

به نام خدا



مرکز دانلود رایگان
مهندسی متالورژی و مواد

www.Iran-mavad.com



فهرست

فصل اول: مقدمه

- ۱-۱ معرفی..... ۴
- ۲-۱ اصول طیف‌سنجی اتمی..... ۵
- ۳-۱ تاریخچه..... ۷

فصل دوم: اصول کار

- ۱-۲ قانون بیرلامبرت..... ۱۱
- ۱-۱-۲ حدود اعتبار قانون بیرلامبرت..... ۱۳
- ۳-۲ طرز تعیین غلظت یک ماده..... ۱۳
- ۴-۲ آماده‌سازی نمونه..... ۱۴

فصل سوم: اجزای دستگاه

- ۱-۳ منبع تابش..... ۱۷
- ۱-۱-۳ لامپ کاتدی توخالی..... ۱۷
- ۲-۱-۳ لامپ تخلیه‌ی بدون الکتروود..... ۱۸
- ۲-۳ مهپاش..... ۱۹
- ۳-۳ اتم‌ساز..... ۲۰
- ۱-۳-۳ استفاده از شعله..... ۲۱
- ۲-۳-۳ روش الکتروحرارتی..... ۲۲
- ۱-۲-۳-۳ مزایای روش الکتروحرارتی..... ۲۳
- ۳-۳-۳ روش‌های شیمیایی..... ۲۳
- ۱-۳-۳-۳ روش هیدرید فرار..... ۲۴

- ۲۴.....۲-۳-۳-۳ روش بخار سرد.....
- ۲۴.....۴-۳ تکفامساز.....
- ۲۶.....۵-۳ آشکارساز و دستگاه نمایش خروجی.....

فصل چهارم: خطاهای آنالیز

- ۳۰.....۱-۴ خطاهای شیمیایی.....
- ۳۱.....۲-۴ خطاهای یونش.....
- ۳۱.....۳-۴ خطاهای طیفی.....
- ۳۱.....۴-۴ خطاهای زمینه‌ای.....

فصل پنجم: نتایج آنالیز

- ۳۳.....۱-۵ منحنی‌های استاندارد.....
- ۳۴.....۲-۵ نتایج کیفی.....
- ۳۵.....۳-۵ نتایج کمی.....

فصل ششم: مزایا، محدودیت‌ها و کاربرد

- ۳۷.....۱-۶ مزایا.....
- ۳۷.....۲-۶ محدودیت‌ها.....
- ۳۸.....۳-۶ کاربرد.....
- ۳۸.....۴-۶ هزینه‌ی آنالیز و دستگاه‌های موجود در کشور.....

۴۱.....نتایج.....

۴۲.....منابع.....

فصل اول: مقدمه

۱-۱ معرفی

طیف‌سنجی (طیف‌نمایی یا اسپکتروسکوپی) مطالعه ماده و خواص آن، با بررسی نور، صوت و ذرات گسیل شده، جذب شده یا پراکنده شده از ماده مورد نظر است. طیف‌سنجی به عنوان مطالعه برهم‌کنش بین نور و ماده نیز تعریف می‌شود. از لحاظ تاریخی طیف‌سنجی به شاخه‌ای از علم برمی‌گردد که برای مطالعات نظری در ساختار ماده و آنالیزهای کیفی و کمی از نور مرئی استفاده می‌شد. در حال حاضر طیف‌سنجی به عنوان یک تکنیک جدید نه فقط برای نور مرئی بلکه برای بسیاری از تابش‌ها با طول موج‌های متفاوت به کار برده می‌شود.

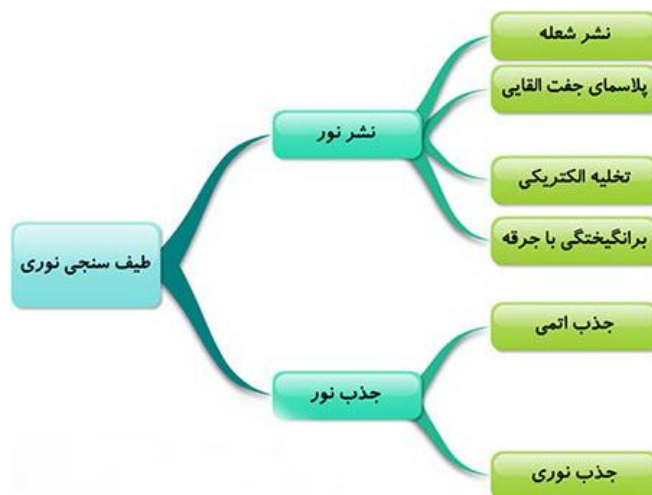
سه نوع روش طیف‌سنجی برای شناسایی عناصر موجود در ماده و تعیین غلظت آن‌ها وجود دارد.

۱. طیف‌سنجی نوری

۲. طیف‌سنجی جرمی

۳. طیف‌سنجی پرتو ایکس

طیف‌سنجی جذب اتمی یکی از روش‌های طیف‌سنجی است که به وسیله آن می‌توان با دقت بالایی غلظت عناصر فلزی موجود در یک نمونه را تعیین نمود. اساس این روش بر این اصل استوار است که میزان پرتوی جذب شده هنگام عبور از نمونه، متناسب با غلظت عنصر مورد نظر است. این روش توانایی آنالیز حدود ۷۵ عنصر فلزی و شبه فلزی را دارا است. ولی توانایی آنالیز مواد غیر فلزی را بصورت مناسب ندارد.



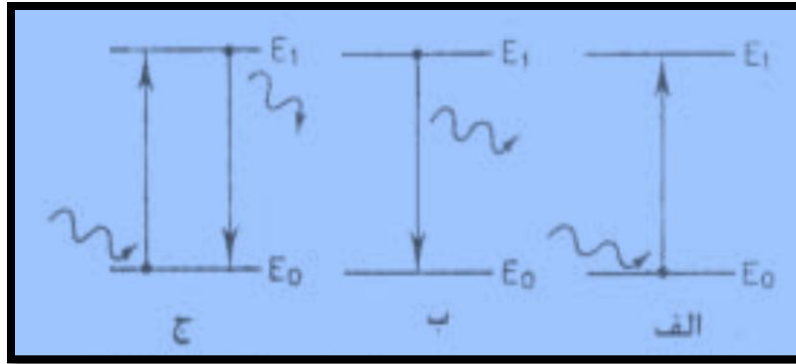
روش جذب اتمی در کنار روش‌هایی مانند نشر شعله و فلورسانس اتمی از متداول‌ترین روش‌ها برای تجزیه و تحلیل عناصر است. اساس تمام این روش‌ها نشر، جذب و فلورسانس بخار اتمی است.

روش طیف‌سنجی جذب اتمی (AAS) از زمان ارائه آن در سال ۱۹۵۵ متداول‌ترین روش برای تجزیه عنصری بوده است.

طیف سنج جذب اتمی در مقایسه با سیستم نشر شعله به یک قسمت دیگر هم مجهز است که آن یک منبع تابش اولیه است. نور خارج شده از این منبع از داخل بخار اتمی عبور می‌کند و مقدار تابش جذب شده به وسیله نمونه اتمی اندازه‌گیری می‌شود. در روش طیف‌سنجی فلورسانس اتمی شکل سیستم مشابه دستگاه جذب یک منبع تابش اولیه دارد. این دستگاه که اغلب با زاویه تابش ۹۰ درجه نشر می‌کند، علائم فلورسانسی از بخار اتمی تولید می‌کند. در این روش‌ها متداول‌ترین راه برای قرار دادن نمونه در دستگاه تزریق و پاشاندن آن به صورت محلول است.

۱-۲ اصول طیف‌سنجی اتمی

در تکنیک طیف‌سنجی جذب اتمی (AAS)، برهم‌کنش نور با اتم‌های آزاد در فاز گازی مطالعه می‌شود؛ بنابراین روش یکی از شاخه‌های طیف‌سنجی اتمی به شمار می‌رود. صرف نظر از مباحث پیچیده‌ی فیزیکی می‌توان نور را به صورت ذرات فوتون که نسبتاً مشابه یک میدان الکتریکی عمل می‌کنند در نظر گرفت. فوتون می‌تواند با الکترون‌های با بار منفی در یک اتم برهم‌کنش نماید. تحت شرایط معین، این برهم‌کنش می‌تواند منجر به جذب فوتون توسط یک اتم شود. ترازهای انرژی در یک اتم کوانتیده‌اند، یعنی قادرند انرژی‌های کاملاً معینی داشته باشند. یک نتیجه‌ی مهم این است انرژی فوتون ($h\nu$)، بایستی دقیقاً مساوی با فاصله‌ی انرژی ما بین یک تراز انرژی پر (E_0) و یک تراز اشغال نشده (E_1) باشد. نظیر آنچه که در شکل ۱-۱ نشان داده شده است.



شکل ۱-۱: دیاگرام تراز انرژی برای سه فرایند (الف) جذب، (ب) نشر، (ج) فلورسانس

شکل ۱-۱ تصویر (الف) نشان دهنده‌ی فرایند جذب است. همان طور که در این شکل مشاهده می‌شود، موج ورودی با یک اتم تصادم می‌نماید و توسط اتم در حالت پایه یا پایدار E_0 جذب می‌شود. پیکان، تحریک هم‌زمان اتم در تراز E_0 به حالت تحریک شده‌ی E_1 را نمایش می‌دهد. این فرایند مستلزم آن است که یک الکترون از یک اوربیتال اتمی پر به یک اوربیتال با انرژی بیش‌تر ارتقاء یابد.

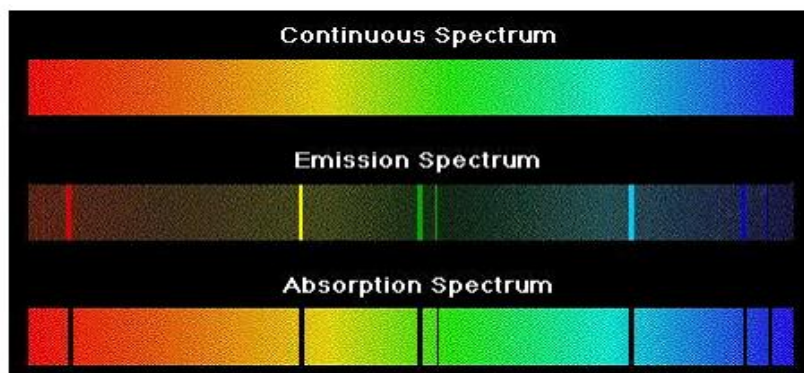
نظیر آن چه که در شکل ۱-۱ تصویر (ب) نشان داده شده است، فرایند نشر درست برعکس جذب است. یک اتم می‌تواند با نشر انرژی اضافی به صورت یک فوتون از تراز انرژی تحریک شده به تراز انرژی پایه برگردد. باز انرژی فوتون ($h\nu$)، مساوی با شکاف انرژی ($E_1 - E_0$) است.

سومین فرایند مهم مستلزم دو فرایند بالاست، فوتونی که جذب شده تقریباً بلافاصله دوباره نشر می‌شود (شکل ۱-۱ تصویر ج)). این فرایند فلورسانس نامیده می‌شود.

انرژی تحریک از اختلاف بین سطح انرژی حالت پایه و حالت تحریک الکترون تعیین می‌شود.

$$\Delta E = h\nu$$

در این رابطه ΔE انرژی تحریک یا اختلاف انرژی سطوح پایه و تحریک شده، h ثابت پلانک برابر 6.626×10^{-34} و ν فرکانس فوتون جذب شده است. تنها طول موج (های) خاصی از نور به انرژی تحریک الکترون در عنصر مورد نظر تعلق دارد و زمانی که این عنصر در معرض طیف پیوسته (نور سفید که دربرگیرنده طول موج‌های طیف مرئی است) قرار می‌گیرد، این طول موج از طیف پیوسته به واسطه جذب شدن توسط عنصر حذف می‌شود و یک خط تیره در طیف جذبی اتم مشاهده می‌شود.



شکل ۱-۲: طیف‌های جذب و نشر اتمی در برابر طیف پیوسته

برای هر فلز طول موج(های) مشخصی وجود دارد که توسط آن فلز جذب می شود. برای هر فلز خاص نور با طول موج معین از منبع تابش اختصاصی تابیده و به آشکارساز (Detector) می‌رسد. طیف‌سنجی جذب اتمی به عنوان یک روش قوی در تجزیه بر اساس جذب فوتون در طول موج مربوط استوار است. از آن جایی که تحریک غیرفلزات به انرژی بسیار بالایی نیاز دارد این روش عمدتاً برای فلزات به کار می‌رود که تجزیه‌ای آسان‌تر داشته و با تابش در فرکانس‌های نسبتاً پایین ماوراءبنفش یا مرئی تحریک می‌شوند. در اسپکترومتری جذب اتمی هدف تجزیه کمی و کیفی مقادیر عناصر می‌باشد.

۳-۱ تاریخچه

اولین طیف‌سنجی توسط Marcus Marci von Kronland در سال ۱۶۴۸ با آنالیز نور خورشید هنگام عبور از قطرات آب و ایجاد یک رنگین کمان بود. علاوه بر این آنالیز نور خورشید توسط ویلیام هید و لاستون (شکل ۱-۳)، منجر به کشف خطوط سیاه در طیف شد. در سال ۱۸۲۰ سر دیوید بروستر توضیح داد که این جذب نور در جو خورشید است.



شکل ۱-۳: شیمیدان انگلیسی و فیزیکدان ویلیام هید و لاستون (۱۶۵۹ - ۱۷۲۴)

رابرت بانسن و گوستاو در مطالعه طیف سدیم به این نتیجه رسیدند که هر عنصر دارای طیف منحصر به فردی است که می توان برای شناسایی عناصر در فاز بخار استفاده شود. Gustav توضیح داد که اگر یک ماده یک طول موج خاص را بتاباند، می تواند همان طول موج را جذب کند. اگر چه Bunsen و Kirchoff یک قدم بزرگ در توضیح روش طیف سنجی جذب اتمی (AAS) برداشتند، AAS به عنوان یک روش تحلیلی به جز در زمینه نجوم، با توجه به بسیاری از مشکلات عملی، به طور گسترده مورد استفاده قرار نمی گرفت. در سال ۱۹۵۳، آلن والش این روش را تصحیح کرد.



شکل ۱-۴: فیزیکدان بریتانیایی سر آلن والش (۱۹۱۶-۱۹۸۸)

اسپکتروسکوپی جذب اتمی شامل مطالعه و اندازه گیری انرژی تابشی حاصل از اتمها می باشد. ارقام به دست آمده از مطالعه این جذب، اطلاعات اسپکتروسکوپی و تجزیه ای را فراهم می کند. اطلاعات اسپکتروسکوپی شامل اندازه گیری سطوح انرژی اتمی، تعیین قدرت نوسان کنندگی، جمعیت اتمها در سطوح انرژی مختلف،

زمان عمر اتم و غیره است. اطلاعات تجزیه‌ای به دست آمده شامل تعیین کمی و کیفی عناصر خصوصاً عناصر فلزی جدول تناوبی می‌باشد. فرایند تجزیه‌ای شامل تبدیل مولکول‌ها یا یون‌ها به اتم‌های آزاد و سپس اندازه‌گیری جذب تابش به وسیله‌ی این اتم‌های آزاد می‌باشد.

فصل دوم: اصول کار

اصول کار AAS

اصول طیف‌سنجی جذب اتمی بر اساس میزان جذب نور عبوری از محلول اتمیزه کننده استوار است. مقدار نور جذب شده در محلول اتمیزه کننده نیز بستگی به غلظت اتم‌ها در آن خواهد داشت.

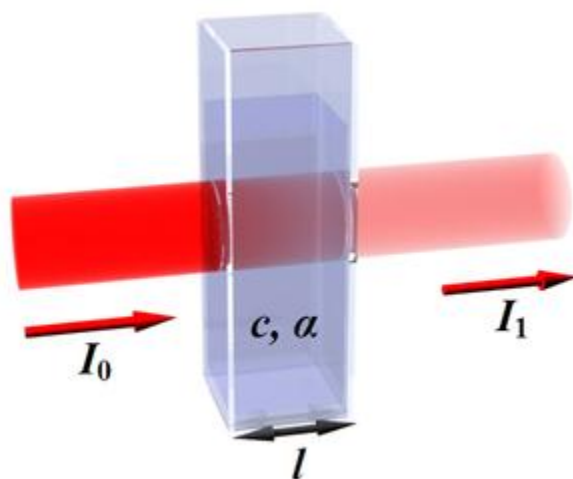
۱-۲ قانون بیر لامبرت

برای به دست آوردن غلظت نمونه مورد بررسی در طیف‌سنجی، نیازمند رابطه‌ای میان میزان نور جذب شده توسط نمونه و غلظت نمونه هستیم که همان قانون بیر لامبرت است. وقتی یک دسته امواج نورانی تک‌رنگ از محیطی وارد محیط یکنواخت دیگر می‌شود، قسمتی از آن منعکس و قسمتی جذب محیط دوم و قسمتی هم از محیط دوم خارج می‌شود. رابطه بین شدت نور تابش و خارج شده از محیط، توسط لامبرت (Lambert) در سال ۱۷۶۰ به دست آمد. و بیر (Beer) در سال ۱۷۶۲ درستی آن را درباره محلول‌ها بررسی نمود و نتیجه گرفت که این قانون درباره محلول‌ها هم صادق است.

قانون بیر لامبرت یکی از قوانین اصلی در اپتیک است. این قانون تجربی ارتباط شدت نور جذب شده در اثر عبور از ماده همگن بدون پراکندگی را با خصوصیات ماده بیان می‌کند و به طور کلی به صورت زیر بیان می‌شود (رابطه ۱):

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \alpha lc$$

که در آن I_0 شدت نور اولیه، I شدت نور عبوری و A مقدار جذب ماده، α ضریب جذب، l طول مسیر نور (ضخامت) و c غلظت ماده است.



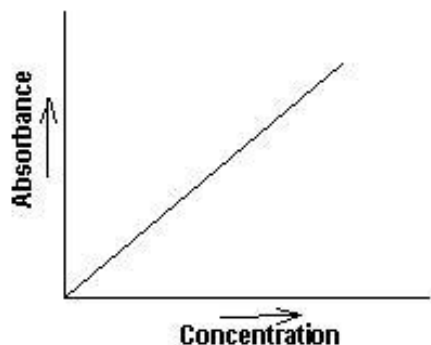
شکل ۱-۲: اثر جذب ماده در هنگام برخورد نور به آن

I_0 و I معمولاً به صورت درصد بیان می‌شوند، بنابراین شدت تابش I_0 ، ۱۰۰٪ است. زمانی که نیمی از نور تابشی جذب شود $I = 50\%$ است و بنابراین:

$$A = \log (100/50) = 0.301$$

هنگامی که I به صفر تنزل نماید، A به بی‌نهایت افزایش می‌یابد. اما گستره‌ی کاربرد مفید، $0 < A < 1$ مطابق با $10\% > I > 100\%$ است.

معادلات بالا نشان می‌دهد که A و I با غلظت، به صورتی که در شکل زیر نشان داده شده است تغییر می‌کند.



شکل ۲-۲: تغییر جذب با غلظت

۲-۲ حدود اعتبار قانون بیر

قانون بیر، منحصرأ در شرایط ایده آل زیر اعتبار دارد:

- ۱- نور عبور کرده از محیط جاذب، به مقدار کافی تک‌رنگ باشد.
- ۲- C یعنی مولاریته جسم حل شده، نمی‌تواند به طور دلخواه، هر مقداری در محلول داشته باشد. قانون بیر-لامبرت غالباً در مورد محلول‌های رقیق‌تر از ۰/۰۱ مولار، به خوبی صادق است.
- ۳- نباید تصور شود که انحلال و حضور اجسام بی‌رنگ در محلول، اگرچه واکنشی شیمیایی هم با جسم جاذب ندهد، بر میزان جذب بی‌تأثیر است. گاهی اتفاق می‌افتد که این تأثیر شدید می‌باشد.
- ۴- قانون بیر-لامبرت در مورد محلول‌های کلوئیدی صادق نمی‌باشد، چون قسمتی از امواج نورانی به علت برخورد و پخش، از بین می‌رود. قانون جذب، برای امواج IR و UV و هم‌چنین امواج با انرژی خیلی بالا مانند اشعه X و اشعه گاما صادق است.
- ۵- محیطی که نور را جذب می‌کند، باید یکنواخت باشد.

۲-۳ طرز تعیین غلظت یک ماده توسط طیف‌سنجی جذب اتمی

برای این که غلظت ماده مورد نظر توسط طیف‌سنجی جذب اتمی معین شود، باید مراحل زیر را انجام داد:

۱. تهیه محلول بلانک (یا محلولی که دارای تمامی گونه‌ها غیر از گونه مورد نظر است)؛ قبل از اندازه‌گیری جذب محلول مجهول یا استاندارد، باید جذب دستگاه توسط محلولی به نام محلول بلانک، صفر شود. این محلول محلولی است که از نظر داشتن ترکیبات به جز ماده مورد نظر مانند استاندارد یا مجهول است. به این ترتیب جذب سایر اجزای موجود در محلول به جز ماده مورد نظر حذف می‌شود.
۲. تهیه نمونه‌های استاندارد از گونه مورد نظر با غلظت‌های مشخص
۳. قرائت جذب محلول‌های استاندارد

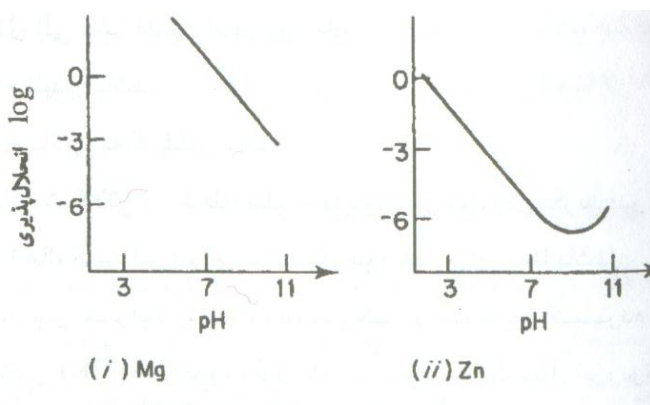
۴. رسم جذب برحسب غلظت‌های استاندارد و به دست آوردن نمودار کالیبراسیون

۵. اندازه‌گیری جذب محلول مجهول و به دست آوردن غلظت مجهول از روی نمودار

۲-۴ آماده سازی نمونه

اکثر عناصر می‌توانند توسط AAS تجزیه شوند. عناصر می‌توانند در گستره‌ی وسیعی از غلظت‌ها از مقادیر درصدی در تجزیه‌ی عنصری ترکیبات تا مقادیر کم‌تر از ppm در تجزیه‌ی مقادیر کم و هم‌چنین در گستره‌ی وسیعی از اشکال فیزیکی و شیمیایی موجود باشند.

انحلال‌پذیری بسیاری از جامدات به pH وابسته است. دو نوع معمول از رفتار انحلال‌پذیری در شکل زیر نشان داده شده است و لگاریتم انحلال‌پذیری نسبت به pH محلول رسم گردیده است.



شکل ۲-۳: نمودار انحلال‌پذیری - pH

در این شکل فقط نمودار لگاریتمی به کار رفته است، زیرا نواحی خطی را روی نمودارها ارائه می‌دهد. انحلال‌پذیری فلزاتی نظیر منیزیم به واسطه‌ی رسوب هیدروکسید در مقادیر pH بالاتر تعیین می‌گردد. بسیاری از فلزات نظیر روی، هیدروکسیدهای نامحلول $Zn(OH)_2$ را در محلول خنثی یا اندکی قلیایی ایجاد می‌نمایند، اما در pH بالا، با ایجاد یون کمپلکس‌هایی نظیر $Zn(OH)_2^{-2}$ دوباره انحلال می‌یابد.

ممکن است بعضی از نمونه‌ها نظیر آب‌های طبیعی، برای تجزیه‌ی مستقیم بدون هرگونه آماده‌سازی بیش‌تر، مناسب باشند. بعضی از نمونه‌های محلول ممکن است نیاز به افزایش یک بازدارنده‌ی یونیزاسیون و یک عامل محافظ برای به حداقل رساندن تداخل‌ها داشته باشند.

فرایند آماده‌سازی نمونه غالباً به روشی ساده انجام شود و در این بین نوع فرم شیمیایی عناصر به طور معمول چندان اهمیت ندارد. چراکه طی فرایند اتوماسیون، نمونه بدون توجه به حالت اولیه به اتم‌های آزاد تبدیل می‌شود. در حین آماده‌سازی محلول‌های مرجع عنصری تحت شرایط آنالیزی، طی مرحله کالیبراسیون، می‌بایست محیط شیمیایی نمونه‌ها تا آنجا که ممکن است با یکدیگر همسازگاری داشته باشند.

فصل سوم: اجزای دستگاه

اجزای دستگاه AAS

اجزای دستگاه AAS شامل منبع تابش، اتم‌ساز، تک‌فام‌ساز، آشکارسازها و شناساگرها و دستگاه نمایش خروجی می‌باشد.

۱-۳ منبع تابش

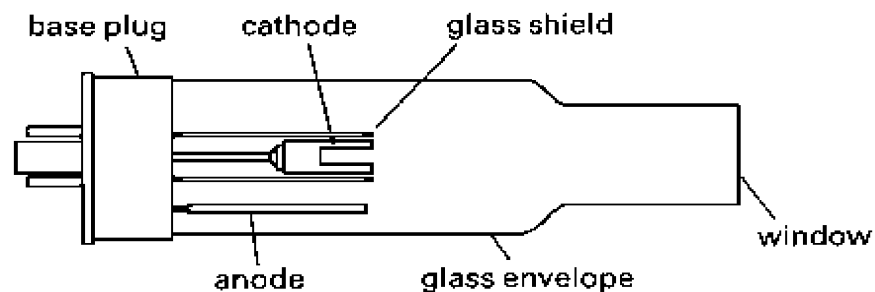
منبع تابش در AAS، HCL (لامپ کاتد حفره‌ای) یا EDL (لامپ تخلیه بدون الکتروود) است که برای هر عنصر اختصاصی و از جنس خود عنصر ساخته می‌شود و طول موج(های) مورد نظر را ساطع می‌کند. این طول موج به نمونه اتمی شده در اتم‌ساز برخورد کرده و آن را تحریک می‌کند و بسته به غلظت عنصر مورد آنالیز (تعداد اتم جذب طول موج) جذب می‌شود که به صورت کاهش در شدت نور وابسته به غلظت آشکارسازی می‌گردد. بدین ترتیب حضور و میزان غلظت گونه تجزیه‌ای از روی تغییرات جذب تعیین می‌شود.

مهم‌ترین منابع تابش در اسپکترومتری جذب اتمی عبارت از لامپ‌های کاتد حفره‌ای (توخالی) و تخلیه‌ای بدون الکتروود می‌باشد. سایر منابعی که به کار رفته‌اند عبارت از لیزرها، شعله‌ها، پلاسماهای تجزیه‌ای و منابع پیوسته معمولی مثل لامپ‌های دئوتریم و قوس گزنون است.

۱-۱-۳ لامپ کاتدی توخالی

یک لامپ کاتدی توخالی شامل یک کاتد استوانه‌ای توخالی به قطر ۲۰-۱۰ میلی‌متر است که از جنس فلز مورد نظر می‌باشد (هر فلز طول موج مشخصی را از خود ساطع می‌کند). این کاتد استوانه‌ای همراه یک سیم تنگستنی به عنوان آند در یک شیشه حاوی گاز نجیب در فشار ۱ تا ۲ میلی‌متر جیوه قرار داده شده است. به الکتروودها توسط پتانسیلی در حدود ۲۰۰ تا ۴۰۰ ولت انرژی داده می‌شوند و در جریان‌هایی تا حدود ۱۰۰ میلی‌آمپر کار می‌کنند. گاز نجیب که اساسا شامل نئون یا آرگون است به یون‌های مثبت، یونیده شده و یون‌ها پس از شتاب گرفتن به دیواره داخلی کاتد استوانه‌ای برخورد می‌کنند. اگر پتانسیل به اندازه کافی بزرگ باشد این یون‌های نئون و یا آرگون انرژی جنبشی کافی برای کندن تعدادی از اتم‌های فلزی را از سطح کاتد پیدا می‌کنند و سپس اتم‌های کنده شده به وسیله این یون‌ها برانگیخته می‌شوند. پیکربندی استوانه‌ای کاتد باعث می‌شود تا تابش را در یک ناحیه محدود از لوله متمرکز سازد، این طرح هم‌چنین احتمال رسوب دادن مجدد اتم‌های فلزی، روی کاتد را نسبت به رسوب دادن روی دیواره‌های شیشه‌ای افزایش می‌دهد. عموماً کاتد بیش‌تر لامپ‌ها فقط شامل یک عنصر است. اما گاهی از عناصری مناسب برای ساخت یک آلیاژ کاتدی استفاده

می‌شود. بنابراین، یک لامپ برای اندازه‌گیری دو یا چند عنصر به کار برده می‌شود. مشکل بالفعل در مورد این، پدیده‌ی خود جذبی می‌باشد. این اثر می‌تواند از حضور اتم‌های فلزی که در فواصل دور از کاتد پراکنده می‌شوند لامپ یا بخاطر شدت ولتاژ بالا پدید آید. اگر چه با کار کردن در جریان پایین از این امر می‌توان اجتناب کرد.



شکل ۳-۱: نمایی از یک لامپ کاتدی توخالی

۳-۱-۲ لامپ تخلیه بدون الکتروود

در میان منابع تابش خطی، لامپ‌های تخلیه بدون الکتروود بیش‌ترین تابش و باریک‌ترین پهنای خطوط نشری را دارند. این لامپ‌ها هم در جذب اتمی و هم در فلورئوسان اتمی به کار رفته و شدت تابش آن‌ها می‌تواند چندین برابر لامپ‌های کاتد توخالی باشد. این لامپ‌ها متشکل از یک محفظه شیشه‌ای از جنس کوارتز به طول ۳ تا ۸ سانتی‌متر و قطر $1/5$ تا ۱ سانتی‌متر می‌باشد که توسط گاز بی‌اثر با فشار چند تور (واحد فشار) پر شده است. داخل این لامپ‌ها یک قطعه از فلز مورد نظر یا نمک آن قرار می‌گیرد و اطراف آن، سیم پیچی قرار می‌گیرد که امواج رادیویی یا میکروویو از آن عبور می‌کند. بر اثر امواج رادیویی، گاز آرگون یونیده شده و تحت میدان مغناطیسی ایجاد شده با سرعت بسیار زیادی حرکت می‌کند و به سطح فلز و یا نمک فلز برخورد کرده و موجب ایجاد اتم‌های زیادی در حالت برانگیخته می‌شود. این اتم‌ها در هنگام برگشت به حالت پایه، خط نشری مورد نظر را تولید می‌کنند.



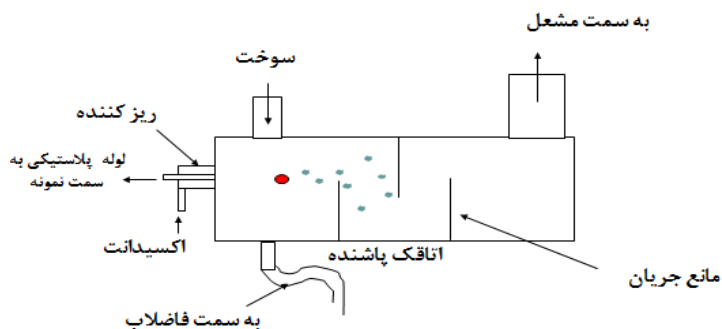
شکل ۳-۲: نمایی از یک لامپ تخلیه بدون الکتروود

از آن جایی که آسیب‌پذیرترین قسمت یک لامپ، الکتروود است و در اغلب موارد عامل اصلی خرابی و پایان عمر لامپ، از بین رفتن الکتروود است؛ با حذف الکتروود در این لامپ‌ها، طول عمر آن‌ها نسبت به بقیه لامپ‌ها، بسیار بالا است، مگر اینکه لامپ دچار شکستگی شود.

علت ترجیح منبع تابش خطی در برابر منبع پیوسته تبعیت بهتر از قانون بیر-لامبرت (Beer-Lambert Law) و افزایش حساسیت اندازه‌گیری در طول موج مربوطه است که در آن ضریب جذب (Absorption Coefficient) حداکثر است. تکنیک از حساسیت بالایی برخوردار بوده و وجود مقادیر بسیار کم از نمونه جهت آنالیز کافی است. با افزایش غلظت جذب نیز بالاتر می‌رود.

۳-۲ مهپاش

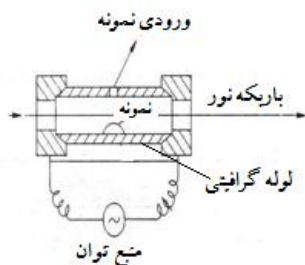
در قسمت قبل دیدیم که نمونه را به صورت محلولی مناسب برای تجزیه در آوردیم. مرحله بعد تزریق نمونه به داخل شعله است. ما نمی‌توانیم محلول را به سادگی به داخل شعله تزریق کنیم، زیرا محلول قبل از پخش شدن به دور از سیستم آشکارساز، زمان کافی برای حرارت دیدن جهت تشکیل اتم‌ها نخواهد داشت. مهپاش نمونه را به شکل مطلوب‌تر جهت اتمیزاسیون سریع تبدیل می‌کند.



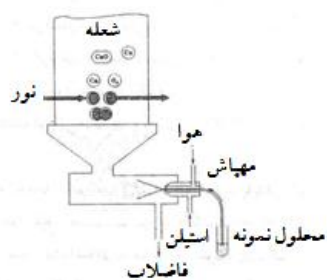
شکل ۳-۳: شماتیک تشکیل مهپاش

۳-۳ اتم‌سازها

هدف از اتم سازی نمونه، تولید اتم‌های آزاد است. اتم‌های آزاد اتم‌هایی هستند که با اتم‌های دیگر ترکیب نمی‌شوند. هیچ اتمی به حالت آزاد وجود ندارد به جز اتم گازهای نجیب که با هم به صورت مولکولی در می‌آیند. بنابراین برای ایجاد اتم‌های آزاد ضروری است که مولکول‌ها شکسته شوند. این فرایند را اتم‌سازی می‌گویند. بهترین روش برای اتمی کردن مولکول‌ها، تفکیک آن‌ها به وسیله گرماسط. برای آنالیز محلول‌ها، از شعله به عنوان منبع گرما استفاده می‌شود و نمونه برای تبدیل به اتم‌های آزاد در دمای زیاد گرم می‌شود. این روش را روش اتم‌سازی شعله‌ای می‌گویند (شکل ۳-۴ تصویر الف). در روش غیرشعله‌ای کوره گرافیتی برای اتم‌سازی محلول‌ها، محلول‌های آبی و نمونه‌های جامد مورد استفاده قرار می‌گیرد (شکل ۳-۴ تصویر ب).



(ب)



(الف)

شکل ۳-۴: الف) نمای از یک دستگاه اتم ساز نوعی در حضور شعله ای از جنس هوا-استیلن (شکل سمت راست) ب) نمای از دستگاه اتم سازی بدون شعله (شکل سمت چپ).

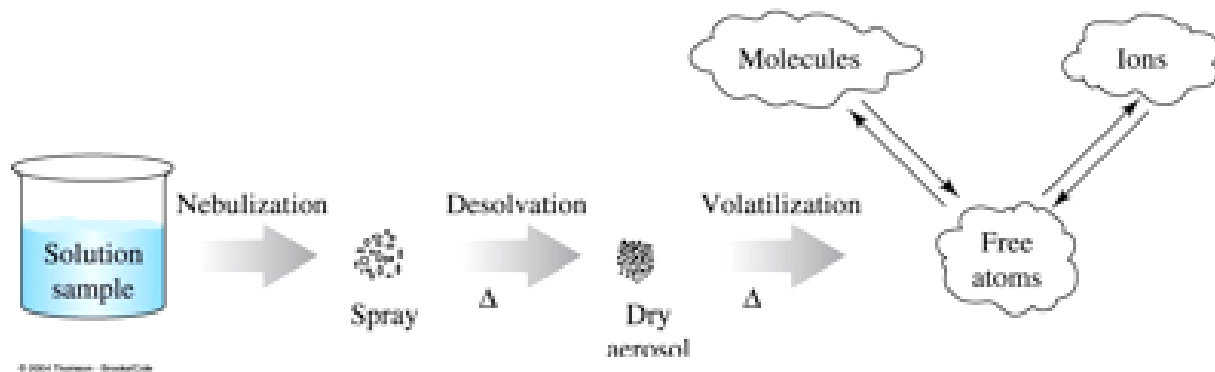
یک شعله با استفاده از هوا و اکسیژن به عنوان اکسید کننده و هیدروژن، استیلن، گاز ذغال سنگ و غیره به عنوان سوخت تشکیل می شود. در این حالت، تمام یا قسمتی از محلول یک نمونه به صورت مه رقیقی به داخل شعله‌ای که در مسیر تابش از منبع قرار دارد، افشاند می‌شود (مهپاش). نواحی مهم شعله از پایین به بالا عبارت از پایه، مخروط داخلی، منطقه واکنش و پوشش بیرونی است (شکل ۳-۵).



شکل ۳-۵: نواحی مهم یک شعله

محلول نمونه به صورت قطره‌های ریز به درون شعله پاشیده و به علت گرمای زیاد شعله، حلال موجود در محلول با سرعت زیاد تبخیر می‌شود. ذرات جامد مواد حل شده که پس از تبخیر حلال باقی می‌مانند، ذوب شده و به مایع تبدیل می‌شوند، سپس به حالت گازی درآمده و در پایان به اتم تفکیک می‌شوند. در این منطقه است که فرایندهای تحریک و جذب نیز شروع می‌شوند و قسمتی از تابش لامپ که از درون شعله می‌گذرد، توسط اتم‌های نمونه جذب می‌گردد. با وارد شدن به منطقه واکنش، اتم‌ها به اکسید تبدیل می‌شوند. این اکسیدها سپس از داخل پوشش بیرونی عبور می‌کنند و متعاقباً از شعله دفع می‌شوند. هر قطره‌ای که به داخل شعله کشیده می‌شود نباید الزاماً این تسلسل را طی کند. در حقیقت بسته به اندازه قطرات و سرعت عبور جریان، قسمتی از نمونه ممکن است اساساً بدون تغییر از داخل شعله عبور کند. سوخت‌های به کار رفته برای تولید شعله عبارت از گاز طبیعی، پروپان، بوتان، هیدروژن و استیلن که پر مصرف‌ترین آن‌ها استیلن می‌باشد، است. اکسند‌های معمولی عبارت از هوا، هوای غنی شده با اکسیژن، اکسیژن و نیتروس اکسید می‌باشد. شعله هوا-استیلن در گستره وسیعی به کار برده می‌شود و حدود ۳۰ عنصر با این شعله اندازه‌گیری می‌شوند. شعله نیتروس اکسید-استیلن بالاترین دما را در طیف بینی جذب اتمی تولید می‌کند. این شعله به طور موثری برای تجزیه عناصری مانند Ti, V, Al که تشکیل مولکول‌های اکسیدی خیلی پایدار می‌دهند و به سختی در دماهای

معمولی مثلاً در شعله هوا-استیلن به اتم تبدیل می‌شوند، به کار برده می‌شود. در مواقع نیاز به یک شعله داغ مخلوط نیتروس اکسید و استیلن به علت خطر انفجار آن کم‌تر ارجحیت دارد. شعله‌هایی که هیدروژن را به عنوان سوخت به کار می‌برند مانند هوا-هیدروژن این مزیت را دارند که جذب تابش به وسیله شعله، در گستره طول موج کوتاه، بی‌نهایت کم است. این شعله‌ها در مقایسه با شعله‌ی هوا-اکسیژن نوسان کم‌تری دارند. بنابراین، تجزیه عناصری مانند As, Se, Zn, Pb, Sn با خطوط تجزیه‌ای با طول موج کوتاه در این شعله‌ها صورت می‌گیرد. یکی از معایب شعله‌های هیدروژنی این است که دمای شعله کم است. ناحیه‌ای از شعله که در آن حداکثر جذب یا نشر اتفاق می‌افتد به متغیرهایی نظیر اندازه قطرات، نوع شعله بکار رفته، نسبت اکسنده به سوخت و تمایل گونه‌ها به وارد شدن در تشکیل اکسید، بستگی دارد.



شکل ۳-۶: مراحل اتمیزه کردن

۳-۳-۲ روش استفاده از کوره‌ی گرافیتی:

روش اتم‌سازی بدون شعله توسط لوف توسعه یافت. او یک لوله گرافیتی گرم شده را که حساسیتی حدود ۱۰ تا ۱۰۰ برابر روش اتم‌سازی با شعله داشت به کار برد. کوره گرافیتی در مقایسه با شعله از مزایای بیش‌تری برخوردار است. در این وسیله نمونه‌ها مستقیماً درون کوره گرافیتی قرار می‌گیرند و کوره طی چند مرحله به صورت الکتریکی گرم شده و نمونه را خشک می‌کند. دمای لوله گرافیتی به طور آزادانه منطبق با تغییر جریان به کار برده شده در داخل لوله است و لوله گرافیتی به آهستگی گرم می‌شود تا این که نمونه در داخل لوله حرکت داده شود. بعد از گرم کردن، عمل تبخیر ترکیبات اصلی صورت می‌گیرد. در نهایت، لوله تا دمایی حدود ۳۰۰۰

درجه سانتی‌گراد گرم می‌گردد تا ترکیبات اتمی شوند. در این حین گاز نیتروژن و گاز بی‌اثری مانند آرگون از میان لوله گرافیتی جریان پیدا می‌کند تا لوله را از هوا تخلیه کند و از اکسایش جلوگیری شود.

۳-۲-۳-۱ مزایای کوره‌ی گرافیتی:

کوره گرافیتی (اتم‌سازی الکتروحرارتی) دارای مزایای زیر است:

❖ راندمان اتمیزه کردن بالاتری نسبت به شعله دارد.

❖ می‌تواند به‌طور مستقیم کسرهای بسیار کوچکی از نمونه را پذیرا باشد.

❖ می‌تواند محیط احیایی را برای موادی که به راحتی اکسید می‌شوند فراهم کند.

❖ بعضی از مواد می‌توانند مستقیماً اتمی شوند و نیازی به انحلال نیست. برای مثال نمونه‌های مایع مانند خون، فراورده‌های نفتی و حلال‌های آلی را می‌توان مستقیماً برای اتم‌سازی وارد کوره کرد. همچنین برای نمونه‌های جامد مانند برگ گیاهان، بافت‌های حیوانی بعضی از مواد معدنی نیز این کار امکان‌پذیر است.

۳-۳-۳ روش‌های شیمیایی:

در تجزیه‌ی آرسنیک، سلنیم، جیوه و بعضی از عناصر خاص دیگر، اغلب روش‌های اتم‌سازی مختلفی که حساسیت بیشتری از روش‌های اتم‌سازی شعله‌ای یا بدون شعله دارند، به کار برده می‌شود. در این روش‌ها، بعضی از واکنش‌های شیمیایی را برای اتم‌سازی به کار می‌برند، به طوری که نمونه در حالت مولکولی ساده بتواند تبخیر گردد. مثلاً در مورد آرسنیک، یون‌های آرسنیک یا پتاسیم یدید و استانوکلرید به یون‌های سه ظرفیتی کاهیده می‌شوند. سپس پودر روی به یون‌های در حالت اسیدی اضافه می‌گردد. اسید و روی واکنش داده و هیدروژن آزاد می‌شود. آرسنیک با هیدروژن ترکیب و ASH تولید می‌شود که کاملاً فرار است و بلافاصله تبخیر می‌گردد. این گاز به داخل شعله آرگون-هیدروژن فرستاده و به سادگی شکسته می‌شود و اتم‌های آرسنیک به صورت آزاد تولید می‌گردند. در مورد جیوه که در یک محلول به صورت یون‌های مثبت وجود دارد، وقتی که یون‌ها در حالت طبیعی کاهیده می‌شوند، به صورت اتم‌های آزاد تحت شرایط دمایی طبیعی تبخیر خواهند شد. استانوکلرید به عنوان عامل کاهنده به کار برده می‌شود و اتم‌های جیوه به صورت آزاد از میان یک سلول گازی شکل که طول مسیر نوری آن ۱۰ تا ۳۰ سانتی‌متر است، جریان می‌یابند.

۱-۳-۳-۳ تولید هیدرید فرار (Hydride Generation Technique):

این روش فقط در مورد عناصر آرسنیک، بیسموت، ژرمانیوم، آنتیموان، سلنیوم، قلع، تلوریوم و سرب که هیدرید فرار تشکیل می‌دهند کاربرد دارد. در این روش گونه به صورت هیدرید آزاد می‌شود و در مرحله بعد در شعله اتمی می‌گردد.

۲-۳-۳-۳ روش بخار سرد (Cold Vapor):

در مورد عنصر جیوه و به خاطر قابلیت تولید بخار در دمای اتاق به کار می‌رود. در این روش و روش تولید هیدرید، منبع اتم‌سازی معمولاً شعله است. این بدان معناست که بخار جیوه یا بخار هیدریدی برای اتمی شدن باید وارد شعله شود.

۴-۳ تک‌فام‌ساز

تک‌فام‌ساز وسیله‌ای است که تابش را به اجزا سازنده آن تفکیک کرده و هر قسمت دلخواهی از طیف را از باقیمانده آن جدا می‌کند. قطعات یک تک‌فام‌ساز عبارتند از:

- ۱- یک شکاف ورودی
- ۲- یک عدسی محدب یا آینه که یک پرتو موازی از تابش تولید می‌نماید.
- ۳- یک قطعه اپتیکی مانند منشور که تابش را به طول موج‌های تفکیک شده تبدیل می‌کند.
- ۴- یک عنصر جمع‌کننده که تصویر پرتو را روی سطح تختی جمع می‌کند که صفحه جمع‌کننده نام دارد.
- ۵- یک منفذ خروجی در صفحه جمع‌کننده که باند طیفی دلخواه را جدا می‌نماید.

در تک‌فام‌ساز منشوری، نوری که از درون یک شکاف ورودی وارد می‌شود توسط یک عدسی موازی شده و سپس با زاویه‌ای به سطح منشور برخورد می‌کند. برای نور در هر دو سطح منشور شکست اتفاق می‌افتد و پس از آن بر روی سطحی که کمی خمیده است و حاوی شکاف خروجی است متمرکز می‌شود. با چرخاندن منشور می‌توان از شکاف، تابش با طول موج‌های مورد نظر داشت. تک‌فام‌سازهای منشوری، برای پراکنده کردن تابش فرابنفش، مرئی و مادون قرمز مورد استفاده قرار می‌گیرند. مواد مورد استفاده برای ساختن آن‌ها اگرچه به طول موج بستگی دارد، متفاوت است. تک‌فام‌ساز شامل دو شکاف (یک شکاف ورودی و یک شکاف خروجی) و یک

وسیله جداکننده طول موجها (منشور یا شبکه) است. کیفیت یک دستگاه در سایر تکنیک‌های اسپکترومتری مثل اسپکترومتری UV - مرئی یا پلاسما AES عمدتاً وابستگی به قدرت تفکیک تک‌فام‌ساز یا باند گذر طیفی آن دارد. تفکیک یا قدرت جداکنندگی (R) یک تک‌فام‌ساز عبارت است از توانایی آن در تمیز دادن نوارهای جذبی مجاور یا دو خط طیفی بسیار نزدیک به هم به عنوان دو وجود مجزا. تفکیک به اندازه و مشخصات پاشیدگی منشور یا شبکه، سیستم نوری اسپکترومتر و پهنای شکاف تک‌فام‌ساز بستگی دارد. تفکیک هر وسیله پاشنده برابر است با:

$$R = \frac{\lambda}{d\lambda} = \omega \cdot \frac{d\theta}{d\lambda}$$

که در آن ω پهنای موثر شکاف و $\frac{d\theta}{d\lambda}$ پاشیدگی زاویه است. باند گذر طیفی محدوده‌ای از تابش است که از شکاف خروجی می‌گذرد.

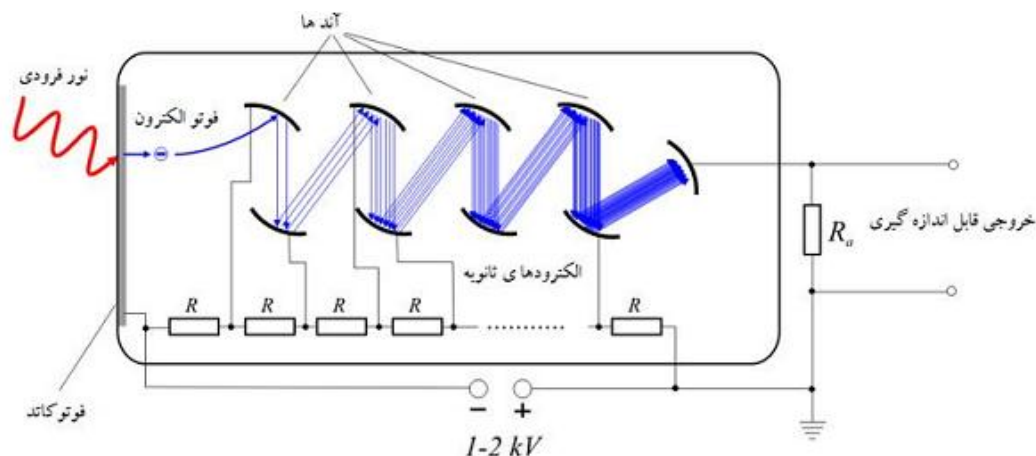
اگر چه در AAS قدرت جداکنندگی تک‌فام‌ساز زیاد مهم نیست. عموماً در تکنیک AAS تک‌فام‌ساز باید قادر به تفکیک دو خط به فاصله 0.2 nm ، به هنگام کار در کم‌ترین پهنای موثر شکاف، باشد. در تجزیه‌های روزمره مثل اندازه‌گیری فلزات قلیائی، کلسیم یا منیزیم در نمونه‌های بیولوژیکی تک‌فام‌ساز با قدرت جداکنندگی بالا معمولاً نیاز نیست. اصولاً اگر در چنین اندازه‌گیری‌هایی از پهنای شکاف باریک‌تر از آن چه که برای تفکیک خط آنالیت از سایر خطوط لازم است استفاده شود هیچ مزیتی عاید نخواهد شد. اگر از پهنای شکاف بزرگ‌تر استفاده شود گزینشی یا اختصاصی بودن AAS مگر در مورد نمونه‌های پیچیده از بین نمی‌رود. در تجزیه بسیاری از نمونه‌های متالورژی یا زمین‌شناسی به عنوان مثال در تجزیه نمونه‌های حاوی نیکل و کروم برای تفکیک بهتر لازم است نوعاً با کاهش باند گذر طیفی حساسیت افزایش و محدوده خطی بودن بهبود یابد. کاهش پهنای شکاف به کم‌تر از پهنای شکاف بهینه (باند گذر طیفی که تحت آن تنها خط آنالیت به آشکارساز می‌رسد) هیچ مزیتی ندارد. عکس پاشیدگی خطی $\left(\frac{d\lambda}{dx}\right)$ تابع پهنای هندسی (S) و نوار گذر طیفی $(\Delta\lambda_m)$ تک‌فام‌ساز است.

$$\frac{d\lambda}{dx} = \Delta\lambda_m / S$$

عکس پاشیدگی معمولاً برحسب $\text{nm} \cdot \text{nm}^{-1}$ بیان می‌شود. مثلاً اگر نوار گذر طیفی مورد نظر برابر با 0.2 nm و عکس پاشیدگی خطی $2 \text{ nm} \cdot \text{nm}^{-1}$ باشند پهنای هندسی شکاف باید برابر با 0.1 mm باشد. نوار گذر طیفی تک‌فام‌ساز در دستگاه‌های با بهترین کیفیت برابر با 0.1 nm است.

۵-۳ آشکارسازها و شناساگرها و دستگاه نمایش خروجی

آشکارسازها و شناساگرها دستگاه‌هایی هستند که یک نوع از انرژی را به نوع دیگری تبدیل می‌کنند و معمولاً به سه گروه اصلی تقسیم می‌شوند: ۱- فتوالکتتریک ۲- فتوشیمیایی و ۳- حرارتی. رایج‌ترین آن‌ها، دستگاه فوتو تکثیرکننده است که انرژی تابشی را با بهره‌گیری از پدیده فتوالکتتریک به علامت الکتریکی تبدیل می‌کند و توانایی آشکارسازی نور مرئی، ماوراءبنفش و فرکانس‌های نزدیک مادون قرمز را دارد. این آشکارسازها می‌توانند نور تابشی را تا صد برابر تقویت کرده و حتی در شرایطی که شار فرودی خیلی کم است آن را آشکارسازی کند. یک فوتو تکثیرکننده، شامل یک فوتوکاتد و چندین کاتد ثانویه و یک آند است. فوتوکاتد با ماده‌ای نظیر آلیاژ سزیم-آنتیموان که به سهولت یونیده می‌گردد، پوشیده می‌شود. چنانچه فوتون فرودی برای یونش ماده، به قدر کافی پرانرژی باشد موجب کندن الکترون می‌شود و بدین ترتیب پرتو نور به سیگنال الکتریکی تبدیل می‌شود. اگر لوله‌های فوتو تکثیرکننده بسیار کارآمد هم باشند، جریان تولید شده توسط این فرایند کوچک است و سیگنال با استفاده از فرآیند نشر ثانوی که در زیر توضیح داده می‌شود، تقویت می‌شود.



شکل ۳-۷: نمایی از یک فوتو تکثیرکننده

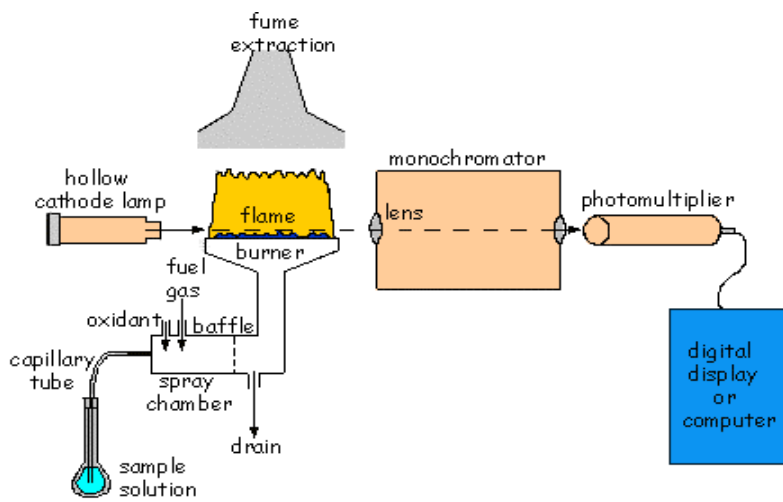
همان طور که در شکل ۳-۷ دیده می‌شود تکثیرکننده الکترون از تعدادی الکتروود تشکیل شده‌است که کاتد ثانویه نامیده می‌شوند. تمامی این کاتدهای ثانویه در ولتاژی مثبت تر از کاتد ثانویه قبل از خود قرار داده می‌شوند. نخستین الکترون کنده شده از فوتوکاتد، مقداری انرژی از فوتون‌های وارده دارد و وقتی وارد اولین کاتد ثانویه می‌شود به وسیله میدان الکتریکی شتاب می‌گیرد و به انرژی بالاتر می‌رسد. سپس الکترون‌ها به سمت دومین کاتد ثانویه شتاب می‌گیرند. کاتدهای ثانویه به صورت سری به یکدیگر متصل شده‌اند و در هر صورت در هر مرحله تعداد الکترون‌های تولید شده افزایش می‌یابد و در آخر به آند می‌رسند جایی که انباشتگی بارها یک جریان زیاد را نتیجه می‌دهد. لامپ‌های تکثیرکننده نور برای کارکرد درست به ۱۰۰۰ تا ۲۰۰۰ ولت اختلاف پتانسیل اعمالی احتیاج دارند.

دستگاه نمایش خروجی

این قسمت، می‌تواند یک گالوانومتر، صفحه ثبت کننده، اسلیسکوپ یا صفحه نمایشگر کامپیوتر با نرم افزارهای متنوع باشد.

زمان پیش‌بینی شده برای آنالیز

این زمان بسیار متغیر بوده و به نوع تکنیک و اتمایزر مورد استفاده بستگی دارد. برای تجزیه (جدایش) نمونه ممکن است حدود ۴-۸ ساعت یا زمان کمتری در حدود ۵ دقیقه صرف شود. زمان اصلی آنالیز از حدود ۱ دقیقه (در نوع شعله‌ای) تا حدود چندین دقیقه (در نوع کوره‌ای) متغیر است.



شکل ۳-۸: شماتیک طیفسنجی جذب اتمی

فصل چهارم: خطاهای آنالیز

خطاهای آنالیز AAS

خطاهای رایج در طیف‌سنجی نوری چهار نوع هستند که عبارت از شیمیایی، یونش، طیفی و زمینه‌ای می‌باشند.

۴-۱ خطاهای شیمیایی

مزاحمت شیمیایی از واکنش‌های اتفاق افتاده ناشی می‌شوند. چون در شعله مقداری از عنصر مورد تجزیه، مصرف می‌شود، لذا تعداد آن‌ها که باید تابش را جذب کنند کاهش و در نتیجه جذب کاهش می‌یابد. از جمله خطاهای شیمیایی، تشکیل اکسیدهای دیرگداز درون شعله با حضور اکسیژن است. مثل تبدیل آلومینیوم و آهن به اکسیدهای دیرگداز Al_2O_3 و Fe_2O_3 در حضور اکسیژن. یک راه برای کاهش مزاحمت شیمیایی استفاده از شعله‌های با دمای زیاد، مانند شعله نیتروس اکسید و استیلن به جای شعله هوا-استیلن است. در این شعله علاوه بر دمای زیاد، با کاهش غلظت اکسیژن در حذف مزاحمت شیمیایی موثر است.

راه دیگر برای حذف مزاحمت شیمیایی، افزایش یک ماده رهاساز (بافر طیف‌سنجی) به نمونه مورد تجزیه است. عامل رهاساز ماده‌ای است که با یک یا چند عامل مزاحم واکنش می‌دهد و ترکیبات غیر دیرگداز ایجاد می‌کند و از تشکیل اکسیدهای دیرگداز جلوگیری می‌کند. برای مثال، جهت اندازه‌گیری کلسیم در حضور فسفات، نمک لانتانیم با فسفات ترکیب شده و از تشکیل ترکیب دیرگداز جلوگیری می‌کند.

مزاحمت‌های شیمیایی برخی از عناصر

آنالیت	عنصر و یون مزاحم	معرف و نوع
Mg, Ca	Al, Si, PO_4^{3-} , SO_4^{2-}	La/R
Na, K, Mg	Al, Fe	Ba/R
Sr	Al, PO_4^{3-} , SO_4^{2-}	Nd, Sm, Y, Pr/R
Mg, Ca, Sr, Ba	Al, Fe, Th, lanthanides, Si, B, Cr, Ti, PO_4^{3-} , SO_4^{2-}	glycerol, $HClO_4/S$
Na, Cr	Al	NH_4Cl/S
Mo	Sr, Ca, Ba, PO_4^{3-} , SO_4^{2-}	NH_4Cl/S
Ca	PO_4^{3-}	mannitol, ethylene glycol/S
Mg, Ca	Se, Te, Al, Si, NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-}	EDTA/S

۴-۲ خطای یونش

خطای یونش زمانی اتفاق می‌افتد که تعداد زیادی از اتم‌ها درون شعله یونیده شوند و باعث کاهش اتم‌های جذب‌کننده تابش شود. از آن جا که یون‌ها در طول موج مورد آزمایش برای عنصر مورد تجزیه، جذب ندارند، جذب کم می‌شود. معمولاً یونش توسط دمای خیلی زیاد شعله اتفاق می‌افتد و انرژی یونش توسط گرمای شعله تامین شود. به هنگام تجزیه‌ی عناصری که به سادگی یونیزه می‌شوند، لازم است بازدارنده‌های یونیزاسیون به کار ببریم. در عمل این عناصر عبارتند از:

- ❖ فلزات قلیایی
- ❖ فلزات قلیایی خاکی سنگین‌تر
- ❖ معدودی از سایر عناصر (Al, B, Ti و برخی از خاک‌های نجیب)

۴-۳ خطای طیفی

خطای طیفی زمانی اتفاق می‌افتد که دو عنصر یا یک عنصر و یا یک ترکیب چند اتمی درون سلول، در طول موج مورد نظر، جذب یا نشر داشته باشند. در صورتی که ترکیب مزاحم، تابش را جذب کند منجر به خطای مثبت و اگر تابش را نشر کند، سبب خطای منفی می‌شود.

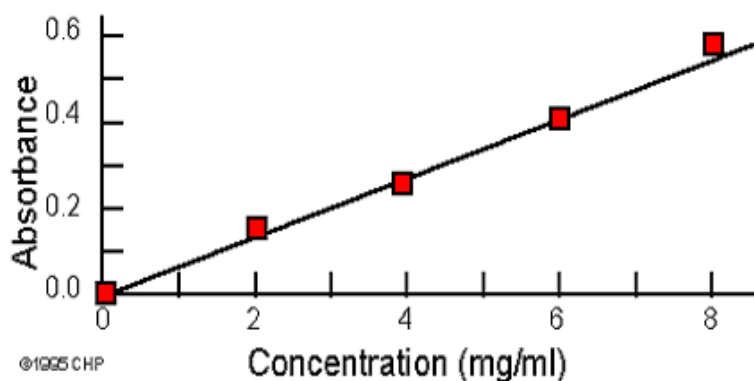
۴-۴ خطای زمینه‌ای

خطای زمینه‌ای، معمولاً توسط جذب گونه‌های چند اتمی یا پراکندگی تابش درون سلول ایجاد می‌شود و برای حذف آن از روش افزایش استاندارد نمی‌توان استفاده کرد. برای حذف مزاحمت زمینه‌ای، ضروری است که مقدار جذب مربوط به زمینه تعیین و از جذب کل کم شود، تا جذب تصحیح شده مربوط به آنالیز به دست آید.

فصل پنجم: نتایج آنالیز

۱-۵ منحنی‌های استاندارد

منحنی‌های درجه‌بندی به طور تجربی با تهیه‌ی یک سری محلول، هر یک با غلظت مشخص از محلول‌های جذب کننده، تعیین می‌گردند. سپس جذب هر محلول اندازه‌گیری می‌شود و یک منحنی که جذب تعیین شده به صورت تجربی، و غلظت را به هم ارتباط می‌دهد، تهیه می‌گردد. منحنی استاندارد در شکل ۱-۵ با رسم جذب بر حسب غلظت محلول تهیه شده است.



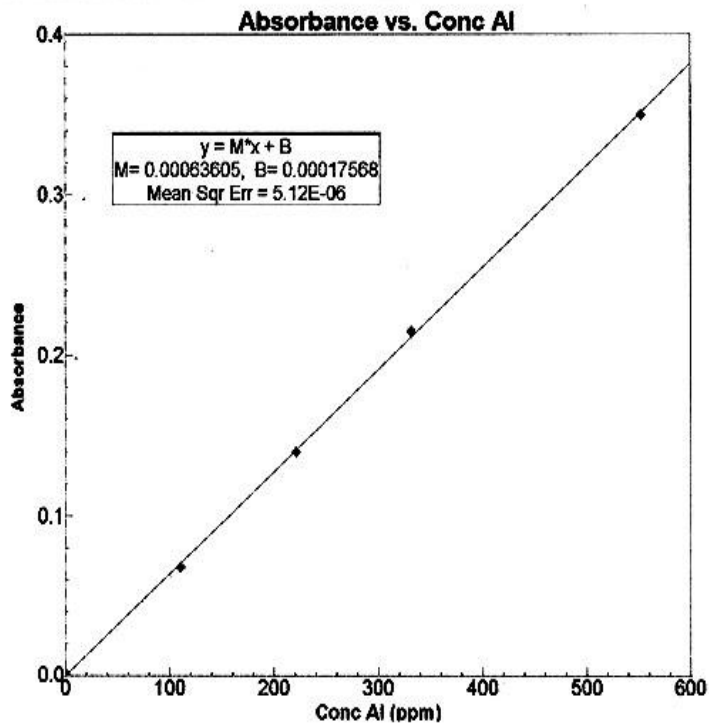
شکل ۱-۵: منحنی درجه بندی با رسم جذب بر حسب غلظت محلول

هنگامی که قرار است نمونه‌ای با غلظت نامشخص بررسی شود جذب این محلول اندازه‌گیری می‌گردد. از منحنی درجه‌بندی می‌توان غلظت نمونه را تعیین کرد. مثلاً اگر A برابر $0/5$ باشد غلظت برابر با $5/8$ خواهد بود.

جهت کالیبراسیون دستگاه، ابتدا چند نمونه مرجع با غلظت مشخص وارد دستگاه می‌شود. طیف سنج مقدار جذب نمونه‌ها را اندازه‌گیری کرده و نمودار جذب بر حسب غلظت را برای نمونه‌ها رسم می‌کند. دستگاه برای نقاط به دست آمده از نمونه‌های استاندارد، بهترین خط با کمترین مقدار خطا را رسم می‌کند.

پس از اینکه دستگاه با توجه به استانداردها درجه بندی می‌شود، اندازه گیری‌های غلظت نمونه مورد نظر انجام می‌شود.

Data Set 1: Data		
Row Num	Conc Al (ppm)	Absorbance (I)
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

شکل ۵-۲: منحنی کالیبراسیون دستگاه

با قرار گرفتن نمونه در دستگاه، حلال تبخیر می‌شود و ذرات جامد عنصر محلول را باقی می‌گذارد. این ذرات ذوب و تبخیر می‌شوند و به اجزای تشکیل‌دهنده خود تجزیه می‌شوند.

۲-۵ تجزیه‌ی کیفی

با توجه به منحصر بفرد بودن طول موجی که هر عنصر جذب می‌کند نوع فلز مشخص می‌شود اما از آن جایی که تنها یک عنصر (گاهی تا سه عنصر) معمولاً در یک زمان اندازه‌گیری می‌شود، اسپکتروسکوپی جذب اتمی برای تجزیه‌ی کیفی نامناسب است، مگر آن که عناصر به خصوصی مورد آزمایش باشد. برای تجزیه‌ی یک مجهول باید به اسپکتروگرافی نشری مراجعه نمود. (این موارد در مورد دستگاه‌های اتم کننده شعله‌ای است)

۳-۵ تجزیه‌ی کمی

هنگامی که نمونه وارد شعله می‌سود جذب توسط ام‌ها صورت می‌گیرد. ارتام به دست آمده، اندازه‌گیری میزان جذب می‌باشد. برای تجزیه‌ی کمی لازم است که این سنجش‌ها را به غلظت عنصر مورد اندازه‌گیری در نمونه، تبدیل کرد. این کار با استفاده از منحنی استاندارد یا منحنی تجزیه‌ای که رابطه‌ی میان غلظت و جذب را برای عنصر مورد نظر نشان می‌دهد، حاصل می‌گردد. این عمل عموماً با اندازه‌گیری جذب محلول‌های استاندارد با غلظت مشخص فلز انجام می‌شود.

فصل ششم: مزایا، محدودیت‌ها و کاربرد

۱-۶ مزایای طیف‌سنجی جذب اتمی

مزایای این روش عبارتند از:

- عاری از تداخل امواج
- ارزان قیمت
- حساسیت خوب آن برای عناصر مختلف
- ساده بودن دستگاه
- تعیین عناصر مختلف به وسیله یک محلول
- دقت، صحت، تکرارپذیری خوب و سرعت بالا

۲-۶ محدودیت‌های طیف‌سنجی جذب اتمی

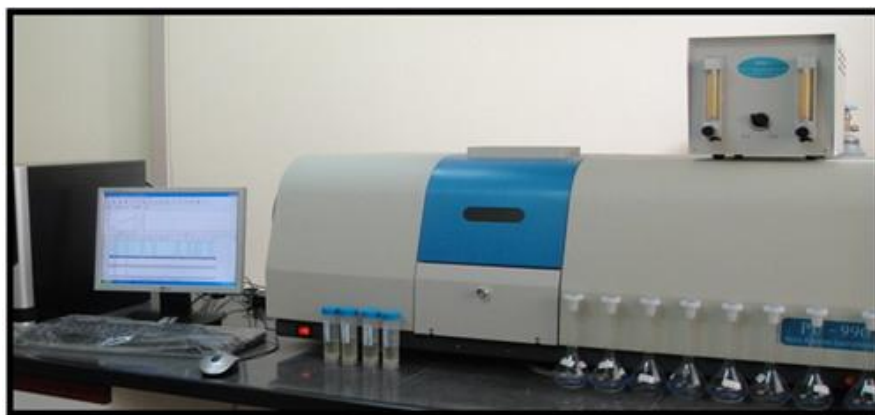
محدودیت‌های این روش به شرح زیر است.

- حوزه تشخیص از حدود قسمت در بیلیون تا قسمت در میلیون می‌باشد.
- توانایی آنالیز مستقیم (بدون واسطه) گازهای نجیب، هالوژن‌ها، گوگرد، کربن یا نیتروژن را ندارد.
- حساسیت آن در مورد اکسیدهای دیرگداز یا عناصر موجود در کاربیدها نسبت به روش طیف‌سنجی از طریق نشر پلاسمائی اتمی ضعیف می‌باشد.
- اساساً یک روش تک جزئی (تک منظوره) می‌باشد.

۳-۶ کاربردهای جذب اتمی

طیف‌سنجی جذب اتمی یک روش فوق‌العاده با کاربرد چند منظوره در شیمی تجزیه است. غلظت عناصر کم‌یاب سمی موجود در آب آشامیدنی و چند عنصر معمول دیگر، مانند کلسیم، سدیم و هم‌چنین مقادیر بسیار ناچیز غلظت فلزات دیگر توسط این روش، قابل اندازه‌گیری است. طیف‌سنج‌های جذب اتمی هم‌چنین برای تعیین این که آیا سطح درمانی داروهایی نظیر لیتیم در خون، تامین شده است یا خیر و هم‌چنین برای تعیین تراکم آهن در هوای محیط کار، مورد استفاده قرار می‌گیرد. از جمله کاربردهای دیگر آن عبارتند از: سنجش سرب یا کادمیوم در یک قطره خون، سنجش نقره در آب باران مصنوعی، جستجوی ناخالصی در آلیاژها و فعال کردن واکنش‌گرها، آنالیز آب، آنالیز مستقیم هوا، آنالیز مستقیم سنگ معدن فلزات و فلزهای تصفیه شده، سنجش عناصر آلیاژی در فولاد همانند منگنز، منیزیم، کروم، مس، نیکل، مولیبدن، وانادیم، کبالت، تیتانیوم، قلع، آلومینیوم و سرب.

۴-۶ هزینه آنالیز و دستگاه ASS و دستگاه‌های موجود در ایران



هزینه‌ی آنالیز با این دستگاه حدود ۱۵۰۰۰۰ ریال بوده و قیمت جهانی این دستگاه با توجه به توانایی و امکانات آن و حد تشخیص متغیر است. قیمت دستگاه طیف‌سنج جذب اتمی بین ۱۰۰۰۰ تا ۲۰۰۰۰ دلار امریکا تغییر می‌کند. برای مثال می‌توان به دستگاه SHIMADZU AA - 6300 Atomic Absorption Spectrophotometer در حدود ۱۷ هزار دلار امریکا بوده و دستگاه Atomic Absorption Spectrophotometer AAS320N U قیمتی معادل ۱۶ هزار دلار دارد. همچنین 211 Acusys Atomic Absorption Spectrophotometer دارای قیمت ۱۶ هزار دلار است.

آزمایشگاه‌های دارای آنالیز طیف‌سنجی جذب اتمی در ایران به شرح زیر است:

- ۱) مرکز تحقیقات فرآوری مواد معدنی ایران (آزمایشگاه شیمی)
- ۲) دانشگاه آزاد اسلامی (واحد علوم و تحقیقات خوزستان)
- ۳) دانشگاه شهید باهنر (آزمایشگاه پژوهشی و تحقیقات کاربردی)
- ۴) مرکز پژوهش‌های کاربردی سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور
- ۵) آزمایشگاه خدماتی دانشکده‌ی شیمی دانشگاه تبریز

مرکز تحقیقات فرآوری مواد معدنی ایران (آزمایشگاه شیمی)



شرکت سازنده : Varian استرالیا

مدل : Z۲۲۰

مورد اندازه گیری شده: غلظت

واحد اندازه گیری: ppm - ppb

حد تشخیص: ppm - ppb

نمونه‌های مورد استفاده: محلول

نتایج

- ۱- برای هر فلز طول موج(های) مشخصی وجود دارد که توسط آن فلز جذب می شود.
- ۲- طیف‌سنجی جذب اتمی به عنوان یک روش قوی در تجزیه بر اساس جذب فوتون در طول موج مربوط استوار است.
- ۳- این روش به بررسی کیفی (نوع عنصر) و کمی (غلظت) فلزات می پردازد و بیشتر تجزیه کمی آن مدنظر است.
- ۴- این روش در تعیین غلظت عناصر فلزی و شبه فلزی به کار می رود و چون غیرفلزات برای تحریک به انرژی بسیار زیادی نیاز دارند مطرح نیست.

- 1- L. Ebdon, «An Introduction to Atomic Adsorption Spectroscopy», Heyden, 1982.
- 2- Laser Spectroscopy: Basic Concepts and Instrumentation, W. Demtröder, springer, 1996
- 3-Fundamentals of Photonics, Bahaa E. A. Saleh, M. C. Taich, Wiley, 2007
- 4-Introduction to Atomic Absorption Spectroscopy, Hannah Rutledge
- ۵- روش های نوین شناخت و آنالیز مواد، دکتر محمد تلافی نوغانی، مهندس وحید ابویی مهریزی
- ۶- تجزیه اسپکتروشیمیایی بوسیله جذب و نشر اتمی، Luari H .J.Lajunen ترجمه جمشید منظوری لشکر
- ۷- مبانی طیف سنجی مولکولی، سی ان نبول ، ترجمه : دکتر رضا اسلامپور، دکتر مسعود حسن پور.
- ۸- اصول تجزیه دستگاهی، جلد اول، اسکوگ، هالر، نیمس.