع لیزر شروع به ورود در دستگاه‌های رامان کرده و اولین دستگاه رامان لیزر در سال‌های ۱۹۶۴ تا ۱۹۶۵ به بازار ارائه شدند. اولین دستگاه FT-رامان[۱۶] انتقال فوریه تجاری در سال ۱۹۸۸ در دسترس قرار گرفت و در سال ۱۹۸۹ میکروسکوپی FT-رامان ممکن شد. در جدول (۱) انواع طیف‌سنجی‌های رامان مشاهده می‌شود [۲].

جدول (۱): انواع طیف‌سنجی رامان براساس نوع روش [۲].

طیف‌سنجی رامان ارتقا یافته سطحی[۱۷]	این روش به‌طور معمول برای زیرلایه‌های فلزی/پوشش داده شده با فلز (به‌عنوان مثال، طلا، نقره) استفاده می‌شود. پلاسمون‌های سطحی این فلزات با لیزر تابش می‌شوند و میدان‌های الکتریکی قوی ایجاد می‌کنند. در نتیجه، افزایش زیادی در شدت طیفی وجود دارد و طیف‌های شاخص‌تری به‌دست می‌آید.
طیف‌سنجی رامان رزونانس[۱۸]	در این روش، طول موج برانگیختگی با انتقال الکترونی مولکول مطابقت دارد، به طوری که حالت‌های ارتعاشی افزایش و طیف افزایش یافته به‌دست می‌آید.
طیف‌سنجی رامان رزونانس سطحی[۱۹]	این روش، تلفیقی از دو روش بالاست و قدرت تفکیک بالاتری دارد.
طیف‌سنجی رامان با تفکیک زاویه[۲۰]	این روش، زاویه را نسبت به لیزر تابشی ثبت می‌کند. بنابراین، اطلاعات دقیق در مورد پراکندگی فونون را می‌توان به‌دست آورد.
طیف‌سنجی رامان فشار بالا	این روش شامل قرار دادن نمونه‌ها در معرض فشار خارجی بالا و استفاده از تابش رامان برای آنالیز است. این روش، جزئیات برهم‌کنش‌های بین مولکولی، انتقال فاز و تغییرات ساختاری که بین مولکول‌ها رخ می‌دهد، بیان می‌کند.
طیف‌سنجی Hyper-رامان	در این روش، حالت‌های ارتعاشی با هارمونیک دوم پرتو تحریک برهم‌کنش دارند. در نتیجه، ارتعاشات خاموش نیز قابل تشخیص هستند.
طیف‌سنجی رامان خود به خود	این روش برای مطالعه وابستگی دمایی طیف رامان بسترها استفاده می‌شود. اگرچه، سطوح سیگنال پایین و قدرت تفکیک کمتر، کاربرد این روش را محدود می‌کند.
طیف‌سنجی رامان با تفکیک زمانی	در این روش، طیف‌های رامان گونه‌های با عمر انتقال کوتاه، مانند مولکول‌ها و رادیکال‌های برانگیخته الکترونیکی، مشاهده می‌شود. این گونه‌ها با تجزیه پالس الکترونی، تحریک نوری و غیره تولید می‌شوند. با استفاده از لیزرهای پالسی، طیف رامان آنها تولید می‌شود.

آنالیز کیفی

آزمون‌های شناسایی شیمیایی ترکیبات، یکی از وظایف آزمایشگاه‌های طیف‌سنجی به ویژه در داروسازی‌ها است. آزمون‌ها می‌توانند با استفاده از روش‌هایی که از طیف‌سنجی رامان بهره می‌برند، انجام شوند. روش FT-رامان برای شناسایی دو ترکیب فعال تگافور[۲۱] و اوراسیل[۲۲] در کپسول‌های فرموله توسط پتی[۲۳] و همکاران در سال ۱۹۹۶ انجام شد. طیف رامان محصول فرموله ناحیه طیفی منحصر به فردی را برای پیک‌های رامان اوراسیل و تگافور نشان داد. وجود این باندها به آنالیزگر این اجازه را داد که وجود هر دو جزء تگافور و اوراسیل را در فرمولاسیون تایید کند. به علت سادگی کاربرد و منحصر به فرد بودن نتایج طیف‌سنجی رامان، یک ابزار مفید برای شناسایی فیزیکی و شیمیایی برای طیف‌شناس در نظر گرفته می‌شود.

پلی‌مورفیسم (قابلیت یک مولکول برای بلورینگی در ساختارهای سه بعدی متفاوت) یکی از جنبه‌های خیلی مهم پردازش و توسعه داروهاست. طیف‌سنجی رامان امروزه برای شناسایی کمّی و کیفی ترکیبات پلی‌مورفیک استفاده می‌شود.

آنالیز کمّی

قابلیت آنالیز کمّی با طیف‌سنجی رامان یکی از مزایای ویژه این روش است. در گذشته، آنالیز کمّی بیشتر با طیف‌سنجی رامان به علت مشکلات پیش روی سیستم‌های پخشی صورت نمی‌گرفت. در جدول (۲) مقایسه‌ای از دو نوع طیف‌سنج رامان پراکندگی و FT-رامان از نظر دستگاهوری مشاهده می‌شود [۲]. با عمومی شدن طیف‌سنج‌های FT-رامان، امکان کاربردهای کمّی بهبود یافت [۲].

در میان راه حل‌های ریاضی، اثبات شده‌است که شدت پخش رامان متناسب با تعداد مولکول‌های تابش شده است. شدت تابش پخشی همچنین متناسب با شدت تابش ورودی و توان چهارم اختلاف فرکانس بین فرکانس لیزر و فرکانس ارتعاشی مولکول است. بنابراین، افزایش شدت پخش رامان و کاهش محدوده آشکارسازی، می‌تواند از طریق افزایش شدت تابش لیزر و یا افزایش فرکانس تابش لیزر رخ دهد. این ارتباط کمّی بین شدت پخش رامان و غلظت به‌صورت زیر بیان می‌شود:

معادله (۱): $I_R=(I_L\sigma K)PC$

که در آن: (I_R) شدت رامان اندازه‌گیری شده (فوتون‌ها در هر ثانیه)، (I_L) شدت لیزر (فوتون‌ها در هر ثانیه)، (σ) مقطع عرضی رامان مطلق (cm^2 به ازای هر مولکول)، (K) عامل اندازه‌گیری شده، (P) طول عبور از نمونه (cm) و (C) غلظت (مولکول‌ها در هر cm^3) است.

ثابت (K) عوامل اندازه‌گیری شده مانند استفاده از طیف‌سنج‌های مشابه (کارایی جمع‌آوری اپتیک)، موقعیت نمونه و به‌طور کلی، کارایی طیف‌سنج رامان است.

جدول (۲): مقایسه دو روش رامان پراکندگی و FT-رامان از نظر دستگاهوری [۲].

ویژگی	رامان پراکندگی	FT- رامان
لیزر	ناحیه مرئی: ۴۷۳، ۵۳۲، ۶۳۳ و ۷۸۵ نانومتر و غیره.	مادون قرمز نزدیک: ۱۰۶۴ نانومتر
مدوله کننده طیفی	طیف‌سنج شبکه‌ای انکسار	تداخل‌سنج
آشکارساز	ابزار بار جفت شده سیلیکونی	ایندیم گالیم آرسنید یا ژرمانیم سرد شده با نیتروژن
مزایا	سیگنال رامان قویتر	فلورسانس محدود (فلورسانس اکسید فلزی ممکن است رخ دهد)
معایب	تداخل فلورسانس (به جز فلورسانس اکسید فلزی)	سیگنال رامان ضعیف
کاربردها	آنالیز اجزای جزئی، مطالعات تک بلوری، غربالگری جامع پلی مورف و غیره	آنالیز مواد اولیه مجهول، آنالیز کمی و غیره
FT: انتقال فوریه		

نتیجه‌گیری

طیف‌سنجی رامان از جمله روش‌های طیف‌سنجی مولکولی است که کاربرد گسترده‌ای در حوزه‌های متنوعی همچون پزشکی، داروسازی، مواد غذایی، صنعت پلیمر، علوم دفاعی، علوم قانونی و غیره دارد. از این روش برای شناسایی کیفی و کمّی ترکیبات مختلف استفاده می‌شود. براساس نوع کاربرد، انواع دستگاهوری‌های مختلف آن در صنایع مختلف طراحی شده‌است که هریک دارای مزایا و معایب منحصر بفرد خود است.

پی‌نوشت

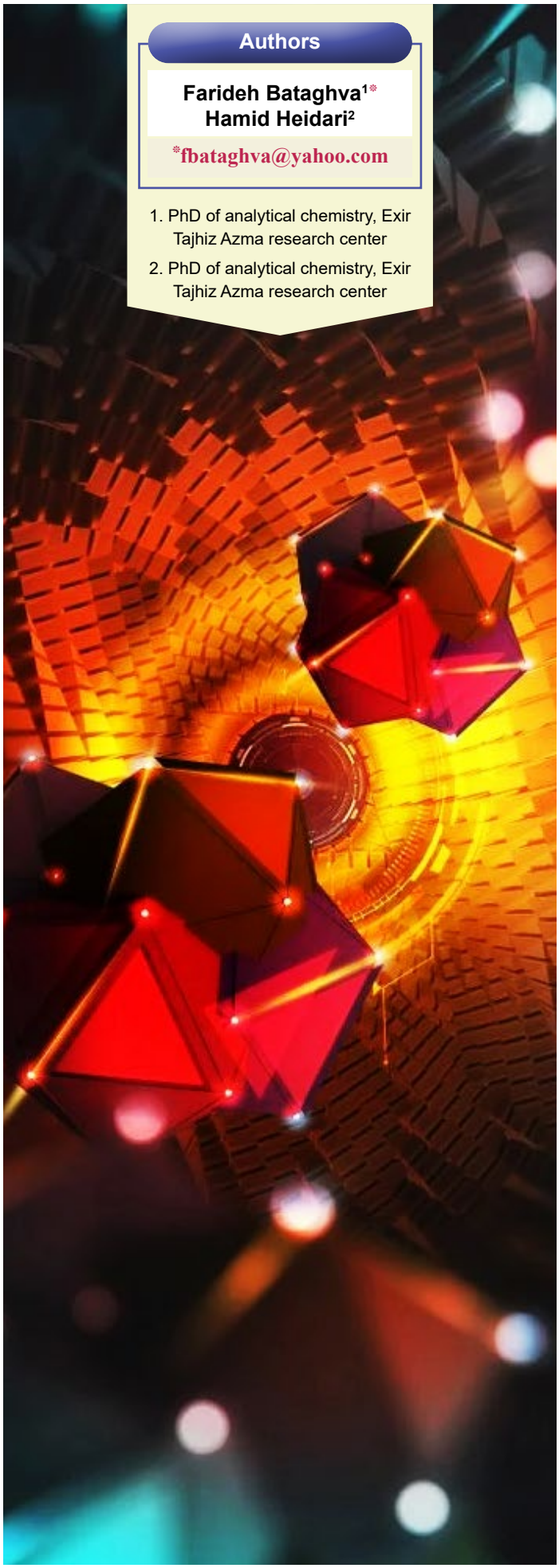
۱ و ۲. دکتری شیمی تجزیه، مرکز تحقیقاتی اکسیر تجهیز آزما

3. Infra-Red (IR)
4. Raman spectroscopy
5. Solid- state
6. Polymorphism
7. Bulk
8. Slurry
9. Probe
10. Photon
11. Elastic
12. Rayleigh
13. Inelastic
14. Paracetamol
15. Arc
16. Fourier Transform (FT)
17. Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS)
18. Resonance Raman spectroscopy (RRS)
19. Surface enhanced Raman spectroscopy (SERS)
20. Angle-resolved polarized (ARP) Raman spectroscopy
21. Tegafur
22. Uracil
23. Petty

مراجع

[1] What is Raman spectroscopy, Edinburg instruments, General microbiology and photonics.
[2] T. Vankeirsbilck, A. Vercauteren, W. Baeyens*, G. Van der Weken. Applications of Raman spectroscopy in pharmaceutical analysis, trends in analytical chemistry, vol. 21, no. 12, 200.

No.39 ■ Fall 2022 ■ Issue 3 ■ Volume 10
Iranian Journal of Laboratory Knowledge



Authors

Farideh Bataghva[1*]
Hamid Heidari[2]

*fbataghva@yahoo.com

1. PhD of analytical chemistry, Exir Tajhiz Azma research center
2. PhD of analytical chemistry, Exir Tajhiz Azma research center

Raman spectroscopy introduction and application

Abstract

Vibrational spectroscopy is a complete tool for identifying and determining the structure of organic compounds, including drugs, food, polymer materials, explosives, etc. When talking about vibrational spectroscopy, usually the name of infrared method comes to mind, not Raman spectroscopy. In recent decades, there has been a development in the Raman method, especially in its instrumental part. These developments have led to its unique applications in various industries. This article deals with theory, instrumentation, sampling methods and applications of Raman spectroscopy.

Keywords

Raman, spectroscopy, Identification of organic compounds, Vibrational spectroscopy

Author

Ebrahim Atashbozorg

*Ebrahimatashbozorg@gmail.com

Masters in Chemistry Analysis, Pars Lian Arvand Company

Evaluation of standard method for determination of some elements in used and unused oils by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES)

Abstract

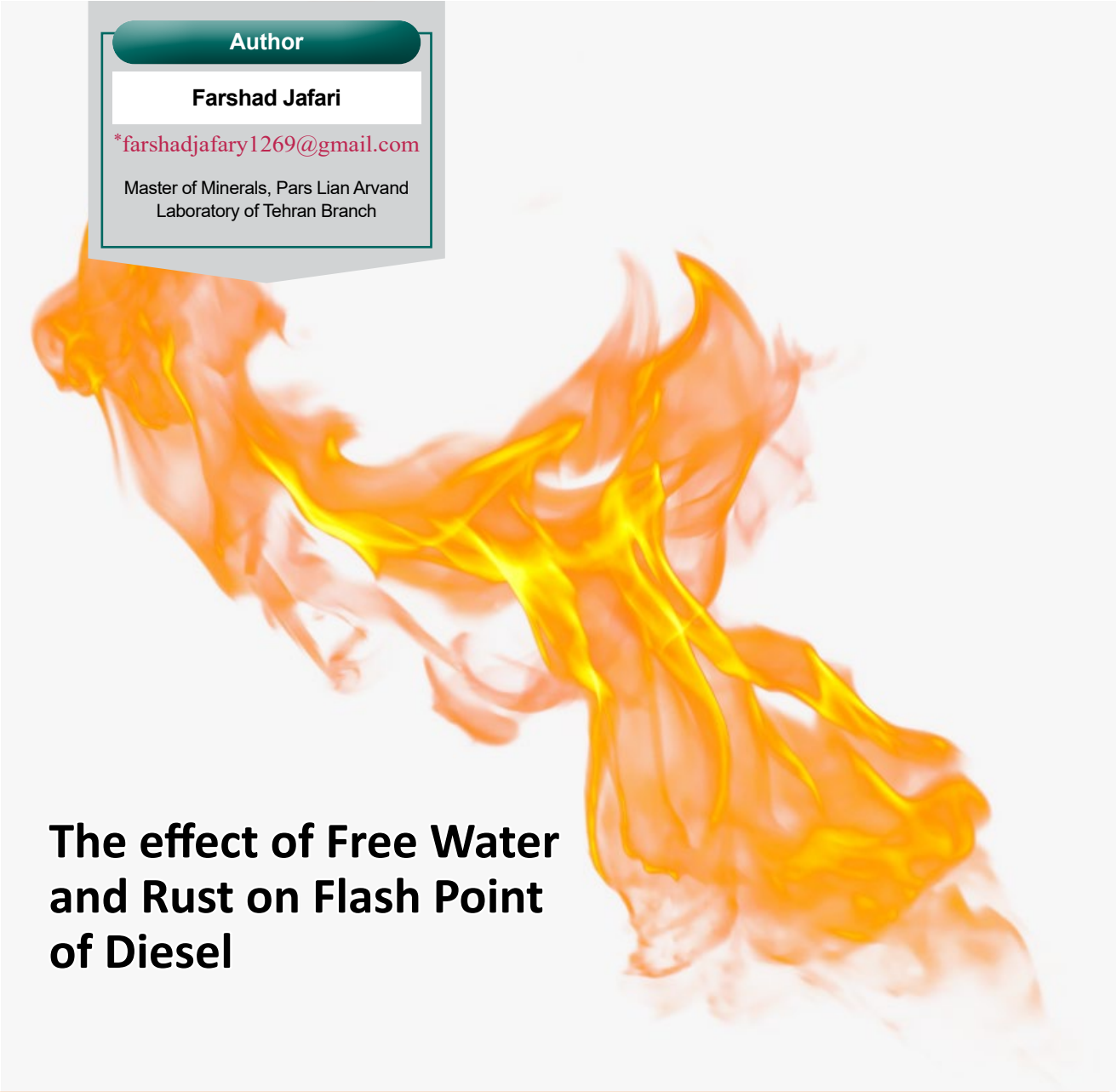
Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry is a rapid method and versatile technique for determination of trace amounts of elements in broad range of sample matrix. Different kinds of aqueous and organic samples could be analyzed by ICP method. Special conditions are considered for each of these aqueous and organic samples. Specially analyzing of samples with organic matrix are easier. Determination of metal elements in oils and its products especially crude oil, fuel, unused oils and gasoline by ICP is a routine method which use organic solvents such as toluene, xylene and chlorobenzene. Althogh polymeric and biologic compounds could be solved in organic solvents and analyzed by ICP method.

Keywords

Inductively coupled plasma, ICP, elemental analysis, used oil, unused oil, oil additives.

No.39 ■ Fall 2022 ■ Issue 3 ■ Volume 10
Iranian Journal of Laboratory Knowledge

Author
Farshad Jafari
*farshadjafary1269@gmail.com
Master of Minerals, Pars Lian Arvand Laboratory of Tehran Branch



The effect of Free Water and Rust on Flash Point of Diesel

Abstract

Diesel is used as a fuel in many of the engines in commercial and industrial scale. Distractions encountered during the auto-ignition due to presence of water and rust in the engine or in the fuel are studied by measuring Flash point. There is increase in flash points due to presence of water, which shows free water drops are not good to present in diesel. Also this study helps to judge the quality of fuel from the bottom of the tank which is mostly having water drops and rust (solids).

Keywords

Auto Ignition, Combustible Fuel, Flash point, Filtration

Author

Sanaz Shobikeh

researchers4u@yahoo.com

1. B.Sc. of Electronic Engineering, Shiraz University Transmission Electron Microscope laboratory Specialist

2. TEM Experts workgroup

Part2

Applications of In-situ Environmental Transmission Electron Microscopy equipped with liquid cell in various fields

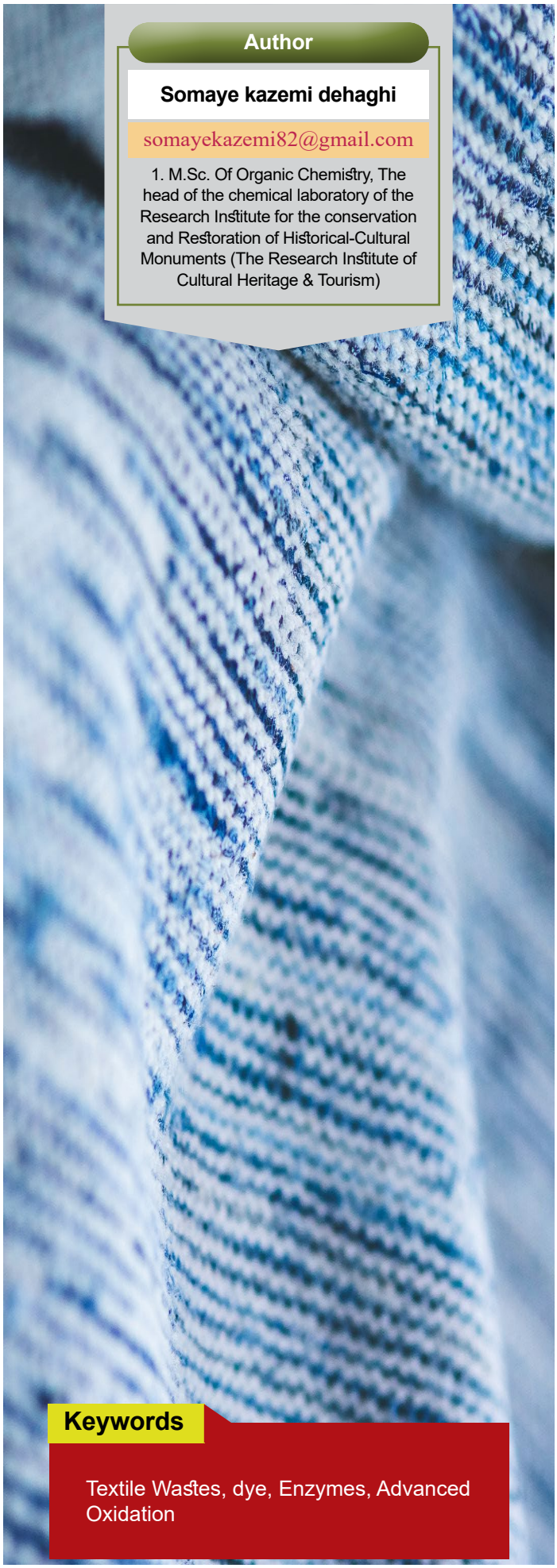
Abstract

Since the invention of the optical microscopy, scientists knew that in order to achieve higher understanding/insight into samples Nano-structure they had to increase the magnification. Therefore they strived to make an equipment to further enhance low magnification of the optical microscopy. After much effort, Ernst Ruska developed the first equipment that instead of light used a beam of electrons that was transmitted through the sample and formed an image on the fluorescent screen. This instrument provides users with a vast range of magnifications (from low to very high magnifications) and because it transmit an electron beam through the samples it is called “Transmission Electron Microscopy (TEM)”. With the magnification challenge almost resolved (though even now the need for higher magnification still exist), researchers turned their attention to the matter of great importance that is a requirement for imaging and viewing samples in their native state. As every user in the field of transmission electron microscopy knows, in order to put a sample inside TEM, first it should be completely dehydrated to avoid occurrence of any sort of complications with the high vacuum environment that exist inside throughout the device. Nearly all of the samples are either inside a gaseous or liquid environment or they themselves exist in gas or liquid form. In this article we focus on the liquid samples or the samples that are inside a liquid environment. If these kind of samples are dehydrated, scientists and researchers most assuredly lose a lot of valuable information about them and won’t be able to acquire an insight into their in-situ properties that occur in nanoscale. Consequently, one of the priorities of the researchers that are active in this field became developing an instrument that allows in-situ viewing and imaging of the aforementioned samples inside their native state (liquid environment). They successfully developed a device called “In-situ Environmental Transmission Electron Microscopy equipped with liquid cell’. A comprehensive introduction of this device was published as an article in Iranian Journal of Laboratory Knowledge (No. 34 - Summer 2021) and also some of the applications of this device were mentioned in the first part of this article that was published in the previous issue of the Iranian Journal of Laboratory Knowledge (No. 38 - Summer 2022). In this current article, the rest of the applications are presented to you as the second part.

Keywords

Transmission Electron Microscopy; Liquid Cell; Nanoparticle Assembly; Nanoparticle Manipulation; Electric Biasing; Electrochemical Deposition; Lithiation and Delithiation; Nanobattery; Biology.

No.39 ■ Fall 2022 ■ Issue 3 ■ Volume 10
Iranian Journal of Laboratory Knowledge



Author

Somaye kazemi dehaghi

somayekazemi82@gmail.com

1. M.Sc. Of Organic Chemistry, The head of the chemical laboratory of the Research Institute for the conservation and Restoration of Historical-Cultural Monuments (The Research Institute of Cultural Heritage & Tourism)

A review of the application of enzymes to remove dye from textile wastewater compared to advanced oxidation

Abstract

Reducing water resources is a global problem. Effective treatment of wastewater is an important step in maintaining water resources. Some pollutants such as pigments are resistant to conventional treatments and remain in the environment. The disposal of bio-waste is not a very practical and reliable method, as 53% of the 87 colors derived from wastewater are known as non-biotic. A chemical method for oxidizing organic matter is used by oxidizing agents such as ozone, H2O2, UV light or compounds like other oxidizing agents, which are known as advanced oxidation processes (AOPs).

The use of biochemical processes in the treatment of colored wastewater has attracted a lot of interesting results. This describes the use of enzymes as an alternative and useful method for treating such contaminants. In this study, in addition to reviewing these methods, we try to compare their weaknesses and strengths.

Keywords

Textile Wastes, dye, Enzymes, Advanced Oxidation

Author

Farzaneh Ansari

*farzaneh_20031@yahoo.com

Ph.D. in Food Science, Engineering and Technology-Food Biotechnology, Institute of Standards & Industrial Research of Iran (ISIRI), Standard Research Institute (SRI)

Getting to know the Establishment of Hazard Analysis Critical Control Point (HACCP)

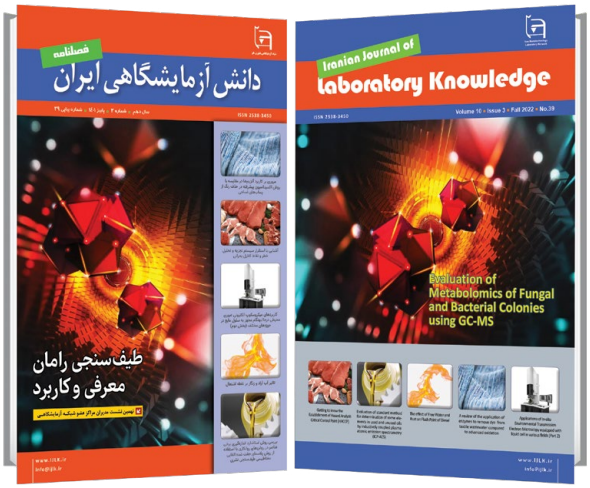
Abstract

The Hazard Analysis and Critical Control Points (HACCP) system is designed to ensure the safety of food products. The establishment of this system in food production units identifies special risks and necessary measures to control and prevent the occurrence of risks. Also, in case of hazard, it predicts corrective measures along the food chain (from farm to table). Increasing the awareness of the interested users (quality control managers of production units, experts and students) about how to establish an efficient and continuous HACCP system is very important. The 14 stages of establishing the HACCP system include:

Regulation and policy of food quality management, forming a group (team), defining the scope of application, describing the product, describing the use cases, drawing the work flow diagram, confirming the process flow diagram on site by the team and following steps (7 principles) including: conducting a hazard analysis and identify control measures, determining the Critical Control Points (CCPs), determining the critical limit or limits for each CCP, creating a monitoring system for each CCP, determining corrective measures for possible deviations, determining methods for confirming the system (verification), and finally, the establishment of the archiving and documentation system, which is given in the national standard of Iran under number 4557.

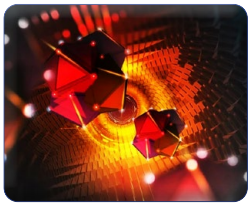
Keywords

Risk analysis system, critical control points, quality management, HACCP, Iranian national standard No. 4557.



Contents

Articles

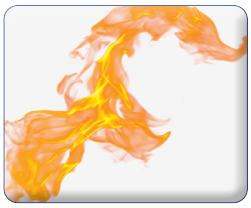


Raman spectroscopy- introduction and application

›53

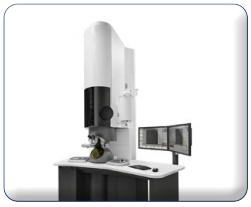
Evaluation of standard method for determination of some elements in used and unused oils by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES)

›54



The effect of Free Water and Rust on Flash Point of Diesel

›55



Applications of In-situ Environmental Transmission Electron Microscopy equipped with liquid cell in various fields (Part 2)

›56

A review of the application of enzymes to remove dye from textile wastewater compared to advanced oxidation

›57

Getting to know the Establishment of Hazard Analysis Critical Control Point (HACCP)

›58

Iranian Journal of
Laboratory Knowledge

Volume 10 ▪ Issue 3 ▪ Fall 2022 ▪ No.39

ISSN 2538-3450

Concessionaire: Iran Nanotechnology Laboratory Network

Managing Editor: Reza Asadifard

Editor in Chief: Mojtaba Nasab

Executive Management: Iran Nanotechnology Laboratory Network (INLN)

Article Editor: Davoud Gharailou

Authors:
Farzaneh Ansari, Somaye kazemi dehaghi
Sanaz Shobikeh, Ebrahim Atashbozorg
Farideh Bataghva, Hamid Heidari

Designer : Simin Rafipour Langroudi

Editor: Zeinab Zarincheh

Iran, Tehran, Po.Box: 14565-344

www.IJLK.ir

Email : info@ijlk.ir

Iran Nanotechnology
Laboratory Network

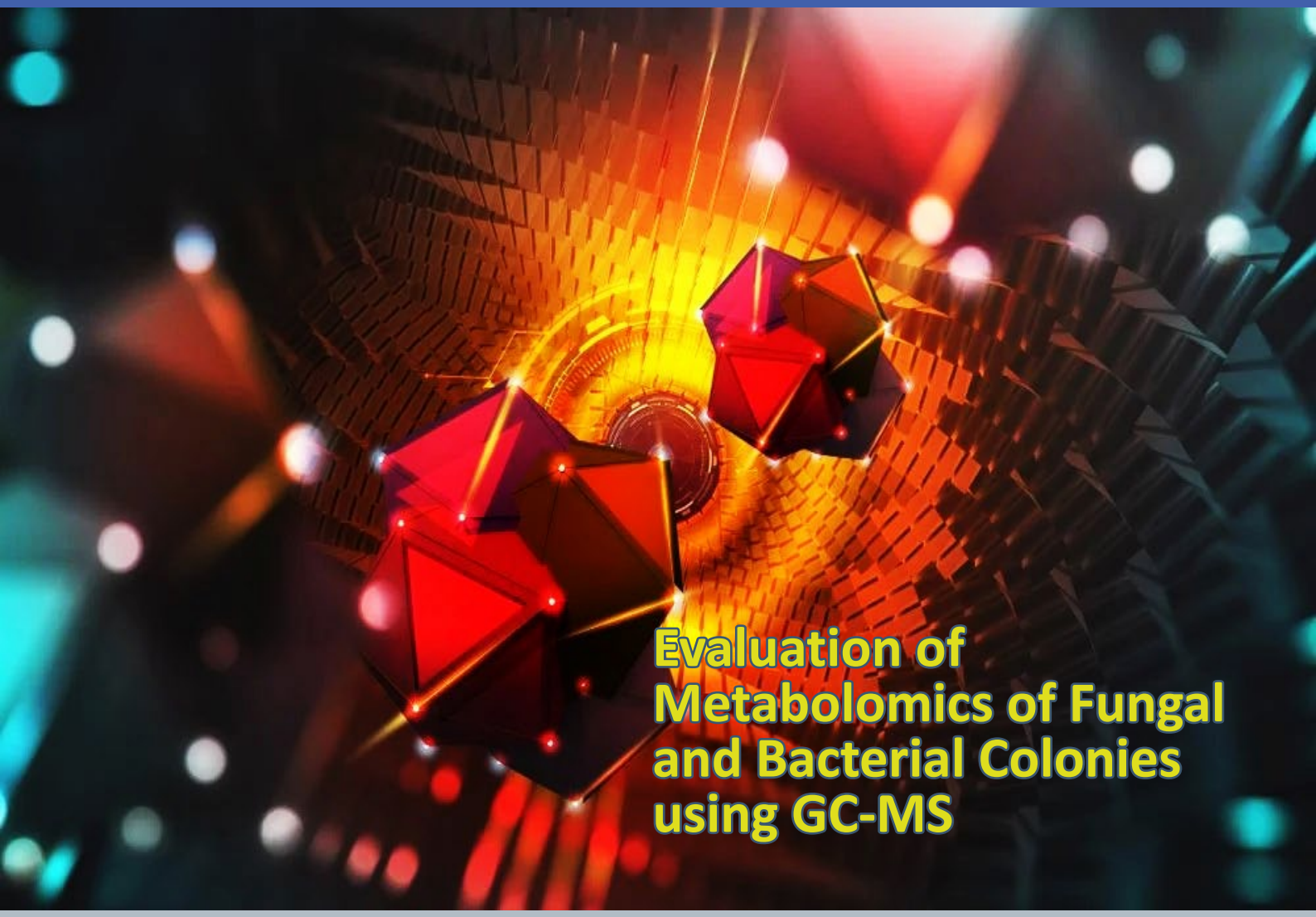
Iran Nanotechnology Laboratory Network

Iranian Journal of

Laboratory Knowledge

ISSN 2538-3450

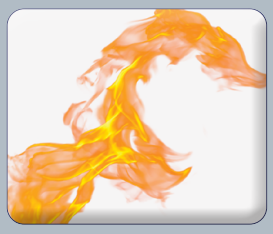
Volume 10 ▪ Issue 3 ▪ Fall 2022 ▪ No.39



Evaluation of Metabolomics of Fungal and Bacterial Colonies using GC-MS

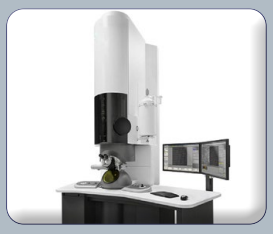
Getting to know the Establishment of Hazard Analysis Critical Control Point (HACCP)

Evaluation of standard method for determination of some elements in used and unused oils by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES)



The effect of Free Water and Rust on Flash Point of Diesel

A review of the application of enzymes to remove dye from textile wastewater compared to advanced oxidation



Applications of In-situ Environmental Transmission Electron Microscopy equipped with liquid cell in various fields (Part 2)

www.IJLK.ir
info@ijlk.ir