



۹۵۸۵۸



دانشگاه پیام نور - مرکز اردکان

دانشکده علوم

گروه شیمی

دانشگاه پیام نور - مرکز اردکان	
۹۵	شماره ثبت
۸۸۲	شماره سند
۸۶/۸/۲۱	شماره ثبت

قسمت اول - اندازه گیری همزمان کافئین و پاراستامیل در محصولات دارویی به روش اسپکتروفتوومتری مشتقی نوع دوم - تقاطع صفر

قسمت دوم - اندازه گیری همزمان آسکوربیک اسید و پاراستامیل به روش اسپکتروفتوومتری مشتقی نوع دوم - تقاطع صفر

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته شیمی تجزیه

مؤلف:

مریم السادات سلامی

استاد راهنما:

دکتر حسین توللی

استاد مشاور:

دکتر محمد علی کریمی

شهریور ۱۳۸۶

۹۵۸۴۵

۱۳۸۷ / ۲ / ۱۱



دانشگاه پیام نور

دانشگاه پیام نور - کتابخانه مرکزی
پشتی انباریات

شماره ثبت	QD
شماره سریال	۸۸۲
شماره و تاریخ	۸۶/۸/۲۱

بسمه تعالی

تصویب نامه پایان نامه

پایان نامه تحت عنوان: اندازه گیری کافئین و پاراستامل به روش اسپکتروفوتومتری مشتق دوم تقاطع صفر که توسط خانم مریم السادات سلامی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی تجزیه مرکز اردکان تهیه و به هیئت داوران ارائه گردیده است مورد تأیید می باشد.

تاریخ دفاع: ۱۳۸۶/۶/۲۱ نمره: ۱۸/۷۵ درجه ارزشیابی: عالی

اعضای هیئت داوران:

نام و نام خانوادگی

هیئت داوران

امضاء

مرتببه علمی

دکتر حسین توللی

استاد راهنما

استادیار

دکتر محمدعلی کریمی

استاد مشاور

استادیار

دکتر محمدرضا هرمزی نژاد

استاد ممتحن

استادیار

دکتر محمد مظلوم

استاد ممتحن

دانشیار

دکتر محسن افتاده

نماینده گروه آموزشی

استادیار

تقدیم به پدر و مادر عزیزم:

تقدیم به آنان که از شمع وجود شان به ما روشنایی عطا کردند. پدر و مادر عزیزم، زبانم از بیان محبت‌های شما عاجز و ناتوان است. هر چند چیزی نداشتم که شایسته وجود شما باشد، اما برگ سبزی است تحفه درویش، دستان شما را می بوسم و سر تعظیم در برابر عظمت شما فرود می آورم. از شما می خواهم که دعای خیر خویش را بدرقه راه من گردانید. از خداوند متعال درخواست دارم که معرفت شناخت حق شما را به من عطا فرماید و مرا در ادای این حق یاری نماید و سایه شما را بر سرم مستدام گرداند.

فرزند کوچک شما

تقدیر و تشکر:

«سپاس خداوندی را سزا است که ستایش او در خلق آشکار و سپاهش بیروز و بزرگی او والا و بیکرانه است. خدا را برای نعمتهای پی در پی و بخششهای بزرگش ستایش می‌کنم، خدایی که با علم خود جهان هستی را پدید آورد و با فرمان خویش موجودات را آفریده است، سپاس و ستایش مخصوص او که به ما درس معرفت و کلمه شکر را آموخت و بر روی ما درهای بینش و دانش بگشاد و دانش و بینش را از برکت اخلاص و توحید به ما ارزانی داشت. این تویی که به انسان ناچیز قدرت عظیمی بخشیده ای و موجودی ناتوان را بر تواناترین موجودات خویش سیطره و سلطنت داده ای. ترا بدانسان که تو باشی و بدانسان که سزاوار تو باشد ستایش باد و به نعمتهای بی پایان تو که قطره های باران و ریگهای بیابان شمارش اش نکنند سپاس بی پایان گویم و آرزو دارم که از عهده شکر بدر آیم و در صف بندگان شکر گزار تو قرار گیرم. الهی از تو درخواست دارم که دانشم حجابم نشود و قلمم رهنم نگردد.»

از استاد راهنمای گرانقدر؛ جناب آقای دکتر توللی به خاطر زحمات دلسوزانه و بی منت ایشان قدردانی می‌نمایم و از این که وقت گرامی خویش را با وجود داشتن مشغله های بسیار در اختیار اینجانب قرار داده اند، کمال تشکر را دارم. امیدوارم خداوند رحمان یار و پشتیبان ایشان در طی مسیر علم آموزی باشد.

از محضر استاد مشاور گرامی؛ جناب آقای دکتر کریمی که در این مدت از مساعدت ایشان بهره مند بوده ام سپاس گزارم. موفقیت ایشان را در تمامی مراحل زندگی از خداوند متعال خواستارم.

و از دیگر اساتید محترم؛ به خصوص جناب آقای دکتر مظلوم و جناب آقای دکتر مهدی زاده که با علم فراوان خویش ما را بهره مند ساخته اند و از کادر محترم دانشگاه پیام نور اردکان به ویژه جناب آقای بهجتی به جهت همکاری خالصانه ایشان در طول دوران تحصیل کمال تشکر را دارم.

چکیده:

در این پایان نامه از روش اسپکتروفوتومتری مشتقی مرتبه دوم- تقاطع صفر برای اندازه گیری همزمان الف) کافئین و پاراستامل ب) آسکوربیک اسید و پاراستامل استفاده شده است.

در تحقیق اول اندازه گیری ها در طول موج های تقاطع صفر ۲۶۰ نانومتر برای پاراستامل و ۲۸۸ نانومتر برای کافئین انجام می گیرد. دامنه خطی برای منحنی خطی پاراستامل و کافئین در حضور گونه دیگر به ترتیب ۰/۱۰ تا ۳۰/۰ و ۰/۱۰ تا ۲۱/۰ میلی گرم بر لیتر می باشد. روش قادر به اندازه گیری نسبت کافئین به پاراستامل ۴۸:۱ تا ۱:۱۲ می باشد. حد تشخیص به ترتیب ۰/۰۸۳ و ۰/۰۹۴ میلی گرم بر لیتر و در صد انحراف استاندارد نسبی برای دامنه خطی کافئین و پاراستامل به ترتیب کمتر از ۳/۶٪ و ۴/۲٪ می باشد. روش برای ارزیابی فرمولاسیون دارویی مناسب می باشد.

در تحقیق دوم اندازه گیری ها در طول موج های تقاطع صفر ۲۸۸ نانومتر برای آسکوربیک اسید و ۲۴۸ نانومتر برای پاراستامل انجام می گیرد. دامنه خطی برای منحنی خطی آسکوربیک اسید و پاراستامل در حضور گونه دیگر به ترتیب ۱ تا ۲۶ و ۲ تا ۳۰ میلی گرم بر لیتر می باشد. روش قادر به اندازه گیری نسبت آسکوربیک اسید به پاراستامل ۱۳:۱ تا ۱:۱۵ می باشد. حد تشخیص به ترتیب ۰/۰۹۲۰ و ۰/۰۹۳۸ میلی گرم بر لیتر و در صد انحراف استاندارد نسبی برای دامنه خطی آسکوربیک اسید و پاراستامل به ترتیب کمتر از ۴/۷٪ و ۳٪ می باشد. روش برای ارزیابی نمونه های سنتزی مناسب می باشد.

«فهرست مطالب»

عنوان

صفحه

فهرست جدول‌ها.....	ز
فهرست شکلها.....	ط
فصل اول: مباحث نظری.....	۱
۱-۱- طیف نورسنجی جذبی فرابنفش-مرئی.....	۲
۱-۱-۱- طیف جذبی.....	۲
۱-۱-۲- مشخصات مهم روشهای طیف نورسنجی و نورسنجی.....	۲
۱-۲- تجربه های کمی بوسیله اندازه گیریهای جذبی.....	۳
۱-۳- مباحث اسپکتروفوتومتری مشتقی.....	۴
۱-۳-۱- اسپکتروفوتومتری مشتقی.....	۴
۱-۳-۲- مزایای اسپکتروفوتومتری مشتقی نسبت به اسپکتروفوتومتری معمولی.....	۵
۱-۳-۳- برخی مفاهیم تئوری در اسپکتروفوتومتری مشتقی (طیف نورسنجی مشتقی).....	۶
۱-۴- طیف بینی مشتقی.....	۸
۱-۴-۱- مزایای اسپکتروفوتومتری مشتقی.....	۱۰
۱-۴-۲- معایب اسپکتروفوتومتری مشتقی و روش برخورد با آنها.....	۱۲
۱-۴-۲-الف- اثر مشتق گیری بر روی نسبت علامت به نوفه (S/N).....	۱۲
۱-۴-۲-ب- اثر دما.....	۱۴
۱-۴-۳- عوامل موثر بر روی طیف های مشتقی.....	۱۴
۱-۴-۳-الف- روش مشتق گیری بر اساس دیجیتالی.....	۱۵
۱-۴-۳-ب- روش مشتق گیری بر اساس آنالوگی (الکترونیکی).....	۱۵
۱-۴-۴- نشانه گذاری در اندازه گیری های مشتقی.....	۱۹
۱-۵- انواع مشتق گیرها.....	۱۹
۱-۵-۱- مشتق گیر سیستمهای الکترومکانیکی.....	۲۰

- ۲۰-۵-۱- مشتق گیر با سیستمهای مدولاسیون (مدولاسیون طول موج).....
- ۲۱-۵-۱- مشتق گیر دیجیتالی.....
- ۲۲-۵-۱- مشتق گیر با طیف نورسنجی مشتقی بر پایه تفریق طیف تأخیر یافته.....
- ۲۲-۵-۱- مشتق گیر الکترونیکی (آنالوگی).....
- ۲۴-۵-۱- مشتق گیر باطیف نور سنجی دو طول موجی.....
- ۲۴-۶-۱- برخی از روش های اندازه گیری مشتق جذب نسبت به طول موج.....
- ۲۵-۶-۱- اندازه گیری بر اساس روش تقاطع صفر.....
- ۲۵-۶-۱- اندازه گیری بر اساس روش هم دیفرانسیلی به پیک.....
- ۲۶-۶-۱- اندازه گیری بر اساس روش پیک به پیک.....
- ۲۶-۶-۱- اندازه گیری بر اساس روش مماسی.....
- ۲۶-۶-۱- اندازه گیری بر اساس روش نسبت پیک به پیک.....
- ۲۶-۷-۱- کاربرد طیف نور سنجی مشتقی فرابنفش-مرئی.....
- ۲۷-۷-۱- اندازه گیری و تجزیه ترکیبات آلی.....
- ۲۷-۷-۱- اندازه گیری و تجزیه مواد دارو سازی.....
- ۲۷-۷-۱- تجزیه کلینیکی و جزایی.....
- ۲۷-۷-۱- اندازه گیری و تجزیه پروتئین ها و آمینواسیدها و دیگر ترکیبات بیولوژیکی.....
- ۲۸-۷-۱- اندازه گیری محلول های کدر، سوسپانسیون و امولسیون.....
- ۲۸-۷-۱- اندازه گیری و تجزیه در کارهای صنایع غذایی.....
- ۲۸-۷-۱- اندازه گیری های محیطی.....
- ۲۹-۷-۱- اندازه گیری نمونه های گازی.....
- ۲۹-۷-۱- تعیین همزمان مقادیر کم فلزات در آلیاژها، نمونه های بیولوژیکی و محلول های آبی.....
- ۲۹-۷-۱- تعیین مقادیر بسیار کم آنالیت در حضور ماتریس هایی که جذب قوی دارند.....
- ۳۰-۷-۱- اندازه گیری رنگها.....
- ۳۰-۷-۱- اندازه گیری و تجزیه مواد معدنی.....
- ۳۰-۷-۱- شناسایی.....
- ۳۰-۷-۱- کاربردهای دیگر.....

- ۱-۸-۱-اطلاعات دارویی..... ۳۱
- ۱-۸-۱-۱-کافئین..... ۳۱
- ۱-۸-۱-الف- خواص شیمیایی..... ۳۱
- ۱-۸-۱-ب- خواص فیزیکی..... ۳۲
- ۱-۸-۱-ج- منابع کافئین و میزان کافئین موجود در آنها..... ۳۲
- ۱-۸-۱-د- فارماکوکینتیک..... ۳۳
- ۱-۸-۱-ه- موارد منع مصرف و احتیاط..... ۳۴
- ۱-۹-۱-و- عوارض جانبی..... ۳۴
- ۱-۸-۱-۲- پاراستامول..... ۳۴
- ۱-۸-۱-۲-الف- تاریخچه..... ۳۵
- ۱-۸-۱-۲-ب- خواص شیمیایی..... ۳۶
- ۱-۸-۱-۲-ج- خواص فیزیکی..... ۳۶
- ۱-۸-۱-۲-د- فارماکوکینتیک..... ۳۶
- ۱-۸-۱-۲-ه- موارد منع مصرف و احتیاط..... ۳۷
- ۱-۸-۱-۲-و- فرمهای موجود پاراستامول..... ۳۷
- ۱-۸-۱-۲-ی- عوارض جانبی..... ۳۸
- ۱-۸-۱-۳- آسکوربیک اسید..... ۳۸
- ۱-۸-۱-۳-الف- خواص شیمیایی..... ۳۹
- ۱-۸-۱-۳-ب- خواص فیزیکی..... ۳۹
- ۱-۸-۱-۳-ج- مکانیسم اثر..... ۳۹
- ۱-۸-۱-۳-د- فارماکوکینتیک..... ۴۰
- ۱-۸-۱-۳-ه- موارد منع مصرف و احتیاط..... ۴۰
- ۱-۸-۱-۳-و- عوارض جانبی..... ۴۱
- ۱-۸-۱-۴- کارهای انجام شده برای تعیین همزمان کافئین و پاراستامول..... ۴۱
- ۱-۸-۱-۵- کارهای انجام شده برای تعیین همزمان آسکوربیک اسید و پاراستامول..... ۴۴

فصل دوم: اندازه گیری همزمان کافئین و پاراستامول در محصولات دارویی با استفاده از روش اسپکتروفوتومتری مشتقی مرتبه دوم-تقاطع صفر

۴۶	۱-۲- مقدمه
۴۶	۲-۲- مواد و روشها
۴۶	۱-۲-۲- معرف ها و مواد شیمیایی
۴۶	۲-۲-۲- دستگاهها
۴۷	۳-۲-۲- محصولات دارویی
۴۷	۴-۲-۲- روش کار
۴۷	۵-۲-۲- آماده سازی نمونه های دارویی
۴۸	۳-۲- بحث و نتایج
۴۸	۱-۳-۲- اندازه گیری های اسپکتروفوتومتری
۵۲	۲-۳-۲- بهینه کردن pH
۵۲	۳-۳-۲- رسم منحنی کالیبراسیون (درجه بندی)
۵۹	۴-۳-۲- ارقام شایستگی
۵۹	۴-۳-۲- الف- محدوده خطی
۶۰	۴-۳-۲- ب- ضریب همبستگی
۶۰	۴-۳-۲- ج- حد تشخیص (D.L)
		۴-۳-۲- د- صحت (بازیافت) و دقت (انحراف استاندارد نسبی، تکرار پذیری) روش در اندازه گیری مخلوط دوتایی
۶۲	۵-۳-۲- بدست آوردن نسبت های قابل اندازه گیری کافئین به پاراستامول ($\frac{CAF}{PAR}$) و بالعکس ($\frac{PAR}{CAF}$)
۶۵	
۶۸	۴-۲- کاربرد (مطالعه نمونه های دارویی) (قرص رمیدن و کپسول نوافن)
۶۹	۵-۲- نتیجه گیری

فصل سوم: اندازه گیری همزمان آسکوربیک اسید و پاراستامل با استفاده از روش اسپکتروفوتومتری مشتقی مرتبه دوم - تقاطع صفر

- ۱-۳-۱- مقدمه..... ۷۲
- ۲-۳-۲- مواد و روشها..... ۷۲
- ۱-۲-۳- معرف ها و مواد شیمیایی..... ۷۲
- ۲-۲-۳- دستگاهها..... ۷۲
- ۳-۲-۳- محصول دارویی..... ۷۲
- ۴-۲-۳- روش کار..... ۷۳
- ۵-۲-۳- آماده سازی نمونه های سنتزی..... ۷۳
- ۳-۳- بحث و نتایج..... ۷۴
- ۱-۳-۳- اندازه گیری های اسپکتروفوتومتری..... ۷۴
- ۲-۳-۳- بهینه کردن pH..... ۷۷
- ۳-۳-۳- رسم منحنی کالیبراسیون (درجه بندی)..... ۷۷
- ۴-۳-۳- ارقام شایستگی..... ۸۴
- ۴-۳-۳- الف- محدوده خطی..... ۸۴
- ۴-۳-۳- ب- ضریب همبستگی..... ۸۴
- ۴-۳-۳- ج- حد تشخیص (D.L)..... ۸۵
- ۴-۳-۳- د- صحت (بازیافت) و دقت (انحراف استاندارد نسبی یا تکرار پذیری) روش در اندازه گیری مخلوط دو تایی..... ۸۶
- ۵-۳-۳- بدست آوردن نسبت های قابل اندازه گیری آسکوربیک اسید به پاراستامل $(\frac{AA}{PAR})$ و بالعکس $(\frac{PAR}{AA})$ ۸۸
- ۴-۳-۳- کاربرد (مطالعه نمونه های سنتزی)..... ۹۱
- ۵-۳-۳- نتیجه گیری..... ۹۲

«فهرست جدول ها»

جدول

صفحه

- ۱-۲- مقدار مشتق دوم $\left(\frac{d^2 A}{d\lambda^2}\right)$ بر حسب تغییرات غلظت کافئین در طول موج ۲۸۸ نانومتر..... ۵۵
- ۲-۲- مقدار مشتق دوم $\left(\frac{d^2 A}{d\lambda^2}\right)$ بر حسب تغییرات غلظت پاراستامل در طول موج ۲۶۰ نانومتر..... ۵۷
- ۳-۲- مقدار مشتق دوم شاهد در ۱۰ بار آزمایش در طول موج ۲۸۸ نانومتر برای کافئین و ۲۶۰ نانومتر برای پاراستامل ۶۱
- ۴-۲- ارزیابی صحت و دقت در اندازه گیری همزمان کافئین و پاراستامل در بعضی از مخلوطهای دوتایی بوسیله اسپکتروفوتومتری مشتقی مرتبه دوم..... ۶۴
- ۵-۲- داده های کالیبراسیون (درجه بندی) برای اندازه گیری همزمان کافئین و پاراستامل به روش اسپکتروفوتومتری مشتقی مرتبه دوم..... ۶۵
- ۶-۲- بدست آوردن نسبت های قابل اندازه گیری کافئین به پاراستامل (با ثابت بودن مقدار پاراستامل و تغییر مقدار کافئین)..... ۶۶
- ۷-۲- بدست آوردن نسبتهای کافئین به پاراستامل با ثابت بودن مقدار کافئین و تغییر مقدار پاراستامل ۶۷
- ۸-۲- ارزیابی نتایج در محصولات تجاری با استفاده از اسپکتروفوتومتری مشتقی مرتبه دوم..... ۶۸
- ۱-۳- مقدار مشتق دوم $\left(\frac{d^2 A}{d\lambda^2}\right)$ نمونه بر حسب تغییرات غلظت آسکوربیک اسید در طول موج ۲۸۸ نانومتر..... ۸۱
- ۲-۳- مقدار مشتق دوم $\left(\frac{d^2 A}{d\lambda^2}\right)$ بر حسب تغییرات غلظت پاراستامل در طول موج ۲۴۸ نانومتر..... ۸۳

- ۳-۳- مقدار مشتق دوم شاهد در ۱۰ بار آزمایش در طول موج ۲۸۸ نانومتر برای آسکوربیک اسید
و ۲۴۸ نانومتر برای پاراستامل ۸۵
- ۳-۴- ارزیابی صحت و دقت در اندازه گیری همزمان آسکوربیک اسید و پاراستامل در بعضی از
مخلوط های دوتایی بوسیله اسپکتروفوتومتری مشتقی مرتبه دوم ۸۷
- ۳-۵- داده های کالیبراسیون (درجه بندی) برای اندازه گیری همزمان پاراستامل و آسکوربیک اسید
به روش اسپکتروفوتومتری مشتقی مرتبه دوم ۸۸
- ۳-۶- بدست آوردن نسبتهای قابل اندازه گیری آسکوربیک اسید به پاراستامل (با ثابت بودن مقدار
پاراستامل و تغییر مقدار آسکوربیک اسید) ۸۹
- ۳-۷- بدست آوردن نسبتهای قابل اندازه گیری آسکوربیک اسید به پاراستامل (با ثابت بودن
مقدار آسکوربیک اسید و تغییر مقدار پاراستامل) ۹۰
- ۳-۸- ارزیابی نتایج در نمونه های سنتزی با استفاده از اسپکتروفوتومتری مشتقی مرتبه دوم ۹۱

- ۱-۱- نمودار شمایی از طیف های مشتقی اول تا چهارم..... ۹
- ۲-۱- مشتق اول برای اندازه گیری کمی شدت نوار کوچک مبهم شده به وسیله نوار همپوشانی کننده عریضتر ۱۲
- ۳-۱- منحنی گوسی همراه با مشتقات اول و دوم و سوم و چهارم..... ۱۶
- ۱-۲- طیف جذبی معمولی الف) کافئین (3 mg l^{-1}) ب) پاراستامل (4 mg l^{-1}) ج) مخلوط هر دو دارو (کافئین 4 mg l^{-1} و پاراستامل 4 mg l^{-1}) در $\text{pH}=6$ و دمای 25 درجه سانتی گراد..... ۴۹
- ۲-۲- طیف مشتقی مرتبه اول از الف) کافئین (3 mg l^{-1})، ب) پاراستامل (4 mg l^{-1})، ج) مخلوط هر دو دارو (کافئین 4 mg l^{-1} و پاراستامل 4 mg l^{-1}) در $\text{pH}=6$ و دمای 25 درجه سانتی گراد.... ۵۰
- ۳-۲- طیف مشتقی مرتبه دوم از الف) کافئین (3 mg l^{-1})، ب) پاراستامل (4 mg l^{-1})، ج) مخلوط هر دو دارو (کافئین 4 mg l^{-1} و پاراستامل 4 mg l^{-1}) در $\text{pH}=6$ و دمای 25 درجه سانتی گراد..... ۵۱
- ۴-۲- تأثیر pH بر روی جذب الف) کافئین (10 mg l^{-1}) ب) پاراستامل (10 mg l^{-1})..... ۵۲
- ۵-۲- طیف مشتقی مرتبه دوم نمونه هایی شامل مقدار ثابت پاراستامل (1 mg l^{-1}) و غلظتهای متغیر کافئین الف) (2 mg l^{-1}) ب) (3 mg l^{-1}) ج) (4 mg l^{-1}) د) (5 mg l^{-1}) در $\text{pH}=6$ و دمای 25 درجه سانتی گراد..... ۵۳
- ۶-۲- طیف مشتقی مرتبه دوم نمونه هایی شامل مقدار ثابت کافئین (0.7 mg l^{-1}) و غلظتهای متغیر پاراستامل الف) (2 mg l^{-1}) ب) (3 mg l^{-1}) ج) (4 mg l^{-1}) د) (5 mg l^{-1}) در $\text{pH}=6$ و دمای 25 درجه سانتی گراد..... ۵۴
- ۷-۲- مقدار مشتق دوم $\left(\frac{d^2A}{d\lambda^2}\right)$ بر حسب تغییرات غلظت کافئین در طول موج 288 نانومتر در $\text{pH}=6$ و دمای 25 درجه سانتی گراد..... ۵۶

- ۲-۸- مقدار مشتق دوم $\left(\frac{d^2 A}{d\lambda^2}\right)$ بر حسب تغییرات غلظت پاراستامل در طول موج ۲۶۰ نانومتر در
- ۵۸ pH=۶ و دمای ۲۵ درجه سانتی گراد.....
- ۱-۳- طیف جذبی الف-پاراستامل (1.0 mg l^{-1}) ب- آسکوربیک اسید (1.0 mg l^{-1}) ج- مخلوط هر دو دارو (پاراستامل 5 mg l^{-1} و آسکوربیک اسید 5 mg l^{-1})..... ۷۴
- ۲-۳- طیف مشتقی مرتبه اول از الف-پاراستامل (1.0 mg l^{-1}) ب- آسکوربیک اسید (1.0 mg l^{-1}) ج- مخلوط هر دو دارو (پاراستامل 5 mg l^{-1} و آسکوربیک اسید 5 mg l^{-1})..... ۷۵
- ۳-۳- طیف مشتقی مرتبه دوم از الف-پاراستامل (1.0 mg l^{-1}) ب- آسکوربیک اسید (1.0 mg l^{-1}) ج- مخلوط هر دو دارو (پاراستامل 5 mg l^{-1} و آسکوربیک اسید 5 mg l^{-1})..... ۷۶
- ۴-۳- طیف مشتقی مرتبه دوم نمونه های شامل مقدار ثابت پاراستامل (2 mg l^{-1}) و غلظت های متغیر آسکوربیک اسید الف- (5 mg l^{-1}) ب- (6 mg l^{-1}) ج- (7 mg l^{-1}) د- (8 mg l^{-1})..... ۷۸
- ۵-۳- طیف مشتقی مرتبه دوم نمونه هایی شامل مقدار ثابت آسکوربیک اسید (2 mg l^{-1}) و غلظتهای متغیر آسکوربیک اسید الف- (6 mg l^{-1}) ب- (7 mg l^{-1}) ج- (8 mg l^{-1}) د- (9 mg l^{-1})..... ۷۹
- ۶-۳- مقدار مشتق دوم $\left(\frac{d^2 A}{d\lambda^2}\right)$ نمونه بر حسب تغییرات غلظت آسکوربیک اسید در طول موج ۲۸۸ نانو متر..... ۸۰
- ۷-۳- مقدار منفی مشتق دوم $\left(\frac{d^2 A}{d\lambda^2}\right)$ نمونه بر حسب تغییرات غلظت پاراستامل در طول موج ۲۴۸ نانومتر..... ۸۲

فصل اول: مباحث نظری

۱-۱ طیف نورسنجی جذبی فرابنفش- مرئی

۱-۱-۱ طیف جذبی

مقداری که نمونه نور را جذب کرده به طور قوی بستگی به طول موج نور دارد. طیف وابستگی جذب نور به طول موج را نشان می دهد. طیف در واقع رسم جذب در مقابل طول موج می باشد. طول موج ماکزیمم، محلی در طیف که بیشترین جذب را داراست می باشد (λ_{max}). این طول موج برای هر ترکیبی ویژه بوده و اطلاعاتی در مورد ساختار الکترونی آنالیت را به ما می دهد.

اندازه گیری جذب تابش های فرابنفش-مرئی راه مناسبی را برای تجزیه تعداد بیشماری از گونه های آلی و معدنی فراهم می آورد. تابش در این نواحی دارای انرژی کافی برای انتقالات الکترونی الکترونیهای ظرفیت در لایه بیرونی است. اگر نمونه در حالت گازی از اتمها و یا مولکولهای ساده تشکیل شده باشد، طیف جذبی آن معمولاً مرکب از یک سری خطوط تیز کاملاً مشخص است که مربوط به تعداد محدود انتقالات الکترونی مجاز می باشد، در مقابل طیف یونها و مولکولها در محلول معمولاً حاوی نوارهای پهن می باشد که بخشی از آن از قرار گرفتن تغییرات انرژیهای ارتعاشی و گاهی چرخشی بر روی انتقالات الکترونی ناشی می شود، در نتیجه، هر جذب الکترونی را یک سری خطوط آن قدر به هم نزدیک که به نظر پیوسته می رسند همراه می کند. به علاوه، پهن شدن خطوط در نتیجه نیروهای بین مولکولی رخ می دهد که این نیروها بین مولکولها یا یونها به صورت نزدیک بسته بندی شده در یک محیط مادی فشرده عمل می کنند. این نوع طیف ها گزینش پذیری کمتری دارند. از طرف دیگر، نوارهای پهن برای اندازه گیریهای کمی دقیق، مناسبترند [۱].

۱-۱-۲ مشخصات مهم روشهای طیف نورسنجی و نورسنجی

- ۱- کاربرد وسیع: تعداد زیاد و متنوعی از گونه های آلی و معدنی در گستره های فرابنفش-مرئی جذب دارند و در نتیجه به طور کمی قابل اندازه گیری می باشند. مضافاً بسیاری از گونه های غیر جاذب می توانند پس از تبدیل به گونه های جاذب توسط عمل شیمیایی مناسب تجزیه گردند.
- ۲- حساسیت زیاد: تجزیه در گستره غلظتهای 10^{-4} تا 10^{-5} مولار معمولی است. این گستره را می توان به کمک اصلاح روش، تا 10^{-6} و حتی تا 10^{-7} مولار بسط داد.

- ۳- گزینش پذیری متوسط تا زیاد: با انتخاب عاقلانه شرایط، می توان ناحیه ای از طول موج را مشخص کرد که در آن تنها جزء مورد اندازه گیری در نمونه، جزء جاذب باشد.
- ۴- صحت خوب: برای یک روش طیف نوریسنجی یا نوریسنجی نوعی خطای نسبی در اندازه گیریهای غلظتی، در گستره ۱ تا ۳ درصد قرار می گیرد.
- ۵- آسانی و راحتی: اندازه گیریهای طیف نوریسنجی یا نوریسنجی به آسانی و به سرعت با دستگاههای نوین انجام پذیرند [۱].

۲-۱ تجزیه های کمی بوسیله اندازه گیریهای جذبی

قبل از اینکه یک تجزیه نوریسنجی یا طیف نوریسنجی انجام شود، لازم است که یک سری شرایط کاری انتخاب گردد و یک منحنی درجه بندی^۱ که غلظت را به جذب مرتبط می سازد، تهیه گردد.

الف- انتخاب طول موج: در یک تجزیه طیف نوریسنجی، اندازه گیریهای جذبی معمولاً در طول موجی انجام می گیرند که مطابق با یک پیک جذبی است زیرا جذب در این نقطه به ازای هر واحد غلظت بزرگترین تغییرات را از خود نشان می دهد، بنابراین حداکثر حساسیت حاصل می شود. مضافاً منحنی جذب اغلب در این ناحیه مسطح است و تحت این شرایط می توان انتظار داشت که از قانون بیر تبعیت شود، بالاخره، اندازه گیریها در این ناحیه نسبت به خطای تخمینی در مورد تنظیم دقیق و قابل تکرار طول موج بر روی دستگاه کمتر حساس اند.

برای اجتناب از مزاحمتهای حاصل از اجسام جاذب دیگر، ممکن است طول موج دیگری به جای یک پیک برای یک تجزیه خاص مناسب باشد. در این صورت ناحیه انتخاب شده باید در صورت امکان، در ناحیه ای باشد که در آن تغییر در ضریب جذب با طول موج خیلی زیاد نباشد.

ب- متغیرهایی که بر روی جذب اثر می گذارند: متغیرهای متعددی که بر روی طیف جذبی یک جسم اثر می گذارند، عبارت اند از: ماهیت حلال، pH محلول، دما، غلظتهای زیاد الکترولیتها و حضور مواد مزاحم. آثار این متغیرها باید معلوم شوند و مجموعه ای از شرایط تجزیه ای باید به نحوی انتخاب گردند که جذب از نظر مقدار تحت تأثیر تغییرات کوچک و غیر قابل کنترل این متغیرها قرار نگیرد [۱].

^۱ - Calibration

۳-۱ مباحث اسپکتروفوتومتری مشتقی

۱-۳-۱ اسپکتروفوتومتری مشتقی

اسپکتروفوتومتری مشتقی یک روش تجزیه ای است که کاربرد پذیری زیادی در کسب هر دو اطلاعات کمی و کیفی از طریق ترکیبی از دو نوار غیر تفکیک شده^۱ دارد. هر چند این روش مزایای بسیاری دارد، به دلیل تجهیزات گرانبه و محدودیت اولیه آن برای مشتق اول این روش با تردید پذیرفته شد. اما در سالهای اخیر با ارائه دستگاه الکترونیکی مشتق گیری بوسیله میکرو کامپیوترها که همراه با اسپکتروفوتومتر می باشند، این امکان فراهم گردید که بتوان طیف مشتقی درجه ۱، ۲ یا بالاتر را نسبت به طول موج رسم کرد.

اسپکتروفوتومتری مشتقی، کاربردهای ویژه ای در اندازه گیری اجزای منفرد در مخلوط هایی با طیفهای همپوشانی شده دارد. بعد از آماده سازی نمودارهای درجه بندی مناسب، مشتق های طیف درجه صفر به آسانی اندازه گیری های جذب معمولی برای تعیین غلظت بکار می روند.

روش مشتقی کاربردهایی نه تنها در منطقه اسپکتروفوتومتری فرابنفش-مرئی دارد بلکه همچنین در اسپکترومتری فروسرخ، جذب اتمی و نشر شعله و همچنین فلوریمتری^۲ (به طور معمولی یا پیمایش^۳ همزمان) کاربرد دارد.

استفاده از اسپکتروفوتومتری مشتقی تنها محدود به حالت و وضعیت ویژه نمی شود، بلکه مزایایی نیز در زمانی که مطالعه کمی طیف معمولی مشکل بوده را دارا می باشد. معایب آن شامل این مورد بوده که مشتق گیری نسبت علامت^۴ به نوفه^۵ را کاهش می دهد، بنابراین تعدادی از فرم هموارسازی^۶ در ترکیب با مشتق گیری نیاز می باشد [۲-۴].

روش های سنتی که نیاز به استفاده از روابط همزمان دارند، وقت گیر می باشند و به دلیل همپوشانی نزدیک نوارهای طیفی دقت کاهش یافته و خطای محسوسی مشاهده می گردد.

هنگامی که پیک جذبی به دلیل پیک تداخلی خیلی مبهم و نامفهوم باشد، استفاده از بررسی مشتقی درجه اول یا درجات بالاتر در مقابل طول موج اغلب راه مفیدی برای استخراج اطلاعات کمی

۱- Unresolved
۲- Fluorimetry
۳- Scanning
۴- Signal
۵- Noise
۶- Synchronous