

به نام خداوند بخشنده مهربان

طیف سنجی اتمی

(اسپکتروسکوپی اتمی)

مجموعه: شیمی تجزیه

گردآورنده:

دکتر مجید حاجی حسینی

عضو هیأت علمی پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای

آمادگی آزمون دکتری

حاجی حسینی، مجید
طیف سنجی اتمی رشته شیمی تجزیه / دکتر مجید حاجی حسینی، (عضو هیأت علمی پژوهشگاه
علوم و فنون هسته‌ای)
مشاوران صعود ماهان: ۱۴۰۴
۱۸۲ص: جدول، نمودار (آمادگی آزمون دکتری مجموعه شیمی تجزیه)
ISBN/N: 978-600-458-663-4

فهرست‌نویسی بر اساس اطلاعات فیپا.

فارسی - چاپ اول

طیف سنجی اتمی

دکتر مجید حاجی حسینی، الهام ارضرومچیلر

ج - عنوان

رده بندی کنگره: ۱۳۹۲ ط ۹ ۱۶۱۷۵ ح / ۲۳۵۳ LB

رده‌بندی دیویی: ۳۷۸/۱۶۶۴

کتابخانه ملی ایران ۳۳۶۶۵۳۲



انتشارات مشاوران صعود ماهان



- ☐ نام کتاب: طیف سنجی اتمی
- ☐ مدیران مسئول: هادی و مجید سیاری
- ☐ گردآورنده: دکتر مجید حاجی حسینی (عضو هیأت علمی پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای)
- ☐ مدیر تولید محتوا: سمیه بیگی
- ☐ ناشر: مشاوران صعود ماهان
- ☐ نوبت و تاریخ چاپ: چاپ اول / ۱۴۰۴
- ☐ تیراژ: ۱۰۰۰ نسخه
- ☐ قیمت: ۴۰۰/۳۰۰ ریال
- ☐ شابک: ISBN ۹۷۸-۶۰۰-۴۵۸-۶۶۳-۴

انتشارات مشاوران صعود ماهان: تهران - خیابان ولیعصر، بالاتر از تقاطع ولیعصر مطهری، پلاک ۲۰۵۰

تلفن: ۸۸۱۰۰۱۱۳ و ۸۸۴۰۱۳۱۳

کلیه حقوق مادی و معنوی این اثر متعلق به موسسه آموزش عالی آزاد ماهان می‌باشد. و هرگونه اقتباس و کپی‌برداری از این اثر بدون اخذ مجوز پیگرد قانونی دارد.

بنام خدا

ایمان داریم که هر تغییر و تحول بزرگی در مسیر زندگی بدون تحول معرفت و نگرش میسر نخواهد بود. پس بیایید با اندیشه توکل، تفکر، تلاش و تحمل در توسعه دنیای فکریمان برای نیل به آرامش و آسایش توأمان اولین گام را برداریم. چون همگی یقین داریم دانایی، توانایی می‌آورد.

شاد باشید و دلی را شاد کنید

برادران ستیاری

روشهای طیف سنجی اتمی یکی از زیر شاخه‌های روشهای طیف سنجی می‌باشد. متأسفانه توجه بسیار زیادی اساتید در دانشگاهها به بعد پژوهشی، کیفیت بعد آموزشی را به شدت پایین آورده، امید است کتاب مذکور که شامل مباحث گردآوری شده در زمینه طیف سنجی اتمی برای آزمون ورودی به دکتری شیمی تجزیه می‌باشد، جهت ارتقا بعد آموزشی مفید واقع گردد. در مطالب ارایه شده وجود اشتباهات اجتناب ناپذیر است در نتیجه از تمامی دانشجویان تقاضا می‌شود که با ارائه پیشنهادات به تکمیل این مطالب در نوبت چاپ بعدی یاری نمایند.

با تشکر

دکتر مجید حاجی حسینی

هیئت علمی پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای

فصل اول: نشر اتمی.....	۷
۱-۱-نور.....	۸
۲-۱-ماده.....	۱۴
۳-۱-طیف‌سنجی نوری اتمی.....	۲۱
۴-۱-روش‌های آنالیز کمی در آنالیزهای اتمی.....	۲۴
۵-۱-خطاهای طیفی و غیرطیفی.....	۲۸
۶-۱-ارتباط غلظت با جمعیت حالت پایه و برانگیخته....	۳۰
۷-۱-۱-امکان‌های مختلف برای الکترون بین لایه‌های پایه و برانگیخته.....	۳۰
۸-۱-خطوط طیف اتمی.....	۳۱
۹-۱-بررسی خطی یا غیرخطی بودن رابطه جذب و نشر با غلظت گونه.....	۳۷
۱۰-۱-روشهای مختلف ورود نمونه به اتمایزر.....	۴۲
۱۱-۱-کسر اتمهای آزاد.....	۹
۱۲-۱-اسپکترومتري نشر اتمی شعله‌ای.....	۵۳
۱۳-۱-نحوه ورود به نمونه به شعله.....	۵۳
۱۴-۱-ساختار شعله.....	۵۶
۱۵-۱-نشر زمینه در شعله.....	۵۷
۱۶-۱-تأثیر غلظت بر زمان رسیدن به نشر پایدار.....	۵۹
۱۷-۱-روشهای تحریک.....	۶۰
۱۸-۱-اثر حلال‌های آلی روی میزان نشر.....	۶۰
۱۹-۱-انواع مزاحمت‌ها در شعله.....	۶۱
۲۰-۱-قوس الکتریکی و جرقه الکتریکی.....	۶۵
۲۱-۱-پلاسما.....	۷۰
فصل دوم: طیف‌سنجی جرمی.....	۸۵
۱-۲-ICP-MS.....	۸۶
۲-۲-سیستم‌های ورودی در طیف‌سنج جرمی مولکولی.....	۸۹
۳-۲-دکتورهای MS.....	۹۰
۴-۲-تجزیه‌گرهای جرمی.....	۹۲
۵-۲-انواع منابع یونی کننده در طیف‌سنجی جرمی مولکولی.....	۱۰۳
۶-۲-طیف‌سنج‌های جرمی پی‌درپی.....	۱۱۰
۷-۲-داده‌گیری از MS.....	۱۱۱
۸-۲-اتصالات CE-MS,GC,MS,LC,MS.....	۱۱۳
۹-۲-سیستم‌های MS اتمی.....	۱۱۴
فصل سوم: جذب اتمی.....	۱۱۹
۱-۳-رابطه جذب و غلظت.....	۱۲۰
۲-۳-منابع خطی در جذب اتمی.....	۱۲۳
۳-۳-تداخل‌ها در جذب اتمی.....	۱۲۶
۴-۳-روش‌های اتمی کردن الکتروترمال.....	۱۲۸
۵-۳-جذب زمینه و تصحیح آن.....	۱۳۳
۶-۳-روش تولید هیدرید فرار.....	۱۴۲
۷-۳-روش تولید بخار سرد.....	۱۴۵
۸-۳-Semi-Flame Method Delves cup.....	۱۴۵
۹-۳-Slotted tube Atom Trap: STAT.....	۱۴۶
۱۰-۳-آنالیز غیر فلزات با استفاده از جذب اتمی.....	۱۴۶
فصل چهارم: فلورسانس اتمی.....	۱۴۷
۱-۴-رابطه فلورسانس اتمی و غلظت.....	۱۴۸
۲-۴-انواع فلورانس.....	۱۵۱
۳-۴-ناحیه پیش فیلتر.....	۱۵۴
۴-۴-فلورسانس اشباع شده.....	۱۵۵
فصل پنجم: طیف‌سنجی اتمی پرتو X.....	۱۵۷
۱-۵-تولید اشعه X.....	۱۵۷
۲-۵-روشهای جذب اشعه ایکس.....	۱۶۲
۳-۵-روش‌های فلورسانس اشعه ایکس.....	۱۶۴
۴-۵-پراش پرتو ایکس.....	۱۶۸
۵-۵-دستگاهوری.....	۱۶۹
۶-۵-RD پودری.....	۱۷۵
۷-۵-روشهای بررسی سطح به روش طیف‌سنجی الکترونی.....	۱۷۶

فصل اول

نشر اتمی

مقدمه

هدف از تجزیه، آنالیز کمی و کیفی نمونه است.

آنالیز کیفی: شناسایی نوع ماده

آنالیز کمی: اندازه گیری مقدار ماده

تجزیه:

۱- کلاسیک: صحت کار بیشتر است، ترجیحاً وقتی مقدار نمونه زیاد است، به کار می رود.

۲- دستگاهی: دقت و تکرارپذیری بیشتر است. ترجیحاً وقتی مقدار نمونه کم است.

تجزیه دستگاهی :

۱- آنالیز عنصری

۲- آنالیز مولکولی

انواع روش های دستگاهی:

۱- طیف سنجی نوری

۲- طیف سنجی جرمی

۳- کروماتوگرافی

۴- الکتروشیمیایی

طیف سنجی نوری:

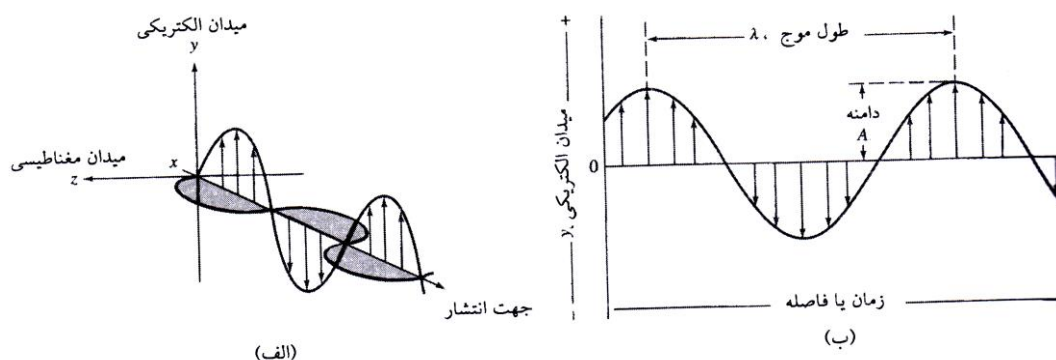
در این روش برهمکنش نور و ماده را بررسی می کنیم.

طیف سنجی نوری:

- ۱- طیف سنجی نوری اتمی: برهمکنش نور با اتم
- ۲- طیف سنجی نوری مولکولی: برهمکنش نور با مولکول

۱-۱- نور

نور، یک تابش الکترومغناطیس است؛ یعنی میدان الکتریکی و میدان مغناطیسی دارد و هر دو میدان، سینوسی و عمود بر هم هستند.



ما فقط راجع به ویژگی‌های موج الکتریکی صحبت می‌کنیم و تمام این ویژگی‌ها در مورد موج مغناطیسی هم صادق است.

هر موج الکتریکی چند مشخصه دارد:

- ۱- طول موج: فاصله دو برآمدگی یا دو فرورفتگی است.
- ۲- دامنه: مقدار میدان در هر لحظه که ماکزیمم آن در قله است.
- ۳- فرکانس: سرعت خطی حرکت موج تقسیم بر طول موج آن

$$\theta_i = \frac{V_i}{\lambda_i}$$

فرکانس، جزو ویژگی‌های منبع نور است و به پارامترهای محیطی بستگی ندارد. پس با تغییر محیط که باعث کمتر (یا بیشتر) شدن سرعت نور V_i می‌شود، باید λ_i کمتر (یا بیشتر) شود تا θ_i ثابت بماند. در خلأ سرعت موج الکترومغناطیسی بیشترین مقدار است و مستقل از طول موج می‌شود.

$$V = C = 3 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$$

و سرعت نور در هوا 0.03% از این سرعت کمتر است ولی به‌طور تقریبی سرعت نور در هوا و خلأ را با هم برابر در نظر می‌گیریم.

۴- توان تابش (p): انرژی است که از یک دسته تابش الکترومغناطیس در واحد زمان به واحد سطح انتقال می‌یابد.

۵- شدت تابش (i): تعداد فوتون‌هایی که در واحد زمان به واحد سطح برخورد می‌کنند.

نکته: UV خلأ را به این خاطر نام‌گذاری کرده‌ایم؛ چون ذرات موجود در هوا، جاذب این طول موج هستند و برای بررسی اثر این طول موج روی نمونه باید حتماً نمونه را در خلأ قرار دهیم.



$\gamma - Ray$	$< 0.05A^\circ$
$x - Ray$	$0.05 - 100A^\circ$
UV خلا	$10 - 180nm$
UV	$180 - 350nm$
Vis	$350 - 770nm$
near IR	$770 - 2500nm$
middle IR	$2.5 - 50\mu m$
(fundamental IR)]	
far IR	$50 - 1000\mu m$
Micro wave	$1 - 300mm$
RadioWave	$> 300mm$

هر تابش الکترومغناطیس مقداری انرژی دارد که از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \Rightarrow E = hc \bar{\nu}$$

معادله ریاضی امواج الکترومغناطیسی:

$$y = A \sin(\omega t + \phi)$$

$$\omega = 2\pi\nu$$

در این رابطه y سیگنال، A حداکثر دامنه، ω فرکانس زاویه‌ای بردار و ϕ زاویه فاز می‌باشد.

superposition of waves

بر هم نهی (تداخل) امواج:

اگر n موج الکترومغناطیسی در نقطه‌ای از فضا به هم برسند و به هم برخورد کنند، نتیجه این برخورد تشکیل یک موج الکترومغناطیسی دیگر است.

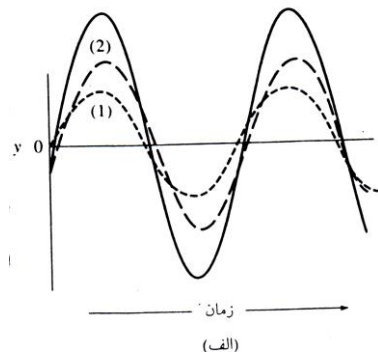
$$y = y_1 + y_2 + \dots$$

$$y = A_1 \sin(\omega_1 t + \phi_1) + A_2 \sin(\omega_2 t + \phi_2) = A \sin(\omega t + \phi)$$

در واقع، هر تابش الکترومغناطیسی سه مشخصه دارد: دامنه (A)، فرکانس (ω) و فاز (ϕ).

برهمکنش دو موج با این شرایط را بررسی می‌کنیم:

$$\begin{cases} \omega_1 = \omega_2 \\ A_1 < A_2 \\ \phi_2 - \phi_1 = -20^\circ \end{cases}$$



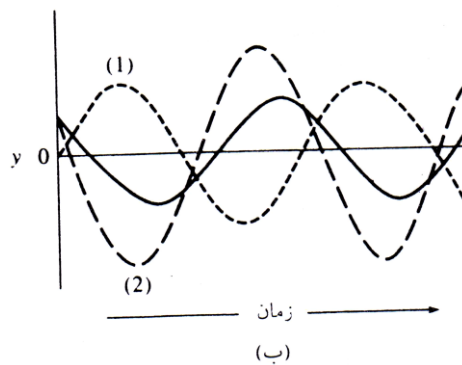
تداخل سازنده: دامنه موج برآیند بزرگتر از دامنه دو موج تشکیل دهنده است.

برهمکنش دو موج با شرایط دیگری را بررسی می کنیم:

$$\vartheta_1 = \vartheta_2$$

$$A_2 > A_1$$

$$\phi_2 - \phi_1 = -180^\circ - 20^\circ = -200^\circ$$



تداخل تخریبی: دامنه موج برآیند، کوچکتر از دامنه های موج های تشکیل دهنده می شود.

چه زمانی حداکثر تداخل سازنده و تخریبی داریم؟

اگر دو موج با فرکانس یکسان داشته باشیم، وقتی

$$|\varphi_2 - \varphi_1| = 2m\pi$$

$$, m = 0, 1, 2, \dots$$

باشد، حداکثر تداخل سازنده را داریم.

و اگر $|\phi_2 - \phi_1| = (2m + 1)\pi$ باشد، حداکثر تداخل تخریبی را خواهیم داشت.

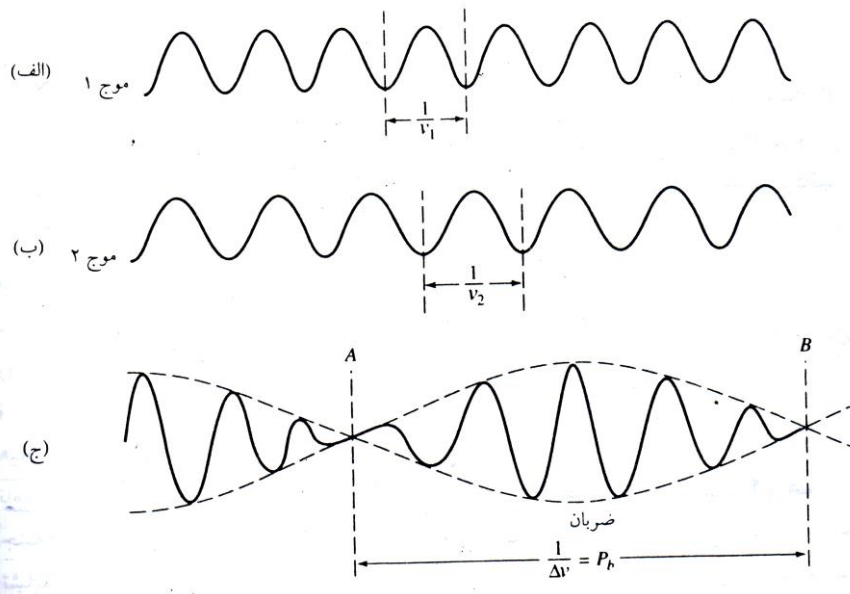
اما اگر دو موج داشته باشیم که فرکانس آنها با هم برابر نباشند، نتیجه برهمکنش آن موج ها، سینوسی نیست و یک موج پالسی به دست می آید که ما در تجزیه دستگاهی طیف سنجی نوری با آن کاری نداریم، چون در شیمی تجزیه از تداخل تنها

زمانی استفاده می‌کنیم که امواج تداخل‌کننده از یک منبع یکسان نشأت گرفته‌اند که توسط یک splitter به دو قسمت تقسیم شده‌اند، پس فرکانس آنها همیشه یکسان است.

$$\begin{cases} \vartheta_1 \neq \vartheta_2 \\ A_1 = A_2 \end{cases}$$

یک پالس که مرتباً تکرار می‌شود.

$$P = \frac{1}{\Delta\vartheta} = \frac{1}{\vartheta_2 - \vartheta_1}$$



تابش همدوس: دو تابش، زمانی همدوس هستند که: ۱- فرکانس‌هایشان با هم برابر باشد ۲- اختلاف فاز اولیه نداشته باشند و ۳- اگر اختلاف فاز دارند، رابطه فازی آنها در طول مسیر ثابت بماند.

معمولاً تابش‌هایی که از یک منبع می‌آیند، همدوس هستند.

نکته: تابش‌هایی که از یک منبع می‌آیند، فرکانس یکسان دارند.

امواج:

۱- امواج عرضی: به امواجی می‌گویند که میدان الکتریکی و مغناطیسی آنها در طول حرکت در مسیر انتشارشان باشد، مثلاً موج نوری از یک جسم در طول مسیر انتشار است و اگر با یک جسم کدر (مثل دیوار) جلوی آن را بگیریم، دیگر موج نوری عبور نمی‌کند، اما موج صوتی یک موج عرضی نیست و می‌تواند در مسیرهای مختلفی منتشر شده و دچار آشفتگی شود و مثلاً از یک دیوار عبور کند و به اتاق دیگر برسد؛ اما ما یک جسم را از پشت دیوار نمی‌توانیم ببینیم.

۲- امواج طولی: امواجی که میدان الکتریکی و مغناطیسی آنها می‌تواند در مسیر انتشار نباشد و نیز می‌تواند دچار آشفتگی شده و در مسیرهای مختلفی حرکت کند؛ مثل موج صوتی.

موج عرضی قطبیده مسطح (موج خطی قطبیده): تمام دسته‌های امواج الکترومغناطیسی، میدان الکتریکی‌شان در یک صفحه (مثلاً صفحه X و Y یا صفحه X و Z و ...) باشند. فرمول یک موج خطی قطبیده به این صورت است:

$$E = E_M \sin(Wt + \phi)$$

$$E = E_M \sin(Wt - (kx + \phi_0))$$

فاصله نور از منبع
 فاز اولیه
 $2\pi/\lambda$
 $2\pi\theta$
 حداکثر میدان الکتریکی

اگر دو موج قطبیده خطی به هم برخورد کنند که همدوس باشند، نتیجه یک موج الکترومغناطیسی قطبیده خطی دیگر است:

$$E = E_1 + E_2 = E_{M1} \sin(Wt - (Kx_1 + \phi_{01})) + E_{M2} \sin(Wt - (Kx_2 + \phi_{02}))$$

ممکن است فازهای اولیه با هم متفاوت باشند و ۱ و ۲ داشته باشیم اما در این صورت باید رابطه فازی‌شان در طول مسیر یکسان باقی بماند.

۱ و ۲ نداریم چون W ها با هم برابرند چون $W = 2\pi\theta$ است و گفتیم فرکانس‌ها با هم برابرند

۱ و ۲ نداریم چون $k = 2\pi/\lambda$ است و وقتی θ ها با هم برابر باشند λ ها هم برابر و پس K ها هم با هم برابرند

$$E = E_M \sin(Wt + \phi)$$

$$E_M^2 = E_{M1}^2 + E_{M2}^2 + 2E_{M1}E_{M2} \cos(\phi_2 - \phi_1) \quad (1)$$

$$\tan \phi = \frac{E_{M1} \sin \phi_1 + E_{M2} \sin \phi_2}{E_{M1} \cos \phi_1 + E_{M2} \cos \phi_2}$$

دامنه موج برآیند از رابطه (1) به دست می‌آید. در این رابطه عبارت $\cos(\phi_2 - \phi_1)$ می‌تواند از +1 تا -1 متغیر باشد.

$$\text{if } \cos(\phi_2 - \phi_1) = +1 \Rightarrow \phi_2 - \phi_1 = 2m\pi \Rightarrow E_M = \text{Max}$$

حداکثر تداخل سازنده

$$m = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$$

$$\text{if } \cos(\phi_2 - \phi_1) = -1 \Rightarrow \phi_2 - \phi_1 = (2m+1)\pi \Rightarrow E_M = \text{Min}$$

حداکثر تداخل تخریبی

$$\phi_2 - \phi_1 = -Kx_2 - \phi_{02} + Kx_1 + \phi_{01} = K(x_1 - x_2) + (\phi_{01} - \phi_{02})$$

پس اختلاف فاز می‌تواند به دو دلیل باشد:

۱- اختلاف در طول مسیر

۲- اختلاف فاز اولیه

اگر امواج از یک منبع نشأت گرفته باشند، اختلاف فاز اولیه نخواهیم داشت و $\phi_{01} - \phi_{02} = 0$ می‌شود. در نتیجه:

$$\phi_2 - \phi_1 = K(x_1 - x_2) = \frac{2\pi}{\lambda}(x_1 - x_2)$$

رابطه بین طول موج نور در خلأ و طول موج در محیط مادی :

$$\eta = \frac{\lambda_0}{\lambda} \quad \begin{array}{l} \leftarrow \text{طول موج در خلأ} \\ \leftarrow \text{طول موج در محیط مادی} \end{array} \quad \Rightarrow \lambda = \lambda_0 / \eta$$

$$\Rightarrow \phi_2 - \phi_1 = \frac{2\pi\eta(x_1 - x_2)}{\lambda_0}$$

$$\eta(x_1 - x_2) = \Delta_{\text{OPL}}$$

Optical path length
اختلاف در طول مسیر نوری

$$\Rightarrow \phi_2 - \phi_1 = \frac{2\pi\Delta_{\text{OPL}}}{\lambda_0}$$

$$\Rightarrow \frac{2\pi}{\lambda_0} \Delta_{\text{OPL}} = 2m\pi \Rightarrow \text{if } \Delta_{\text{OPL}} = m\lambda_0$$

زمانی که اختلاف در طول مسیر اپتیکی، مضربی از طول موج باشد، تداخل سازنده خواهیم داشت.

تداخل تخریبی:

$$\text{حداکثر تداخل تخریبی: } (\phi_2 - \phi_1) = (2m+1)\pi$$

$$\Rightarrow \phi_2 - \phi_1 = -Kx_2 - \phi_{02} + Kx_1 + \phi_{01}$$

$$\phi_2 - \phi_1 = K(x_1 - x_2) + (\phi_{01} - \phi_{02})$$

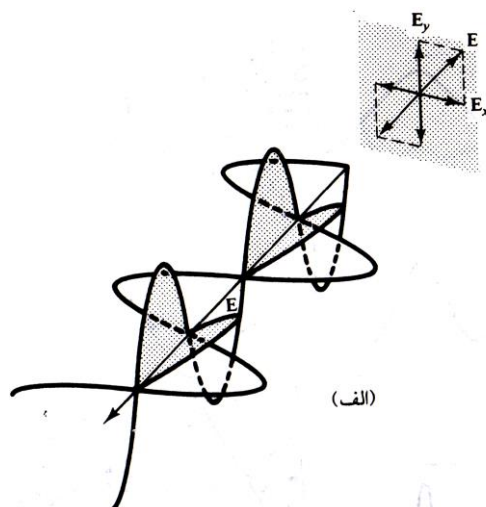
$$\Rightarrow \phi_2 - \phi_1 = K(x_1 - x_2) = \frac{2\pi}{\lambda}(x_1 - x_2) = \frac{2\pi\eta}{\lambda_0}(x_1 - x_2) = \frac{2\pi\Delta_{\text{OPL}}}{\lambda_0}$$

$$\frac{2\pi\Delta_{\text{OPL}}}{\lambda_0} = (2m+1)\pi \Rightarrow \text{if } \Delta_{\text{OPL}} = \frac{(2m+1)}{2}\lambda_0$$

قطبش نور به مؤلفه‌های y و x و یا به مؤلفه‌های δ و π :

اگر دو موج قطبیده خطی به هم برخورد کنند که یکی میدان الکتریکی‌اش در یک صفحه و دیگری میدان الکتریکی‌اش در صفحه عمود بر آن باشد، نتیجه یک موج قطبیده خطی دیگر است که میدان الکتریکی آن در صفحه‌ای بین آن دو صفحه عمود و به فاصله 45° از هر کدام از آنها باشد.

برعکس این مطلب: هر موج قطبیده خطی را می‌توان برآیندی از دو موج قطبیده با میدان‌های الکتریکی در دو صفحه عمود بر هم دانست.



بعد از بررسی ویژگی‌های تابش باید به سراغ ماده برویم چون طیف‌سنجی نوری بررسی برهمکنش نور (تابش الکترومغناطیسی) و ماده است.

۱-۲- ماده

وقتی نور با ماده برخورد می‌کند، با الکترون آن ماده برهمکنش خواهد داشت.

هر الکترون با چهار عدد کوانتومی معرفی می‌شود.

۱- عدد کوانتومی اصلی (n): این عدد مدار الکترون را مشخص می‌کند که از نظریه بور به دست آمده و می‌تواند ۱ و ۲ و ۳ و ... باشد.

۲- عدد کوانتومی فرعی (اربیتال) (l): شکل اربیتال را مشخص می‌کند. این عدد از روی نظریه سامرفیلد به دست آمده است.

$$l = 0, 1, 2, \dots, n-1$$

مثلاً در مدار سوم $n = 3$ و $l = 0, 1, 2$ است پس سه نوع اربیتال داریم.

$$l = 0 \Rightarrow s \text{ اربیتال} \quad l = 1 \Rightarrow p \text{ اربیتال} \quad l = 2 \Rightarrow d \text{ اربیتال}$$

الکترون‌های هم‌ارز: الکترون‌هایی که n و l یکسان دارند را الکترون‌های هم‌ارز می‌نامیم.

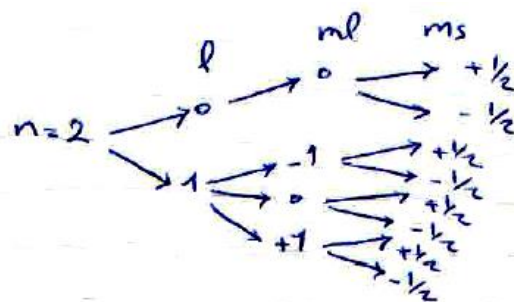
۳- عدد کوانتومی مغناطیسی (m_l): جهت‌گیری الکترون‌ها در میدان مغناطیسی خارجی را نشان می‌دهد.

$$m_l = -l, -l+1, \dots, l$$

۴- عدد کوانتومی اسپینی (m_s): جهت چرخش الکترون را نشان می‌دهد و $+\frac{1}{2}$ یا $-\frac{1}{2}$ است.

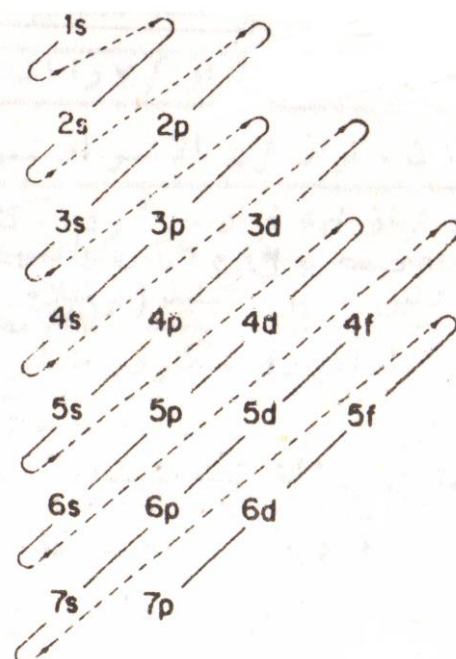
اصل طرد پاولی: هیچ دو الکترونی را نمی‌توانیم پیدا کنیم که چهار عدد الکترونی آنها با هم یکی باشد.

مثال: برای $n = 2$ اعداد کوانتومی را بنویسید.



اصل بناگذاری آفبا:

آرایش الکترونی را بر پایه پایداری می‌نویسیم: (لازم نیست ترتیب را حفظ کنیم و می‌توانیم از الگوی زیر پیروی کنیم):



مثال: اعداد کوانتمی را برای آخرین الکترون در کروم مشخص کنید ($z = 24$).

$$1s^2 / 2s^2 2p^6 / 3s^2 3p^6 3d^5 / 4s^1$$

نکته خیلی مهم: ابتدا باید اربیتال‌ها را به صورت نیمه‌پر داشته باشیم چون پایداری بیشتری دارد مثلاً، برای کروم $3d^6 / 4s^0$ کاملاً اشتباه است؛ چون اصلاً پایدار نیست.

$$4s^1 \Rightarrow n = 4 \xrightarrow{\text{چون اربیتال s است}} l = 0 \Rightarrow ml = 0 \Rightarrow ms = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$$

برای هر الکترون، توسط چهار عدد کوانتمی می‌توانیم سطح انرژی آن الکترون را مشخص کنیم و برآیند سطح انرژی چند الکترون از روی ترم‌های راسل - ساندروز در اربیتال‌های اتمی بیان می‌شود.



در ترم‌های راسل-ساندرز، فقط با الکترون‌های لایه والانس کار داریم و با سایر الکترون‌ها هیچ کاری نداریم. ریز حالت (microstate) نشان‌دهنده یک فرم اسپینی و اربیتالی خاص است.

$$N = \frac{(2D)!}{9!(2D-9)!}$$

چندگانگی اربیتال $\rightarrow$

تعداد ریز حالت‌ها $\rightarrow$

(برای الکترون‌های هم‌ارز)

تعداد الکترون‌های داخل اربیتال $\rightarrow$

مثلاً برای اربیتال $D = 1 \Leftarrow S$

اربیتال $D = 3 \Leftarrow P$

اربیتال $D = 5 \Leftarrow d$

اربیتال $D = 7 \Leftarrow f$

مثلاً برای d^3 :

$$N = \frac{10!}{3!7!} = \frac{10 \times 9 \times 8 \times 7!}{3 \times 2 \times 1 \times 7!} = 120$$

یعنی ۱۲۰ موقعیت اسپینی-اربیتالی در d^3 خواهیم داشت. الکترون‌های d^3 با هم هم‌ارز هستند؛ چون n و l آنها یکسان است.

محاسبه ریز حالت‌ها برای الکترون‌های ناهم‌ارز:

$$d^1 d^1 \Rightarrow N = N_1 \cdot N_2 = 10 \times 10 = 100$$

چند ریز حالت که سطح انرژی برابر دارند را با یک ترم راسل-ساندرز نشان می‌دهیم. پس در واقع هر ترم راسل-ساندرز متشکل از چند ریز حالت با سطح انرژی برابر است:

$$(2S+1)$$

چندگانگی

J نماد طیفی

L	0	1	2	3	4	5
نماد طیفی	S	P	D	F	G	H

محاسبه ترم‌های طیفی در حالت‌های مختلف:

حالت اول:

محاسبه ترم راسل-ساندرز برای یک الکترون در یک اربیتال:

برای محاسبه ترم‌های راسل-ساندرز:

۱- m_l ماکزیمم الکترون را L در نظر می‌گیریم.

۲- m_s آن الکترون را S در نظر می‌گیریم.

$$J = |L + S| \dots |L - S| \quad -3$$

↑
یکی یکی جابه جا می شود

مثال: ترم راسل - ساندروز برای S^1 را تعیین کنید:

$$s^1 \Rightarrow \left. \begin{array}{l} ml_{\max} = 0 \Rightarrow L = 0 \Rightarrow S \\ m_s = +\frac{1}{2} \Rightarrow S = \frac{1}{2} \\ J = \left| 0 + \frac{1}{2} \right| \dots \left| 0 - \frac{1}{2} \right| \end{array} \right\} {}^2S_{\frac{1}{2}}$$

مثال: ترم راسل - ساندروز برای P^1 را تعیین کنید:

$$p^1 \Rightarrow \left. \begin{array}{l} ml_{\max} = 1 \Rightarrow L = 1 \Rightarrow P \\ m_s = +\frac{1}{2} \Rightarrow S = \frac{1}{2} \\ J = \left| 1 + \frac{1}{2} \right| \dots \left| 1 - \frac{1}{2} \right| \end{array} \right\} {}^2P_{\frac{3}{2}, \frac{1}{2}}$$

حالت دوم:

محاسبه ترم راسل - ساندروز برای چند الکترون هم ارز:

ابتدا به حالتی که بیشترین ml را داشته باشیم، الکترون ها را در اربیتال می چینیم و آن را به عنوان L ماکزیمم می گیریم و L ها از صفر تا $L_{\max}$ خواهد بود. S را برای هر L ، با حالتی که برای رسیدن به آن L لازم است در نظر می گیریم و $J = |L + S| \dots |L - S|$ خواهد بود.

مثال: ترم راسل - ساندروز را برای p^2 تعیین کنید.

$$ml: +1 \quad 0 \quad -1$$

$$p^2 \Rightarrow \text{حالتی که } ml \text{ ماکزیمم است} \Rightarrow \begin{array}{|c|c|c|} \hline \uparrow\downarrow & & \\ \hline \end{array}$$

$$\Rightarrow ml_{\max} = 2 \Rightarrow L_{\max} = 2$$

$$\Rightarrow L = 0, 1, 2$$

	$\begin{array}{ c c c } \hline & \uparrow\downarrow & \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c c c } \hline \uparrow & \uparrow & \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c c c } \hline \uparrow\downarrow & & \\ \hline \end{array}$
$S :$	$\frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0$	$\frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$	$+\frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0$
	↓	↓	↓
$J :$	0	0 1 2	2
$\Rightarrow$	1S_0	${}^3P_{0,1,2}$	1D_2



حالت سوم:

به دست آوردن ترم های طیفی برای آرایش الکترونی n الکترون ناهم ارز

الف) اگر تنها دو الکترون ناهم ارز داشته باشیم (n و l آنها یکسان نباشد).

در این حالت، L ترم طیفی به این صورت به دست می آید:

$$L = |L_1 + L_2|, \dots, |L_1 - L_2|$$

S : الکترون ها یا هم جهت هستند و $S=1$ است یا در خلاف جهت هم هستند و $S=0$ است.

$$S = 0 \text{ یا } 1$$

و J :

$$J = |L_{\text{کل}} + S|, \dots, |L_{\text{کل}} - S|$$

مثال: ترم راسل - ساندروز را برای $p^1 p^1$ به دست آورید؟

$$p^1 p^1 \Rightarrow L_1 = 1, L_2 = 2$$

$$L_{\text{کل}} = 2, 1, 0$$

$$S = 0 \text{ یا } 1$$

$$2S + 1 = 2 \times 0 + 1 = 1$$

$$= 2 \times 1 + 1 = 3$$

نکته: J را برای هر ترم جداگانه حساب می کنیم:

$$^1S_0 \quad ^3S_1 \quad ^1P_1 \quad ^3P_{2,1,0} \quad ^1D_2 \quad ^3D_{1,2,3}$$

$$|0+0| \quad |1+0| \quad |1+0| \quad |1+1| \dots |1-1| \quad |2+0| \quad |2+1| \dots |2-1|$$

ب) اگر الکترون ناهم ارز سومی را وارد نمائیم ابتدا برای دو الکترون مانند حالت فوق L کلی را به دست آورده و آن را L' می نامیم؛ سپس:

$$L_{\text{کل}} = |L + L'|, \dots, |L - L'|$$

نکته: جمع برداری یعنی از قدر مطلق مجموع دو عبارت تا قدر مطلق تفریق دو عبارت که یکی یکی تغییر یابد.

درمورد S الکترون سوم، m_s یا $+\frac{1}{2}$ یا $-\frac{1}{2}$ است و S دو الکترون اول هم صفر یا یک می باشد. پس:

$$S = \left|0 + \frac{1}{2}\right|, \left|0 - \frac{1}{2}\right|, \left|1 + \frac{1}{2}\right|, \left|1 - \frac{1}{2}\right| \Rightarrow S = \frac{1}{2} \text{ یا } \frac{3}{2}$$

مثال: نماد ترم طیفی را برای $p^1 d^1 s^1$ به دست آورید؟

ابتدا تنها $p^1 d^1$ را در نظر می گیریم که $L_2 = 2, L_1 = 1$ است؛ پس:



$$L' = |L_1 + L_2| \dots |L_1 - L_2|$$

$$|1+2| \dots |1-2|$$

$$\Rightarrow L' = 3, 2, 1$$

$$L_3 = 0$$

$$L = |L_3 + L'| \dots |L_3 - L'|$$

$$\begin{matrix} \text{کلی} \\ = |0+3|, |0+2|, |0+1| \Rightarrow 3 \quad 2 \quad 1 \\ \quad \quad \quad F \quad D \quad P \end{matrix}$$

$$= \frac{1}{2}, \frac{3}{2} \Rightarrow 2S + 1 = 2 \times \frac{1}{2} + 1 = 2$$

$$= 2 \times \frac{3}{2} + 1 = 4$$

$$\begin{matrix} {}^2P_{\frac{3}{2}, \frac{1}{2}} & {}^4P_{\frac{5}{2}, \frac{3}{2}, \frac{1}{2}} & {}^2D_{\frac{5}{2}, \frac{3}{2}} & {}^4D_{\frac{7}{2}, \frac{5}{2}, \frac{3}{2}, \frac{1}{2}} & {}^2F_{\frac{7}{2}, \frac{5}{2}} & {}^4F_{\frac{9}{2}, \frac{7}{2}, \frac{5}{2}, \frac{3}{2}} \\ J = \left| 1 + \frac{1}{2} \right| & \left| 1 + \frac{3}{2} \right| & \left| 2 + \frac{1}{2} \right| & \left| 2 + \frac{3}{2} \right| & \left| 3 + \frac{1}{2} \right| & \left| 3 + \frac{3}{2} \right| \\ \left| 1 - \frac{1}{2} \right| & \left| 1 - \frac{3}{2} \right| & \left| 2 - \frac{1}{2} \right| & \left| 2 - \frac{3}{2} \right| & \left| 3 - \frac{1}{2} \right| & \left| 3 - \frac{3}{2} \right| \end{matrix}$$

ج) اگر ترکیب یک الکترون ناهم‌ارز با چند الکترون هم‌ارز داشته باشیم.

ابتدا L را برای الکترون تک حساب کرده و آن را L' می‌نامیم.

سپس L را برای الکترون‌های هم‌ارز حساب کرده و آن را L'' می‌نامیم.

$$L_{\text{کلی}} = |L + L''| \dots |L' - L''|$$

S را هم برای الکترون‌های هم‌ارز به دست می‌آوریم و S'' می‌نامیم. حال الکترون ناهم‌ارز می‌تواند $+\frac{1}{2}$ یا $-\frac{1}{2}$ باشد؛ پس:

$$S_{\text{کلی}} = \left| S'' + \frac{1}{2} \right|, \left| S'' - \frac{1}{2} \right|$$

J را هم حساب می‌کنیم.

تعیین ترتیب سطح انرژی ترم‌های راسل - ساندروز:

۱- ترمی حالت پایه (انرژی کمتر) است که بیشترین چندگانگی $(2S+1)$ را داشته باشد.

۲- اگر چندگانگی‌ها یکی باشد، ترمی که بیشترین L را داشته باشد، ترم حالت پایه است.

۳- اگر L و S یکی باشند:

الف) اگر آرایش الکترونی کمتر از نیمه‌پر باشد، ترمی حالت پایه است که کمترین J را داشته باشد.

ب) اگر آرایش الکترونی بیشتر از نیمه‌پر باشد، ترمی حالت پایه است که بیشترین J را داشته باشد.

مثال: از نظر حالت انرژی مرتب کنید: 3P , 1D , 1S



درمورد این سه حالت، انرژی 3P بیشترین چندگانگی را دارد؛ پس کمترین انرژی (پایدارترین) را دارد. درمورد 1D ، 1S چون 1D ، L بزرگتری دارد پس انرژی کمتری نسبت به 1S دارد. در نتیجه:

$$^3P < ^1D < ^1S$$

مثال: از نظر حالت انرژی مرتب کنید: 1S_0 ، 1D_2 ، 3P_2 ، 3P_1 ، 3P_0

در این مورد؛ بیشترین چندگانگی‌ها مربوط به 3P_2 ، 3P_1 ، 3P_0 است که L های آنها هم یکی است. پس در این حالت چون آرایش الکترونی کمتر از نیمه پر است پس ترمی که J کمتر دارد، حالت پایه (انرژی کمتر) است. پس $^3P_0 < ^3P_1 < ^3P_2$ و در مورد چون 1S_0 ، 1D_2 چون 1S_0 ، L بزرگتری دارد پس نسبت به 1S_0 انرژی کمتری دارد. پس

$$^3P_0 < ^3P_1 < ^3P_2 < ^1D_2 < ^1S_0$$

مثال: در کلسیم $Z = 20$ ، در حالت پایه و برانگیخته ترم‌های راسل - ساندرز را نوشته و تعداد ریزحالت‌ها را مشخص کنید.

$$1S^2 / 2S^2 2P^6 / 3S^2 3P^6 3d / 4S^2$$

نکته: $0! = 1$

$$\Rightarrow S^2 \Rightarrow ^1S_0 \quad n = \frac{(2D)!}{g!(2D-g)!} = \frac{(2 \times 1)!}{2! 0!} = 1$$

نکته: در هر ترم راسل - ساندرز تعداد ریزحالت‌ها $2J+1$ است و تعداد ریزحالت‌های کلی از مجموع آنها به دست می‌آید.

$$N = 2J + 1 = 1$$

$$1S^2 / 2S^2 2P^6 / 3S^2 3P^6 3d^1 / 4S^1$$

$$^1d^1 \Rightarrow L_1 = 0, L_2 = 2 \Rightarrow L_{\text{کلی}} = |0+2| = 2 \Rightarrow D$$

$$S = +\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \Rightarrow S = 1 \Rightarrow 2S+1 = 3$$

$$S = +\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \Rightarrow S = 0 \Rightarrow 2S+1 = 1$$

$$\Rightarrow ^1D_2 \quad \quad \quad ^3D_{1,2,3}$$

↓

↓

$$J = |2+0| = 2$$

$$J = |2+1| = 3$$

$$|2-1| = 1$$

$$N = N_1 \times N_2 = \frac{(2 \times 1)!}{1! 1!} \times \frac{(2 \times 5)!}{1! (10-1)!} = 2 \times \frac{10 \times 9!}{1! 9!} = 2 \times 10 = 20$$

حال تعداد ریزحالت‌ها را به یک روش دیگر هم به دست می‌آوریم:

$$N_1 = 2J_1 + 1 = 2 \times 2 + 1 = 5$$

$$N_2 = 2J_2 + 1 = 2 \times 1 + 1 = 3$$

$$N_3 = 2J_3 + 1 = 2 \times 2 + 1 = 5$$

$$N_4 = 2J_4 + 1 = 2 \times 3 + 1 = 7$$

$$N_T = N_1 + N_2 + N_3 + N_4 = 5 + 3 + 5 + 7 = 20$$

دو نوع اربیتال داریم:

اربیتال گراده: اربیتالی است که اگر از هر نقطه از آن شروع کنیم و تا مرکز رفته و به همان اندازه در جهت مخالف برویم، علامت تابع موج الکترون تغییر نکند؛ مثل اربیتال S

اربیتال آن گراده: اگر از هر نقطه تا مرکز رفته و به همان اندازه هم در جهت مخالف برویم، علامت تابع موج تغییر می‌کند. مثل اربیتال P

نکته: منظور از + و - بار الکترون نیست و بیانگر علامت تابع موج الکترون است.

انتقال الکترونی مجاز است که:

$$\Delta L = \pm 1 \quad ۱-$$

۲- تغییر چندگانگی نداشته باشیم

۳- تغییر پاریته داشته باشیم یعنی انتقال از گراده به آن گراده یا برعکس باشد.

۴- انتگرال زیر، صفر نباشد (یعنی در اثر انتقال الکترون، تغییر قطبیت داشته باشیم).

$$R_e = \int \varphi_e \cdot \hat{\mu}_e \cdot \psi_e^* d\psi \neq 0$$

تغییر پاریته داشته باشیم؛ یعنی: انتقال از اربیتال گراده به گراده یا آن گراده به آن گراده مجاز نیست؛ اما گراده به آن گراده و یا برعکس آن گراده به گراده مجاز است.

مجاز بودن یا غیرمجاز بودن یک انتقال روی شدت انتقال تأثیر می‌گذارد و با مجاز بودن Line intensity زیاد می‌شود.

۳-۱- طیف‌سنجی نوری اتمی

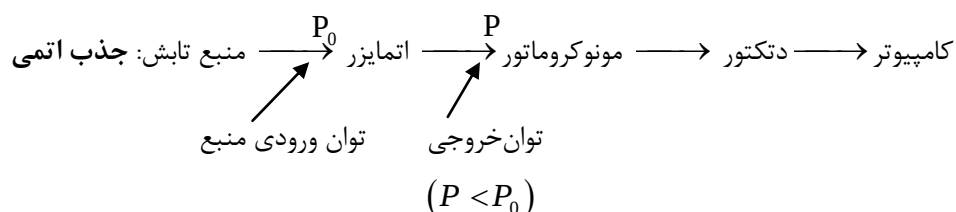
سه نوع طیف‌سنجی نوری اتمی داریم:

۱- جذب اتمی

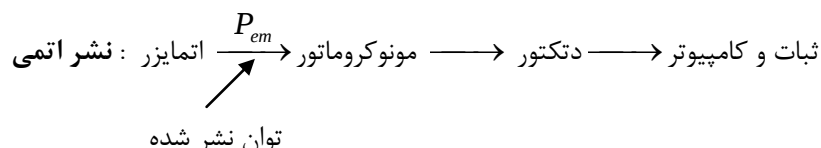
۲- نشر اتمی

۳- فلورسانس اتمی

این سه روش را به صورت شماتیک زیر می‌توانیم نشان دهیم:

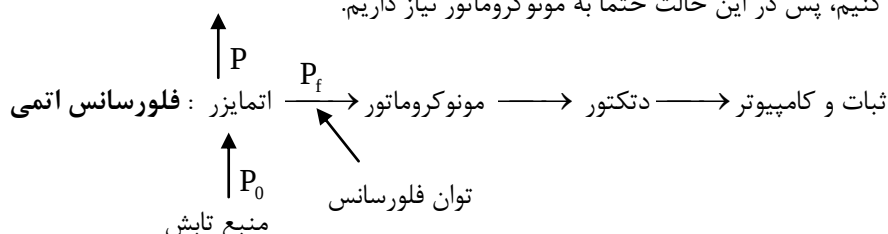


در جذب اتمی، یک منبع تابش الکترومغناطیس با توان ورودی P_0 مشخص داریم و سپس واحدی به نام واحد اتمی کننده داریم که نمونه را به شکل اتمی درمی آورد (مثلاً شعله). در اثر برخورد تابش الکترومغناطیس با توان P_0 به نمونه، کسری از این تابش توسط اتمها جذب شده و باعث می شود الکترونهای آن اتمها تحریک شده و به حالت برانگیخته بروند، پس به خاطر جذب این مقدار از تابش، توان خروجی از اتمایزر حتماً کمتر از توان تابش ورودی است ($P < P_0$). در جذب اتمی، نسبت کاهش توان ورودی و خروجی را به غلظت نمونه ارتباط می دهیم.



در این روش منبع تابش نداریم. واحد اتمی کننده دو وظیفه دارد، اول نمونه را به شکل اتمی دریاورد و سپس نمونه را تحریک کند. نوع این تحریک، گرمایی (Thermal) است. سپس نمونه برانگیخته در برگشت از حالت برانگیخته به حالت پایه فوتون نشر می کند و این فوتون نشری را ثبت می کنیم. پس دما در واحد اتمی کننده در نشر اتمی خیلی مؤثر است. واحد اتمی کننده ای مثل شعله، دمای زیادی ندارد (حدود 3000°C). پس نمی تواند تمام اتمها را تحریک کند و تنها اتمهایی مثل لیتیم، سدیم، پتاسیم، منیزیم، کلسیم و باریوم را می تواند تحریک کند.

چون برای تحریک این اتمها دمای شعله کافی است. پس تنها برای این چند عنصر قطعه گران قیمتی مثل مونوکروماتور را استفاده نمی کنیم و به جای آن از فیلتر مخصوص هر عنصر استفاده می کنیم و در این حالت دیگر به این دستگاه Spectro، یعنی بتواند طول موجهای مختلف را Detect و Scan کند) نمی گوئیم و آن را Flame Photometer می نامیم. اما اگر از واحد اتمایزر با دمای خیلی بالا مثل پلاسما (ICP) استفاده کنیم، می توانیم تمام عناصر را برانگیخته کنیم، پس در این حالت حتماً به مونوکروماتور نیاز داریم.



در این روش واحد اتمی کننده تنها نقش اتمی کردن نمونه را دارد. منبع تابش، فوتونی با انرژی مشخص را تولید می کند و برخورد این فوتون با اتمها باعث برانگیخته شدن الکترونها می شود. اتمها در برگشت از حالت برانگیخته به حالت پایه، طول موجهای فلورسانسی از خود آزاد می کنند. طول موج این امواج فلورسانسی تفاوت خاصی با طول موج منبع ندارد و برای اینکه دو طول موج با هم مخلوط نشوند، منبع را در زاویه 90° قرار می دهیم. چون تابش فلورسانسی در تمام جهات منتشر می شوند اما تابش منبع تنها در یک جهت انتشار می یابد. معمولاً در این روش توان تابش منبع خیلی بالا است و از منابعی مثل لیزر یا EDL استفاده می کنیم.

نکته: اگر واحد اتمی کننده در هر سه روش یکسان باشد، از لحاظ حساسیت:

نشر > جذب > فلورسانس

جذب اتمی:

سطوح انرژی در اتم‌ها و مولکول‌ها، کوانتیزه هستند. اگر انرژی تابش شده بتواند ΔE سطوح الکترونی را فراهم کند، باعث برانگیخته شدن الکترون می‌شود. با جذب اتمی می‌توانیم هم تجزیه کیفی و هم تجزیه کمی انجام دهیم:

برای تجزیه کیفی:

مثلاً نمونه‌ای که بخواهیم بدانیم محتوی سرب است یا نه، این نمونه را در دستگاه جذب اتمی با منبع هم‌جنس نمونه (مثلاً هالوکاتد لامپ با کاتد سرب) قرار می‌دهیم و اگر جذب داشته باشیم؛ یعنی نمونه حاوی سرب است. پس برای شناسایی هر عنصر باید منبع مخصوص همان عنصر را به کار ببریم.

نکته: اگر انرژی منبع بیشتر از ΔE باشد، امکان برانگیختگی وجود دارد؛ اما چون الکترون به سطوح بالاتر می‌رود که معمولاً انتقالات مجاز نیستند، پس شدت تابش زیاد نخواهد بود.

نکته: سطوح ارتعاشی و چرخشی برای اتم (چون پیوند ندارند)، معنایی ندارد.

برای تجزیه کمی:

قانون بیر-لامبرت: $A = \epsilon b C$

$$A = -\log T, \quad A = -\log \frac{P}{P_0} \Rightarrow T = \frac{P}{P_0}$$

$$A = -\log T = \epsilon b C$$

$\swarrow$ ضریب جذب مولی $\uparrow$ غلظت مولی
 $\uparrow$ طول مسیر نور

پدیده جذب به تعداد اتم‌هایی بستگی دارد که تعداد الکترون‌هایشان در حالت پایه است. تغییر دما روی تعداد این اتم‌ها تأثیر زیادی نمی‌گذارد. این اثر را با معادله ماکسول-بولتزمن مشخص می‌کنند.

تعداد اتم‌هایی که الکترونشان در حالت برانگیخته است.

$$\frac{N_j}{N_i} = \frac{g_j}{g_i} e^{\frac{-(E_j - E_i)}{KT}}$$

$\swarrow$ جمعیت حالت پایه $\uparrow$ دما (کلوین)
 $\uparrow$ ثابت بولتزمن
 دجنرسی یا اوزان آماری $2J+1$ (در ترم راسل-ساندروز)

از روی این معادله می‌بینیم که تعداد اتم‌هایی که الکترونشان در حالت پایه است، به دما و اختلاف انرژی حالت پایه و برانگیخته بستگی دارد و هرچه $(E_j - E_i)$ بیشتر و دما کمتر شود جمعیت حالت پایه بیشتر می‌شود. اما در روش جذب اتمی، جمعیت حالت پایه چندان از دمای اتمایزر متأثر نیست؛ چون با کاهش قابل توجهی در دما، نسبت افزایش جمعیت حالت پایه زیاد نمی‌شود اما دمای بالا برای اتمی کردن نمونه ضروری است.

نشر اتمی:

دمای اتمایزر شعله برای این روش به اندازه‌ای است که تنها عناصر خاص مثل لیتیم، سدیم، پتاسیم، منیزیم، کلسیم و باریم را برانگیخته کند و ارزش ندارد که مونوکروماتور گران قیمت را در دستگاه نشر اتمی شامل اتمایزر شعله داشته باشیم و به این دلیل از فیلتر به جای مونوکروماتور استفاده می‌کنیم.

در نشر اتمی بعد از اتمی شدن نمونه، دمای محیط باعث برانگیخته شدن الکترون‌های اتم شده و آنها را به سطح برانگیخته می‌برد؛ اما این حالت پایدار نیست و از برگشت از حالت برانگیخته به حالت پایه، فوتونی با انرژی برابر اختلاف انرژی دو سطح الکترونی آزاد می‌شود.

$$E = \Delta E = h\nu$$

از معادله ماکسول- بولتزمن هرچه دما بیشتر و اختلاف انرژی کمتر باشد، جمعیت حالت برانگیخته N_j بیشتر و شدت نشر بیشتر می‌شود و در این حالت جمعیت حالت برانگیخته، مهم است. پس شدت نشر اتمی بسیار متأثر از دمای اتمایزر است، اما شعله، انرژی ΔE برای برانگیخته کردن بسیاری از اتم‌ها را نمی‌تواند فراهم کند. پس از پلاسما (ICP)، اسپارک یا آرک به عنوان اتمایزر استفاده می‌کنیم.

فلورسانس اتمی:

فوتون به الکترون در حالت پایه برخورد می‌کند (منبع باید فوتونی با انرژی برابر اختلاف انرژی حالت پایه و برانگیخته داشته باشد). الکترون بعد از برانگیخته شدن توسط تابش منبع وقتی به حالت پایه برمی‌گردد، از خود فوتون آزاد می‌کند که تابش فلورسانسی نام دارد که آن را در زاویه 90° بررسی می‌کنیم. فلورسانس خیلی حساس‌تر از جذب است، چون منبع دقیقاً همان ΔE را فراهم می‌کند و اتم‌ها خیلی راحت برانگیخته می‌شوند، در ضمن توان فلورسانس متناسب با توان تابشی منبع است پس هرچه P_0 را بیشتر کنیم، P_f بیشتر شده و روش حساس‌تر می‌شود و به این خاطر از منابع قوی مثل لیزر یا EDL استفاده می‌کنیم. اما در جذب اتمی هرچه P_0 را بیشتر کنیم به همان نسبت P هم زیادتر می‌شود. پس نسبت آنها تغییر نمی‌کند در نتیجه میزان جذب بیشتر نمی‌شود $\left(A = -\log \frac{P}{P_0} = \epsilon b C \right)$ و حساسیت روش زیاد نیست و نمی‌توان غلظت‌های خیلی کم نمونه را آنالیز کرد. پس فلورسانس اتمی به جذب اتمی ارجحیت دارد.

۴-۱- روش‌های آنالیز کمی در آنالیزهای اتمی

این روش‌ها در تمام روش‌های دستگاهی استفاده می‌شود و مختص روش‌های اتمی نیست.

۱- استفاده از یک استاندارد:

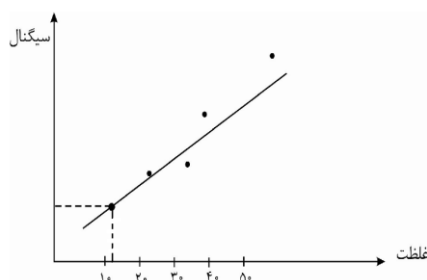
این روش، اصلاً روش مناسبی نیست. در این روش، سیگنال S_s یک نمونه استاندارد با غلظت مشخص C_s را می‌خوانیم؛ سپس سیگنال نمونه مجهول S_x را هم می‌خوانیم و از یک رابطه تناسب ساده C_x را به دست می‌آوریم:

$$\begin{array}{cc} C_s & C_x \\ S_s & S_x \end{array} \Rightarrow C_x = \frac{C_s S_x}{S_s}$$



۲- رسم منحنی کالیبراسیون خارجی:

این ساده‌ترین روش است. در این روش، حداقل چهار نمونه استاندارد با غلظت‌های متفاوت و مشخص را تهیه کرده و سپس منحنی سیگنال این نمونه‌ها را برحسب غلظت رسم می‌کنیم و بهترین خط راست را برحسب روش least Square از میان این نقاط عبور می‌دهیم و سپس سیگنال نمونه مجهول (S_x) را می‌خوانیم و با برون‌یابی و استفاده از معادله خط، غلظت نمونه مجهول (C_x) را به دست می‌آوریم.



در این روش، بهتر است که سیگنال مجهول در وسط منحنی کالیبراسیون باشد چون همان‌طور که قبلاً بحث کردیم، در این حالت خطای رانندوم کمتر و دقت بیشتر است. در این روش فرض بر این است که ماتریس نمونه‌های استاندارد و نمونه مجهول یکی است اما اگر نتوانیم ماتریس مجهول و استانداردها را یکی در نظر بگیریم، برای انجام کالیبراسیون خارجی می‌توانیم از روش‌های زیر استفاده کنیم:

Saturation

مقدار زیادی ناخالصی به نمونه استاندارد و مجهول اضافه می‌کنیم تا اختلاف ناخالصی بین آنها را کمتر کنیم و ماتریس استاندارد‌ها به ماتریس نمونه شبیه‌تر شود؛ اما با این روش ما با دست خودمان مقدار زیادی ناخالصی به سیستم اضافه کرده‌ایم که ممکن است به دستگاه‌های تجزیه‌ای آسیب بزند.

Dilution

نمونه مجهول را رقیق می‌کنیم تا با این روش ناخالصی‌ها رقیق شده و اثر آنها کمتر شود تا بتوانیم ماتریس نمونه را مثل ماتریس استاندارد‌ها که با آب مقطر ساخته‌ایم فرض کنیم اما با این روش ممکن است غلظت مجهول از ناحیه DLR خارج شود، ضمن اینکه با رقیق شدن نمونه و کم شدن غلظت آن حساسیت روش هم پائین می‌آید.

Masking Agent

در این روش، با استفاده از یک عامل پوشاننده مناسب (Mask کننده) سعی می‌کنیم تا اثر ماتریس را کم کنیم چون این عامل با ماتریس برهمکنش کرده و از تأثیر ماتریس روی آنالیت جلوگیری می‌کند. این روش هم مناسب نیست چون شناسایی اجزای ماتریس و پیدا کردن Masking Agent مناسب کار ساده‌ای نیست.

Matrix Match

با این روش، نمونه استاندارد را هم در ماتریسی مشابه ماتریکس مجهول تهیه می‌کنیم. این کار خیلی مشکل است چون باید اطلاعات ما نسبت به ماتریس کافی باشد که معمولاً این چنین نیست.

۳- روش افزایش استاندارد (Standard Addition):

این روش به دو صورت انجام می‌شود:

الف) با یک استاندارد کار می‌کنیم. ابتدا سیگنال نمونه مجهول (مثلاً جذب) A_x را می‌خوانیم و سپس به نمونه مجهول مقداری استاندارد با غلظت مشخص اضافه می‌کنیم. حجم استاندارد اضافه شده باید بین $\frac{1}{50}$ یا $\frac{1}{100}$ حجم نمونه باشد. حال جذب را برای این نمونه خوانده و A_{x+s} را به دست می‌آوریم. و سپس با استفاده از معادلات، غلظت مجهول C_x را به دست می‌آوریم:

$$A = \epsilon b C \Rightarrow A_x = \epsilon b C$$

نکته: چون در این روش حجم استاندارد اضافه شده زیاد نیست می‌توانیم حجم نمونه جدید را همان حجم مجهول بدانیم چون حجم استاندارد قابل صرف‌نظر کردن است.

$$A_x = \epsilon b C_x$$

$$\Rightarrow \frac{A_x}{A_{x+s}} = \frac{C_x}{\frac{V_x C_x + V_s C_s}{V_s + V_M}}$$

تعداد مول‌های استاندارد تعداد مول‌های مجهول

$$A_{x+s} = \epsilon b \frac{V_x C_x + V_s C_s}{V_s + V_M}$$

که در این معادله تنها مجهول C_x است که می‌توان آن را حساب کرد.

ب) رسم منحنی کالیبراسیون به روش افزایش استاندارد

در این روش منحنی کالیبراسیون حداقل باید ۶ نقطه داشته باشد. ۶ بالن ژوژه با حجم‌های یکسان (مثلاً 100ml) انتخاب کرده و به هر کدام حجم یکسانی از نمونه مجهول (مثلاً 80ml) در هر بالن ژوژه می‌ریزیم.

سپس نمونه استandarادی از گونه آنالیت با غلظت مشخص (مثلاً 1000ppm) تهیه می‌کنیم و مقداری به بالن دوم اضافه می‌کنیم که مثلاً غلظت استاندارد در آن 10ppm شود. برای این کار:

$$M_1 V_1 = M_2 V_2$$

$$10 \times 100 = 1000 \times V_2 \Leftrightarrow V_2 = 1ml \text{ حجم } 1ml \text{ از نمونه استاندارد را به بالن دوم اضافه می‌کنیم. همین‌طور به}$$

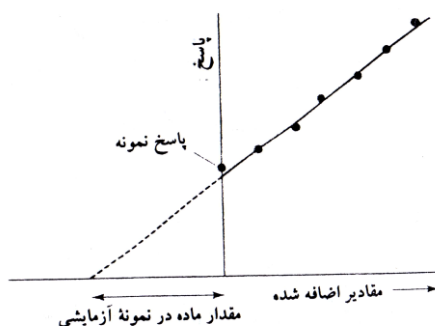
ترتیب حجم‌های مناسبی از استاندارد به بالن‌های بعدی اضافه می‌کنیم تا غلظت استاندارد در آنها 20 و 30 و 40 و 50 شود.

حال می‌توانیم ادعا کنیم که بافت تمام نمونه‌ها یکی است چون در هر کدام 80ml نمونه مجهول و 20ml آب مقطر داریم

مثلاً بالن دوم از 80ml مجهول 1ml استاندارد که با آب مقطر ساخته شده و 19ml آب مقطر برای به حجم رساندن تشکیل

شده و همین‌طور برای سایر بالن ژوژه‌ها صحت دارد.

منحنی سیگنال برای هر نمونه را نسبت به غلظت استاندارد رسم می‌کنیم:



برای به‌دست آوردن غلظت مجهول x را در $y = 0$ حساب می‌کنیم.



$$0 = mx + b \Rightarrow x = C_x = \left| \frac{-b}{m} \right|$$

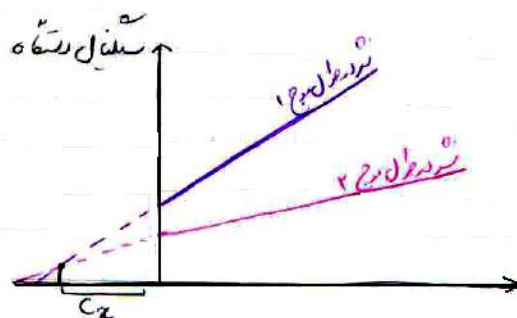
صحت این روش خیلی زیاد است و در واقع، صحیح‌ترین روش است؛ اما از معایب آن این است که حجم زیادی از نمونه می‌خواهد و خیلی وقت‌گیر است. چون مثلاً برای هر آنالیت باید یک سری نمونه با استاندارد مربوط به همان آنالیت را تهیه کرده و منحنی‌های کالیبراسیون جداگانه رسم کنیم.

اگر در روش افزایش استاندارد، خطای معین (سیستماتیک) داشته باشیم باعث می‌شود منحنی به یک سمت (بالا یا پایین) شیف‌ت کند، پس عرض از مبدا و در نتیجه غلظت آنالیت درست به دست نمی‌آید.

برای حل این مشکل از روش H Point Standard Addition استفاده می‌کنیم.

مثلاً در روش ICP، نشر را برای آنالیت در ۳ طول موج می‌خوانیم. در روش نشری الکترون ممکن است از حالت پایه به چندین حالت برانگیخته برود؛ اما در مورد انتقالات غیرمجاز شدت نشر کمتر است؛ اما نشر خواهیم دید. دو خط نشری را روی نمودار رسم می‌کنیم. (یکی از این خطوط رزونانسی است چرا که انتقال از تراز پایه به اولین تراز برانگیخته است و شدت این خط نشری بیشتر از خطوط دیگر است. منحنی کالیبراسیون رسم شده در خط نشری رزونانسی بیشترین حساسیت یعنی بیشترین شیب را دارد).

در این نمودار، نشر در طول موج ۱ شدت بیشتری دارد چون شیب بیشتری دارد. پس حساسیت بیشتری دارد.



نکته: در روش افزایش استاندارد برای تعیین غلظت نمونه مجهول حتماً باید اثر رقت را حساب کنیم چون نمونه مجهول را هم رقیق کردیم.

۴- رسم منحنی کالیبراسیون با استفاده از استاندارد داخلی

(Internal Standard Method)

این روش، تنها در دستگاه‌هایی امکان‌پذیر است که امکان آنالیز همزمان دو گونه را داشته باشد و گونه‌ای به عنوان استاندارد انتخاب می‌کنیم که شبیه به آنالیت مجهول باشد.

هدف از این روش این است که کلیه عوامل قابل کنترل و غیرقابل کنترلی (خطای راندوم) که روی کار تأثیر می‌گذارند را تحت کنترل در بیاوریم.

مثلاً در نشر اتمی، آنالیت سرب را داریم و عوامل غیرقابل کنترل باعث ایجاد خطای راندوم روی اندازه‌گیری سرب می‌شوند. در این روش، عنصری با خصوصیات شبیه به آنالیت (مثلاً ایندیم را که امکان حضور آن در نمونه حقیقی وجود ندارد) را هم آنالیز می‌کنیم و سیگنال هر دو باید همزمان ثبت شوند. هر عامل غیرقابل کنترلی که روی اندازه‌گیری سرب تأثیر بگذارد، روی اندازه‌گیری گونه استاندارد داخلی هم تأثیر خواهد گذاشت و اگر سیگنال سرب را بر سیگنال ایندیم تقسیم کرده و به عنوان سیگنال از این نسبت استفاده کنیم، تأثیر این عوامل ناخواسته کنترل می‌شود. پس مثل روش کالیبراسیون خارجی عمل می‌کنیم با این تفاوت که در تمام نمونه‌های استاندارد و همچنین نمونه مجهول، غلظت مشخص و یکسانی از استاندارد داخلی را هم اضافه می‌کنیم.

نکته: این روش در دستگاه جذب اتمی امکان پذیر نیست؛ چون این روش امکان آنالیز همزمان چند عنصر را ندارد.

نکته: این روش بیشتر در GC استفاده می شود چون دتکتورهای GC تکرارپذیری خیلی ضعیفی دارند، پس با روش استاندارد داخلی باید خیلی از این خطاهای ناشی از دتکتور را تصحیح کنیم.

۵-۱- خطاهای طیفی و غیرطیفی

در روش های اتمی (جذب، نشر و فلورسانس اتمی)، ممکن است خطای سیستماتیک داشته باشیم که ناشی از ماتریکس نمونه است. این خطاها دو نوع هستند.

خطای طیفی (Spectral):

یعنی گونه ای در نمونه وجود دارد که همان طول موج یا طول موج نزدیک به طول موج آنالیت را جذب یا نشر یا فلورسانس می کند و در این شرایط، خطای سیستماتیک مثبت ایجاد می شود.

خطای غیرطیفی (Nonspectral):

یعنی خطا، طیفی و مربوط به نشر یا جذب طول موج نیست ولی گونه ای در نمونه وجود دارد که با آنالیت برهمکنش (مثل واکنش و ایجاد پیوند قوی) داده و بازده اتمی شدن پائین می آید، پس خطای سیستماتیک منفی ایجاد می شود.

حساسیت جذب اتمی:

می دانیم که در مقایسه حساسیت دو روش، از حساسیت تجزیه ای استفاده می کنیم اما در روش جذب اتمی یک نوع

حساسیت دیگر (علاوه بر حساسیت کالیبراسیونی (m) و حساسیت تجزیه ای $\left(\frac{m}{S_{sig}}\right)$ داریم.

غلظتی از گونه که جذبی برابر با 0.01 یا عبوری برابر با 0.99 ایجاد می کند را حساسیت جذب اتمی Atomic Absorption Sensitivity می گویند یا غلظتی از گونه که جذبی برابر با ۰/۰۰۴۴ را ایجاد نماید.

سیگنال و نویز:

در آمار هر داده را به صورت (انحراف استاندارد $\pm$ میانگین) گزارش می کنیم. $\bar{X}$ در واقع، همان سیگنال است و S_x همان نویز است. نویز یک سیگنال ناخواسته است که جهت ندارد و هم می تواند مثبت و هم منفی باشد. انحراف استاندارد هم که معیاری از دقت روش را گزارش می کند و جهت دار نیست و می تواند $\pm$ باشد پس می توانیم انحراف استاندارد را همان Noise در نظر بگیریم.

$$\gamma = \frac{m}{S_{sig}} \times \frac{\text{Signal}}{\text{Signal}} \Rightarrow \gamma = \frac{m}{\text{Signal}} \times \frac{\text{Signal}}{\text{Noise}}$$

پس هر چه نسبت S/N بیشتر باشد، حساسیت تجزیه ای هم بیشتر است.



$$\left. \begin{array}{l} \text{Signal} = \bar{x} \\ N = S_x \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{\text{Signal}}{N} = \frac{\bar{x}}{S_x}$$

$$\Rightarrow \gamma = \frac{m}{\bar{x}} (RSD)^{-1}$$

پس هر چه RSD $\downarrow$ دقت $\uparrow$ γ می شود.

در ضمن، در مورد حد تشخیص:

$$DL = \frac{3S_b}{m} \xrightarrow[m=\gamma \cdot N]{m=\gamma \cdot \text{signal} \cdot \frac{N}{\text{signal}}} DL = \frac{3N}{\gamma N} \Rightarrow DL = \frac{3}{\gamma}$$

پس هر چه حساسیت تجزیه ای $\uparrow$ γ $\Leftarrow$ حد تشخیص DL $\downarrow$ و در نتیجه، غلظت های کمتر هم قابل تشخیص هستند.

مثال: در اتم سدیم $z=11$ بیان کنید که انتقال حد پایه و حد برانگیخته مجاز است یا نه؟

حالت پایه $1S^2 / 2S^2 2p^6 / 3S^1$

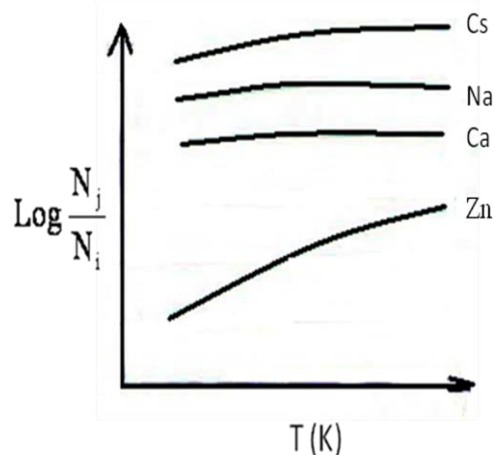
$$S^1 \quad \left. \begin{array}{l} L=0 \Rightarrow S \\ S=\frac{1}{2} \quad 2S+1=2 \\ J=\frac{1}{2} \end{array} \right\} {}^2S_{\frac{1}{2}}$$

حالت برانگیخته $1S^2 / 2S^2 2p^6 / 3S^0 3p^1$

$$p^1 \quad \left. \begin{array}{l} L=1 \Rightarrow p \\ S=\frac{1}{2} \quad 2S+1=2 \\ J=\left|1+\frac{1}{2}\right| \dots \left|1-\frac{1}{2}\right| \end{array} \right\} {}^2p_{\frac{3}{2}}, {}^2p_{\frac{1}{2}}$$

$\Delta L = 1$ و تغییر پاریته هم داریم؛ چون انتقال از اربیتال گراده S به اربیتال آن گراده P است و تغییر چندگانگی نداریم و $2S+1$ برای هر کدام 2 است پس این انتقال کاملاً مجاز است و شدت یا line intensity آن خیلی شدید است.

مثال: برای آنالیز هر کدام از این عناصر از کدامیک از روشهای جذب اتمی یا نشر اتمی استفاده می کنیم؟



برای تجزیه Zn روش جذب اتمی و برای Ca, Na, Cs روش نشر اتمی مناسب است؛ چون درمورد این سه عنصر تعداد جمعیت حالت برانگیخته خیلی بیشتر است که این جمعیت فاکتور تعیین کننده در شدت نشر اتمی است. ضمن اینکه در مورد Zn با تغییر دما، جمعیت گونه‌های حالت برانگیخته تغییر زیادی می‌کند؛ ولی درمورد Ca, Na, Cs با تلاطم دمای اتمایزر، تعداد اتم‌ها در حالت برانگیخته کم و زیاد نشده و به این خاطر شدت نشر هم ثابت می‌ماند.

۱-۶- ارتباط غلظت با جمعیت حالت پایه و برانگیخته

از روی روابط زیر می‌توان تعداد اتم‌ها در حالت پایه و برانگیخته را به تعداد کل اتم‌ها و سپس به غلظت ارتباط داد.

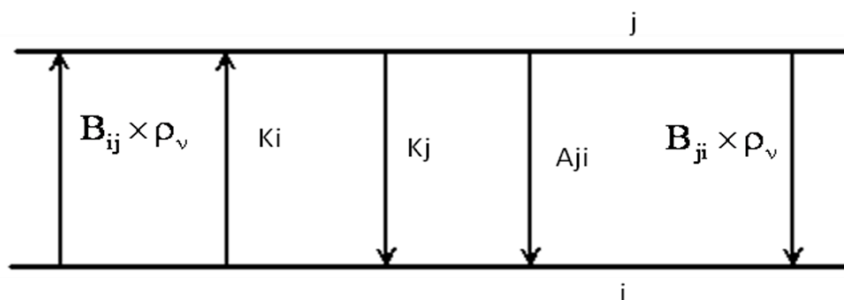
$$\frac{N_j}{N_T} = \frac{g_j e^{-\frac{E_j}{KT}}}{\sum_{i=1}^{j} g_i e^{-\frac{E_i}{KT}}} \quad \text{تعداد اتم‌ها در حالت پایه} \quad \frac{N_i}{N_T} = \frac{g_i e^{-\frac{E_i}{KT}}}{\sum_{i=1}^{j} g_i e^{-\frac{E_i}{KT}}}$$

تعداد اتم‌های برانگیخته $\rightarrow$ N_j $\rightarrow$ N_T $\rightarrow$ N_i $\rightarrow$ N_T

تعداد کل اتم‌ها $\rightarrow$ N_T $\rightarrow$ N_T $\rightarrow$ N_T

کل سطوح $\rightarrow$ $\sum_{i=1}^{j}$ $\rightarrow$ $\sum_{i=1}^{j}$ $\rightarrow$ $\sum_{i=1}^{j}$

۱-۷- امکان‌های مختلف برای الکترون بین لایه‌های پایه و برانگیخته



k_i, k_j - برخوردی هستند و فوتونی نیستند.

- واحد k_i, k_j, A_{ji} عکس ثانیه (نوعی ثابت سرعت) است.

- اگر B_{ji}, B_{ij} را در ρ_v (چگالی تشعشع) ضرب کنیم، واحد آنها هم عکس ثانیه (s^{-1}) می‌شود.

قدرت نوسانگری

بار الکترون $\rightarrow$ Oscillator Charge

$$A_{ji} = \frac{8\pi^2 e^{-2} f_{ji}}{\lambda^2 \cdot m_e}$$

جرم یک الکترون $\rightarrow$ m_e $\rightarrow$ طول موج برخورد کرده $\rightarrow$ λ

$$f_{ij} = 4.315 \times 10^{-19} \int \epsilon d\bar{\gamma}$$

شدت جمع شده $\rightarrow$ Integrated intensity $\rightarrow$ f_{ij} $\rightarrow$ عدد موج $\rightarrow$ $d\bar{\gamma}$ $\rightarrow$ ضریب جذب مولی $\rightarrow$ ϵ