

فصلنامه تخصصی

# دانش آزمایشگاهی ایران

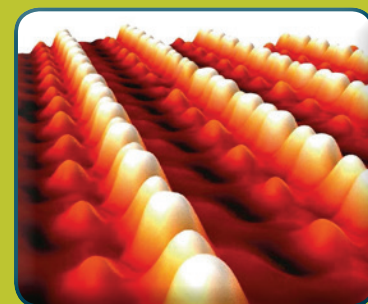
سال دوم ■ شماره ۳ ■ پاییز ۱۳۹۳ ■ شماره پیاپی ۷



آشنایی با دستگاه اندازه‌گیری کربن و گوگرد



مروری بر روش‌های آماده‌سازی نمونه‌های TEM



میکروسکوپ تونل‌زنی روبشی دمای پائین

## فازهای ساکن کایرال در کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا

معرفی شبکه آزمایشگاهی فناوری‌های راهبردی



ولادت

# مولدِ جعفر بن ابی طالب

عَلَيْهِ السَّلَام

فرخنده باد



فصلنامه تخصصی

# دانش آزمایشگاهی ایران

سال دوم ■ شماره ۳ ■ پاییز ۱۳۹۳ ■ شماره پیاپی ۷

## فهرست مطالب

اخبار



معرفی شبکه آزمایشگاهی فناوری‌های راهبردی

۲ <

استاندارد

استاندارد ASTM E766  
روش استاندارد برای کالیبراسیون بزرگنمایی SEM

۴ <



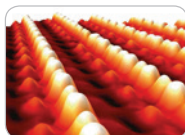
آشنایی با دستگاه اندازه‌گیری کربن و گوگرد

۵ <



فازهای ساکن کایرال در کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا

۱۰ <



میکروسکوپ تونل‌زنی روبشی دمای پائین

۱۸ <



مروری بر روش‌های آماده‌سازی نمونه‌های TEM (بخش دوم)

۲۵ <

مقالات

صاحب امتیاز: شبکه آزمایشگاهی فناوری نانو

سرمدبیر: رضا اسدی فرد

مدیرمسئول: مجتبی نسب

مدیریت اجرایی: شبکه آزمایشگاهی فناوری نانو

دبیر مقالات: داود قزایلو

همکاران این شماره: مریم علیزاده ذوالبین، بیتا جمالی نیک، مریم یوسفی، زهرا بهراد، محمود نادری، نفیسه هاشمیان کاخکی، صدیقه صادق حسنی، آیدا اعظمی و داود قزایلو

طراحی و صفحه آرایی: سیمین رفیع پور لنگرودی

ویراستاران: زینب زرینچه، محمود نادری

نشانی: تهران . صندوق پستی ۳۴۴-۱۴۵۶۵

تلفن: ۰۲۱ ۶۳۱۰۲۳۰۴

پایگاه اینترنتی: [www.IJLK.ir](http://www.IJLK.ir)

پست الکترونیکی: [info@ijlk.ir](mailto:info@ijlk.ir)

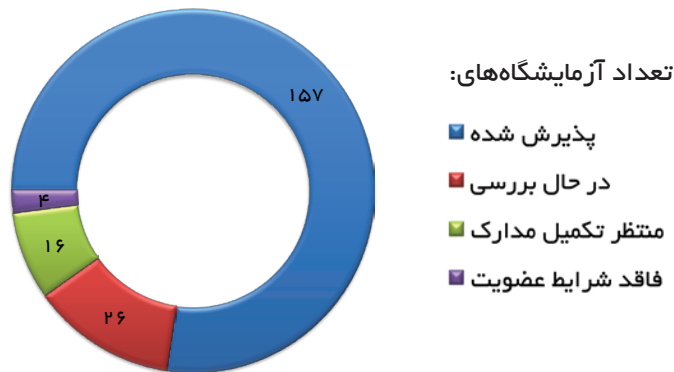


شبکه آزمایشگاهی فناوری نانو

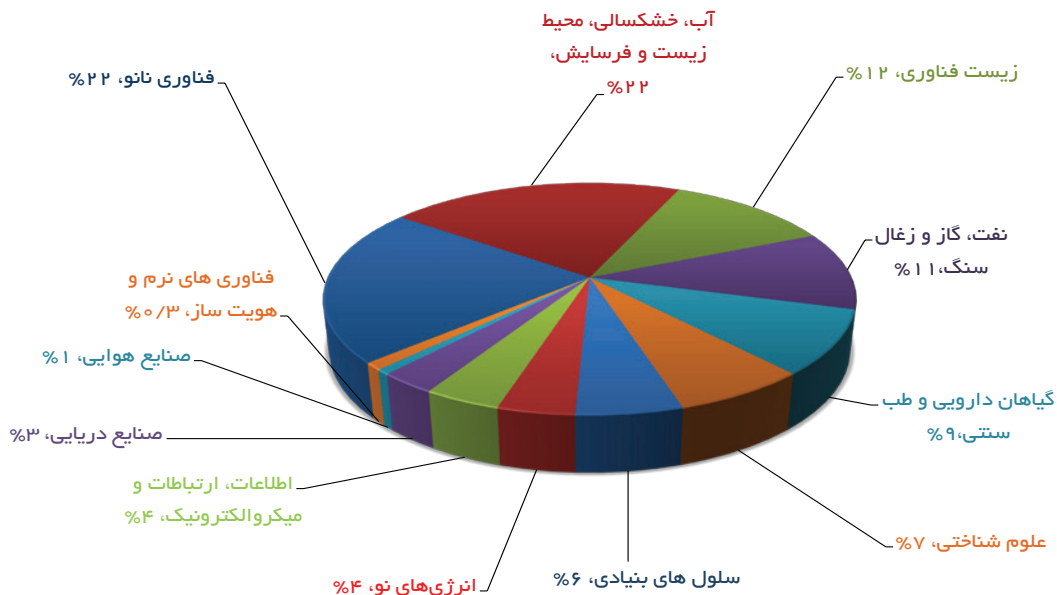
# معرفی شبکه آزمایشگاهی فناوری‌های راهبردی

پایه و اساس پیشرفت و دستیابی به فناوری‌های جدید، انجام پژوهش‌های کاربردی، منظم و دارای برنامه است که دسترسی محققین به تجهیزات آزمایشگاهی پیشرفته و استاندارد را طلب می‌کند. در کشور ما با وجود سرمایه‌گذاری زیاد در خرید تجهیزات پیشرفته و ایجاد آزمایشگاه‌های مختلف، همواره به دلیل ناکارآمدی سیستم خدمات‌دهی این آزمایشگاه‌ها، محققین با مشکل دسترسی به سرویس آزمایشگاهی مناسب مواجه بوده‌اند و تقاضا برای خرید تجهیزات جدید همیشه وجود داشته است. یکی از راهکارهای اجرایی مدیریت این موضوع، ایجاد شبکه‌ای جامع از توانمندی‌های آزمایشگاهی کشور در حوزه فناوری‌های پیشرفته و راهبردی است. به همین منظور، حسب دستور آقای دکتر سورنا ستاری، معاون علمی و فناوری رئیس‌جمهور، شبکه آزمایشگاهی فناوری‌های راهبردی ایران با هدف هم‌افزایی توانمندی‌های آزمایشگاهی کشور در حوزه‌های مختلف فناوری‌های پیشرفته و راهبردی، از ابتدای تیرماه سال ۱۳۹۳ فعالیت خود را آغاز نمود. دامنه پوشش این شبکه شامل آزمایشگاه‌های خدماتی است و آزمایشگاه‌های پژوهشی و آموزشی را شامل نمی‌شود. این شبکه علاوه بر مراکز آزمایشگاهی زیرمجموعه سازمان‌های دولتی و وزارتخانه‌های مختلف، مراکز آزمایشگاهی بخش خصوصی را نیز در بر می‌گیرد. بخش‌های آزمایشگاهی وابسته به انواع مؤسسات تحقیقاتی و آموزش عالی اعم از دانشگاه، پژوهشگاه، مرکز تحقیقاتی و مواردی از این دست، می‌توانند در این شبکه عضو شده، فعالیت نمایند.

## وضعیت درخواست‌های عضویت در شبکه



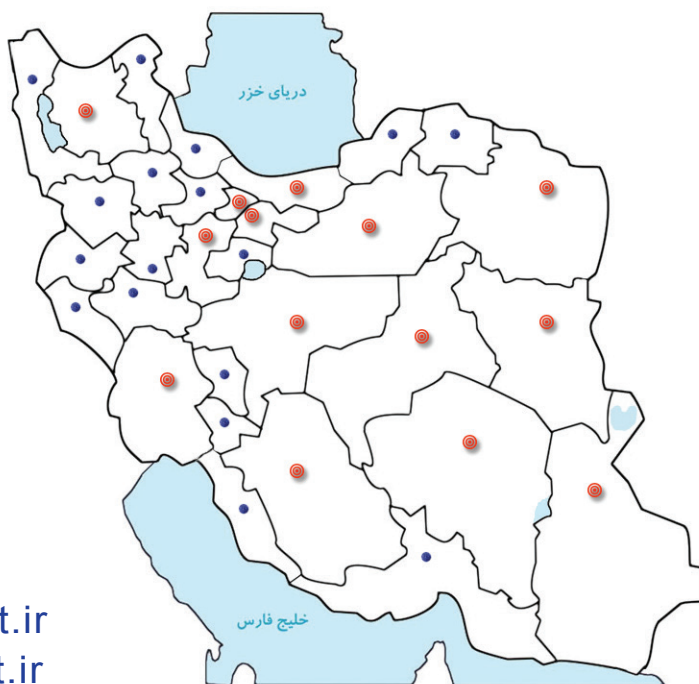
## تنوع موضوعی درخواست‌های پذیرش شده در شبکه



## فعالیت‌های انجام شده

- استقرار دبیرخانه شبکه و راهاندازی پایگاه اینترنتی شبکه آزمایشگاهی به نشانی [www.LabsNet.ir](http://www.LabsNet.ir)؛
- انتشار فراخوان در سایت شبکه و معاونت برای عضویت آزمایشگاه‌ها در شبکه؛
- برگزاری جلسه با نمایندگان ستادهای فناوری‌های راهبردی و معرفی شبکه؛
- گردآوری اطلاعات مربوط به دانشگاه‌های بزرگ کشور و مراکز که آزمایشگاه‌های فعال دارند؛
- ارسال دعوتنامه عضویت به بیش از ۱۷۰ مرکز دانشگاهی، پژوهشگاهی و خصوصی؛
- تدوین و انتشار دستورالعمل‌های فعالیت، عضویت و حمایت در سایت شبکه؛
- بررسی درخواست‌های عضویت و امضای توافقنامه همکاری با مراکز پذیرفته شده در شبکه.

## پراکندگی جغرافیایی مراکز قابل دسترس در سایت شبکه



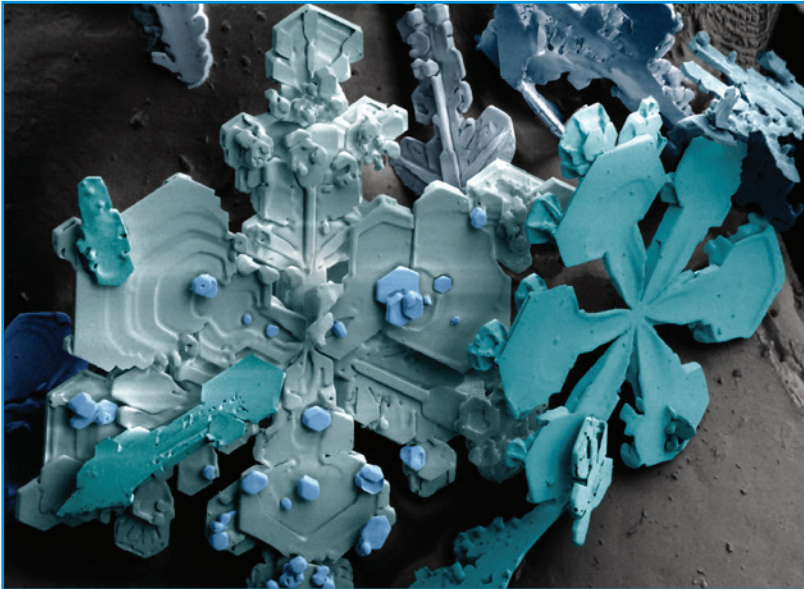
[www.LabsNet.ir](http://www.LabsNet.ir)  
[info@labsnet.ir](mailto:info@labsnet.ir)

## برنامه‌های آتی

- برگزاری نشست مدیران مراکز عضو شبکه (چهارم آذر ماه جاری)؛
- جذب مراکز آزمایشگاهی فعال و با توانمندی بالا در زمینه فناوری‌های راهبردی؛
- شناسایی مراکز خصوصی فعال در زمینه فناوری‌های راهبردی و دعوت به عضویت آنها در شبکه؛
- تکمیل بانک اطلاعاتی تجهیزات آزمایشگاهی فعال در زمینه فناوری‌های راهبردی در کشور و پراکندگی آنها؛
- ارزیابی عملکرد مراکز عضو شبکه و ارائه بسته حمایتی بر اساس رتبه‌بندی؛
- فعال‌سازی کارگروه‌های تخصصی دستگاهی؛

## استاندارد ASTM E766

## روش استاندارد برای کالیبراسیون بزرگنمایی SEM



این روش مراحل معمولی مورد نیاز به منظور کالیبراسیون بزرگنمایی میکروسکپ‌های الکترونی روبشی را در بر می‌گیرد. رابطه میان بزرگنمایی واقعی و بزرگنمایی تعیین شده با استفاده از دستگاه (SEM) تابع پیچیده‌ای از شرایط کاری است. بنابراین، این روش باید در هر یک از شرایط کاری به صورت استاندارد اعمال شود.

استفاده مناسب از این روش می‌تواند بزرگنمایی کالیبره شده‌ای در محدوده بزرگنمایی از ۱۰ تا ۵۰۰۰۰ برابر را با دقت ۵ درصد یا بالاتر ارائه دهد. استفاده از نمونه‌های کالیبراسیون مانند NIST-SRM 484 به همراه این روش آزمون، قابل پیگیری در استانداردهای ملی و بین‌المللی است، همچنین می‌توان بزرگنمایی در محدوده کالیبراسیون خود دستگاه را با دقت بهتر از ۵ درصد ارائه داد.

- ۶) انحراف غیر عمودی در جهت محورهای X, Y می‌تواند با روبش پرتو ایجاد شود؛
- ۷) روبش چرخشی ژنراتور ممکن است موجب ایجاد تغییراتی به صورت عملکرد غیر خطی و یا ایجاد استهلاک اجزای مدار شود؛
- ۸) کنترل بزرگنمایی می‌تواند به صورت غیر خطی باشد؛
- ۹) غیر خطی بودن لوازم جانبی چرخش اسکن، می‌تواند بزرگنمایی را در زوایای مختلف چرخش تغییر دهد؛
- ۱۰) اعوجاج ایجاد شده در روبش پرتو الکترونی ممکن است در اثر میدان مغناطیسی و یا الکترواستاتیکی به وجود آید؛
- ۱۱) درصد خطای بزرگنمایی برای هر محدوده بزرگنمایی متفاوت است، این محدوده معمولاً با استفاده از مقاومت‌های جداگانه تعیین می‌شود؛
- ۱۲) سطح نمونه زاویه‌دار (که نسبت به سطح پرتو عمود نباشد) منجر به انحراف بزرگنمایی می‌شود؛
- ۱۳) تصحیح به کار برده شده برای چرخش زاویه‌ای غیر ۹۰ درجه (برخورد معمولی پرتو الکترونی) نسبت به جهت چرخش سطح نمونه و یا نسبت سطح ویژه به سطح نمونه باید انجام شود؛
- ۱۴) بررسی تفاوت ویژه و یا پردازش هم‌زمان می‌تواند در تمرکز، خطا ایجاد نماید؛
- ۱۵) لنزهای شی‌ای در بعضی از دستگاه‌ها ممکن است به صورت الکتریکی با وسیله اندازه‌گیری بزرگنمایی همراه باشد، بنابراین، تمرکز و بزرگنمایی به اپراتور بستگی دارد؛
- ۱۶) در یک بزرگنمایی یکسان برای دو فاصله کاری با تنظیمات متفاوت روبش پرتو، دو بزرگنمایی خطی متفاوت ایجاد می‌شود.

دقت بزرگنمایی‌های کالیبره شده یا اندازه‌گیری‌های ابعادی، کمتر از دقت نمونه کالیبراسیون استفاده شده در این روش خواهد بود. برای دستیابی به دقت اشاره شده در نمونه کالیبراسیون باید این روش را در شرایط کاری یکسان با شرایط تصویربرداری اشاره شده نمونه کالیبراسیون (ولتاژ اعمالی، فاصله کاری و بزرگنمایی) انجام داد.

تمامی مراکز استفاده کننده از این روش باید محدوده بزرگنمایی و شرایط کاری استاندارد، مانند دقت مورد نظر که بر این روش اعمال می‌شود را تعریف نمایند. شرایط کاری استاندارد شامل آن دسته از عواملی می‌شود که اپراتور می‌تواند آنها را کنترل کند، مانند ولتاژ اعمالی، فاصله کاری، بزرگنمایی و حالت تصویربرداری.

عوامل موثر بر نتایج بزرگنمایی SEM عبارتند از:

- ۱) ناپایداری و یا انحراف تفنگ الکترونی با ولتاژ بالا می‌تواند انرژی الکترون‌ها را تغییر داده و در نتیجه فوکوس نهایی را تغییر دهد؛
- ۲) قدرت متفاوت لنزهای متراکم کننده، نقطه کانونی لنز نهایی را تغییر می‌دهد؛
- ۳) آستیگمات نادرست لنز نهایی، می‌تواند فوکوس نامناسب ایجاد کند؛
- ۴) باقیمانده میدان مغناطیسی نامناسب، خصوصاً در لنز آخر، می‌تواند شرایط کانونی را تغییر دهد؛
- ۵) عمق زیاد فوکوس، به خصوص در بزرگنمایی‌های کوچک و واگرایی کوچک پرتو که با استفاده از انتخاب لنز و دریچه کنترل می‌شود، می‌تواند منجر به فوکوس نادرست شود؛

## نویسندگان

مریم علیزاده ذوالبین<sup>۱\*</sup>بینا جمالی نیک<sup>۲</sup>

Maryamalizadeh1982@gmail.com

آشنایی با دستگاه  
اندازه‌گیری  
کربن و گوگرد

## چکیده

به‌طور کلی، به‌منظور شناسایی و کنترل کیفیت مواد گوناگون، ارزیابی ترکیب شیمیایی مواد و به‌ویژه شناسایی عناصر سبکی چون کربن و گوگرد از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. روش آنالیز عنصری با استفاده از دستگاه اندازه‌گیری کربن و گوگرد، یکی از مهم‌ترین روش‌هایی است که برای این منظور استفاده می‌شود. مهم‌ترین مزایای این روش، دقت بالا در حداقل زمان ممکن، مقرون به صرفه بودن و تطابق کامل این روش با مراکز تحقیقاتی و صنعتی مختلف است. در روش آنالیز عنصری با استفاده از دستگاه اندازه‌گیری کربن و گوگرد، نمونه در یک کوره کاملاً ذوب شده و با اندازه‌گیری گازهای متصاعد شده از نمونه، میزان عناصر کربن و گوگرد با دقت بالا به‌دست می‌آید. این مقاله تلاشی است برای آشنایی کامل با روش آنالیز عنصری با استفاده از دستگاه اندازه‌گیری کربن و گوگرد و کاربردهای آن. در ادامه، به تعدادی از خطاهای ایجاد شده در این روش و همچنین چند مثال از نمونه‌های اندازه‌گیری شده با این روش پرداخته می‌شود.

## واژه‌های کلیدی

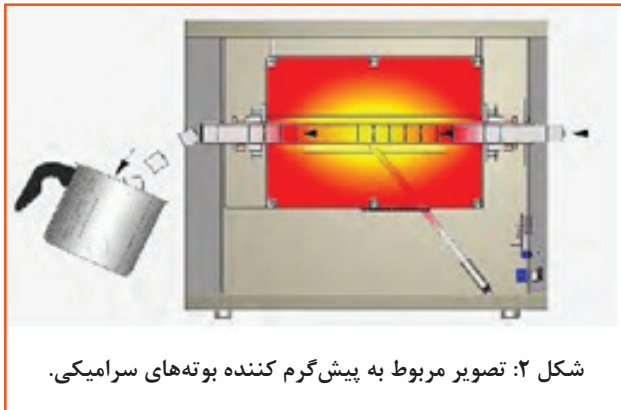
آنالیز عنصری، دستگاه  
اندازه‌گیری کربن و گوگرد

دستگاه آنالیز عنصری کربن و گوگرد تنها وسیله‌ای است که می‌تواند میزان عناصر کربن و گوگرد را هم در مواد معدنی و هم در مواد غیرمعدنی و آلی، به تنهایی و با دقت بسیار بالا ارائه دهد. برای این منظور، معمولاً دستگاه فوق با دو کوره القایی و مقاومتی تجهیز شده است که شناسایی عناصر کربن و گوگرد را در طیف گسترده‌ای از مواد شامل انواع آلیاژهای فلزی، سرامیک‌ها، انواع خاک و خاکستر، انواع پلیمرها و غیره امکان پذیر می‌سازد. این روش به‌خصوص برای اندازه‌گیری مقادیر بسیار پایین کربن و گوگرد (تا هزارم درصد وزنی) با دقت بسیار بالا مناسب است. روش اصلی شناسایی دستگاه آنالیز عنصری کربن و گوگرد، استفاده از روش جذب مادون قرمز<sup>۴</sup> است.

مهم‌ترین مزایای روش آنالیز عنصری با استفاده از دستگاه اندازه‌گیری کربن و گوگرد، شامل موارد زیر است:

۱. توانایی آنالیز طیف وسیعی از مواد، شامل انواع گوناگون مواد معدنی و غیرمعدنی؛
۲. امکان کالیبره شدن هم‌زمان و یا انفرادی عناصر کربن و گوگرد؛
۳. امکان شناسایی عناصر کربن و گوگرد در کوتاه‌ترین زمان ممکن با دقت بسیار بالا؛
۴. توانایی ذوب مواد تا دمای ذوب ۲۰۰۰ درجه سانتیگراد با استفاده از کوره القایی؛
۵. تطابق کامل با محیط‌های مختلف آزمایشگاهی و صنعتی؛
۶. امکان آنالیز تعداد زیادی از نمونه‌ها در کوتاه‌ترین زمان ممکن؛
۷. تعمیر و نگهداری آسان و ارزان؛
۸. سهولت در آماده‌سازی نمونه‌ها؛
۹. مقرون به صرفه بودن.

دسته‌های سه‌تایی یا چهارتایی با استفاده از یک نگهدارنده وارد کوره شده و از طرف دیگر کوره خارج می‌شوند. دمای مورد نیاز برای پیش‌گرم کردن بوته‌ها بین ۱۲۵۰ تا ۱۳۵۰ درجه سانتیگراد است. در شکل (۲) تصویر مربوط به سازوکار سیستم پیش‌گرم کننده آورده شده‌است.



شکل ۲: تصویر مربوط به پیش‌گرم کننده بوته‌های سرامیکی.

### کوره القایی

دستگاه کوره القایی<sup>۶</sup> از یک لوله از جنس کوارتز تشکیل شده که در داخل یک سیم پیچ القایی قرار گرفته است که با اعمال ولتاژ به سیم پیچ، میدان مغناطیسی که با استفاده از سیم پیچ تولید شده باعث بالا رفتن دمای لوله کوارتز می‌شود. دمای تولید شده در حدود ۲۰۰۰ درجه سانتیگراد بوده و به اندازه‌ای است که قادر است نمونه‌هایی با دمای ذوب بالا نظیر کاربید تنگستن را هم ذوب کند. برای ذوب نمونه‌ها توسط کوره القایی، از بوته‌های سرامیکی<sup>۷</sup> استوانه‌ای شکل با قطر ۲۵ میلی‌متر به همراه یک کمک ذوب استفاده می‌شود. در شکل (۳) نمای کلی مربوط به کوره القایی و بوته سرامیکی مربوط به آن آورده شده‌است.



شکل ۳: تصویر مربوط به دستگاه کوره القایی و بوته‌های سرامیکی مورد استفاده در آن.

### کوره مقاومتی

کوره مقاومتی<sup>۸</sup> از یک استوانه با قطر ۲۷ میلی‌متر تشکیل شده‌است که دمای ذوب در آن تا حدود ۱۵۵۰ درجه سانتیگراد بالا می‌رود. همچنین محدوده‌ای که ذوب نمونه در آن اتفاق می‌افتد چیزی

## ساختار کلی دستگاه اندازه‌گیری کربن و گوگرد

دستگاه اندازه‌گیری کربن و گوگرد یکی از جدیدترین و کاربردی‌ترین روش‌های شناسایی و اندازه‌گیری عناصر کربن و گوگرد است که در آن از روش احتراقی برای آنالیز استفاده می‌شود. این دستگاه برای اندازه‌گیری هم‌زمان و سریع عناصر کربن و گوگرد در انواع مواد گوناگون، شامل انواع مواد معدنی، غیرمعدنی، فلزات، سرامیک‌ها، پلیمرها و غیره طراحی شده‌است. شکل (۱)، نمای کلی دستگاه اندازه‌گیری کربن و گوگرد را نشان می‌دهد.



شکل ۱: نمای کلی مربوط به دستگاه اندازه‌گیری کربن و گوگرد.

اجزای اصلی دستگاه شامل کوره القایی، کوره مقاومتی، سلول‌های مربوط به جذب مادون قرمز، فیلترهای مربوط به جذب رطوبت و گرد و غبار و حسگرهای مربوط به جذب و شناسایی گازهای کربن و گوگرد است (شکل ۱). از دیگر قسمت‌های جانبی دستگاه می‌توان به سیستم مخصوص آنالیز کربن مواد آلی<sup>۹</sup> (شکل ۱) و سیستم پیش‌گرم کننده بوته‌های سرامیکی (شکل ۲) اشاره کرد. به‌طور کلی، نمونه توسط کوره القایی و یا کوره مقاومتی ذوب می‌شود. سپس گازهای حاصل از نمونه ذوب شدن نمونه (کربن و گوگرد) پس از عبور از فیلترهای رطوبت و گرد و غبار برای از بین رفتن هرگونه ناخالصی، با استفاده از سلول‌های مربوط به جذب مادون قرمز اندازه‌گیری شده و نتایج مربوط به میزان عناصر کربن و گوگرد توسط نمایش‌گر مخصوص به‌دست می‌آید. لازم به ذکر است که بیشتر نمونه‌ها قابلیت ذوب و اندازه‌گیری توسط کوره القایی را دارا هستند اما برای نمونه‌های خاصی نظیر آسفالت، زغال‌سنگ و غیره کوره مقاومتی مورد استفاده قرار می‌گیرد و برای آنالیز کربن نمونه‌های آلی خاص نیز می‌توان از سیستم TIC استفاده نمود.

### سیستم پیش‌گرم کننده

قبل از قرار گرفتن نمونه‌ها درون کوره القایی، بهتر است که ابتدا بوته‌ها از داخل سیستم پیش‌گرم کننده عبور نمایند. هدف از پیش‌گرم کردن بوته‌های سرامیکی، زدودن هرگونه ناخالصی و همچنین ترکیب‌های کربنی و سولفوری است که ممکن است در بوته وجود داشته و بر دقت نتایج تاثیر منفی بگذارند. به‌خصوص در مورد نمونه‌هایی با مقادیر بسیار کم کربن و گوگرد در حد ppm، پیش‌گرم کردن بوته‌ها الزامی است. روش پیش‌گرم کردن به این ترتیب است که بوته‌ها در



## دستگاه آنالیز کربن مواد آلی

دستگاه آنالیز کربن مواد آلی از یک ارلن مخصوص و یک فلاسک حاوی اسید تشکیل شده است. در این روش که برای مواد آلی با ترکیبات و پیوندهای خاص کربنی طراحی شده است، وزن مشخصی از نمونه داخل ارلن ریخته شده و یک همزن مغناطیسی درون آن قرار می‌گیرد. سپس اسید درون فلاسک با چرخش همزن مغناطیسی به درون ارلن تزریق شده و باعث آزاد شدن ترکیبات کربن و در نتیجه گاز  $CO_2$  می‌شود. گاز  $CO_2$  حاصله با استفاده از سلول‌های جذب مادون قرمز شناسایی شده و میزان کربن به دست می‌آید (شکل ۶).

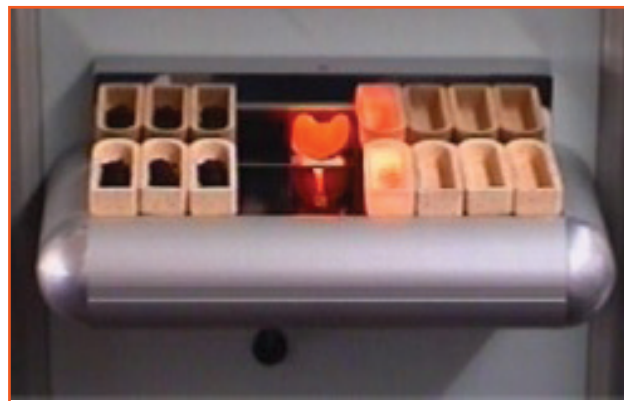


شکل ۶: تصویر مربوط به دستگاه آنالیز کربن مواد آلی.

## روش کار

در شکل (۷) نمای کلی روش کار دستگاه اندازه‌گیری کربن و گوگرد آورده شده است. همان‌طور که در شکل (۷) مشخص شده است، ابتدا وزن مشخصی از نمونه به علاوه کمک ذوبی که در استاندارد مربوط به دستگاه آورده شده است با استفاده از ترازو، توزین شده و داخل کوره مربوطه قرار می‌گیرد. گاز اکسیژن به هنگام ذوب روی نمونه دمیده شده و باعث تشکیل گازهای  $CO$ ،  $CO_2$ ،  $SO_2$  و  $SO_3$  می‌شود. سپس گازهای حاصل شده با استفاده از سلول‌های جذب مادون قرمز شناسایی و اندازه‌گیری می‌شوند و درصد عناصر کربن و گوگرد به دست می‌آید.

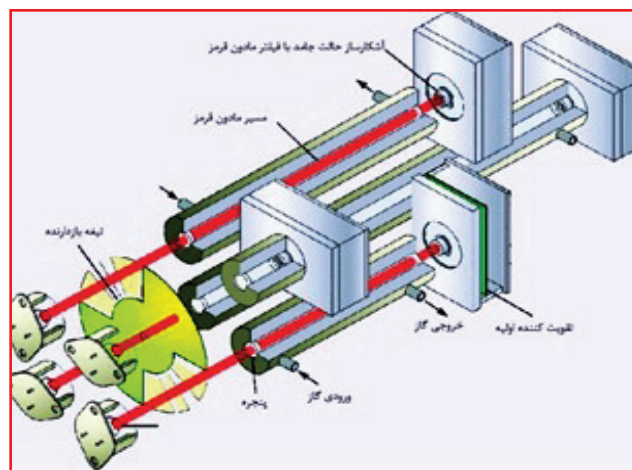
در حدود ۲۰۰ میلی‌متر است. در این کوره، نمونه‌ها در قایق‌های سرامیکی با وزن مشخص ریخته شده و با استفاده از یک میله نگهدارنده، در داخل کوره و در محدوده ذوب نمونه قرار می‌گیرند. سپس با گذشت یک زمان معین و پس از ذوب کامل، نمونه‌ها از کوره خارج می‌گردند. از قایق‌های مختلفی نظیر قایق‌های کوارتزی و یا چینی می‌توان در کوره مقاومتی استفاده نمود ولی معمولاً از قایق‌های سرامیکی<sup>۴</sup> با ابعاد ۵۷ میلی‌متر طول، ۲۲ میلی‌متر عرض و ۱۳ میلی‌متر ارتفاع، برای این منظور استفاده می‌شود. در شکل (۴) نمای کلی مربوط به کوره مقاومتی و قایق‌های سرامیکی نشان داده شده است.



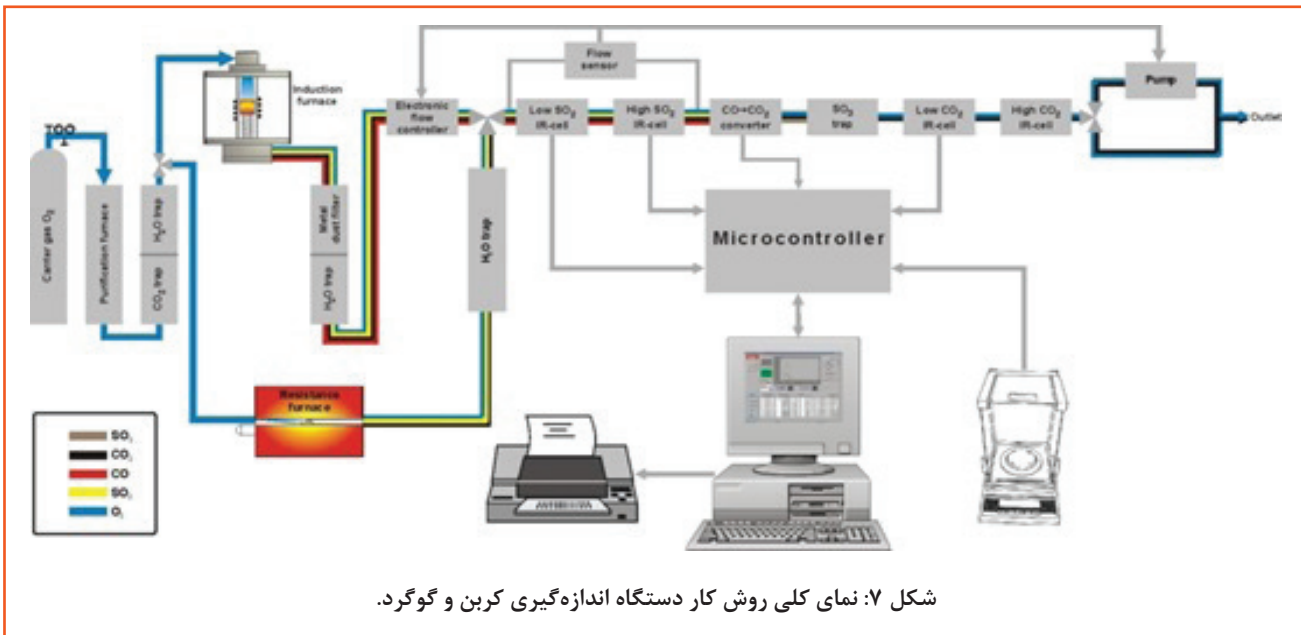
شکل ۴: تصویر مربوط به دستگاه کوره مقاومتی و قایق‌های سرامیکی مورد استفاده در آن.

## سلول‌های جذب مادون قرمز<sup>۱۰</sup>

همان‌طور که در بخش‌های بالا اشاره شد، مبنای اندازه‌گیری دو عنصر کربن و گوگرد در دستگاه اندازه‌گیری کربن و گوگرد، استفاده از پراش پرتو مادون قرمز است. در این روش، ترکیبات گازی کربن و گوگرد پس از متصاعد شدن از نمونه، از سلول‌های جذب مادون قرمز عبور کرده و پرتو مادون قرمز به آنها تابیده می‌شود. معمولاً دستگاه اندازه‌گیری کربن و گوگرد از چهار سلول جذب مادون قرمز تشکیل شده است که براساس ترکیب گازهای متصاعد شده، فرکانس‌های مختلفی از طیف مادون قرمز جذب می‌شود. از طرفی سرعت جذب این فرکانس‌ها به میزان غلظت گازها بستگی دارد. در شکل (۵) نمای کلی مربوط به چهار سلول جذب مادون قرمز نشان داده شده است.



شکل ۵: تصویر مربوط به دستگاه جذب مادون قرمز.



نقص در پایداری جریان اکسیژن و غیره هستند. منظور از پایداری جریان اکسیژن در حین آنالیز این است که حتما باید گاز اکسیژن پیش از شروع کار به مدت ۲ ساعت در دستگاه جریان داشته باشد تا به حالت پایدار برسد.

خطاهای دستگاهی شامل احتراق ناقص نمونه، اشکال در قطعات الکترونیکی، کوتاه شدن زمان ذوب نمونه، اشکال در سیستم پنوماتیک کوره القایی و غیره هستند. برای مثال، هرگاه احتراق به‌طور کامل انجام نشود، پیک مشاهده شده روی نمودار ذوب، به شکل دو پیک بوده که با اضافه کردن مقدار کمک ذوب بیشتر و یا اضافه نمودن کمک ذوب‌های دیگر برطرف خواهد شد.

### مثال‌هایی از نمونه‌های انجام شده

#### ▶ آنالیز فولاد با استفاده از کوره القایی:

۱. اطمینان از باز کردن شیر گاز هوای فشرده و اکسیژن به مدت ۲ ساعت پیش از شروع آنالیز؛
۲. پیش‌گرم کردن بوتله بدون نمونه؛
۳. توزین نمونه و کمک ذوب درون بوتله؛
۴. قرار دادن بوتله حاوی نمونه و کمک ذوب درون کوره القایی؛
۵. انجام آنالیز به‌صورت خودکار با استفاده از دستگاه اندازه‌گیری کربن و گوگرد.

#### ▶ آنالیز روغن، آسفالت و لاستیک با استفاده از کوره مقاومتی:

۱. اطمینان از باز کردن شیر گاز هوای فشرده و اکسیژن به مدت ۲ ساعت پیش از شروع آنالیز؛
۲. پیش‌گرم کردن بوتله بدون نمونه؛
۳. توزین نمونه و کمک ذوب درون بوتله قایقکی؛
۴. تنظیم کردن دمای کوره روی ۱۴۵۰ درجه سانتی‌گراد؛

### کاربردهای دستگاه اندازه‌گیری کربن و سولفور

همان‌طور که پیش‌تر به آن اشاره شد، از دستگاه اندازه‌گیری کربن و گوگرد برای گستره وسیعی از مواد شامل همه آلیاژهای فلزی (آلومینیوم، چدن، انواع فولادها، سوپر آلیاژها، تیتانیوم و غیره) و سرامیک‌ها (کاربیدها، مواد معدنی، خاکستر، آهک، انواع خاک‌ها و غیره) استفاده می‌شود. اما از آنجایی که دقت اندازه‌گیری این دستگاه برای مقادیر بسیار کم کربن و گوگرد مناسب‌تر است و در مقادیر بالای کربن و گوگرد، خطای اندازه‌گیری زیاد خواهد بود، برای نمونه‌هایی که درصد قابل توجهی از آن‌ها (بالای ۱۰ درصد وزنی) حاوی کربن و گوگرد است نظیر بیشتر نمونه‌های پلیمری، خطای اندازه‌گیری وجود خواهد داشت.

به‌طور کلی، برای اندازه‌گیری عناصر کربن و گوگرد بیشتر نمونه‌ها، شامل نمونه‌های فلزی، سرامیکی و غیره از دستگاه کوره القایی و تنها برای برخی نمونه‌های خاص شامل زغال سنگ، آسفالت، آهک، سنگ‌های معدنی، لاستیک و انواع روغن‌ها از کوره مقاومتی استفاده می‌شود. در مورد کربنات‌هایی که به راحتی تجزیه می‌شوند، می‌توان از روش اندازه‌گیری کربن با استفاده از دستگاه آنالیز مواد آلی استفاده نمود. البته کربنات‌هایی که به سختی تجزیه می‌شوند شامل کربن اولیه در گرافیت و دوده و سیانیدها، با این روش قابل اندازه‌گیری نیستند.

### خطاهای ایجاد شده در حین آنالیز و چگونگی رفع آن‌ها

به‌طور کلی، خطاهای ایجاد شده در دستگاه اندازه‌گیری کربن و گوگرد شامل خطاهای اپراتور و خطاهای دستگاهی است. خطاهای اپراتور شامل خطا در انتخاب نمونه استاندارد موردنظر، اندازه‌گیری نادرست وزن کمک ذوب و نمونه، تعویض نکردن به موقع فیلترها،

## نتیجه‌گیری

دستگاه اندازه‌گیری کربن و گوگرد، به‌منظور شناسایی و اندازه‌گیری دقیق دو عنصر کربن و گوگرد مورد استفاده قرار می‌گیرد. این دستگاه از سه بخش جداگانه شامل کوره القایی، کوره مقاومتی و سیستم آنالیز کربن مواد آلی تشکیل شده‌است که امکان آنالیز گسترده وسیعی از مواد متعدد را امکان‌پذیر می‌سازد. دقت اندازه‌گیری این دستگاه برای مقادیر کم کربن و گوگرد (زیر ۳درصد وزنی) بسیار بالا و در حد پی پی ام است.

۵. قرار دادن بوته حاوی نمونه و کمک ذوب درون کوره القایی؛
۶. احتراق نمونه پس از گذشت ۳ تا ۵ ثانیه؛
۷. بیرون آوردن قایقک از کوره مقاومتی.

## آنالیز نمونه آلی با استفاده از دستگاه مربوط به آنالیز مواد آلی:

۱. توزین نمونه درون ارلن مایر؛
۲. ریختن ۲ میلی‌لیتر آب روی نمونه همراه با هم‌زن مغناطیسی؛
۳. تزریق دو یا سه قطره اسید استیک ۲۵ درصد یا اسید فسفریک ۵۰ درصد روی نمونه و شروع آنالیز؛
۴. پایان آنالیز به محض تمام شدن تمامی گاز دی اکسید کربن تشکیل شده می‌باشد.

## پی‌نوشت

۱. پژوهشگاه مواد و انرژی، کارشناسی ارشد مهندسی مواد متالورژی
۲. پژوهشگاه مواد و انرژی، کارشناس شیمی کاربردی
۳. عضو کارگروه تخصصی آنالیز عنصری - ستاد فناوری‌نانو

4. Infrared Absorption
5. Total Inorganic Carbon (TIC)
6. Induction Furnace
7. Ceramic Crucibles
8. resistance Furnace
9. Ceramic boats
10. Infrared Cells

## مراجع

- [1] ELTRA Analyzers Made in Germany, CS-2000 Carbon-Sulfur Determinator.
- [2] ELTRA Analyzers Made in Germany, Operational Manual.
- [3] ELTRA Analyzers Made in Germany, Product information for CS-2000.
- [4] Carl F. Zimmermann, Carolyn W. Keefe, "Determination of Carbon and Nitrogen in Sediments and Particulates of Estuarine/Coastal Waters Using Elemental Analysis", university of Maryland System, Center for Environmental Estuarine Studies, Chesapeake Biological Laboratory, 1997.
- [5] Luigi Ragaglia, Liliana Krotz and Guido Giuzzi, Flash 2000 CHN Analyzer, Stability, Accuracy and Reproducibility, Milan, Italy

## نویسندگان

مریم یوسفی<sup>۱\*</sup>زهرا بهراد<sup>۲</sup>محمود نادری<sup>۳</sup>

m.yousefi@avicenna.ac.ir

# فازهای ساکن کایرال در کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا



## واژه‌های کلیدی

کروماتوگرافی مایع، فاز ساکن و کایرال

## چکیده

فازهای ساکن کایرال بسیاری وجود دارند، اما به‌طور متداول پنج نوع فاز ساکن کایرال در کروماتوگرافی مایع مورد استفاده قرار می‌گیرد. اولین نوع، فازهای ساکن پروتئینی هستند که از اتصال پروتئین‌های طبیعی به سیلیکا به وجود می‌آیند. از آنجایی که پروتئین‌ها دارای تعداد زیادی مراکز کایرال هستند، می‌توانند با مولکول‌های کوچکی که گزینش‌گری کایرالی بالایی دارند، برهم‌کنش ایجاد نمایند.

دومین نوع فازهای ساکن کایرال که پیرکل<sup>۴</sup> پیشگام ساخت آن است، از ترکیبات کایرال با وزن مولکولی پایین که به سیلیکا اتصال یافته‌اند تشکیل شده‌است. هر گروه اتصال یافته تعداد محدودی مرکز کایرال در دسترس دارند اما به علت اندازه کوچک این مولکول‌ها، تعداد زیادی از آن‌ها را می‌توان به سیلیکا متصل ساخت. به همین دلیل نمونه مورد آنالیز با احتمال بالاتری با مراکز کایرال برهم‌کنش انجام می‌دهند. سومین نوع فازهای ساکن پلیمری، فازهای ساکن پلیمری بر پایه سلولز و آمیلوز هستند که توسط اوکاماتو<sup>۵</sup> توسعه یافتند. در این نوع فاز ساکن، گروه‌های برهم‌کنش کننده موردنظر به سلولز اتصال یافته و سپس روی بستر سیلیکا پوشش داده می‌شوند.

چهارمین نوع فازهای ساکن، گلیکوپپتیدهای ماکروسیکلیک هستند که به وسیله آرمسترانگ<sup>۶</sup> معرفی شدند. این نوع فازهای ساکن هم دارای تعداد زیادی مراکز کایرال به همراه حفره‌های مولکولی هستند که مولکول‌های حل شونده می‌توانند وارد آن‌ها شده و با گروه‌های همسایه برهم‌کنش داشته باشند. ویژگی‌های فضایی مولکول حل شونده، درجه ورود مولکول‌ها و متعاقب آن میزان برهم‌کنش را تعیین می‌کند که این عامل بر میزان انرژی برهم‌کنش و بزرگی درجه بازداری تأثیرگذار است. در نهایت، پنجمین گروه فازهای ساکن، فازهای سیکلودکسترینی هستند که چگونگی بازداری آن‌ها مشابه بازداری در کروماتوگرافی گازی است. در کروماتوگرافی مایع، فازهای ساکن سیکلودکسترینی به بستریایی چون سیلیکا اتصال یافته و با روش مشابه ساخت فازهای معکوس ساخته می‌شوند.

کایرالیته نقش مهمی را در فرآیندهای بیولوژیکی بازی می‌کند و انانتیومرهای یک مولکول بیواکتیو، اغلب اثرات بیولوژیکی مختلفی دارند. برای مثال، همه خواص دارویی یک دارو می‌تواند تنها ناشی از یک انانتیومر باشد و یا هر دو انانتیومر، فعالیت دارویی با کمیت و کیفیت کاملاً مشابه داشته باشند. در بعضی موارد نیز، انانتیومرها فعالیت دارویی با کیفیت مشابه اما کمیت متفاوت دارند. از آنجایی که سنتز داروها با روش‌های شیمیایی، مخلوطی از انانتیومرها را ایجاد می‌نماید، ضروری است که میزان ناخالصی ایزومری در ترکیب دارویی فعال به صورت دقیق و کمی تعیین گردد. بررسی دقیق خلوص انانتیومری بسیار مهم است زیرا ناخالصی ایزومری ممکن است اثرات سمی یا دارویی ناخواسته‌ای داشته باشد. تعیین ناخالصی انانتیومری ناچیز در نمونه از یک ترکیب دارویی تک انانتیومری در حضور یک دسته از ناخالصی‌هایی که ساختار مشابهی دارند و همچنین در حضور مقدار زیادی از انانتیومر اصلی مورد انتظار، چالشی اساسی است.

در سال ۱۹۶۶ یک گروه از موسسه علمی وایزمن<sup>۷</sup> برای نخستین بار، اولین جداسازی موفق انانتیومرها را با استفاده از کروماتوگرافی گازی گزارش دادند. پیشرفت‌های بعدی در کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا<sup>۸</sup> باعث پیشرفت بیشتری در این زمینه شد [۱]. امروزه بیش از ۶۰ نوع ستون وجود دارد که توانایی جداسازی انانتیومرها را دارا هستند. چالش بزرگ پیش رو، روش آزمون و خطا برای انتخاب یک ستون خاص برای جداسازی کایرال است.

تشکیل دیاسترومرها برای اهداف کروماتوگرافی می‌تواند به دو روش انجام شود: روش اول، تشکیل دیاسترومهای ناپایدار که مابین انانتیومرها و فاز ثابت کایرال (CSP)<sup>۹</sup> در طول فرآیند کروماتوگرافی اتفاق می‌افتد که جداسازی مستقیم نامیده می‌شود. روش دوم، تولید دیاسترومهای پایدار است که از واکنش شیمیایی بین انانتیومرهای مورد نظر و معرف مشتق‌ساز کایرال پیش از کروماتوگرافی به وجود می‌آید. چنین فرآیندی، جداسازی غیرمستقیم نامیده می‌شود. جداسازی غیرمستقیم انانتیومرها تنها زمانی که جداسازی مستقیم با شکست مواجه می‌شود، روش مناسبی است.

مسیر استرئوشیمیایی واکنش دو ترکیب کایرال (راسمیک A و راسمیک B) برای ایجاد پیوند کووالانسی بدون تاثیر روی مرکز نامتقارن به صورت زیر خواهد بود [۲].



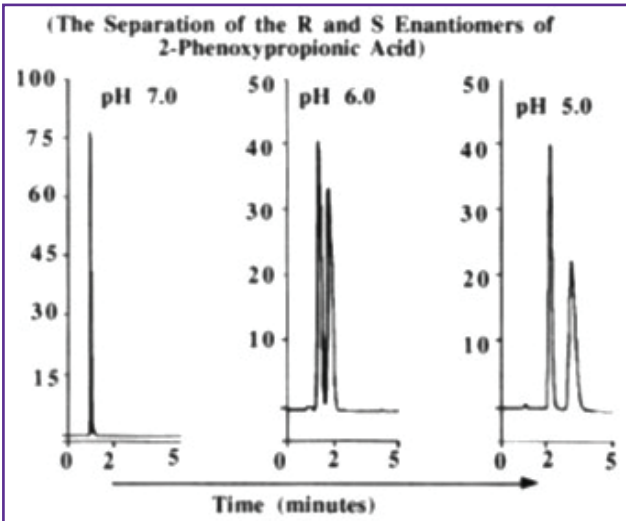
اولین و آخرین ترکیب، یک جفت انانتیومر و دومین و سومین ترکیب، جفت انانتیومر دوم را تشکیل می‌دهند. در مقابل، اولین و سومین محصول و دومین و چهارمین محصول هم با یکدیگر جفت‌های دیاسترومر هستند. در یک محیط کایرال هر چهار محصول باید قابل جداسازی باشند. هر چند، به دلیل اینکه دیاسترومها ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی متفاوتی دارند، کروماتوگرافی غیرکایرال این مخلوط منجر به دو پیک می‌شود.

به منظور ایجاد یک محیط کایرال دو راه اصلی وجود دارد که یکی استفاده از فاز متحرک کایرال و دومی استفاده از فاز ساکن کایرال است. در ادامه به اجمال به مزایا و معایب راه نخست پرداخته و استفاده از فاز ساکن کایرال نیز که هدف اصلی این نوشتار است به تفصیل مورد بحث قرار خواهد گرفت.

فازهای متحرک کایرال به صورت گسترده در کروماتوگرافی در سال‌های ۱۹۸۰-۱۹۶۰ استفاده شدند. ترکیب‌های فعال که قادر به تشکیل کمپلکس‌های جفت یون فلزی و قفسی بودند به منظور ایجاد گزینش‌گری کایرال در کروماتوگرافی فاز معکوس متداول و همچنین کروماتوگرافی فاز نرمال به فاز متحرک در حضور ستون‌های غیرکایرال اضافه شدند.

استفاده از فازهای متحرک کایرال معایب و همچنین مزایایی دارد. برای مثال، تعادل‌های چند گانه‌ای که در فاز متحرک و فاز ثابت اتفاق می‌افتد، توضیح سازوکار جداسازی را پیچیده‌تر می‌کند. حضور ماده افزوده شده به فاز متحرک آشکارسازی انانتیومرهای جدا شده را کاهش می‌دهد. علاوه بر این، انانتیومرهای تبدیل شده به فرم کمپلکس با لیگاند کایرال وارد سل آشکارساز می‌شود. این کمپلکس‌ها دیاسترومر هستند، بنابراین از نظر میزان جذب و همچنین ویژگی‌های دیگر نیز ممکن است تفاوت داشته باشند. در نتیجه لازم است که برای هر انانتیومر یک منحنی کالیبراسیون جداگانه وجود داشته باشد. از طرف دیگر، استفاده از فاز متحرک کایرال مزایایی نیز دارد که آن را بسیار جذاب می‌کند. بسیاری از افزایشنده‌های کایرال به سادگی در دسترس هستند و یا به آسانی سنتز می‌شوند و همچنین می‌توان از فاز ثابت غیرکایرال که به صورت چشمگیری از فازهای ثابت کایرال ارزانتر هستند، استفاده نمود. در این روش، فاز متحرک کایرال می‌تواند به آسانی از دستگاه کروماتوگرافی شسته شود و همچنین با یک افزایشنده دیگر برای جداسازی‌های بعدی جایگزین شود. فاز متحرک کایرال انعطاف‌پذیری بیشتری نسبت به جداسازی مستقیم در مقایسه با فازهای ثابت کایرال ارائه می‌کند.

بسیار بالا منجر می‌شود. به‌طور کلی ستون‌های Chiral-AGP معمولاً برای جداسازی آنانتیومرهای دارای گروه‌های آمین نوع دوم و سوم و ترکیبات دارای اتم نیتروژن در حلقه به کار می‌روند.



شکل ۲: تأثیر pH بر بازداری و تفکیک آنانتیومرهای ۲-فنوکسی پروپیونیک اسید روی ستون Chiral-AGP

پروتئین دیگر با عملکرد مشابه، ال‌بومین<sup>۱۰</sup> است که از سفیده تخم‌مرغ به‌دست می‌آید. به‌طور کلی شرایط کار با این نوع ستون‌ها مشابه AGP است، گرچه در برخی موارد تعویض ترتیب شستشوی آنانتیومرها گزارش شده‌است. سلوبیوهیدرولاز<sup>۱۱</sup> روی سیلیکاژل تثبیت شده و به‌عنوان فاز ساکن بسیار موثری از آن استفاده می‌شود. این ستون به‌صورت تجاری با نام Chiral-CBH وجود دارد. این نوع ستون‌ها به‌ویژه برای جداسازی داروهای بازی، جداسازی آنانتیومرهای حاوی گروه‌های آمین نوع اول و داروهای چون نور متانفرین و اکتوپامین مورد استفاده قرار می‌گیرد. این ستون‌ها با مخلوطی از ۲-پروپانول یا استونیتریل به همراه بافر فسفات به‌عنوان فاز متحرک استفاده می‌شوند. از آنجایی که این ستون‌ها آنزیمی هستند و با فلزات به راحتی تخریب می‌شوند از یک عامل کیفیت‌کننده مانند اتیلن دی آمین تتراسات برای حذف هرگونه آلودگی فلزی در سیستم باید استفاده نمود. به شیوه مشابه Chiral-AGP بازداری و گزینش‌گری کایرال را می‌توان با pH فاز متحرک و میزان حلال آلی کنترل نمود.

دیگر فاز پروتئینی ساکن، از اتصال آل‌بومین سرم انسانی به بستر سیلیکا ایجاد می‌شود که این نوع ستون‌ها با نام تجاری Chiral-HSA وجود دارند.

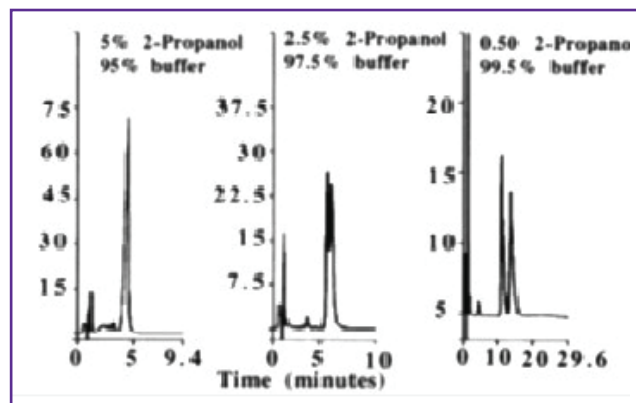
هر سه فاز پروتئینی مذکور به شیوه مشابهی عمل می‌کنند و به‌طور کلی می‌توان گفت گزینش‌گری کایرال و بازداری با استفاده از pH و میزان حلال آلی فاز متحرک کنترل می‌شود. با این وجود گزینش‌گری برای هر زوج آنانتیومر، از فاز ساکنی به فاز ساکن دیگر با آن که همه پروتئینی هستند، متفاوت است. این پدیده در شکل (۳) نشان داده شده‌است که بازداری آنانتیومرهای تالینولول و آنتولول با افزایش میزان ۲-پروپانول در فاز متحرک کاهش می‌یابد که با در نظر داشتن آن که نیروهای

## فازهای ساکن کایرال

### ◆ فازهای ساکن پروتئینی

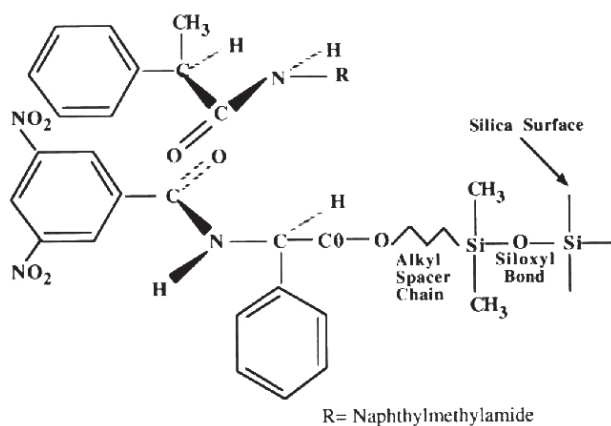
تعدادی فاز ساکن پروتئینی تجاری وجود دارند که برای جداسازی دسته وسیعی از ترکیبات مورد استفاده قرار می‌گیرند. α-اسید گلیکوپروتئین که با نام Chiral-AGP فروخته می‌شود، پروتئین بسیار پایداری است که به ذرات سیلیکای دارای قطر ۵μm اتصال یافته است. این فاز ساکن معمولاً با مخلوط دوگانه حلال‌ها که حاوی مقادیر کمی (۱۰ - ۱ درصد) از ۲-پروپانول، اتانول یا استونیتریل هستند، به کار برده می‌شوند. میزان حلال می‌تواند بازداری مطلق آنانتیومرها و همچنین گزینش‌گری کایرال را کنترل نماید.

در شکل (۱) مثالی از اثر میزان حلال آلی بر بازداری و گزینش‌پذیری در کروماتوگرافی که جداسازی آنانتیومرهای مترو پرولول را نشان می‌دهد، آورده شده‌است. هر قدر که میزان آب بیشتر و میزان حلال آلی کم‌تر باشد، بیشتر برهم‌کنش‌ها قطبی نبوده بلکه هیدروفوبی خواهند بود. همچنین دیده می‌شود که گزینش‌پذیری بیشتر فاز ثابت کایرال ناشی از کاهش مقدار ۲-پروپانول بوده که با افزایش زمان بازداری نیز همراه است و این پدیده به آن معناست که هر قدر آنانتیومری بیشتر با فاز ساکن برهم‌کنش داشته باشد به‌صورت خاصی با فاز ساکن، نسبت به ایزومر دیگر خود پیوند برقرار می‌کند.

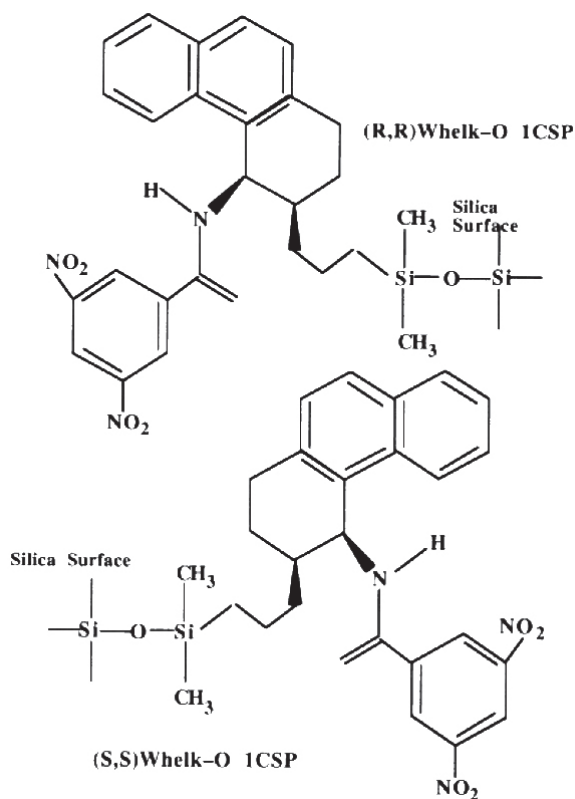


شکل ۱: اثر میزان حلال آلی بر بازداری و تفکیک آنانتیومرهای پرولول روی ستون Chiral-AGP

فاز ساکن مذکور همچنین دارای گروه‌های یونی است که با روش یونی با حل شونده برهم‌کنش می‌کند، مشروط بر آن که pH فاز متحرک معادل pKa گروه‌های یونی تنظیم شود تا گروه‌ها، قابل یونیزه شدن بوده و زوج یون تشکیل ندهند. نقطه ایزوالکتریک AGP معادل ۲/۵ است و نشان‌دهنده آن است که تا pH ۷، بار منفی خواهد داشت. مثالی از تأثیر pH در جداسازی آنانتیومرهای ۲-فنوکسی پروپیونیک اسید را در کروماتوگرام شکل (۲) می‌توان مشاهده نمود. همان‌گونه که در شکل مشاهده می‌شود، بازداری مطلق و گزینش‌گری کایرال هر قدر که pH کاسته می‌شود افزایش می‌یابد و تنها ۲ واحد تغییر در pH از شستشوی هم‌زمان دو نمونه به جداسازی با فاکتور جداسازی



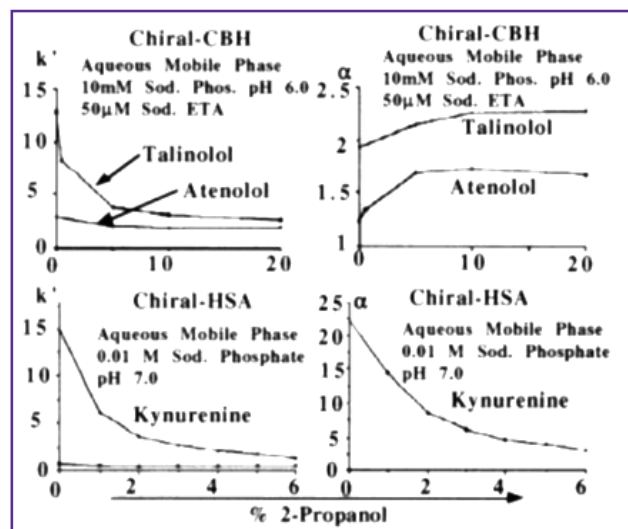
به منظور گسترده نمودن توانایی‌های فلزهای پیرکل، گروه‌های قطبی و گروه‌هایی که قابل قطبی شدن هستند به مولکول‌ها اضافه شدند. متداول‌ترین این نوع فازهای ساکن کایرال، فازهای (R,R) Whelk-01 و (S,S) Whelk-01 هستند. ساختار این فازها در شکل زیر نشان داده شده‌است.



این نوع فازها انعطاف‌پذیرتر بوده و کاربرد وسیع‌تری نسبت به فاز ساکن قبلی دارند. این مولکول‌ها به صورت کووالانسی به سیلیکا متصل شده‌اند و تقریباً با همه حلال‌ها قابل استفاده هستند. اما دیده شده‌است، زمانی که در روش فاز نرمال از آن‌ها استفاده می‌شود، عملکرد بهتری دارند. باید در اینجا خاطر نشان نمود که خصلت قطبش‌پذیری حلقه آروماتیک در عملکرد این فاز ساکن تأثیر به‌سزایی دارد.

از آنجا که فازهای ساکن پیرکل در هر دو فرم (R) و (S) وجود دارند، معکوس کردن ترتیب شویش یک جفت انانیتومر امکان‌پذیر است. این فاز ساکن در اصل برای جداسازی انانیتومرهای ناپروکسن

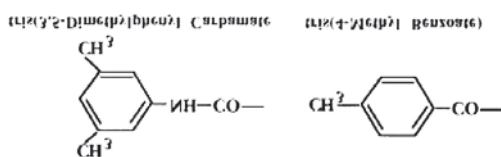
پراکندگی مسئول بازداری هستند، قابل انتظار است. از سوی دیگر، گزینش‌گری کایرال فاز ساکن نسبت به دو انانیتومر با افزایش میزان ۲-پروپانول افزایش می‌یابد. در این مورد واضح است که گزینش‌گری کایرال به علت افزایش نیروهای پراکندگی در برابر ایزومر بیشتر بازداری شده‌است و این پدیده مجدداً نشان می‌دهد که پیش‌بینی درجه گزینش‌گری کایرال در یک ستون کایرال خالص با نمونه‌های ناشناخته مشکل است. مجدداً باید تأکید شود که توجیه علت رفتار جداسازی ویژه، نسبتاً آسان است اما پیش‌بینی آن قبل از جداسازی مشکل است.



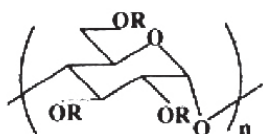
شکل ۳: اثر غلظت ۲-پروپانول روی بازداری و تفکیک انانیتومرهای جداسازی شده با دو فاز ساکن پروتئینی مختلف Chiral-CBH و Chiral-HSA.

### ◆ فازهای ساکن نوع پیرکل

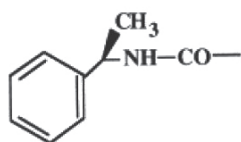
فازهای ساکن پیرکل فازهایی هستند که در آنها ترکیبات کایرال با وزن مولکولی پایین به سیلیکا متصل شده‌اند، این فازها تعداد محدودی مراکز کایرال دارند اما به علت اندازه کوچک این مولکول‌ها، تعداد زیادی از آن‌ها را می‌توان به سیلیکا متصل ساخت [۳]. تعداد بسیاری از این فازها مورد مطالعه قرار گرفته و در جداسازی انواع مختلف ترکیبات کایرال استفاده شده‌اند. البته این نوع فازهای ساکن مشکلات دیگری نیز دارند که ناشی از آرایش فضایی خاص مراکز کایرال و دیگر گروه‌های اطراف آن است. فاصله پیوند نسبتاً کوتاه عامل کایرال با سیلیکا، نزدیک شدن برخی از مولکول‌ها را محدود می‌کند؛ بنابراین، مراکز کایرال مولکول‌های مورد نظر نمی‌توانند با مراکز کایرال فاز ساکن برهم‌کنش داشته باشند. با این وجود برای برخی مولکول‌های خاص، این آرایش فضایی مساعد است. به‌عنوان مثال، LC-I- و LC-(S-) دی نیترو بنزوئیل فنیل گلايسین برای جداسازی انانیتومرهای ۱-نفتیل متیل آمید ایبوپروفن به شیوه‌ای که در زیر نمایش داده شده‌است، مناسب هستند. آرایش فضایی اطراف مرکز کایرال نشان‌دهنده آن است که یکی از کنفیگوراسیون‌ها مناسب‌تر از دیگری است.



هر دو ساختار قادر به برهم کنش قطبی هستند؛ به علاوه هسته آروماتیک آنها می‌تواند خصلت قطبش پذیری را فراهم آورد و با هر گروه قطبی موجود در نمونه مورد آنالیز، برهم کنش‌های قوی ایجاد نماید. ساختار آمیلوزی تا حدی متفاوت است که در شکل زیر نشان داده شده‌است.



آمیلوز نیز با تریس (۳، ۵-دی متیل فنیل کاربامات) و تریس (S) —  $\alpha$  — متیل بنزیل کاربامات] مشتق سازی می‌شود.



Tris(S)- $\alpha$ -Methylbenzyl Carbamate]

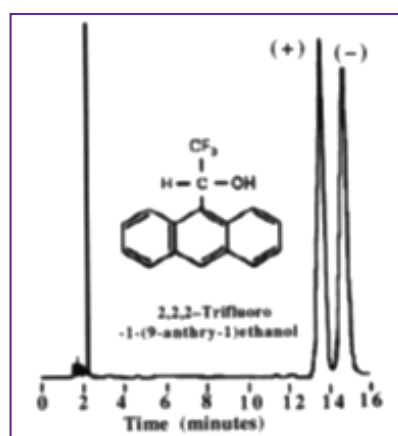
به دلیل آن که این نوع فازها روی سیلیکا پوشش‌دهی شده و به روش شیمیایی به آن متصل نمی‌شوند محدودیت‌هایی از نظر نوع، سرعت فاز متحرک و دمای اعمال شده وجود دارد. مخلوط هپتان / الکل حلالی است که به‌عنوان فاز متحرک توصیه می‌شود و نشان‌دهنده آن است که عمده نیروهای برهم کنش موثر بر بازداری و انتخاب‌گری، قطبی هستند. برای جلوگیری از دنباله‌دار شدن پیک‌ها که از حضور سایت‌هایی با فعالیت بسیار بالا ناشی می‌شود، مقادیر اندک از اسید آلی (تری فلورو استیک اسید) و یا باز آلی (تری اتیل آمین) معمولاً ۰/۱۶ درصد به فاز متحرک افزوده می‌شود و به بلوک کردن سایت‌های فعال و بهبود تقارن پیک کمک می‌کند. در عمل دیده شده‌است که مشتقات خاص به‌عنوان مثال، تریس (۳، ۵-دی متیل فنیل کاربامات)، مقاومت بیشتری نسبت به انحلال دارند. در نتیجه این فازهای ساکن را می‌توان با مخلوط متانول / آب یا استونیتریل / آب با احتیاط به کار برد. یک نمونه از جداسازی کایرال با شیوه‌های مختلف کروماتوگرافی در شکل (۵) نشان داده شده‌است.

حلال استفاده شده در روش فاز معکوس، بافر آبی / متانول ۹۵/۵ V/V و در روش فاز نرمال، اتانول / هگزان ۷/۷ V/V (A) بود. همان‌طور که قابل پیش‌بینی است، فاکتور جداسازی (A) در روش فاز معکوس ۱/۲۰ به‌طور قابل ملاحظه‌ای بزرگ‌تر از میزان آن در روش فاز نرمال  $\alpha=1/13$  است. این پدیده منعکس کننده برهم‌کنش‌های غیرقطبی بیشتر این مشتق نسبت به برهم‌کنش‌های قطبی آن است.

البته این نکته را هم باید مدنظر داشت که تغییر در روش

طراحی شده اما به تدریج استفاده زیادی در جداسازی اپوکسیدها، الکل‌ها، دیپول‌ها، آمیدها، ایمیدها و کاربامات‌ها پیدا کرده است.

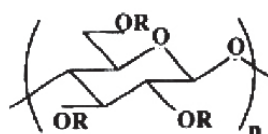
دیگر فاز ساکن پیرکل که قطبیت بسیار بالایی دارد، با روش مشابهی سنتز شده و ساختار آن در زیر نشان داده شده‌است. این فاز ساکن هم بسیار متنوع و هم دارای گروه‌های برهم کنش کننده متعددی است که با گروه‌های مجاور مراکز کایرال نمونه مورد آنالیز برهم کنش می‌کنند. این فاز ساکن برهم کنش قطبی بسیار قوی از طریق گروه کربونیل، گروه آمید و حلقه آروماتیک نیترو دار خود ایجاد می‌کند. این نوع ستون‌ها را هم می‌توان در شرایط فاز نرمال و یا فاز معکوس به کار برد. در شکل (۴) فاز متحرک می‌تواند شامل مخلوط (هگزان / اتانول) برای فاز نرمال و یا (آب / متانول) برای فاز معکوس باشد.



شکل ۴: جداسازی ایزومرهای ۲،۲،۲-تری فلورو -۱-(۹-آنتریل-L) - اتانول روی ستون SUPER COSIL TM LC-I-Phenyl urea در شرایط فاز نرمال

#### ◆ فازهای ساکن بر پایه مشتقات سلولز و آمیلوز

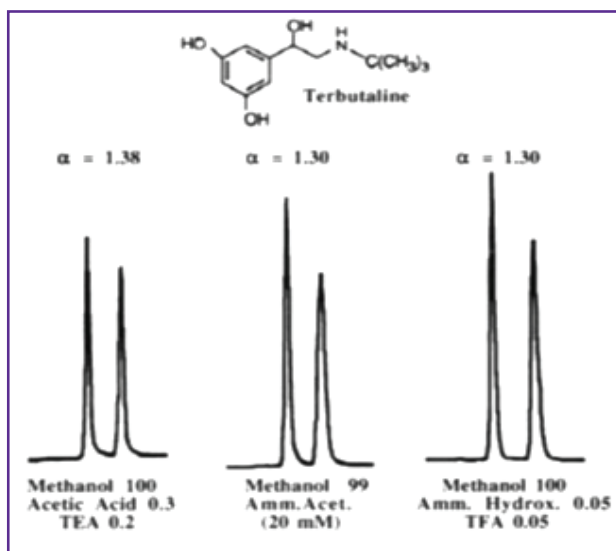
فازهای ساکن سلولزی امروزه در دسترس هستند که روی بسترهای سیلیکایی تثبیت شده و عمدتاً به دو دسته کلی تقسیم‌بندی می‌شوند؛ دسته‌ای که از پلیمرهای سلولزی و دسته‌ای که از پلیمرهای آمیلوزی مشتق شده‌اند. وزن مولکولی آن‌ها تا ۴۰/۰۰۰ دالتون گزارش شده‌است. تفاوت اساسی میان این دو دسته آن است که نوع سلولزی، ساختار خطی دارند در حالی که نوع آمیلوزی ساختار مارپیچی دارند. هر دو نوع سلولزی و آمیلوزی حاوی پنج مرکز کایرال است؛ به همین دلیل این پلیمرها دارای تعداد زیادی از مراکز فعال کایرال هستند و احتمال برهم کنش نمونه موردنظر با مراکز کایرال بسیار بالا است. ساختار نوع سلولزی به فرم زیر است:



این نوع فازهای ساکن به‌وسیله اوکاماتو توسعه یافته و امروزه دو مشتق اصلی آن (که در زیر ساختار آن‌ها نشان داده شده‌است) استفاده می‌شوند [۴].



وانکومایسین یک فاز ساکن کایرال بسیار پایدار است که ظرفیت نمونه نسبتاً بالایی دارد؛ زمانی که به سطح سیلیکاژل متصل می‌شود با فازهای متحرک که حاوی درصد آب بالایی هستند و همچنین با فاز معکوس و یا با حلال‌های آلی که درصد بالایی دارند، به‌عنوان یک فاز ساکن قطبی قابل استفاده است. به‌عنوان مثال، زمانی که به‌صورت فاز معکوس استفاده می‌شود، مخلوط قطبی آب / THF فاز متحرک بسیار موثری است. برعکس زمانی که از فاز ساکن قطبی استفاده می‌شود، مخلوط  $n$ -هگزان / اتانول مناسب است. وانکومایسین دارای تعدادی گروه قابل یونیزه شدن است که باعث می‌شود در محدوده pHهای مختلفی (۴ تا ۷) (pH) گزینش‌گری کایرال داشته باشد. بافرهای آمونیوم نیترات، تری اتیل آمونیوم استات و سدیم سیترات همگی با این فاز عملکرد رضایت‌بخشی داشته‌اند. به غیر از کنترل pH، اثر نوع بافر تأثیر کم یا بسیار ناچیزی بر گزینش‌گری کایرال دارد. این مسئله را می‌توان در کروماتوگرام نشان داده شده در شکل (۶) مشاهده نمود که برای همه بافرها صرف‌نظر از ماهیت شیمیایی بافر، گزینش‌گری کایرال یکسانی به‌دست می‌آید.

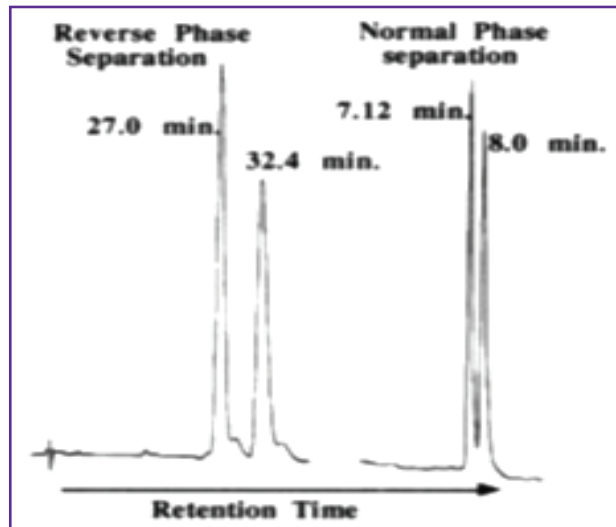


شکل ۶: جداسازی ایزومرهای تربوتالین با استفاده از بافرهای مختلف

در این نوع فازهای ساکن، حفره‌ها، کم عمق‌تر از حفره‌های موجود در سیکلو دکسترین‌ها بوده بنابراین، برهم‌کنش‌ها ضعیف‌تر هستند. البته این امر باعث تبادل سریع‌تر نمونه میان فازها و کارایی بهتر ستون می‌شود.

از دیگر گلیکوپپتید ماکرولیتیک که در کروماتوگرافی کایرال استفاده می‌شود گلیکوپپتید آلفوتری تئی‌کوپلانیین<sup>۱۲</sup> است که به‌صورت تجاری با نام CHIROBIOTIC T موجود است. این ترکیب نیز به ذرات سیلیکاژل با قطر  $5\mu\text{m}$  با پیوند کووالانسی متصل می‌شود. تئی‌کوپلانیین ۲۰ مرکز کایرال و چهار حفره دارد. گروه‌های همسایه به شدت قطبی هستند و حلقه آروماتیک، قطبش‌پذیری را فراهم می‌آورد. ساختار تئی‌کوپلانیین در شکل زیر نشان داده شده‌است.

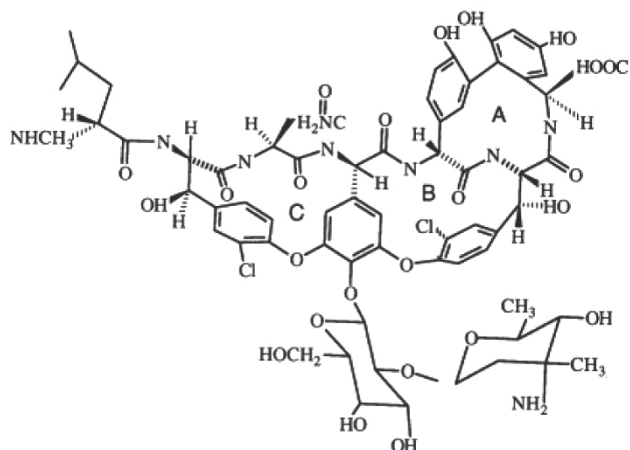
کروماتوگرافی امری برگشت‌پذیر نیست. برای مثال، اغلب امکان‌پذیر است که روش قطبی را به روش کروماتوگرافی معکوس تغییر داد اما معمولاً تبدیل روش مجدد به روش قطبی امکان‌پذیر نیست. دلیل آن نیز برخی تغییرات مورفولوژیکی در فاز ساکن است که گزینش‌گری کایرال را از بین می‌برد.



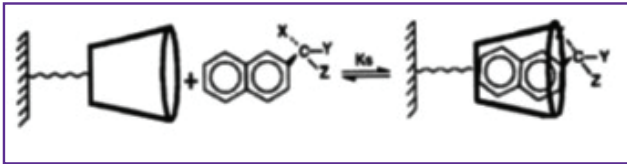
شکل ۵: جداسازی یک زوج انانیتومر روی ستونی با فاز ساکن سلولزی (مشقت‌سازی شده با کاربامات) در هر دو شیوه فاز نرمال و فاز معکوس

#### ◆ فازهای ساکن ماکروسیکلی گلیکوپپتیدی

فازهای ساکن کایرال ماکروسیکلی در ابتدا به وسیله آرمسترانگ معرفی شدند [۵]. یکی از روش‌های ساخت این فازها اتصال کووالانسی وانکومایسین به سطح ذرات سیلیکاژل است. وانکومایسین دارای ۱۸ مرکز کایرال است که سه حفره تشکیل داده‌اند و از طریق پنج حلقه آروماتیک به هم متصل هستند. گروه‌های قویاً قطبی مجاور ساختارهای حلقوی برهم‌کنش‌های قطبی قوی با ماده مورد آنالیز برقرار می‌کنند. این نوع فاز ساکن با فاز متحرک حاوی ۱۰۰-۰ درصد از حلال آلی پایدار است. ساختار وانکومایسین در شکل زیر نشان داده شده‌است. A، B و C حفره‌های نگهداری ماده مورد آنالیز هستند، pHهای وانکو مایسین ۲/۹، ۷/۲، ۸/۶، ۹/۶، ۱۰/۴ و ۱۱/۷ و نقطه ایزو الکتریک آن ۷/۲ است.

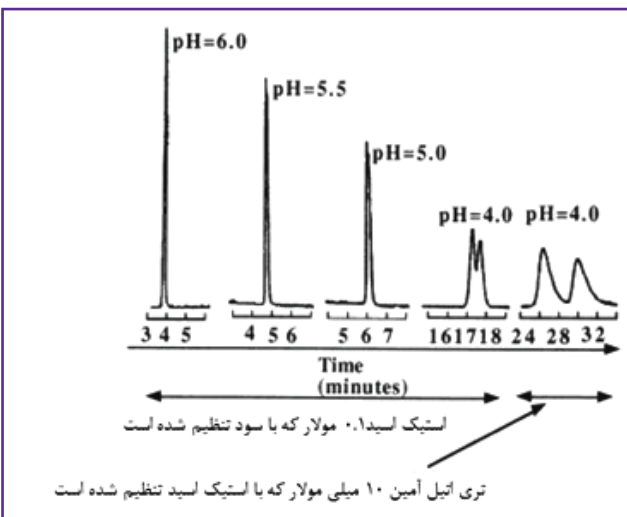


باشند می‌توانند از طریق نیروهای پراکندگی یا یونی با گروه‌های همسایه نزدیک خود برهم‌کنش داشته باشند. وارد شدن یک حل‌شونده درون ساختار سیکلودکسترین در شکل شماره (۷) نشان داده شده‌است. تفاوت ساختار فضایی دو ایزومر منجر به گزینش‌گری متفاوت می‌شود.



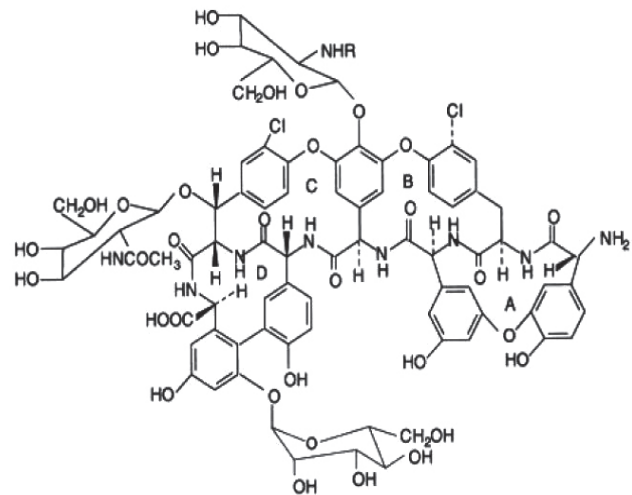
شکل ۷: دیاگرامی که چگونگی ورود مولکول حل‌شونده درون ساختار سیکلودکسترین را نشان می‌دهد.

سیکلودکسترین‌ها می‌توانند غلظت بالای بافر را تحمل نموده و در ناحیه pH ۳ تا ۱۴ پایدار باشند. اما از آنجایی که سیلیکا در pH‌های بالاتر از ۸، محلول است پایداری ماتریکس سیلیکا، پایداری فازهای سیکلودکسترینی را به محدوده ۳ تا ۷ محدود می‌سازد. فازهای ساکن سیکلودکسترینی در هر دو روش کروماتوگرافی فاز نرمال و یا معکوس مورد استفاده قرار می‌گیرند. همانند فازهای ساکن کایرال دیگر، برهم‌کنش‌های غیرقطبی با ساختارهای سیکلودکسترینی را می‌توان با استفاده از حلال‌های قطبی و برهم‌کنش‌های قطبی را با حلال‌های غیرقطبی کنترل نمود. در صورت حضور برهم‌کنش‌های یونی نیز می‌توان مقدار آن‌ها را با pH و نوع بافر کنترل نمود. تغییرات اندک در pH و تغییر نوع بافر می‌تواند بسیار تعیین‌کننده باشد. مثالی از اثر تغییرات pH و نوع بافر بر جداسازی انانتیومرهای یکی از مشتقات D, L- فنیل آلانین در شکل (۸) آورده شده‌است.



شکل ۸: اثر pH و نوع بافر بر گزینش‌گری کایرال

همان‌گونه که مشاهده می‌شود تغییر pH از ۵ به ۴ باعث افزایش قابل ملاحظه گزینش‌گری کایرال شده‌است. با تغییر نوع بافر از اسید استیک که pH آن با سود تنظیم شده به بافر تری اتیل آمینی که با استیک اسید تنظیم شده‌است، تغییر قابل ملاحظه‌ای در تفکیک دو انانتیومر رخ می‌دهد و این تغییر منجر به تفکیک

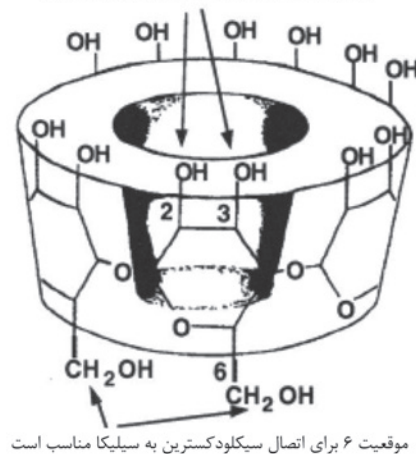


این فاز ساکن، مکمل فاز وانکومایسین است و با همان فازهای متحرکی که قبلاً ذکر شد، قابل استفاده است. این احتمال هم وجود دارد که در مورد یک ترکیب خاص یک فاز گزینش‌گری کایرال فراهم آورد در حالی که دیگری غیرگزینش‌گر باشد.

#### ◆ فازهای ساکن سیکلودکسترینی

سه نوع سیکلودکسترین  $\alpha$ ،  $\beta$  و  $\gamma$  و یا مشتقات اتصال یافته آن‌ها به سیلیکا در کروماتوگرافی مایع مورد استفاده قرار می‌گیرند. ساختار سیکلودکسترین در شکل زیر نمایش داده شده‌است.

موقعیت‌های ۲ و ۳ برای تهیه مشتق مناسب هستند



موقعیت ۶ برای اتصال سیکلودکسترین به سیلیکا مناسب است

یک یا هر دو گروه‌های کربوکسیل نوع اول (موقعیت ۶) را می‌توان برای اتصال سیکلودکسترین به سیلیکا مورد استفاده قرار داد. گروه‌های هیدروکسیل نوع دوم (موقعیت‌های ۲ و ۳) را می‌توان به‌طور گزینشی مشتق‌سازی نمود، به‌طور معمول ابتدا موقعیت (۲) و سپس موقعیت (۳) مشتق‌سازی می‌شود.

تعداد متنوعی از مشتقات سیکلودکسترین برای ایجاد انواع خاص و افزایش گزینش‌گری کایرال سنتز گردیده‌اند. داده‌های X-ray نشان‌دهنده آن است که ساختارهای  $\beta$  و  $\gamma$  صلب هستند در حالی که ساختار  $\alpha$  مقداری انعطاف‌پذیرتر است. بنابراین، مولکول‌های حل‌شونده اگر از لحاظ فضایی ساختار مناسبی داشته

## نتیجه گیری

یکی از تخصصی ترین زمینه های کروماتوگرافی، جداسازی انانتیومرهاست. امروزه فازهای ساکن کایرال متنوعی در اختیار پژوهشگران است که بنا به نوع ترکیب مورد آنالیز و برهمکنش هایی که با فاز ساکن خواهد داشت انتخاب می گردند. پنج نوع فاز ساکن کایرال به صورت متداول در کروماتوگرافی مورد استفاده قرار می گیرند که عبارتند از فازهای پروتئینی، پیرکل، پلی ساکاریدی، گلیکوپپتیدی و سیکلودکسترینی.

فازهای ساکن پروتئینی گزینه های بالایی داشته و دسته وسیعی از مواد را جداسازی می کنند و از آنجا که با فازهای متحرک آبی قابل استفاده هستند برای نمونه های بیولوژیکی استفاده می شوند اما بسیار حساس بوده، ظرفیت نمونه کمی داشته و باید با دقت بالایی مورد استفاده قرار گیرند تا طول عمر مناسبی داشته باشند. جداسازی در ستون های نوع پیرکل اغلب با فازهای متحرک غیرقطبی و یک حلال قطبی برای اصلاح قطبیت انجام می شود. ساختار، نوع، قطبیت و غلظت حلال اصلاح کننده قطبیت اثر بسیار زیادی بر جداسازی دارد. اساس جداسازی در این فازها برهمکنش های  $\pi-\pi$ ، پیوندهای هیدروژنی و برهمکنش های دو قطبی-دو قطبی است. ستون های پلی ساکاریدی کاربرد وسیع، کارایی بسیار خوب و ظرفیت نمونه بالایی دارند و در جداسازی های تهیه ای نیز می توان از آنها استفاده نمود. ستون های گلیکوپپتیدی از اتصال یک گلیکوپپتید به ذرات سیلیکاژل ساخته شده و ظرفیت نمونه نسبتاً بالایی نیز دارند. ستون های سیکلودکسترینی را می توان با همه انواع حلال ها مورد استفاده قرار داد و همچنین در کاربردهای تهیه ای نیز قابل کاربرد هستند. از آنجا که با حلال های آبی نیز سازگار هستند برای آنالیز نمونه های بیولوژیکی مناسب هستند.

کامل دوانانتیومر می شود. البته باید این مسئله را هم در نظر داشت که زمان بازداری از ۱۸ دقیقه به ۳۲ دقیقه افزایش یافته است که نشان دهنده آن است که برهمکنش میان حل شونده و فاز ساکن قوی تر و برهمکنش میان حل شونده و فاز متحرک ضعیف تر شده است.

## پی نوشت

۱. دکتری شیمی آلی، مرکز تحقیقات ریز فناوری زیستی، پژوهشکده فناوری های نوین علوم پزشکی جهاد دانشگاهی ابن سینا
۲. کارشناس ارشد شیمی آلی، بخش تحقیقات گیاهان دارویی، موسسه تحقیقات جنگل ها و مراتع کشور
۳. عضو کارگروه تخصصی کروماتوگرافی شبکه آزمایشگاهی فناوری نانو

4. Pirkle
5. Okamoto
6. Armstrong
7. Weizmann
8. High-performance liquid chromatography (HPLC)
9. Chiral stationary phase
10. Ovalbumin
11. Cellobiohydrolase
12. Teicoplanin

## مراجع

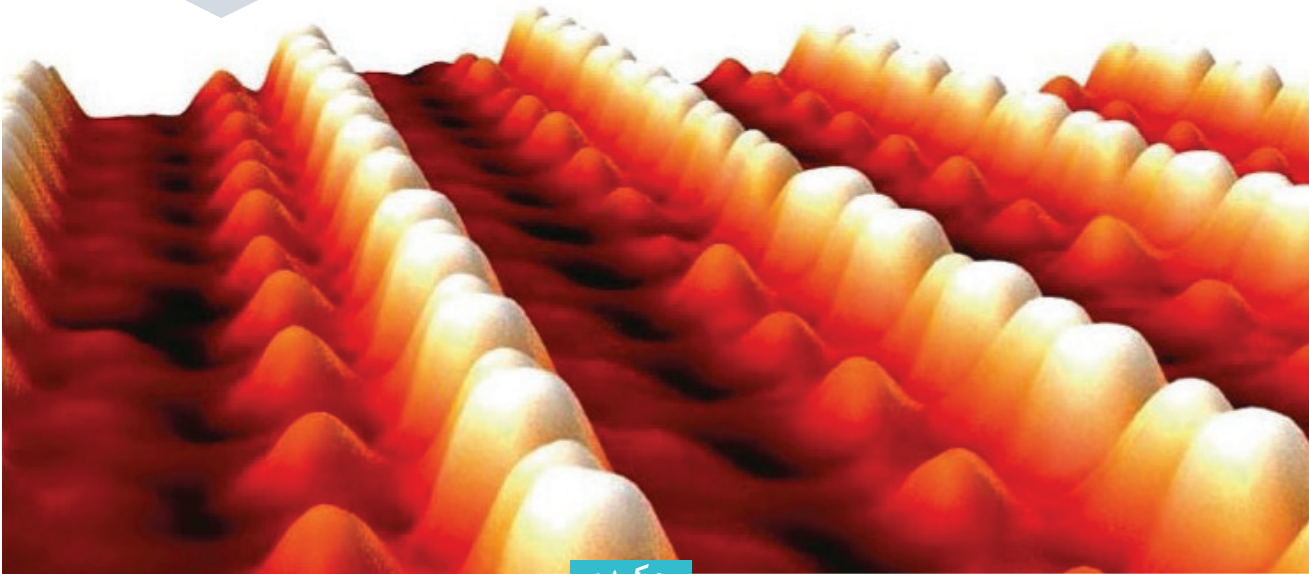
- [1] E. Gil-Av, B. Feibush, and R. Tetrahedron Lett. 7 (1966), 1009.
- [2] J. Gal, Indirect methods for the chromatographic resolution of drug enantiomers, in I.W. Wainer (ed.), Drug Stereochemistry Analytical Methods and Pharmacology, Marcel Dekker, New York, 1993, pp. 65-106.
- [3] W. H. Pirkle and D. W. House, J. Org. Chem., 44(1979)1957.
- [4] Y. Okamoto, Chem. Lett., (1986)1237.
- [5] D. W. Armstrong, Y. Tang, S. Chen, Y. Zhou, C. Bagwill, and J. R. Chen, Anal. Chem., 66(9) (1994)1473.

## نویسندگان

نفیسه هاشمیان کاخکی<sup>۱</sup>صدیقه صادق حسینی<sup>۲</sup>

nafiseh.hashemian@gmail.com

# میکروسکوپ تونل زنی روبشی دمای پائین



## چکیده

میکروسکوپ تونل زنی روبشی دمای پائین یکی از انواع میکروسکوپ‌های تونل زنی روبشی است که برای انجام آزمایش در مقیاس اتمی، شرایط خلاء بالا و دمای کمتر از ۵ درجه کلون طراحی شده است. از مزایای این میکروسکوپ، کم‌ترین انحراف حرارتی و بالاترین پایداری، امکان انجام آزمایش در دمای متغیر، تعویض سریع و ایمن نمونه و سوزن، اندازه‌گیری‌های هم‌زمان STM و AFM، مصرف کم نیتروژن و هلیوم مایع در دمای پائین، دستکاری اتمی / مولکولی در سطوح است. این دستگاه برای انجام مطالعات مختلف در زمینه فوق رساناهای دمای بالا، نانولوله‌های کربنی، سطوح فلزات نجیب و ناخالصی در نیمه‌هادی‌ها به کار می‌رود. همچنین به‌عنوان روش تصویربرداری قدرتمند در دینامیک سیالات استفاده می‌شود.

## واژه‌های کلیدی

میکروسکوپ تونل زنی روبشی دمای پائین،  
میکروسکوپ تونل زنی روبشی، دستکاری  
اتمی، تصویربرداری.

## مقدمه

میکروسکوپ تونل زنی روبشی دمای پائین<sup>۱</sup> یکی از انواع میکروسکوپ‌های تونل زنی روبشی است که عموماً برای انجام پژوهش در مقیاس اتمی، شرایط خلاء بالا و دمای اتاق تا کمتر از ۵ درجه کلون طراحی شده و مورد استفاده قرار می‌گیرد. شکل (۱) دو مدل از این دستگاه را نشان می‌دهد.

این نوع میکروسکوپ حرکت بیشتر گونه‌های جذب شده را که می‌توانند روی سطح نمونه، درون و یا بیرون STM تبخیر شوند، منجمد و متوقف می‌کند. حفاظی که دستگاه را خنک نگه می‌دارد، مانع از هرگونه نزول کیفیت نمونه شده و بررسی نمونه‌های جذب شده روی سطوح را برای هفته‌ها ممکن می‌کند؛ علاوه بر آن، تونل زنی به علت نفوذ کم‌تر در سوزن، پایدارتر است. LTSTM کاهش تحرک در دمای پائین، شناسایی جزئیات رفتار نفوذ و برهم‌کنش گونه‌های انفرادی روی سطح را ممکن می‌سازد [۱]. همچنین به دلیل کاهش و حتی توقف حرکت چرخشی یا جانبی، قابلیت بررسی و مطالعه ساختار داخلی مولکول به‌وسیله این دستگاه وجود دارد. لازم به ذکر است همانند سایر تجهیزات شناسایی، لازم



شکل ۱: دو مدل دستگاه میکروسکوپ تونل‌زنی روبشی دمای پایین

است که LTSTM کالیبره شود. برای کالیبراسیون می‌توان از نمونه گرافیتی و لایه‌های نازک طلا استفاده نمود [۲]. قسمت روبش به صورت دیجیتالی کنترل شده و بر هر نقطه از سطح نمونه و عوامل جریان تونلی، کنترلی دقیق اعمال می‌شود؛ بنابراین LTSTM را می‌توان برای انجام اندازه‌گیری‌های طیف‌سنجی (به‌عنوان مثال،  $I(V)$ ،  $I(Z)$ ) تعیین خواص الکترونی یا ارتعاشی نمونه، برهم‌کنش بین سوزن و نمونه و انواع دست‌کاری اتمی استفاده کرد. ثبت تمام اطلاعات ( $XYZ(t)$ ،  $U(t)$ ،  $I(t)$  و غیره) طی دست‌کاری اتمی - مولکولی با استفاده از میکروسکوپ تونل‌زنی دمای پایین ممکن است.

مزایای استفاده از میکروسکوپ تونل‌زنی دمای پایین به شرح زیر است:

- ◀ کار در دمای پایین (کمتر از ۵ کلوین)؛
- ◀ کم‌ترین انحراف حرارتی و بالاترین پایداری؛
- ◀ امکان انجام آزمایش در دمای متغیر؛
- ◀ تعویض سریع و ایمن نمونه و سوزن [۳ و ۱]؛
- ◀ اندازه‌گیری‌های هم‌زمان STM و AFM؛
- ◀ مصرف کم نیتروژن و هلیوم مایع در دمای پائین LN<sub>۲</sub> و LHe؛
- ◀ انتقال نمونه سرد؛
- ◀ دستکاری مولکولی؛
- ◀ فوق‌العاده پایدار در دمای پایین؛
- ◀ ترکیب آماده‌سازی و آنالیز؛
- ◀ قابلیت حمل آسان نرم‌افزار و سخت‌افزار.

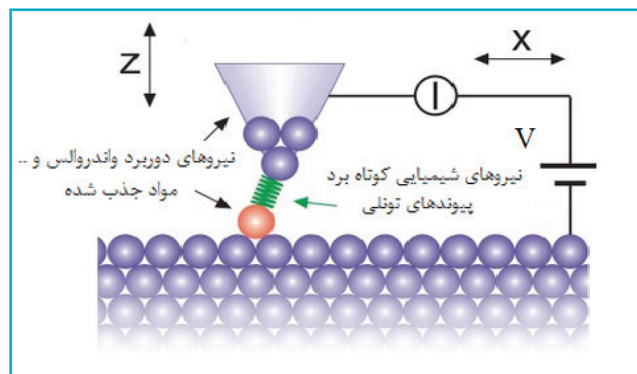
برای اندازه‌گیری دما در LTSTM، از یک المنت گرمایی و یک دیود سیلیسیوم استفاده می‌شود. سامانه گرمایی موجود در آن، قابلیت تغییرات دمایی سریع بین ۵ تا ۶۰ درجه کلوین (در حالت هلیوم دمای پایین) و ۷۸ تا ۲۵۰ درجه کلوین (در حالت LN<sub>۲</sub>) را فراهم می‌نماید. بر مبنای سیم‌پیچی که در قسمت پشت صفحه نمونه قرار گرفته، میدان‌های مغناطیسی عمودی در LTSTM تولید می‌شوند. در هنگام کار، استفاده از سیم‌های ابررسانا از تولید گرما جلوگیری می‌نمایند. کویل‌های مغناطیسی برای جریان‌های متناوب یا مستقیم در دسترس هستند [۴ و ۵].

## میکروسکوپ تونل زنی روبشی

ساخت دستگاه STM توسط گرد بینگ<sup>۵</sup> و هاینریش روهرر<sup>۶</sup> در سال ۱۹۸۱، تلاش بشر را برای دیدن اتم‌ها میسر ساخت [۷] و [۶]. اصول کلی کار STM بدین صورت است که این میکروسکوپ از نوعی جریان الکتریسیته با عنوان جریان تونلی استفاده می‌کند. معمولاً سوزن بسیار ظریف و نوک تیز دستگاه در محدوده ۴-۷ آنگسترومی از سطح نمونه، که موقعیتی تعادلی بین حالت جاذبه (۳ تا ۱۰ آنگستروم) و حالت دافعه (کمتر از ۳ آنگستروم) است، نگه داشته می‌شود. با اعمال ولتاژ بایاس در این موقعیت، الکترون‌ها بین سوزن و نمونه تونل می‌زنند و جریانی ایجاد می‌شود که قابل اندازه‌گیری است. جهت این جریان تونلی نیز، بسته به علامت ولتاژ بایاس، متفاوت و از نمونه به سوزن و یا برعکس است. اگر ولتاژ بایاس بزرگ‌تر از صفر باشد، الکترون‌ها از تراز اشغال شده اتم سوزن به تراز خالی اتم نمونه و اگر ولتاژ بایاس کوچک‌تر از صفر باشد، الکترون‌ها از تراز اشغال شده اتم نمونه به تراز خالی اتم سوزن تونل می‌زنند. جریان تونلی حاصل، تابعی از موقعیت سوزن، ولتاژ اعمال شده و چگالی موضعی ترازهای نمونه است [۸].

تصاویر STM در واقع اندازه‌ای از شدت الکترون بالای سطح نمونه است. رنگ‌های روشن بیشترین و رنگ‌های تیره کمترین مقدار را نشان می‌دهند.

معمولاً تصویر سطح نمونه به وسیله STM در جریان تونلی ثابت و در فاصله چند آنگسترومی سطح - سوزن تهیه می‌شود. کاهش فاصله سوزن تا سطح نمونه و روبش سطح با سوزن، حرکت تک اتم‌ها و تک مولکول‌ها را در طول سطح به وسیله نیروهای کوتاه برد، میسر می‌سازد. روی سطوح فلزی، به‌طور معمول از این نیروها برای حرکت مواد جذب شده سطحی استفاده شده و ساختارهای مصنوعی مونتاژ می‌شوند. به‌طور کلی فرآیندهای متفاوت نظیر برهم‌کنش نیرو، تهیه غیرالاستیک الکترون‌های تونل زن و میدان الکتریکی تولید شده سوزن می‌تواند قابلیت جابجایی کنترل شده مواد جذب شده‌های سطحی را ایجاد کند (شکل ۲). به‌عنوان مثال، در دست‌کاری عمودی مواد جذب شده سطحی روی سطوح نیمه‌رسانا، انتقال برگشت‌پذیر جذب شده‌ها بین سوزن STM و سطح دارای اهمیت است.

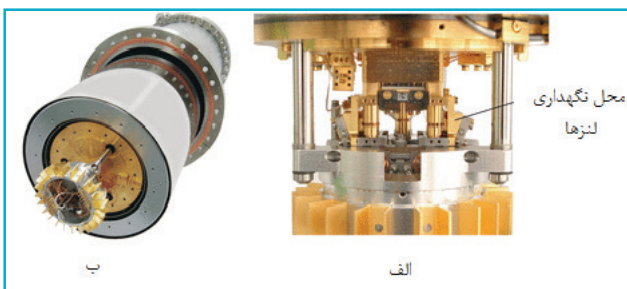


شکل ۲: دست‌کاری جانبی در راستای X و حرکت مولکول‌ها یا اتم‌ها در طول سطح، دست‌کاری عمودی در راستای Z و انتقال اتم‌ها یا مولکول‌ها بین سطح و سوزن STM.

استفاده از دماهای بسیار پائین برای دست‌کاری اتمی نیازی اساسی است که به دو دلیل مورد توجه است:  
 ◀ انتشار یخ‌زدگی سطح؛  
 ◀ رسیدن به پایداری لغزشی کافی برای انجام دست‌کاری با دقت اتمی [۴].

## روش LTSTM

برای تهیه تصاویر با تفکیک بالا در مواردی که در اثر افزایش درجه حرارت ممکن است مورد تخریب قرار گیرند (مانند مواد ارگانیک، رسوبات و غیره) از میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی درجه حرارت پایین استفاده می‌شود [۹]. میکروسکوپ تونل زنی روبشی که تحت خلاء بسیار زیاد و در دمای حدود ۴ درجه کلوین کار می‌کند، به‌منظور جابجایی و دست‌کاری اتم‌ها کاربرد دارد. بدین منظور تلفیق با ابزارهای استاندارد بررسی علمی سطح مانند اوزه<sup>۷</sup> و اسپکتروسکوپی، پراش الکترون با انرژی پایین<sup>۸</sup> و همچنین منابع تبخیر برای رشد مقطع نازک نیازمند است. سامانه طوری طراحی شده که امکان دست‌کاری نمونه بین بخش‌های مختلف محفظه، تعیین مشخصات و اندازه‌گیری نمونه وجود دارد. نمونه می‌تواند از محفظه میکروسکوپ به محل نگهداری نمونه در میکروسکوپ تونل زنی روبشی، یعنی محل اندازه‌گیری، منتقل شود [۱۰]. محل نگهداری نمونه در LTSTM طوری طراحی شده‌است که بهترین عملکرد برای STM و AFM به‌دست آید (شکل ۳). طراحی بسیار محکم روبشگر، بررسی دقیق ارتعاشات با پایداری در محدوده میکرومتر را تضمین می‌کند.



شکل ۳: الف) نگهدارنده لنزها و ب) محل نگهداری نمونه.

محدوده دمایی قابل استفاده در روبشگر STM، ۵ تا ۱۵۰ درجه کلوین، متنوع است. همچنین در دمای پائین و در تعادل حرارتی، میزان انحراف کم (کوچکتر از ۲ آنگستروم بر ساعت) است. استفاده از LTSTM به‌منظور ایجاد قابلیت‌های بیشتر در حال بهبود است. مطالعه در دماهای پائین یا بالا، امکان بررسی نمونه را با فلزات مختلف و اتم‌های گوناگون گاز ممکن می‌سازد. این دستگاه برای انجام مطالعات مختلف در زمینه فوق‌رساناها، نانولوله‌های کربنی، سطوح فلزات نجیب (مطالعات کاندو<sup>۹</sup>) و ناخالصی در نیمه‌هادی‌ها به‌کار می‌رود. شکل (۴) نمای دستگاه LTSTM را نشان می‌دهد [۱۱].

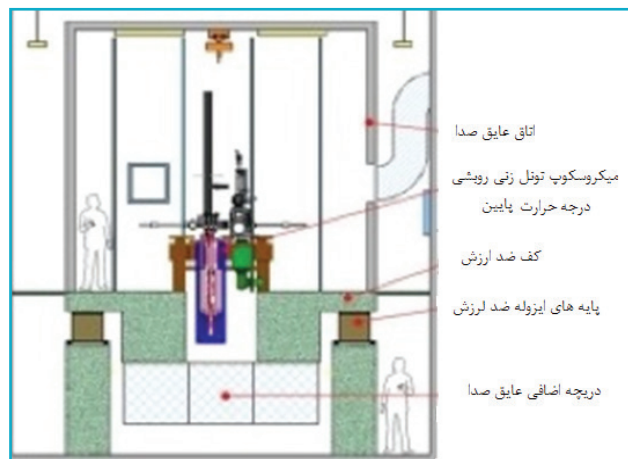
### مثال‌هایی از میکروسکوپ تونل‌زنی روبشی دمای پائین

در مطالعات LTSTM، تغییرات چگالی حالت‌های فرومغناطیسی لایه‌های نازک مانگانیت به صورت تابعی از دما موضوع بسیار جذابی است. طیف‌سنجی تونل‌زنی و به دست آوردن تصویر سطح از طریق میکروسکوپ تونل‌زنی روبشی، روش مناسبی برای مطالعه چنین قابلیت‌هایی است و استفاده از میکروسکوپ تونل‌زنی روبشی در دمای پائین را ترویج می‌کند. در مانگانیت‌هایی نظیر LaPrCaM- $nO_3$ ، در دمای بحرانی (دمای کوری<sup>۱۰</sup>)، که بخش‌های مجزای میدان‌های فرومغناطیسی شروع به ادغام شدن می‌کنند، کاهش شدید مقاومت مشاهده می‌شود [۱۳]. مطالعه رفتار این میدان‌ها، تابع دمای مورد استفاده در LTSTM است. یک مانگانیت در دمای اتاق به صورت جامد عایق است.

با کاهش دما تا دمای کوری، پیک‌های مقاومت مواد (در موقعیت کاهش شیب مقاومت در حالت فلزی) ظاهر می‌شوند. انتقال از حالت نارسانا به حالت فلزی با استفاده از رفتار میدان‌های مغناطیسی در طول مانگانیت مشخص می‌شوند. هنگامی که میدان حدود ۱۰ تسلا است، افت بزرگی در مقاومت ایجاد می‌شود که این پدیده مقاومت مانگانیتی بسیار بزرگ<sup>۱۱</sup> است [۱۴] (قابلیتی است که در بعضی از فلزات وجود دارد؛ به طوری که بیشتر منگنزهای بر پایه اکسیدهای پروسکتیت، مقاومت الکتریکی‌شان با حضور میدان مغناطیسی تغییر می‌کنند). این میدان‌ها ابتدا در نواحی مجزا ایجاد و سپس زمانی که به حد اشباع مغناطیسی برسند، گسترده خواهند شد و بنا به ترکیب شیمیایی مانگانیت، ماهیت اشباع میدان مغناطیسی تغییر خواهد نمود. استفاده از مقیاس آنگستروم به وسیله LTSTM در این مورد بسیار کاربردی است و امکان آنالیز و بررسی انتقالات فاز را در زمان واقعی میسر می‌نماید. در این خصوص، هدف تصویربرداری از این انتقالات با استفاده از این میکروسکوپ در دمایی حدود ۱۰ کلوین در میدان‌های ۹ تسلا است. نظریه‌های انرژی جفت شدگی هاند<sup>۱۲</sup>، و اثر جان - تلمر<sup>۱۳</sup> در توضیح سازوکار رفتار مانگانیت، بسیار ضعیف هستند. تمام اندازه‌گیری‌هایی که ممکن است این تئوری‌ها را تایید یا رد کند تاثیر شگرفی در فهم رفتار مانگانیت‌ها دارد. مطالعات LTSTM روش تجربی مناسبی برای این اندازه‌گیری‌ها محسوب می‌شود [۱۵].

LTSTM برخلاف STM در شرایط درجه حرارت بسیار پایین و میدان مغناطیسی قوی استفاده می‌شود. لذا باید از مواد مناسب برای ساخت آن استفاده شود. استفاده از ماکور<sup>۱۴</sup>، به عنوان ساختار اصلی بدین منظور مناسب است. ماکور یک سرامیک شیشه‌ای قابل تراش، با ضریب انبساط  $93 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}$  که با اشکال مختلف در دسترس است. این ماده دارای قدرت دی‌الکتریک بالا، استحکام در خلاء، پایداری قدرتی و ابعادی، مقاومت شیمیایی بوده و قابل استفاده در دماهای تا  $1000 \text{ } ^\circ\text{C}$  است و در دمای پائین تغییر شکل نمی‌دهد.

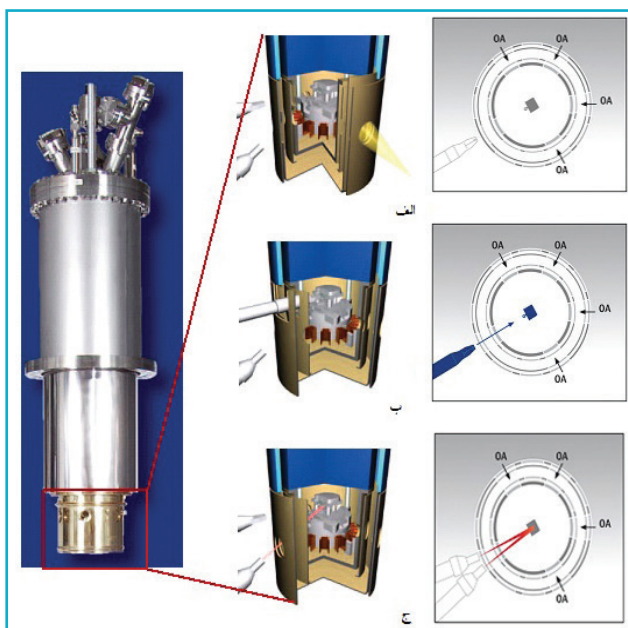
شکل (۶) ساختار ماکور را که در LTSTM استفاده می‌شود، نشان می‌دهد. مواد دیگری نظیر مس و فولاد ضدزنگ نیز به ترتیب برای افزایش هدایت و مقاومت در ساخت LTSTM به کار می‌روند.



شکل ۴: نمای دستگاه LT-STM

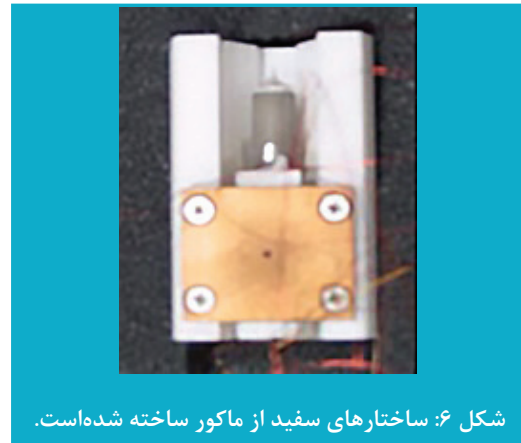
### دسترسی نوری و تبخیر درجا

LTSTM قابلیت تبخیر درجا با استفاده از دو تبخیرگر در زمان عملکرد STM را دارد. با نمونه رو به پائین، رسوب مواد از زیر امکان پذیر است. علاوه بر این، در محدوده وسیعی در راستای Z (1.0 mm) برای موقعیت سوزن، امکان خروج سوزن از منطقه تبخیر وجود دارد. کارکرد سیر حرارتی (شامل دو جفت سیر حرارتی خصوصاً برای نیتروژن و هلیوم مایع) آسان است. میکروسکوپ در شرایط کمتر از ۵ درجه کلوین کار می‌کند و برای به حداقل رساندن اثر گرما، محافظ دارای سه دسته متحرک انتخابی و قابل تنظیم است. شکل (۵) دسترسی نوری و تبخیر درجا در LTSTM را نشان می‌دهد [۱۲]. چهار مجرای نوری (OA) همیشه باز هستند، درحالی که پنجره‌های کوارتز قابل تعویض ضد مادون قرمز بوده و از تأثیر گرما جلوگیری می‌کنند.



شکل ۵: الف) عملکرد دستگاه با دمای کمتر از ۵ درجه کلوین، ب) هم‌زمان با بسته شدن دریچه تعویض نمونه‌ها به وسیله حسگرها دریچه تبخیر باز می‌شود. ج) هم‌زمان با بسته شدن دریچه تبخیر دریچه تعویض نمونه‌ها به وسیله حسگرها باز می‌شود.

پروب LTSTM نیز از فولاد زنگ‌نزن ساخته می‌شود.



شکل ۶: ساختارهای سفید از ماکور ساخته شده‌است.

پائین، حرکت بیشتر گونه‌های جذب‌شده‌ای را که می‌توانند روی سطح نمونه، داخل یا خارج STM تبخیر شوند، منجمد می‌کند. سطح یا گونه‌های مواد جذب شده سطحی می‌توانند هفته‌ها بررسی شوند و طی زمان طولانی در دمای حدود ۴ درجه کلویین و در حالی که STM سرد باقی‌مانده است، هیچ‌گونه تخریب نمونه، مشاهده نمی‌شود. در طراحی کریواستات، زمانی که STM در پایین‌ترین دماست، مصرف هلیوم مایع بسیار پایین (۴ لیتر در هر ۴۸ ساعت) است. کمترین جریان تونلی مورد استفاده ۲ پیکوآمپر است. سامانه دسترسی نوری روی نمونه، از یک تلسکوپ برای کنترل محل دقیق سوزن استفاده می‌کند، انتقال نمونه می‌تواند در دمای پایین صورت گیرد. هلیوم سرد شده به‌عنوان بازوی مکانیکی، امکان آماده‌سازی، آنالیز و انتقال نمونه‌ها در دمای بسیار پایین را مهیا می‌نماید. در LTSTM امکان کنترل این مراحل با استفاده از یک نرم‌افزار قوی وجود دارد [۱۵].

## کاربرد LTSTM

میکروسکوپ تونل زنی روبشی، علاوه بر تصویربرداری، برای جابه‌جایی و دست‌کاری اتم‌ها نیز استفاده می‌شود [۱۶]. جابه‌جا کردن اتم‌ها اهمیتی ویژه دارد به طوری که ساخت قطعات الکترونیکی در ابعاد اتم از جمله اهداف بسیار مهم دست‌کاری اتم‌های مواد است. لازم به ذکر است که نرم‌افزار مورد استفاده، این قابلیت را میسر می‌نماید. دست‌کاری سطح نمونه با سوزن، برای تغییر توپوگرافی نمونه و ایجاد ساختار جدید، از دو نظر جالب توجه است: STM دارای سامانه کنترل دقیق موقعیت به شکل اتمی است که دست‌کاری بسیار دقیقی در مقیاس اتمی را ممکن می‌سازد و پس از اصلاح سطح با سوزن، تصویربرداری با همان سوزن انجام می‌شود و به دستگاه دیگری نیاز نیست. انواع روش‌های دست‌کاری اتمی - مولکولی و آنالیز ساختار سطحی به ترتیب در شکل‌های (۸) و (۹) نشان داده شده‌اند [۱].

LTSTM به‌منظور انجام پژوهش‌های طیف‌سنجی مولکولی، کربن، ابررساناها، گازهای روی فلزات، مغناطیس‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱]. این دستگاه برای انجام طیف‌سنجی در مقیاس اتمی نیز به کار می‌رود. همچنین در مطالعه امواج چگالی بار الکتریکی<sup>۱۶</sup> و به‌عنوان روش تصویربرداری قدرتمند در دینامیک سیالات استفاده می‌شود [۱۸].

### نتیجه‌گیری

LTSTM ابتدا به‌طور گسترده برای تصویربرداری و دست‌کاری انفرادی اتم‌ها و مولکول‌های روی سطوح مورد استفاده قرار گرفته است، همچنین به‌منظور پژوهش در سطح مولکولی مانند تعویض پیکربندی و ساز و کار انتشار در مقیاس اتمی به‌کار گرفته می‌شود. نسل دوم LTSTM به همراه هلیوم و نیتروژن درجه حرارت پائین با پایداری بالا و قدرت عملکرد در ۵ درجه کلویین به‌منظور پژوهش، برای آزمایش‌های پیچیده با اندازه‌گیری‌های طولانی مدت گسترش یافته است [۱۲].

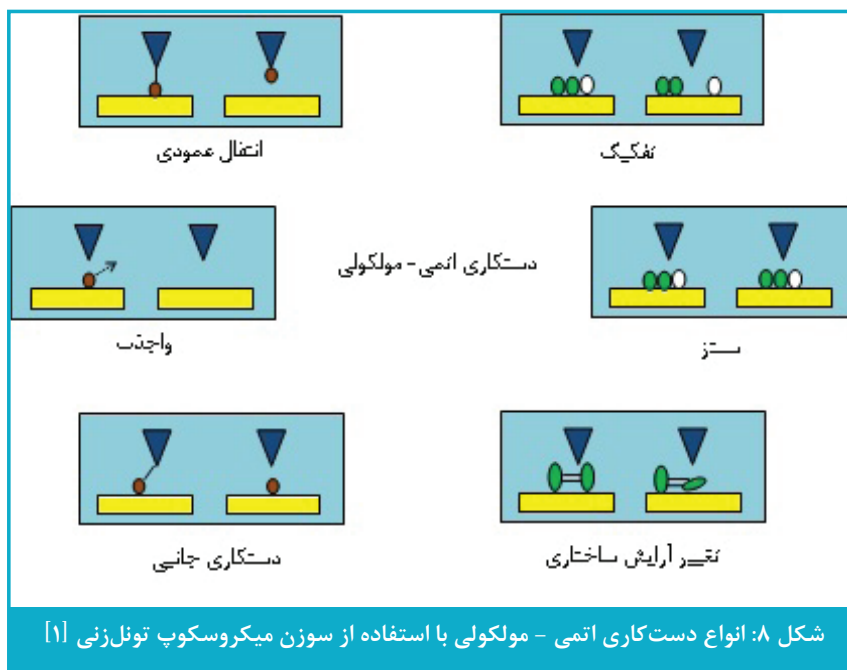
سامانه ضد لرزش LTSTM از سه مخزن نیتروژن که روی یک سه پایه قرار گرفته، تشکیل شده‌است. محفظه عایق حرارتی<sup>۱۵</sup>، LTSTM را سرد می‌کند و میدان‌های مغناطیسی قوی که در اطراف صفحه آلومینیومی ایجاد شده‌است روی بالشتکی از هوا متوقف می‌شوند. همچنین برای کاهش نوسانات، سرب به صفحه اضافه شده تا با افزایش وزن کل سامانه، نوسانات کاهش یابد. در شکل (۷) سامانه ضد لرزش در LTSTM نشان داده شده‌است [۱۳].



شکل ۷: سامانه ضد لرزش

تصویربرداری و طیف‌سنجی مولکول‌ها، نیمه‌هادی‌ها، فوق‌رساناها و دست‌کاری اتم‌ها، مثال‌هایی هستند که در آن پایین بودن دما، نقش مهمی دارد. کاهش تحرک گونه‌های جذب‌شده سطحی در دمای پائین، اجازه تجزیه و تحلیل دقیق رفتار، سازوکار انتشار و برهم‌کنش بین گونه‌های منفرد روی سطح را میسر می‌نماید. LTSTM به لحاظ حرارتی عایق‌بندی شده و دارای قابلیت تغییر دما در محدوده ۵ تا ۳۰۰ درجه کلویین است. STM دمای





شکل ۸: انواع دستکاری اتمی - مولکولی با استفاده از سوزن میکروسکوپ تونل‌زنی [۱]



شکل ۹: تصویر و آنالیز ساختار سطحی با استفاده از دستکاری اتمی [۱۷]

## پی‌نوشت

۱. کارشناس ارشد زمین‌شناسی - دانشگاه فردوسی مشهد - آزمایشگاه مرکزی
۲. کارشناس ارشد شیمی تجزیه - پژوهشگاه صنعت نفت - پژوهشکده کاتالیست و نانوفناوری
۳. عضو کارگروه تخصصی SPM - شبکه آزمایشگاهی فناوری‌نانو
4. Low Temperature Scanning Tunneling Microscope (LT-STM)
5. Gerd Binnig
6. Heinrich Rohrer
7. Auger
8. Low Energy Electron Diffraction Spectroscopy

(LEED)

9. Kondo

۱۰. کوری واحدی از رادیو اکتیویته است

11. Colossal Magnetoresistance (CMR)

12. Hund's coupling energy

13. Jahn-Teller effect

14. Macor®

15. Dewar

16. Charge Density Wave (CDW)

- [۱] میکروسکوپ تونل‌زنی روبشی و کاربرد آن در شرایط الکتروشیمیایی، صدیقه صادق‌حسینی، ۱۳۹۰.
- [2] M.A. Schneider, P. Wahl, L. Diekhöner, L. Vitali, G. Wittich, and K. Kern Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Heisenbergstr. 1, D-70569 Stuttgart, Germany (Dated: February 2, 2008) Kondo state of Co impurities at noble metal surfaces3- S.H. Pan, E.W. Hudson, and J.C. Davis, Rev. Sci. Instrum.70, 1459 (1999).
- [3] S.H. Pan, E.W. Hudson, and J.C. Davis, Rev. Sci. Instrum.70, 1459 (1999).
- [4] <http://www.pdi-berlin.de>
- [5] <http://www.omicron.de>
- [6] H.-J. Guntherodt, R. Wiesendanger Scanning Tunneling Microscopy I, edited by G. Ertl, R. Gomer, and D.L. Mills (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1992), Vol.20, Chap. 6.1, pp 131-140.
- [7] G. Binnig and H. Rohrer, Nobel lecture, December 8, 1986.
- [8] C. Julian Chen, Introduction to Scanning Tunneling Microscopy. Oxford University Press (1993).
- [۹] مبانی و کاربرد میکروسکوپ های الکترونی و روشهای آنالیز پیشرفته، مرتضی رزم آراء، ۱۳۸۴.
- [10] <http://www.phy.princeton.edu/~yazdaniweb/LT-STM.php>
- [11] Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Heisenbergstr. 1, 70569 Stuttgart, Germany
- [12] <http://www.omicron.de/en/products/low-temperature-spm/instrument-concept>
- [13] Jacob Tosado, Construction of a Low Temperature Scanning Tunneling Microscope July 22, 2004
- [14] A. Biswas et al., Phys. Rev. B59, 5368 (1999)
- [15] A.J. Millis Colossal Magnetoresistive Oxides, edited by D.D. Sarma, G. Kotliar and Y. Tokura (Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam, The Netherlands, 2000), Vol 2, Chap. 2, pp 53-86
- [16] Han Huang et al 2011 J. Phys. D: Appl. Phys. 44 464005 Journal of Physics D: Applied Physics Volume 44 Number 46 K. Kobayashi, and M. Tsukada: J. Vac Sci. Technol. A8, 300 (1988); self-assembly of small organic molecules
- [17] Fischer & Co. GmbH by CreaTec.
- [18] Wang, Hui, Low Temperature Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy: A Study On Charge Density Waves and Vortex Dynamics, 2009.

نویسندگان

آیدا اعظمی<sup>۱\*</sup>داود قراییلو<sup>۲</sup>

AidaAzami20@yahoo.com

# مروری بر روش‌های آماده‌سازی نمونه‌های TEM

[بخش دوم]



## چکیده

در بخش اول این مقاله، روش‌های آماده‌سازی برای نمونه‌های فلزات و آلیاژها و همچنین پوشش‌های چندلایه‌ای به‌منظور تصویربرداری TEM ارائه شد. در بخش دوم این مقاله، به‌طور اجمالی روش‌های آماده‌سازی نمونه TEM سایت خاص<sup>۴</sup> با استفاده از فرز با پرتو یون متمرکز<sup>۵</sup> نیز ارائه می‌شود. آماده‌سازی نمونه شامل نازک‌کاری نمونه به ضخامت گذرا در برابر الکترون است که این کار موجب دیده شدن ساختارهای غیرواقعی یا آرتیفکت<sup>۶</sup> در نمونه می‌شود که به‌طور خلاصه مورد بحث قرار می‌گیرد.

## واژه‌های کلیدی

TEM، آماده‌سازی نمونه، فویل‌های TEM، الکتروپولیشینگ<sup>۷</sup>، فریز یونی، FIB، آرتیفکت.

## مقدمه

آماده‌سازی نمونه‌ها در تصویربرداری TEM از اهمیت بالایی برخوردار است. به همین دلیل گردآوری روش‌های مختلف آماده‌سازی نمونه‌ها ضروری است. در بخش اول این مقاله به بررسی روش‌های آماده‌سازی نمونه‌های فلزی، آلیاژها و پوشش‌ها پرداخته شد. در بخش دوم، روش‌های آماده‌سازی نمونه‌های TEM برای مواد مختلف نظیر نانومواد؛ ریبون‌ها (نوارها)؛ پودرهای آسیاب شده مکانیکی (بند ۱)؛ کامپوزیت‌ها (بند ۲)؛ مواد متفرقه از جمله مواد شکننده و آماده‌سازی نمونه TEM سایت خاص (بند ۳) با مثال‌های گویا توضیح داده می‌شود. آماده‌سازی نمونه TEM به فرآیندی گفته می‌شود که نمونه در آن به قدری نازک می‌گردد که عبور الکترون از آن امکان‌پذیر باشد. از این رو، این کار باعث ایجاد آرتیفکت‌های احتمالی می‌شود که برخی از آنها در بند (۴) شرح داده شده‌است.

فیلتر و زیر لامپ مادون قرمز، خشک می‌شود. این کار را تا جایی که مجموعه رضایت‌بخشی به دست آید، می‌توان تکرار کرد.

### ○ نانوذرات با خاصیت مغناطیسی

آماده‌سازی نمونه‌های TEM از پودرهای مغناطیسی بنا به دلایل زیر بسیار دشوار است. اول این که ذرات مغناطیسی به صورت توده‌ای هستند. آنها را می‌توان در یک محلول با امواج فراصوت غوطه‌ور کرد. با این حال به محض این که امواج قطع شود به آسانی متراکم می‌شوند. این انباشتگی برای تحقیقات TEM نامناسب است. دوم این که برای مطالعات میکروساختار، نمونه میان قطعات قطب‌های لنز شیئی TEM قرار می‌گیرد. لنزهای الکترومغناطیس از مواد الکترومغناطیسی نرم ساخته شده‌اند و جریانات القایی بزرگی را حمل می‌کنند. در نتیجه، ذرات در اثر ورود به دستگاه، مغناطیسی می‌شوند که این کار موجب اثرات زیر می‌گردد:

**الف** ذرات می‌توانند توسط لنزها جذب شوند؛

**ب** ذرات می‌توانند زیر پرتو الکترونی، جریان آهسته‌ای را نشان دهند، از این رو برای مطالعات با وضوح بالا مناسب نیستند؛

**ج** امکان دارد طی یک دوره زمانی، لنزها با ذرات آلوده شوند.

با توجه به دلایل ذکر شده، بنابراین بهتر است ذرات مغناطیسی پیش از تصویربرداری درون یک ماتریکس غوطه‌ور شوند.

آماده‌سازی نانوذرات دارای دو بخش است: رزین و هاردنر (سفت کننده). این مواد به نسبت ۱۰:۱ در یک پتری دیش و با استفاده از همزن مخلوط می‌شوند. این مخلوط زرد رنگ است. مقدار کمی از نمونه، در قالب پودر به آن اضافه و با خلال دندان کاملاً مخلوط

### نانومواد

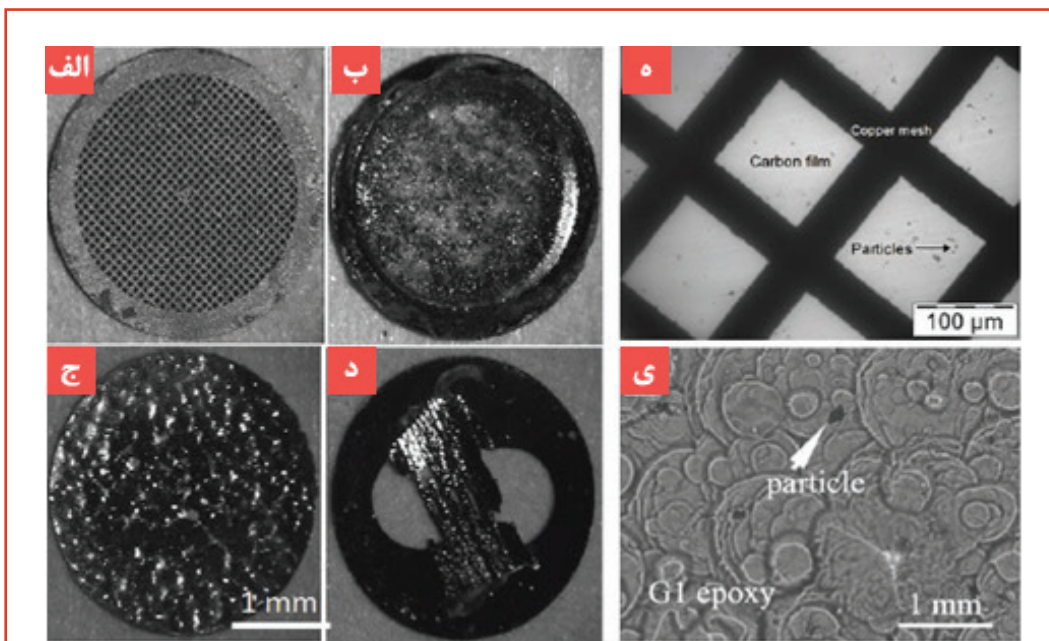
نانومواد اشاره به دسته‌ای از مواد دارد که دارای ذراتی با اندازه حدود ۱۰۰ نانومتر یا کمتر هستند. برخی از ساختارها و مواد شرح داده شده در بخش‌های قبلی، ممکن است در این مجموعه باشند. در این بخش، روش‌هایی برای آماده‌سازی نمونه‌هایی از قبیل نانولوله‌ها، نانوذرات، ریبون‌ها و پودرهای حاصل از فرز مکانیکی شرح داده شده‌است.

### ○ نانوذرات با طبیعت غیر مغناطیسی

نمونه (حاوی نانوذرات) در یک محلول با استفاده از امواج فراصوت به مدت ۵ دقیقه متفرق می‌شود. محلول مورد استفاده باید (الف) از نظر شیمیایی بی‌اثر باشد، (ب) نباید منجر به آگلومره شدن نانوذرات شود، (ج) نباید بقایای کربن بر جای گذارد و (د) باید در یک چارچوب زمانی مناسب (حدود ۱۰ تا ۲۰ دقیقه) و در دمای اتاق تبخیر شود.

روش ساده برای بررسی اینکه آیا محلول باقی‌مانده، کربن دارد یا نه این است که چند قطره از محلول را روی لام شیشه‌ای تمیز ریخته و بعد از تبخیر، اثر آن روی لام مشاهده شود؛ اگر لام شیشه‌ای شفاف نباشد، پس حلال مناسب نخواهد بود. هگزان یک محلول مناسب است؛ در صورت در دسترس نبودن، متانول را می‌توان امتحان کرد.

ذرات معلق موجود روی گرید مسی به آرامی باید برداشته شود. برای این کار گرید دارای پوشش کربن (با اندازه مش ۲۰۰ یا ۳۰۰) (برای مثال، شکل (۱-الف)) یا گرید کربن هولی<sup>۸</sup>، با استفاده از انبرک به آرامی درون محلول فرو برده می‌شود. گرید روی کاغذ



شکل ۱: (الف) تصاویر نوری نشان‌دهنده نمونه‌هایی از مواد نانوساختار قرار داده شده در گرید کربن پوشش‌دار (شکل (۱-ه) دارای بزرگنمایی بیشتر)، (ب) پودرهای مغناطیسی SmCoFe فرز شده مکانیکی که در اپوکسی G1 غوطه‌ور شده‌اند، (ج) نوارهای آزاد که در معرض فرآیند استحکام‌سازی سریع قرار گرفته‌است، (د) قطعه کوچک نوار متصل شده به گرید مسی شکاف‌دار، (ه) تصویر TEM نشان‌دهنده ذرات پودری روی گرید مسی حاوی فیلم نگهدارنده. (ی) تصویر نوری نشان‌دهنده ذرات پودری آهن که در اپوکسی G1 غوطه‌ور شده‌اند.

ملاحظه‌های متفاوت است؛

**ب** برخی کامپوزیت‌ها دارای پوشش‌های عاملی بوده که از نقطه نظر کارایی چیزی بین تقویت‌کننده و ماتریکس هستند، نقطه تلاقی آنها می‌تواند برای مطالعه جالب باشد؛

**ج** سرامیک‌ها مقاومت الکتریکی بسیار بالایی از خود نشان می‌دهند، از این رو نمی‌توان آنها را الکتروپولیش کرد. بنابراین نازک‌سازی با پرتو یونی روشی مناسب خواهد بود.

آماده‌سازی دیسک‌های TEM از کامپوزیت‌ها بستگی به خواص مکانیکی آنها دارد. به احتمال زیاد کامپوزیت‌های ماتریکس فلزی دارای مقداری انعطاف‌پذیری هستند. اگر کامپوزیت شکننده باشد، دیسک‌ها را می‌توان بعد از سمباده‌کاری و سوراخ‌کاری با پرتو یونی آرگون، با استفاده از دیسک کاتر اولتراسونیک سوراخ کرد.

آماده‌سازی نمونه‌های ورقه‌ای از کامپوزیت‌ها دشوار است، چرا که آنها را نمی‌توان به شکل دیسک برش داد. همچنین، در زمان پولیش کردن به آسانی می‌شکنند. به عنوان مثال، برای نمونه کامپوزیت فیبر سرامیکی تقویت شده با ماتریکس سرامیک، قطعه کوچکی از نمونه را می‌توان در سیم مولیبدن شکاف‌دار نصب کرد و دیسک‌ها را می‌توان با استفاده از روش شرح داده شده برای مقاطع چند لایه در بند (۱-۳) بخش اول این مقاله آماده کرد.

### مواد شکننده

برخی از مواد شکننده‌اند و در مراحل مختلف آماده‌سازی نمونه، قطعه قطعه می‌شوند. ساماریوم کبالت از این دسته مواد است. نمونه‌های TEM این مواد را می‌توان با استفاده از روش شرح داده شده در بند (۱-۳) بخش اول این مقاله آماده کرد. در این مورد، یک قطعه کوچک مستطیلی با ابعاد  $10 \times 3/5 \times 2/5$  میلی‌متر از نمونه با استفاده از اهر الماسی با سرعت کم بریده می‌شود. در صورتی که جهت مورد نظر روی ورقه وجود دارد، باید آن را در مرحله برش نمونه در نظر گرفت. با توجه به هندسه آماده‌سازی دیسک، نمونه باید در امتداد مسیر طولی برای شرایط چرخش صفر نمونه قرار گیرد. از این رو، طول قطعه مستطیل باید در امتداد جهت قابل مشاهده باشد.

### نمونه‌های TEM سایت خاص با استفاده

#### از فرزکاری با پرتو یون متمرکز (FIB)

فواید زیادی در آماده‌سازی نمونه TEM از سایت خاص وجود دارد. برای مثال، بررسی یک منطقه خاص از یک مدار یکپارچه<sup>۱۰</sup>، بررسی میکروساختار نوک ترک در آزمایش‌های شکستگی و فرسودگی و بررسی تغییر شکل در اطراف نانوندانه از جمله مواردی است که می‌توان از این روش برای آماده‌سازی نمونه‌های آن استفاده کرد. برای این مواد، FIB یک ابزار بسیار مناسبی خواهد بود. همچنین نمونه‌هایی را که دارای شکل سوزنی بوده و برای مطالعات توموگرافی معین مورد نیاز هستند را می‌توان با استفاده از FIB آماده کرد.

در FIB عادی، پرتو یونی گالیوم که از یک منبع یون فلزی

می‌شود. یک قطعه ورقه آلومینیومی ( $10 \times 10$  سانتی‌متر) روی هات‌پلیت قرار داده و وزنه‌های کوچکی در چهار طرف آن گذاشته می‌شود تا از تا خوردن و جمع شدن آن جلوگیری شود. سپس مخلوط اپوکسی روی آن ریخته می‌شود و با استفاده از یک خلال دندان به‌صورت لایه نازکی پخش می‌گردد. دمای هات‌پلیت  $120$  درجه سانتی‌گراد تنظیم می‌شود و بعد از چند دقیقه، اپوکسی به صورت یک لایه جامد پایدار به رنگ قهوه‌ای شکل می‌گیرد. اتصال بین لایه اپوکسی و ورق آلومینیومی ضعیف است و به همین دلیل به راحتی کنده می‌شود. سپس لایه اپوکسی ایجاد شده، پرداخت می‌شود. با استفاده از پولیش مکانیکی، ضخامت آن به حدود  $100$  میکرومتر کاهش می‌یابد. سپس دیسک‌های TEM با استفاده از دستگاه دیسک‌پانچ سوراخ می‌شوند (شکل ۱-ب). دیسک‌ها زیر میکروسکوپ نوری در حالت عبوری مشاهده می‌شوند و یکی از آنها که دارای ذراتی نزدیک به بخش مرکزی است، انتخاب می‌گردد. چنین منطقه‌ای در دیسک، در شکل (۱-۱) نشان داده شده است. سپس دیسک با استفاده از پرتو یون آرگون در معرض سوراخ شدن از هر دو طرف قرار می‌گیرد تا اینکه ضخامت آن در بخش مرکزی به حدود  $20$  میکرون برسد.

### نوارها

نوارها از طریق فرآیند استحکام‌سازی سریع و به‌طور کلی با ضخامت  $50$  میکرون آماده می‌شوند. دیسک‌های TEM با استفاده از دستگاه دیسک‌پانچ به‌دست می‌آیند. برای داشتن یک سطح صاف، دیسک‌ها پولیش می‌شوند و اگر دارای استحکام مکانیکی خوبی باشند، می‌توان آنها را مستقیماً در دست گرفت (شکل ۱-ج). اما اگر شکننده باشند، می‌توان نمونه را با اپوکسی ترکیب کرده، روی گرید سه میلی‌متری قرار داد (شکل ۱-د). در زمان اتصال، نباید اپوکسی در سطح نمونه پخش شود. نمونه‌ها را براساس هدایت الکتریکی آنها، یا می‌توان الکتروپولیش کرد و یا با پرتو یونی نازک کرد.

برای بررسی میکروساختار در سراسر ضخامت نوار، باید نمونه‌های TEM مقطعی آماده شوند. در این مورد، یک تکه کوچک از نوار (طول  $10$  و عرض  $2/5$  میلی‌متر) را می‌توان به جای ساختار ساندویچی شرح داده شده در بند (۱-۳) بخش اول این مقاله استفاده کرد و نمونه‌های ورقه‌ای از سطح مقطع را می‌توان با استفاده از نازک‌سازی با یون آرگون آماده کرد.

### کامپوزیت‌ها

یک کامپوزیت متشکل از یک ماتریکس همراه با تقویت‌کننده است. ماتریکس می‌تواند سرامیک یا پلیمر یا فلز/آلیاژ باشد. تقویت‌کننده‌ها می‌توانند فیبرها یا ذرات باشند. برخی از نمونه‌ها عبارتند از: کامپوزیت ذرات SiC تقویت شده با ماتریکس آلومینیوم و کامپوزیت الیاف سیلیکا تقویت شده با ماتریکس سیلیکا.

برای آماده‌سازی نمونه‌های TEM از کامپوزیت‌ها، استفاده از روش‌های الکتروپولیش به دلایل زیر دشوار است:

**الف** میزان اچ‌کردن ممکن است متفاوت باشد؛ به ویژه میزان نازک شدن نمونه در مقایسه با ماتریکس فلزی به‌طور قابل

کیلوولت) برای کاربر مناسب نباشد (به دلیل ابزار بصری). بنابراین، پاک کردن نمونه آماده شده با FIB در یک پیپس با یون‌های آرگون کم انرژی (۲-۱ کیلوولت،  $\pm 0.3^\circ$  زاویه تفنگ، به مدت چند دقیقه) با استفاده از حالت مدولاسیون منفرد (فرز از کنار زیر لایه) گزینه خوبی به نظر می‌رسد (شکل ۳). در این حالت، امکان دارد نمونه به صورت عمود بر گرید مسی قرار گیرد (شکل ۲-ب).

اگرچه هر دو پرتو یونی و پرتو الکترونی برای تصویربرداری مورد استفاده قرار می‌گیرند اما پرتو یونی، سطح را کندوپاش می‌کند. بنابراین پرتو الکترونی ارجح بوده، عکس‌های فوری را با پرتو یونی هر زمان که لازم باشد می‌توان گرفت. همچنین، برای لایه پلاتین، در ابتدا پرتو الکترونی و پس از آن پرتو یونی پیشنهاد می‌شود (شکل ۳). اتصال دقیق لایه به گرید مسی با پلاتین نیز مهم است. در غیر این صورت لایه در طول زمان بررسی و پاک کردن آن در پیپس از بین می‌رود. در این زمینه، مطالعات ذیل مورد نیاز است:

**الف** مقدار نسبی پلاتین در لایه رسوب پلاتین به‌عنوان تابعی از انرژی پرتو الکترون برخوردی<sup>۱۴</sup> و منبع الکترون (میدان گسیل‌ها در برابر گرمای یونی)؛

**ب** استحکام اتصال پلاتین در گرید مسی در موارد مربوطه.

### نمونه‌های TEM و آرتیفکت‌ها

آماده‌سازی نمونه‌های TEM شامل آسیاب مکانیکی، الکتروپولیش کردن و یا نازک‌سازی با پرتو یونی است. در نتیجه آرتیفکت‌هایی در مراحل مختلف آماده‌سازی نمونه ایجاد می‌شود. آرتیفکت‌های گزارش شده در آماده‌سازی نمونه‌های TEM توده‌ای، شیشه‌های فلزی [۲] و آسیب در آماده‌سازی FIB [۳-۵] پیش از این گزارش شده‌است. برخی از آرتیفکت‌های رایج مشاهده شده به علت فرز یونی عبارتند از:

**الف** فرز ترجیحی (شکل ۴-الف)؛

**ب** تبدیل شدن لایه‌های نمونه از تبلور واحد به نانوتبلور به علت آسیب پرتو یونی (شکل ۴-ب)؛

**ج** رسوب مجدد؛ یعنی موارد پراکنده حاصل از نمونه به علت فرز با زاویه کم (۲ درجه)، مجدداً روی نمونه TEM رسوب می‌کند (شکل ۴-ج) در حالی که مواد پراکنده هولدر<sup>۱۵</sup> مسی (نگه

مایع نشات می‌گیرد، استفاده می‌شود. پرتو، شتاب داده شده (تا ۳۰ کیلوولت) بر سطح نمونه تابیده می‌شود تا اینکه فرزکاری انجام شود [۱].

FIBهای مدرن دارای ستون پرتو دوگانه (هر دو پرتو الکترونی و یونی)، سیستم تزریق گاز<sup>۱۱</sup> و یک امینوپروپ<sup>۱۲</sup> (یا میکروکنترلر) هستند که می‌تواند برای تصویربرداری در حین برش دادن با پرتو یونی به لایه نازک و انتقال آن به گرید استفاده شود.

مراحل رایج آماده‌سازی نمونه‌های TEM عبارتند از:

**الف** شناسایی منطقه مورد نظر؛

**ب** شرایط آوردن نمونه به ارتفاع هم‌مرکز<sup>۱۳</sup>؛

**ج** رسوب پلاتین روی این منطقه با استفاده از GIS (در ابتدا با استفاده از پرتو الکترون، سپس با پرتو یون گالیوم) به طول ۱۵ میکرون، پهنای ۲ میکرون و ضخامت ۰/۳ تا ۱ میکرون (ضخامت را می‌توان با زمان رسوب و زمان ماندگاری کنترل کرد)؛

**د** فرز یونی (با یون‌های گالیوم در ۳۰ کیلوولت) برای ایجاد یک لایه از طریق تشکیل یک حفره در مجاورت منطقه پوشش‌دار شده با پلاتین، با استفاده از حالت تمیز کردن مقطع عرضی استفاده می‌شود (شکل ۲-الف)؛

**ه** خارج کردن لایه با استفاده از یک امینوپروپ؛

**ی** انتقال لایه به گرید و جوشکاری آن با فلز پلاتین (شکل ۲-ب)؛

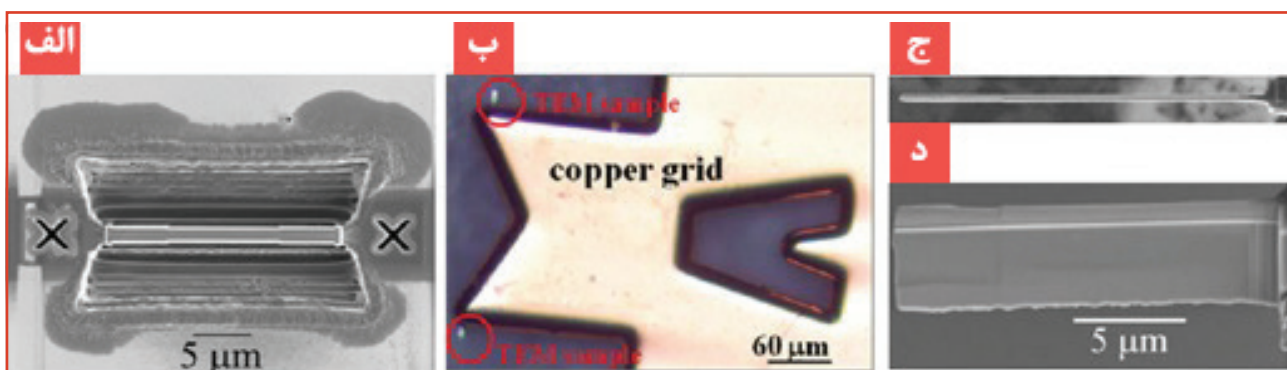
**ز** پاک کردن سطح نمونه با پرتو گالیوم کم انرژی (در ۵ کیلوولت یا کمتر) از طریق کج کردن سطح فرز شده نمونه حدود ۱ تا ۲ درجه نسبت به پرتو تا این‌که ضخامت نهایی لایه به حدود ۱۵۰ تا ۲۰۰ نانومتر برسد.

FIB به آماده‌سازی سریع نمونه‌های TEM کمک می‌کند، با این حال توجه به موارد زیر ضروری است:

**الف** یون‌های گالیوم، سنگین‌تر (عدد اتمی ۷۰ Ga) و سطح انرژی بالاتری (حدود ۳۰ کیلوولت) نسبت به یون‌های آرگون دارند (عدد اتمی آرگون ۱۸ و انرژی آن حدود ۴-۵ کیلوولت یا پایین‌تر است)، بنابراین آسیب القایی شبکه در FIB بیشتر از پیپس خواهد بود؛

**ب** آرتیفکت‌ها می‌توانند ظاهر شوند (مانند اثرات قطرات یا مانع روی سطوح فرز شده)؛

**ج** ممکن است کار با پرتو یون گالیوم کم انرژی (حدود ۱-۲



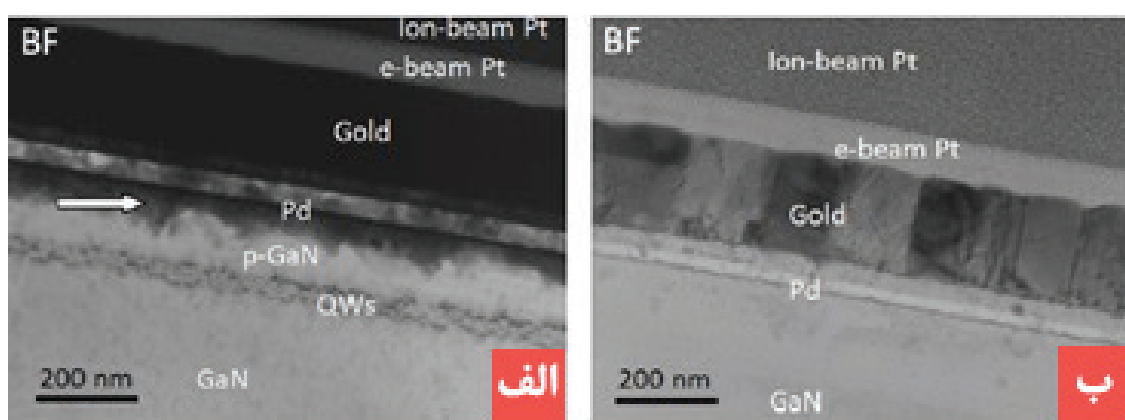
شکل ۲: آماده‌سازی نمونه‌های TEM: (الف) لایه نازک آماده شده با فرز یون گالیوم، (ب) لایه نازک پلاتین متصل به گرید TEM با استفاده از یک امینوپروپ بعد از لایه‌برداری، (ج) نمونه TEM در امتداد سطح مقطع، (د) تصویر سطحی (نمای مقطعی)

آرتیفکت‌های رایج مشاهده شده در الکتروپولیش مواد چند فازی، از اچ کردن نشات گرفته است. همچنین این کار منجر به ترسیب برخی باقی‌مانده از مواد پولیش شده نیز می‌شود. برای مثال، در شکل (۴-ه) میکروساختاری از یک نوار Ni-Fe-Al که با الکتروپولیش آماده شده، نشان داده شده است. این میکروساختار ویژگی‌های کروی شکل را نشان می‌دهد، با این حال این‌ها آرتیفکت هستند و پاک‌سازی با پرتو یونی به‌طور کامل آنها را حذف خواهد کرد.

برخی اوقات، ممکن است تشخیص آرتیفکت‌ها از میکروساختار واقعی مشکل باشد که در نانومواد این مشکل حادث‌تر است. در این حالت، می‌توان از نتایج آنالیزی دیگر ابزارها و روش‌ها استفاده کرد. همچنین، اطلاعات قبلی درباره این مواد ممکن است در شناسایی آرتیفکت‌ها کمک کند.

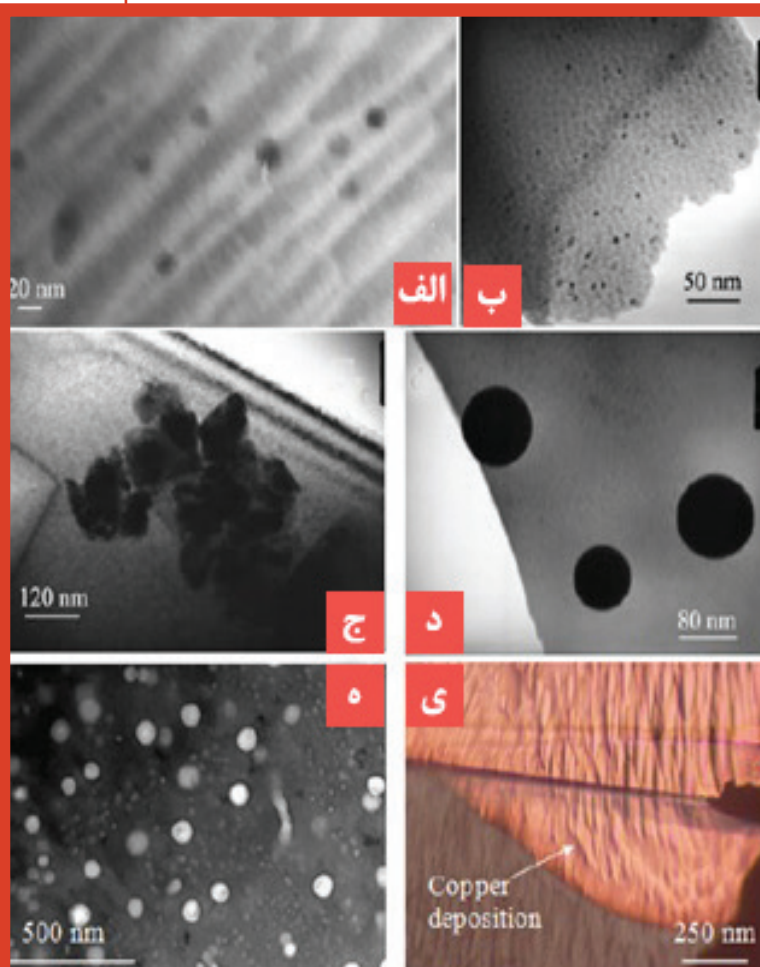
دارنده) روی نمونه TEM در شکل (۴-ی) رسوب می‌کند. فرز یونی می‌تواند باعث ایجاد گرما در محل فرز نمونه شود، از این رو اگر نمونه حساس به گرما باشد آرتیفکت‌ها ظاهر می‌شوند. به‌عنوان مثال، قطرات ایندیوم ناشی از فرز یونی InP که در شکل (۴-د) نشان داده شده‌است، تشکیل می‌شود که با به‌کارگیری یک مرحله نیتروژن مایع می‌توان مقدار آنها را کاهش داد.

ممکن است فرز یونی باعث صدمه به نمونه شود که به‌ویژه برای نمونه‌های هولوگرافی الکترونی نامطلوب است. آماده‌سازی می‌تواند به سطوح و برش‌های باقی‌مانده Ga (گالیوم) آسیب برساند که تا حدی می‌توان با تمیز کردن پلاسما [۴] و یا پولیش شیمیایی (برای مثال، یک لایه GaN آماده شده از طریق FIB در محلول پتاس تمیز می‌شود [۶]) برطرف کرد.



شکل ۳: (الف) میکروساختار، ساختار GaN LED

که با FIB و همچنین با استفاده از پرتو یونی گالیوم ۳۰ کیلوولت آماده شده‌است. سپس نمونه در یک پیپس به مدت ۳ دقیقه و در ۲ کیلوولت تمیز می‌شود که در تصویر (ب) نشان داده شده‌است. به تکمیل ویژگی‌های میکروساختار توجه نمایید؛ برای مثال، لایه پخش شده که با فلش در تصویر (الف) نشان داده شده‌است یک آرتیفکت بوده و بعد از این مرحله باید حذف شود. پرتو یونی، لایه پلاتین را ته‌نشین کرده است که در شکل نشان داده شده‌است. وجود کنتراست متفاوت به دلیل تراکم‌های متفاوت است.



شکل ۴: میکروگراف TEM BF

آرتیفکت‌هایی را نشان می‌دهند: (الف) خط‌های مشاهده شده در زاویه ۴۵ درجه به دلیل توقف چرخش نگهدارنده نمونه در زمان فرزکاری به‌وجود می‌آید. (ب) لایه‌های نمونه GaAs آسیب دیده با پرتو یونی را نشان می‌دهد. (ج) رسوب مجدد به دلیل زاویه پایین فرز، (د) قطرات تشکیل شده در ایندیوم فسفات به دلیل فرز پرتو یونی در فرز دوگانه، (ه) آرتیفکت‌های کروی شکل تشکیل شده در دانه‌های Ni-Fe-Al به علت الکتروپولیش، که توده فرز پرتو یونی به مدت ۱۰ دقیقه حذف می‌شود (شکل نشان داده نشده) و (ی) رسوب مس در سطح مقطع نمونه TEM در طول زمان فرز یونی.

## مراجع

- [1] <http://www.imec.be/efug/EFUG10.html>
- [2] Sun BB, Wang YB, Wen J, Hang H, Sui ML, Wang JQ, and Ma E. Scripta. Mat. 2005; 53(7): 805-809
- [3] Joachim Mayer, Lucille A. Giannuzzi, Takeo Kamino, and Joseph Michael, MRS Bulletin, 2007; 32: 400-407
- [4] Dong-Su Ko, Young Min Park, Sung-Dae Kim, and Young-Woon Kim, Ultramicroscopy, 2007; 107(4-5): 368-373
- [5] David Cooper, Robert Truche, Jean-Luc Rouviere, Ultramicroscopy, 2008(5); 108: 488-493
- [6] Jinschek JR, Radmilovic V, Kisielowski Ch, Microsc. Microanal. 10(Suppl.2), 2004; 1142-1143

## پی‌نوشت

۱. کارشناس ارشد شیمی، مرکز تحقیقات علوم کاربردی دارویی تبریز
۲. کارشناس ارشد فناوری نانو، آزمایشگاه فناوری نانو کفا
۳. عضو کارگروه تخصصی دستگاه‌های TEM شبکه آزمایشگاهی فناوری نانو
4. site-specific TEM specimen
5. focused ion beam (FIB)
6. artifacts
7. electropolishing
8. holey
9. zero-tilt conditions
10. (IC)integrated circuit
11. gas-injection systems (GIS)
12. Omni Probe
13. Eucentric
14. incident
15. holder



## Authors

Aida Azami <sup>1,3\*</sup>  
Davoud Gharailou <sup>2,4</sup>

[AidaAzami20@yahoo.com](mailto:AidaAzami20@yahoo.com)

1. MSc Organic Chemistry, Tabriz Drug Applied Research Center
2. MSc Nanoscience, Kefa Nanolab
3. Iran Nanotechnology Laboratory Network TEM Experts Workgroup

# TEM specimen preparation techniques

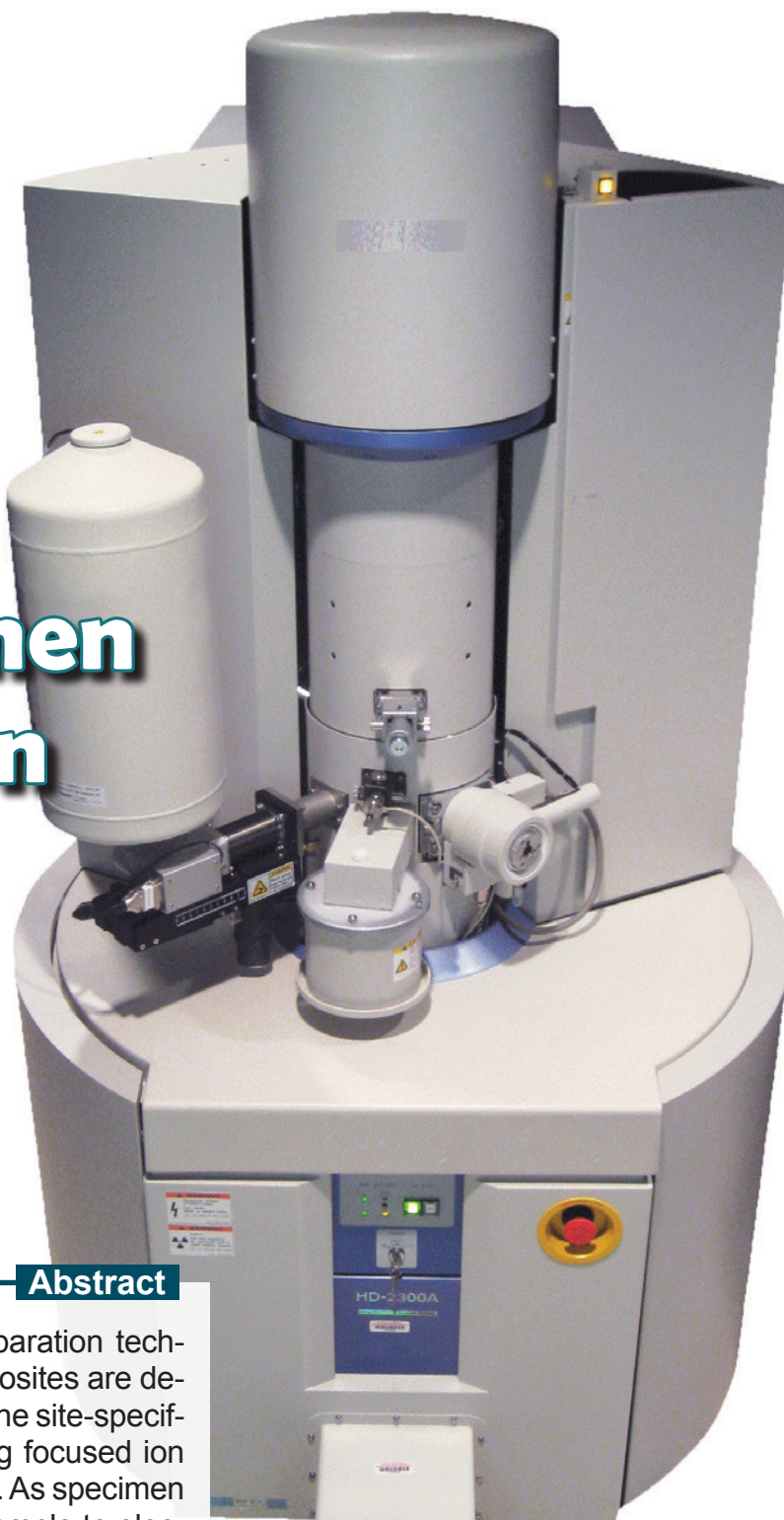
## Part 2

### Abstract

In this article, TEM sample preparation techniques for nanomaterials and composites are described with illustrative examples. The site-specific TEM specimen preparation using focused ion beam (FIB) milling is presented, too. As specimen preparation involves thinning the sample to electron transparent thickness it can result in artifacts, which are briefly reported.

### Keywords

TEM; Specimen preparation; TEM foils; electropolishing; ion milling; FIB; artifacts.



## Authors

Nafiseh Hashemian Khakhki<sup>1,3\*</sup>  
Sedigheh Sadegh Hassani<sup>2,3</sup>

[nafiseh.hashemian@gmail.com](mailto:nafiseh.hashemian@gmail.com)

1. MSc. Geology, Ferdowsi University of Mashhad, Central Laboratory
2. MSc. Analytical Chemistry, Research Institute of Petroleum Industry, Nano Technology Reserch Division
3. Iran Nanotechnology Laboratory Network SPM Experts Workgroup

# Low-Temperature Scanning Tunneling Microscopy

## Abstract

Low-temperature scanning tunneling microscopy (LTSTM) is a kind of the scanning tunneling microscope (STM). It is designed for atomic scale experiments under high vacuum conditions and Temperature Operation at  $T < 5$  K. Advantages of this microscope are Lowest Thermal Drift and Highest Stability, experiment feasibility at changeable temperature, Safe and Quick Sample/Tip Exchange, STM and AFM measurements simultaneously, Low consumption of liquid N<sub>2</sub> and He, manipulation of single atoms/molecules at surface. This technique has been used for a variety of studies including high temperature superconductors, carbon nanotube, noble metal surfaces and dopants in semiconductors. In addition, it can be used as a powerful imaging method for dynamic fluid.

## Keywords

Low-temperature scanning tunneling microscopy, Scanning Tunneling microscopy, Manipulation of atoms, imaging

## Authors

Maryam Yousefi<sup>1,3\*</sup>  
Zahra Behrad<sup>2,3</sup>  
Mahmoud Naderi<sup>2,3</sup>

[m.yousefi@avicenna.ac.ir](mailto:m.yousefi@avicenna.ac.ir)

1. Organic Chemistry Ph.D, Nanobiotechnology Research Center, Avicenna Research Institute, Academic Center for Education, Culture and Research;
2. M.Sc. Organic Chemistry, Medicinal Plants Department, Research Institute of Forests and Rangelands
3. Iran Nanotechnology Laboratory Network chromatography Experts Workgroup

# Chiral stationary phases in high performance liquid chromatography

## Keywords

Liquid chromatography, Stationary phases, Chiral



## Abstract

There are a number of different materials employed as chiral stationary phases, but there are basically only five general types of stationary phase in common use in liquid chromatography. The first type is the, now well established, protein based stationary phases. These stationary phases were the first to be developed and usually take the form of natural proteins bonded to a silica matrix. As they are proteins, they contain a large number of chiral centers of one configuration and are known to interact strongly with small analytes exhibiting strong chiral selectivity. There are specific interactive sites that provide chiral selectivity, but there are many other sites that contribute to general retention. These other sites can be significantly deactivated by mobile phase additives (e.g. octylamine) which reduce the overall retention and increase the chiral selectivity. The second type of chiral stationary phase consisted of relatively small molecular weight chiral substances bonded to silica and were pioneered by Pirkle. Each bonded group has a limited number of chiral centers available but, due to their small size, there can be a large number of groups bonded to the silica (as opposed to much larger complex chiral moieties), and thus a relatively high probability is maintained of the solute interacting with a chiral center. The particular advantage of the Pirkle chiral phases is that, as the overall interacting molecule is small, the extra chiral contributions to retention are also small, and thus the chiral selectivity becomes the dominant factor controlling retention. The third type is based on polymers of cellulose and mylase which were developed by Okamoto. These are derivatized to link appropriate interactive groups to the cellulose polymer which is then coated onto a silica support. The fourth type is based on the macrocyclic glycopeptides introduced by Armstrong. These are materials that also contain a large number of chiral centers, together with molecular cavities in which solute molecules can enter and interact with neighboring groups. The spatial character of the solute will determine the degree of entry and consequently the proximity of interaction which, in turn, will determine the energy of interaction and the magnitude of the retention. Finally, the fifth group contains the cyclodextrin based materials that control retention in a similar manner to that previously described for GC. In LC, the cyclodextrin stationary phases are bonded to a support such as silica and are prepared using similar techniques to those for making reverse phases.

**Authors****Maryam Alizadeh Zolbin<sup>1,3\*</sup>****Bitia Jamali Nik<sup>2,3</sup>**[Maryamalizadeh1982@gmail.com](mailto:Maryamalizadeh1982@gmail.com)

1. Materials and Energy Research Center, Msc. Materials Engineering Metallurgy
2. Materials and Energy Research Center, Bsc. Applied Chemistry
3. Iran Nanotechnology Laboratory Network Analysis Experts Work-group

# Introduction to Carbon-Sulfur Analyzer

**Abstract**

Carbon-Sulfur Analyzer is the only analyzer for the determination of carbon and sulfur in organic as well as inorganic samples. For this purpose, this analyzer is equipped with both an induction, a resistance furnace (Dual Furnace Technology) covering the full range of carbon and sulfur analysis and also allows the installation of TIC module. The Carbon-Sulfur Analyzer is available with up to four independent infrared cells allow for precise simultaneous analysis of high and low carbon and/or sulfur concentrations. The sensitivity of the cells can be customized individually by selecting the length of the IR-paths to ensure the optimum measuring range for each application.

**Keywords**

Carbon-Sulfur Analyzer,  
Dual Furnace Technology



# Iranian Journal of Laboratory Knowledge

Volume 2 ■ Issue 3 ■ Fall 2014 ■ No. 7

Concessionaire: Iran Nanotechnology  
Laboratory Network

Managing Editor: Reza Asadifard

Editor in Chief: Mojtaba Nasab

Executive Management: Iranian Nanotechnol-  
ogy laboratory network (INLN)

Article Editor: Davoud Gharailou

### Authors:

Maryam Alizadeh Zolbin, Bita Jamali Nik,  
Maryam Yousefi, Zahra Behrad,  
Mahmoud Naderi, Nafiseh Hashemian Khakhki,  
Sedigheh Sadegh Hassani, Aida Azami and  
Davoud Gharailou

Designer : Simin Rafipour Langroudi

Editors: Zeinab Zarincheh, Mahmood Naderi

Iran, Tehran, Po.Box: 14565-344

[www.IJLK.ir](http://www.IJLK.ir)

Email : [journal@nanolab.ir](mailto:journal@nanolab.ir)



Iran Nanotechnology  
Laboratory Network

## Contents



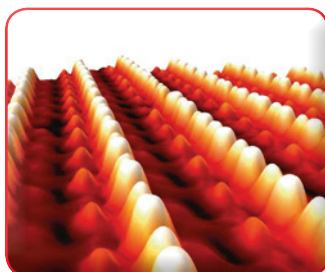
TEM specimen prepara-  
tion techniques

Part 2

> 31

Low-Temperature  
Scanning Tunneling  
Microscopy

37 <



Chiral stationary phases  
in high performance liquid  
chromatography

> 38

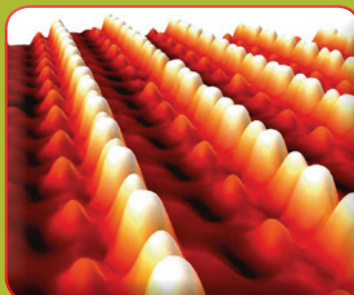
Introduction to Carbon-  
Sulfur Analyzer

37 <





Introduction to Carbon-Sulfur Analyzer



Low-Temperature Scanning Tunneling Microscopy



TEM specimen preparation techniques (Part 2)