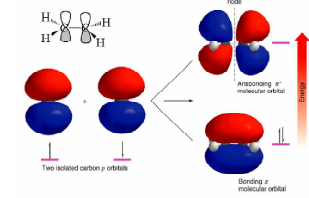


# طيف سنجي جذب اتمى ، نشر اتمى و فلورسانس اتمى

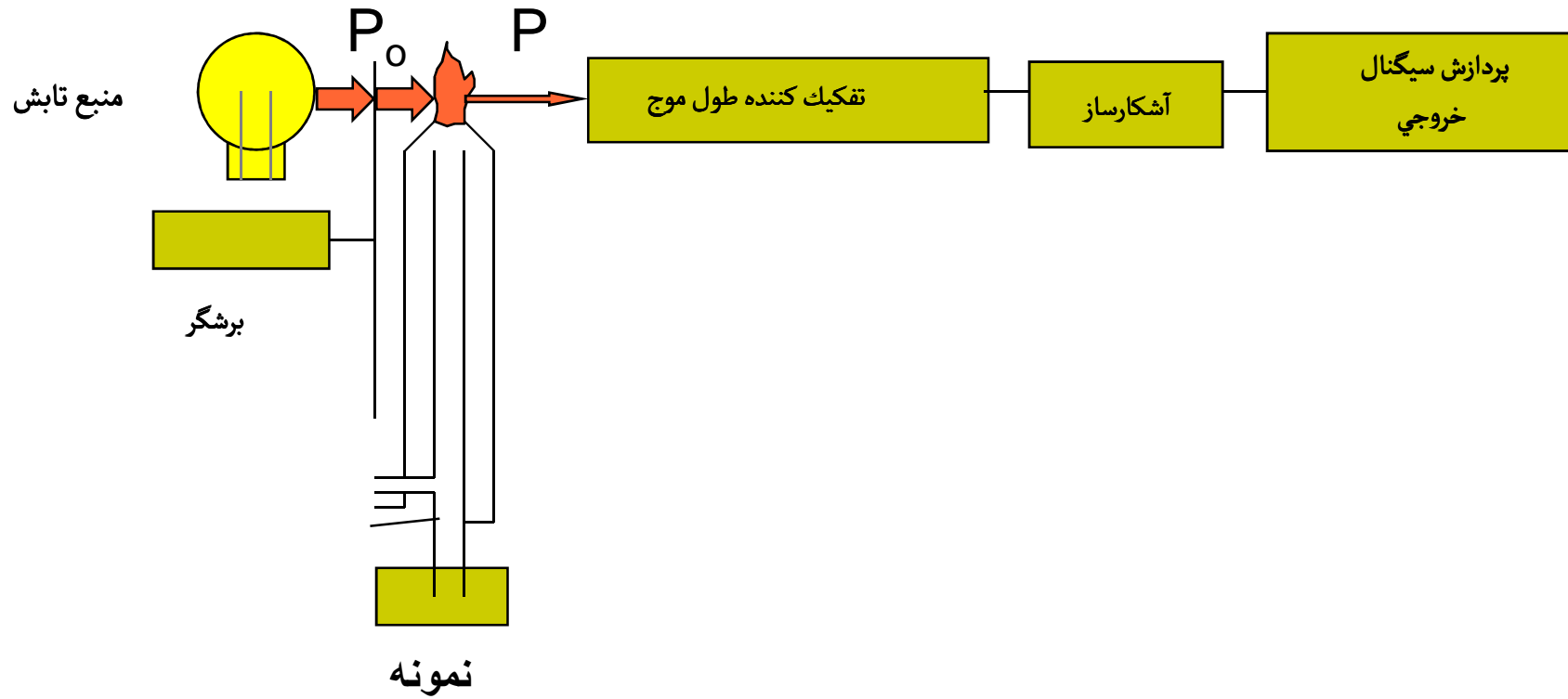
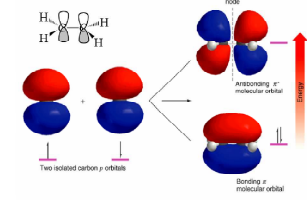


## هدف از این فصل

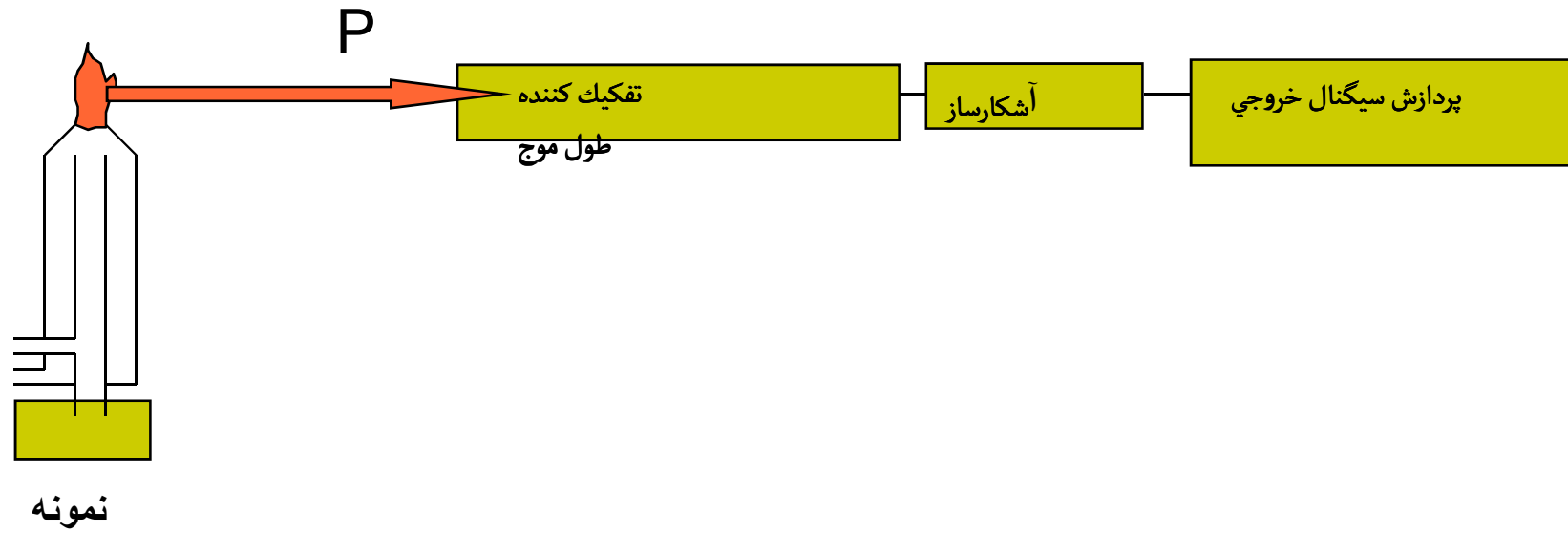
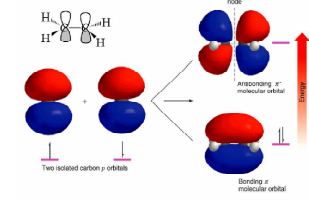


- آشنایی کامل با مبانی نظری روشهای طیف سنجی جذب اتمی ، نشر اتمی و فلورسانس اتمی
- آشنایی با دستگاهوری طیف سنج
- کاربرد طیف سنج های جذب اتمی ، نشر اتمی و فلورسانس اتمی

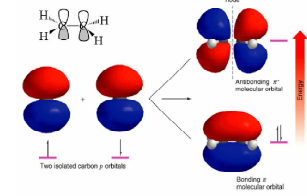
# طيف سنجي جذب اتمي



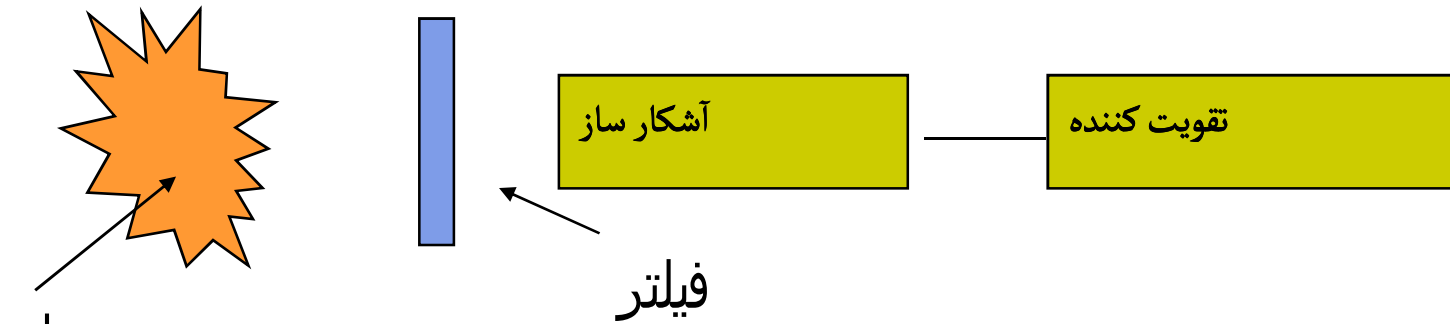
# نشرشعله اي



## فوتومتری شعله ای



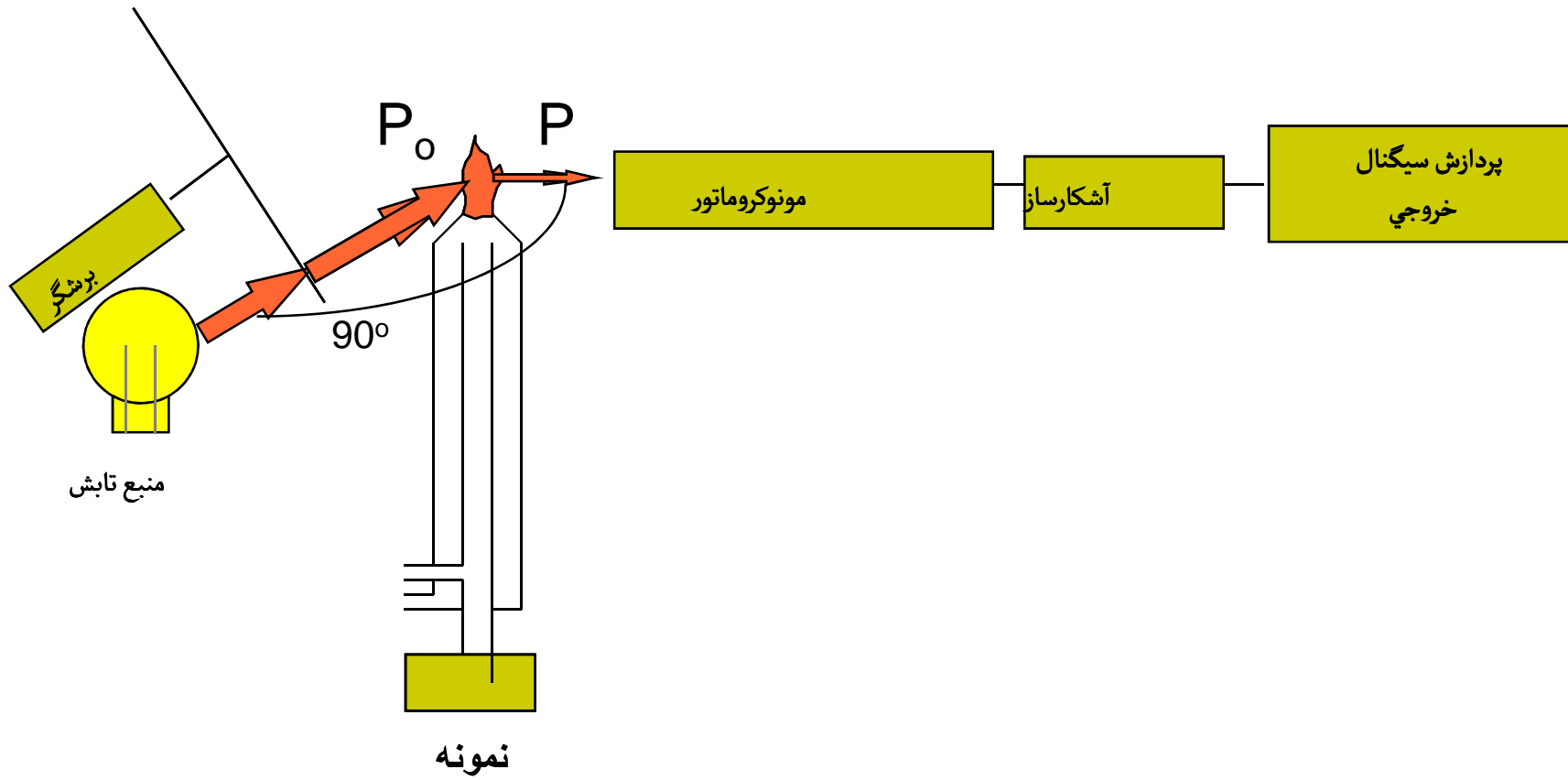
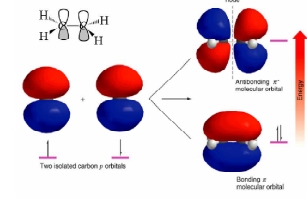
# Flame Atomic Emission Spectrometry (Flame Photometry)



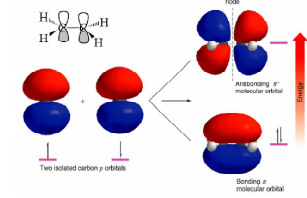
کاربرد:

اندازه گیری سدیم و پتاسیم در نمونه های کلینیکی

# طيف سنجي فلورسانس اتمى

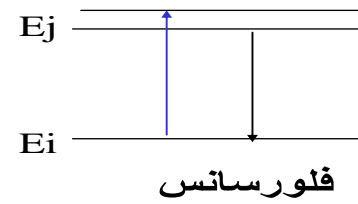
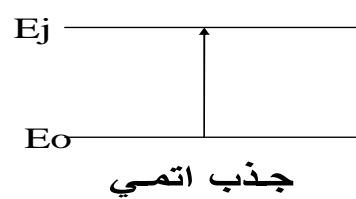
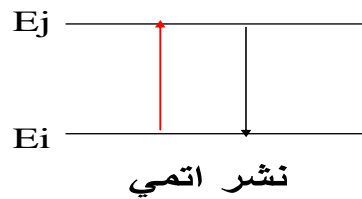


## طیف اتمی

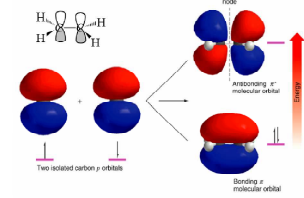


طیف اتمی نتیجه برهمکنش تابش الکترومغناطیس با ماده می باشد

زمانی که تابش با اتم بر همکنش دارد بقدر کافی انرژی دارد تا باعث تغییر در سطوح انرژی لایه ظرفیت شود.

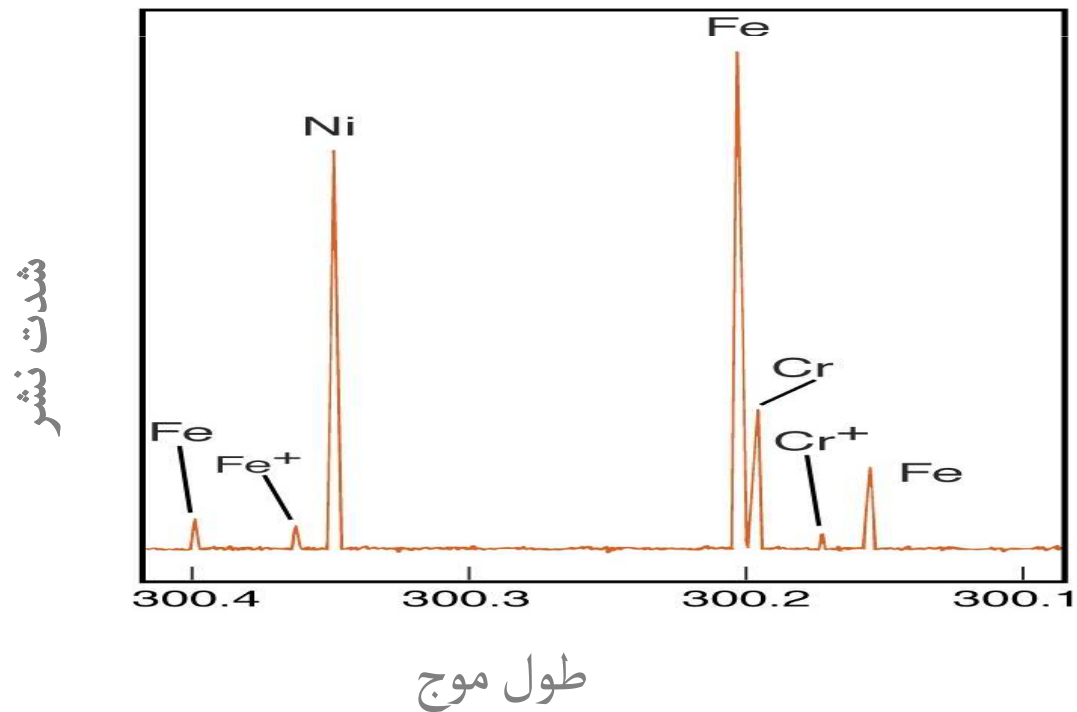


## پهنای خطوط طیفی



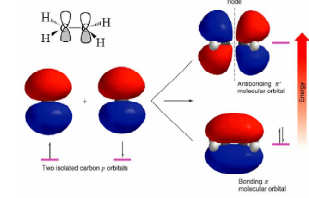
خطوط طیفی در طیف اتمی از نظر تئوری به طور نامحدودی باریک می باشند زیرا:

$$\Delta E = hc / \lambda$$





## پهنای خطوط طیفی



چند عامل باعث شده تا طیف های اتمی ، پهنتر از حالت تئوری باشند:

■ اثر داپلر:

این اثر به علت سرعت بالای اتم در گاز می باشد

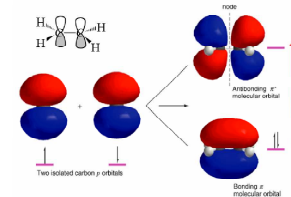
■ اصل عدم قطعیت هایزنبرگ:

این فاکتور مربوط به طول عمر کوتاه حالت برانگیخته می باشد (ثانیه  $10^{-9}$ )

■ اثر فشار:

این اثر به برخورد اتمها و از دست دادن انرژی آنها مربوط می شود.

## مشخصات منابع اتمی (اتم‌سازها) (حالت ایده‌آل)

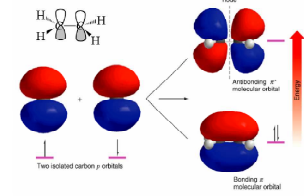


- ۱- تبدیل نمونه به حالت گازی شکل، بدون نیاز به مراحل مقدماتی
- ۲- اتمیزه نمودن تمام عناصر در تمام غلظتها (اتمیزاسیون کامل)
- ۳- شرایط عمل یکسان برای تمام عناصر و نمونه‌ها
- ۴- خطی بودن علامت تجزیه‌ای بر حسب غلظت برای تمامی عناصر
- ۵- عدم وجود اثر ماتریکس و تداخل
- ۶- انجام آنالیزهای دقیق و صمیم (تکرار پذیر و تکثیرپذیر)
- ۷- مقرون به صرفه بودن (قیمت پایین و هزینه نگهداری کم)
- ۸- کارکرد آسان و قابل اطمینان بودن

منابع اتم‌ساز (سل‌های اسپکتروسکوپی اتمی)

I- شعله

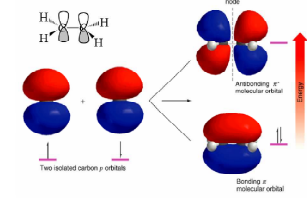
انجام نشر اتمی، جذب و فلورسانس اتمی



## منابع تولید بخارات اتمی (سل‌های اسپکتروسکوپی اتمی)

- شعله
- کوره
- قوسهای مستقیم و پیوسته الکتریکی
- جرقه‌های الکتریکی متناوب
- اتم‌ساز الکتروترمال
- پلاسمای میکروموج
- پلاسمای رادیویی
- لیزر
- ...و

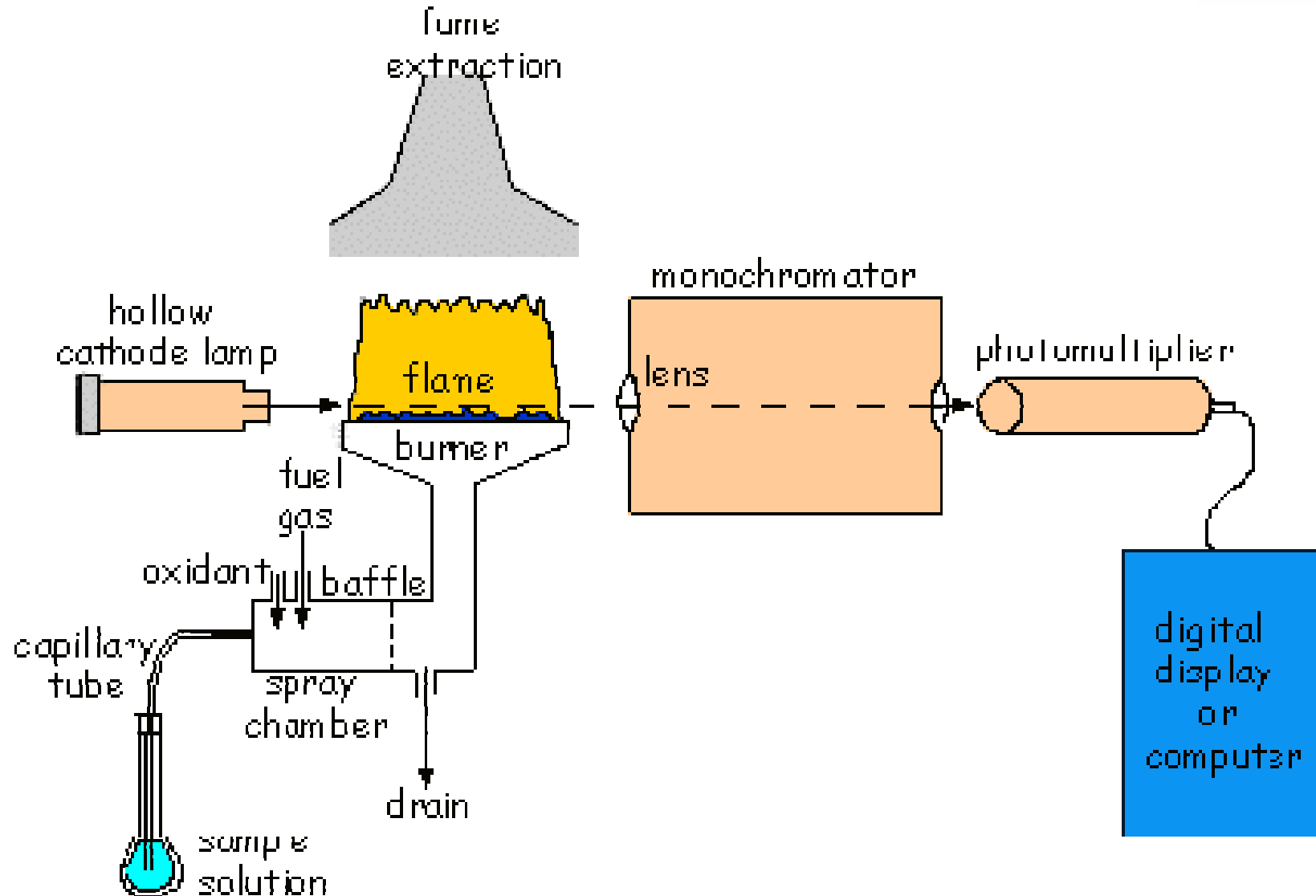
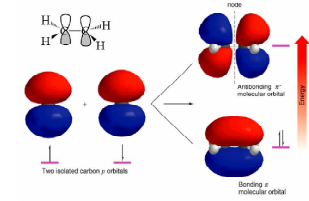
# منابع بخار اتمی



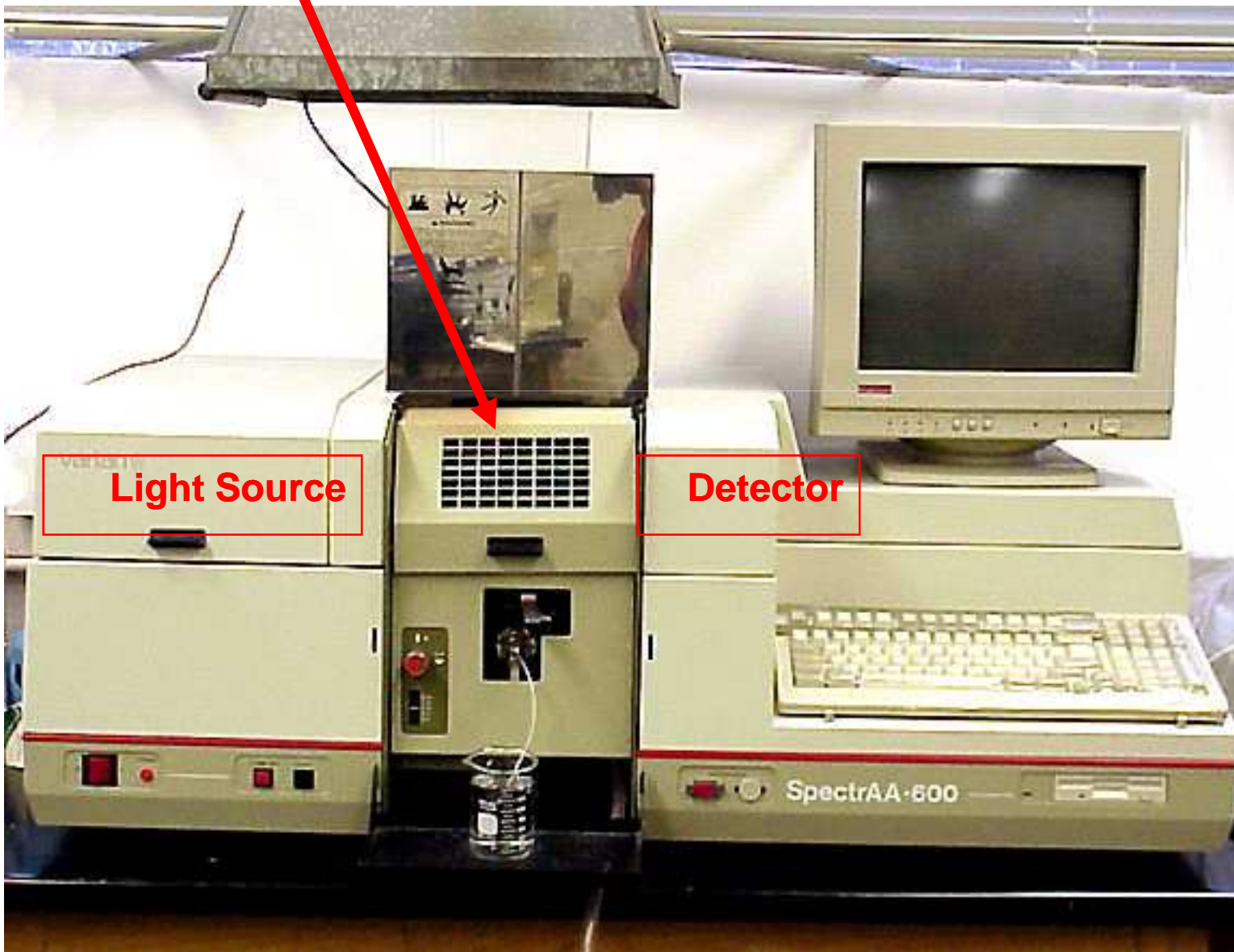
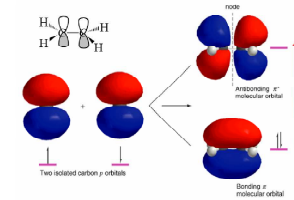
## مهمترین منبع : شعله

- نمونه بصورت محلول و در حالتی که به ذرات ریز و یکنواختی تبدیل شده ، بصورت غبار وارد شعله می شود.
- بخارات محلول حاوی نمونه به همراه سوخت و اکسیدان وارد مشعل می شوند

# Classic Flame Atomic Absorption Spectrometry



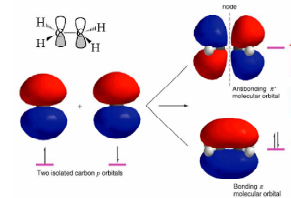
**Sample  
Compartment**



**Light Source**

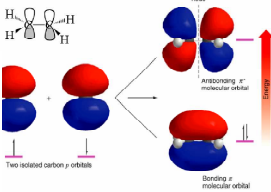
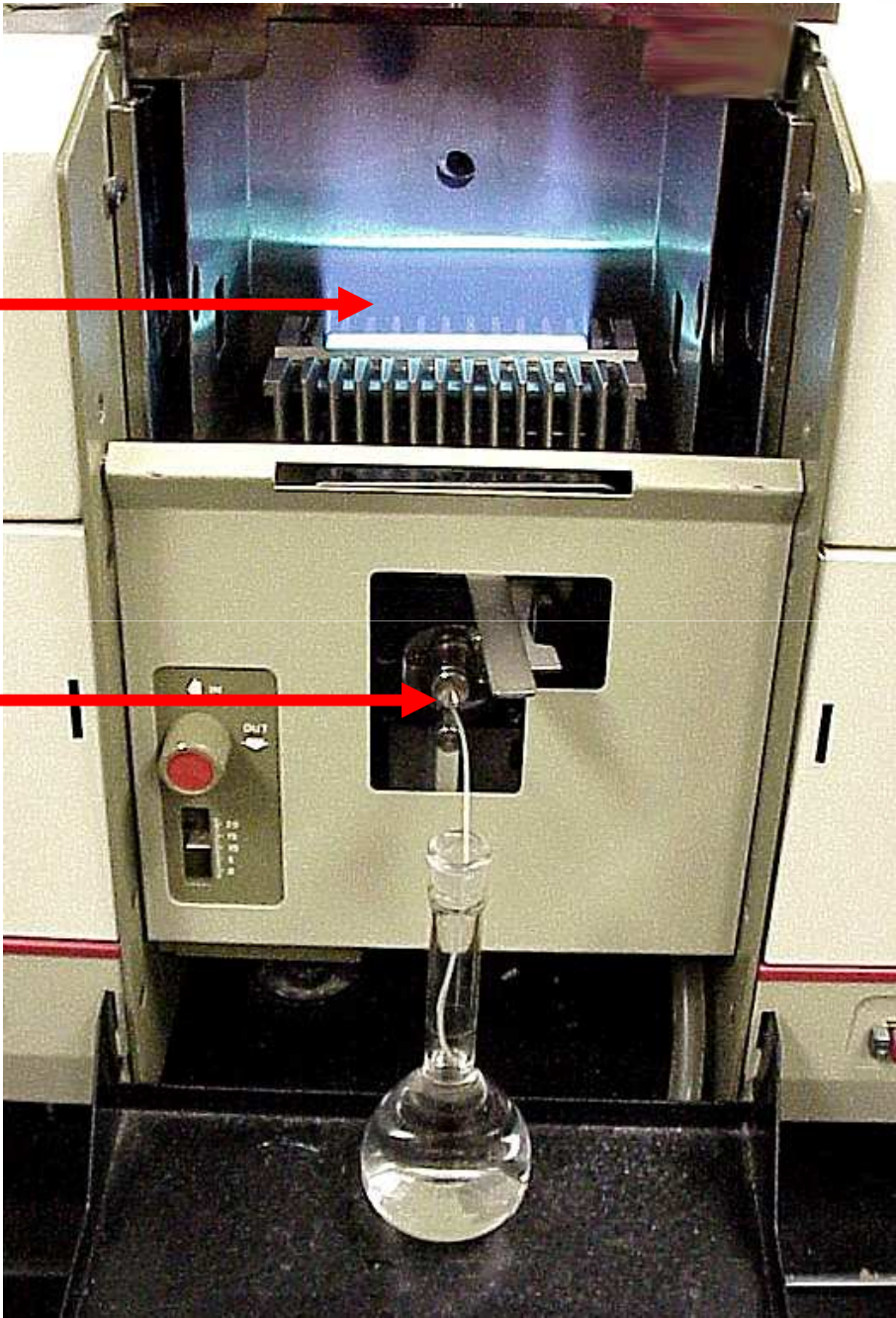
**Detector**

# Light Path

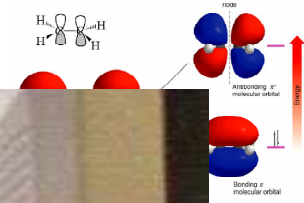


**Sample is vaporized in the flame.**

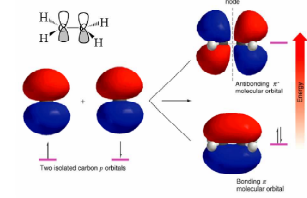
**Aspirator tube sucks the sample into the flame in the sample compartment.**





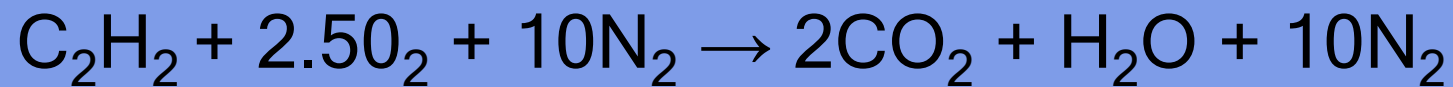


## انواع اکسیدانت / سوخت

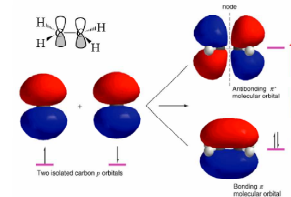


## air/acetylene

این شعله با دمای  $2300^{\circ}\text{C}$  در روش جذب اتمی و برای بیشتر عناصر بهترین انتخاب می باشد. دمای پایین در مقایسه با شعله اکسید نیترو-استیلن به تشکیل بیشتر اتمهای خنثی کمک می کند.



## انواع اکسیدانت / سوخت

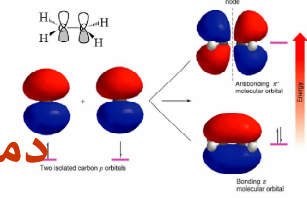


## nitrous oxide/acetylene

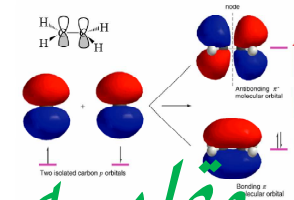
این شعله با درجه حرارت بالاتر ( $2750^{\circ}\text{C}$ ) به علت غلظت بالای گروه های  $\text{NH}$  و  $\text{CN}$  که احیا کننده های قوی بوده برای عناصری که اکسیدهای دیرگداز تشکیل می دهند مناسب می باشد. این شعله همچنین از تداخلهای تبخیری که در شعله هوا - استیلن رخ می دهند جلوگیری می کند.



## دماي شعله با توجه به نوع سوخت



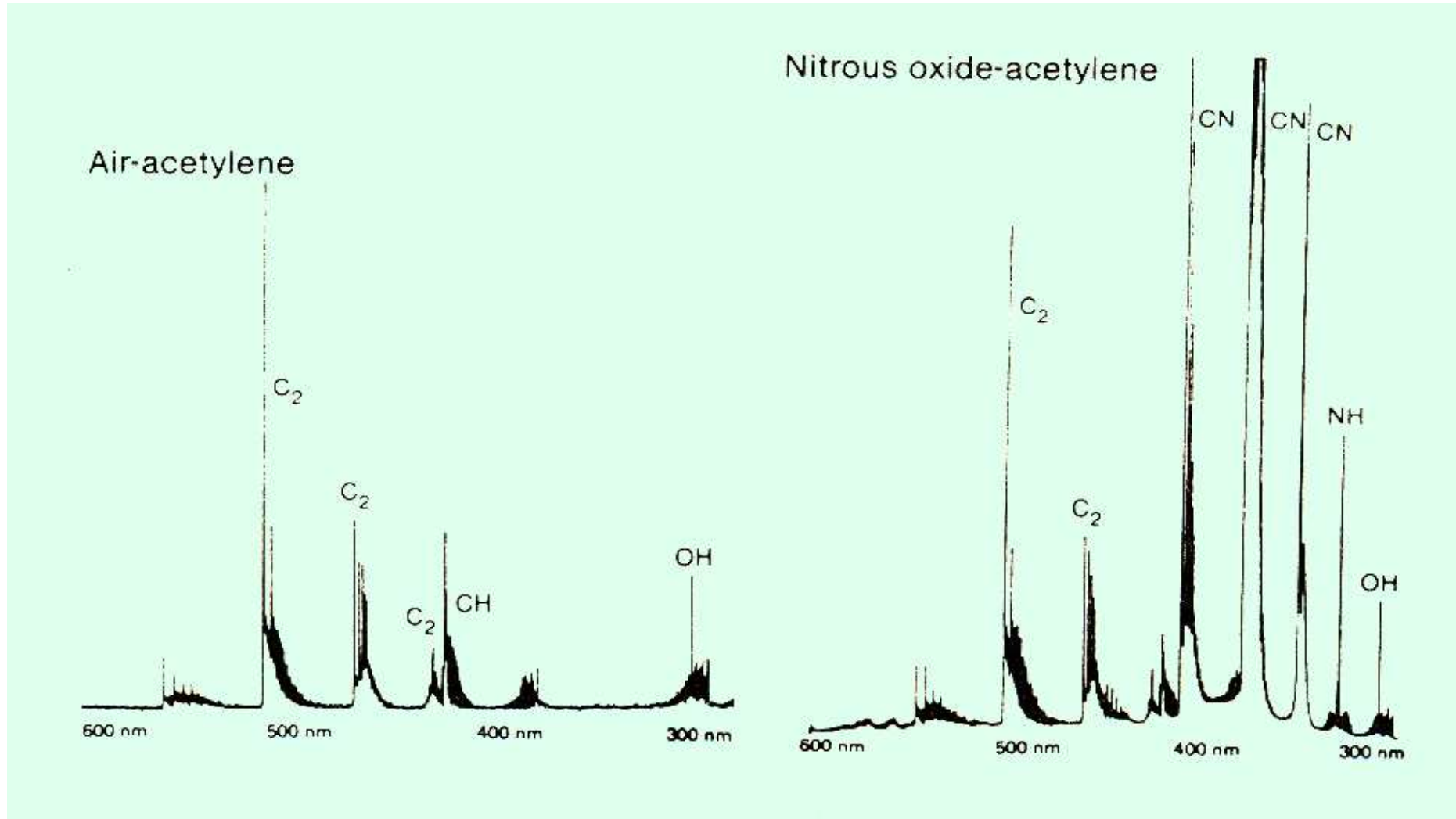
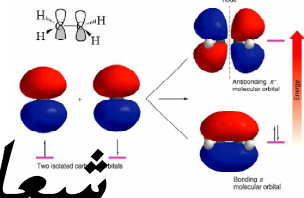
Fuel	Oxidant	Temperatures, °C	Maximum Burning Velocity (cm s <sup>-1</sup> )
Natural gas	Air	1700–1900	39–43
Natural gas	Oxygen	2700–2800	370–390
Hydrogen	Air	2000–2100	300–440
Hydrogen	Oxygen	2550–2700	900–1400
Acetylene	Air	2100–2400	158–266
Acetylene	Oxygen	3050–3150	1100–2480
Acetylene	Nitrous oxide	2600–2800	285



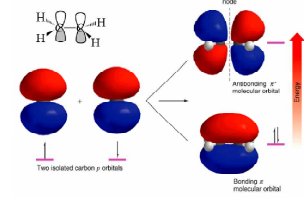
## مقایسه شعله هوا - استیلن با نیتروژن اکسید - استیلن

مشخصات	شعله هوا - استیلن	شعله نیتروژن اکسید - استیلن
طول شکاف مشعل	10 cm	5 cm
سوخت	استیلن	استیلن
اکسیدان	اکسیژن موجود در هوا	$N_2O$ گاز نیتروژن اکسید
درجه حرارت	کمتر	بیشتر
نوع شعله	احیا کننده ضعیف	$CN, NH$ احیا کننده قوی

# مقایسه طیف نوری شعله هوا - استیلن با اکسید نیترو - استیلن

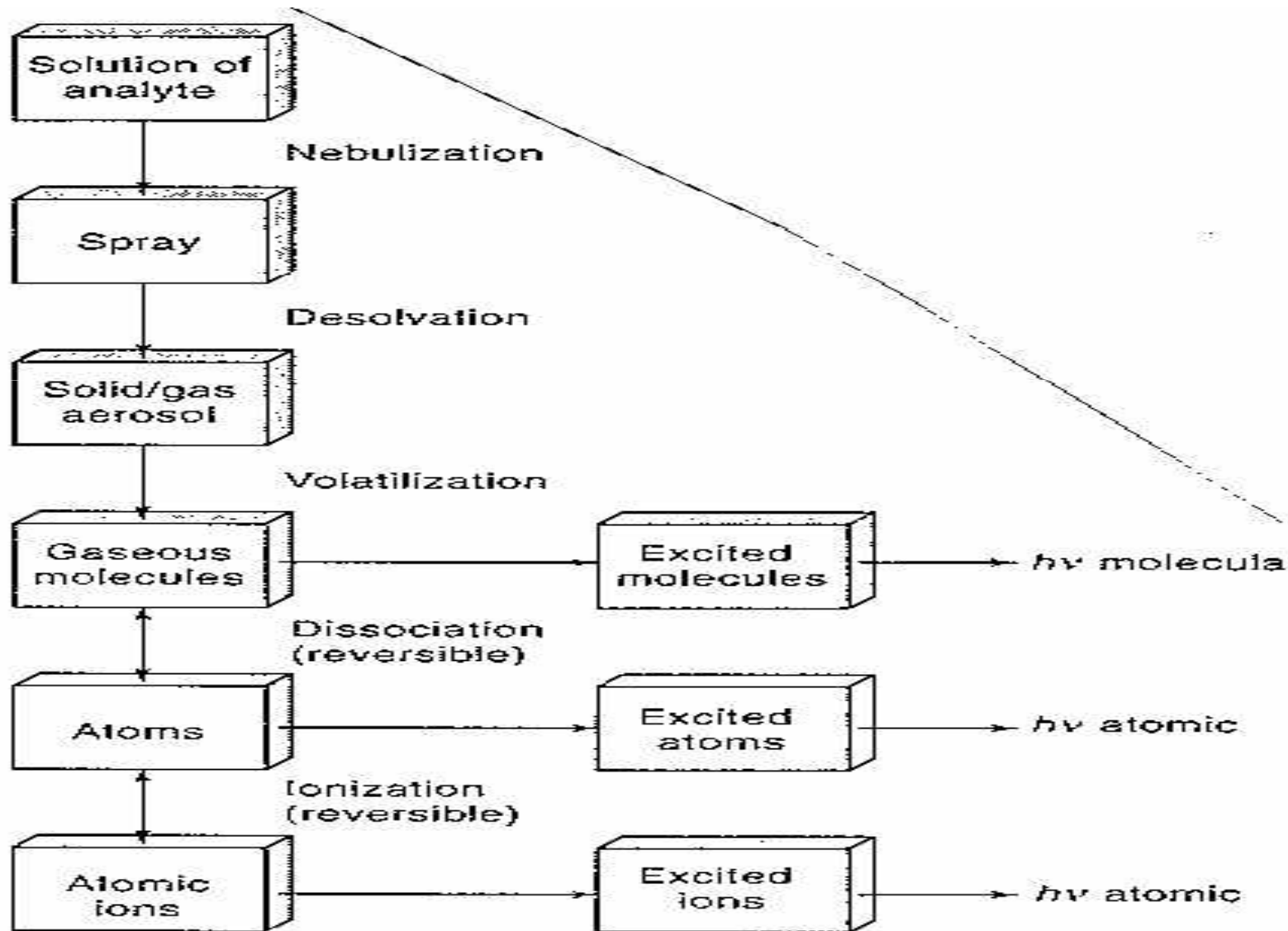
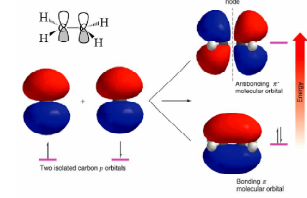


## مراحل و فرایندهای تشکیل اتم



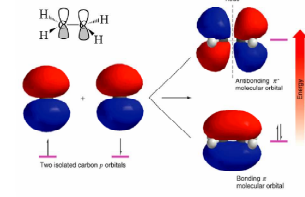
- انتقال محلول (بوسیله لوله موئینه)
- ریزکنندگی نمونه (تزریق و پاشیدن محلول)
- انتقال ذرات ریز
- تبخیر و حذف حلال
- تعادل بین ذرات تبخیرشده
- اندازه گیری جذب یا نشر

# مراحل و فرایندهای تشکیل اتم





## مراحل و فرایندهای تشکیل اتم



محلول MX

*nebulisation*

قطره های ریز aerosol

*solvent evaporation*

نمک MX

*vaporization*

مولکولهای MX

*Dissociation*

اتم های M

فرایندهای شعله

$M^*$

MX

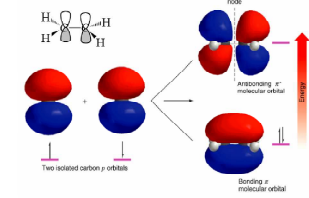
تحريك شده

$M^+$

تشکیل ترکیب

یونیزه شده

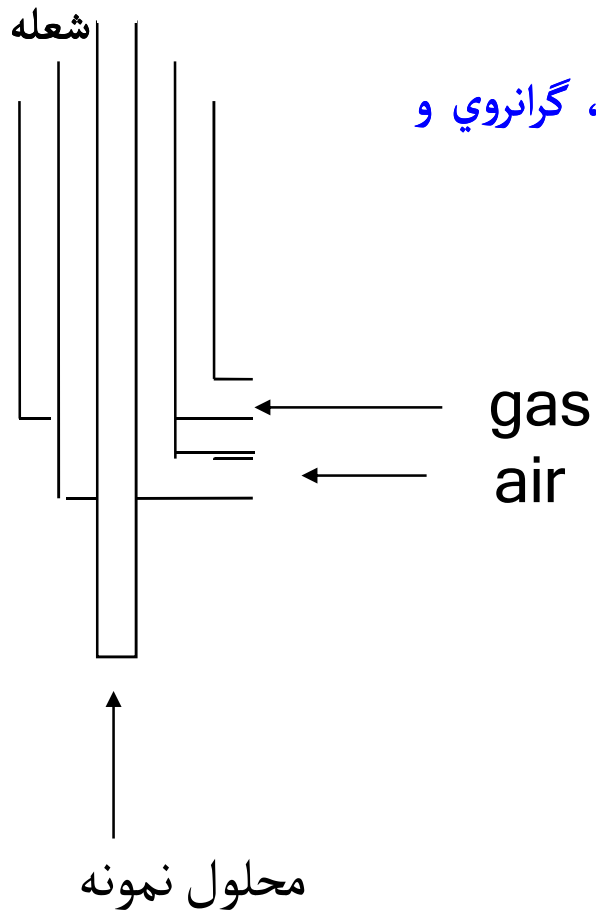
## انتقال محلول



■ سرعت انتقال نمونه و استاندارد باید یکسان باشد.

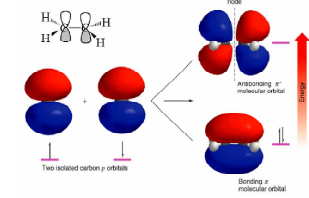
■ سرعت انتقال نمونه به سرعت جریان گاز اکسید کننده، گرانی و

کشش سطحی نمونه بستگی دارد.



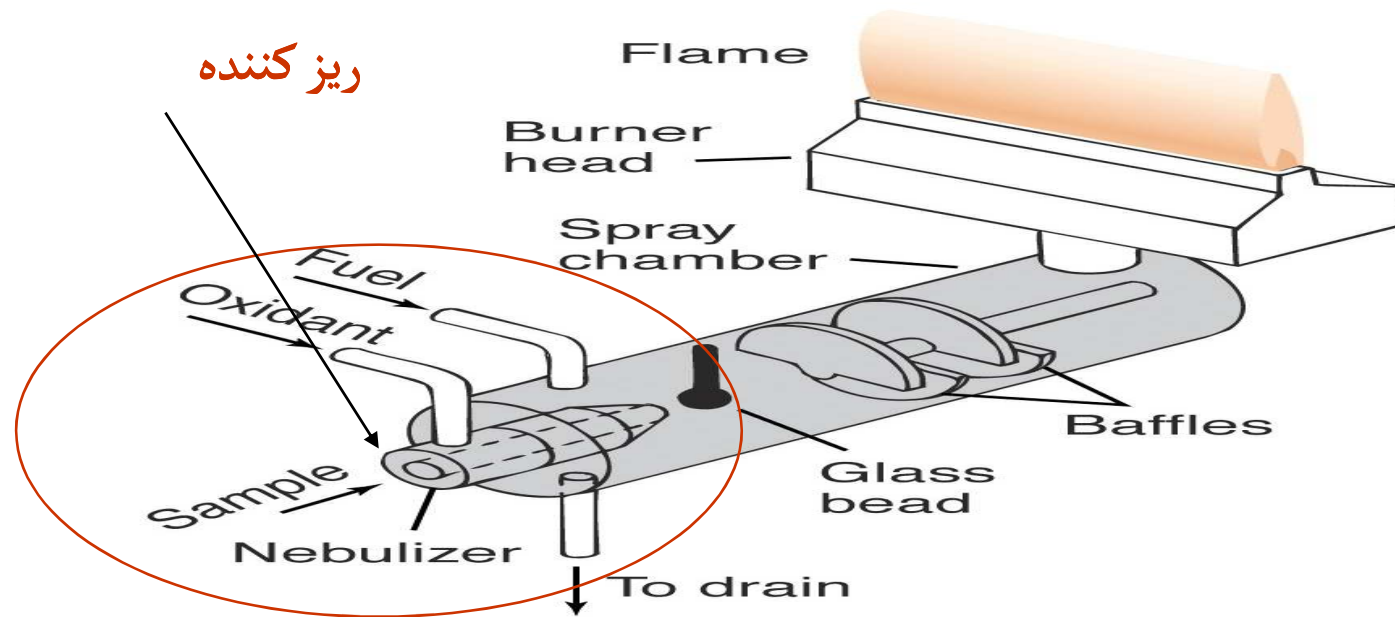
# Nebuliser

## ريز كنندگي نمونه

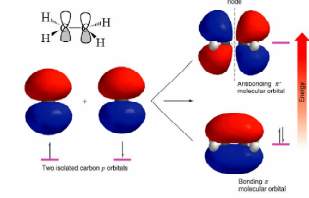


■ در اين تبديل محلول به ذرات ريز و غبار مانند انجام مي شود.

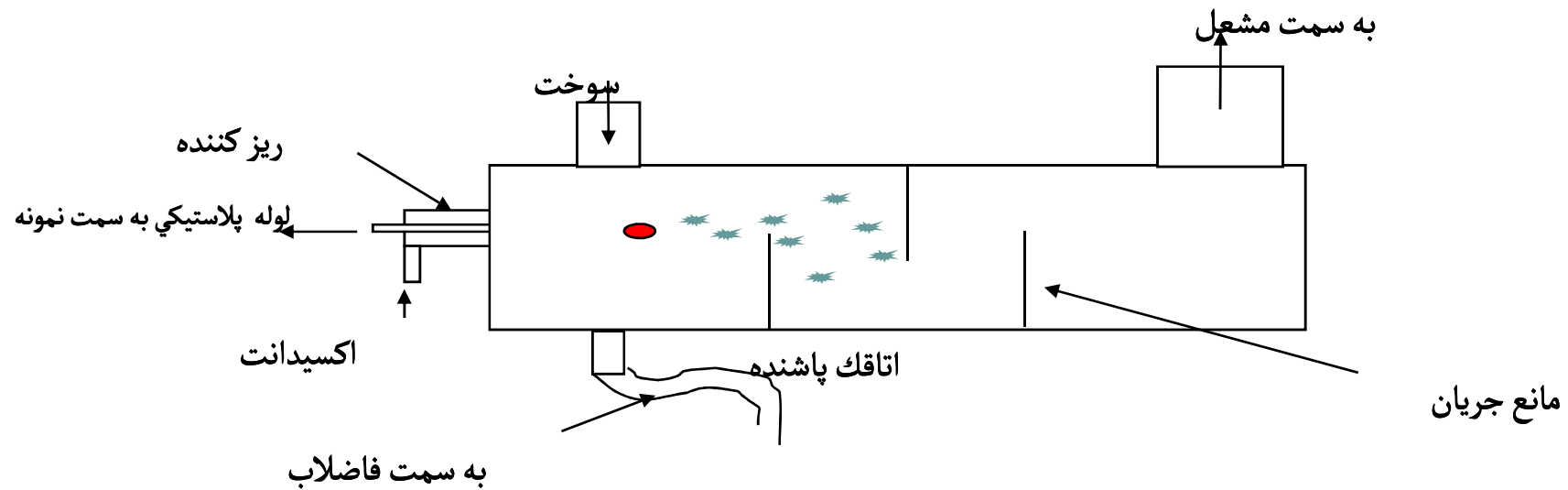
■ معمولاً از يك ريزكننده بادي هم مركز استفاده مي شود.



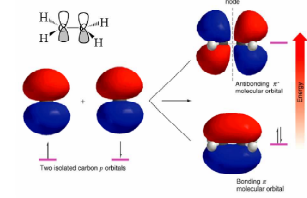
## انتقال ذرات ریز



با مانعهایی که در اتاقک پاشنده وجود دارد تنها ذرات بسیار ریز به شعله می رسند و ذرات و قطرات درشت حذف می گردند.



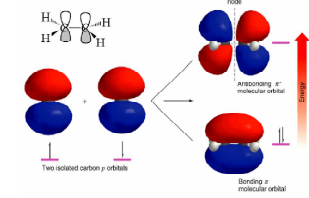
## حلال زدایی



■ اولین مرحله در شعله حلال زدایی می باشد.

■ سرعت حلال زدایی بستگی به عواملی مانند اندازه ذرات ، نوع حلال ، سرعت ذرات ، نوع و ترکیب شعله و درجه حرارت دارد.

## تبخیر



■ در این مرحله ذرات نمک به بخار تبدیل می شوند.

■ تداخل های جذبی و نشری در این مرحله انجام می شود.

مثال:

تداخل فسفات در نشر کلسیم

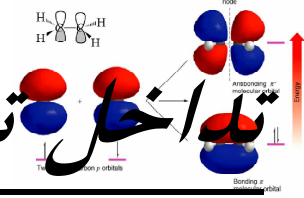
تداخل **Al** در جذب منیزیم

● راههای کاهش تداخل های تبخیری عبارت است از:

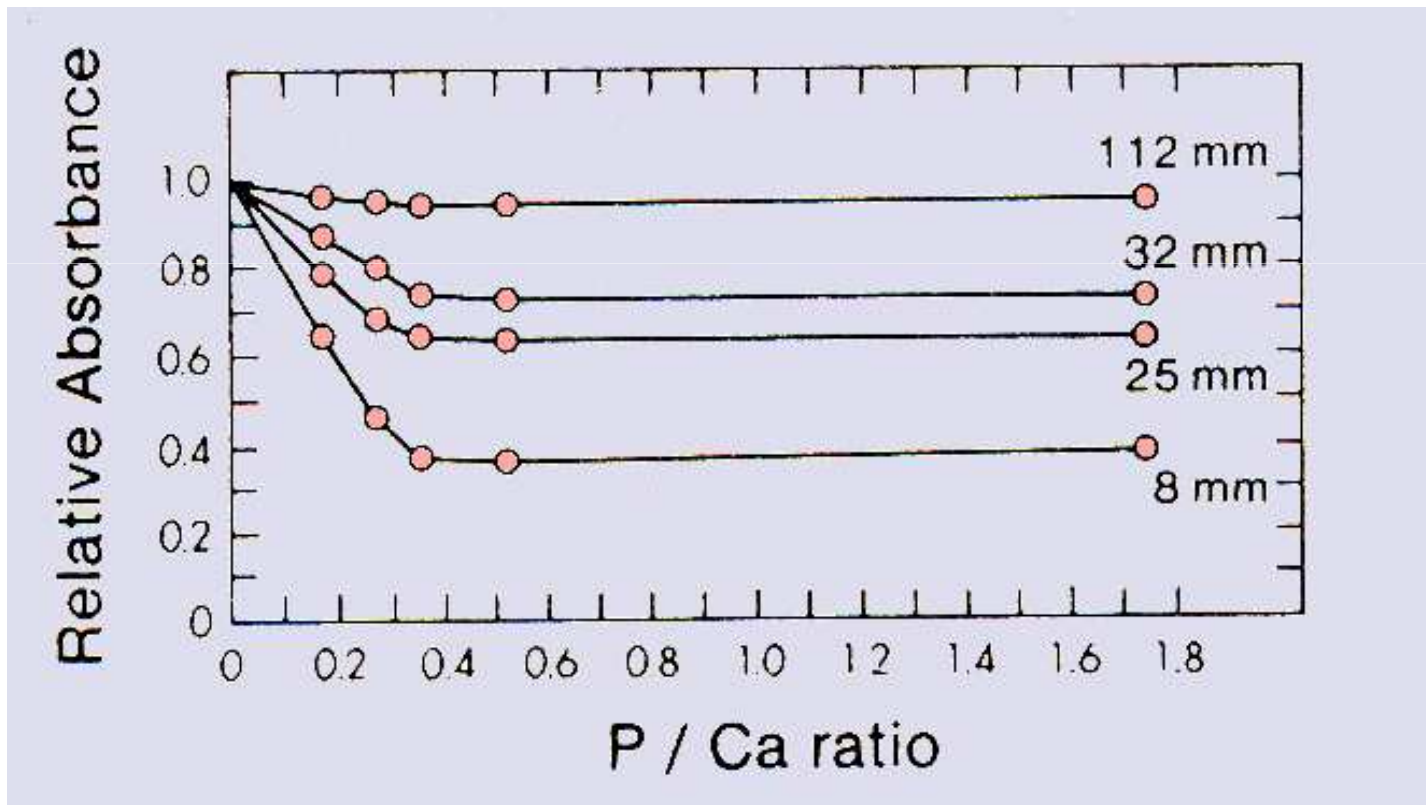
افزایش نمکهای **La** یا **Sr**

افزایش یک عامل کمپلکس دهنده

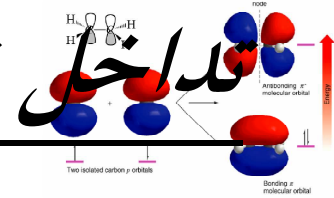
# تداخل تبخیری فسفات در علامت جذب اتمی



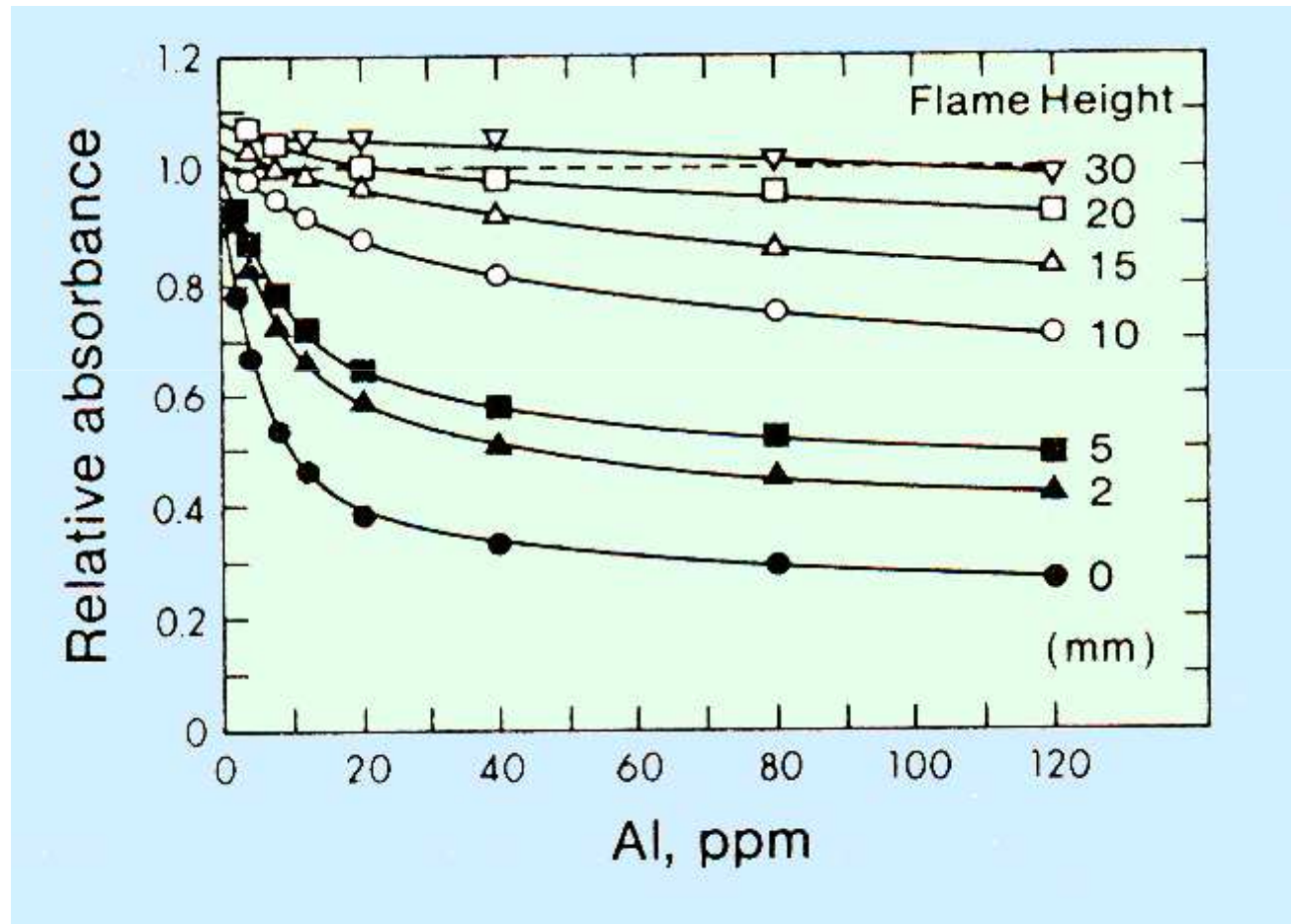
## کلسیم



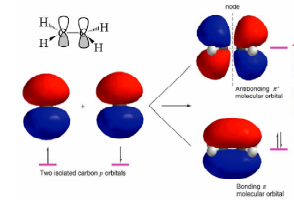
# تداخلی تبخیری آلومینیوم در علامت جذب اتمی



## منیزیم







راههای رفع  
مشکل تداخلها

افزایش نمکهای  
Sr و La

کاتیونهای رقابت کننده

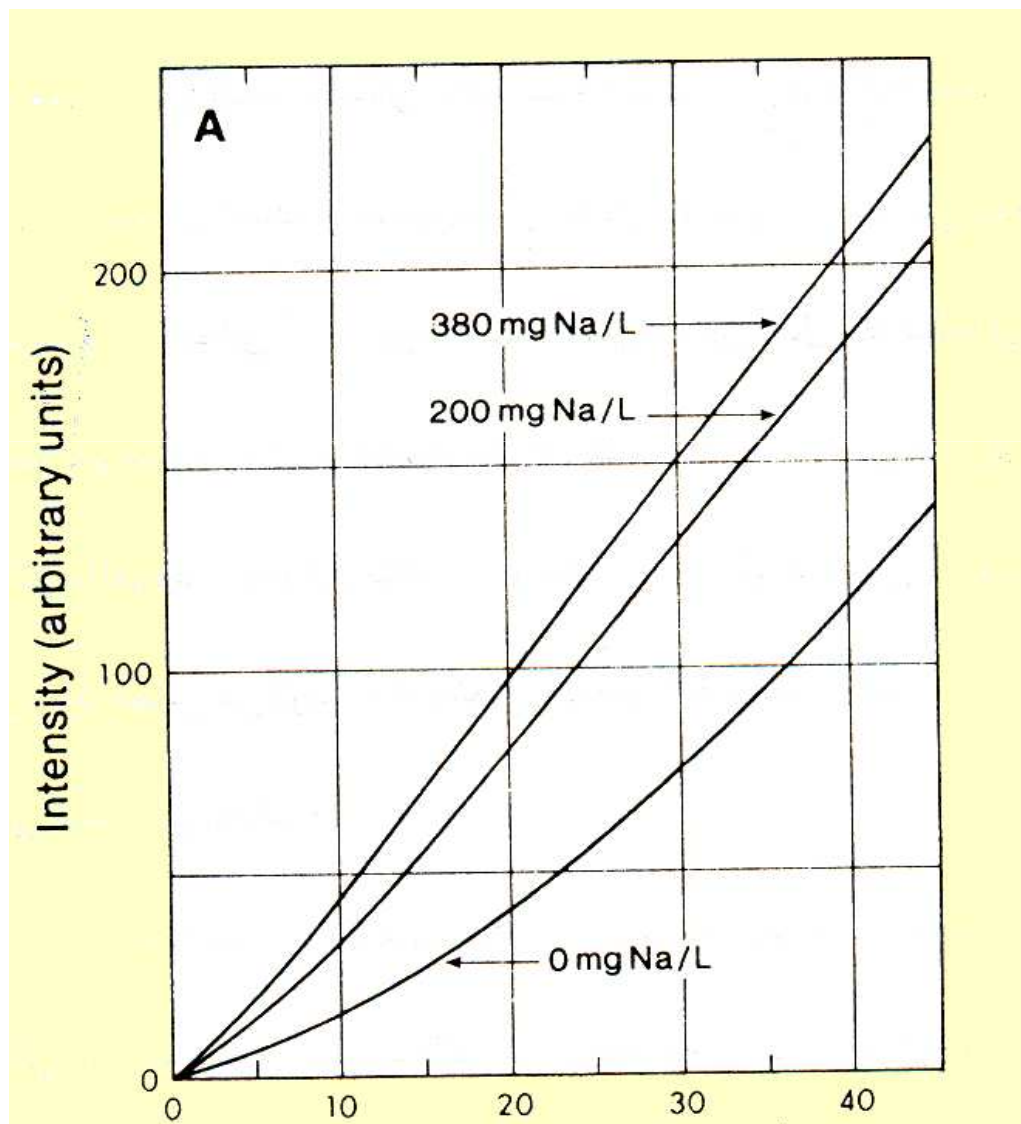
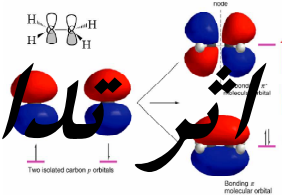
افزایش زمان تبخیر

تبخیر بیشتر  
اکسیدهای دیرگداز

استفاده از شعله  
اکسید نیترو - استیلن  
بجای هوا - استیلن

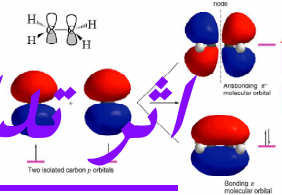
افزایش درجه حرارت  
محیط احیایی و جلوگیری  
از تشکیل اکسیدهای فلزی

# اثر قاتا حل یونی شدن سدیم بر نشر پتاسیم

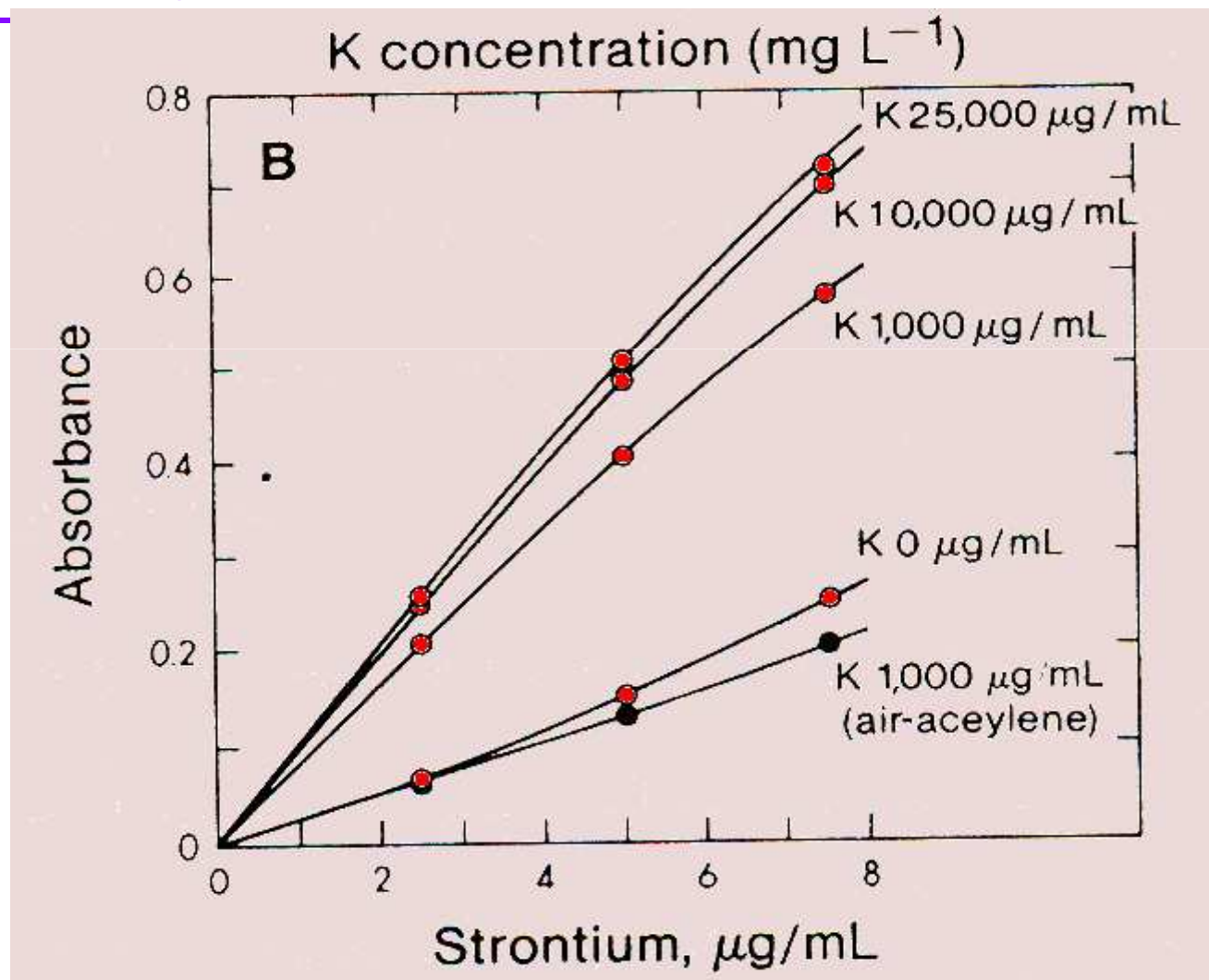


- در اثر یونی شدن سدیم و افزایش غلظت الکترونیهای سرگردان در شعله ، پتاسیم یونی نمی شود

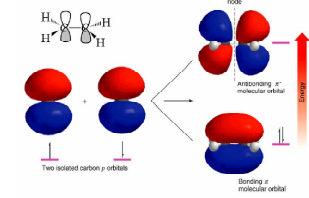
# اثر تداخل یونی شدن پتاسیم بر جذب استرونیسیم



## در شعله اکسید نیترو - استیلن



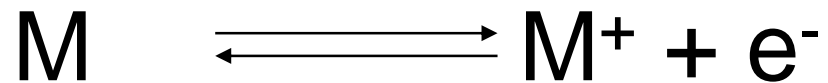
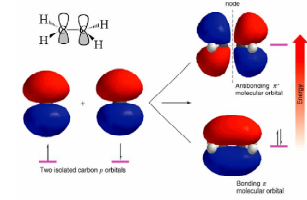
## تعادل بین اجزاء تبخیر شده



■ در این مرحله تداخل یونی شدن صورت می گیرد.

■ حضور عنصری که به آسانی یونیزه می شود مانند  $K$ ،  $Na$  و  $Cs$  میتواند نسبت یون / اتم را برای عنصر دیگر افزایش دهد.

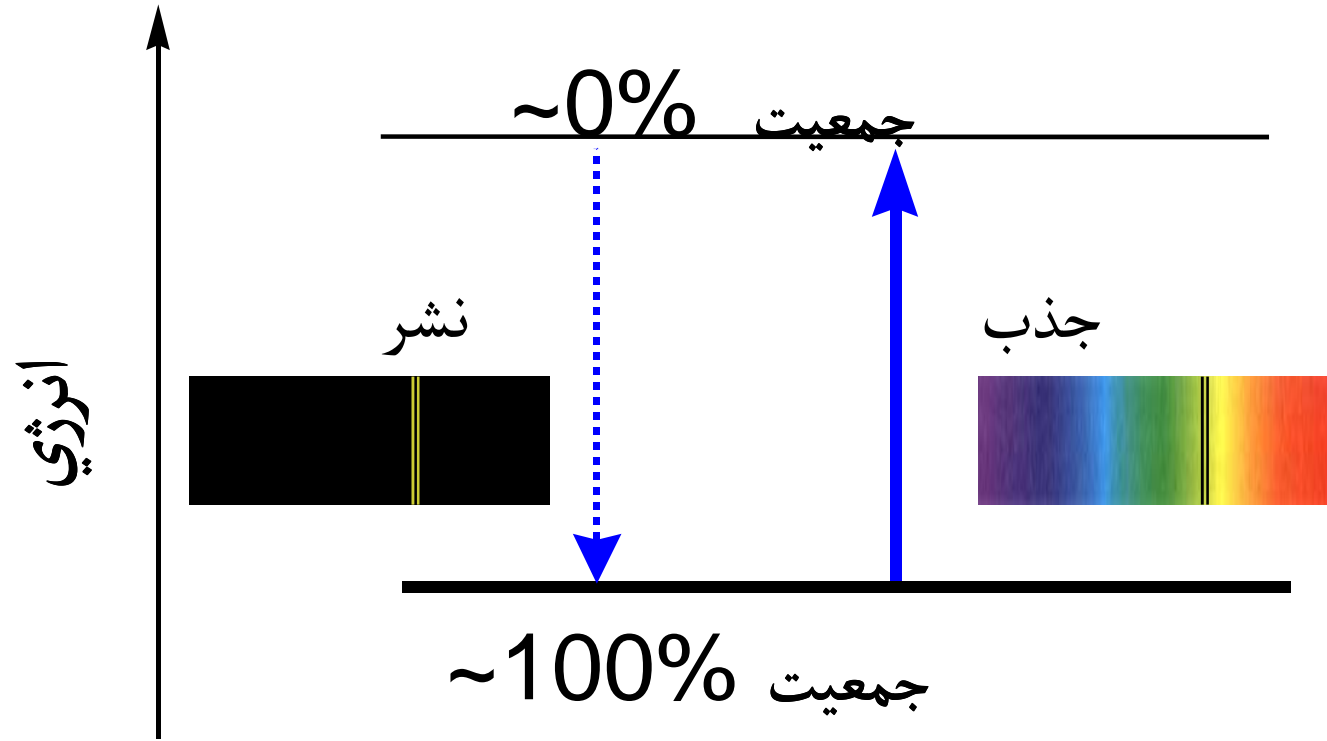
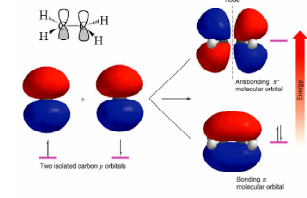
## یونیزاسیون در شعله



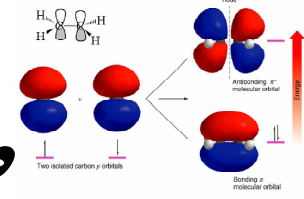
$$K = \frac{[M^+][e^-]}{[M]} = \left( \frac{x^2}{1-x} \right)$$

اگر شما مقدار زیادی از عنصری که به راحتی یونیزه می شود به شعله اضافه کنید تعادل به سمت چپ جابجا می شود و از یونیزاسیون جلوگیری می شود.

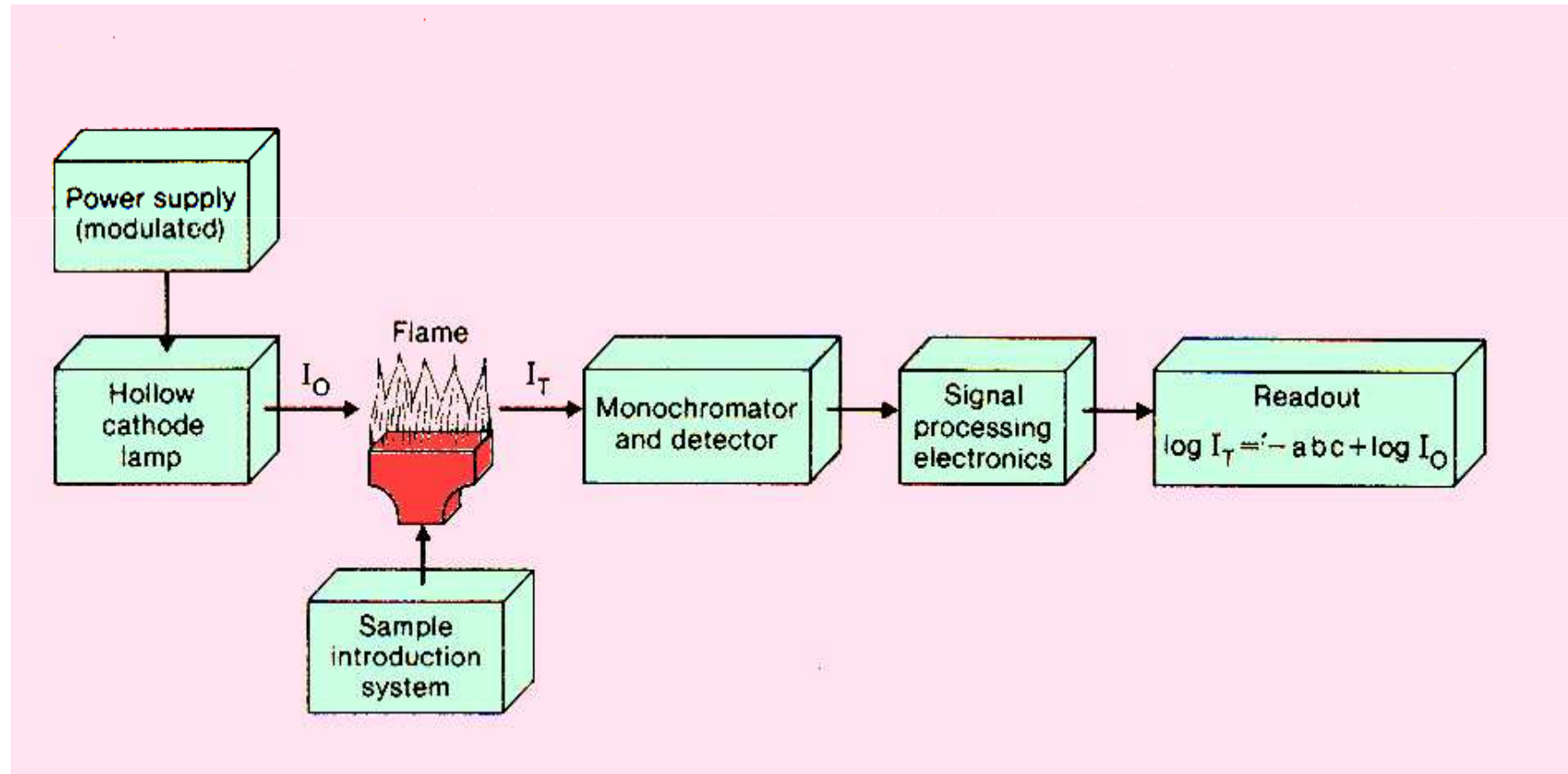
# جذب و نشر اتمی



# طیف سنجی جذب اتمی (AAS)

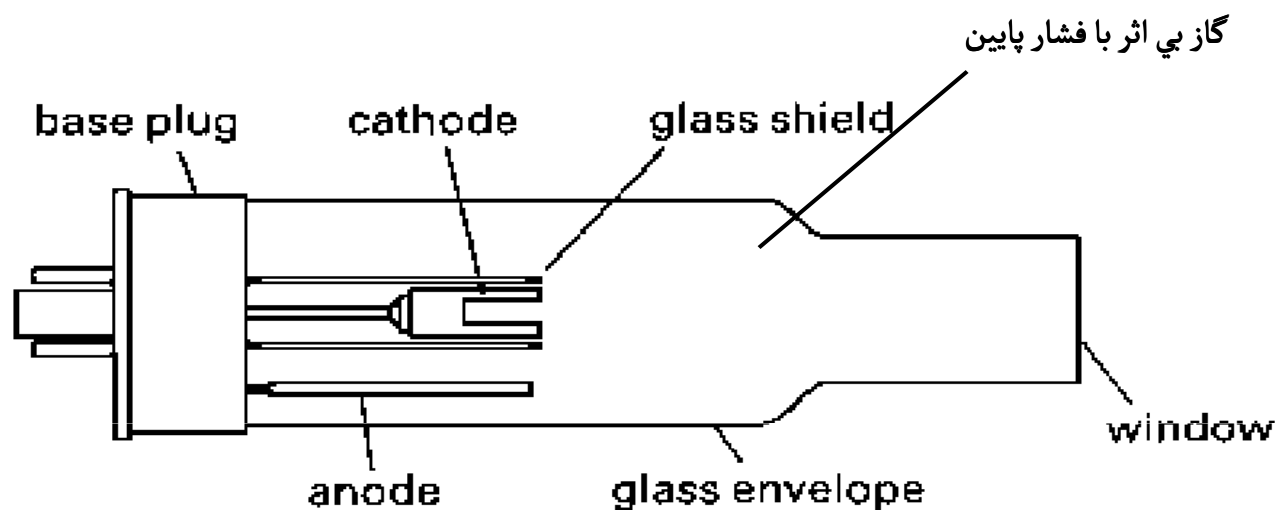
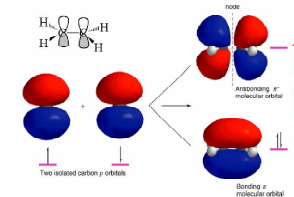


## Atomic Absorption Spectrometry



# Hollow cathode lamp

## لامپ کاتد توخالی

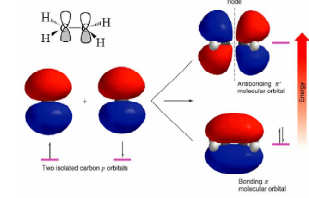


طیف ایجاد شده به وسیله لامپ طیف عنصر مورد نظر  
و گاز پرکننده که معمولاً نئون است می باشد.





## لامپ کاتد توخالی

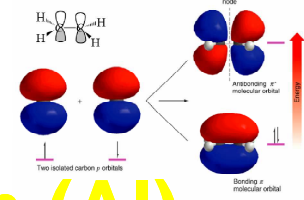


■ برای لامپ کاتد توخالی تکفام سازی موردنیاز است که فقط بتواند خط طیفی را از لامپ جدا کند.

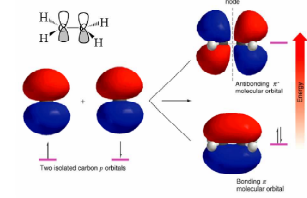
■ در صوتیکه در روش **AAS** از يك منبع پیوسته مانند لامپ دوتریم استفاده کنیم حساسیت و دقت اندازه گیری به شدت کاهش می یابد.



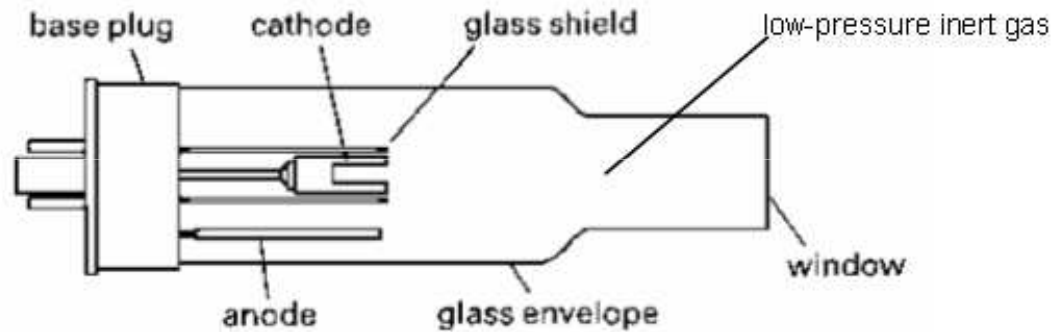
# A hollow cathode lamp for Aluminum (Al)



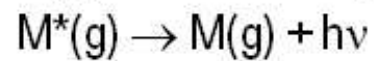
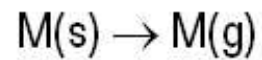
# اساس کار ہالوکاتڈ لامپ



## Hollow cathode lamp



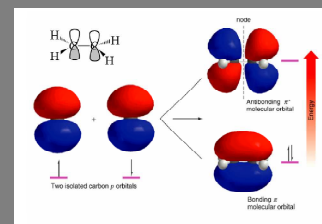
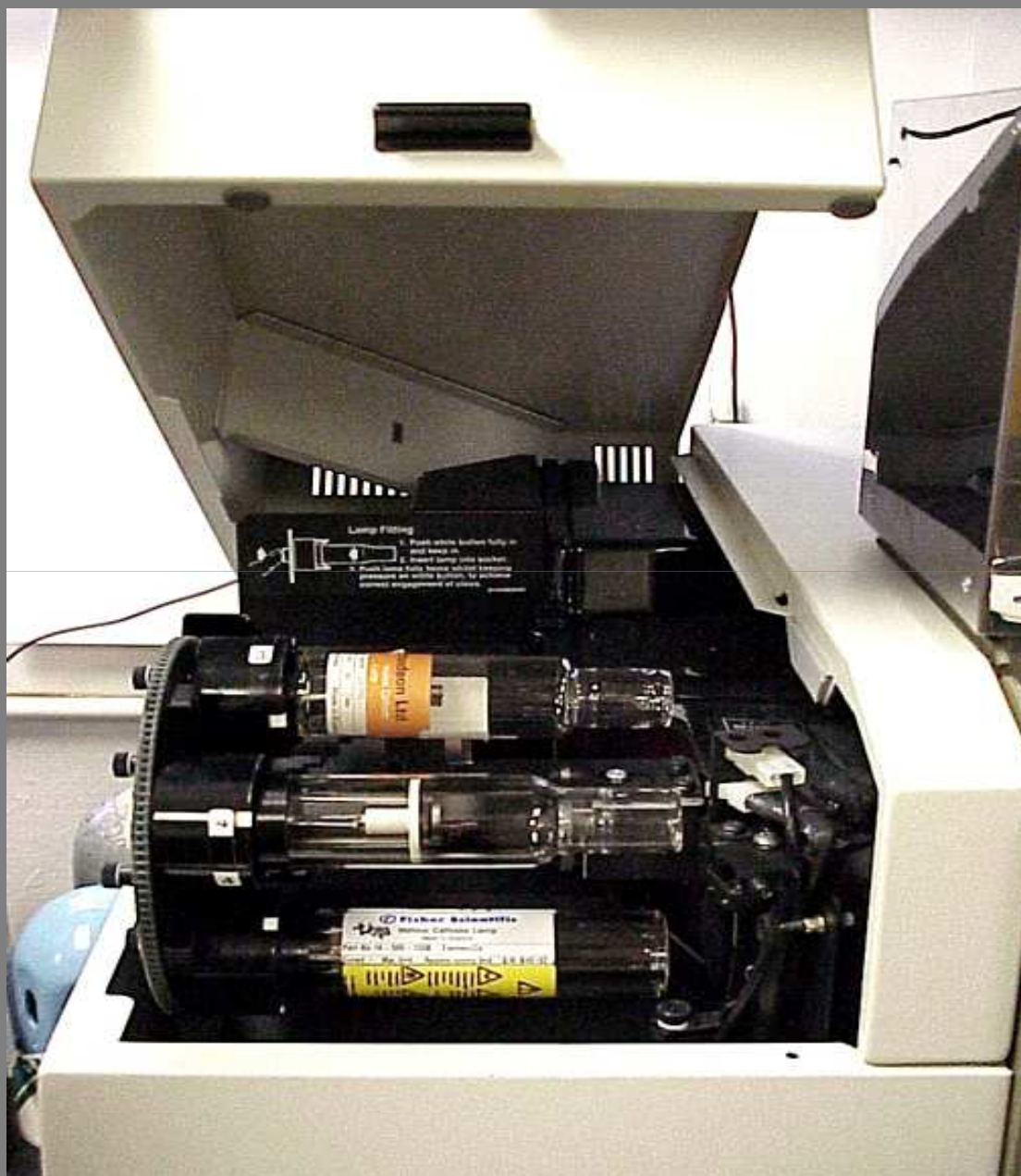
Electron and ionic impact on cathode



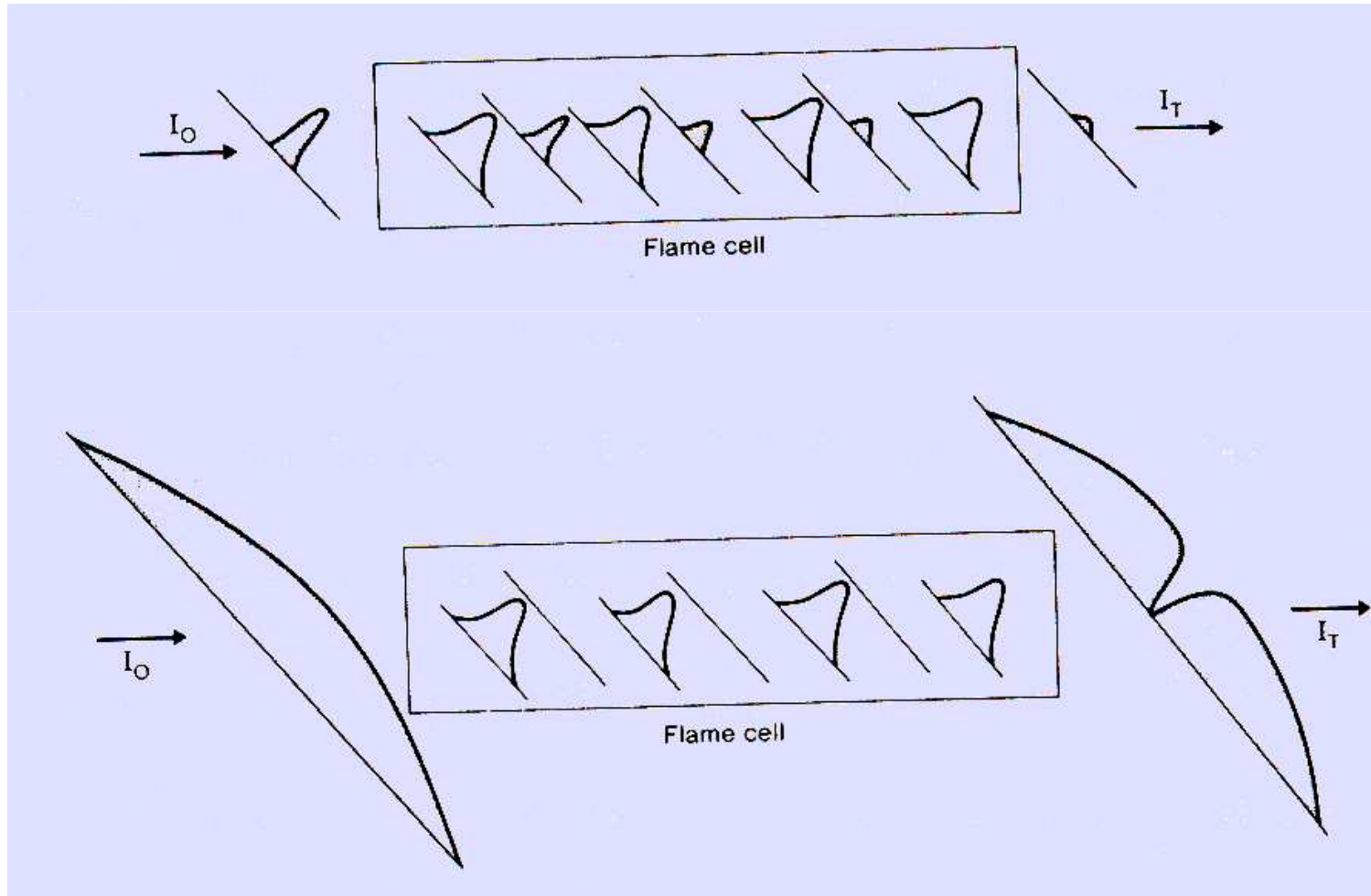
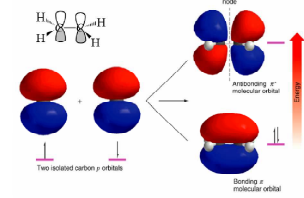
The black "getter" spot



Thin lay of cathode material

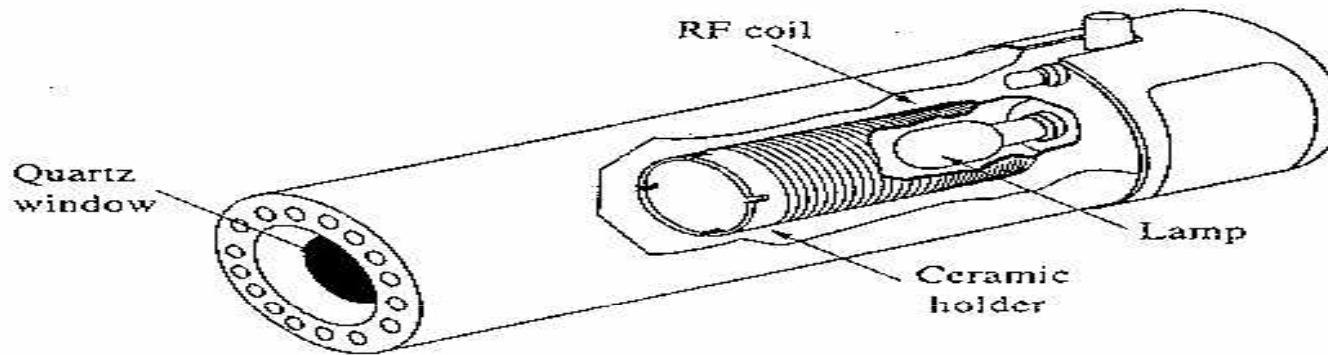
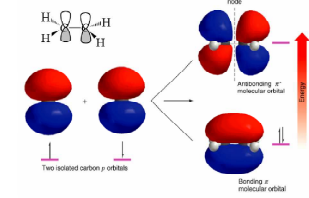


# اثر عرض نوار بر دقت اندازه گیری در طیف سنجی جذب اتمی



## لامپهای تخلیه بدون الکتروود

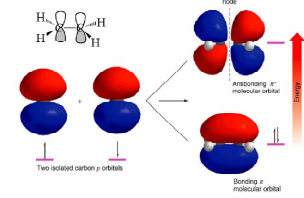
# Electrodeless Discharge Lamp



در این روش مقدار کمی از عنصر مورد نظر یا نمک آن را همراه مقدار کمی گاز بی اثر در داخل یک حباب کوارتز در داخل یک استوانه سرامیکی که دور آن یک تشدید کننده پیچانده شده قرار می دهند. هنگامی یک میدان رادیوفرکانس اعمال شود انرژی حاصل گاز بی اثر را یونی کرده و اتمهای فلز داخل حباب را تحریک می کند و طیف نشری فلز ایجاد می شود.

# اندازه گیری به روش جذب

## اتمی



در بهترین شرایط از قانون بیر پیروی می کند

$$I_t = I_0 (10^{-abc})$$

$C$  = غلظت مولار

$a$  = ضریب جذب

$I_t$  = شدت تابش عبور شده

$b$  = مسیر عبور نور

$I_0$  = شدت تابش اولیه

ولی در عمل عواملی باعث می شوند که کاملاً مطابق با قانون بیر عملی نباشد.

$$I_t = I_0 (10^{-abc}) + I_{au} + I_e - I_{ba} - I_s$$

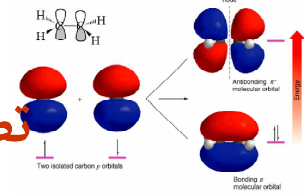
$I_{au}$  = ناخالصی منبع

$I_{ba}$  = جذب های زمینه ای

$I_e$  = نشر اتمها در شعله

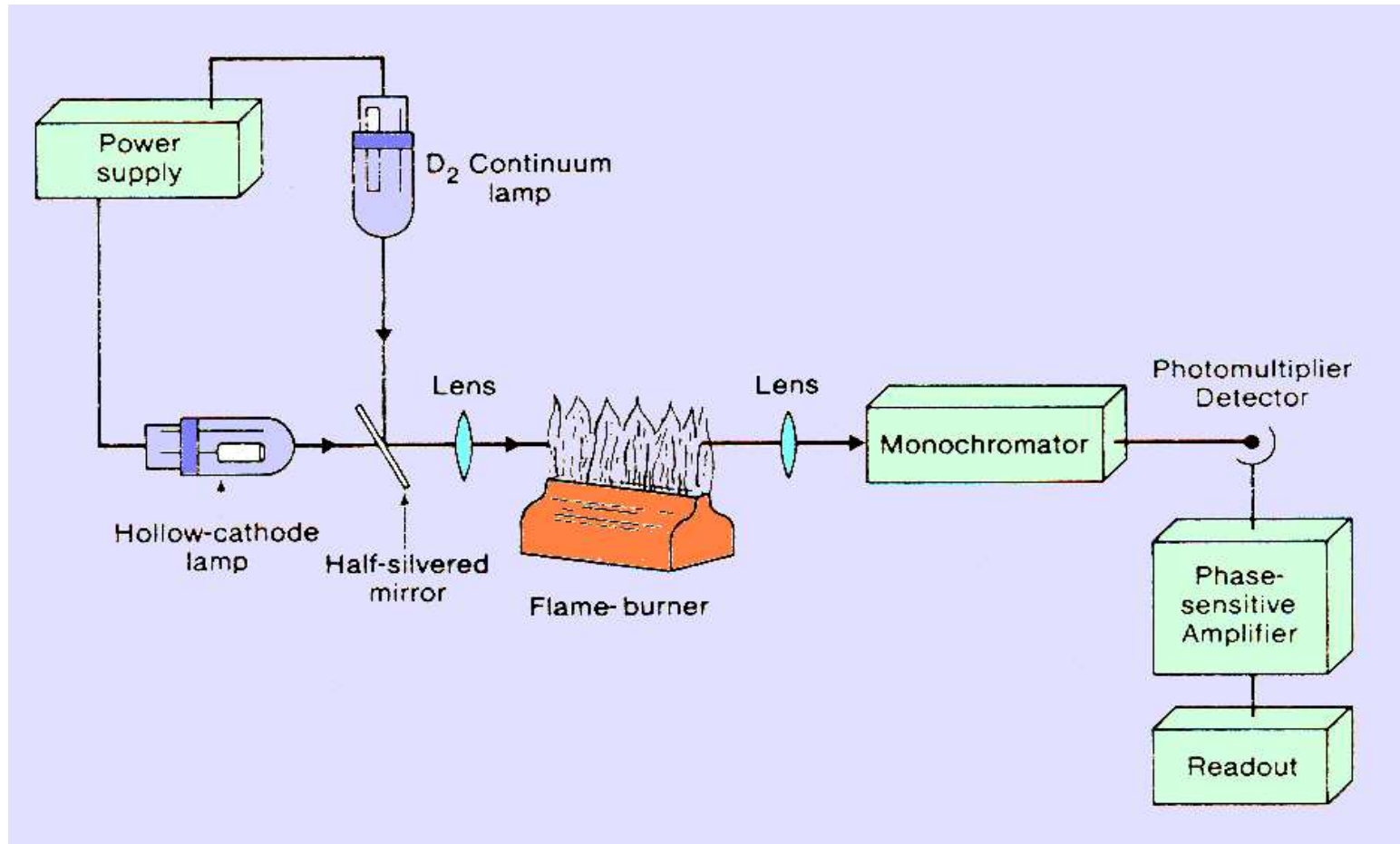
$I_s$  = پراکنده شدن نور

# تصحیح جذب زمينه به وسيله لامپ دوتریم



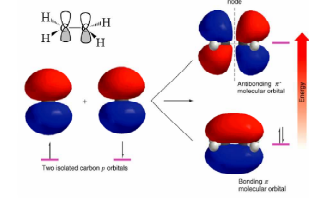
■ لامپ دوتریم و **HCL** با اختلاف فاز 180 مدوله مي شوند.

■ علامت **HCL** نشان دهنده جذب نمونه و جذب زمينه و علامپ **D<sub>2</sub>** مربوط جذب زمينه مي باشد بنابراین اختلاف این دو مربوط به جذب اتمي نمونه مي شود.



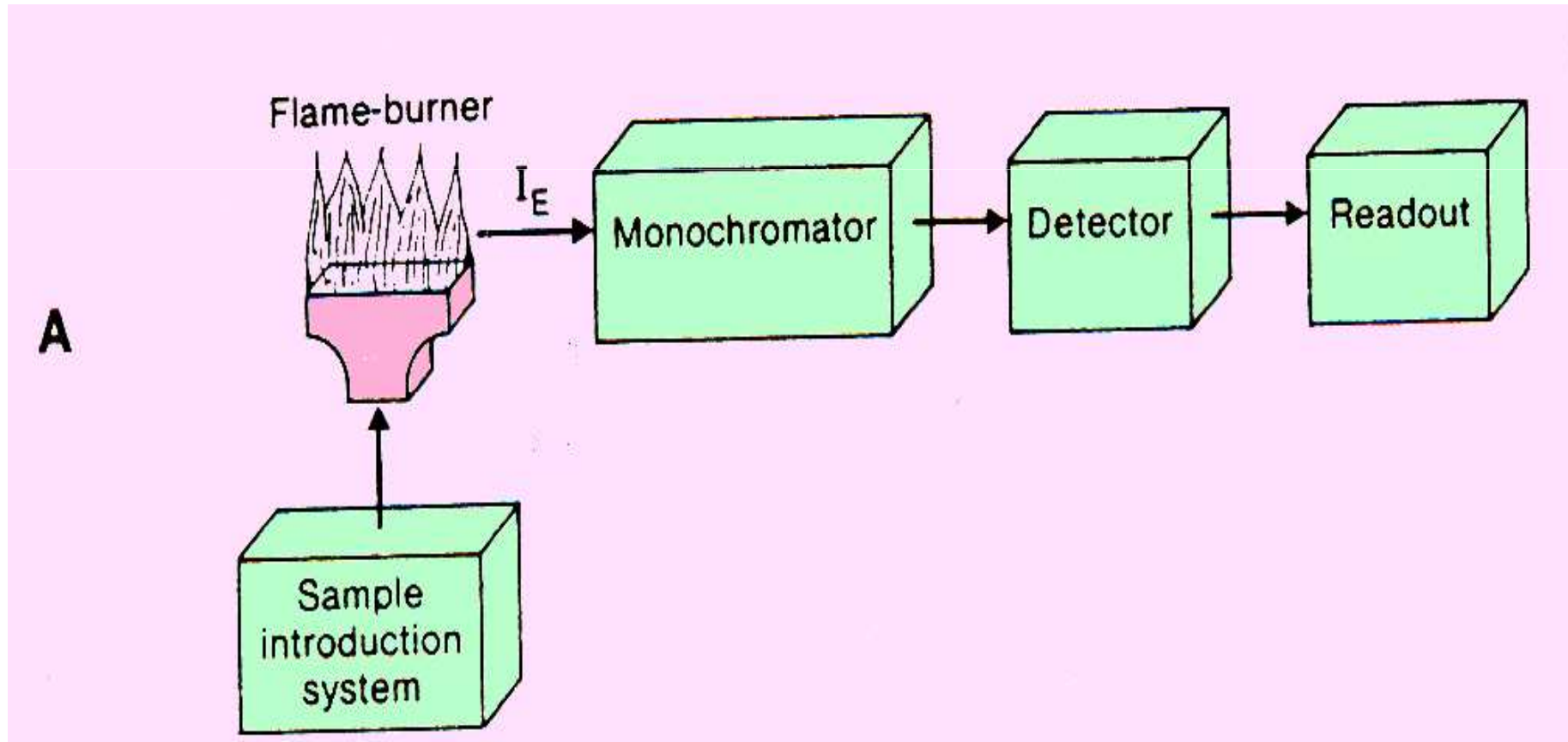


# طيف سنجي نشر اتمي (AES)

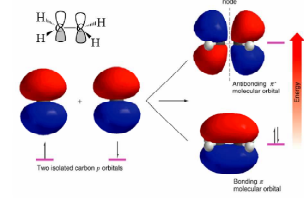


## Atomic Emission Spectrometry

طرح كلي يك طيف سنج نشر اتمي

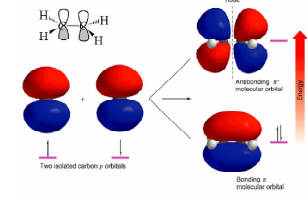


## نشر شعله ای (Flame Emission) :



- نمونه گونه مورد نظر در شعله به حالت اتمی تبدیل می شود
  - الکترونهاى ظرفیت اتمهای مورد نظر با جذب انرژی حرارتی به سطوح انرژی بالاتر ارتقاء پیدا می کنند
  - در برگشت به حالت پایه از خود تابش نشر کرده
- شدت تابش نشر شده متناسب با غلظت آن گونه در محلول اولیه است

## توزيع بولتزمان

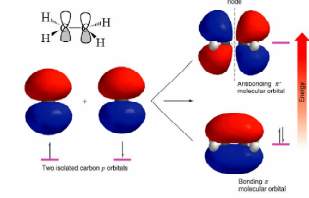


انرژی اتمی

$$\frac{\text{population } (j)}{\text{population } (0)} = \frac{N_j}{N_0} = \exp \left\{ \frac{-E_j}{kT} \right\}$$

اتم	طول موج	$N_j / N_0$ (3000 K)
Cs	852.1 nm	$7.24 \times 10^{-3}$
Na	589.0 nm	$5.88 \times 10^{-4}$
Ca	422.7 nm	$3.69 \times 10^{-5}$
Zn	213.9 nm	$5.58 \times 10^{-10}$

## مثال



خط طيفي  $589 \text{ nm}$  سدیم را در يك شعله با دمای  $2500 \text{ K}$  در نظر بگیرید ، نسبت  $N_i/N_0$  را برای اتم سدیم محاسبه کنید.

در اتم سدیم حالت پایه ،  $3S$  و حالت برانگیخته  $3P$  می باشد بنابراین نسبت  $g_i/g_0$  برابر 2 می باشد .

ابتدا  $\Delta E$  را از رابطه زیر حساب می کنیم:

$$\Delta E = hc / \lambda$$

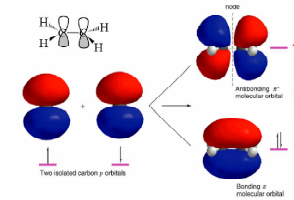
$$\Delta E = (6.626 \times 10^{-34} \times 3.00 \times 10^8) / 589 \times 10^{-9}$$

$$\Delta E = 3.37 \times 10^{-19} \text{ J}$$

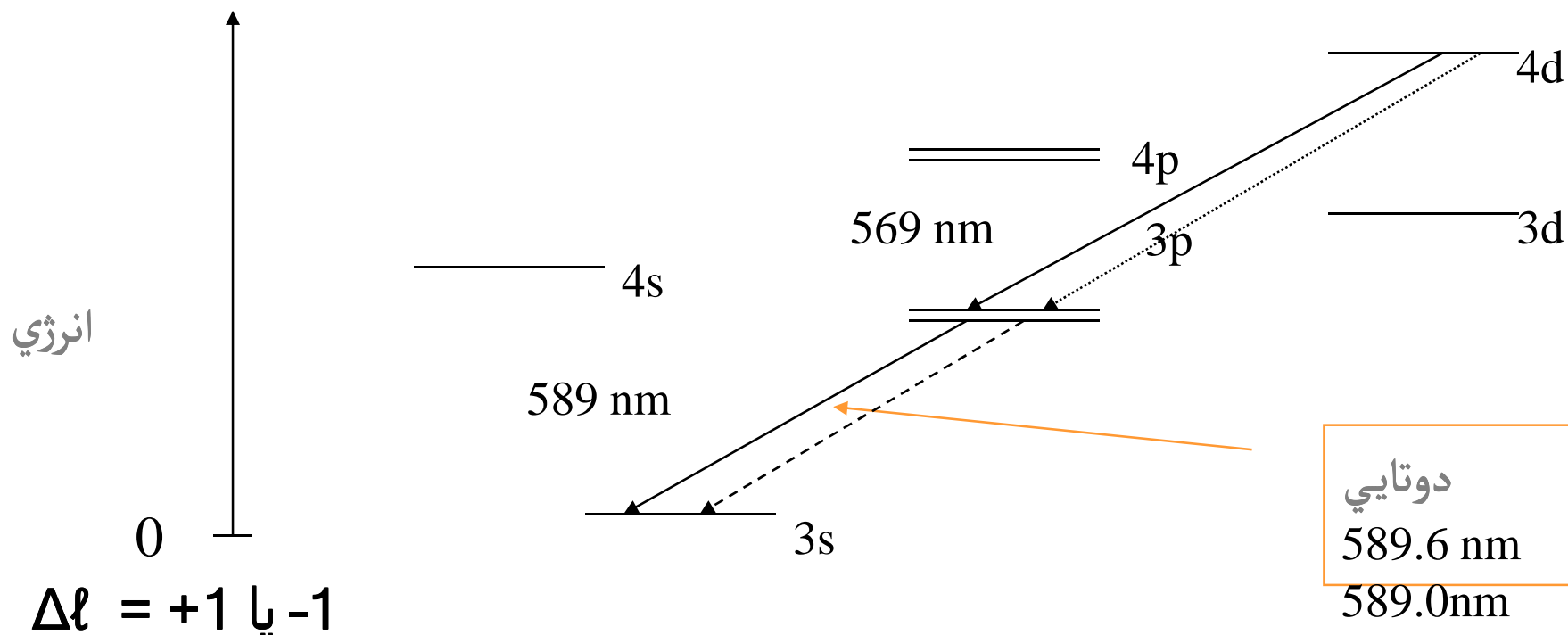
$$N_i/N_0 = 2 \exp - ((3.37 \times 10^{-19} / (1.38 \times 10^{-23} \times 2500)))$$

$$= 2 \exp(-9.76)$$

$$= 1.15 \times 10^{-4}$$



## دیاگرام سطح انرژی برای اتم سدیم



دوتایی  
589.6 nm  
589.0 nm

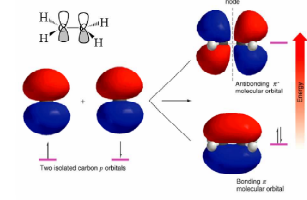
$\Delta l = +1$  یا  $-1$

عبارت  $-1$  یا  $+1 = \Delta l$  یعنی چه؟

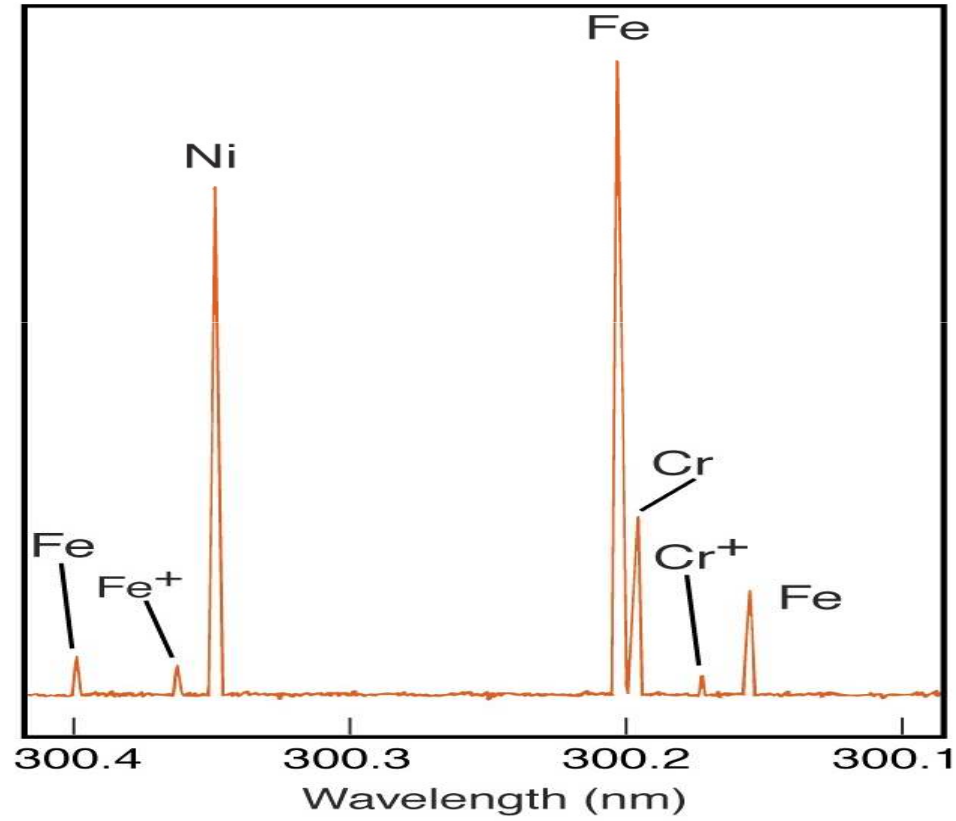
یک الکترون تنها میتواند بین سطوح فرعی انرژی حرکت نماید:

- $s \Rightarrow p$  یا  $p \Rightarrow d$  (مجاز)
- $s \Rightarrow s$  (غیر مجاز)

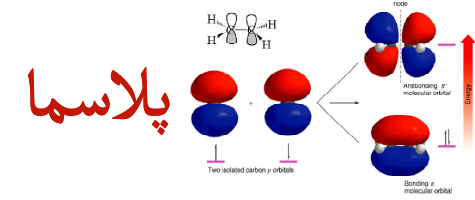
# طيف نشري



شدت نشر

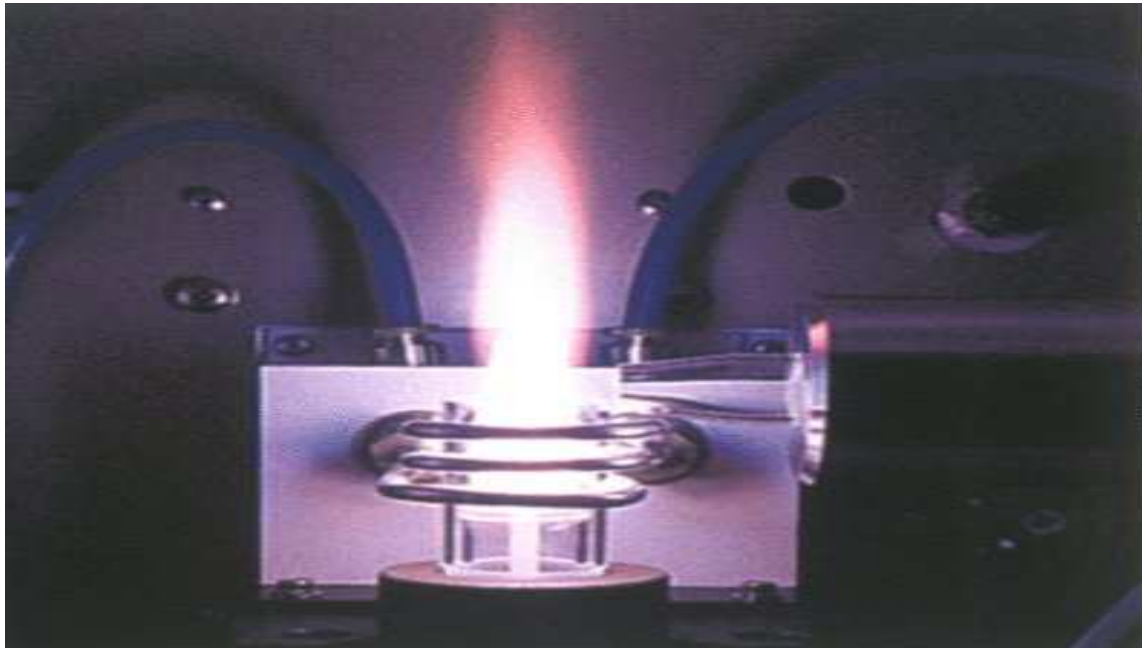


# Plasmas

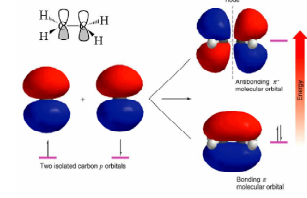


■ يك منبع براي اتميزه كردن نمونه پلازما مي باشد كه در روش نشری استفاده مي شود.

■ پلازما يك گاز داغ شامل اتم ، يون و الكترون آزاد مي باشد .



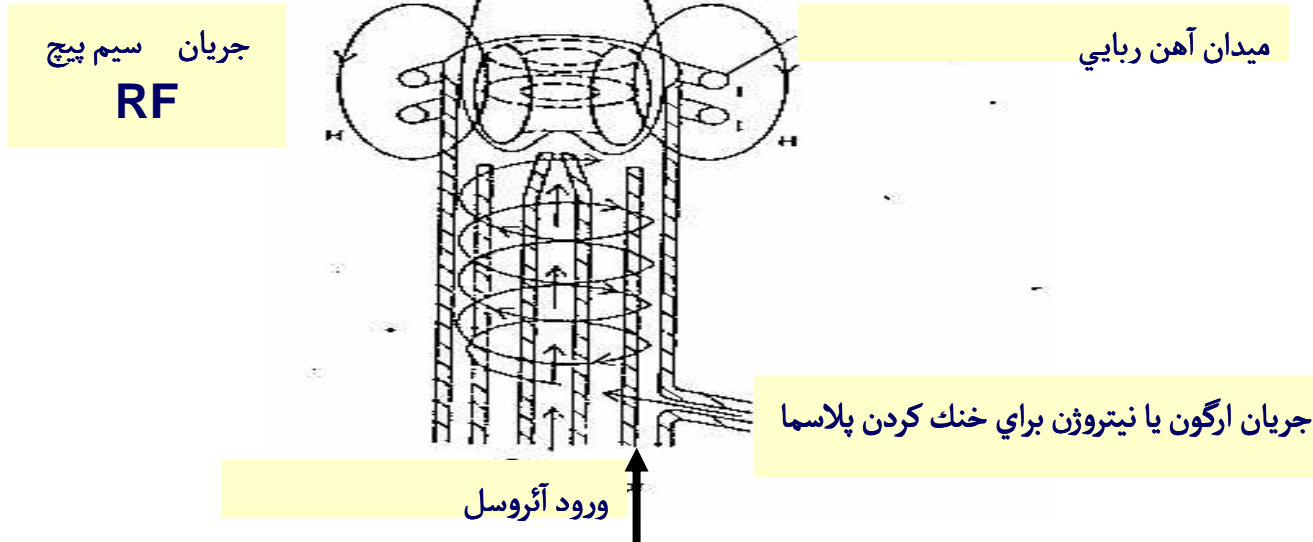
## پلاسمای جفت شده القایی



# Inductively Coupled Plasma

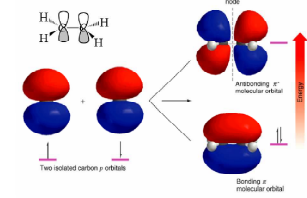
## نمایی از یک مشعل ICP

از جفت شدن امواج رادیو فرکانسی برای حفظ پلاسمای استفاده می شود.

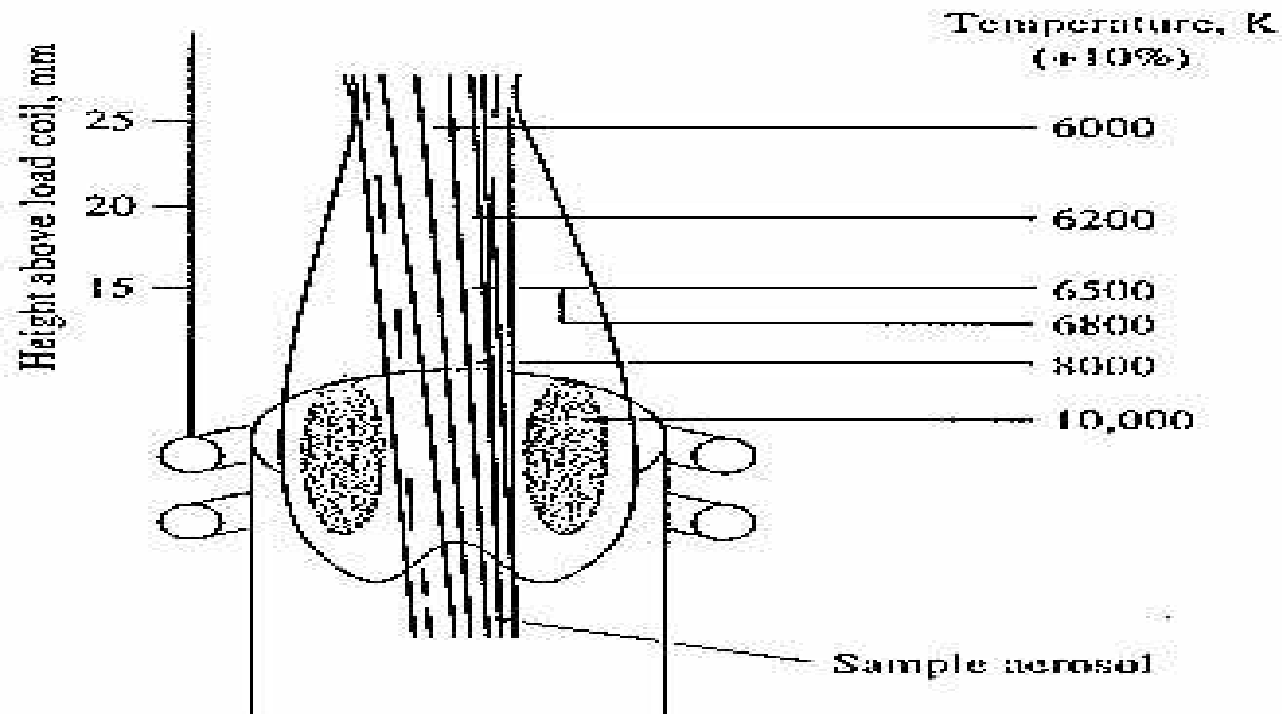




# ICP: Inductively Coupled Plasma

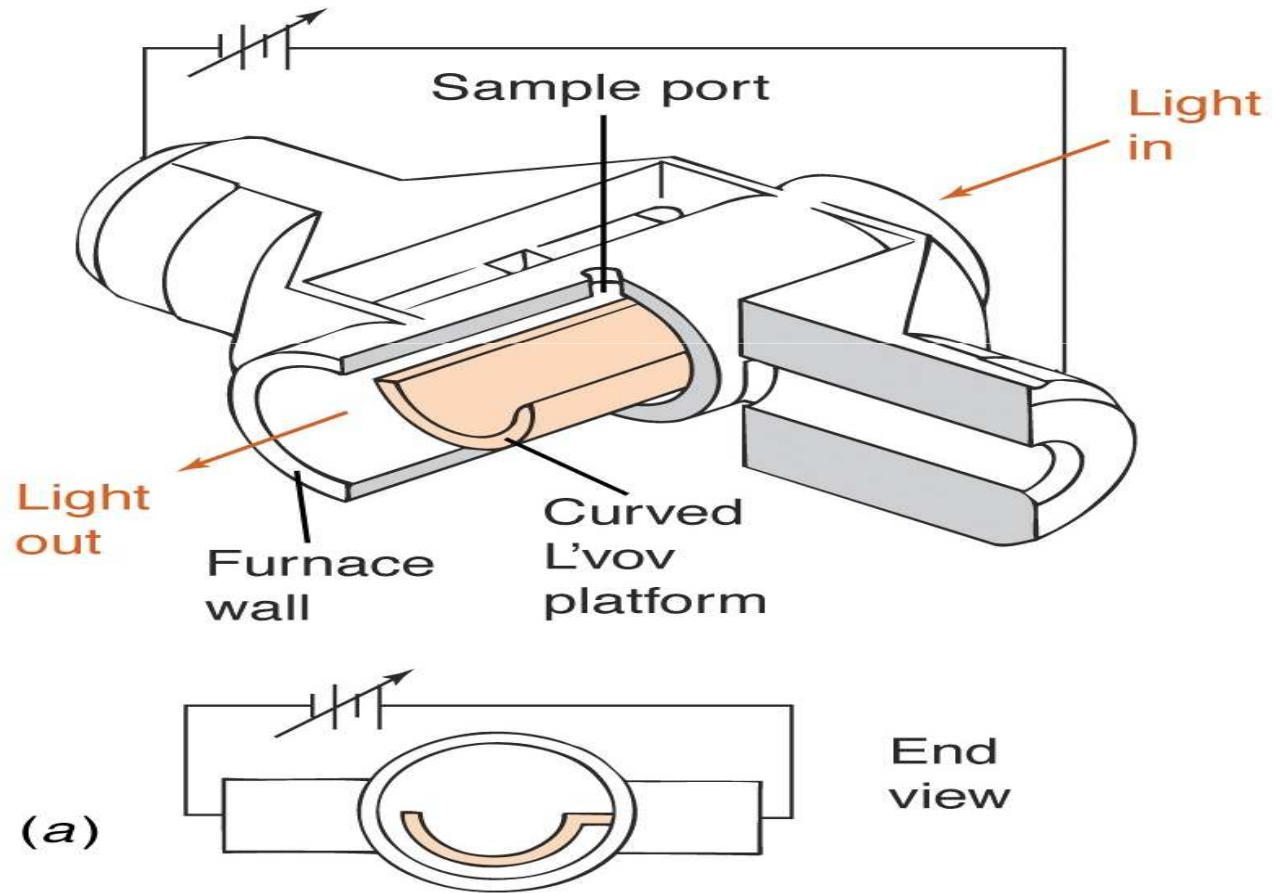
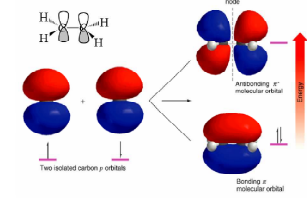


دماي بسيار بالاي پلاسما ( 8000 - 10000 K ) باعث کاهش تداخلهاي شيميايي و نويز دستگاه مي شود.

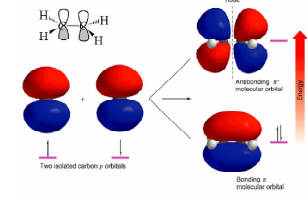


# کوره گرافیتی

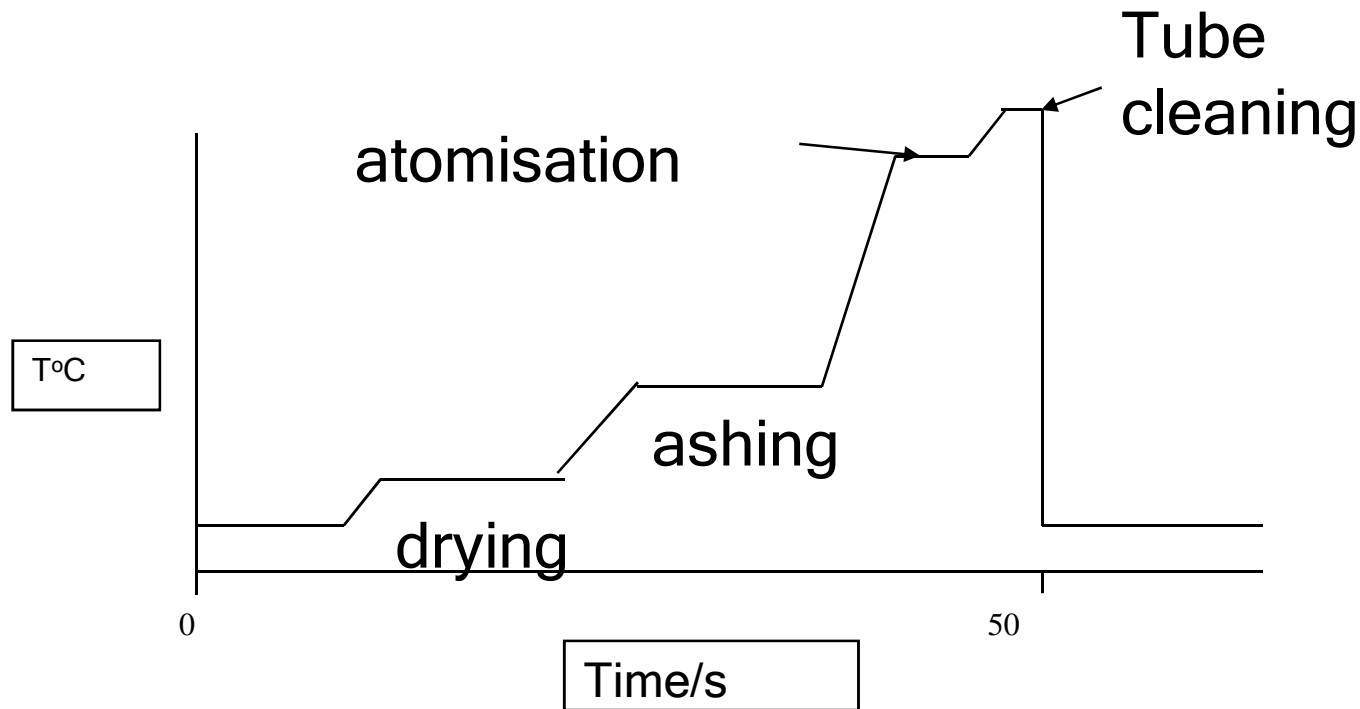
## Graphite Furnace



# برنامه ریزی دمایی

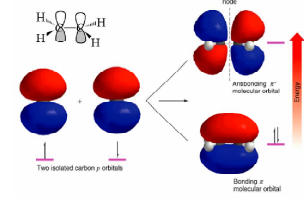


# Temperature Programming



# کالیبراسیون

(*Calibration Curve*)



$$\log(I_0 / I_t) = A = abc$$

$$\log I_t = -abc + \log I_0$$

با محلول شاهد (Blank) معادله ساده تر میشود

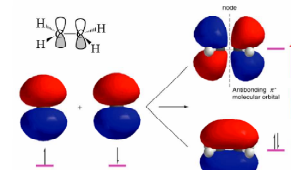
حساسیت (*Sensitivity*):

غلظتی که معادل 1٪ جذب باشد (جذب 0.0044) معادل شیب ناحیه خطی منحنی تجزیه ای است

حد آشکار سازی (*Limit of Detection*) یا *LOD*:

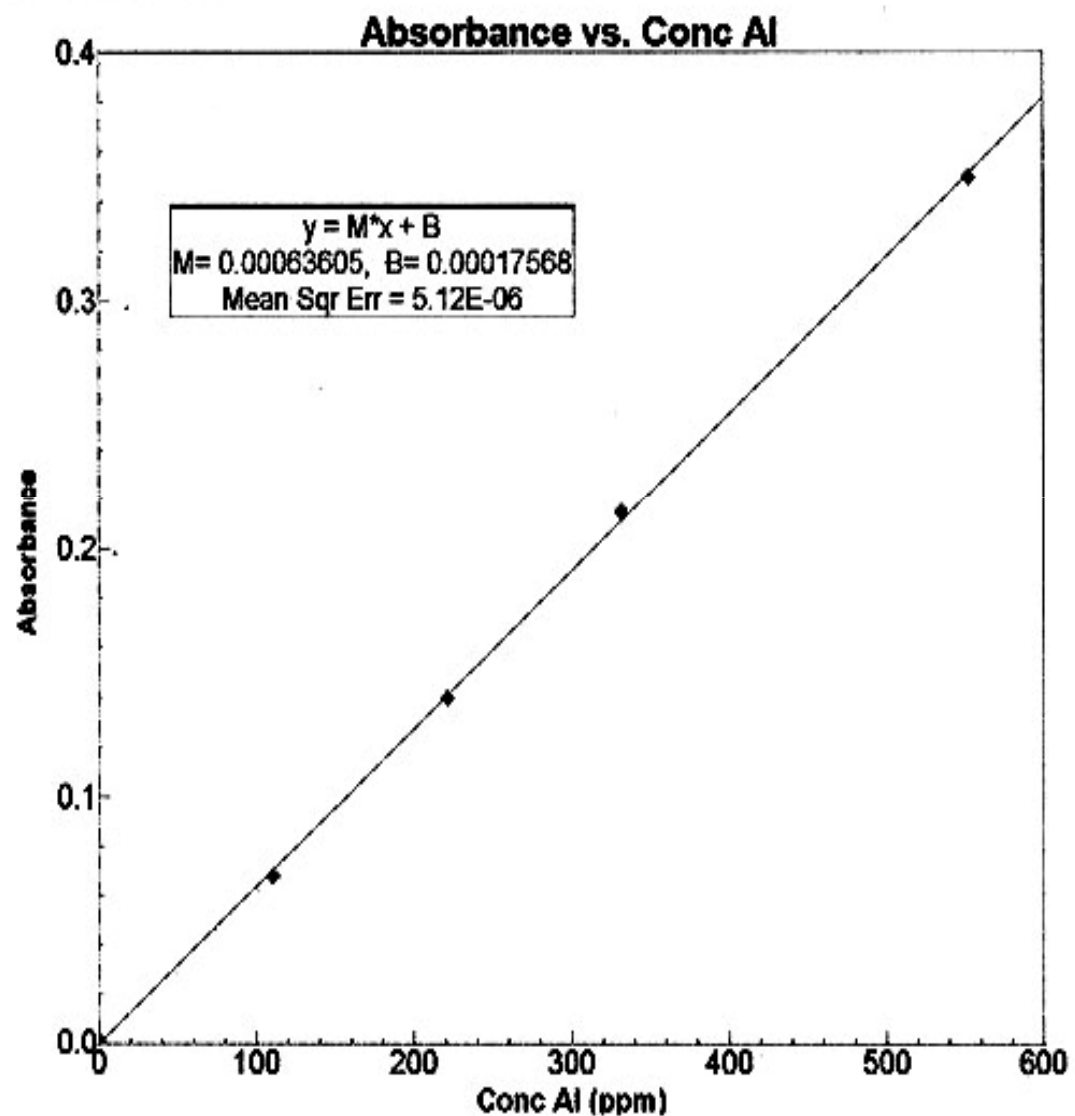
غلظتی از نمونه که علامت حاصل از آن دو یا سه برابر ریشه میانگین مربعی نرزشی (nois) است

# تجزیه ای

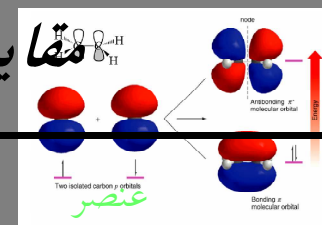


Data Set 1: Data		
Row Num	Conc Al (ppm)	Absorbance ()
1	0.00	0.001
2	110.50	0.068
3	221.00	0.140
4	331.50	0.215
5	552.50	0.350
Number	5	5
Mean	243.10	0.155
Min	0.00	0.001
Max	552.50	0.350
Std Dev	212.55	0.135

Calibration Curve for the Determination of Aluminum by Atomic Absorption Spectroscopy

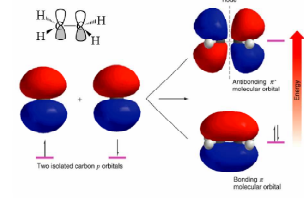


# مقایسه حد آشکار سازی در سیستم شعله و کوره

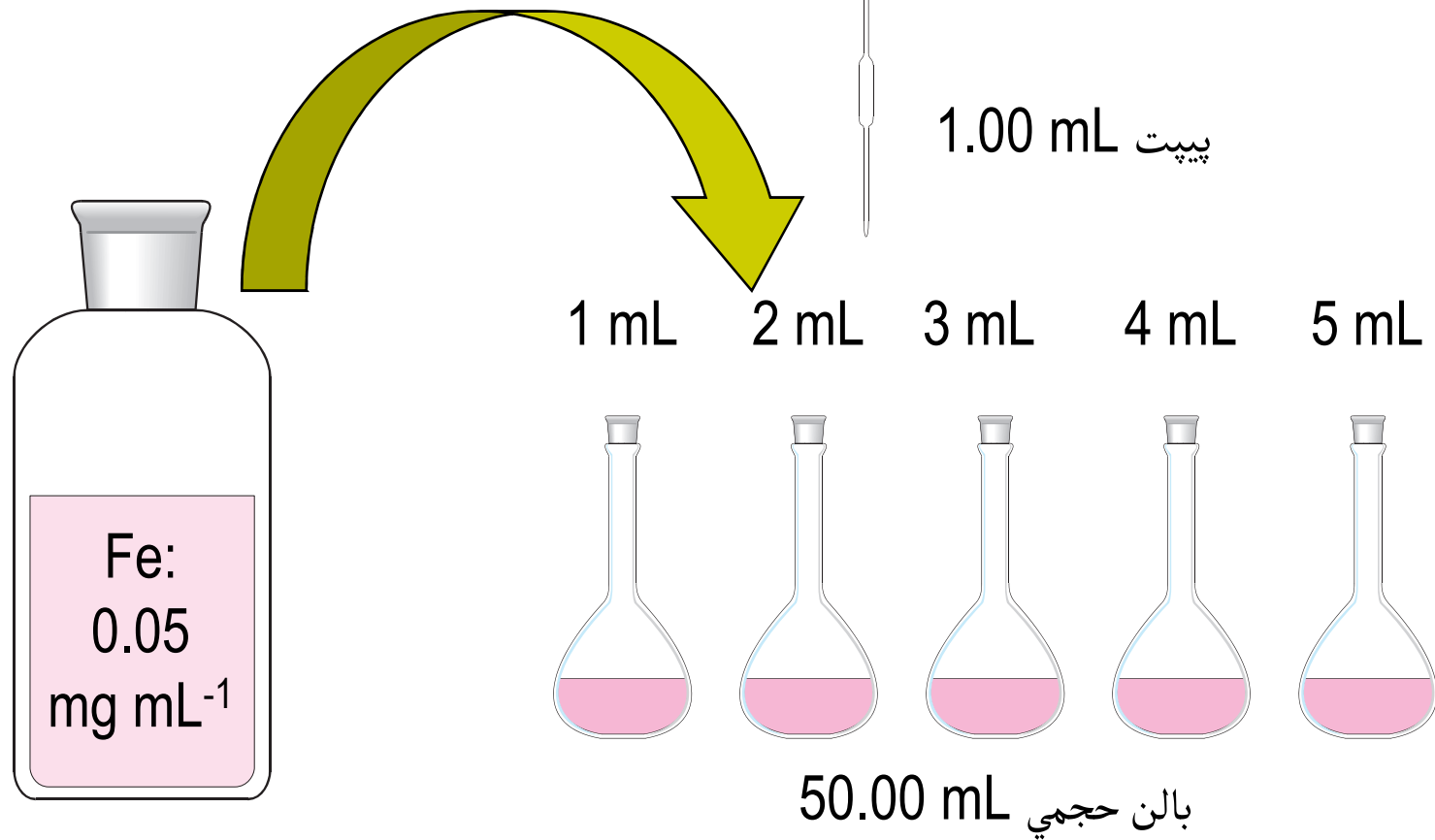


نسبت حدود آشکار سازی شعله/الکتروحرارتی	حدود آشکار سازی (µg/l)		
	شعله	الکتروحرارتی	
180	9/0	005/0	Ag
3000	30	01/0	Al
60	6	1/0	Au
200	8	04/0	Ba
200	20	1/0	Bi
170	5/0	003/0	Cd
300	6	02/0	Co
200	2	01/0	Cr
50	1	02/0	Cu
150	3	02/0	Fe
100	1	01/0	Mn
1500	30	02/0	Mo
40	4	1/0	Ni
200	10	05/0	Pb
200	40	2/0	Pt
600	60	1/0	Si
90	9	1/0	Tl
200	40	2/0	V
800	8/0	001/0	Zn

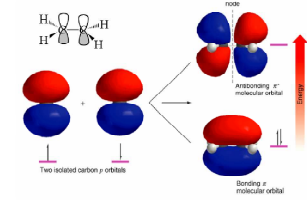
# روش افزایش استاندارد



## روش افزایش استاندارد برای اندازه گیری Fe



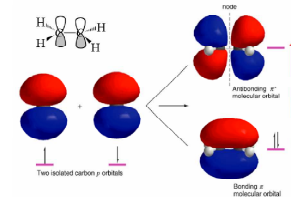
## روش افزایش استاندارد



$$\mathbf{C}_x = \mathbf{C}_s (\mathbf{A}_x / (\mathbf{A}_T - \mathbf{A}_x))$$

$$\mathbf{C}_x = (\mathbf{A}_x \mathbf{C}_s \mathbf{V}_s) / ((\mathbf{A}_T - \mathbf{A}_x) \mathbf{V}_x)$$





- مزایای جذب اتمی نسبت به نشر اتمی

- مزاحمت های کمتر

- کمتر به دما وابسته است.

- حساسیت و صحت روش بهتر است

(مدتشفیص ppb و با  $\pm 2\%$  صحت).

- معایب جذب اتمی نسبت به نشر اتمی

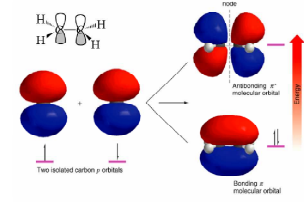
- فقط برای عناصر فلزی کاربرد دارد و بقیه عناصر به سرعت

اکسیده می شوند.

- فقط برای تجزیه کمی مناسب است.

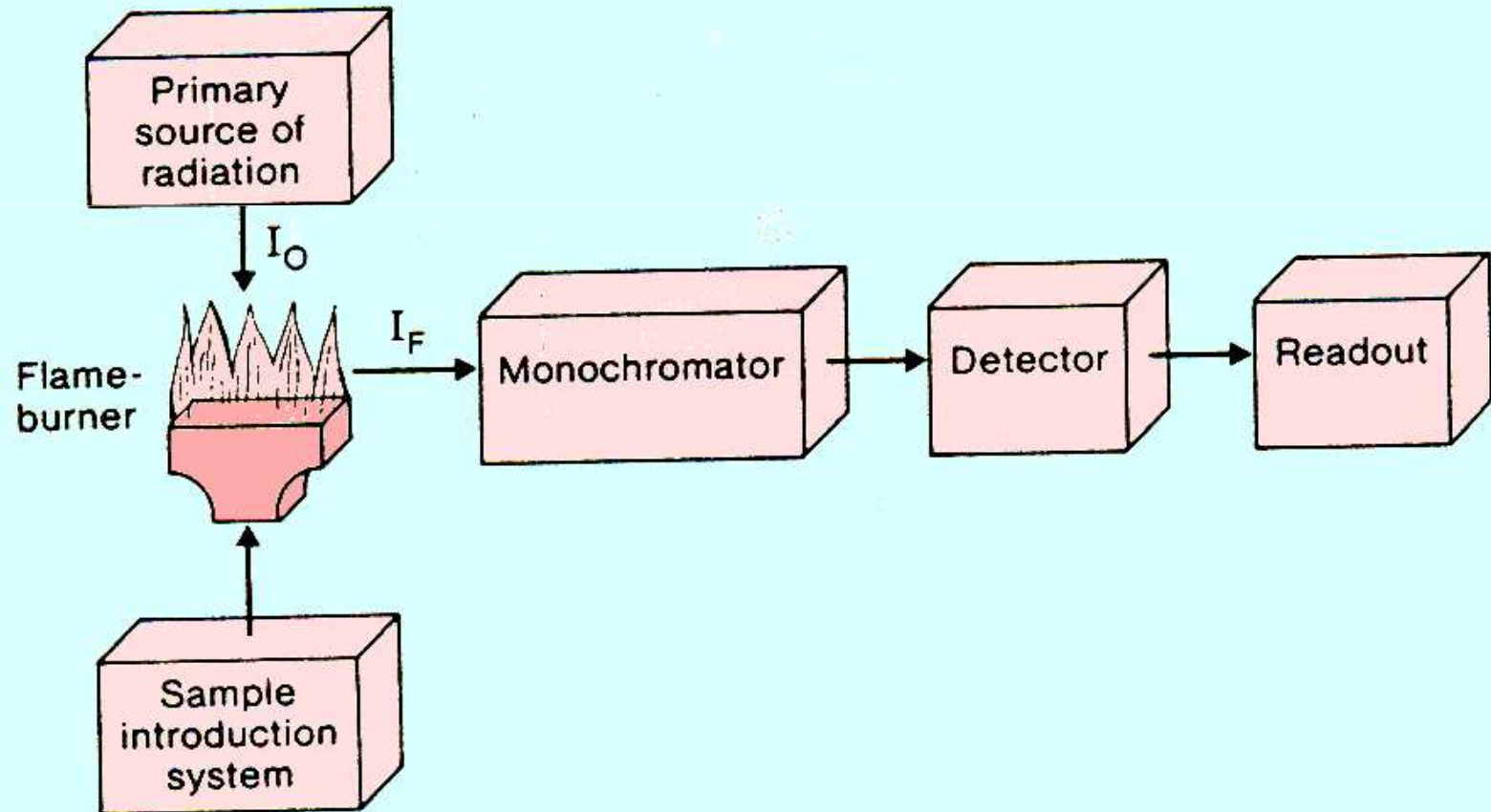
# طيف سنجي فلوئورسانس اتمى

## Atomic Fluorescence Spectrometry

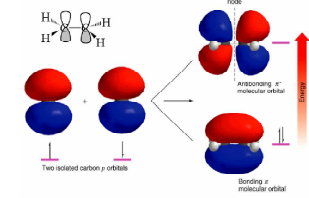


طرح كلي يك طيف سنج فلوئورسانس اتمى

C



## اسپكترومتری فلورسانس اتمی



اساس این روش تحریک بخار اتمی توسط یک منبع تابش و اندازه گیری تابش نشر شده حد تشخیص این روش از نشر اتمی و جذب اتمی بسیار کوچکتر است

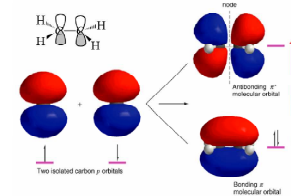
مثلاً برای سرب  $0.05 \text{ pg/ml}$   $250 \text{ اتم/ml}$

■ منبع تابش زاویه 90 درجه نسبت به محور تکفام ساز دارد.

■ در این روش می توان از منابع تابش جذب اتمی استفاده نمود ولی لیزر کوک پذیر بهترین منبع محسوب می شود.

■ علامت فلورسانس مستقیماً با غلظت متناسب است.

# انواع فلوئورسانس :



حساس شده :

اتم در اثر برخورد بایک  
اتم خارجی تحریک شده  
برخورد و فعال می شود  
و سپس نشر می کند

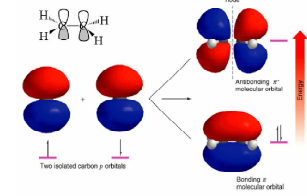
بدون رزونانس :

طول موج تحریک  
و نشر متفاوت باشند

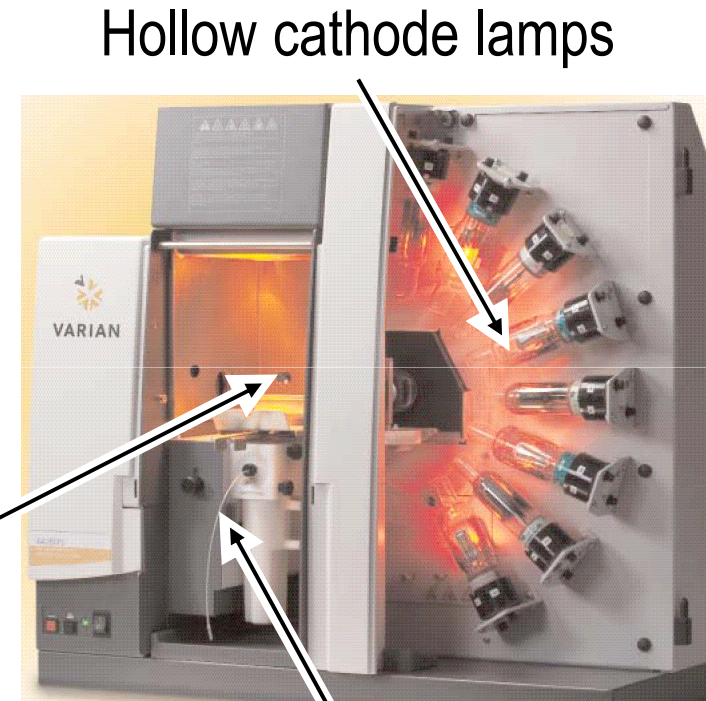
رزونانسی :

همان طول موج  
جذب شده، نشر شود

# دستگاه تجاري پيشرفته AAS



اتمیزه کننده شعله ای



ورود نمونه