



جمهوری اسلامی ایران
Islamic Republic of Iran

سازمان ملی استاندارد ایران

Iranian National Standards Organization



استاندارد ملی ایران

۱۷۹۹۳

چاپ اول

۱۳۹۳

INSO

17993

1st. Edition

2014

فناوری نانو - تعیین ناخالصی‌های عنصری در
نمونه‌های نانولوله‌های کربنی با استفاده
از طیف سنجی جرمی پلاسمای
جفت شده القائی

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

ICS:07.030

به نام خدا

آشنایی با سازمان ملی استاندارد ایران

مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران به موجب بند یک ماده ۳ قانون اصلاح قوانین و مقررات مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، مصوب بهمن ماه ۱۳۷۱ تنها مرجع رسمی کشور است که وظیفه تعیین، تدوین و نشر استانداردهای ملی (رسمی) ایران را به عهده دارد.

نام موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران به موجب یکصد و پنجاه و دومین جلسه شورای عالی اداری مورخ ۹۰/۶/۲۹ به سازمان ملی استاندارد ایران تغییر و طی نامه شماره ۲۰۶/۳۵۸۳۸ مورخ ۹۰/۷/۲۴ جهت اجرا ابلاغ شده است. تدوین استاندارد در حوزه های مختلف در کمیسیون های فنی مرکب از کارشناسان سازمان، صاحب نظران مراکز و مؤسسات علمی، پژوهشی، تولیدی و اقتصادی آگاه و مرتبط انجام می شود و کوششی همگام با مصالح ملی و با توجه به شرایط تولیدی، فناوری و تجاری است که از مشارکت آگاهانه و منصفانه صاحبان حق و نفع، شامل تولیدکنندگان، مصرف کنندگان، صادرکنندگان و وارد کنندگان، مراکز علمی و تخصصی، نهادها، سازمان های دولتی و غیر دولتی حاصل می شود. پیش نویس استانداردهای ملی ایران برای نظرخواهی به مراجع ذی نفع و اعضای کمیسیون های فنی مربوط ارسال می شود و پس از دریافت نظرها و پیشنهادات در کمیته ملی مرتبط با آن رشته طرح و در صورت تصویب به عنوان استاندارد ملی (رسمی) ایران چاپ و منتشر می شود.

پیش نویس استانداردهایی که مؤسسات و سازمان های علاقه مند و ذی صلاح نیز با رعایت ضوابط تعیین شده تهیه می کنند در کمیته ملی طرح و بررسی و در صورت تصویب، به عنوان استاندارد ملی ایران چاپ و منتشر می شود. بدین ترتیب، استانداردهایی ملی تلقی می شوند که بر اساس مفاد نوشته شده در استاندارد ملی ایران شماره ۵ تدوین و در کمیته ملی استاندارد مربوط که سازمان ملی استاندارد ایران تشکیل می دهد به تصویب رسیده باشد.

سازمان ملی استاندارد ایران از اعضای اصلی سازمان بین المللی استاندارد (ISO)^۱، کمیسیون بین المللی الکتروتکنیک (IEC)^۲ و سازمان بین المللی اندازه شناسی قانونی (OIML)^۳ است و به عنوان تنها رابط^۴ کمیسیون کدکس غذایی (CAC)^۵ در کشور فعالیت می کند. در تدوین استانداردهای ملی ایران ضمن توجه به شرایط کلی و نیازمندی های خاص کشور، از آخرین پیشرفت های علمی، فنی و صنعتی جهان و استانداردهای بین المللی بهره گیری می شود.

سازمان ملی استاندارد ایران می تواند با رعایت موازین پیش بینی شده در قانون، برای حمایت از مصرف کنندگان، حفظ سلامت و ایمنی فردی و عمومی، حصول اطمینان از کیفیت محصولات و ملاحظات زیست محیطی و اقتصادی، اجرای بعضی از استانداردهای ملی ایران را برای محصولات تولیدی داخل کشور و/یا اقلام وارداتی، با تصویب شورای عالی استاندارد، اجباری نماید. سازمان می تواند به منظور حفظ بازارهای بین المللی برای محصولات کشور، اجرای استاندارد کالاهای صادراتی و درجه بندی آن را اجباری نماید. همچنین برای اطمینان بخشیدن به استفاده کنندگان از خدمات سازمان ها و مؤسسات فعال در زمینه مشاوره، آموزش، بازرسی، ممیزی و صدور گواهی سیستم های مدیریت کیفیت و مدیریت زیست محیطی، آزمایشگاه ها و مراکز کالیبراسیون (واسنجی) وسایل سنجش، سازمان ملی استاندارد ایران این گونه سازمان ها و مؤسسات را بر اساس ضوابط نظام تأیید صلاحیت ایران ارزیابی می کند و در صورت احراز شرایط لازم، گواهینامه تأیید صلاحیت به آن ها اعطا و بر عملکرد آن ها نظارت می کند. ترویج دستگاه بین المللی یکاها، کالیبراسیون (واسنجی) وسایل سنجش، تعیین عیار فلزات گرانبها و انجام تحقیقات کاربردی برای ارتقای سطح استانداردهای ملی ایران از دیگر وظایف این سازمان است.

1- International Organization for Standardization

2 - International Electrotechnical Commission

3- International Organization of Legal Metrology (Organisation Internationale de Metrologie Legale)

4 - Contact point

5 - Codex Alimentarius Commission

کمیسیون فنی تدوین استاندارد

" فناوری نانو – تعیین ناخالصی‌های عنصری در نمونه‌های نانولوله‌های کربنی با استفاده از طیف سنجی جرمی پلاسمای جفت شده القایی "

رئیس:

قاسم پور، علیرضا
(دکترای شیمی تجزیه)

دبیر:

خانلری، محمدرضا
(دکترای فیزیک ماده چگال)

سمت و/یا نمایندگی

عضو هیئت علمی دانشگاه شهید بهشتی

عضو هیئت علمی دانشگاه بین المللی امام
خمینی قزوین

اعضاء: (اسامی به ترتیب حروف الفبا)

اسلامی پور، الهه
(کارشناس ارشد زیست شناسی)

کارشناس ستاد ویژه توسعه فناوری نانو

پوی پوی، حسن
(کارشناس ارشد شیمی)

کارشناس ستاد ویژه توسعه فناوری نانو
و عضو کمیته فنی متناظر فناوری نانو
(ISIRI/TC229)

چوخاچی زاده مقدم، امین
(کارشناسی ارشد فناوری نانو)

کارشناس ستاد ویژه توسعه فناوری نانو

سیفی، مهوش
(کارشناس ارشد مدیریت دولتی)

کارشناس استاندارد و نایب رئیس کمیته فنی
متناظر فناوری نانو (ISIRI/TC229)

مسرووری، حسن
(دکترای شیمی)

عضو هیئت علمی پژوهشگاه استاندارد

فهرست مندرجات

صفحه	عنوان
ب	آشنایی با سازمان ملی استاندارد ایران
ج	کمیسیون فنی تدوین استاندارد
ه	پیشگفتار
و	مقدمه
۱	۱ هدف و دامنه کاربرد
۱	۲ مراجع الزامی
۱	۳ اصطلاحات، تعاریف، نماد ها و اختصارات
۳	۴ نمونه ها و واکنشگرهای شیمیایی
۶	۵ دستگاه
۶	۶ آماده سازی نمونه
۱۰	۷ ویژگی های فنی
۱۳	۸ آنالیز داده ها و تفسیر نتایج
۱۴	۹ برآورد مقدار عدم قطعیت
۱۵	۱۰ گزارش آزمون
۱۶	پیوست الف (اطلاعاتی) مثالی از تعیین ناخالصی های عنصری در نانولوله های کربنی
۲۳	پیوست ب (اطلاعاتی) کتابنامه

پیش‌گفتار

استاندارد "فناوری نانو - تعیین ناخالصی‌های عنصری در نمونه‌های نانولوله‌های کربنی با استفاده از طیف سنجی جرمی پلاسمای جفت شده القایی" که پیش‌نویس آن در کمیسیون‌های مربوط توسط ستاد توسعه فناوری نانو تهیه و تدوین شده و در هشتمین اجلاس کمیته ملی فناوری نانو مورخ ۹۳/۲/۱۴ مورد تصویب قرار گرفته است، اینک به استناد بند یک ماده ۳ قانون اصلاح قوانین و مقررات سازمان استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، مصوب بهمن ماه ۱۳۷۱، به عنوان استاندارد ملی ایران منتشر می‌شود. برای حفظ همگامی و هماهنگی با تحولات و پیشرفت‌های ملی و جهانی در زمینه صنایع، علوم و خدمات، استانداردهای ملی ایران در مواقع لزوم تجدید نظر خواهد شد و هر پیشنهادی که برای اصلاح و تکمیل این استانداردها ارائه شود، هنگام تجدید نظر در کمیسیون فنی مربوط مورد توجه قرار خواهد گرفت. بنابراین، باید همواره از آخرین تجدیدنظر استانداردهای ملی استفاده کرد.

منبع و مأخذی که برای تهیه این استاندارد مورد استفاده قرار گرفته به شرح زیر است:

ISO/TS 13278:2011, Nanotechnologies — Determination of elemental impurities in samples of carbon nanotubes using inductively coupled plasma mass spectrometry

طیف سنجی جرمی پلاسمای جفت شده القائی (ICP-MS) یک روش تجزیه‌ای عنصری متداول است که برای تعیین دقیق و سریع مقادیر ناچیز عناصر شیمیائی موجود در نمونه به کار می‌رود. طیف سنجی ICP-MS دارای مزایایی نسبت به روش‌های تجزیه‌ای دیگر مانند جذب اتمی و طیف سنجی گسیل اتمی^۱ ICP-AES است. توانایی کار با ماتریس‌های ساده و پیچیده با حداقل تداخلات ماتریسی، به دلیل وجود دماهای بالای منبع ICP است. همچنین ICP-MS دارای حساسیت بالا و قابلیت آشکارسازی قابل ملاحظه‌ای است.

نانولوله‌های کربنی (CNTs) به خاطر خواص شیمیایی و فیزیکی غیرمعمول و از طرفی کاربردهای بالقوه‌ای که دارند در برخی از حوزه‌ها، در دهه گذشته بطور خاصی مورد توجه قرار گرفته اند. وجود کاتالیست‌های ذرات فلزی در تولید انبوه نانولوله‌ها به روش رسوب دهی شیمیایی بخار^۲ (CVD)، ضروری می‌باشند، حذف این کاتالیست‌های باقی مانده (معمولاً آهن، کبالت یا نیکل) بعد از تولید CNT یکی از چالش‌های کلیدی برای کاربرد CNTها در بسیاری از حوزه‌ها است. بعد از انجام مراحل خالص‌سازی، میزان غلظت این کاتالیست‌ها اندازه‌گیری می‌شود. نتایج مطالعات سم‌شناسی و میزان اکولوژی در نانولوله‌های کربنی ممکن است مورد تفسیر نادرست ناشی از وجود ناخالصی‌ها در مواد مورد آزمون قرار گیرد و اینکه فلزات در خلال دور ریز محصول به وسیله احتراق یا به طرق دیگر آزاد شوند. علاوه بر این، نقش مطلوب و عملی مواد نانو ممکن است که به این ناخالصی‌ها بستگی داشته باشد. بنابراین، استفاده از روش‌های مطمئن برای تعیین مقدار ناخالصی‌های موجود در این مواد ضروری است.

روش‌های موجود برای آنالیز مقدار خلوص CNTها عبارتند از آنالیز فعالیت نوترونی^۳ NAA، میکروسکوپی الکترون عبوری^۴ (TEM) با طیف سنجی اتلاف انرژی الکترون^۵ EELS، میکروسکوپی الکترون روبشی (SEM) با آنالیز پاشندگی انرژی پرتو ایکس (EDX)، طیف سنجی رامن طیف سنجی فوتوالکترونی پرتو ایکس (XPS)، آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA)، و طیف سنجی فلورسانس پرتو ایکس (XRF) می‌باشد.

تعدادی از این روش‌ها برای تعیین مشخصات نانولوله‌های کربنی تک جداره یا چند جداره به کار می‌روند. اما، بهر حال هر کدام از این روش‌ها، برای تعیین ناخالصی‌های عنصری، محدودیت خاص خود را دارد. روش TGA فقط می‌تواند یک برآورد تقریبی از محتویات فلزی داشته باشد. روش NAA یک روش کمی و کیفی برپایه واکنش‌های هسته‌ای بین نوترون‌ها و هسته‌های هدف است. این روش از کارایی بالایی برای تعیین دقیق و همزمان تعدادی از عناصر عمده و جزئی در انواع مختلف نمونه‌ها در محدوده یک بخش در میلیارد (10^{-9}) تا یک بخش در میلیون (10^{-6}) برخوردار است. همچنین، بدلیل ضریب شایستگی بالا، که شامل صحت و درستی زیاد، دقت خوب و عدم نیاز به ماتریس شاهد^۶ می‌شود، روش NAA در تائید مواد مرجع و شاهد بطور گسترده‌ای کاربرد دارد. اما، NAA روشی نیست که همواره براحتی در دسترس باشد و همچنین

1-Atomic Emission Spectrometry

2-Chemical Vapor Deposition

3-Neutron Activation Analysis

4-transmission electron Microscopy

5 Electron Energy Loss Spectrometry

6-Matrix blank

نه تنها یک حوزه آنالیزی بسیار تخصصی است بکه نیاز به یک واکنش گر هسته ای هم دارد. از طرف دیگر ICP-MS نیز قادر به تهیه نتایج با صحت و دقت زیاد و با دسترسی گسترده در اکثر آزمایشگاه‌های تجاری است. اما، در استفاده از نمونه محلول رایج در ICP-MS، نمونه باید کاملاً قابل حل شدن باشد. هضم برخی از انواع نمونه‌ها نیاز به روش‌های آماده سازی قبلی دارد.

روش‌های استاندارد برای آماده سازی نمونه انواع ماتریس‌های معمولی، شامل خاک‌ها، صخره‌ها و نمونه‌های بیولوژیک موجود است. در مورد نانولوله‌های کربنی، به دلیل ساختار بسیار پایدار آن‌ها و امکان کپسوله شدن فلزات در نقایص ساختاری، باید که قبل از آنالیز بوسیله ICP-MS آماده‌سازی‌هایی که می‌توانند مخرب هم باشند، انجام شوند. روش ICP-MS حساسیت بهتری را نسبت به طیف سنجی جذب اتمی کوره گرافیتی با سرعتی مشابه سرعت ICP-AES چند عنصری پیشنهاد می‌کند.

هدف از این استاندارد فراهم کردن راهنمایی‌های لازم برای روش‌های بهینه آماده‌سازی نمونه برای نانولوله های کربنی تک جداره (SWCNTS) و نانولوله‌های کربنی چندجداره (MWCNTS) است تا تعیین کمی و درست ناخالصی‌های عنصری با استفاده از ICP-MS را میسر سازد.

نمونه‌ای از تعیین ناخالصی‌های عنصری در نانولوله‌های کربنی که بصورت تجاری، با استفاده از روش‌های توصیف شده، تولید می‌شوند در پیوست الف آمده است.

فناوری نانو- تعیین ناخالصی‌های عنصری در نمونه‌های نانولوله‌های کربنی با استفاده از طیف سنجی جرمی پلاسمای جفت شده القایی

۱ هدف و دامنه کاربرد

هدف از تدوین این استاندارد ارائه روش‌هایی برای تعیین عناصر باقی‌مانده به جزء کربن در نمونه‌های نانولوله کربنی تک جداره (SWCNTS) و نانولوله‌های کربنی چند جداره (MWCNTS) را با استفاده از طیف سنجی جرمی پلاسمای جفت شده القایی، است.

هدف از تدوین این استاندارد فراهم کردن هضم بهینه و روش‌های آماده‌سازی برای نمونه‌های SWCNT و MWCNT است تا تعیین کمی و دقیق ناخالصی‌های عنصری بوسیله ICP-MS را میسر سازد.

۲ مراجع الزامی

مدارک الزامی زیر حاوی مقرراتی است که در متن این استاندارد ملی ایران به آن‌ها ارجاع شده است. بدین ترتیب آن مقررات جزئی از این استاندارد ملی ایران محسوب می‌شود. هرگاه که به مدرکی با ذکر تاریخ انتشار ارجاع داده شده باشد، اصلاحیه‌ها و بازنگری‌های بعدی آن مورد نظر این استاندارد ملی ایران نیست. در مورد مدارکی که بدون ذکر تاریخ انتشار به آنها ارجاع داده شده است، همواره آخرین بازنگری و اصلاحیه‌های بعدی آن مورد نظر است.

استفاده از مرجع زیر برای این استاندارد الزامی است:

2-1 ISO/TS 80004-3, Nanotechnologies-Vocabulary-Part 3:Carbon nano-objects

۳ اصطلاحات، تعاریف، نمادها و اختصارات

۳-۱ اصطلاحات و تعاریف

در این استاندارد علاوه بر اصطلاحات و تعاریف ارائه شده در استاندارد ISO/TS 80004-3 اصطلاحات زیر نیز کاربرد دارند:

۳-۱-۱

منبع پلاسمای جفت شده القایی

وسیله‌ای است که یک پلاسمای نگهداشته در گاز آرگون در فشار جو را بوسیله میدان‌های الکترومغناطیسی رادیوفرکانسی، تولید می‌کند.

۳-۲-۱

طیف سنجی جرمی پلاسمای القایی

ICP-MS

روشی تجزیه‌ای متشکل از یک سامانه ورود نمونه، یک چشمه پلاسمای جفت شده القایی برای تولید یون‌های ماده یا مواد مورد بررسی، یک مرز مشترک پلاسما با خلاء و یک طیف سنج جرمی متشکل از یک تمرکز کننده یون، و یک سامانه جداسازی و آشکار سازی یون‌ها، است.

یادآوری - روش ICP-MS امکان تعیین کمی خط اثر عناصر و مقادیر عمده و جزئی آن‌ها را در نمونه های وابسته به هر حوزه کاربرد در شیمی تجزیه ، فراهم می‌کند.

۳-۱-۳

ناخالصی عنصری

عناصر بجز کربن که در یک نمونه موجودند و به شکل نانولوله‌های کربنی نیستند.

یادآوری ۱ - این ناخالصی‌ها عمدتاً از کاتالیست‌های فلزی بکار رفته در حین تولید انبوه نانولوله‌های کربنی بجای می‌مانند.
یادآوری ۲ - کربن آمورف را می‌توان نوع دیگری از ناخالصی موجود در نمونه‌های حاوی SWCNT و MWCNT ها دانست، ولی این موضوع خارج از دامنه کاربرد این استاندارد است.

۲-۳	نماد ها و اختصارات
CCT	فناوری اتاقک برخورد ^۱
C_i	ضریب حساسیت برای مقدار ورودی، X_i که بصورت $\frac{df}{dx_i}$ تعریف می‌شود
CNT	نانولوله کربنی
C_s	غلظت مورد انتظار، برحسب میکروگرم برلیتر، از محلول نمونه خشک و افزوده شده بر مبنای محلول اضافه شده به آن
CVD	رسوب دهی شیمیایی بخار
DRC	اتاقک واکنش دینامیکی
ICP-MS	طیف سنجی جرمی پلاسمای جفت شده القایی
ICP-AES	طیف سنجی گسیل اتمی پلاسمای جفت شده القایی
k	فاکتور پوشش
I_d	فاکتور رقیق بودن محلول نمونه آنالیز شده، بر طبق همه مراحل آماده‌سازی نمونه
MWCNT	نانولوله کربنی چند جداره
M_C	غلظت اندازه‌گیری شده ، برحسب میکروگرم بر لیتر محلول نمونه آنالیز شده
M_S	غلظت اندازه‌گیری شده ، برحسب میکروگرم بر لیتر محلول نمونه افزوده شده
NAA	آنالیز فعالیت نوترونی
OD	قطر بیرونی

1-Collision cell

PTFE	پلی تترا فلورواتیلن
S_w	وزن نمونه CNT بر حسب گرم
SWCNT	نانولوله کربنی تک جداره
U	عدم قطعیت گسترده
$U_c(y)$	عدم قطعیت ترکیبی استاندارد از نتیجه نهایی
$U(x_i)$	عدم قطعیت استاندارد مربوط به مقدار ورودی، x_i
V	حجم، بر حسب لیتر، محلول نمونه آنالیز شده
WT%	درصد وزنی

۴ نمونه ها و واکنشگرهای شیمیایی

۴-۱ کلیات

نمونه‌هایی که به روش‌های گوناگون تولید شده‌اند نوعاً حاوی ناخالصی‌هایی شامل کربن آمورف و عناصر دیگرند. روش ICP-MS امکان تعیین مقادیر عمده و جزئی و خط اثر عناصر را فراهم می‌کند و اطلاعات مهمی از نظر کمی برای تعیین مشخصات میزان خلوص نسبی نمونه های CNT ارائه می‌کند. با تهیه طیف جرمی پلاسما، اطلاعاتی تقریباً از همه عناصر جدول تناوبی در فقط چندین دقیقه، با محدوده آشکارسازی کمتر از $0.1 \mu\text{g/l}$ برای اکثر عناصر فراهم می‌شود. HNO_3

۴-۲ نمونه ها

نمونه‌ها حاوی SWCNT یا MWCNT و یا هر دو آن‌ها است.

۴-۳ واکنشگرهای شیمیایی

۴-۳-۱ کلیات

همه واکنشگرها باید در ظروف پلی تترافلورو اتیلن (PTFE) که قبلاً بوسیله اسید نیتریک و آب بسیار خالص شسته شده‌اند، آماده و نگهداری شوند. ظرف از جنس پلی پروپیلن، کوارتز، یا مواد دیگری که قبلاً تمیز شده باشند نیز ممکن است مناسب باشند.

۴-۳-۲ میزان خلوص اسید ها

اسیدهای فوق‌العاده خالص (مثلاً HNO_3 با خلوص تضمین شده) باید برای تجزیه نمونه و آماده‌سازی استانداردهای کالیبراسیون استفاده شود.

۴-۳-۳ خلوص واکنشگرهای شیمیایی

در همه آزمون‌ها باید مواد شیمیایی با درجه خلوص تضمین شده (۹۹/۹۹ درصد یا بیشتر مثلاً H_2O_2) که خلوص آن تضمین شده باشد) استفاده شود. مواد مرجع تایید شده در صورت موجود بودن باید مورد استفاده قرار گیرند.

۴-۳-۴ خلوص آب

در همه آزمون‌ها باید از آب با خلوص بسیار زیاد و مقاومت ویژه الکتریکی حداقل $18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ استفاده شود.

۴-۴ محلول های مادر

۴-۴-۱ کلیات

محلول های مادر را می توان مستقیماً بصورت استانداردهای چند عنصری از فروشندگان تجاری معتبر یا موسسات اندازه شناسی ملی، به عنوان مواد مرجع تایید شده تهیه کرد. همچنین می توان آن ها را از استانداردهای تک عنصری یا مواد مناسب داخلی تهیه کرد، هر چند که به علت مسائل مربوط به آلوده شدن آن ها، این کار دشوار است. محلول های زیر برای کالیبراسیون دستگاه قابل تهیه اند. خلوص مواد اولیه باید ارزیابی شود.

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

۱۰۰ mg/l از هر یک از عناصر (Yb, W, Ti, Ca, Ce, Gd, Ge, Hg, La, Li, Sb, Sm) در ده درصد حجمی از HNO_3 (۱/۶ mol/l) در آب.

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

۱۰۰ mg/l از هر یک از عناصر (As, B, Be, Fe, Se, Zn) در ۱/۶ mg/l از HNO_3 در آب

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

۱۰ mg/l از هر یک از عناصر (Co, Cr, Cu, Ga, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Rb, Sr, Te, U, V, Ag, Al, Ba, Bi, Cd, Tl) در ۱/۶ mol/l از HNO_3 در آب

یادآوری - استاندارد دستورکار باید روزانه آماده شود.

۴-۵ محلول های استاندارد افزوده شده مادر

۴-۵-۱ کلیات

محلول های استاندارد افزوده شده چند عنصری، از فروشندگان تجاری و موسسات اندازه شناسی ملی قابل تهیه اند. همچنین می توان محلول های مادر را از استانداردهای اضافه شده چند عنصری با اطمینان از خلوص آب و اسیدها بصورت داخلی تهیه کرد. محلول های زیر قابل تهیه اند.

۴-۵-۲ محلول شماره ۱

۱۰ mg/l از هر یک از عناصر As, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Se, V, Zn در ۱/۶ mol/l از HNO_3 در آب.

۴-۵-۳ محلول افزوده شده مادر شماره ۲

۲۰ mg/l از هر یک از عناصر Be, Cd, Fe, Ni, Gd, Ge, Sr, V, W, Yb, Pb در ۱/۶ mol/l از HNO_3 در آب.

۴-۶ محلول های استاندارد داخلی

۴-۶-۱ کلیات

محلول های استاندارد داخلی تک عنصری را می توان از فروشندگان تجاری و موسسات اندازه شناسایی ملی تهیه کرد.

همچنین، محلول های غلیظ استاندارد داخلی را می توان بصورت بومی تهیه کرد، بشرطی که خلوص آب و

اسیدها رعایت شود. محلول‌های استاندارد داخلی مادر زیر برای کالیبراسیون دستگاه‌ها موجودند.

۴-۶-۲ استاندارد داخلی شماره ۱

۱/۶mol/l از HNO_3 حاوی ۱۰ mg/l از Sc در آب فوق خالص^۱.

۴-۶-۳ استاندارد داخلی شماره ۲

۱/۶mol/l از HNO_3 حاوی ۱۰ mg/l از Y در آب فوق خالص.

۴-۶-۴ استاندارد داخلی شماره ۳

۱/۶mol/l از HNO_3 حاوی ۱۰ mg/l از Rh در آب فوق خالص.

۴-۶-۵ استاندارد داخلی شماره ۴

۱/۶mol/l از HNO_3 حاوی ۱۰ mg/l از In در آب فوق خالص.

۴-۶-۶ استاندارد داخلی شماره ۵

۱/۶mol/l از HNO_3 حاوی ۱۰ mg/l از Tb در آب فوق خالص.

یادآوری - غلظت نهائی بکار رفته در نمونه‌ها و استانداردهای کالیبراسیون به اندازه مقدار $10 \mu\text{g/l}$ از هر یک از استانداردهای داخلی است.

۴-۷-۷ محلول‌های استاندارد تنظیم‌سازی دستگاه

۴-۷-۱ کلیات

تنظیم‌سازی دستگاه باید روزانه انجام شود. محلول‌های استاندارد تنظیم‌سازی تک عنصری را می‌توان از فروشندگان تجاری و موسسات اندازه سنجی ملی تهیه کرد. محلول‌های استاندارد تنظیم‌سازی در محل نیز قابل تهیه‌اند بشرطی که خلوص آب و اسیدها رعایت شود. محلول‌های استاندارد تنظیم‌سازی زیر برای بهینه سازی دستگاه موجودند.

۴-۷-۲ محلول استاندارد تنظیم‌سازی شماره ۱

1/6 mol/l از HNO_3 حاوی $1 \mu\text{g/l}$ از عنصر Be

۴-۷-۳ محلول استاندارد تنظیم‌سازی شماره ۲

1/6 mol/l از HNO_3 حاوی $1 \mu\text{g/l}$ از عنصر Co

۴-۷-۴ محلول استاندارد تنظیم‌سازی شماره ۳

1/6 mol/l از HNO_3 حاوی $1 \mu\text{g/l}$ از عنصر In

۴-۷-۵ محلول استاندارد تنظیم‌سازی شماره ۴

1/6 mol/l از HNO_3 حاوی $1 \mu\text{g/l}$ از عنصر Bi

یادآوری - یک محلول تنظیم‌سازی چند عنصری را می‌توان بجای محلول‌های تنظیم‌سازی یک عنصری استفاده کرد. این محلول‌های تنظیم‌سازی چند عنصری در بازار موجودند.

۵ دستگاه

برای اندازه‌گیری چند عنصری از یک دستگاه طیف سنج جرمی پلاسمای جفت شده القایی؛ ICP-MS با یک طیف سنج جرمی چهار قطبی یا میدان قطعی، یا از نوع دیگری از دستگاه ICP-MS که دارای توان تفکیک حداقل یک واحد جرم اتمی است، استفاده کنید. توصیه می‌شود، از فناوری DRC یا CCT در صورتی که موجود باشد، استفاده کنید تا تداخلات طیفی حذف و یا به حداقل برسد.

۶ آماده سازی نمونه

۱-۶ آماده سازی نمونه برای تجزیه ICP-MS

همان‌گونه که در دستورالعمل‌های آماده‌سازی نمونه، با استفاده از یک پروتکل مشابه آنچه در کتابنامه توصیف شد، در کیفیت اندازه‌گیری‌ها با بهبود دهی تکرار پذیری، بر توانایی تولید مجدد و اعتماد بخشی نتایج اثر دارد. که این امر موجب حصول اطمینان از نتایج اندازه‌گیری قابل قیاس با مقادیر تولید شده در آزمایشگاه-های دیگر است.

با توجه به اینکه آزمایشگاه‌های مختلف ممکن است دارای انواع مختلفی از تجهیزات آماده‌سازی نمونه باشند. مفید است که بیش از یک گزینه برای آماده‌سازی‌های اولیه CNT ها فراهم شود. در اینجا سه روش مختلف موجود برای آماده‌سازی اولیه نمونه شرح داده می‌شود، این روش‌ها هضم^۱ تحت فشار بالا، ترکیبی از خاکسترسازی خشک با هضم تر و همچنین آماده‌سازی نمونه به کمک مایکروویو برای حل کردن ناخالصی‌های عنصری در نمونه‌های CNT قبل از آنالیز ICP-MS، را شامل می‌شوند. این روش‌ها نتایج اندازه‌گیری قابل اعتماد و تکرار پذیری را با استفاده از ICP-MS بدست می‌دهند. همه این روش‌ها معادل هم هستند. در میان سه دستورالعملی که توصیف شده گزینه مناسب برای یک آزمایشگاه خاص بر اساس تجهیزات موجود یا دیگر فاکتورهای ویژه آزمایشگاهی قابل انتخاب است و همچنین بررسی اثرات ممکن نمونه باید انجام شود. اگر قرار باشد عناصری با فراریت بالا که موضوع اتلاف‌های گرمایی اند مثل As, Se, Hg تعیین شوند، در آن‌صورت نمونه‌ها با استفاده از سامانه‌های بسته هضم اسیدی به کمک مایکروویو یا ظروف PTFE در بسته و تحت فشار بالا هضم می‌شوند.

در هر یک از روش‌های زیر، تعداد انتخابی از نمونه‌های افزوده شده استاندارد همراه با هر بسته از نمونه‌های افزوده نشده آماده می‌شوند. تعداد نمونه‌های افزوده شده حداقل ۱۰ درصد تعداد نمونه‌های افزوده نشده خواهد بود. هدف از تولید نمونه‌های افزوده شده این است که میزان بازیافت ماده مورد آنالیز محاسبه شود. مقدار بازیافت استاندارد افزوده شده در بند ۸-۲ شرح داده می‌شود.

۲-۶ هضم تر تحت فشار زیاد

الف- ظروف هضم PTFE را به تعداد مطلوب اختیار کنید، در نظر داشته باشید که هر ظرف برای تهیه فقط یک نمونه استفاده شود و همچنین تعداد مطلوبی از نمونه‌های افزوده شده بکار رود. ظروف محتوی نمونه های افزوده شده استاندارد را با کلمه spiked (افزوده شده) بر چسب بزنید و بقیه ظروف برچسب unspiked (افزوده نشده) داشته باشد.

ب- به اندازه ۱۰ mg تا ۲۰ mg از نمونه CNT را درون هر ظرف بریزید.

یادآوری ۱- ظروف PTFE نوعاً دارای یک بار استاتیک هستند، یعنی نمونه‌های درحد میلی‌گرم را نمی‌توان براحتی و مستقیماً به این ظرف‌ها اضافه کرد. وزن دقیق نمونه ۱۰ mg تا ۲۰ mg در ظروف PTFE از اختلاف وزن بین حضور و فقدان نمونه CNT محاسبه می‌گردد.

یادآوری ۲- در صورتیکه مقدار ۱۰ mg از ماده CNT برای تهیه یک نمونه همگن و واکنشگر کافی نباشد ماده CNT باید از قبل همگن شود.

پ- به هر ظرف ۴ میلی‌لیتر از یک مخلوط حاوی سه قسمت حجمی مادر و یک قسمت حجمی از HNO_3 با ۳ درصد کسر جرمی اضافه نمائید.

ت- مقدار ۰/۱ میلی‌لیتر یا بیشتر از محلول یا محلول‌های استاندارد افزوده شده مادر را در هر ظرف با بر چسب spiked بریزید.

یادآوری ۳- یک یا هر دو محلول استاندارد افزوده شده، بسته به ناخالصی‌های باقی مانده در نمونه های نانولوله کربنی مورد استفاده قرار میگیرند.

ث- ظرف های PTFE را داخل بمب‌های احتراقی اکسیژن (یک ظرف به ازای هر بمب) محکم کنید.

ج- بمب‌ها را در یک اون در دمای ۱۸۰ درجه سانتیگراد و فشار ۴ mpa برای ۱۲ ساعت گرم کنید. سپس بمب‌ها را بیرون آورده و بگذارید که تا دمای اتاق سرد شوند.

چ- بمب را باز کنید تا ببینید که فرآیند هضم کامل شده است که با نبود هر باقی مانده سیاه رنگ این اطمینان حاصل می‌شود. در صورتیکه هضم کامل شده باشد مرحله ح) را انجام دهید. در صورتیکه کامل شده بود مقدار ۴ تا ۶ میلی‌لیتر از همان مخلوط که در مرحله پ) استفاده شد را به هر ظرف اضافه کنید و مراحل ث تا چ را تکرار نمائید. تا اینکه فرآیند هضم کامل شود. نوعاً سه یا چهار چرخه گرمایش مورد نیاز است.

ح- هر محلول هضم شده را تا رسیدن به خشکی اولیه (تقریباً خشک) تبخیر نمائید. سپس ۲٪ (کسر حجمی) از HNO_3 را به یک حجم ثابت (مثلاً ۳ میلی‌لیتر) اضافه کنید. در صورت لزوم با استفاده از ۲٪ دیگر (کسر حجمی) از HNO_3 محلول را جهت آنالیز ICP-MS رقیق‌تر نمائید.

یادآوری ۴- از آنجا که تبخیر نیاز به ظرف سرباز دارد، باید دقت کرد که آلودگی محیط در حداقل ممکن باشد مثلاً محیط با استفاده از فیلتر HEPA صاف شود.

۳-۶ ترکیب خاکستر سازی خشک و هضم اسیدی

الف- تعداد مناسبی از بوته‌های کوارتز انتخاب کنید. در نظر بگیرید که هر بوته برای تهیه یک نمونه و همچنین تعداد مناسبی از نمونه‌های افزوده شده، بکار می‌رود. بوته‌هایی که حاوی نمونه‌های افزوده شده‌اند را با کلمه Spiked برچسب بزنید.

ب- حدود ۲۵ تا ۵۰ میلی گرم از نمونه CNT را داخل هر بوته کوارتز بریزید.

پ- مقدار ۰/۱ میلی‌لیتر از محلول یا محلول‌های مناسب افزوده شده مادر را در هر ظرف با برچسب Spiked بریزید.

یادآوری ۱- یک یا هر دو محلول افزوده شده، بسته به ناخالصی‌هایی که در نمونه‌های نانولوله‌های کربنی بجای می‌مانند مورد استفاده قرار می‌گیرد.

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

یادآوری ۲- دمای سوختن کربن آمورف 350°C است. SWCNTها در دمایی حدود 500°C یا بیشتر تجزیه می‌شوند در حالیکه MWCNTها در دمای بین 600°C تا 700°C در شرایط فوق‌الذکر تجزیه می‌شوند. وقتی که نوع ترکیبات یک نمونه ناشناخته بخوبی مشخصه‌یابی شده باشد، یک دمای 750°C باید بکار رود.

یادآوری ۳- وقتی که نمونه‌های افزوده شده خاکستر شوند، باید دقت شود که دما را به گونه‌ای تغییر داد که محلول نمونه به آهستگی تبخیر شود، در غیر اینصورت نمونه مورد آنالیز از دست می‌رود.

ث- بوته‌ها را از کوره در بسته بیرون برده در دسیکاتور بگذارید و اجازه دهید که تا دمای اتاق سرد شوند. سپس خاکسترهای حاصل را با استفاده از ۳ تا ۴ میلی‌لیتر HNO_3 غلیظ و داغ (90°C) به ظروف PTFE منتقل کنید.

ج- ظرف‌های PTFE را در داخل بمب‌های احتراق اکسیژن محکم کنید. (به ازای هر بمب یک ظرف) چ- بمب‌ها را در یک آون در دمای 180°C و در فشار ۴ MPa برای ۴ ساعت گرم کنید، سپس بمب‌ها را بیرون آورده و اجازه دهید که تا دمای اتاق سرد شوند.

ح- بمب‌ها را باز کنید تا ببینید آیا فرآیند هضم کامل شده است، که این با عدم وجود هر باقی مانده سیاه رنگ تایید می‌شود. اگر کامل شده بود، به مرحله چ بروید. اگر کامل نبود ۳ تا ۴ میلی‌لیتر از HNO_3 غلیظ و داغ (50°C) را به هر ظرف اضافه کنید و مراحل پ تا ح را تکرار کنید تا هضم کامل شود.

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

یادآوری ۴- فرآیند ترکیبی خاکستر سازی خشک با هضم تر در فشار بالا مقدار کمتری از معرف های اسیدی را مصرف می کند و یک زمان هضم کوتاهتری را نسبت به روش هضم تر فشار بالای مستقیم (به بند ۲-۶ مراجعه شود) نیاز دارد.

۴-۶ هضم به کمک مایکروویو (ریز موج)

الف- تعداد مناسبی از ظروف هضم PTFE را برای سامانه آماده سازی ریزموج موجود انتخاب کنید، در نظر بگیرید که هر ظرف برای آماده سازی فقط یک نمونه و تعداد مناسبی از نمونه های افزوده شده بکار می رود. ظروفی را که محتوی نمونه های افزوده شده خواهند بود را بر چسب spiked بنزید.

ب- در هر ظرف ۱۰ mg از نمونه CNT بریزید.

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

یادآوری ۱- مقدار اسید بکار رفته بطور قابل ملاحظه ای بیشتر است از مقداری که نوعاً برای هضم میکروویو (ریزموجی) انواع دیگر نمونه ها، مانند نمونه های زیست محیطی و بیولوژیکی بکار می رود.

ت- به اندازه ۰/۱ میلی لیتر از محلول (یا محلول های) استاندارد افزوده شده مناسب باشد را در هر ظرف با بر چسب spiked بریزید.

یادآوری ۲- با توجه به ناخالصی های باقی مانده در نمونه های نانولوله کربنی، یک یا دو محلول افزوده شده قابل استفاده اند.

ث- درب ظروف برای هضم را محکم کرده و اجازه دهید هضم ریزموجی با استفاده از پارامترهای زیر انجام شود.

توان ریزموج = ۸۰۰ وات

دمای پیشینه برای هضم شدن = 200°C

زمان در دمای پیشینه = برای SWCNT به اندازه ۳۰ دقیقه و برای MWCNT به اندازه ۶۰ دقیقه.

با توجه به تعداد ظروف، توان ریزموجی بالاتری قابل استفاده است. بعد از اینکه برنامه ریز موج به اتمام رسید، ظروف هضم را بردارید و اجازه دهید که تا دمای اتاق سرد شوند.

ج- درب ظروف را باز کنید تا ببینید که فرآیند هضم کامل شده است، یعنی هیچ باقی مانده سیاهی مشاهده نشود. سپس به مرحله ث بروید. در غیر این صورت، ۴ تا ۶ میلی لیتر از اسید HNO_3 غلیظ را به هر طرف اضافه کنید و مراحل ح و پ را تکرار کنید تا فرآیند هضم کامل شود. تکرار دو یا سه بار انجام این فرایند لازم است.

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

یادآوری ۳ - امروزه سامانه های بالقوه کارآتری برای تجزیه نانولوله های کربنی با استفاده از احتراق اکسیژنی به کمک ریزموج در دسترس می باشد.

۷ ویژگی های فنی

۱-۷ رویه های تجربی ICP-MS

دستگاه ICP-MS را برای یک فرآیند کیفی سنجی استفاده کنید. دستگاه را با استفاده از محلول های استاندارد کالیبراسیون خارجی کالیبره نمائید. یک روش دیگر کالیبراسیون را مثل افزودن استاندارد یا استاندارد داخلی، می توان برای کالیبره نمودن ICP-MS بکار گرفت. در صورتیکه عمل کالیبراسیون با استفاده از محلول های استاندارد انتخاب شود، غلظت عناصر مورد نظر با کالیبره نمودن دستگاه ICP-MS با استفاده از استانداردهای کالیبراسیون که در پیوست ۴ اشاره شده است، تعیین خواهد شد. دستگاه ICP-MS بر طبق دستورالعمل های کارخانه ای دستگاه راه اندازی می شود. برای اطمینان از کارایی بهینه دستگاه، توصیه می شود، پارامترهای زیر قبل از انجام آنالیز بهینه شوند:

- سرعت جریان پلاسما
- سرعت جریان گاز آرگون کمکی
- سرعت جریان گاز آرگون در دستگاه مه پاش^۱
- توان رادیو فرکانسی اعمالی
- زمان انتظار^۲

یادآوری - بهینه سازی پارامترهای دستگاه در بین دستگاه های ساخته شده متفاوت است.

۲-۷ تداخلات در ICP-MS

دستگاه ICP-MS شدت را در هر واحد جرم اتمی (U) یا بطور دقیق تر نسبت جرم هر یون به بار الکتریکی اش که با برچسب m/z مشخص می شود) در گستره جرمی U ۳ تا U ۲۵۰، اندازه می گیرد. تداخل های طیفی از گاز آرگونی که پلاسما را می سازد، اسیدی که بکار رفته و همچنین ماتریس نمونه ناشی می شود. یک تداخل چند اتمی یا ایزوباری زمانی واقع می شود که یک گونه معلوم دارای m/z شبیه نمونه آنالیت (نمونه مورد آنالیز) داشته باشد و توان تفکیک طیف سنج برای تفکیک دو قله مجاور هم، مانند:

1-Nebulizer
2- Dwell time

$^{58}\text{Ni}^+$ روی $^{58}\text{Fe}^+$ ، $^{40}\text{Ar}^+$ روی $^{40}\text{Ca}^+$ ، $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ ، روی $^{56}\text{Fe}^+$ ، $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$ روی $^{52}\text{Cr}^+$ و یا $^{40}\text{Ar}_2^+$ روی ^{80}Se کافی نباشد.

توان تفکیک یک دستگاه چهار قطبی ICP-MS معمولاً حدود ۰/۸U است.

یادآوری - HCl ، HClO_4 ، H_3PO_4 و H_2SO_4 می‌توانند مشکلات طیفی قابل ملاحظه‌ای بوجود بیاورند. تداخل‌های چند اتمی بوسیله S^+ و Cl^+ و P^+ در الحاق با یون‌های دیگر ماتریس / پلاسما مثل H^+ ، Ar^+ بوجود می‌آیند. مثال‌هایی از این تداخل یون‌های ایزوبار شامل موارد $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$ روی $^{75}\text{As}^+$ ، $^{16}\text{O}^{35}\text{Cl}$ روی $^{51}\text{V}^+$ ، می‌شوند. لذا، در صورت امکان اجتناب از HCl ، HClO_4 ، H_3PO_4 و H_2SO_4 در ICP-MS توصیه می‌شود.

۷-۳ انتخاب ایزوتوپ

از میان ۷۰ عنصری که می‌توانند با استفاده از ICP-MS روبش شوند، معمولاً فقط چند تایی از آن‌ها، در غلظت‌های قابل اندازه‌گیری، در نمونه‌های CNT یافت می‌شوند. بر پایه امکان تداخل‌های طیفی و فراوانی ایزوتوپی، ایزوتوپ‌های زیر باید برای آنالیز توسط ICP-MS مورد بررسی قرار گیرند:

$^{53}\text{Cr}^+$ ، $^{55}\text{Mn}^+$ ، $^{54}\text{Fe}^+$ ، $^{57}\text{Fe}^+$ ، $^{59}\text{Ni}^+$ ، $^{60}\text{Co}^+$ ، $^{63}\text{Cu}^+$ ، $^{65}\text{Cu}^+$ ، $^{66}\text{Zn}^+$ ، $^{68}\text{Zn}^+$ ، $^{95}\text{Mo}^+$ ، $^{172}\text{Yb}^+$ ، $^{182}\text{W}^+$ ، and $^{184}\text{W}^+$

ایزوتوپ‌های مورد نظر برای آنالیتی که در این فهرست نیامده‌اند نیز ایزوتوپ‌های دیگری برای آنالیت‌هایی هستند که در این فهرست قرار دارند و قابل گزینش توسط شخص آنالیز گیرنده‌اند که این گزینش می‌تواند بر پایه ویژگی‌های آزمایشگاهی، ویژگی‌های دستگاهی و یا فاکتورهای مربوط به ویژگی‌های نمونه، انجام شود. در صورت امکان، روش CCT یا DRC را می‌توان برای حذف تداخل‌های چند اتمی بر پایه آرگون بکار گرفت تا $^{52}\text{Cr}^+$ ، $^{54}\text{Fe}^+$ ، $^{60}\text{Ni}^+$ ، $^{63}\text{Cu}^+$ ، آشکارسازی شوند، در حالیکه سامانه‌های انحلال ماتریس را می‌توان برای احیای گونه‌های اکسیدی بکار برد: از دستگاه‌های میدان قطعی می‌توان برای تفکیک تداخل‌های ایزوبار بدلیل دارا بودن توان بالاتر تفکیک‌های طیفی، استفاده کرد. تداخل چند اتمی ArC^+ یک مشکل عمده برای آشکارسازی Cr^+ است. بطور روزانه باید بهینه سازی دستگاه با یک محلول استاندارد تنظیم کننده ($1 \mu\text{g/l}$)

از هر یک از عناصر In ، Be ، و U طبق بند ۷-۴) انجام شود. داده‌های خام معمولاً روی یک رایانه (PC) با استفاده از نرم افزار مناسب جمع آوری می‌شوند. نواحی قله دار سیگنال‌های عنصری باید برای آنالیز کمی استفاده شوند.

۷-۴ نمودار کالیبراسیون استاندارد

استانداردهای کالیبراسیون که دارای گستره غلظتی از $1 \mu g/l$ تا $100 \mu g/l$ باشند برای تهیه

نمودارهای کالیبراسیون مناسب بکار می‌روند. استانداردهای کاری با رقیق کردن محلول‌های غلیظی که در بند ۴-۴ شرح داده شد، روزانه تهیه می‌شوند. حداقل از چهار استاندارد کالیبراسیون استفاده شود.

نمودارهای کالیبراسیون را به صورت تابعی از پاسخ نسبی بر حسب غلظت رسم کنید؛ شیب نمودار را و همچنین عرض از مبدا و ضریب همبستگی نمودار کالیبراسیون را به روش رگرسیون خطی تعیین کنید. ضریب همبستگی باید بزرگتر یا مساوی 0.95 باشد، در غیر اینصورت، دستگاه باید دوباره کالیبره بشود. غلظت یک نمونه خاص همچنین از طریق آنالیز مواد مرجع قابل تأییدند. پاسخ ICP-MS ممکن است وابسته به نوع ماتریس باشد. بنابراین، استانداردها و نمونه‌ها باید با ماتریس سازگار باشند، یعنی اینکه ترکیبات اسیدی استانداردها و نمونه‌ها باید تقریباً یکسان باشند.

۷-۵ ارزیابی روش ریکآوری با استفاده از افزودن محلول استاندارد

از افزودن محلول استاندارد برای ارزیابی روش ریکآوری می‌توان استفاده کرد. محلول‌های شاهد همراه با محلول استاندارد افزوده شده و نشده که برای آنالیز آماده شده‌اند، اندازه‌گیری می‌شوند.

الف- شدت یک محلول شاهد را اندازه بگیرید

ب- شدت محلول نمونه افزوده نشده را اندازه بگیرید

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

ت- ریکآوری را برای هر عنصر که به آن یک محلول استاندارد افزوده شده است (به بند ۲-۸ مراجعه شود) محاسبه نمائید.

ث- ریکآوری معمولاً بین ۹۰ تا ۱۱۰ درصد پذیرفته است.

یادآوری ۱- میزان حساسیت اندازه‌گیری محلول شاهد میتواند متفاوت از حساسیت محلول افزوده شده، برای بسیاری از عناصر، باشد و این امر بدان خاطر است که مطمئن شوید یک تصحیح دقیق در محلول شاهد صورت گیرد. (یعنی فقط یک تصحیح شدت خام کفایت نمی‌کند).

یادآوری ۲- افزودن محلول استاندارد نیز به عنوان روشی برای کالیبراسیون یک آنالیز ICP-MS می‌تواند بکار رود ولی در این استاندارد به آن نمی‌پردازیم.

۷-۶ استفاده از استانداردهای داخلی در ICP-MS

الف- استاندارد داخلی را بطور کمی برای نمونه‌های هضم شده (به بند ۴-۶ مراجعه شود) اضافه نمائید.

ب- از ۵ محلول استاندارد داخلی مادر شماره ۱، استاندارد داخلی شماره ۲، استاندارد داخلی شماره ۳، استاندارد داخلی شماره ۴ و استاندارد داخلی شماره ۵ برای ماده آنالیز شونده در گستره‌های جرم اتمی بترتیب از $61u$ ، $63u$ تا $88u$ ، $95u$ تا $137u$ و $205u$ تا $209u$ در سراسر آزمایش استفاده کنید.

پ- مواد مورد آنالیز و ایزوتوپ‌های استاندارد داخلی باید نمونه‌برداری شده و تا آنجا که ممکن است بطور همزمان اندازه‌گیری شوند.

یادآوری ۱ - هدف از انجام بند ج این است که به موثرترین روش نوفه ناشی از ورود نمونه و پلاسما جبران شده و دقت مطلوب حاصل شود.

یادآوری ۲- اندازه‌گیری همزمان فقط زمانی ممکن می‌شود که یک دستگاه جمع‌کننده چند تایی موجود باشد، در غیر اینصورت نزدیکترین رویکرد به این حالت با استفاده از سامانه زمان پرواز میسر می‌شود. دستگاه‌های چهار قطبی و میدان قطاعی تک آشکار ساز بصورت همزمان نیستند و بصورت ترتیبی انجام میشوند.

۸ آنالیز داده ها و تفسیر نتایج

۸-۱ محاسبه کسر جرمی ناخالص عنصری در نمونه آزمون

تصمیم در مورد اینکه از ارتفاع قله یا مساحت زیر نمودار برای کمیت سنجی سینگال استفاده شود باید توسط شخص آنالیز کننده صورت گیرد، هر چند که اندازه‌گیری مساحت زیر نمودار توصیه می‌شود. کسر جرمی یک ناخالص عنصری در نمونه CNT بر حسب mg/kg را با استفاده از رابطه زیر محاسبه نمائید:

$$(1)$$

$$Xi = \frac{Mc \times V \times Id}{Sw}$$

که در آن:

M_c غلظت بدست آمده از نمودار کالیبراسیون محلول نمونه آنالیز شده، بر حسب میکروگرم بر لیتر است
 V حجم نهایی بر حسب لیتر، محلول نمونه آنالیز شده است.
 I_d فاکتور رقت محلول نمونه آنالیز شده، با احتساب همه مراحل آماده سازی نمونه است.
 S_w وزن نمونه CNT، بر حسب گرم است.

۸-۲ محاسبه ریکاوری محلول استاندارد افزوده شده

ریکاوری استاندارد افزوده شده روشی است برای بررسی اینکه آیا یک نتیجه بدست آمده کمی و دقیق است یا خیر. ریکاوری‌هایی که از ۹۰٪ تا ۱۱۰٪ باشد مورد قبول است. ریکاوری محلول استاندارد افزوده شده به صورت $R\%$ با استفاده از رابطه زیر محاسبه می‌شود.

$$(2)$$

$$R\% = \frac{M_s - M_c}{C_s} \times 100$$

که در آن:

M_s مقدار میانگین غلظت اندازه‌گیری شده در محلول‌های افزوده شده بر حسب میکروگرم بر لیتر، بعد از تصحیح نمونه خالی است.

M_C مقدار میانگین غلظت اندازه‌گیری شده محلول افزوده نشده، بر حسب میکروگرم بر لیتر، بعد از تصحیح نمونه خالی است.
 C_S غلظت مورد انتظار محلول افزوده شده بر پایه نوع افزودنی، بر حسب میکروگرم بر لیتر است.

۹ برآورد مقدار عدم قطعیت

بنا به ضرورت های بین المللی، مقدار عدم قطعیت مربوط به نتایج اندازه‌گیری نیز باید محاسبه و ثبت شود. توصیه می‌شود که این کار بر اساس دستورالعمل‌های ISO برای بیان مقدار عدم قطعیت در اندازه‌گیری (GUM) انجام شود. مولفه‌های عدم قطعیت برای همه منابع قابل ملاحظه ایجاد عدم قطعیت در فرایند اندازه‌گیری لحاظ می‌شود. بطور مثال، منابع مهم عدم قطعیت در آنالیز ICP-MS مواردی مثل مراحل آماده سازی نمونه همچون توزین، هضم (که بویژه در مورد نمونه‌های خریداری شده مثل CNT ها اهمیت دارد)، مقادیر اعلام شده استانداردهای کالیبراسیون، کالیبراسیون دستگاه، دقت اندازه‌گیری و اعمال روش را شامل می‌شود. وقتی که تک تک عدم یقین‌های استاندارد برای منابع قابل ملاحظه‌ای از عدم قطعیت تعیین شد، این مقادیر ترکیب می‌شوند و به یک عدم قطعیت مبسوطی در یک سطح از اطمینان تبدیل می‌شوند. یک مقدار کسر جرمی عنصری Y_i ، که با استفاده از ICP-MS تعیین شده است تابعی از N کمیت ورودی X_i است، جاییکه $i=1,2,...,N$ یعنی $Y=F(X_1,X_2,...,X_N)$. با استفاده از رویکرد GUM، عدم قطعیت ترکیبی استاندارد مربوط به مقدار کسر حجمی تعیین شده، $U_C(Y)$ ، با ترکیب تک تک عدم قطعیت های استاندارد برطبق قانون زیر مشهور به جمع عدم قطعیت بدست می آید :

(۳)

$$U_C(Y) = \sqrt{\sum [C_i U(X_i)]^2}$$

که در آن:

C_i ضریب حساسیت برای مقدار ورودی X_i به صورت $\frac{df}{dx_i}$ است.

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

معادله (۳) جملات هم پراکنش^۱ در قانون انتشار عدم قطعیت را نادیده می‌گیرد. این ساده سازی معمولاً پیامدهای ناچیزی در مقدار برآورد شده $U_C(Y)$ دارد.

عدم قطعیت جمع شده نهایی، U ، با ضرب کردن عدم قطعیت ترکیبی استاندارد، $U_C(Y)$ در یک فاکتور شش بدست می آید

$$U = k \times U_C(Y) \quad (۴)$$

که در آن:

U عدم یقین بسط یافته ؛

$U_C(Y)$ عدم قطعیت ترکیبی استاندارد از نتیجه نهایی است.

k فاکتور پوشش است.

مقدار k را می‌توان برای یک سطح معینی از اطمینان بر پایه درجات آزادی موثر مربوط به $u_c(\gamma)$ محاسبه کرد.

درجات موثر آزادی با استفاده از فرمول Welch-satterthwaite یا روش‌های دیگر برآورد می‌شود، اما می‌توان فرض کرد که $k=2$ است، چون این رویکرد نوعاً منجر به یک اطمینانی از مرتبه تقریباً ۹۵٪ می‌شود.

۱۰ گزارش آزمون

گزارش آزمون باید موارد ذیل را شامل شود

الف- معرفی نمونه‌های CNT آزمون شده، شامل کد کارخانه سازنده، شماره کاتالوگ یا فرمولاسیون شماره بحر یا تاریخ ساخت، نام تجاری و غیره

ب- معرفی همه تجهیزات و دستگاه‌های مورد استفاده، مثل مدل کارخانه یا شماره کاتالوگ، شماره سریال یا تاریخ ساخت، شماره برند، غیره

پ- یک شرح مختصر از دستورالعمل‌های آماده سازی نمونه، شامل نوع اسید، روش هضم، درجه حرارت و شرایط دیگر برای هضم تر، و غیره.

ت- یک شرح مختصر از دستورالعمل‌های تجربی ICP-MS

ث- همه نتایج اندازه‌گیری و برآوردهای عدم قطعیت آنها

ج- همه اطلاعات کمکی که در خلال آماده‌سازی و در سرتاسر مراحل آزمون، استفاده شده‌اند

چ- استفاده از سیستم یکاهای مناسب بین المللی (SI)

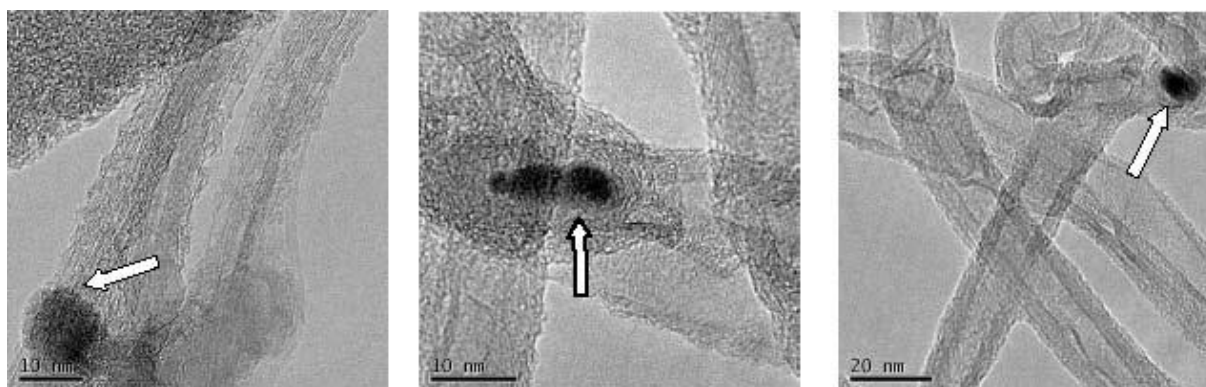
پیوست الف

(اطلاعاتی)

مثالی از تعیین ناخالصی‌های عنصری در نانولوله‌های کربنی

الف-۱ نمونه‌های MWCNT,SWCNT

روش‌های اصلی برای تولید نانولوله‌های کربنی شامل تخلیه قوس الکتریکی، تبخیر لیزری، و تجزیه کاتالیکی هیدروکربن‌ها می‌شود. این روش‌ها تاکنون بطور موفقیت آمیزی برای ساخت CNTS بکار رفته‌اند. کاتالیست بکار رفته در مراحل ساخت CNT می‌تواند یک تک عنصر از گروه V,VI,VII یا VIII، یک لانتانید یا یک فلز واسطه یا ترکیبی از آن‌ها باشد. جدول الف-۱ پارامترهای انتخابی از MWCNT و SWCNT، تهیه شده بوسیله چندین فروشنده و شرکت تجاری را می‌دهد. شکل الف تصاویر TEM از MWCNT,SWCNT از چندین فروشنده را ارائه می‌کند. نواحی تاریک تعریف شده بوسیله پیکان‌ها ناخالصی‌های فلزی را بیان می‌کند.



یادآوری - نواحی تاریک (که بوسیله پیکان‌ها مشخص شده است) وجود ناخالصی‌های فلزی را نشان می‌دهد.

شکل الف-۱- تصاویر TEM نمونه‌های تازه تخلیص شده SWCNT و MWCNT از فروشندگان مختلف نمونه-های تازه تخلیص شده CNTS مجدداً توسط فروشندگان خالص سازی می‌شوند.

جدول الف- ۱ پارامترهای مربوط به MWCNT,SWCNT که توسط فروشندگان مختلف عرضه می‌شوند

نمونه	قطر بیرونی nm	طول μm	خلوص Wt%	ASH Wt%	مساحت سطح ویژه m^2/g	رسانندگی الکتریکی S/CM	رسانندگی گرمایی W/m K	درصد کربن آمورف Wt%
1-SWCNT	۱ تا ۲	۵ تا ۳۰	>۹۰	<۱/۵	>۴۰۷	>۱۰. ^۲		
2- SWCNT	<۲	<۲۰	>۹۰	<۳	>۴۵۰		~۴۰۰۰	<۵
4- SWCNT	۲۰ تا ۳۰	۱۰ تا ۳۰	>۹۵	<۱/۵	>۱۱۰	>۱۰. ^۲		
5- SWCNT	۱۰ تا ۲۰	۵ تا ۲۰	>۹۵	<۱/۵	>۳۵۰	>۱۰. ^۲		
6- SWCNT	۱۰ تا ۲۰	~۵۰	>۹۵	<۱/۵	>۱۸۰	>۱۰. ^۲		
7- SWCNT	۱۰ تا ۳۰	۵ تا ۱۵ یا یک تا ۲	>۹۵	<۰/۲	۴۰ تا ۳۰۰		~۲۰۰۰	<۳
8- SWCNT	۱۰ تا ۳۰	۵ تا ۱۵ یا یک تا ۲	>۹۵	<۰/۲	۴۰ تا ۳۰۰		~۲۰۰۰	<۳
9- SWCNT	۱۰ تا ۲۰	۵ تا ۱۵ یا یک تا ۲	>۹۵	<۰/۲	۴۰ تا ۳۰۰		~۲۰۰۰	<۳
	۲۰ تا ۴۰	۵ تا ۱۵ یا یک تا ۲	>۹۵	<۰/۲	۴۰ تا ۳۰۰		~۲۰۰۰	<۳
11- SWCNT	۴۰ تا ۶۰	۵ تا ۱۵ یا یک تا ۲	>۹۵	<۰/۲	۴۰ تا ۳۰۰		~۲۰۰۰	<۳
12- SWCNT	۶۰ تا ۱۰۰	۵ تا ۱۵ یا یک تا ۲	>۹۵	<۰/۲	۴۰ تا ۳۰۰			
13- SWCNT	۱/۳	۵ تا ۰/۳	۵۰ تا ۷۰				~۲۰۰۰	<۳
14- SWCNT	۱/۳	۵ تا ۰/۳	>۹۰					

الف- ۲ تجهیزات

از ICP-MS با اتاقک برخورد شش قطبی (Thermo Elemental x7)^۱ استفاده شده است. سرعت جریان پلاسما و آرگون کمکی بترتیب ۱۳ و ۰/۷۵ l/min بود. سرعت جریان گاز آرگون برای دستگاه مه پاش شیشه‌ای ۰/۷۵ l/min و توان RF اعمالی مستقیم ۱۲۰۰ وات بود. زمان انتظار ۲۰۰ ms بود.

الف- ۳ توصیف مفصل دستورالعمل‌های آماده سازی نمونه

قبل از آنالیز ICP-MS، نمونه‌های CNT طبق روش هضم تر در فشار بالای معلوم که در بخش ۲-۶ گفته شد، کاملاً هضم شدند. این روش شامل قرار دادن ظرف PTFE حاوی ۱۰ تا ۲۰ میلی گرم نمونه و یک مخلوط ۴ میلی لیتری از ۳ قسمت HNO₃ و یک قسمت H₂O در یک بمب احتراق اکسیژن است. این بمب تا ۱۸۰ درجه سانتی گراد و در یک فشار ۴ مگا پاسکال برای ۱۲ ساعت در یک آون گرم می‌شود. اگر هضم (شیمیایی) ناقص صورت گیرد، مخلوط بیشتری از اسید افزوده می‌شود و عمل هضم تکرار می‌شود. وقتی که عمل هضم به اتمام رسید، باقیمانده بیرون کشیده می‌شود و محلول نهایی تا یک حجم ثابتی تنظیم می‌شود این کار با استفاده از ۲ درصد اسید نیتریک و رقیق سازی و سانترفیوژ کردن انجام می‌شود و در نهایت با ICP-MS آنالیز می‌شود.

الف- ۴ آنالیز ICP-MS

محلول‌های هضم شده نهایی در ابتدا با استفاده از روش ICP-MS مجهز به یک اتاقک برخورد شش قطبی برای شناسایی وجود عناصر شیمیایی جداسازی و غربال گردیدند. ایزوتوپ‌هایی مانند: 53Cr, 55Mn, 54Fe, 57Fe, 59Ni, 60Co, 63Cu, 65Cu, 66Zn, 68Zn, 95Mo دیده شدند. روش اتاقک برخورد (CCT) برای حذف تداخل‌های چند اتمی، 40Ar, ArO⁺, Na₂O⁺, و عناصر دیگر در آشکارسازی.... 54Fe, 59Ni, 63Cu, 52Cr.. و غیره بکار گرفته شد. بهینه سازی با یک محلول نرمال تنظیم کننده روزانه (Be, CO, IN, U) و ۱ ng/ml انجام و اطلاعات خام با استفاده از یک رایانه (PC) جمع آوری شد. مساحت قله‌های سیگنال‌های عنصری ICP-MS برای آنالیز کمی بکار می‌رفتند.

دو آزمایش با محلول استاندارد افزوده شده برای تعیین دقت روش انجام گردید. ICP-MS در اولی، محلول‌های استاندارد عنصری با غلظت معلوم به محلول‌های هضم شده نمونه‌های CNT بعد از آماده سازی قبلی اضافه می‌گردید تا دقت سامانه اندازه‌گیری ICP-MS ارزیابی شود. برای دومی، محلول‌های استاندارد عنصری مخلوط به نمونه‌های CNT اولیه قبل از آماده سازی با اسید اضافه می‌شد، و لذا دقت همه روش کار ارزیابی می‌شد. چندین محلول غلیظ استاندارد عنصری منفرد مخلوط شدند تا محلول‌های استاندارد مخلوط شده تهیه گردند. سپس ۱۰۰ µl از محلول استاندارد عنصری با غلظت معلوم به ۱۰ mg از نمونه‌های CNT اولیه قبل از آماده سازی با اسید اضافه گردیدند. نسبت افزودگی برای هر عنصر در محلول نهایی برای ICP-

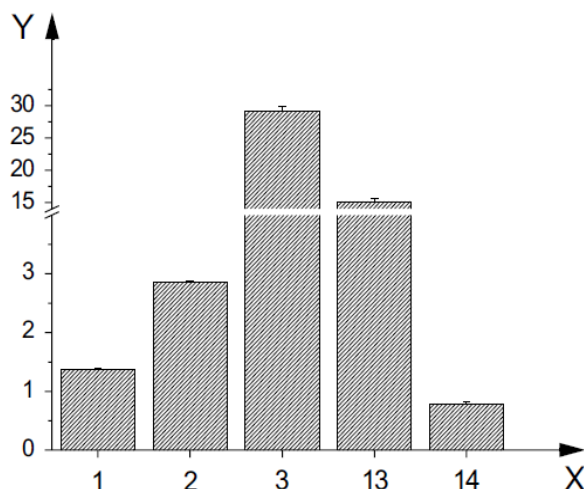
MS بصورت ۱:۱ بود. نمونه های افزوده شده و افزوده نشده CNT مواجه با روش آماده سازی ای همانند روش هضم شیمیایی تر در فشار بالا بودند و نهایتاً با ICP-MS تعیین شدند.

الف-۵ آنالیز NAA

مقدار ۲۰ میلی گرم از نمونه در کیسول پلی اتیلن محصور می شوند. نمونه ها به مدت ۸ ساعت در جریان نوترون گرمایی $10^{13} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ با استفاده از یک راکتور هسته ای آب سنگین تابش دهی شدند. طیف گاما با استفاده از یک طیف سنج مجهز به یک آشکارساز HPGe اخذ شد. توان تفکیک انرژی دستگاه ۱/۹۶ keV برای قله ۱۳۳۲ keV در ^{60}Co است و کارایی آشکارسازی نسبی اش ۲۵ درصد و نسبت ارتفاع قله پیش زمینه به کامپتونی^{۱۱} برابر ۴۸ به یک بود. مقداری از محلول های شیمیایی مخلوط شده آماده به عنوان مقایسه کننده بکار گرفته شدند. این محلول ها حاوی عناصر مورد نظر در غلظت های معلوم بودند.

الف-۶ مثالی از نتایج آنالیز ICP-MS

شکل های الف-۲ و الف-۳ درصد جرمی عناصر ناخالصی تعیین شده بوسیله ICP-MC در نمونه های بترتیب MWCNT و SWCNT که از شرکت های مختلف تهیه شده اند را نشان می دهد. نتایج نشان می دهد که این CNT های تجاری حاوی مقادیر قابل ملاحظه ای فلزات باقی مانده اند. هرچند که آن از اعمال فرآیندهای بعد از ساخت توسط شرکت های تولیدکننده برای کاهش مقادیر کربنی آمورف و فلزی برخوردار بوده اند.



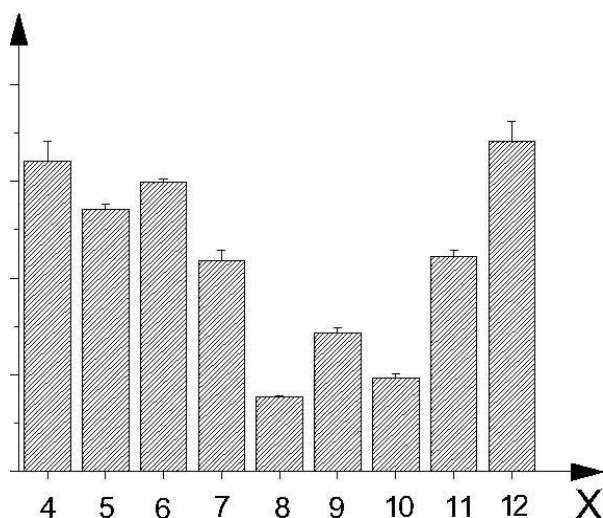
راهنما:

X شماره نمونه

Y مقدار ناخالصی های فلزی (wt%)

شکل الف-۲ درصد های جرمی کلی ناخالصی های در پنج نمونه SWCNT که بوسیله سازندگان مختلفی تهیه شده اند.

اطلاعات برای هر نمونه مقدار متوسط انحراف معیار سه اندازه گیری مستقل از هم را نشان می دهد .



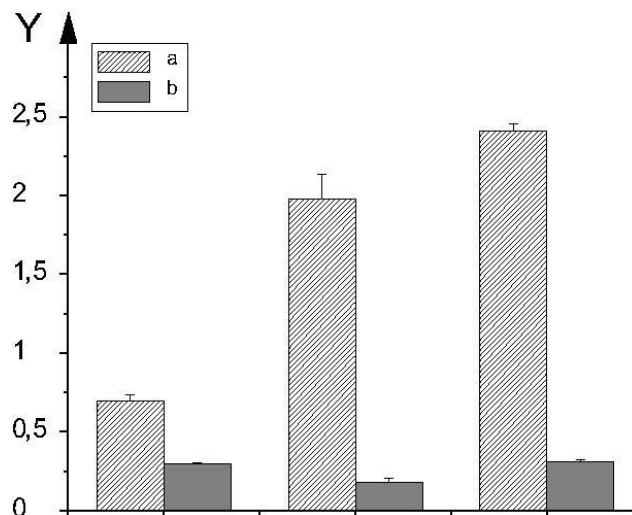
راهنما:

X شماره نمونه

Y مقدار ناخالصی فلزی

شکل الف-۳ درصد جرمی کلی ناخالصی های فلزی در نمونه های MWCNT که توسط سازندگان مختلفی تهیه شده اند.

اطلاعات برای هر نمونه مقدار متوسط و انحراف معیار سه اندازه گیری مستقل از هم را نشان می دهد. شکل الف-۴ درصد جرمی کلی ناخالصی های فلزی تعیین شده بوسیله ICP-MC در نمونه های MWCNT را قبل و بعد از تخلیص بیشتر با استفاده از یک روش رفلاکس اسید مخلوط نشان می دهد . قطره های بیرونی MWCNT برای هر یک از سه نمونه بایکدیگر متفاوتند. نمونه هایی که تازه از فروشنده تحویل گرفته شده اند در یک مخلوط غلیظ از اسید سولفوریک و اسید نیتریک رفلاکس شدند. سپس توسط آب مقطر شسته شدند. شکل الف-۴ نشان می دهد که ناخالصی های فلزی باقی مانده در CNT ها کاملاً زدوده نمی شوند، حتی اگر که از این مرحله تخلیص قوی نیز استفاده شود.



راهنما:

X شماره نمونه

Y مقدار ناخالصی فلزی (WK%)

a قبل از تخلیص بیشتر

b بعد از تخلیص بیشتر

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

اطلاعات برای هر نمونه مقدار متوسط و انحراف معیار سه اندازه گیری مستقل از هم را ارائه می کند.

الف-۷ مقایسه نتایج بدست آمده بوسیله روش های NAA, ICP-MS

جدول الف-۲ مقایسه ای از کسر جرمی عناصر ناخالصی در نمونه های MWCNT, SWCNT است که بوسیله NAA, ICP-MS تعیین شده است. نتایج بدست آمده بوسیله این دو روش توافق با مقادیر مشاهده شده را با اختلاف نسبی کمتر از ۴ درصد را نشان می دهد از NAA به عنوان روش مرجع در غیاب مواد مرجع CNT استفاده شده است.

هر مقدار بصورت مقدار متوسط، به اضافه یا منهای انحراف معیار سه اندازه گیری مستقل بر حسب mg/g بیان شده است.

جدول الف-۲ مقایسه ای از کسرهای جرمی عناصر ناخالصی در نمونه های CNT
که بوسیله ICP-MS تعیین شده است.

MWCNT		SWCNT		نمونه
ICP-MS $\mu g/g$	NAA $\mu g/g$	ICP-MS $\mu g/g$	NAA $\mu g/g$	
159 ± 12	$146 \pm 9/7$	1143 ± 54	1180 ± 42	Cr
8323 ± 20	7750 ± 396	19585 ± 57	20000 ± 10	Fe
$1/3 \pm 0/3$	$1/21 \pm 0/03$	$6/5 \pm 0/25$	$6/92 \pm 0/1$	Co
971 ± 25	954 ± 55	910 ± 31	959 ± 17	Ni
518 ± 24	584 ± 30	30 ± 7	$28/1 \pm 2/54$	Zn
1306 ± 25	$1307 \pm 3/9$	5803 ± 6	6030 ± 212	Mo
$1/4 \pm 0/05$	$1/61 \pm 0/04$	$0/8 \pm 0/01$	$1/1 \pm 0/1$	La
$2/05 \pm 0/09$	$2/25 \pm 0/08$	$4/7 \pm 0/04$	$5/35 \pm 0/7$	W

روش NAA دارای چندین مزیت شامل دقت بالا و حساسیت بالاست. این روش در ضمن غیر مخرب است و نیاز به هیچ پیش آماده سازی مخرب برای نانولوله قبل از آنالیز ندارد. اما، NAA در اکثر آزمایشگاه برآحتی در دسترس قرار نمی گیرد. در مقابل، ICP-MS معمولاً در بسیاری از آزمایشگاه های تجزیه موجود است. از آنجا که هنوز هیچ ماده ای به عنوان مرجع برای CNT موجود نیست که در آن مشخصات و کسرهای جرمی ناخالصی های فلزی معلوم شده باشد، استفاده از NAA به عنوان یک روش دقیق برای کمیت سنجی و ICP-MS به عنوان یک روش تجزیه ای شیمیایی بکار می روند.

پیوست ب
(اطلاعاتی)
کتابنامه

- [1] Harutyunyan, A., Fernandez, E.M., Tokune, T. Catalyst for synthesis of carbon single-walled nanotubes. US Patents 7485600, 2004
- [2] Willems, I., Kónya, Z., Colomer, J.F., Van Tendeloo, G., Nagaraju, N., Fonseca, A., et al. Control of the outer diameter of thin carbon nanotubes synthesized by catalytic decomposition of hydrocarbons. Chem. Phys. Lett. 2000, **317(4-6)**, pp. 71-76
- [3] Dupuis, A.C. The catalyst in the CCVD of carbon nanotubes — A review. Prog. Mater. Sci. 2005; **50(2)**, pp. 929-961
- [4] Pumera, M. Carbon nanotubes contain residual metal catalyst nanoparticles even after washing with nitric acid at elevated temperature because these metal nanoparticles are sheathed by several graphene sheets. Langmuir 2007, **23(3)**, pp. 6453-6458
- [5] Isobe, H., Tanaka, T., Maeda, R., Noiri, E., Solin, N., Yudasaka, M., et al. Preparation, purification, characterization, and cytotoxicity assessment of water-soluble, transition-metal-free carbon nanotube aggregates. Angew. Chem. Int. Ed 2006, **45(40)**, pp. 6676-6680
- [6] Plata, D.L., Gschwend, P.M., Reddy, C.M. Industrially synthesized single-walled carbon nanotubes: compositional data for users, environmental risk assessments, and source apportionment. Nanotechnology 2008; **19(18)**, pp. 185706-185719
- [7] Liu, X., Gurel, V., Morris, D., Murray, D., Zhitkovich, A., Kane, A.B., et al. Bioavailability of nickel in single-wall carbon nanotubes. Adv. Mater. 2007, **19(19)**, pp. 2790-2796
- [8] Chen, F., Xue, Y., Hadjiev, V.G., Chu, C.W., Nikolaev, P., Arepalli, S. Fast characterization of magnetic impurities in single-walled carbon nanotubes. Appl. Phys. Lett. 2003, **83(22)**, pp. 4601-4603

- [9] Braun, T., Rausch, H., Bíró, L.P., Konya, Z., Kiricsi, I. Determination of traces of elemental impurities in single walled (SWNT) and multi walled (MWNT) pristine and purified carbon nanotubes by instrumental neutron activation analysis. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2004, **262(3)**, pp. 31-34
- [10] Ruth, T. A model for the evaluation of uncertainty in routine multi-element analysis. *Accred Qual Assur* (2004), **9**, pp. 349-354
- [11] Kolodiazhnyi, T., Pumera, M. Towards an ultrasensitive method for the determination of metal impurities in carbon nanotubes. *Small*. 2008, **4(9)**, pp. 1476-1484
- [12] Ge, C., Lao, F., Li, W., Li, Y., Chen, C., Qiu, Y., Chen, C. et al. Quantitative analysis of metal impurities in carbon nanotubes: efficacy of different pretreatment protocols for ICP-MS spectroscopy. *Anal. Chem.* 2008, **80(24)**, pp. 9426-9434
- [13] Ge, C., Li, W., Li, Y., Lao, F., Qiu, Y., Liu, Y., Li, B., Gao, Y., Chai, Z., Zhao, Y., Chen, C. Significance and Systematic Analysis of Metallic Impurities of Carbon Nanotubes Produced by Different Manufacturers, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2011, **11(3)**, pp.2389-2397
- [14] Decker, J.E., Hight Walker, A.R., Bosnick, K., Clifford, C.A., Dai, L., Fagan, J., Hooker, S., Jakubek, Z.J., Kingston, C., Makar, J., Mansfield, E., Postek, M.T., Simard, B., Sturgeon, R., Wise, S., Vladar, A.E., Yang, L., Zeisler, R. Sample Preparation Protocols for Realization of Reproducible Characterization of Single-Wall Carbon Nanotubes, *Metrologia*, 2009, **46**, pp. 682-692
- [15] Yang, K.X., Kitto, M.E., Orsini, J.P., Swami, K., and Beach, S.E. Evaluation of sample pretreatment methods for multiwalled and single-walled carbon nanotubes for the determination of metal impurities by ICP-MS, ICPOES, and instrument neutron activation analysis. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2010; **25**, pp. 1290-1297
- [16] Mortari, S.R., Cocco, C.R., Bartz, F.R., Dressler, V.L. and Marlon de Moraes Flores, E. Fast Digestion Procedure for Determination of Catalyst Residues in La- and Ni-Based Carbon Nanotubes. *Anal. Chem.* 2010, **82(10)**, pp. 4298-4303

- [17] ISO/TS 10797, *Nanotechnologies — Characterization of single-wall carbon nanotubes using transmission electron microscopy*
- [18] ISO/TS 10798, *Nanotechnologies — Characterization of single-wall carbon nanotubes using scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectrometry analysis*
- [19] ISO/TR 10929, *Nanotechnologies — Characterization of multiwall carbon nanotube samples*
- .