نامهٔ بهارستان: سال ششم، شمارهٔ اول ـ دوم، تابستان ـ زمستان ۸۵ ـ ۱۳۸۴، دفتر ۱۱ ـ ۱۲، ۲۶۱ ـ ۲۶۴



# آنالیز عنصری چند نمونه از مرکب و کاغذ دورهٔ قاجار با میکروسکوپ روبشی پروتون

محمد لامعی رشتی* ـ داوود آقاعلی‌گل[۱] ـ فرهاد خسروی[۲]
پروین اولیائی[۱] ـ علی باقی‌زاده[۱] ـ فرح شکوهی[۱]

**چکیده:** آنالیز عنصری به روش پیکسی یا «میکروسکوپ روبشی پروتون» یکی از روش‌های متداول در آنالیز عنصری مواد است که در پژوهش‌های باستان‌شناسی و آنالیز اسناد و مدارک قدیمی کاربرد دارد.

با این روش آنالیز می‌توان فقط یک نقطه از نمونه را آنالیز کرد، و سطح نمونه را به‌وسیلهٔ باریکهٔ میکرونی پروتون جاروب (اسکن) کرد و توزیع عناصر مربوط به هر نقطه را به دست آورد.

در این پژوهش با استفاده از دستنوشته‌های مربوط به دورهٔ قاجاریه با استفاده از روش میکروپیکسی مورد آنالیز قرار گرفته‌اند. هدف از آنالیز این نمونه‌ها تشخیص عناصر تشکیل دهندهٔ مرکب و کاغذ و همچنین بررسی تفاوت بین انواع مرکب‌های به‌کار رفته در این اسناد است.

در آنالیز این نمونه‌ها، ترکیب عنصری کاغذها و مرکب‌های به‌کار رفته در آنها، که شامل دو نوع مشکی و قرمز هستند، قابل شناسایی و اندازه‌گیری است.

**کلیدواژه:** آنالیز عنصری؛ پیکسی؛ میکروسکوپ روبشی پروتون؛ میکروپیکسی؛ کاغذ؛ مرکب؛ مرکب مشکی؛ مرکب قرمز.

* دکترای فیزیک؛ رئیس آزمایشگاه واندوگراف.
۱ آزمایشگاه واندوگراف ــ سازمان انرژی اتمی ایران.
۲ دانشگاه هنر اصفهان.

✓ از آقای دکتر سیدعلی موسوی بهبهانی، رئیس بخش فیزیک هسته‌ای و همچنین تکنسین‌های آزمایشگاه و اندوگراف که در طول راه‌اندازی و انجام آزمایش‌ها کمال همکاری را با ما داشته‌اند، تشکر و قدردانی می‌شود. (نویسندگان).

آنالیز عنصری به روش پیکسی یکی از روش‌های متداول در آنالیز عنصری مواد است. این روش آنالیز که در سال ۱۹۷۰ کشف شد، برای نخستین بار در باستان‌شناسی کاربرد یافت. از آن پس این روش و روش‌های برگرفته از آن به سرعت در باستان‌شناسی متداول شد. استفاده از این روش برای آنالیز اسناد و مدارک قدیمی در دههٔ ۱۹۸۰ افزایش بسیاری یافت و گروه‌های زیادی این تکنیک را برای آنالیز عنصری مرکب دستنوشته‌های قدیمی و کاغذهای آن به کار بردند.[۱]

پیکسی یا «گسیل پرتو X بر اثر تابش پروتون» روشی توانمند برای آنالیز غیرمخرب، سریع و بس‌عنصری نمونه‌های مختلف، از جمله نمونه‌های باستان‌شناسی، است. در این روش آنالیز، نمونهٔ مورد بررسی تحت تابش پروتون با انرژی ۲ ــ ۳MeV قرار می‌گیرد. در اثر برخورد پروتون با الکترون‌های اتم‌های هدف، پرتوهای X مشخصه‌ای گسیل می‌شود که انرژی پرتوهای X نوع عناصر موجود در نمونه و تعداد پرتوهای X با انرژی معین، غلظت عناصر موجود در نمونه را مشخص می‌کند.[۲] استفاده از روش پیکسی در فعالیت‌های باستان‌شناسی در ایران از سال ۱۳۷۰ در آزمایشگاه واندوگراف سازمان انرژی اتمی آغاز شده‌است و مقالات متعددی نیز در مجلات معتبر داخلی و خارجی در این زمینه چاپ شده است. درمقاله‌ای که در نامهٔ بهارستان چاپ شد[۳]، قابلیت‌های روش پیکسی در آنالیز مرکب و کاغذ معرفی شد، اما با راه‌اندازی سیستم میکرو پیکسی یا آنالیز عنصری با باریکهٔ میکرونی در اواخر سال ۱۳۸۳، این قابلیت‌ها بهبود محسوسی یافت که به گسترش پژوهش در این زمینه انجامید.

1 S. E. Johansson Particle Induced X-Ray Emission Spectrometry (PIXE) (1995).

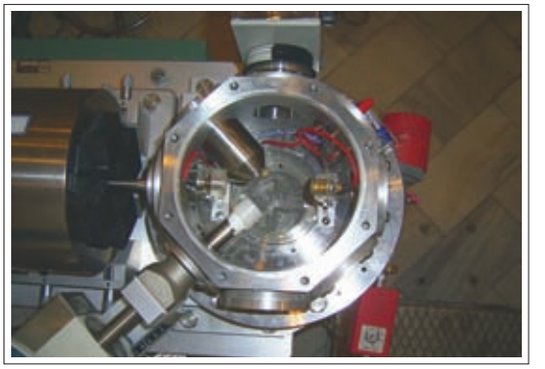
2 J. R. Bird and J.S. Williams "Jon Beam For Materials Analysis", (1989). Academic Press.

۳ نامهٔ بهارستان، س ۳، ش ۲ (پاییز ـ زمستان ۱۳۸۱)، دفتر ۶: ۴۳۱-۴۳۶.

## معرفی روش میکروپیکسی

باریکهٔ مورد استفاده در پیکسی متداول ابعادی در حدود ۲×۲ مم مربع دارد. اما با استفاده از عدسی‌های الکترو مغناطیسی می‌توان قطر باریکهٔ مورد استفاده در آنالیز را به کمتر از چند میکرون رساند. با استفاده از باریکهٔ میکرونی از پروتون می‌توان توانایی‌ها و قابلیت‌های آنالیز عنصری روش پیکسی را به میزان زیادی افزایش داد. آنالیز مواد با استفاده از باریکهٔ یونی میکرونی روش میکرو پیکسی نامیده می‌شود. با توجه به‌اندازهٔ کوچک باریکهٔ پروتون، با این روش آنالیز می‌توان فقط یک نقطه از نمونه را آنالیز کرد. همچنین می‌توان سطح نمونه را توسط باریکهٔ میکرونی پروتون جاروب (اسکن) کرد و توزیع عناصر مربوط به هر نقطه را به‌دست آورد. به این ترتیب تصویری از توزیع هر عنصر در نمونه به دست می‌آید: از این روست که این دستگاه را «میکروسکوپ روبشی پروتون»* نامیده‌اند. ت۱

برای ایجاد باریکهٔ میکرونی، توسط یک دیافراگم شیی و یک دیافراگم هم‌راستا گر، قطر باریکه را به کمتر از ۰/۹ مم کاهش می‌دهیم. سپس باریکهٔ حاصل توسط سه عدسی از نوع چهارقطبی مغناطیسی به قطری کمتر از ۱۰ میکرون تبدیل می‌شود. همچنین برای روبش سطح نمونه توسط باریکهٔ میکرونی در دو راستای y و x از سیم‌پیچ‌های الکترومغناطیسی که قبل از عدسی‌های کانونی‌کننده قرار گرفته‌اند استفاده می‌شود. برای نمایش توزیع عنصری عناصر موجود در یک نمونه به صورت یک تصویر دو بعدی، بازهٔ مناسبی از انرژی را، که متناظر با عنصری خاص است، در طیف حاصل از آنالیز انتخاب می‌کنیم. سپس باریکهٔ کانونی شده سطح نمونه را در راستای x و y جاروب می‌کند. مکان اشعهٔ X مشخصهٔ گسیل شده از نمونه که توسط آشکارساز آشکار می‌شوند به‌صورت تابعی از مکان باریکه در روی نمونه ثبت می‌شوند و تصویر توزیع عنصری را ایجاد می‌کنند.



ت۲: قسمت‌های مختلف محفظهٔ آزمایش سیستم میکروپیکسی.

## شرایط آزمایش

در این پژوهش از باریکهٔ پروتون با انرژی ۲MeV یا ۲/۲ و جریان باریکه‌ای درحدود ۵۰pA ـ ۳۰ که توسط شتاب‌دهندهٔ واندوگراف ۳MV آزمایشگاه واندوگراف سازمان انرژی اتمی ایران تولید می‌شود، استفاده شده است. قطر باریکهٔ پروتون در این آزمایش در حدود ۱۰ میکرون تنظیم شده است . برای آشکارسازی اشعهٔ X از آشکارساز Si(Li) که در زاویهٔ ۱۳۵ درجه نسبت به باریکهٔ پروتون فرودی قرار گرفته است و دارای قدرت تفکیک ۱۵۰eV است، استفاده شده است. همچنین برای آشکارسازی ذرات عبوری از نمونه نیز از آشکارساز سد سطحی که پشت نمونه در زاویهٔ ۲۰ درجه نسبت به باریکه قرار گرفته است استفاده شده است. نمایی از اتاقک آزمایش میکرو پیکسی* در شکل نشان داده شده است که در آن تجهیزات مختلف استفاده شده دیده می‌شوند. به این ترتیب، آشکارساز Si(Li)، پرتوهای X گسیلی از نمونه را آشکار و عناصر تشکیل‌دهنده آن را مشخص می‌کند. آشکارساز سد سطحی پروتون‌هایی که از نمونه عبور کرده‌اند را آشکار می‌کند و به‌نوعی ضخامت نمونه و ساختار آن را از نظر چگالی مشخص می‌سازد. ت۲

ت۱: دستگاه تولید باریکهٔ میکرونی پروتون و آشکارساز اندازه‌گیری پرتو X.

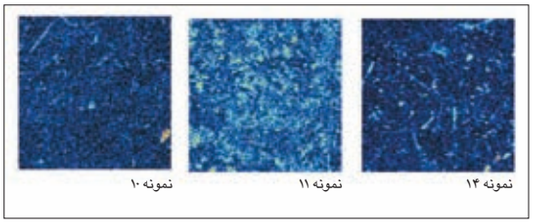
## نتایج تجربی و بحث

راه‌اندازی سیستم میکرو پیکسی، استفاده از این روش را برای آنالیز مرکب و کاغذهای قدیمی فراهم آورده است. در این پژوهش ۱۴ نمونه (کد استفاده شده برای هر سند) از دستنوشته‌های مربوط به دورهٔ قاجار به از نسخه‌های خطی متفاوت با استفاده از روش میکرو پیکسی مورد آنالیز قرار گرفته‌اند. اندازه این نمونه‌ها در حدود ۱سم در ۱سم بودند و قسمت‌های مختلف آنها به ابعاد ۲/۵ در ۲/۵ مم بررسی شدند. برخی از نتایج به دست آمده از آنالیز نمونه‌ها در اینجا ارائه می‌شود.

کاغذهای این نمونه‌ها متفاوت‌اند و این تفاوت‌ها در ترکیب عنصری و به‌خصوص همگنی توزیع عنصری آنها کاملاً مشخص است. از آنجاکه مادهٔ اصلی کاغذ سلولز (ترکیبی از هیدروژن و کربن) است و پرتو X گسیلی از این عناصر بسیار کم انرژی هستند و قابل آشکارسازی با آشکارساز Si(Li) نیستند، فقط ناخالصی ها و عناصر کم مقدار کاغذ قابل شناسایی و اندازه گیری هستند.

ت۳ الف

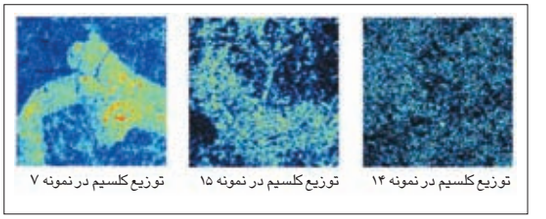
تصویری از توزیع عنصر کلسیم* در چند نمونه کاغذ آنالیز شده آمده است که در کاغذهای آهاردار، توزیع ناهمگن کلسیم کاملا مشخص است. ظاهراً آهار که سطح کاغذ را پوشانده و صیقلی کرده، در محل فرورفتگی‌های سطح کاغذ، به میزان بسیار بیشتری از محل برآمدگی‌های سطح کاغذ انباشته شده است.




ت۳الف: توزیع عنصری کلسیم برخی از نمونه‌های آنالیز شده. ابعاد ناحیه آنالیز شده برای هر ناحیه ۲/۵× ۲/۵ مم.

ت۳ ب

پروتون‌های عبوری* از سه نمونه مختلف از کاغذ را نیز در شکل نشان داده‌ایم. تفاوت ساختار و الیاف کاغذ به خوبی در این تصویر مشخص است.

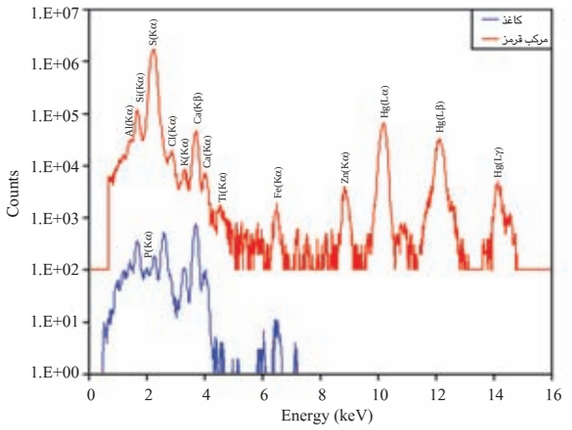



ت۳ب: ذرات عبوری از دو نمونه کاغذ متفاوت. ابعاد ناحیه آنالیز شده ۲/۵× ۲/۵ مم.

ت۵: توزیع عنصری برخی از عناصر موجود در نمونهٔ ش۷ و همچنین ذرات عبوری که با مربع مشخص شده است. ابعاد ناحیه آنالیز شده ۲/۵× ۲/۵ مم. ←

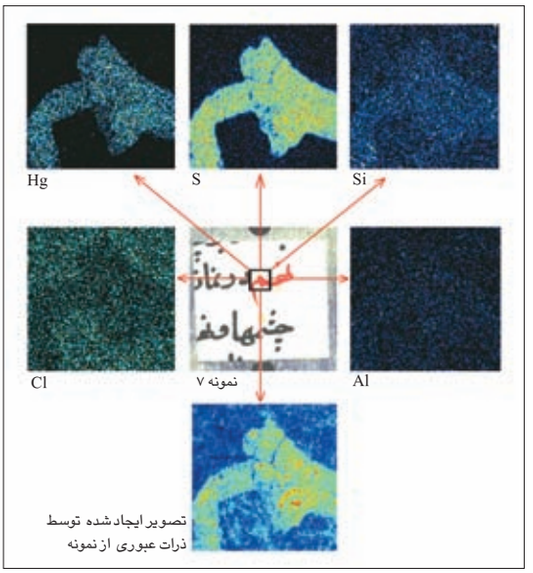
طیف‌های به دست آمده از قسمت سفید کاغذ و ناحیه دارای مرکب قرمز نمونهٔ شمارهٔ ۷ در تصویر* نشان داده شده است. ت۴

در تصویر ۵ نیز تصویر نمونهٔ شمارهٔ ۷ و ناحیهٔ آنالیز شده که با مربع مشخص شده است وهمچنین نتایج به دست آمده از توزیع عنصری* برخی از عناصر موجود در نمونه و ذرات عبوری از آن نشان داده شده است. ابعاد ناحیه‌ای از نمونه که توسط باریکهٔ میکرونی اسکن و آنالیز شده است ۲/۵ × ۲/۵ مم می‌باشد. ت۵



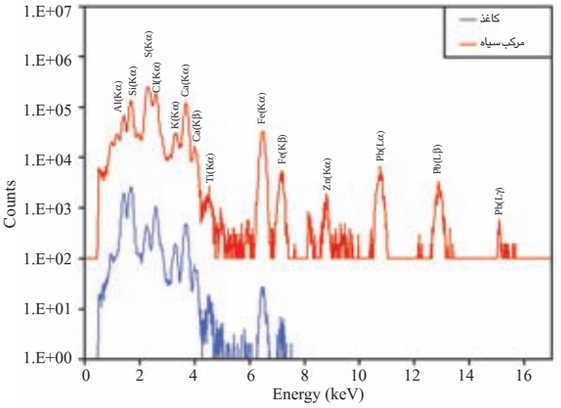

ت۴: مقایسهٔ طیف‌های به‌دست‌آمده از قسمت سفید کاغذ و ناحیهٔ دارای مرکب قرمز.

همان طور که از تصاویر ۴ و ۵ مشاهده می‌شود تفاوت عنصری بین مرکب و کاغذ در نمونهٔ ۷ کاملاً مشهود است. مرکب قرمز به طور عمده از عناصر گوگرد (S) و جیوه (Hg) تشکیل شده و مقدار کمی نیز در آن روی (Zn) و سیلیسیوم (Si) دیده می‌شود، زیرا تنها در ناحیه‌ای که مرکب وجود دارد در شکل‌های مربوط به توزیع عنصری این عناصر دیده می‌شوند و بقیه عناصر دیده شده در طیف‌های شکل مربوط به کاغذ است. همچنین اختلاف دو ناحیه مرکب و کاغذ در پروتون‌های عبوری نیز کاملا مشهود است.



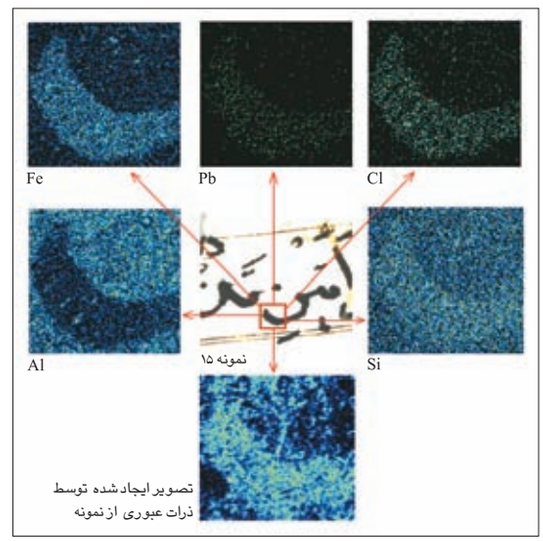
طیف‌های به‌دست آمده از قسمت سفید کاغذ و ناحیهٔ دارای مرکب مشکی نمونهٔ‌شمارهٔ۱۵ در تصویر ۶* و نتایج به‌دست آمده از توزیع عنصری برخی از عناصر موجود و همچنین ذرات عبوری از این نمونه در تصویر ۷* نشان داده شده است. تصاویر ۶ و ۷ نیز کاملا تفاوت عنصری بین مرکب مشکی و کاغذ را در نمونهٔ‌شمارهٔ ۱۵ مشخص می‌کنند. مرکب مشکی به طور عمده از عناصرآهن (Fe)،سرب (Pb) و گوگرد (S) تشکیل شده و مقدار کمی نیز در آن روی(Zn) دیده می‌شود، زیرا تنها در ناحیه‌ای که مرکب مشکی وجود دارد در شکل‌های مربوط به توزیع عنصری این عناصر دیده می‌شوند و بقیهٔ عناصر دیده‌شده در طیف‌ها مربوط به کاغذند.

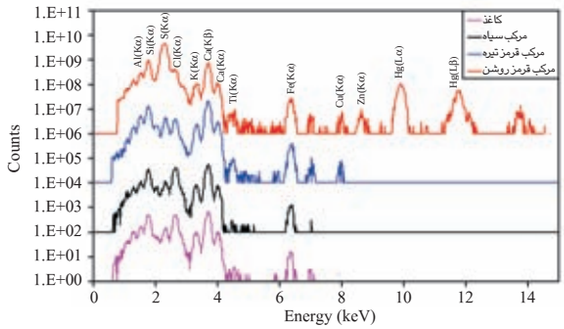
ت۶ ت۷



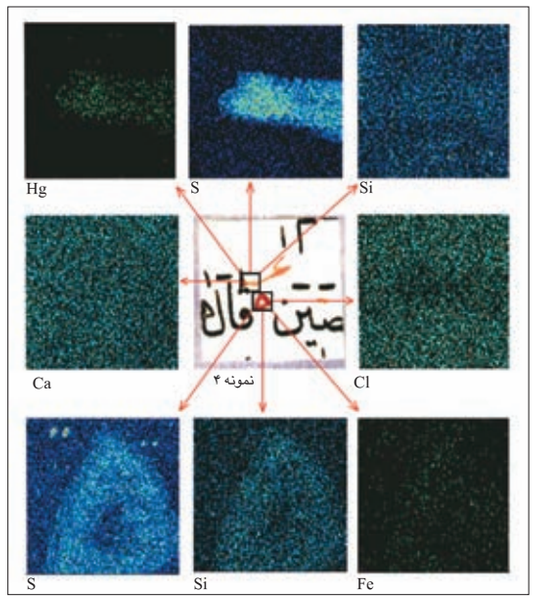

ت۶: مقایسهٔ طیف‌های به‌دست آمده از قسمت سفید کاغذ و ناحیهٔ دارای مرکب مشکی مربوط به نمونهٔ ش ۱۵.

ت۸-۹ درتصاویر ۸ و ۹* نیز تفاوت عنصری بین دو نوع مرکب قرمز روشن وتیره و کاغذ در نمونهٔ‌شمارهٔ ۴ کاملا مشخص است. مرکب قرمز روشن به طور عمده از عناصر گوگرد (S) و جیوه (Hg) تشکیل شده و مقدار کمی نیز در آن روی(Zn) و مس(Cu) دیده می‌شود در حالی که مرکب قرمز تیره از عناصری مانند گوگرد(S)، آهن (Fe) و کلسیم(Ca) تشکیل شده‌است و بقیهٔ عناصر دیده‌شده در طیف‌های تصویر ۸ مربوط به کاغذ می‌باشد.




ت۸: مقایسهٔ طیف‌های به‌دست آمده از قسمت سفید کاغذ و ناحیهٔ دارای مرکب مشکی و مرکب قرمز مربوط به نمونهٔ شمارهٔ ۴.




ت۹: توزیع عنصری برخی از عناصر موجود در نمونهٔ ش۴ برای دو ناحیه‌ای که با مربع مشخص شده است نشان داده شده است. ابعاد ناحیه آنالیز شده برای هر ناحیه ۲/۵×۲/۵ مم.

## نتیجه‌گیری

به وضوح دیده می‌شود که با استفاده از آنالیز میکروپیکسی و به‌دست آوردن توزیع عنصری عناصر موجود در نمونه به طور کاملاً واضح اختلاف عنصری موجود بین مرکب و کاغذ مشخص می‌شود. در آنالیز این نمونه‌ها مشخص شدکه دو نوع مرکب مشکی در نوشتن استفاده شده‌است. یک نمونه از مرکب مشکی که عمدتاً از عنصر کربن (دوده) تشکیل می‌شود و مقدار سایر عناصر کم مقدار آن، کمتر از توان تشخیص این روش آنالیز است. اما نوع دیگری از مرکب مشکی وجود داردکه دارای عناصر میانی و سنگین است که کاملا قابل شناسایی‌اند. همچنین بررسی‌ها نشان می‌دهد که مرکب قرمز به‌کار رفته در این اسناد دو گونه متفاوت هستند: یک دسته از آنها دارای عناصر گوگرد و جیوه (شنجرف) هستند و در گروه دیگر عناصر کلسیم، سیلیسیوم، گوگرد و آهن مشخص‌اند.

ت۷: توزیع عنصری برخی از عناصر موجود در نمونهٔ ش۱۵ و همچنین ذرات عبوری از این نمونه برای ناحیه‌ای که با مربع مشخص شده است. ابعاد ناحیه آنالیز شده ۲/۵×۲/۵ مم است.