

مفاهیم پایه، کاربرد و تحلیل بر طیف سنجی جذبی در ناحیه مایه و فرابنفش

دکتر محمدعلی طاهر

استاد دانشگاه شهید باهنر کرمان

متین نقی زاده

دانشجوی دکتری نانوشیمی دانشگاه شهید باهنر کرمان

سرشناسه	:	طاهر، محمدعلی
عنوان و نام‌پدیدآور	:	مفاهیم پایه، کاربرد و تحلیلی بر طیف‌سنجی جذبی در ناحیه مرئی و فرابنفش / محمدعلی طاهر، متین نقی‌زاده.
مشخصات نشر	:	کرمان: دانشگاه شهید باهنر کرمان، انتشارات؛ تهران: همراه علم، ۱۳۹۷.
مشخصات ظاهری	:	۳۵۶ص: مصور، جدول، نمودار.
فروست	:	انتشارات دانشگاه شهید باهنر کرمان، ۴۲۹.
شابک	:	978-600-201-083-4
وضعیت فهرست‌نویسی	:	فیا
یادداشت	:	واژه‌نامه.
یادداشت	:	کتابنامه: ص. ۱۱۴.
موضوع	:	طیف‌نمایی جذبی اتمی
موضوع	:	Atomic absorption spectroscopy
موضوع	:	طیف‌سنجی جذبی
موضوع	:	Absorption spectra
موضوع	:	طیف‌سنجی
موضوع	:	Spectrum analysis
شناسه افزوده	:	نقی‌زاده، متین - ۱۱۴۶ -
شناسه افزوده	:	دانشگاه شهید باهنر کرمان، انتشارات
رده بندی کنگره	:	۱۳۹۷ ط۹ط۲ / ۵۹۶DD
رده بندی دیویی	:	۵۴۳/۰۸۵۸
شماره کتابشناسی ملی	:	۵۴۳۲۳۲۹

مفاهیم پایه، کاربرد و تحلیلی بر طیف‌سنجی جذبی در ناحیه مرئی و فرابنفش

تألیف: دکتر محمدعلی طاهر، متین نقی‌زاده

ناشر: انتشارات دانشگاه شهید باهنر کرمان، انتشارات همراه علم

نوبت چاپ: اول، ۱۳۹۷

تیراژ: ۵۰۰ نسخه

لیتوگرافی و چاپ: همراه علم

قیمت: ۳۵۰,۰۰۰ ریال

شابک: ۹۷۸-۶۰۰-۲۰۱-۰۸۳-۴

ISBN: 978-600-201-083-4

کلیه حقوق برای دانشگاه شهید باهنر کرمان و انتشارات همراه علم محفوظ است.

فهرست مطالب

فصل ۱: اصولی از طیف‌سنجی در نواحی مرئی و فرابنفش.....	۱۳
۱-۱- برهم‌کنش اجزاء محلول با تابش طول موج‌هایی بین ۸۰۰-۲۰۰ نانومتر.....	۱۳
۱-۲- قانون بوگر- لامبر- بیر	۱۵
۱-۳- ضریب جذب مولار	۱۷
۱-۳-۱ محاسبه ضریب جذب مولار	۱۹
۱-۴- انحلال‌پذیری قانون بوگر- لامبر- بیر	۲۱
۱-۴-۱ عدم تکفامی تابش ورودی	۲۱
۱-۴-۲- اثر تابش سرگرمی	۲۳
۱-۴-۳- اثر پراش تابش توسط ذرات کلئوید	۲۵
۱-۴-۴- اثر فلوتورسانس	۲۶
۱-۴-۵- اثر بعضی عامل‌های دستگاه	۲۶
۱-۴-۶- اثرات بین مولکولی یا حیطه	۲۷
۱-۴-۷- تغییراتی در ضریب شکست موری	۲۸
۱-۴-۸- تغییراتی در تعادلات شیمیایی	۲۸
۱-۴-۹- تفکیک کمپلکس جذبی	۲۹
۱-۵- طیف‌های جذبی در نواحی مرئی و فرابنفش	۳۱
۱-۵-۱ مشخصات قله جذبی	۳۲
۱-۵-۲- بعضی طیف‌های جذبی نوعی	۳۴
۱-۵-۳- نقاط هم‌جذب روی منحنی‌های جذب	۳۶
۱-۵-۴- اثر عامل‌های دستگاهی روی طیف‌های جذبی	۴۰
۱-۵-۵- اثر دما و قدرت یونی	۴۱
۱-۵-۶- اثر حلال‌های آلی	۴۱
۱-۵-۷- اثر شاهد جذبی	۴۲
۱-۵-۸- تأثیر تعادلات شیمیایی	۴۲
۱-۵-۹- اثر سورفاکتانت‌ها	۴۳
۱-۶- تفکیک طیف‌های جذبی مرکب	۴۴
۱-۶-۱- عملکرد (طرزکار) منحنی راف	۴۵
۱-۶-۲- محاسبه ساوین	۴۶

- ۳-۶-۱- تحلیل‌های دیجیتالی از طیف‌های جذبی الکترونی ۴۷
- ۴-۶-۱- محاسبه رایانه طیف‌های جذبی گونه‌های چنداتمی آلی در ناحیه فرابنفش ۴۸
- ۵-۶-۱- تخمین تعدادی از گونه‌های جذبی و طیف‌های آن‌ها ۴۹
- مرجع ۵۱

فصل ۲: اصول دستگاهی طیف‌سنجی ۵۵

- ۱-۲-۱- مدل‌های اصلی وسایل طیف‌سنجی ۵۵
- ۱-۲-۲- منابع تابش ۵۶
- ۱-۲-۳- قسمت‌های (طرح‌های) تکرنگ کننده ۵۹
- ۱-۳-۱- تفکیک طیفی ۶۵
- ۱-۳-۲- آشکارها ۶۶
- ۱-۵-۱-۲- ظرفیت نه ۷۲
- ۲-۲-۱- تکامل اولیه دستگاه‌های طیف‌سنجی ۷۳
- ۱-۲-۲- طیف‌سنجی با تقویت کننده الکتریکی تک پرتوی دستی ۷۶
- ۲-۲-۲- ثبات اولیه طیف‌سنجی ۸۰
- ۳-۲-۱- مسیرهای هم‌زمان در طرح‌های طیف‌سنجی ۸۴
- ۴-۲-۱- تخمین فاصله از مبدأ یا مختصه ثابت شده ۸۵
- مرجع ۹۳

فصل ۳: خطاها در طیف‌سنجی ۹۵

- ۱-۳-۱- خطای نسبی از متغیر اساسی A یا T ۹۶
- ۲-۳-۱- دلایلی برای بعضی خطاهای دستگاهی ۱۰۴
- ۱-۲-۳-۱- خطای عرض نوار طیفی ۱۰۴
- ۲-۲-۳-۱- خطای سرعت رویش ۱۰۵
- ۳-۲-۳-۱- خطای نوسان و سطح نوفه ۱۰۶
- ۴-۲-۳-۱- خطای انرژی تابش سرگردان ۱۰۷
- ۵-۲-۳-۱- دیگر خطاهای دستگاهی ۱۰۹
- ۶-۲-۳-۱- خطای مقیاس موج (تنظیم تکرنگ کننده) ۱۱۰
- ۷-۲-۳-۱- خطای مقیاس رنگ‌سنجی ۱۱۲
- مرجع ۱۱۴

فصل ۴: ارزیابی غلظت آنالیت از داده‌های طیف‌سنجی.....	۱۱۷
۴-۱- محدوده بهینه غلظت (اصلی) آنالیت.....	۱۱۷
۴-۲- تهیه نمودارهای درجه‌بندی و کاربرد آن‌ها.....	۱۱۷
۴-۲-۱- آماده سازی ساده منحنی درجه‌بندی.....	۱۱۹
۴-۲-۲- رگرسیون خطی آنالیزها از منحنی درجه‌بندی.....	۱۲۰
۴-۲-۳- امتحان‌های خطی بودن برای نمودار درجه‌بندی.....	۱۲۳
۴-۲-۴- حذف نقاط پرت.....	۱۲۴
۴-۲-۵- مقایسه دو روش طیف‌سنجی.....	۱۲۵
۴-۳- ارزیابی با استفاده از یک محلول استاندارد.....	۱۲۷
۴-۴- روش افزایش استاندارد.....	۱۲۸
۴-۵- ارزیابی مستقیم از نمودار BLB.....	۱۲۹
۴-۶- حساسیت.....	۱۲۹
۴-۷- دقت.....	۱۳۰
۴-۸- صحت.....	۱۳۳
۴-۹- حد تشخیص پایینی.....	۱۳۳
۴-۱۰- مزاحمت‌ها.....	۱۳۵
مرجع.....	۱۴۴

فصل ۵: بهینه سازی روش‌های طیف‌سنجی.....	۱۴۷
۵-۱- مقررات طیف‌سنجی برای تشکیل یک کمپلکس.....	۱۴۷
۵-۲- بررسی طیف‌سنجی از تشکیل کمپلکس در محلول.....	۱۴۸
۵-۳- محاسبه از پارامترهای تخمین زده شده قبلی.....	۱۵۷
۵-۴- بهینه سازی عملی متوالی یک فاکتور در یک زمان.....	۱۵۸
۵-۴-۱- اثر زمان، نتیجه مخلوط اجزا داده‌ها.....	۱۵۹
۵-۴-۲- اثر اسیدیته.....	۱۶۰
۵-۴-۳- اثر بافرها.....	۱۶۰
۵-۴-۴- اثر افزایش معرف.....	۱۶۰
۵-۴-۵- اثر نمک‌های خنثی.....	۱۶۱
۵-۴-۶- اثر سورفاکتانت‌ها.....	۱۶۱

۵-۵- بعضی ملاحظات روی شناسایی کمی روش‌ها	۱۶۲
۵-۶- مطالعه مشخصات	۱۶۳
۵-۷- شناسایی واکنش‌گر	۱۶۳
مرجع	۱۶۵

فصل ۶: بعضی روش‌های ویژه در طیف‌سنجی ۱۶۹

۱-۶- طیف‌سنجی تفاضلی	۱۶۹
۱-۱-۱- روش جذب بالا	۱۷۰
۱-۱-۲- روش جذب پایین	۱۷۵
۱-۱-۳- نهایت دقت	۱۷۶
۱-۱-۴- ارزیابی تفاوت طیف‌ها	۱۷۸
۲-۶- طیف‌سنجی غیرمستقیم	۱۸۲
۲-۱-۲- رقابت با یک کمپون جذب قوی	۱۸۲
۲-۲-۲- اثر رنگبری ناشی از فلز در معرف	۱۸۶
۲-۳-۲- خطاهای جذب در طیف‌سنجی غیرمستقیم	۱۸۷
۳-۶- تحلیل‌های طیف‌سنجی چندجزئی	۱۹۰
۱-۳-۶- تشخیص دو جزء (تعیین دو جزء)	۱۹۲
۲-۳-۶- روش‌های منحنی‌های انتخاب شده	۱۹۳
۳-۳-۶- طیف‌سنجی تفاضلی در سیستم دوجرئی	۱۹۶
۴-۳-۶- سیستم سه جزئی	۱۹۷
۵-۳-۶- سیستمی شامل چندین جزء جذبی	۱۹۸
۶-۳-۶- بعضی مثال‌های عملی ساده	۲۰۲
۴-۶- مشکل شاهد در طیف‌سنجی مرئی و فرابنفش	۲۰۴
۱-۴-۶- تصحیح سه نقطه برای حذف طیف شاهد	۲۰۶
۲-۴-۶- تعیین ویتامین A _۱ در چربی غده کبد	۲۱۰
۵-۶- طیف‌سنجی در ناحیه فرابنفش	۲۱۱
۱-۵-۶- اثر حلال‌ها	۲۱۵
۲-۵-۶- ارزیابی حداکثر جذب به وسیله روش خط مماس	۲۱۶
۳-۵-۶- توجهات فونونی	۲۱۷
۴-۵-۶- طیف‌سنجی فرابنفش دور	۲۱۸

۶-۶-۶-طیف‌سنجی مشتقی.....	۲۱۹
۶-۶-۱-ارزیابی مقداری از نمودارهای مشتق.....	۲۲۱
۶-۶-۲-اثر هم‌پوشانی قله‌های جذبی.....	۲۲۴
۶-۶-۳-تولید طیف‌های مشتقی.....	۲۲۶
۶-۶-۴-بعضی کاربردها.....	۲۳۲
۶-۷-طیف‌سنجی دو طول موجی.....	۲۳۳
۶-۷-۱-مثال‌های عملی تجربی.....	۲۳۸
۶-۸-تیتراسیون طیف‌سنجی.....	۲۳۹
۶-۸-۱-نیتراسیون طیف‌سنجی مستقیم.....	۲۴۱
۶-۸-۲-نیتراسیون طیف‌سنجی غیرمستقیم.....	۲۴۵
۶-۸-۳-نیتراسیون طیف‌سنجی استخراجی.....	۲۵۳
۶-۹-اتوماسیون در طیف‌سنجی.....	۲۵۴
۶-۹-۱-سیستم‌های ناپیوسته.....	۲۵۴
۶-۹-۲-تجزیه‌گرهای چرخشی.....	۲۵۹
۶-۹-۳-تحلیل‌های جریان پیوسته.....	۲۶۱
۶-۹-۴-تحلیل‌های تزریق به جریان (جریان پیوسته) FIA.....	۲۶۴
۶-۹-۵-تحلیل‌های طیف‌سنجی کنترل شده با رایانه.....	۲۶۷
۶-۱۰-طیف‌سنجی با حساسیت بالا.....	۲۶۸
مرجع.....	۲۷۱

فصل ۷: کمپلکس شدن و طیف‌سنجی..... ۲۷۵

۷-۱-معرف‌های تجزیه‌ای آلی در طیف‌سنجی مولکولی معدنی (غیر آلی).....	۲۷۵
۷-۱-۷-ماهیت رنگ کمپلکس‌ها با معرف‌های آلی.....	۲۸۲
۷-۲-کمپلکس‌های سه تایی لیگاند مختلط (مخلوط).....	۲۸۸
۷-۲-۱-بعضی گونه‌های سه تایی از نیوبیوم.....	۲۹۰
۷-۲-۲-بعضی گونه‌های سه تایی از مولیبدن.....	۲۹۱
۷-۲-۳-گونه‌های سه تایی فلورید با رنگ‌ها.....	۲۹۱
۷-۲-۴-زوج یون‌های رنگ‌های کاتیونی بدون کی‌لیت (بازی).....	۲۹۲
۷-۲-۵-زوج یون‌های رنگ‌های آنیونی (اسیدی).....	۲۹۳
۷-۳-معرف‌های طیف‌سنجی در حضور سورفاکتانت‌ها.....	۲۹۶

مرجع ۳۰۴

فصل ۸: بعضی کاربردهای طیف‌سنجی در مرئی و فرابنفش ۳۰۹

۱-۸-۱- طیف‌سنجی استخراجی ۳۰۹

۱-۸-۱-۱- بعضی عوامل کی‌لیت دهنده مناسب ۳۱۱

۱-۸-۲- استفاده از رنگ‌های کاتیونی (بازی) ۳۱۷

۱-۸-۳- روش‌های شناساوری طیف‌سنجی ۳۱۹

۱-۸-۴- کاربرد رنگ‌های آنیونی (اسیدی) ۳۲۱

۱-۸-۵- استخراج کی‌لیت‌های جذبی رنگ آنیونی ۳۲۲

۱-۸-۶- کار، کمپلکس‌های فلزی با پلی فنل‌ها و ارتوفنل کربوکسیلیک اسیدها ۳۲۳

۱-۸-۷- واکنش‌های دارای ساختمان‌های ماکروسایکل ۳۲۴

۱-۸-۲- طیف‌سنجی و روش‌های سینتیکی آنالیزها ۳۲۶

۱-۸-۲-۱- تغییر دفرانسیلی ازبایی ۳۲۶

۱-۸-۲-۲- تغییر انتگرال ازبایی ۳۲۸

۱-۸-۳- اثر فلورید و دیگر نیون‌های روی واکنش‌پذیری $Zr(IV)$ به طرف رنگ‌ها ۳۳۰

۱-۸-۴- واکنش‌های آنزیم شده، کاتالیز شده ۳۳۱

۱-۸-۵- ارزیابی طیف‌سنجی از واکنش‌های سریع ۳۳۴

۱-۸-۳- طیف‌سنجی در تحلیل‌های کم مقدار ۳۳۶

۱-۸-۳-۱- افزایش (تکثیر) در طیف‌سنجی ۳۳۸

۱-۸-۴- تشخیص طیف‌سنجی مواد آلی ۳۳۸

۱-۸-۵- طیف‌سنجی در شیمی محیطی ۳۴۲

۱-۸-۶- طیف‌سنجی در آزمایشگاه‌های کلینیکی ۳۴۴

مرجع ۳۴۶

واژه‌نامه انگلیسی - فارسی ۳۵۱

پیشگفتار

از لحاظ تاریخی طیف سنجی به شاخه ای از علم برمی گردد که برای مطالعات نظری در ساختار ماده و تحلیل های کیفی و کمی از نور مرئی استفاده می شد. در حال حاضر طیف سنجی به عنوان یک فنون جدید نه فقط برای نور مرئی بلکه برای بسیاری از تابش ها با طول موج های متفاوت به کار برده می شود. طیف سنجی جذب اتمی یکی از روش های طیف سنجی است که به وسیله آن می توان با دقت بالایی غلظت عناصر فلزی موجود در یک نمونه را تعیین نمود.

اصول طیف سنجی جذب اتمی به شرح زیر است:

۱- همه اتم ها می توانند نور جذب کنند. ۲- طول موج نوری که جذب می شود برای هر عنصر متفاوت بوده و مختص همان عنصر است. ۳- میزان نور جذب شده مستقیماً به غلظت اتم های جذب کننده نور به عبارتی به غلظت عنصر مورد نظر در نمونه محلول، بستگی دارد. در تجزیه جذب اتمی، ماده مورد اندازه گیری باید به حالت عنصری کاهش یابد، تبخیر شود و در مسیر شعاع تابش منبع، قرار گیرد. در این فرایند، نمونه ها باید به صورت محلول باشند. در اولین قدم آزمایش، محلول حاوی عنصر مورد نظر به وسیله یک شعله که به عنوان مثال با هوا و استلین می سوزد در دمای ۲۰۰۰ درجه سلسیوس، درجه حرارتی پایین تر از طیف تابشی) بخار می شود. در اثر بخار شدن، قسمت اعظم عناصر موج در طول به حالت خنثی در می آید و پرتوی تابش شده از لامپ های کاندی (لامپ مخصوص برای هر عنصر) توسط اتم های خنثی شده، جذب می شود. در این حالت شدت اشعه تابش اولیه کمتر می شود. تفاوت شدت دو پرتوی تابشی و خروجی معیار غلظت عناصر موجود در محلول است. عیب اصلی این فنون، وجود نیاز به یک لامپ منبع جداگانه برای هر عنصر مورد تجزیه است. برای رفع این عیب، کوشش هایی به عمل آمده است تا یک منبع پیوسته به همراه یک تکفام ساز (تکفام ساز، جایی منبع نور قرار می گیرد و طول موج مورد نظر را عبور می دهد) با قدرت جداکنندگی بسیار بالا به کار گرفته شود. اما این فنون به اندازه به کارگیری یک لامپ مخصوص برای هر عنصر رضایت بخش نیست. اساس این فنون، استفاده از دستگاه جذب برای ارزیابی غلظت آنالیت در نمونه است؛ لذا نیازمند رابطه ای بین میزان نور جذب شده توسط نمونه و غلظت نمونه هستیم که همان قانون بیر لامبرت است. به طور خلاصه الکترون های اتم ها با جذب طول موج مشخصی (انرژی) می توانند به سطوح بالاتر انرژی بروند و برای مدت کوتاهی به حالت برانگیخته در بیایند. می دانیم که این مقدار انرژی جذب شده برای هر اتم با اتم دیگر متفاوت است. به زبان دیگر هر عنصری فقط به یک طول موج مشخص پاسخ می دهد. باریک بودن پرتو نور در این روش موجب می شود تا انرژی خاصی تولید شود و این روش بسیار دقیق و انتخاب پذیر باشد. هنگامی که اتم برانگیخته به حالت پایه

برمی‌گردد طول موج مشخصی از خود ساطع می‌کند با اندازه‌گیری میزان جذب نمونه و رسم منحنی درجه‌بندی و قانون بیر لامبرت پی به میزان مجهول در نمونه می‌بریم.

این کتاب از لحاظ محتوا می‌توان به سه قسمت تقسیم کرد، در قسمت اول مفاهیم پایه، تعریف کلی از طیف‌سنجی، اصول اولیه و مفاهیم پایه آن‌ها آورده شده است. در قسمت دوم خطاهای روش و دستگاهی، ارزیابی و بهینه‌سازی انواع طیف‌سنجی و غیره عنوان شده است. در نهایت در قسمت پایانی کاربرد طیف‌سنجی به‌صورت آزمایشگاهی و صنعتی از دیرباز تا اکنون را مورد مطالعه قرار دادیم. در این کتاب سعی کردیم با استفاده از تصاویر و نمودارهای مختلف از تحقیات آزمایشگاهی صورت گرفته توسط محققین کشورمان و محققان خارجی مفهوم طیف‌سنجی در ناحیه مرئی-فرابنفش و کاربردهای آن را مورد بحث قرار دادیم. این کتاب شامل

۸ فصل می‌باشد

فصل ۱- اصول طیف‌سنجی در نواحی مرئی و فرابنفش

فصل ۲- اصول آزمایش طیف‌سنجی

فصل ۳- خطاهای طیف‌سنجی

فصل ۴- ارزیابی غلظت، نالید از داده‌های طیف‌سنجی

فصل ۵- بهینه‌سازی روش‌های طیف‌سنجی

فصل ۶- بعضی روش‌های ویژه در طیف‌سنجی

فصل ۷- کمپلکس شدن و طیف‌سنجی

فصل ۸- بعضی کاربردهای طیف‌سنجی در مرئی و فرابنفش

در نهایت، خدا را شاکریم که به ما توفیق تألیف این اثر را داد. این اثر مانند هزار خلق شده توسط بشر خالی از عیب نیست لذا از تمامی دانشجویان و دانش‌پژوهان عزیز خواهشمندیم که با ارایه پیشنهادها و نظرهای خود، ما را در تصحیح اشتباهاتمان یاری کنند. در آخر از خانواده-های عزیزمان که در این مدت سنگ صبور و مشوق ما بودند تشکر می‌نماییم. هم‌چنین تشکر ویژه از جناب آقای دکتر علی مصطفوی و جناب آقای دکتر علیمحمد تاجی که راهنمایی‌های خود را از ما دریغ نکردند به عمل می‌آوریم و از درگاه خداوند منان توفیق روزافزون را برای ایشان خواستاریم.

دکتر محمدعلی طاهر (استاد بخش شیمی دانشکده علوم دانشگاه شهید باهنر کرمان)

متین نقی‌زاده (دانشجوی دکترای نانوشیمی دانشکده علوم دانشگاه شهید باهنر کرمان،

انجمن پژوهشگران جوان دانشگاه شهید باهنر کرمان)