



دانشکده علوم  
دانشگاه پیام نور مرکز همدان

پایان نامه برای دریافت مدرک کارشناسی ارشد

رشته شیمی تجزیه

گروه شیمی

عنوان پایان نامه:

اندازه گیری سورفکتانت کاتیونی CTAB در حضور سایر سورفکتانت ها (آنیونی و

خنتی) با پروب های اسپکتروفوتومتری و اسپکتروفلوریمتری

دانشجو: محسن امینی

استاد راهنما: دکتر علی یگانه فعال

استاد مشاور: دکتر عباس افخمی

خرداد ماه ۱۳۹۰



تاریخ : ...../...../.....

شماره : .....

### بسمه تعالی

### صور تجلسه دفاع از پایان نامه دوره کارشناسی ارشد

جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد آقای محسن امینی دانشجوی رشته شیمی تجزیه به شماره دانشجویی ۸۷۰۰۰۰۲۵۴ تحت عنوان: (اندازه گیری سورفکتانت کاتیونی CTAB در حضور سایر سورفکتانت‌ها) (آنیونی و خنثی) با پروب‌های اسپکتروفوتومتری و اسپکتروفلوریمتری) با حضور هیات داوران در روز چهارشنبه مورخ ۱۳۹۰/۳/۴ ساعت ۱۲:۳۰ در محل سالن دفاع برگزار شد و پس از بررسی، پایان نامه مذکور با نمره به عدد..... به حروف..... با درجه ..... مورد تایید واقع شد.

ردیف	نام و نام خانوادگی	هیات داوران	مرتبۀ دانشگاهی	دانشگاه / موسسه	امضا
۱	علی یگانه فعال	استاد راهنما	استادیار	دانشگاه پیام نور همدان	
۲	عباس افخمی	استاد مشاور	استاد	دانشگاه بوعلی سینا همدان	
۳	رضا آزادبخت	استاد داور اول	استادیار	دانشگاه پیام نور همدان	
۴	اسماعیل تماری	استاد داور دوم	استادیار	دانشگاه پیام نور همدان	
۵	عباس امینی منش	نماینده تحصیلات تکمیلی دانشگاه	استادیار	دانشگاه پیام نور همدان	

آدمی را پیمودن هریک از منازل این ویران سرای هزار رنگ جد و جهدی عظیم بایست، چه خود به هزار حیلت پیشینیان را به نیستی کشاندی کنونیان را نیز به باد غضاقت گرفتار کردی. سیر این منازل بسیار را میسر نشود جز با استعانت و متابعت سخن بزرگان که همواره این تن افگار و بسته کار را به راه بادیه خواندند و از سخافت و رعونت و وهن به امور نیست بها برحذر داشتند چه گفته‌اند:

به راه بادیه رفتن به از نشستن باطل      که گر مراد نیابم به قدر وسع بکوشم

براین سالیان بیست و شش بگذرد که در آن نقل هر قدحی را بادی سرد بودی و سگالیدن را نه همت هر کس، چه از لت زدن مختثان و سعایت شحنه‌گان فرومایه، هنبازان را نصیب جز افگاری و پوست دیگر پوشیدن نبود. باری به ملازمت و متابعت یاران، به راه بادیه رفتن را سودی اگر بودی، خود همانا گریختن از مقود و بسته کاری کهن مرثیان بود و شاید استماع زحیر دایه‌ای در سوگ فرزندان خویش.

و من که کمترین ایشانم از کردگار بلند همی خواهم که چندان بماند تنم بی گزند تا این دیبایی که نشایدش بدین نام خواندن را به نام ایشان زربفت گردانم. مادامی که زنار فلک بر سقف این مرصع دیبای لاجوردی ظلمات را از چهره گیتی بزداید، نتوانم که از دین آنان بر دوشم پر کاهی ادا کنم.

وزآن پس تن بی هنر خاک راست      روان روان معدن پاک راست

تقدیم به پدر و مادر عزیزم

## چکیده فارسی

در این پژوهش با استفاده از روش‌های اسپکتروسکوپی مانند اسپکتروفوتومتری و اسپکتروفلوریمتری غلظت CTAB را در حضور سایر سورفکتانت‌ها محاسبه کرده‌ایم. نحوه کار به این صورت بود که افزایش سورفکتانت کاتیونی CTAB در حضور SDS و TX-100 موجب تغییر شدت نشر فلئورسانس می‌شد. در غیاب سورفکتانت‌ها تغییرات شدت جذب و نشر نامنظم بود اما معلوم شد که در حضور سورفکتانت‌های SDS و TX-100، غلظت‌های مختلف از CTAB موجب تغییرات منظم شدت نشر فلئورسانس ناشی از رنگ می‌شود که با استفاده از این روش می‌توان غلظت این ماده را در محلول‌های آبی محاسبه کرد.

بازه خطی تغییرات برای روش اسپکتروفوتومتری از  $6/67 \times 10^{-6}$  تا  $9/3 \times 10^{-5}$  مولار در حضور سورفکتانت آنیونی SDS از  $3/32 \times 10^{-6}$  تا  $2/0 \times 10^{-5}$  مولار در حضور سورفکتانت TX-100 هستند. بهترین پاسخ در pHهای بین 5 تا 8 به دست می‌آید. تغییرات شدت فلئورسانس و جذب به دلیل تشکیل تجمعات بین سورفکتانت‌ها است. با این روش می‌توان مقادیر  $10^{-7}$  M از این ماده را هم اندازه‌گیری کرد.

**کلید واژه:** خاموشی فلئورسانس، سورفکتانت‌های کاتیونی، آنیونی و خنثی، غلظت بحرانی میسل، اسپکتروفلوریمتری، اسپکتروفوتومتری.

## فهرست مطالب

صفحه

عنوان

### فصل اول

۱	۱-۱- بخش اول
۱	۱-۱-۱- مقدمه
۱	۲-۱- تعریف فلئورسانس
۲	۱-۲-۱- فاکتورهای موثر بر بازده فلئورسانس
۴	۲-۲-۱- انواع مکانیسم‌های خاموشی
۴	۱-۲-۲-۱- خاموشی دینامیک
۶	۲-۲-۲-۱- خاموشی استاتیک
۹	۳-۲-۲-۱- خاموشی از راه دور
۹	۴-۲-۲-۱- واکنش‌های حالت برانگیخته
۱۰	۳-۲-۱- سورفکتنت‌ها
۱۶	۴-۲-۱- برهم کنش بین رنگ و سورفکتنت‌ها
۱۶	۱-۴-۲-۱- تاریخچه
۱۶	۲-۴-۲-۱- رنگ‌ها
۱۸	۳-۴-۲-۱- طبقه بندی رنگ‌ها
۱۸	۱-۳-۴-۲-۱- رنگ‌های آزو
۲۰	۴-۴-۲-۱- برهم کنش بین رنگ‌ها و مواد فعال سطح
۲۰	۵-۴-۲-۱- جمع بندی
۲۱	۳-۱- بخش دوم: تعیین نقطه CMC سورفکتنت‌ها با استفاده از روش‌های اسپکتروسکوپی
۲۱	۱-۳-۱- تجمع رنگ با خودش
۲۸	۴-۱- بخش سوم: اندازه‌گیری CTAB در محلول‌های آبی
۲۸	۱-۴-۱- تهیه محلول‌ها
۲۸	۲-۴-۱- لوازم و تجهیزات
۲۹	۳-۴-۱- اهمیت اندازه‌گیری سورفکتنت‌ها
۳۱	۵-۱- بخش چهارم

۳۱	۱-۵-۱- خصوصیات طیف‌ها
۳۲	۲-۵-۱- نتایج و بحث
۳۵	۳-۵-۱- شرایط بهینه
۳۵	۱-۳-۵-۱- اثر تغییرات دما بر اندازه‌گیری CTAB
۳۷	۲-۳-۵-۱- اثر تغییرات pH
۳۸	۴-۵-۱- اندازه‌گیری غلظت CTAB در حضور TX-100
۴۰	۶-۱- تکرارپذیری روش

## فصل دوم

۴۴	۱-۲- بخش اول: اندازه‌گیری آهن (III)
۴۴	۱-۱-۲- اهمیت اندازه‌گیری آهن در محلول‌های آبی
۴۶	۲-۱-۲- لوازم و مواد
۴۷	۲-۲- بخش دوم: نتایج و بحث
۵۳	۳-۲- بخش سوم: شرایط بهینه
۵۵	۲-۳-۲- اثر دما
۵۶	۳-۳-۲- اثر تغییرات غلظت رنگ TRIAZ
۵۸	۴-۳-۲- اثر مدت زمان واکنش
۵۹	۵-۳-۲- اثر مزاحمت‌ها بر شدت نشر
۶۰	۴-۲- نمودار خاموشی
۶۱	۵-۲- بازیابی روش
۶۳	۶-۲- کارایی تجزیه‌ای
۶۴	منابع

## فهرست شکل‌ها

### فصل اول

۱	شکل ۱-۱: نمودار جابلونسکی
۴	شکل ۲-۱: طرح کلی مکانیسم خاموشی دینامیک
۵	شکل ۳-۱: نمودار $F_0/F$ برحسب غلظت خاموش کننده
۶	شکل ۴-۱: طرح کلی مکانیسم خاموشی استاتیک

- شکل ۵-۱: تفاوت خاموشی‌های دینامیک و استاتیک ۷
- شکل ۶-۱: نمودار  $\tau_0/\tau$  بر حسب غلظت خاموش کننده ۸
- شکل ۷-۱: ساختار کلی یک مولکول سورفکتنت ۱۰
- شکل ۸-۱: سطح مقطع یک مولکول سورفکتنت ۱۱
- شکل ۹-۱: ساختار یک دو لایه مسطح ۱۲
- شکل ۱۰-۱: نقاط CMC در حلال‌های مختلف ۱۳
- شکل ۱۱-۱: نمودار خاموشی استرن ولمر برای خاموشی N-متیل آکریدون توسط ید در حضور و غیاب سورفکتنت ۱۵
- شکل ۱۲-۱: ساختار کلی رنگ TRIAZ ۳۰
- شکل ۱۳-۱: سه ایزومر از یک رنگ تری آزین ۱۹
- شکل ۱۴-۱: چند نمونه از رنگ‌های ۵،۳،۱-تری آزین ۱۹
- شکل ۱۵-۱: طیف جذبی TRIAZ در برابر غلظت‌های مختلف CTAB ۲۲
- شکل ۱۶-۱: طیف نشری TRIAZ در برابر غلظت‌های مختلف SDS ۲۳
- شکل ۱۷-۱: نمودارهای شدت جذب و نشر TRIAZ بر حسب غلظت‌های مختلف CTAB در بافرهای ۷ و ۹ ۲۴
- شکل ۱۸-۱: نمودارهای شدت جذب و نشر TRIAZ بر حسب غلظت‌های مختلف SDS در بافرهای ۷ و ۹ ۲۵
- شکل ۱۹-۱: نمودارهای شدت جذب و نشر TRIAZ بر حسب غلظت‌های مختلف TX-100 در بافرهای ۷ و ۹ ۲۶
- شکل ۲۰-۱: طیف‌های فلوئورسانس نشری و برانگیختگی مربوط به رنگ TRIAZ در آب ۳۱
- شکل ۲۱-۱: طیف جذبی رنگ TRIAZ در آب ۳۲
- شکل ۲۲-۱: طیف‌های فلوئورسانس نشری رنگ TRIAZ در حضور غلظت‌های مختلف CTAB ۳۳
- شکل ۲۳-۱: طیف‌های جذبی رنگ TRIAZ در حضور غلظت‌های مختلف CTAB ۳۴
- شکل ۲۴-۱: طیف‌های جذبی سورفکتنت‌ها در غیاب رنگ TRIAZ ۳۵
- شکل ۲۵-۱: اثر تغییرات دما بر شدت نشر TRIAZ در حضور و غیاب CTAB ۳۶



- شکل ۱-۲۶: اثر تغییرات pH بر شدت نشر TRIAZ در حضور و غیاب CTAB ۳۷
- شکل ۱-۲۷: طیف‌های فلوئورسانس نشری رنگ TRIAZ در حضور غلظت‌های مختلف CTAB ۳۸
- شکل ۱-۲۸: افزایش شدت نشر رنگ TRIAZ در حضور و غیاب TX-100 ۳۹
- شکل ۱-۲۹: طیف‌های جذبی رنگ TRIAZ در حضور غلظت‌های مختلف CTAB ۴۰

## فصل دوم

- شکل ۲-۱: طیف‌های فلوئورسانس نشری رنگ TRIAZ در حضور غلظت‌های مختلف کاتیون آهن(III) و در غیاب سورفکتنت ۴۷
- شکل ۲-۲: طیف‌های جذبی رنگ TRIAZ در حضور غلظت‌های مختلف کاتیون آهن(III) و در غیاب سورفکتنت ۴۸
- شکل ۲-۳: طیف‌های فلوئورسانس نشری رنگ TRIAZ در حضور غلظت‌های مختلف کاتیون آهن(III) و در حضور CTAB ۴۹
- شکل ۲-۴: طیف‌های جذبی رنگ TRIAZ در حضور غلظت‌های مختلف کاتیون آهن(III) و در حضور CTAB ۵۰
- شکل ۲-۵: طیف‌های جذبی کاتیون آهن(III) در غیاب رنگ و سورفکتنت‌ها ۵۰
- شکل ۲-۶: طیف‌های فلوئورسانس نشری رنگ TRIAZ در حضور غلظت‌های مختلف کاتیون آهن(III) و در حضور TX-100 ۵۱
- شکل ۲-۷: طیف‌های فلوئورسانس نشری رنگ TRIAZ در حضور غلظت‌های مختلف کاتیون آهن(III) و در حضور SDS ۵۲
- شکل ۲-۸: نمودار اثر تغییرات pH بر شدت نشر رنگ TRIAZ در حضور و غیاب خاموش کننده ۵۳
- شکل ۲-۹: نمودار اثر تغییرات pH بر شدت جذب رنگ TRIAZ در حضور و غیاب خاموش کننده ۵۴
- شکل ۲-۱۰: نمودار اثر تغییرات دما بر شدت نشر رنگ TRIAZ در حضور و غیاب خاموش کننده ۵۵
- شکل ۲-۱۱: نمودار اثر تغییرات غلظت رنگ TRIAZ بر شدت نشر در غیاب خاموش کننده ۵۵

۵۶	سورفکتنت
	شکل ۲-۱۲: نمودار اثر تغییرات غلظت رنگ TRIAZ بر شدت جذب در غیاب
۵۷	سورفکتنت
	شکل ۲-۱۳: نمودار اثر زمان واکنش بر شدت نشر رنگ TRIAZ در حضور و غیاب
۵۸	خاموش کننده
	شکل ۲-۱۴: نمودار خاموشی استرن-ولمر برای کاتیون آهن در محلول آبی و در حضور
۶۰	CTAB

## فهرست جداول

### فصل اول

۳	جدول ۱-۱: ثابت‌های سرعت و معادلات مربوط به فرآیندهای مختلف فلوئورسانس
۱۲	جدول ۲-۱: دسته بندی انواع مواد فعال سطح بر حسب بار آنها
۱۷	جدول ۳-۱: رنگ‌های جذب و منعکس شده بر حسب طول موج نور جذب شده
۲۷	جدول ۴-۱: مقادیر CMC بدست آمده در بافرهای مختلف
۴۱	جدول ۵-۱: بازیابی اندازه‌گیری CTAB در حضور SDS به روش فلوئورسانس
۴۱	جدول ۶-۱: بازیابی اندازه‌گیری CTAB در حضور TX-100 به روش فلوئورسانس
۴۲	جدول ۷-۱: کارآیی روش‌های اسپکتروفوتومتری و اسپکتروفلوریمتری برای اندازه‌گیری CTAB در حضور سورفکتنت‌های SDS و TX-100

### فصل دوم

۵۹	جدول ۲-۱: اثر چند یون که شدت نشر TRIAZ را تحت تاثیر قرار می دهند
	جدول ۲-۲: تکرارپذیری اندازه‌گیری آهن(III) موجود در آب چشمه عباس آباد به روش
۶۱	فلوئورسانس
	جدول ۳-۲: تکرارپذیری اندازه‌گیری آهن(III) موجود در آب چشمه عباس آباد به روش
۶۲	جذب فرابنفش - مرئی
۶۳	جدول ۴-۲: کارآیی تجزیه ای روش‌ها

## **فصل اول:**

**اندازه‌گیری سورفکتانت کاتیونی CTAB در حضور سایر سورفکتانت-  
ها (آنیونی و خنثی) با پروب‌های اسپکتروفوتومتری و  
اسپکتروفلوریمتری**

فصل اول: اندازه‌گیری سورفکتنت کاتیونی CTAB در حضور سایر سورفکتنت‌ها (آنیونی و غیر یونی) با استفاده از پروب‌های اسپکتروفوتومتری و اسپکتروفلوریمتری

## ۱-۱- مقدمه و معرفی

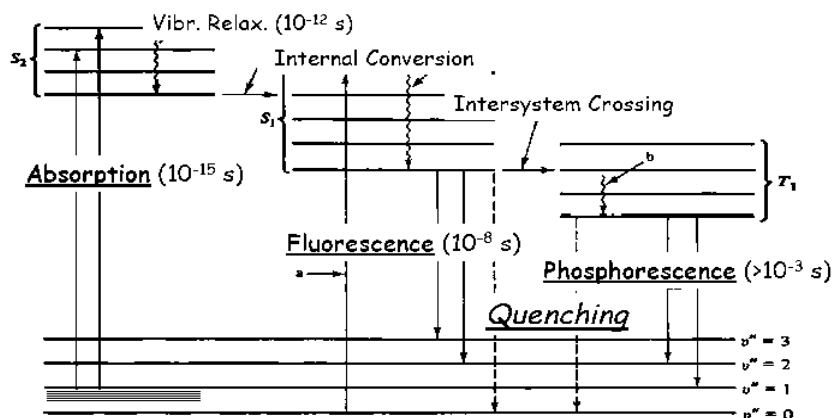
### ۱-۱-۱- مقدمه

در این فصل ابتدا به تعریف روش فلئورسانس پرداخته، سپس انواع خاموشی را مورد بررسی قرار داده و در پایان از اثر خاموشی کاتیون آهن و سورفکتنت کاتیونی CTAB بر شدت فلئورسانس و جذب Uv-Vis رنگ TRIAZ برای به دست آوردن غلظت این مواد در محلول-های آبی استفاده می‌کنیم.

در بخش بعدی به بررسی شرایط تجربی آزمایش پرداخته و در پایان هم به بررسی نتایج به دست آمده و بحث روی آنها خواهیم پرداخت.

### ۱-۲- تعریف فلئورسانس

در بسیاری از مولکول‌ها، الکترون‌ها در تراز پایه جفت بوده بنابراین فلئورسانس شامل یک انتقال<sup>۱</sup> یگانه-یگانه است. به علت این که عبور داخلی<sup>۲</sup> به  $S_1$  و فرایندهای آسایشی سریع تر از فلئورسانس رخ می‌دهند، غالباً فلئورسانس از تراز ارتعاشی پایه  $S_1$  به ترازهای ارتعاشی مختلف  $S_0$  رخ می‌دهد. این ترازها را می‌توان در نمودار جابلونسکی به خوبی مشاهده کرد.



شکل ۱-۱: نمودار جابلونسکی

1. Singlet-Singlet  
2. Internal Conversion

فصل اول: اندازه‌گیری سورفکتنت کاتیونی CTAB در حضور سایر سورفکتنت‌ها (آنیونی و غیر یونی) با استفاده از پروب های اسپکتروفوتومتری و اسپکتروفلوریمتری

به این دلیل فقط یک باند فلئوئورسانس به طور عادی مشاهده می شود، حتی اگر جذب به تراز-های مختلفی اتفاق افتاده باشد. به طور عادی فرایند فلئوئورسانس در مدت زمانی برابر با  $10^{-6}$  تا  $10^{-10}$  ثانیه اتفاق می افتد. فلئوئورسانس اتفاق افتاده در اثر جمعیت دار شدن مستقیم تراز  $S_1$  یا پر شدن این تراز در اثر تبدیل داخلی را فلئوئورسانس سریع<sup>۱</sup> گویند در حالی که فلئوئورسانس تأخیری<sup>۲</sup> در اثر پر شدن غیر مستقیم تراز  $S_1$  اتفاق می افتد.

برای اینکه گونه ای در فلئوئورسانس جذب داشته باشد باید این گونه دارای پیوندهای  $\pi$  مزدوج باشد چون انرژی طول موج فلئوئورسانس کم است.

به همین دلیل بیشترین جذب ها در فلئوئورسانس از  $\pi \longrightarrow \pi^*$  رخ می دهند و به همین علت هم فلئوئورسانس در طول موج های بلندتری نسبت به جذب ظاهر می شود. سینتیک فرایند فلئوئورسانس تحت تاثیر عوامل مختلفی قرار می گیرد که باعث می شود همه مولکول ها در اثر یک فرایند نشری یکسان به حالت پایه بازگردند. تعداد مولکول هایی که توسط فرایند نشری به حالت پایه برمی گردند تقسیم بر کل مولکول های برانگیخته را بازده کوانتومی فلئوئورسانس ( $\Phi_f$ ) گویند:

$$\phi_f = \frac{n_i}{n_t} \quad (1-1)$$

که در این معادله  $n_i$  تعداد فوتون های نشری و  $n_t$  تعداد فوتون های جذب شده هستند.

### ۱-۲-۱- فاکتورهای موثر بر بازده فلئوئورسانس

شدت نور جذب شده توسط معادله زیر نشان داده می شود:

$$I_a = I_0 - I_t \quad (2-1)$$

که  $I_t$  عبارتست از شدت نور عبوری،  $I_0$  شدت نور ورودی و  $I_a$  همان شدت جذب است. شدت فرایند جذب به ضریب خاموشی مولی ( $\epsilon$ ) و جمعیت مولکول های موجود در حالت پایه ( $S_0$ ) هم بستگی دارد.

اگر نمونه را به مدت طولانی (در مقایسه با سرعت غیر فعال شدن) تابش دهی کنیم، تعداد مولکول های موجود در حالت برانگیخته ( $S_1$ ) به یک حالت پایدار<sup>۳</sup> می رسند. سپس سرعت جذب (فعال سازی) وابسته به سرعت غیر فعال سازی است. همان طور که این عامل موجب محدود شدن

---

1.Prompt Fluorescence  
2.Delayed Fluorescence  
3.Steady State

فصل اول: اندازه‌گیری سورفکتانت کاتیونی CTAB در حضور سایر سورفکتانت‌ها (آنیونی و غیر یونی) با استفاده از پروب‌های اسپکتروفوتومتری و اسپکتروفلوریمتری

تعداد مولکول‌های موجود در حالت پایه می‌شود. بنابراین تحت شرایط پایدار نوردهی، سرعت جذب ( $\Gamma_a$ ) وابسته به سرعت غیر فعال سازی است:

$$\Gamma_a = (k_{vr} + k_{ic} + k_{ics} + k_f + k_q[Q])[S_1] \quad (3-1)$$

که ثابت‌ها در جدول زیر نشان داده شده‌اند:

جدول ۱-۱: ثابت‌های سرعت و معادلات مربوط به فرآیندهای مختلف فلورسانس

فرایند	معادله	ثابت سرعت
جذب	$S_0 + h\nu \rightarrow S_1$	$k_a$
آسایش ارتعاشی	$S_1 + \nu_3 \rightarrow S_1\nu_0$	$k_{vr}$
تبدیل داخلی	$S_2 \rightarrow S_1$	$k_{ic}$
نشر فلورسانس	$S_1 \rightarrow S_0 + h\nu$	$k_f$
عبور بین سیستمی	$S_1 \rightarrow T_1$	$k_{isc}$
نشر فسفرسانس	$T_1 \rightarrow S_0 + h\nu$	$k_p$
خاموشی برخوردی	$S_1 + Q \rightarrow S_0$	$k_Q$

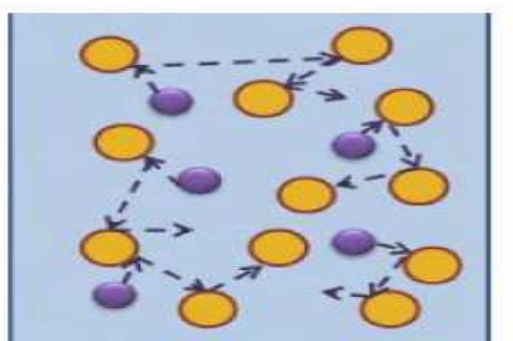
فصل اول: اندازه‌گیری سورفکتانت کاتیونی CTAB در حضور سایر سورفکتانت‌ها (آنیونی و غیر یونی) با استفاده از پروب‌های اسپکتروفوتومتری و اسپکتروفلوریمتری

## ۴-۲-۱- انواع مکانیسم‌های خاموشی

### ۴-۲-۱-۱- خاموشی دینامیک<sup>۱</sup>

خاموشی دینامیک یا خاموشی برخوردی در اثر انتقال انرژی غیر تابشی از گونه‌های برانگیخته شده به سایر مولکول‌ها اتفاق می‌افتد. برای انجام این فرایند باید گونه‌های خاموش‌کننده با گونه برانگیخته شده برخورد داشته باشند.

سرعت خاموشی تحت تاثیر نفوذ است و به دما و ویسکوزیته محلول وابسته است.



خاموشی دینامیکی  
با افزایش غلظت خاموش‌کننده  
احتمال تصادم بیشتر می‌شود

شکل ۲-۱: طرح کلی مکانیسم خاموشی دینامیک

میزان خاموشی به غلظت خاموش‌کننده بستگی دارد. در غیاب خاموش‌کننده بازده کوانتومی فلوئورسانس ( $\Phi_0$ ) از رابطه (۱-۱۵) محاسبه می‌شود:

$$\phi_0 = \frac{k_f}{k_{ic} + k_{ics} + k_f} \quad (15-1)$$

ولی زمانی که خاموش‌کننده در محیط وجود داشته باشد رابطه بالا به شکل زیر در می‌آید:

$$\phi_0 = \frac{k_f}{k_{ic} + k_{ics} + k_f + k_q[Q]} \quad (16-1)$$

1. Dynamic Quenching

فصل اول: اندازه‌گیری سورفکتانت کاتیونی CTAB در حضور سایر سورفکتانت‌ها (آنیونی و غیر یونی) با استفاده از پروب‌های اسپکتروفوتومتری و اسپکتروفلوریمتری

نهایتاً "رابطه استرن-ولمر برای خاموشی دینامیکی به صورت زیر به دست می‌آید:

$$\frac{\phi_0}{\phi_F} = 1 + K_q [Q] \quad (17-1)$$

که  $K_q$  ثابت خاموشی استرن-ولمر است و از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$K_q = \frac{k_q}{k_f + k_{ic} + k_{isc}} \quad (18-1)$$

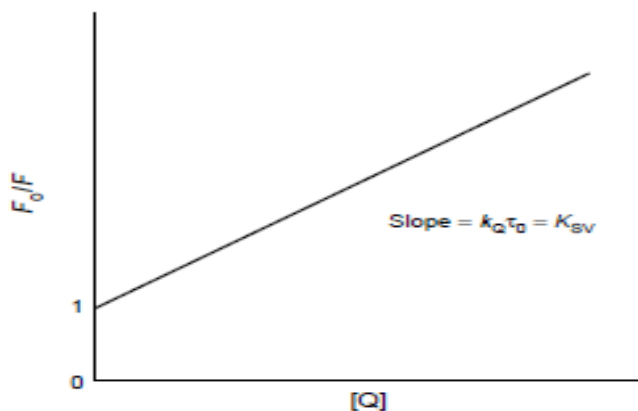
با بازنویسی معادله داریم:

$$\phi_F^{-1} = (\phi_F^0)^{-1} + \frac{K_q [Q]}{\phi_F^0} \quad (19-1)$$

که می‌توان شدت فلئورسانس را در حضور غلظت‌های مختلف خاموش‌کننده محاسبه کرد. در نهایت از رابطه زیر می‌توان عملاً "شدت خاموشی را در حضور غلظت‌های مختلف خاموش‌کننده محاسبه کرد:

$$\frac{F_0}{F} = K_{SV} [Q] + 1 \quad (20-1)$$

که  $K_{SV}$  ثابت خاموشی استرن-ولمر،  $[Q]$  غلظت خاموش‌کننده و  $F_0$  و  $F$  هم شدت فلئورسانس در غیاب و حضور خاموش‌کننده هستند. یک نمودار نوعی استرن-ولمر در شکل زیر نشان داده شده است. شیب نمودار برابر با ثابت استرن-ولمر است:



شکل ۱-۳: نمودار  $F_0/F$  بر حسب غلظت خاموش‌کننده  $[Q]$

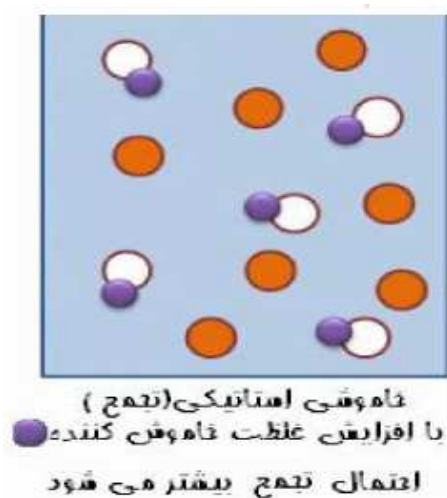


فصل اول: اندازه‌گیری سورفکتانت کاتیونی CTAB در حضور سایر سورفکتانت‌ها (آنیونی و غیر یونی) با استفاده از پروب‌های اسپکتروفتومتری و اسپکتروفلوریمتری

همانطور که از معادله ۱-۲۰ می‌توان دید، یک رابطه خطی بین شدت فلوروسانس در غیاب ( $F_0$ ) و حضور ( $F$ ) خاموش‌کننده بر حسب غلظت خاموش‌کننده  $[Q]$  موجود است، بنابراین با رسم منحنی  $F_0 / F$  بر حسب غلظت خاموش‌کننده خط راستی حاصل می‌شود که شیب آن برابر با ثابت خاموشی استرن-ولمر است.

### ۱-۲-۴-۲- خاموشی استاتیک<sup>۱</sup>

نوع دیگری از خاموشی است که در آن خاموش‌کننده و فلوروفور در حالت پایه تشکیل یک کمپلکس پایدار (کمپلکس تاریک<sup>۲</sup>) می‌دهند.



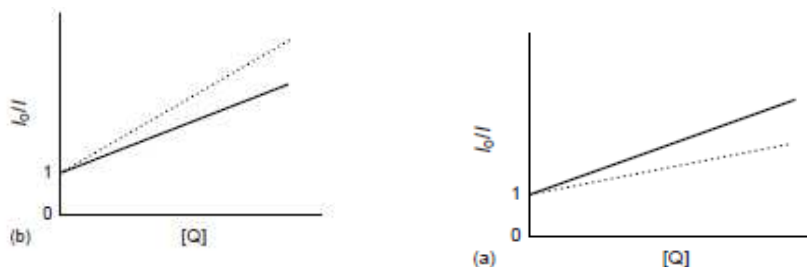
شکل ۱-۴: طرح کلی مکانیسم خاموشی استاتیک

گرچه این نوع از خاموشی هم موجب کاهش در شدت فلوروسانس می‌شود ولی بر خلاف خاموشی دینامیک، بازده کوانتومی فلوروسانس را تغییر نمی‌دهد. در اصل فلوروسانس از گونه پیوند نیافته مشاهده می‌شود که در اثر تشکیل کمپلکس یک کاهش در فلوروسانس گونه بر حسب غلظت خاموش‌کننده مشاهده می‌شود. در این گونه موارد با کاهش دما، کاهش زیادی در شدت خاموشی مشاهده نمی‌شود پس با کاهش دما می‌توان مکانیسم خاموشی‌های دینامیک و استاتیک را تشخیص داد.

تفاوت مکانیسم‌های استاتیک و دینامیک را می‌توان با رسم نمودارهای استرن-ولمر بر حسب افزایش دما مشاهده کرد:

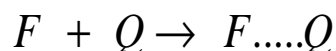
1. Static Quenching
2. Dark Complex

فصل اول: اندازه‌گیری سورفکتانت کاتیونی CTAB در حضور سایر سورفکتانت‌ها (آنیونی و غیر یونی) با استفاده از پروب‌های اسپکتروفوتومتری و اسپکتروفلوریمتری



شکل ۱-۵: تفاوت مکانیزم‌های خاموشی استاتیک (a) و دینامیک (b)

نمودار a نشان دهنده مکانیزم خاموشی استاتیک و b نشان دهنده مکانیزم دینامیک است. خط نقطه چین نشان دهنده شدت فلورسانس قبل از افزایش دما و خط توپر بعد از افزایش دما است. تعادل کمپلکس با رابطه زیر نمایش داده می‌شود:



طرف راست معادله نشان دهنده تشکیل کمپلکس است. این گونه در نشر شرکت نمی‌کند. اگر  $[F_0]$  غلظت نهایی فلوروفور باشد داریم:

$$[F_0] = [F] + [F \dots Q]$$

که  $K_{eq}$  برابر است با:

$$K_{eq} = \frac{[F \dots Q]}{[F][Q]} \quad (21-1)$$

با ادغام دو معادله بالا داریم:

$$K_{eq} = \frac{[F_0] - [F]}{[F][Q]} = \frac{[F_0]}{[F][Q]} - \frac{1}{[Q]} \quad (22-1)$$

که با بازآرایی معادلات به معادله ای شبیه معادله استرن-ولمر در خاموشی دینامیک می‌رسیم:

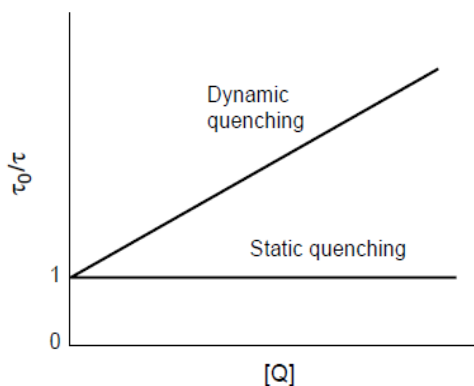
$$\frac{F_0}{F} = K_{eq} [Q] + 1 \quad (23-1)$$

در این رابطه  $K_{eq}$  ثابت تعادل تشکیل کمپلکس است. از این رابطه می‌توان برای تعیین ثابت تشکیل کمپلکس گونه‌های فلوروفورسانس کننده با گونه‌های فلزی استفاده کرد.

فصل اول: اندازه‌گیری سورفکتانت کاتیونی CTAB در حضور سایر سورفکتانت‌ها (آنیونی و غیر یونی) با استفاده از پروب‌های اسپکتروفوتومتری و اسپکتروفلوریمتری

در کارهای عملی تشخیص مکانیزم خاموشی اهمیت زیادی دارد. چندین راه برای تشخیص مکانیزم وجود دارد. یک راه معمول و مهم رسم نمودار استرن-ولمر بر حسب طول عمر فلئورسانس علاوه بر شدت آن است.

در حالتی که علت خاموشی استاتیک تشکیل کمپلکس خاموش است، هیچ نشری از گونه کمپلکس نشده مشاهده نمی‌شود اما گونه آزاد تاثیری از این کمپلکس نپذیرفته و به نشر خود ادامه می‌دهد. بنابراین در حالیکه شدت نشر فلئورسانس با افزودن خاموش‌کننده کاهش می‌یابد، اما طول عمر نشر ( $\tau$ ) تغییری نمی‌کند. بنابراین با رسم نمودار استرن-ولمر (طول عمر نشر فلئورسانس بر حسب غلظت خاموش‌کننده) شیب این نمودار صفر است:



شکل ۱-۶: نمودار  $\tau_0/\tau$  بر حسب غلظت خاموش‌کننده [Q]

البته پایداری کمپلکس در دماهای بالاتر کاهش یافته و شدت نشر افزایش پیدا می‌کند (برخلاف خاموشی دینامیک).

یک روش دیگر برای تشخیص فرآیند خاموشی، عبارتست از بررسی وابستگی دمایی خاموشی با افزایش دمای سیستم. حرکت براونی موجب افزایش تعداد و سرعت برخوردها در محلول می‌شود. این پدیده اثرات متفاوتی روی خاموشی استاتیک و دینامیک می‌شود. در مورد خاموشی دینامیک، افزایش تعداد برخوردها موجب افزایش شدت خاموشی (کاهش بیشتر شدت فلئورسانس) می‌شود، اما در خاموشی استاتیک یک تاثیر متفاوت دیده می‌شود. در دماهای بالا پایداری کمپلکس کاهش یافته و شدت نشر بیشتر می‌شود.

فصل اول: اندازه‌گیری سورفکتانت کاتیونی CTAB در حضور سایر سورفکتانت‌ها (آنیونی و غیر یونی) با استفاده از پروب‌های اسپکتروفلوریمتری و اسپکتروفلوریمتری

### ۱-۲-۳-۴- خاموشی از راه دور<sup>۱</sup>

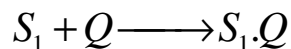
که در اثر انتقال انرژی از گونه برانگیخته به گونه در حالت پایه بدون برخورد صورت می‌گیرد. به این نوع از خاموشی، خاموشی فورستر<sup>۲</sup> هم می‌گویند. مکانیزم اثر این خاموشی می‌تواند در اثر برهم‌کنش‌های دو قطبی- دو قطبی بین گونه دهنده انرژی (لومینوفور برانگیخته شده) و گیرنده انرژی (خاموش کننده) صورت گیرد. سرعت انتقال انرژی طبق رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$K_T = \tau_D^{-1} \left( \frac{R_0}{R} \right)^6 \quad (۲۴-۱)$$

که  $\tau_D$  طول عمر فلوروسانس بوده و  $R$  متوسط فاصله بین دهنده و گیرنده انرژی است.

### ۱-۲-۴-۴- واکنش‌های حالت برانگیخته

مولکول‌ها در حالت برانگیخته می‌توانند با سایر مولکول‌ها برای تولید کمپلکس واکنش دهند که در زیر به آن اشاره شده است:



کمپلکس برانگیخته شده اکسیپلکس<sup>۳</sup> و دایمر برانگیخته شده اکسایمر<sup>۴</sup> نامیده می‌شوند. با تشکیل این کمپلکس‌ها انرژی به صورت گرما، تقسیم شدن به یون‌های حلال پوشیده و یا نشر یک فوتون به محیط پس داده می‌شود. تشکیل اکسایمرها غالباً در غلظت‌های بیشتر از 1 mM اتفاق می‌افتد. غالباً خاموش‌کننده‌های برانگیخته شده نوری نشر نمی‌کنند اما در معدود مواردی خود خاموش‌کننده‌ها هم نور نشر می‌کنند. به این روش نورتابی، نورتابی تحریک شده<sup>۵</sup> یا نورتابی غیر مستقیم<sup>۶</sup> گویند. روش‌های نورتابی غیر مستقیم هم کاربرد گسترده‌ای در شیمی تجزیه پیدا کرده‌اند.

روش فلوروسانس دارای دو مزیت عمده در مقایسه با سایر روش‌های تجزیه‌ای است. اولاً این روش دارای حساسیت بالا بوده یعنی مقادیر بسیار اندک مواد را هم تشخیص می‌دهد، ثانیاً این روش یک روش بسیار گزینش‌پذیر است. این حسن از این واقعیت ناشی می‌شود که هر گونه فلوروفور در یک طول موج خاص جذب و نشر دارد. این دو خصوصیت از خصوصیات ذاتی این

- 
1. Long Range Quenching
  2. Forster Quenching
  3. Exciplex
  4. Excimer
  5. Enhanced Luminescence
  6. Indirect Luminescence