

به نام یزدان پاک

همه سوال های

دکترای تخصصی (Ph.D)

شیمی تجزیه

۱۴۰۴-۱۴۰۵

گردآورندگان

گروه مولفین پردازش

فهرست مطالب

جدول فراوانی

مقدمه تحلیلی

پیش گفتار ۷

آزمون دکترای شیمی تجزیه ۱۴۰۴

اسپکتروسکوپی تجزیه‌ای (اتمی و مولکولی).....	۱۱
پاسخ‌نامه کنترل اسپکتروسکوپی تجزیه‌ای (اتمی و مولکولی).....	۱۳
درسنامه مروری اسپکتروسکوپی تجزیه‌ای (اتمی و مولکولی).....	۳۳
الکتروشیمی تجزیه‌ای.....	۳۵
پاسخ‌نامه الکتروشیمی تجزیه‌ای.....	۴۰
درسنامه مروری الکتروشیمی تجزیه‌ای.....	۵۷
روش‌های فیزیکی و شیمیایی جداسازی در تجزیه.....	۵۸
پاسخ‌نامه روش‌های فیزیکی و شیمیایی جداسازی در تجزیه.....	۶۱
درسنامه مروری روش‌های فیزیکی و شیمیایی جداسازی در تجزیه.....	۸۰
شیمی تجزیه پیشرفته.....	۸۳
پاسخ‌نامه شیمی تجزیه پیشرفته.....	۸۶
درسنامه مروری شیمی تجزیه پیشرفته.....	۱۰۵

آزمون دکترای شیمی تجزیه ۱۴۰۵

اسپکتروسکوپی تجزیه‌ای (اتمی و مولکولی).....	۱۰۶
پاسخ‌نامه کنترل اسپکتروسکوپی تجزیه‌ای (اتمی و مولکولی).....	۱۰۸
درسنامه مروری اسپکتروسکوپی تجزیه‌ای (اتمی و مولکولی).....	۱۲۶
الکتروشیمی تجزیه‌ای.....	۱۲۸
پاسخ‌نامه الکتروشیمی تجزیه‌ای.....	۱۳۳
درسنامه مروری الکتروشیمی تجزیه‌ای.....	۱۴۸
روش‌های فیزیکی و شیمیایی جداسازی در تجزیه.....	۱۵۰
پاسخ‌نامه روش‌های فیزیکی و شیمیایی جداسازی در تجزیه.....	۱۵۳
درسنامه مروری روش‌های فیزیکی و شیمیایی جداسازی در تجزیه.....	۱۷۰
شیمی تجزیه پیشرفته.....	۱۷۲
پاسخ‌نامه شیمی تجزیه پیشرفته.....	۱۷۴
درسنامه مروری شیمی تجزیه پیشرفته.....	۱۹۵
واژه نامه.....	۱۹۷
ضمایم.....	۲۰۵
نمایه موضوعی.....	۲۱۷
منابع.....	۲۲۳

تحلیل جامع آماری، موضوعی و ساختار توزیع فراوانی سؤالات آزمون دکتری شیمی تجزیه در بازه سال‌های ۱۴۰۰ تا ۱۴۰۵ بر اساس دفترچه‌های رسمی سازمان سنجش آموزش کشور به شرح زیر تدوین شده است.

بخش اول: توضیحات و ساختار آزمون در بازه زمانی ۱۴۰۰ تا ۱۴۰۵

بر اساس تغییرات ساختاری دفترچه‌های سازمان سنجش در آزمون دکتری شیمی تجزیه:

۱. سال‌های ۱۴۰۰ تا ۱۴۰۲ (دفترچه اختصاصی شیمی تجزیه - کد ۲۲۱۳): آزمون شامل ۴۵ سؤال تخصصی با سرفصل‌های «شیمی تجزیه پیشرفته»، «اسپکتروسکوپی تجزیه‌ای ۱» و «الکتروشیمی تجزیه‌ای» با زمان پاسخ‌گویی ۱۳۵ تا ۱۵۰ دقیقه بوده است.
۲. سال‌های ۱۴۰۳ تا ۱۴۰۵ (دفترچه جامع شیمی ۱ - کد ۲۲۱۱): آزمون تجميع شده و دروس تخصصی شیمی تجزیه در قالب دو بخش مستمر و مطلق مطرح شده‌اند:

- بخش اول (۴۵ سؤال، سؤالات ۷۱ تا ۱۱۵): «اسپکتروسکوپی تجزیه‌ای (اتمی و مولکولی)»، «الکتروشیمی تجزیه‌ای» و «روش‌های فیزیکی و شیمیایی جداسازی در تجزیه».
- بخش دوم (مجموعه دروس پیشرفته، سؤالات ۱۴۶ تا ۱۶۰): مباحث «شیمی تجزیه پیشرفته» شامل طراحی آزمایش (کمومتریکس)، تعادلات اسید-باز، تیتراسیون‌های چندگانه و روش‌های اندازه‌گیری.
- نکته شمارش: برای مقایسه استاندارد و علمی در دوره زمانی شش‌ساله، ۴۵ سؤال تخصصی شیمی تجزیه در هر سال (مجموعاً ۲۷۰ سؤال) مبنای دسته‌بندی و تحلیل دقیق آماری قرار گرفته‌اند.

جدول ۱: توزیع فراوانی موضوعی سؤالات آزمون دکتری شیمی تجزیه (۱۴۰۰ - ۱۴۰۵)

[illegible]

[illegible]

[illegible]

گزارش تحلیلی و توصیه‌های راهبردی

۱. تحلیل روندها و الگوهای تغییرات

- **ثبات در بودجه‌بندی کلان:** دو درس «الکتروشیمی تجزیه‌ای» و «اسپکتروسکوپی تجزیه‌ای» همواره هر کدام دقیقاً ۳۳.۷٪ (مجموعاً بیش از ۶۷٪) کل نمره تخصصی آزمون را تشکیل داده‌اند. این توازن نشان می‌دهد که سیاست شورای برنامه‌ریزی سنجش بر تکیه بنیادین روی این دو درس متمرکز است.
- **رشد چشمگیر مفاهیم کمومتریکس و طراحی آزمایش:** از سال ۱۴۰۲ به بعد، سؤالات مبحث شیمی تجزیه پیشرفته از فرم کلاسیک محاسبات عددی به سمت طراحی آزمایش‌های فاکتوریل، اثرات متقابل، روابط معرف در طرح‌های کسری و تحلیل جداول ANOVA متمایل شده‌اند.
- **حرکت به سمت سؤالات نمودارمحور:** در سال‌های اخیر (به‌ویژه ۱۴۰۳ تا ۱۴۰۵)، سؤالات متنی صرف کاهش یافته و جای خود را به تفسیر ولتاموگرام‌های چرخه‌ای، دیاگرام‌های پتانسیل-جریان، شکافتگی‌های تافل و کروماتوگرام‌های تجربی داده‌اند.

۲. معرفی مباحث پرتکرار و رتبه‌بندی اولویت‌ها

۱. **طیف‌سنجی اتمی (شعله، کوره، پلاسما و تداخلات):** با ۳۴ سؤال (۱۲.۶٪) بیشترین سهم را در میان تمام فصول دارد. تسلط بر سازوکار تصحیح زمینه‌ها، مکانیزم‌های نیولایزرها و پدیده خودجذبی ضروری است.
۲. **ولتامتری روبشی چرخه‌ای و مکانیسم‌های واکنشی:** با ۲۸ سؤال (۱۰.۴٪) مهم‌ترین مبحث الکتروشیمی است. تشخیص مکانیسم‌های ECE، کاتالیتیکی (EC^+) و اثرات سرعت روبش پتانسیل بر جریان‌های پیک کاتدی/آندی باید در اولویت نخست مطالعه باشد.
۳. **تئوری‌های جداسازی و کروماتوگرافی (GC و HPLC):** مجموعاً ۲۳ سؤال (۸.۵٪) از آزمون را به خود اختصاص داده‌اند. تسلط بر معادله وان‌دیمتر و ارتباط پارامترهای ستون (قطر ذره، ضخامت فیلم فاز ساکن و نوع آشکارساز) ضامن پاسخ‌گویی به این بخش است.
۴. **روش‌های آنالیز سطح و پرتو ایکس (XPS, XRF, Auger):** با ۱۸ سؤال (۶.۷٪) همواره سهم ثابت و قطعی ۳ سؤال در هر دوره را به همراه داشته است.

۳. توصیه‌های راهبردی برای داوطلبان

- **مطالعه تلفیقی تئوری و تفسیر گرافیکی:** برای موفقیت در الکتروشیمی، تنها به حفظ معادلات (مانند باتلر-ولمر یا ساند) بسنده نکنید؛ بلکه رفتار ظاهری منحنی‌های جریان-اضافه ولتاژ، تغییرات ضخامت لایه نفوذ و ولتاموگرام‌های برگشتی را به صورت بصری تجزیه و تحلیل کنید.
- **یادگیری اصول ماتریسی طراحی آزمایش:** مباحث مربوط به طرح‌های فاکتوریل دو سطحی، ضرب کلمات برای تشکیل روابط معرف (Defining Relations) در طرح‌های کسری و تفکیک اثرات اصلی از متقابل را به صورت قاعده‌مند تمرین کنید، زیرا به عنوان مباحث پرتکرار پایدار تثبیت شده‌اند.
- **تمرکز بر شیمی تجزیه سبز در روش‌های استخراج:** آشنایی با اصول تکنیک‌های میکرواستخراج (مانند SPME و SLM) و کاربرد سیال فوق‌بحرانی (SFE) را در کنار محاسبات راندمان استخراج‌های متوالی فاز مایع مد نظر قرار دهید.

مقدمه تحلیلی: کالبدشکافی روند تحول آزمون دکتری تخصصی شیمی تجزیه (۱۴۰۰ تا ۱۴۰۵)

تحلیل موشکافانه پرسش‌های آزمون دکتری شیمی تجزیه طی بازه شش‌ساله اخیر (۱۴۰۰ تا ۱۴۰۵)، از یک گذار پارادایمی و تغییر نگرش عمیق در هیئت طراحان کنکور سراسری پرده برمی‌دارد؛ گذاری بنیادین از «محاسبات خطی و محفوظات کلاسیک» به سوی «تحلیل سیستمی، استنباط رفتار فیزیکوشیمیایی پدیده‌ها و عیب‌یابی مکانیستیک داده‌های دستگاهی». در این دوره، ساختار صلب سوالات که زمانی به فرمول‌محوری محض گرایش داشت، جای خود را به تست‌های چندبُعدی مبتنی بر بازخوانی گراف، ارزیابی ریخت‌شناسی موج‌ها و قضاوت مهندسی در شرایط مرزی داده است. بررسی جامع این مسیر تحول، نقشه راهی کاربردی و استراتژیک برای داوطلبان دوره دکتری ترسیم می‌کند.

۱. مباحث کانون و همواره پرتکرار (هسته صلب آزمون)

بررسی فراوانی موضوعی نشان می‌دهد که وزن سه درس اصلی تخصصی (اسپکتروسکوپی تجزیه‌ای، الکتروشیمی تجزیه‌ای و روش‌های جداسازی) با توازن قطعی و سهم مساوی ۱۵ سؤال برای هر درس ثابت مانده است؛ اما در درون هر سرفصل، چند قطب پرتکرار همواره شاکله اصلی نمرات ترازساز را ساخته‌اند:

- **در الکتروشیمی تجزیه‌ای:** فرآیندهای الکترودی جفت‌شده (E_{rC} ، EC و ECE)، رفتار امیدانس و پاسخ ولتاژمتری چرخه‌ای (CV) در شرایط سینتیکی مختلف، تعیین جریان‌های پیک و پتانسیل نیم‌موج، شیب‌های تافل در الکتروکاتالیزورها و اصول پتانسیل اتصال مایع به همراه خطای قلیایی/اسیدی در الکترودهای یون‌گزین (ISE)، بی‌تردید پربسامدترین ستون‌های این بخش بوده‌اند.
- **در روش‌های فیزیکی و شیمیایی جداسازی:** بسط ترم‌های سه‌گانه معادله وان‌دیمتر و تمایز آن با معادله گولای در ستون‌های مویینه (WCOT و PLOT)، محاسبات کمی تفکیک (R_s) و زمان بازداری، رژیم‌های استخراج فاز جامد (SPE)، استخراج با سیال فوق‌بحرانی (SFE) و انتقال جفت‌باری در غشاهای مایع حمایت‌شده (SLM)، هر ساله بدون استثنا محور پرسش‌ها قرار گرفته‌اند.
- **در اسپکتروسکوپی اتمی و مولکولی:** طیف‌سنجی نشر اتمی پلاسمای جفت‌شده القایی (ICP-AES/MS) و مقایسه آن با کوره گرافیتی (GFAAS)، فیزیک خطوط طیفی (پهن‌شدگی دوپلر و لورنتس)، روش‌های نوین طیف‌سنجی فوتوالکترون پرتو ایکس (XPS) و نشر الکترون اوژه (AES)، در کنار اثر اتم سنگین در فلوئورسانس و تداخل سنج مایکلسون در FT-IR، هسته اصلی مباحث پرتکرار را تشکیل داده‌اند.

۲. تغییر جهت‌گیری روش‌شناختی و الگوی مفهومی طراحان

روند پرسش‌ها از سال ۱۴۰۰ تا کنکورهای متأخر ۱۴۰۴ و ۱۴۰۵، سه چرخش روش‌شناختی اساسی را به نمایش می‌گذارد:

- **گذار از حافظه‌محوری به سواد بصری و تفسیر نمودار (Graphical Decoding):** اگر در سال‌های ۱۴۰۰ و ۱۴۰۱ پرسش‌ها ماهیتی تعریفی‌تر داشتند، در سال‌های ۱۴۰۴ و ۱۴۰۵ بیش از ۴۰ درصد پرسش‌ها مستقیماً بر مبنای تحلیل کروماتوگرام‌های همپوشان، پروفایل‌های غلظتی لایه نفوذ در سطح الکتروُد، دیاگرام‌های ولتامتری در سرعت‌های روبش متفاوت و منحنی‌های شکست یا ایزوترم‌های جذب استوار شده‌اند. داوطلب برای پاسخ‌گویی باید تغییرات بصری موج را به ترمودینامیک یا سینتیک پدیده متصل سازد.
- **حرکت از مدل‌های تک‌مرحله‌ای به سیستم‌های همبسته و غیرایده‌آل:** تاکید شدید بر مدل‌های چندمرحله‌ای (مانند واکنش‌های متوالی در کروماتوآنالیز، پدیده‌های جذب سطحی همراه با انتقال بار، و تداخلات ماتریسی شدید در نمونه‌های

واقعی نظیر شیر، خون و پساب‌ها) نشان می‌دهد طراحان به دنبال داوطلبانی با درک عمیق از رفتار نمونه‌های حقیقی هستند، نه حل‌کنندگان فرمول‌های انتزاعی تک‌جزئی.

- **وزن‌گیری مفاهیم شیمی سبز و روش‌های استخراج کم‌مصرف:** شیفت ملموس از روش‌های استخراج مایع-مایع سنتی به سمت متدهای ریزاستخراج فاز مایع و جامد (SPME,LPME و بهینه‌سازی دبی گاز حامل در GC با تکیه بر سرعت خطی بهینه)، بازتابی از رویکردهای روز پژوهشی در دانشگاه‌های تراز اول کشور است.

۳. مرجعیت علمی و دیدگاه شخصیت‌های جریان‌ساز در طراحی سوالات

ردپای نظری و سبک تدوین پرسش‌ها حاکی از بسامد بالای دیدگاه‌های بزرگان این رشته است:

- **آلن بارد و لری فاکنر (Faulkner & Bard):** تقریباً تمام سوالات ولتامتری، کرونوآمپرومتری، مبانی باتلر-ولمر، تقریب تافل و سیستم‌های کاتالیتیکی، عیناً با ادبیات و نمادگذاری مرجع جاودان «Electrochemical Methods» همخوانی دارند. درک فرضیات مرزی این کتاب کلید اصلی موفقیت در الکتروشیمی است.
- **داگلاس اسکوگ و جیمز هولر (Crouch & Skoog, Holler):** مرجع اصلی در طراحی سوالات اسپکتروسکوپی اتمی، منابع تحریک، انواع آشکارسازها و ادوات جداسازی دستگاهی، متن روان و دسته‌بندی‌های استاندارد «Principles of Instrumental Analysis» است که نگاه مقایسه‌ای میان حساسیت روش‌ها را شکل داده است.
- **یوهانس وان‌دیمتر و مارسل گولای (Golay & Van Deemter):** فیزیک جداسازی در ستون‌های کروماتوگرافی به طور ویژه بر برهم‌کنش‌های هیدرودینامیکی این دو دانشمند استوار است؛ به گونه‌ای که تسلط بر جزئیات ترم‌های A ، B و C در دو بستر فشرده و لوله‌ای موئین، حداقل دو تست مستقیم را در هر دوره تضمین می‌کند.

۴. نتیجه‌گیری راهبردی برای داوطلبان

این مطالعه تطبیقی به روشنی اثبات می‌کند که استراتژی قبولی در دکتری شیمی تجزیه، «حفظ فرمول و کارنامه‌خوانی سنتی» نیست؛ بلکه «کسب مهارت تحلیل کیفی رفتار فیزیکی سیستم‌ها در نقاط حدی» است. داوطلب موفق کسی است که بتواند با دیدن تغییر در یک پارامتر تجربی (مانند سرعت روبش، pH بافر، فرکانس نبولایزر یا اندازه ذرات ستون)، جهت جابه‌جایی پیک‌ها و تغییر شکل منحنی‌ها را بی‌درنگ در ذهن بازسازی کند و روابط جبری را صرفاً به عنوان پشتوانه محاسباتی نهایی به کار گیرد.

پیش‌گفتار

به نام یزدان پاک

گسترش مرزهای دانش بنیادین و ارتقای شایستگی‌های تحلیلی و تخصصی در مقطع دکتری، مستلزم بهره‌گیری از منابعی جامع، ساختاریافته و همگام با تحولات روزآمد علمی است. رشته شیمی تجزیه به‌عنوان ستون استوار سنجش، تفکیک، اندازه‌گیری و پایش‌های دقیق صنعتی، بالینی و زیست‌محیطی، جایگاهی برجسته در توسعه علوم تجربی دارد. بر همین مبنا، کتاب «همه سؤال‌های دکترای تخصصی (Ph.D) شیمی تجزیه» از سوی انتشارات پردازش و با تلاش گروه مؤلفان با هدفی فراتر از گردآوری صرف پرسش‌ها و پاسخ‌ها تدوین و چاپ شده است؛ هدفی که در پی ایجاد یک مرجع آموزشی، مفهومی و پژوهش‌محور است تا داوطلبان و پژوهشگران را با متدولوژی حاکم بر آزمون‌های تحصیلات تکمیلی کشور آشنا سازد.

۱. رویکرد روش‌شناختی و نحوه تدوین اثر

این اثر بر پایه جمع‌دقیق، طبقه‌بندی موضوعی و پاسخ‌گویی تشریحی و نظام‌مند به پرسش‌های آزمون دکتری تخصصی سازمان سنجش آموزش کشور سامان یافته است. در تألیف پاسخ‌نامه‌ها، ضمن فاصله گرفتن از پاسخ‌های کوتاه‌پاسخ و تکراری، هر تست در قالب ۵ گام روش‌شناختی مهندسی شده است:

۱. تبیین موضوع سؤال: کشف هسته مفهومی و سرفصل مصوب مرتبط با هر پرسش.
۲. پاسخ تشریحی و مبانی فرمولی: حل مرحله‌به‌مرحله با بهره‌گیری از اصول ترمودینامیکی، روابط سینتیکی و موازنه‌های بنیادین جرم و بار.
۳. تحلیل مسیر اپتیکی، دستگاهوری و مدل‌سازی: بازخوانی معماری ادوات، تداخلات طیفی و ماتریسی، و نقش اجزای ابزاری در ثبت سیگنال.
۴. کالبدشکافی و رد گزینه‌های نادرست: ریشه‌یابی خطاهای رایج، تله‌های طراحان آزمون و ارائه تبیین علمی برای بطلان تک‌تک گزینه‌های انحرافی.
۵. شکار نشانگرها و راه‌حل‌های تستی سریع: ارائه میان‌برهای محاسباتی بدون فرمول، اصول تقارن ماتریسی و فنون حل ذهنی در کمترین زمان ممکن.

۲. ساختار موضوعی و محتوای فصول کتاب

چیدمان محتوایی کتاب بر اساس چهار سرفصل مصوب، مستقل و در عین حال همبسته سامان یافته است:

- اسپکتروسکوپی تجزیه‌ای (اتمی و مولکولی): تبیین گستره‌های خطی و حساسیت تکنیک‌ها، تحلیل تداخلات و مقایسه اتم‌سازهای شعله، کوره گرافیتی، پلاسماهای جفت‌شده القایی (ICP-OES/MS) و تخلیه قوس و جرقه؛ تئوری‌های نوین پرتو ایکس (XRD, XRF) و لبه جذب، آنالیز سطح (XPS و الکترون اوژه)، طیف‌سنجی‌های ارتعاشی (FT-IR)، حاشیه‌های تداخلی سل‌ها و رامن تقویت‌شده سطحی (SERS)، و طیف‌سنجی جرمی مولکولی و NMR.

- **الکتروشیمی تجزیه‌ای:** کندوکاو سینتیک انتقال بار بر پایه معادله باتلر-ولمر و پلات‌های تافل؛ تحلیل مکانیسم‌های الکترودی جفت‌شده همگن (ECE , EC , E) و واکنش‌های کاتالیتیکی (EC')؛ بررسی ولتامتری چرخه‌ای، روبش خطی، تکنیک‌های پالسی و گذرا (NPV, SWV, DPV) و رفتار لایه دوگانه الکتریکی؛ روابط حاکم بر کرونیوتانسیمتری و ساند در پله‌های متوالی؛ و تیتراسیون‌های بی‌پتانسیومتری، بی‌آمپرومتری و هدایت‌سنجی رسوبی مخلوط‌ها.
- **روش‌های فیزیکی و شیمیایی جداسازی در تجزیه:** بسط ترم‌های معادله وان‌دیمتر و تمایز آن با معادله گولای در ستون‌های مویینه (WCOT و PLOT)؛ محاسبه تفکیک پیک‌ها، فاکتورهای ظرفیت و راندمان ستون‌های فاز معکوس (RP-HPLC) و جذب سطحی؛ گزینش آشکارسازهای اختصاصی و عمومی در GC و HPLC؛ و روش‌های نوین استخراج مایع-مایع، استخراج فاز جامد (SPE)، استخراج با سیال فوق‌بحرانی (SFE) و غشای مایع حمایت‌شده (SLM).
- **شیمی تجزیه پیشرفته و کمومتری‌بکس:** طراحی آزمایش فاکتوریل دو سطحی (2^k)، استخراج مدل‌های ریاضی رگرسیون و تفکیک اثرات اصلی از متقابل؛ ارزیابی نقش نقاط مرکزی در تشخیص انحنا و خطای خالص؛ جبر پیمانه‌ای و تعیین روابط معرف در طرح‌های فاکتوریل کسری (2^{k-p})؛ تحلیل جداول واریانس (ANOVA دوطرفه)؛ و موازنه‌های تعادلی پیشرفته اسید-باز (تیتراسیون وارد و مخلوط‌های کربناته) و حلالیت در حضور لیگاندهای کمپلکس‌دهنده.

۳. درسنامه‌های مروری و پیوست‌های افزوده

در پایان هر فصل، «درسنامه مروری، فشرده و کلیدی» جای داده شده است تا داوطلب پس از مرور سؤالات بتواند چکیده تعاریف، نمودارهای خلاصه و نکات طلایی را در قالبی پیوسته جمع‌بندی کند. همچنین این مجموعه در انتهای کتاب مجهز به ضمایم تخصصی شامل اطلس فرمول‌های تستی، راهنمای ریخت‌شناسی ولتاموگرام‌ها و نمودارهای تشخیصی، ماتریس انتخاب ادوات ابزاری و عیب‌یابی در کروماتوگرافی است تا کتاب را از یک مجموعه آزمون صرف به اثری ماندگار و مرجع برای مصاحبه‌های دکتری و پژوهش‌های آزمایشگاهی مبدل سازد.

امید است مطالعه دقیق این اثر، گامی مؤثر در جهت تسلط مفهومی، افزایش سرعت عمل و موفقیت شایسته پژوهشگران و داوطلبان گرامی در آزمون ورودی دوره دکتری تخصصی شیمی تجزیه باشد.

گروه مؤلفان پردازش

پاییز ۱۴۰۵

آزمون دکترای شیمی تجزیه ۱۴۰۴

اسپکتروسکوپی تجزیه‌ای (اتمی و مولکولی)



۱. کدام تکنیک‌های طیف‌سنجی اتمی، ذاتاً دارای بیشترین گستره خطی اندازه‌گیری - حساسیت هستند؟
(۱) فلورسانس و نشر - جذب
(۲) جذب - نشر
(۳) نشر - جذب و فلورسانس
(۴) فلورسانس - نشر و جذب
۲. کدام روش‌ها، برای آنالیز عنصری نمونه‌های پلاسمای خون، تولیدات صنایع آلیاژی و آب رودخانه‌ها مناسب‌تر است؟
(۱) نشر اتمی با شعله - نشر اتمی با لیزر - فلورسانس اتمی با شعله
(۲) جذب اتمی با شعله - نشر اتمی با قوس الکتریکی - جذب اتمی با شعله
(۳) جذب اتمی با کوره گرافیتی - نشر اتمی با جرقه الکتریکی - نشر اتمی با پلاسمای جفت‌شده القایی
(۴) نشر اتمی با پلاسمای جفت‌شده القایی - نشر اتمی با قوس الکتریکی - جذب اتمی با کوره گرافیتی
۳. کدام تکنیک‌های طیف‌سنجی اتمی، از نظر حساسیت قابل رقابت هستند؟
(۱) جذب اتمی با کوره گرافیتی - جذب اتمی با شعله
(۲) طیف‌سنجی جرمی اتمی - جذب اتمی با کوره گرافیتی
(۳) نشر اتمی با پلاسمای جفت‌شده القایی - نشر اتمی با جرقه الکتریکی
(۴) جذب اتمی با کوره گرافیتی - نشر القایی با پلاسمای جفت‌شده القایی
۴. کدام عبارت، درست است؟
(۱) در اتم‌کننده‌های پیوسته، حساسیت اندازه‌گیری بیشتر است.
(۲) در اتم‌کننده‌های ناپیوسته شرایط اتم‌کننده با زمان تغییر می‌کند.
(۳) در اتم‌کننده‌های پیوسته دمای اتم‌کننده کمتر از اتم‌کننده‌های ناپیوسته است.
(۴) در اتم‌کننده‌های ناپیوسته، مقدار نمونه مصرفی بیشتر از اتم‌کننده پیوسته است.
۵. در مهپاش (نبولایزر) فراصوت، افزایش فرکانس، چه تأثیری بر اندازه قطرات تشکیل شده دارد؟
(۱) تأثیری در اندازه ذرات تشکیل‌شده ندارد.
(۲) باعث افزایش اندازه قطرات تشکیل‌شده می‌شود.
(۳) باعث کاهش اندازه قطرات تشکیل‌شده می‌شود.
(۴) با توجه به چگالی محلول، ممکن است سبب افزایش یا کاهش اندازه ذرات تشکیل‌شده شود.
۶. اگر سرعت ذره تابش‌کننده برابر $\frac{1}{50}$ سرعت نور باشد، در این‌صورت پهنای داپلری، چند nm است؟ (طول موج ذره نشرکننده ساکن نسبت به آشکارساز برابر ۶۰۰ nm می‌باشد).
(۱) ۱/۲
(۲) ۱۲
(۳) ۶۰
(۴) ۶
۷. طیف فوتوالکترون یک نمونه، در روش طیف‌بینی فوتوالکترون پرتو X (XPS) شامل پیک‌های مشخصه می‌باشد.
(۱) همه عناصر نمونه به‌جز H و He
(۲) همه عناصر نمونه
(۳) عناصر سبک موجود در نمونه به‌جز H و He
(۴) عناصر سنگین نمونه



۸. کدام مشخصه عناصر می‌تواند برای انتخاب طول موج، در تکنیک فلورسانس پرتو X به کار رود؟
(۱) ضخامت جاذب (۲) ضریب جذب جرمی (۳) لبه جذب (۴) ضریب جذب
۹. انرژی سینتیکی یک الکترون اوژه، مستقل از کدام مورد است؟
(۱) انرژی فوتون یا الکترون فرودی
(۲) عدد اتمی اتم ساطع‌کننده الکترون
(۳) فرایند آسایش شامل الکترون‌های ظرفیت
(۴) حفره هسته اولیه که در اثر برخورد اشعه X یا الکترون ایجاد می‌شود.
۱۰. برای اندازه‌گیری میزان اوره به روش اسپکتروفتومتری در یک نمونه شیر، روش افزایش استاندارد به کار رفته است. بدین‌منظور، ۱۰/۰mL از نمونه مجهول برداشته و برای حذف پروتئین ۱۰/۰mL محلول تری کلرواستیک اسید به نمونه افزوده شد. به محلول حاصل، حجم‌های مختلفی از محلول استاندارد با غلظت ۱۰۰ppm اضافه و پس از آنالیز، رابطه میزان سیگنال (S) و حجم محلول استاندارد افزوده شده (V_s) به صورت زیر به دست آمده است. غلظت اوره در نمونه شیر برحسب ppm کدام است؟
 $S = 0.04V_s + 0.10$
(۱) ۵/۰ (۲) ۲/۵ (۳) ۱۰ (۴) ۲۰
۱۱. برای مطالعه برهم‌کنش یون فلزی - لیگند، کدام روش طیف‌سنجی مناسب‌تر است؟
(۱) جذبی مرئی - فرابنفش (۲) فلورسانس
(۳) رامان (۴) زیرقرمز
۱۲. کدام مورد، در خصوص طیف‌سنجی NMR، نادرست است؟
(۱) هم جابه‌جایی شیمیایی و هم شکافت اسپین - اسپین در تجزیه و تحلیل ساختار مولکول اهمیت دارند.
(۲) علت جابه‌جایی شیمیایی، میدان‌های مغناطیسی کوچکی است که به علت اسپین هسته اتم‌ها ایجاد می‌شوند.
(۳) طیف‌های تفکیک پایین، برای تعیین کمی ایزوتوپ‌ها و مطالعه محیط فیزیکی گونه‌های جاذب مناسب هستند.
(۴) طیف‌های تفکیک بالا، برای تشخیص اختلاف فرکانسی کوچک محیط‌های شیمیایی یک ایزوتوپ خاص مناسب هستند.
۱۳. ترتیب درست شدت فلوروسانس ترکیبات، کدام است؟
(۱) فنول < بنزن < یدوبنزن < کلروبنزن
(۲) فنول < پروپیل بنزن < برموبنزن < بنزن
(۳) آنیلین < بنزن < تولوئن < یدوبنزن
(۴) آنیلین < تولوئن < بنزن < برموبنزن
۱۴. طیف‌سنجی جرمی مولکولی، قادر به دادن کدام اطلاعات نیست؟
(۱) ساختار مولکول‌های معدنی، آلی و بیولوژیکی
(۲) برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی
(۳) ترکیب عنصری نمونه‌ها
(۴) نسبت ایزوتوپی اتم‌ها در نمونه
۱۵. یک سل خالی IR، در محدوده طول موجی ۴/۰ تا ۵/۰ میکرومتر، یک الگوی ریز تداخلی با ۱۰ نوسان (موج) کامل نشان می‌دهد. طول مسیر نوری، چند میلی‌متر است؟
(۱) 2×10^{-1} (۲) 2×10^{-2}
(۳) 1×10^{-2} (۴) 1×10^{-1}



موضوع سوال

این سؤال به ارزیابی و مقایسه عملکرد تجزیه ای سه تکنیک اصلی طیفسنجی اتمی، یعنی جذب اتمی (AAS)، نشر اتمی (AES) و فلورسانس اتمی (AFS) از منظر «گستره خطی دینامیکی» (Linear Dynamic Range - LDR) و «حساسیت» (Sensitivity) می پردازد. هدف تشخیص تکنیک هایی است که ذاتاً به دلیل ماهیت فیزیکی برهم کنش نور و ماده، در این دو پارامتر برتری دارند.

پاسخ تشریحی

در طیفسنجی نشر و فلورسانس، سیگنال تجزیه ای (شدت نور خروجی) رابطه مستقیمی با غلظت گونه آنالیت دارد. در این دو روش، اندازه گیری سیگنال در برابر یک پس زمینه تاریک (نزدیک به صفر) انجام می شود. به همین دلیل، حساسیت به شدت بالا بوده و گستره خطی معمولاً بین ۴ تا ۶ مرتبه بزرگی (Decade) است. در فلورسانس، با افزایش شدت منبع تابش (P_0)، می توان سیگنال و در نتیجه حساسیت را به صورت خطی افزایش داد.

در مقابل، طیفسنجی جذب اتمی بر اساس قانون بیر-لامبرت عمل می کند. در این روش، دستگاه تفاوت بین دو سیگنال نوری بزرگ (تابش اولیه و تابش عبوری) را اندازه گیری می کند. ماهیت لگاریتمی جذب، وجود پرتوهای سرگردان (Stray light) و پهن شدگی خطوط طیفی باعث می شود گستره خطی در جذب اتمی بسیار محدود (معمولاً ۱ تا ۲ مرتبه بزرگی) باشد و حساسیت ذاتی آن نسبت به دو روش دیگر پایین تر قرار گیرد.

$$\text{Absorption (AAS): } A = -\log\left(\frac{P}{P_0}\right) = \epsilon bc$$

$$\text{Fluorescence (AFS): } I_F = k \cdot P_0 \cdot c$$

تحلیل مسیر اپتیکی و مهندسی دستگاهی (Instrumental Schematics)

چیدمان اپتیکی نقش تعیین کننده ای در این رفتار دارد. در دستگاه جذب اتمی، منبع تابش، اتم کننده و آشکارساز در یک خط مستقیم (زاویه ۱۸۰ درجه) قرار دارند؛ بنابراین آشکارساز همواره تحت بمباران فوتون های منبع است (نویز پس زمینه بالا). اما در فلورسانس اتمی، آشکارساز در زاویه ۹۰ درجه نسبت به منبع تابش قرار می گیرد تا پرتوهای مستقیم منبع به آن نرسد. در نشر اتمی نیز اساساً منبع تابش خارجی وجود ندارد. این هندسه اپتیکی باعث کاهش چشمگیر نویز و افزایش نسبت سیگنال به نویز (S/N) در نشر و فلورسانس می گردد.

ریشه یابی تداخلات طیفی و شیمیایی (Interference Analysis)

مهم ترین عامل محدود کننده گستره خطی در غلظت های بالای نشر و فلورسانس، پدیده «خودجذبی» (Self-absorption) است؛ جایی که اتم های حالت پایه در حاشیه شعله یا پلاسما، فوتون های نشر شده از مرکز را مجدداً جذب می کنند و باعث انحنای نمودار کالیبراسیون به سمت محور غلظت می شوند. با این وجود، حتی با بروز این تداخل، گستره خطی آن ها بسیار وسیع تر از تکنیک جذب است.

رویکرد کمی و استراتژی های کالیبراسیون (Quantitative Approach)

گستره خطی وسیع در تکنیک هایی نظیر ICP-OES (نشر) به تحلیل گر اجازه می دهد کالیبراسیون چندعنصری را با یک منحنی استاندارد واحد انجام دهد، در حالی که در AAS به دلیل محدودیت شدید گستره خطی، نمونه های غلیظ باید مکرراً رقیق سازی شوند که این امر خطاهای آماده سازی (Dilution errors) را به شدت افزایش می دهد.

تحلیل کاربردی در نمونه های پیچیده (Real-World Matrices)

در آنالیز نمونه های زمین شناسی یا پساب های صنعتی که همزمان حاوی عناصر با غلظت بالا (مانند کلسیم و آهن در حد ppm) و عناصر کمیاب (مانند کادمیوم در حد ppb) هستند، استفاده از تکنیک نشر (مانند ICP-OES) به دلیل داشتن گستره خطی ۵ دهه ای، امکان اندازه گیری همزمان تمام این عناصر را در یک مرحله تزریق فراهم می کند.



کادرهای جمع‌بندی

ویژگی تجزیه‌ای	طیف‌سنجی جذب اتمی (AAS)	طیف‌سنجی نشر اتمی (AES)	طیف‌سنجی فلورسانس اتمی (AFS)
گستره خطی (LDR)	۱ تا ۲ مرتبه بزرگی	۴ تا ۶ مرتبه بزرگی	۴ تا ۵ مرتبه بزرگی
مکانیسم اندازه‌گیری	کاهش لگاریتمی شدت نور عبوری	شدت نور نشر شده	شدت نور پراکنده شده ثانویه
وابستگی سیگنال به منبع	مستقل از شدت منبع (P/P_0)	بدون منبع نوری خارجی	وابسته به شدت منبع نوری (P_0)
زاویه آشکارساز	۱۸۰ درجه	مستقیم (منبع پلاسما/شعله)	۹۰ درجه (برای حذف نور پراکنده)
حساسیت ذاتی	متوسط (محدود به نویز پس‌زمینه)	بسیار بالا	فوق‌العاده بالا

راه حل تستی

در مواجهه با سؤالاتی که پارامترهای تجزیه‌ای را قیاس می‌کنند، یک قاعده طلایی را به خاطر بسپارید: «تکنیک‌های مبتنی بر نسبت سیگنال‌های نوری (مانند جذب) همواره گستره خطی کوچک‌تری نسبت به تکنیک‌های مبتنی بر سیگنال‌های مستقیم مطلق (مانند نشر و فلورسانس) دارند.» با دانستن همین قانون ساده فیزیکی، نیازی به تحلیل طولانی نیست و بلافاصله گزینه‌ای که «فلورسانس و نشر» را در بالاترین رده قرار داده است، انتخاب می‌کنید.

گزینه ۳) ۲.

موضوع سوال موضوع این سؤال انتخاب تکنیک دستگاهی بهینه و استاندارد بر مبنای ماهیت فیزیکی، حجم و پیچیدگی ماتریس نمونه‌های واقعی (بیولوژیکی، متالورژیکی و محیط زیستی) است.

پاسخ تشریحی

پارامترهای اولیه آنالیز برای سه ماتریس یاد شده تأیید و نهایی می‌شوند. پلاسمای خون نیازمند تشخیص در حد ppb و حجم نمونه‌برداری میکرولیتری است که منحصراً توسط کوره گرافیتی (GFAAS) تأمین می‌گردد. در گام بعد، برای صنایع آلیاژی، نمونه‌های جامد رسانا به صورت مستقیم و بدون هضم اسیدی تحت تخلیه الکتریکی قرار می‌گیرند که تکنیک جرقه الکتریکی (Spark-AES) پاسخ قطعی آن است. در نهایت، برای آب رودخانه با ماهیت چندعنصری و ماتریس آبی، تکنیک ICP-OES به عنوان استاندارد جهانی اعمال و تثبیت می‌شود.

تحلیل مسیر اپتیکی و مهندسی دستگاهی (Instrumental Schematics)

پارامترهای اپتیکی و منابع تهییج به صورت پیش‌فرض برای هر سه سیستم پردازش شده‌اند. انتقال مستقیم اتم‌ها به فاز گازی در محیط محدود کوره، تخلیه خازنی ولتاژ بالا در جرقه و میدان فرکانس رادیویی در ICP، بهینه‌سازی نهایی شدت سیگنال نشر/جذب را تضمین می‌کنند. جمعیت اتم‌های برانگیخته در پلاسما و جرقه فوراً از طریق توزیع بولتزمن به دست می‌آید:

$$\frac{N^*}{N_0} = \frac{g^*}{g_0} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)$$

ریشه‌یابی تداخلات طیفی و شیمیایی (Interference Analysis)

فرآیندهای تداخلی در این پیکربندی‌ها کنترل شده‌اند. ماتریس آلی پیچیده خون به طور کامل از طریق مرحله خاکسترگیری (Ashing) در برنامه دمایی کوره گرافیتی حذف می‌شود. مزاحمت‌های شیمیایی و فیزیکی فاز جامد آلیاژها و ماتریس آب رودخانه نیز در دمای بسیار بالای پلاسما (تخریب کامل پیوندها) از بین می‌روند.



رویکرد کمی و استراتژی‌های کالیبراسیون (Quantitative Approach)

کالیبراسیون‌های اولیه و پارامترهای استخراجی تأیید شده‌اند. از سیستم‌های تصحیح پس‌زمینه پیشرفته در کوره گرافیتی تا کالیبراسیون چندعنصری همزمان در ICP-OES، نتایج نهایی غلظت مستقیماً و با بالاترین درجه اعتبار کمی استخراج می‌گردند.

کادرهای جمع‌بندی

نوع نمونه (ماتریس)	چالش‌های اصلی آنالیز	تکنیک دستگاهی استاندارد و نهایی
پلاسمای خون	حجم بسیار محدود، ماتریس آلی سنگین، غلظت‌های ppb	جذب اتمی با کوره گرافیتی (GFAAS)
تولیدات آلیاژی	جامد رسانا، نیاز به سرعت بالا بدون آماده‌سازی و هضم	نشر اتمی با جرقه الکتریکی (Spark-AES)
آب رودخانه	محلول آبی، پایش همزمان عناصر متنوع (چندعنصری)	نشر اتمی با پلاسمای جفت شده القایی (ICP-OES)

راه حل تستی

برای نمونه‌های جامد متالورژیکی (آلیاژها)، تنها تکنیک استاندارد و بدون نیاز به انحلال نمونه، «جرقه الکتریکی» است. با اسکن سریع و تطبیق همین یک واژه کلیدی در بخش دوم گزینه‌ها، فوراً به پیکربندی نهایی در گزینه ۳ دست می‌یابید.

گزینه ۲) ۳.

موضوع سوال موضوع این سؤال مقایسه «حساسیت» (Sensitivity) و حدود تشخیص نهایی در متداول‌ترین روش‌های آنالیز عنصری است. هدف، شناسایی دو تکنیکی است که در بالاترین رده‌های حساسیت جای داشته و برای سنجش مقادیر فوق‌کمیب (Trace و Ultra-trace) با یکدیگر رقابت می‌کنند.

پاسخ تشریحی

حساسیت در روش‌های تجزیه‌ای با «حد تشخیص» (Limit of Detection - LOD) ارزیابی می‌شود. طیف‌سنجی جذب اتمی با کوره گرافیتی (GFAAS) به دلیل زمان ماندگاری طولانی اتم‌ها (Residence Time) در محیط محدود لوله گرافیتی، راندمان اتم‌سازی بسیار بالایی دارد و قادر به اندازه‌گیری در سطح قطعات در میلیارد (ppb) و قطعات در تریلیون (ppt) است. از سوی دیگر، طیف‌سنجی جرمی اتمی با پلاسمای جفت‌شده القایی (ICP-MS)، به جای شمارش فوتون‌ها، مستقیماً یون‌های تولید شده در پلاسمای را در محیط خلأ بالا شمارش می‌کند. این پدیده باعث ایجاد نسبت سیگنال به نویز فوق‌العاده بالا شده و حدود تشخیصی مشابه با کوره گرافیتی (و حتی بهتر از آن در سطح ppt) ارائه می‌دهد. لذا این دو تکنیک از نظر حساسیت کاملاً هم‌تراز و قابل رقابت هستند.

$$LOD = \frac{t_{s_{blank}}}{m}$$

(در رابطه فوق، s_{blank} انحراف معیار سیگنال شاهد و m شیب منحنی کالیبراسیون یا حساسیت است. در ICP-MS و GFAAS مقدار m به شدت بزرگ و نویز پس‌زمینه بسیار کم است).

تحلیل مسیر اپتیکی و مهندسی دستگاهی (Instrumental Schematics)

در GFAAS، اتم‌ساز (لوله گرافیتی) به عنوان سلول جذب عمل می‌کند و پرتو نوری از مرکز آن می‌گذرد؛ عدم وجود جریان گاز حامل سریع (برخلاف شعله) مانع از رقیق شدن ابر اتمی می‌شود. در ICP-MS، بخش اپتیکی با یک سیستم استخراج یون (مخروط‌های Sampler و Skimmer) جایگزین شده است که یون‌ها را از پلاسمای در فشار اتمسفری به درون تحلیل‌گر جرمی در خلأ بالا (توسط لنزهای یونی) هدایت می‌کند.

ریشه‌یابی تداخلات طیفی و شیمیایی (Interference Analysis)

با وجود حساسیت یکسان، نوع تداخلات این دو رقیب متفاوت است. GFAAS به شدت تحت تأثیر تداخلات ماتریسی و جذب پس‌زمینه (Background absorption) است که به کمک اصلاح‌گرهای شیمیایی (مانند نیترات پالادیوم) و سیستم زیمن مهار



می‌شود. در مقابل، ICP-MS با تداخلات ایزوباری (Isobaric) و یون‌های چنداتمی (مثل تداخل $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ با $^{56}\text{Fe}^+$) دست و پنجه نرم می‌کند که نیازمند سلول‌های برخورد/واکنش (Collision/Reaction cells) است.

بررسی سایر گزینه‌ها

- **گزینه ۱:** جذب اتمی با شعله (FAAS) حد تشخیصی در محدوده ppm دارد و راندمان اتم‌سازی آن به دلیل پراکندگی سریع ابر اتمی در شعله بسیار پایین است؛ لذا به هیچ وجه با کوره گرافیتی قابل قیاس نیست.
- **گزینه ۳:** جرقه الکتریکی تکنیکی سریع با دقت و حساسیت نسبتاً پایین است و با ICP-OES (با حساسیت ppb) هم‌رده محسوب نمی‌شود.
- **گزینه ۴:** نشر اتمی پلاسما (ICP-OES) دارای حد تشخیصی در حد یک‌دهم تا ده ppb است. در حالی که کوره گرافیتی (GFAAS) مقادیر زیر ppt (ppb) را شناسایی می‌کند. بنابراین ICP-OES یک الی دو مرتبه بزرگی از کوره گرافیتی حساسیت کمتری دارد.

تحلیل کاربردی در نمونه‌های پیچیده (Real-World Matrices)

برای آنالیز عناصر به شدت سمی (نظیر آرسنیک، کادمیوم یا جیوه) در نمونه‌های بالینی (مثل مو یا خون) و زیست‌محیطی (مانند آب آشامیدنی) که غلظت آن‌ها بسیار پایین‌تر از حد مجاز است، استفاده از GFAAS (برای بوده‌های کمتر و آنالیز تک‌عنصری) یا ICP-MS (برای سرعت بالا و اسکن چندعنصری همزمان) انتخاب‌های نهایی آزمایشگاه‌های مرجع هستند.

کادربندی جمع‌بندی

تکنیک دستگاهی	نماد اختصاری	گستره حد تشخیص (LOD)	رده‌بندی حساسیت
طیف‌سنجی جرمی پلاسما	ICP-MS	۱ – ۱۰۰ ppt	فوق‌العاده بالا (گروه اول)
جذب اتمی کوره گرافیتی	GFAAS	۱۰ – ۱۰۰ ppt	فوق‌العاده بالا (گروه اول)
نشر اتمی پلاسما	ICP-OES	۱ – ۱۰ ppb	بالا (گروه دوم)
جذب اتمی شعله	FAAS	۱ – ۱۰۰ ppm	متوسط (گروه سوم)
نشر جرقه الکتریکی	Spark-AES	۱۰ – ۱۰۰ ppm	پایین (گروه چهارم)

راه حل تستی

به عنوان یک قاعده حفظی و میان‌بر در سؤالات حساسیت: «جرم و کوره، پادشاهان حساسیت‌اند». هرگاه سؤال مقایسه بین بهترین حدود تشخیص (بالاترین حساسیت) را خواست، به دنبال گزینه‌ای بگردید که نام «طیف‌سنجی جرمی» و «کوره گرافیتی» در کنار هم آمده باشند. تکنیک‌های شعله همواره در قعر جدول حساسیت جای می‌گیرند.

گزینه ۲) ۴.

موضوع سوال

این سؤال به طبقه‌بندی بنیادین اتم‌کننده‌ها در طیف‌سنجی اتمی بر اساس رژیم ورود نمونه (پیوسته در برابر ناپیوسته یا ناپایا) و تأثیر این رژیم بر شرایط فیزیکوشیمیایی، حساسیت و حجم نمونه می‌پردازد.

پاسخ تشریحی

در اتم‌کننده‌های ناپیوسته (Discrete Atomizers) مانند کوره الکتروترمال (لوله گرافیتی)، حجم مشخص و کوچکی از نمونه به یک‌باره درون اتم‌ساز قرار می‌گیرد. سپس این اتم‌ساز تحت یک برنامه دمایی زمان‌بندی‌شده (شامل مراحل خشک کردن، خاکستری، اتم‌سازی و تمیزکاری) قرار می‌گیرد. به دلیل این تغییرات دمایی برنامه‌ریزی‌شده، شرایط ترمودینامیکی و محیطی اتم‌کننده به صورت تابعی از زمان متغیر است و سیگنال تولید شده نیز به صورت یک پیک گذرا (Transient signal) ثبت می‌شود.

$$\text{Signal} = f(t) \quad (\text{Transient profile in discrete atomizers})$$



در مقابل، اتم‌کننده‌های پیوسته (مانند شعله یا پلاسما) نمونه را با نرخ ثابتی دریافت کرده و در یک دمای ثابت (حالت پایا یا Steady-state) عمل می‌کنند، لذا شرایط آن‌ها با زمان تغییر نمی‌کند.

تحلیل مسیر اپتیکی و مهندسی دستگاهی (Instrumental Schematics)

در سیستم‌های پیوسته (نظیر FAAS)، ورود مداوم نمونه توسط نبولایزر باعث ایجاد یک ابر اتمی پایدار در مسیر اپتیکی می‌شود که نتیجه آن تولید یک سیگنال جذب ثابت (کفه) در آشکارساز است. اما در سیستم‌های ناپیوسته (نظیر GFAAS)، منبع تغذیه کوره با اعمال جریان‌های الکتریکی متفاوت در بازه‌های زمانی مشخص، دمای لوله را تغییر می‌دهد. این تغییرات زمانی باعث می‌شود ابر اتمی تنها در یک کسر کوچک از ثانیه (هنگام مرحله اتم‌سازی) در مسیر پرتو نوری قرار گیرد و آشکارساز یک سیگنال زنگوله‌ای شکل و وابسته به زمان را ثبت کند.

رویکرد کمی و استراتژی‌های کالیبراسیون (Quantitative Approach)

وابستگی سیگنال به زمان در اتم‌کننده‌های ناپیوسته ایجاب می‌کند که برای اندازه‌گیری کمی دقیق‌تر، به جای ارتفاع پیک (Peak Height)، از انتگرال‌گیری سطح زیر منحنی پیک در واحد زمان (Peak Area) استفاده شود تا خطاهای ناشی از تفاوت در نرخ تبخیر نمونه‌ها و استانداردها به حداقل برسد.

$$A_{\text{integrated}} = \int_{t_1}^{t_2} A(t) dt$$

بررسی سایر گزینه‌ها

- گزینه ۱: نادرست است. در اتم‌کننده‌های پیوسته، نمونه توسط حجم زیادی از گازهای سوختی و اکسیدان رقیق می‌شود و زمان ماند (Residence time) اتم‌ها در مسیر نوری بسیار کوتاه است (کسری از میلی‌ثانیه). در نتیجه حساسیت آن‌ها بسیار کمتر از اتم‌کننده‌های ناپیوسته (با زمان ماند بالای ۱ ثانیه) است.
- گزینه ۳: نادرست است. دمای اتم‌کننده‌های پیوسته لزوماً کمتر نیست. به عنوان مثال، دمای پلاسمای جفت‌شده القایی (ICP) به عنوان یک اتم‌کننده پیوسته بین ۶۰۰۰ تا ۱۰۰۰۰ کلوین است که بسیار بیشتر از دمای ماکزیمم کوره گرافیتی (حدود ۳۰۰۰ درجه سانتی‌گراد) است.
- گزینه ۴: کاملاً برعکس است. اتم‌کننده‌های ناپیوسته (کوره) نیازمند حجم‌های میکرولیتری (۱۰ تا ۵۰ میکرولیتر) هستند، در حالی که اتم‌کننده‌های پیوسته (شعله/پلاسما) به دلیل نرخ مکش پیوسته، چندین میلی‌لیتر از نمونه را مصرف می‌کنند.

تحلیل کاربردی در نمونه‌های پیچیده (Real-World Matrices)

برای نمونه‌های بالینی ارزشمند و محدود مانند مایع مغزی نخاعی یا خون نوزادان، استفاده از اتم‌کننده‌های پیوسته به دلیل نیاز به حجم بالای نمونه غیرممکن است. در این موارد، اتم‌کننده ناپیوسته به دلیل پذیرش حجم میکرولیتری، تنها انتخاب ممکن است.

کادרהای جمع‌بندی

ویژگی عملکردی	اتم‌کننده پیوسته (مثل شعله/ICP)	اتم‌کننده ناپیوسته (مثل کوره گرافیتی)
وابستگی به زمان	شرایط ثابت (حالت پایا)	متغیر با زمان (دارای برنامه دمایی)
شکل سیگنال	پیوسته و کفه‌ای (Steady-state)	گذرا و پیک‌مانند (Transient)
حجم نمونه مصرفی	زیاد (در حد میلی‌لیتر)	بسیار کم (در حد میکرولیتر)
زمان ماند (Residence Time)	بسیار کوتاه (10^{-4} تا 10^{-3} ثانیه)	طولانی (> 1 ثانیه)
حساسیت تجزیه‌ای	پایین تا متوسط	فوق‌العاده بالا

راه حل تستی

واژه «پیوسته» مترادف با «پایداری شرایط» (حالت پایا) و کلمه «ناپیوسته» مترادف با «برنامه‌ریزی زمانی» (تغییرات مرحله‌ای) است. با دیدن کلمه «ناپیوسته»، بلافاصله لوله گرافیتی و مراحل زمان‌بندی‌شده آن (خشک کردن، خاکستری‌گیری، اتم‌سازی) را در ذهن تداعی کنید. این ارتباط ذهنی شما را مستقیماً به سمت متغیر بودن شرایط با زمان هدایت می‌کند.



۵. گزینه ۳

موضوع سوال

این سؤال به اصول فیزیکی حاکم بر سیستم‌های ورود نمونه، به طور خاص مه‌پاش یا نبولایزر فراصوت (Ultrasonic Nebulizer - USN) در طیف‌سنجی اتمی می‌پردازد. هدف، درک رابطه فیزیکی و ریاضی بین فرکانس امواج صوتی اعمال شده و قطر متوسط قطرات (Aerosols) تولید شده است.

پاسخ تشریحی

نبولایزر فراصوت با استفاده از یک کریستال پیزوالکتریک که در فرکانس‌های بالا (معمولاً بین ۰.۱ تا ۳ مگاهرتز) نوسان می‌کند، امواج آکوستیک را به سطح یک فیلم نازک از مایع منتقل می‌کند. این نوسانات باعث ایجاد امواج موئین (Capillary waves) در سطح مایع شده و با شکسته شدن قله این امواج، قطرات بسیار ریز مایع به شکل مه (Aerosol) به بیرون پرتاب می‌شوند. بر اساس معادله لانگ (Lang equation) که فیزیک این پدیده را توصیف می‌کند، قطر متوسط قطرات تولید شده (d) رابطه مستقیمی با کشش سطحی مایع (γ) و رابطه معکوسی با چگالی مایع (ρ) و مجذور فرکانس نوسانات (f^2) دارد.

$$d = 0.34 \left(\frac{\gamma}{\rho f^2} \right)^{1/3}$$

با توجه به این معادله فیزیکی، به وضوح مشخص است که فرکانس در مخرج کسر قرار دارد. بنابراین، با افزایش فرکانس (f)، اندازه قطرات تشکیل شده (d) به صورت ریاضی و فیزیکی کاهش می‌یابد.

تحلیل مسیر اپتیکی و مهندسی دستگاهی (Instrumental Schematics)

در مهندسی سیستم USN، از آنجایی که قطرات تولید شده بسیار ریزتر و یکنواخت‌تر از نبولایزرهای پنوماتیک (بادی) هستند، راندمان انتقال نمونه به اتم‌ساز به شدت بالا می‌رود (از حدود ۱-۲٪ در پنوماتیک به حدود ۱۰-۲۰٪ در فراصوت). با این حال، انتقال این حجم انبوه از قطرات ریز به درون پلاسما (ICP) می‌تواند باعث سرد شدن شدید پلاسما و خاموش شدن آن شود. به همین دلیل، در چیدمان دستگاهی USN، الزاماً یک سیستم حلال‌زدایی (Desolvation system) شامل یک کوره گرم‌کننده و یک میرد (Condenser) در مسیر پیش از اتم‌ساز تعبیه می‌شود تا حلال تبخیر و حذف گردد و تنها ذرات خشک آنالیت به پلاسما برسند.

ریشه‌یابی تداخلات طیفی و شیمیایی (Interference Analysis)

سیستم‌های USN به دلیل حساسیت بالا به خواص فیزیکی مایع (ویسکوزیته و کشش سطحی)، به شدت تحت تأثیر تداخلات ماتریسی ناشی از مواد جامد محلول کل (TDS) هستند. نمونه‌های دارای نمک بالا باعث تغییر چگالی و کشش سطحی شده و فرآیند تشکیل امواج موئین را مختل می‌کنند که این امر به افت شدید سیگنال می‌انجامد.

رویکرد کمی و استراتژی‌های کالیبراسیون (Quantitative Approach)

کاهش اندازه قطرات با افزایش فرکانس، به معنای تولید ذراتی همگن‌تر با توزیع اندازه باریک‌تر است. این امر در اندازه‌گیری‌های کمی به شدت مطلوب است؛ زیرا نویز ناشی از تبخیر قطرات درشت (Desolvation noise) کاهش یافته و انحراف معیار نسبی (RSD) بهینه‌تر می‌شود. به همین دلیل، استفاده از نبولایزرهای فراصوت با فرکانس بالا می‌تواند حد تشخیص (LOD) را به میزان ۵ تا ۲۰ برابر نسبت به نبولایزرهای معمولی بهبود بخشد.

بررسی سایر گزینه‌ها

- گزینه ۱: این ادعا قوانین پایه‌ای فیزیک امواج آکوستیک را نقض می‌کند؛ فرکانس نیروی محرکه اصلی در تعیین ابعاد موج موئین و در نتیجه اندازه قطره است.
- گزینه ۲: بیانگر رابطه مستقیم است که با معادله لانگ (فرکانس در مخرج) در تضاد فیزیکی است.
- گزینه ۴: یک تله علمی است. چگالی محلول (ρ) قطعاً در اندازه نهایی قطره تأثیرگذار است (رابطه معکوس با ریشه سوم)، اما تأثیر فرکانس مستقل از چگالی است. یعنی برای هر مایعی با هر چگالی ثابتی، افزایش فرکانس همواره باعث کاهش اندازه قطره می‌شود و جهت این تغییر (کاهش یافتن) وابسته به چگالی نیست.



تحلیل کاربردی در نمونه های پیچیده (Real-World Matrices)

استفاده از نبولایزر فراصوت برای دستیابی به مقادیر قطعات در میلیاردها (ppb) پایین در نمونه های زیست محیطی تمیز (مانند آب آشامیدنی یا آب رودخانه فیلتر شده) بسیار ایده آل است. اما برای نمونه های پیچیده تر مانند پلاسمای خون یا پساب های صنعتی سنگین، به دلیل گرفتگی سیستم و اثرات شدید ماتریس بر کشش سطحی، نبولایزرهای پنوماتیک (نظیر Cross-flow یا Babington) ارجحیت کامل دارند.

کادرهای جمع بندی

مشخصه عملکردی	نبولایزر پنوماتیک (بادی - Pneumatic)	نبولایزر فراصوت (USN - Ultrasonic)
نیروی محرکه تشکیل مه	برخورد پرسرعت گاز حامل (اثر برنولی)	نوسانات فرکانس بالای کریستال پیزوالکتریک
اندازه متوسط قطرات	نسبتاً درشت و با توزیع ناهمگن	بسیار ریز و با توزیع همگن
راندمان انتقال آنالیت	بسیار پایین (حدود ۱ تا ۳ درصد)	بسیار بالا (حدود ۱۰ تا ۲۰ درصد)
تحمیل ماتریس (TDS بالا)	عالی (مقاوم در برابر گرفتگی)	ضعیف (حساس به ویسکوزیته و نمک)
تجهیزات جانبی الزامی	محفظه مه پاش (Spray chamber)	سیستم حلال زدایی (گرم کن و میرد)

راه حل تستی

به عنوان یک قاعده مفهومی سریع در فیزیک امواج: «انرژی امواج با فرکانس رابطه مستقیم دارد. هرچه فرکانس (انرژی) کوبش به یک سطح مایع بیشتر باشد، آن مایع به قطعات (قطرات) خردتر و کوچک تری متلاشی می شود.» با این دیدگاه شهودی، بدون نیاز به حفظ معادله پیچیده فیزیکی، بلافاصله گزینه مبنی بر «کاهش اندازه قطرات» را انتخاب خواهید کرد.

گزینه ۲) .۶

موضوع سوال موضوع این سؤال پدیده فیزیکی «اثر دوپلر» (Doppler Effect) و تأثیر آن بر «پهن شدگی خطوط طیفی» (Doppler Broadening) در طیف سنجی اتمی است. هدف سؤال محاسبه جابه جایی یا پهنای خط طیفی ناشی از حرکت ذرات تابش کننده نسبت به آشکارساز است. (با توجه به داده های جدا افتاده در متن دفترچه، سرعت ذره در این سؤال $\frac{1}{50}$ سرعت نور در نظر گرفته شده است).

پاسخ تشریحی

در طیف سنجی اتمی، اتم ها در محیط اتم کننده (مانند شعله یا پلاسما) دارای انرژی جنبشی بوده و در جهات تصادفی با سرعت های بالا حرکت می کنند. بر اساس اثر دوپلر، اگر یک ذره تابش کننده با سرعت v به سمت آشکارساز حرکت کند یا از آن دور شود، فرکانس و طول موج نوری که آشکارساز دریافت می کند، نسبت به طول موج ذره ساکن (λ_0) متفاوت خواهد بود. مقدار این جابه جایی یا پهنای داپلری ($\Delta\lambda$) از طریق یک رابطه فیزیکی مستقیم بین سرعت ذره (v)، سرعت نور (c) و طول موج اولیه (λ_0) به دست می آید.

با جایگذاری داده های سؤال (طول موج ۶۰۰ نانومتر و سرعت برابر یک پنجاهم سرعت نور):

$$\Delta\lambda = \lambda_0 \times \left(\frac{v}{c}\right)$$

$$\Delta\lambda = 600 \text{ nm} \times \left(\frac{\frac{1}{50} c}{c}\right) = \frac{600}{50} = 12 \text{ nm}$$

بنابراین، پهنای داپلری ایجاد شده دقیقاً برابر ۱۲ نانومتر خواهد بود.

تحلیل مسیر اپتیکی و مهندسی دستگاهی (Instrumental Schematics)

در مهندسی دستگاه های طیف سنجی، اثر دوپلر یک عامل مخرب برای رزولوشن اپتیکی محسوب می شود. در لامپ های کاند کاوک (HCL) که به عنوان منبع تابش در AAS استفاده می شوند، برای کاهش پهن شدگی داپلری، لامپ در جریان های الکتریکی پایین



(برای جلوگیری از گرم شدن بیش از حد) و در فشارهای کم راه‌اندازی می‌شود. زیرا سرعت ذرات مستقیماً با ریشه دوم دمای مطلق ($\sqrt{T}$) متناسب است و کنترل دما در منبع تابش به معنای کنترل نویز داپلری است.

ریشه‌یابی تداخلات طیفی و شیمیایی (Interference Analysis)

پهن‌شدگی داپلری یکی از دلایل اصلی تداخلات طیفی (Spectral Interferences) است. وقتی خطوط طیفی به دلیل اثر دوپلر پهن می‌شوند (در اینجا به میزان ۱۲ نانومتر که مقدار بسیار بزرگی در طیف‌سنجی است)، احتمال همپوشانی خطوط نشری یا جذبی عناصر مختلف در نمونه به شدت افزایش می‌یابد. برای رفع این تداخل در دستگاه‌هایی با رزولوشن بالا، استفاده از انتخاب‌گرهای طول موج با قدرت تفکیک بالا (مانند تک‌فام‌سازهای اش) ضروری است.

رویکرد کمی و استراتژی‌های کالیبراسیون (Quantitative Approach)

در اندازه‌گیری‌های کمی قانون بیر-لامبرت، فرض بر این است که از پرتوهای تک‌فام (Monochromatic) استفاده می‌شود. پهن‌شدگی داپلری باعث خروج تابش از حالت تک‌فام ایده‌آل شده و منجر به انحراف منفی (انحنا به سمت محور غلظت) در منحنی‌های کالیبراسیون در غلظت‌های بالا می‌گردد.

کادرهای جمع‌بندی

نوع پهن‌شدگی خطوط طیفی	عامل ایجادکننده	وابستگی فیزیکی	روش دستگاهی برای کاهش خطای آن
پهن‌شدگی طبیعی (Natural)	اصل عدم قطعیت هایزنبرگ	زمان توقف اتم در حالت برانگیخته	غیرقابل تغییر (ذاتی است)
پهن‌شدگی داپلری (Doppler)	حرکت حرارتی و تصادفی اتم‌ها	مستقیم با $\sqrt{T}$ و معکوس با $\sqrt{M}$	کاهش دمای منبع تابش (نظیر HCL)
پهن‌شدگی برخوردی (فشاری)	برخورد اتم‌ها با یکدیگر یا گاز حامل	مستقیم با فشار گاز محیط	کار در محیط‌های خلأ یا فشار پایین

راه حل تستی

در سؤالات محاسباتی اثر دوپلر، یک میان‌بر بسیار سریع وجود دارد: «میزان پهن‌شدگی یا جابه‌جایی همیشه همان کسری از طول موج است که سرعت ذره کسری از سرعت نور است.»

وقتی سرعت ذره $\frac{1}{50}$ سرعت نور است، پهنای داپلری نیز دقیقاً $\frac{1}{50}$ طول موج خواهد بود. محاسبه ذهنی: $12 \div 50 = 0.24$. بدون نیاز به هیچ فرمول پیچیده‌ای به پاسخ صحیح دست می‌یابید.

۷. گزینه ۱)

موضوع سوال

موضوع این سؤال شناخت دامنه کاربرد و محدودیت‌های عنصری در تکنیک سطح‌سنجی «طیف‌سنجی فوتوالکترون پرتو ایکس» (XPS یا ESCA) است. هدف، درک این واقعیت فیزیکی-کوانتومی است که چرا برخی از عناصر جدول تناوبی به دلیل ساختار الکترونی خاص خود، قادر به تولید سیگنال‌های مشخصه در این تکنیک نیستند.

پاسخ تشریحی

طیف‌سنجی فوتوالکترون پرتو ایکس (XPS) بر اساس پدیده فوتوالکتریک عمل می‌کند. در این روش، سطح نمونه با پرتوهای ایکس (غالباً $Al K\alpha$ یا $Mg K\alpha$) بمباران شده و انرژی جنبشی الکترون‌های لایه‌های داخلی (Core electrons) که از سطح کنده شده‌اند، اندازه‌گیری می‌شود. بر اساس معادله اینشتین برای اثر فوتوالکتریک، انرژی بستگی (E_b) الکترون محاسبه می‌گردد:

$$E_b = h\nu - E_k - \Phi$$

(که در آن $h\nu$ انرژی فوتون پرتو ایکس، E_k انرژی جنبشی الکترون نشر شده و Φ تابع کار دستگاه طیف‌سنج است).

نمایه تحلیلی – موضوعی (Index)

الف

- آنالیز واریانس (ANOVA / Two-Way ANOVA): ارزیابی فرضیه صفر، درجات آزادی، مقایسه نسبت F فاکتورها با مقدار بحرانی در فرسودگی لاستیک: صفحات ۸۴ و ۹۱.
- آمپرومتری (Amperometry): رفتار جریان در سطح الکتروود، کاربرد در آشکارسازهای فاز مایع و تفاوت با روش‌های تجزیه مطلق: صفحات ۷۳، ۸۵ و ۹۷.
- آشکارساز پراکندگی نور تبخیری (ELSD): تبخیر فاز متحرک، دامنه کاربرد برای ترکیبات غیرفرار نظیر پلیمرها و کاتیون‌های فلزی: صفحات ۷۳ و ۸۲.
- آشکارساز رسانش گرمایی (TCD): اصول اندازه‌گیری هدایت حرارتی گاز حامل، ویژگی غیرتخریبی و کاربرد تخصصی در گازهای نجیب: صفحات ۷۱، ۷۴ و ۸۱.
- آشکارساز ضریب شکست (RI / RID): آشکارساز عمومی در HPLC. محدودیت‌ها در گرادیان حلال و پاسخ‌دهی به پلیمرها و املاح: صفحات ۷۲ و ۸۲.
- آشکارساز فلوئورسانس (FLD): مبانی آشکارسازی حساس در کروماتوگرافی مایع و کاربرد در آنالیز فنول‌ها و ترکیبات آروماتیک: صفحات ۷۳ و ۸۲.
- آشکارساز نیتروژن-فسفر (NPD / TID): مکانیزم یونش حرارتی، نقش مهره سرامیکی قلیایی (روبییدیم/سزیم) و شباهت عملکرد با FID: صفحات ۷۴ و ۸۱.
- آشکارساز یونش شعله‌ای (FID): فرآیند شکست حرارتی و تولید یون‌های کربنی در شعله هیدروژن-هوا و مقایسه ساختاری با NPD: صفحات ۷۴ و ۸۱.
- اثر اتم سنگین (Heavy Atom Effect): تشدید جفت‌شدگی اسپین-مدار توسط هالوژن‌ها (Br, I)، تسهیل تقاطع بین سیستمی ($S_1 \rightarrow T_1$) و خاموشی فلوئورسانس: صفحات ۲۹ و ۳۳.
- اثر بافت نمونه (Matrix Effect): بازداری استخراج و توقف راندمان دینامیک در استخراج با سیال فوق‌بحرانی (SFE) خاک: صفحات ۶۰، ۷۶، ۷۷ و ۸۱.
- اثر فاکتور در برابر ضریب مدل (Factor Effect vs. Coefficient): نسبت ریاضی بین بزرگی اثر تجربی و ضریب رگرسیون ($\beta_i = \text{Effect}_i / \sqrt{2}$) در طراحی آزمایش: صفحات ۸۴، ۸۷ و ۸۸.
- اثر متقابل / تداخلی (Interaction Effect): محاسبه اثر توأم AB در طرح فاکتوریل دو سطحی و بررسی تقارن و پیچش رویه پاسخ: صفحات ۸۳، ۸۶ و ۸۷.



- اثر نمک‌پوشی / افزایش حلالیت با نمک (Salting-in Effect): کاهش ضریب فعالیت بر پایه نظریه دبی-هوکل و اثر حاصل ضرب بار یون‌ها بر شیب نمودار حلالیت: صفحات ۸۴، ۹۱ و ۹۲.
- اتم‌ساز کوره گرافیتی (GFAAS / ETAAS): اتم‌سازی الکتروترمال، برنامه‌ریزی دمایی زمانمند، سیگنال گذرا و حدود تشخیص نانوگرم بر لیتر: صفحات ۱۱، ۱۵، ۱۶، ۱۷ و ۳۳.
- اتم‌سازهای پیوسته و ناپیوسته (Continuous vs. Discrete): مقایسه شرایط حالت پایا و متغیر با زمان، حجم نمونه مصرفی و زمان ماند ابر اتمی: صفحات ۱۱، ۱۶، ۱۷ و ۳۳.
- الکترودیسلوشن (Electrodissolution): فرآیند اکسایش و انحلال آندی فاز مس فلزی از سطح الکتروود با فعالیت واحد و صعود جریانی نمایی: صفحات ۸۵، ۹۵ و ۹۶.
- الکترولیت حامل (Supporting Electrolyte): سرکوب سهم مهاجرت، کاهش افت پتانسیل اهمی (iR_u) و تثبیت قدرت یونی محیط بدون شرکت در واکنش فاراده‌ای: صفحات ۳۵، ۴۵، ۴۶ و ۴۷.
- الکترولیز توده (Bulk Electrolysis): روش تجزیه الکتروشیمیایی مطلق، کاربرد قوانین فارادی و عدم نیاز به منحنی کالیبراسیون و استانداردهای خارجی: صفحات ۸۵، ۹۶ و ۹۷.
- انتخاب طول موج در پرتو ایکس (Wavelength Selection): بهره‌گیری از ویژگی لبه جذب عناصر برای ساخت فیلترهای مونوکروماتیک در فلورسانس اشعه ایکس: صفحات ۱۲، ۲۱، ۲۲ و ۳۴.
- انحلال‌پذیری در حضور لیگاند (Solubility with Complexing Agent): ارتباط تعادلی انحلال رسوب MCl با ثابت پایداری کمپلکس (K_f) و پتانسیل‌های استاندارد: صفحات ۸۵، ۹۴ و ۹۵.
- پ
- پتانسیل اتصال مایع (Liquid Junction Potential - LJP): عدم تقارن در سرعت نفوذ و تحرک یونی در مرز مشترک دو الکترولیت و نقش بارز پروتون (H^+): صفحات ۳۵، ۴۱، ۱۲۹، ۱۳۵ و ۱۳۶.
- پتانسیل شروع (Onset Potential): ولتاژ آستانه شروع واکنش الکتروکاتالیستی کاتدی و معیار بهینگی انرژی در تولید هیدروژن: صفحات ۳۵، ۴۴ و ۴۵.
- پلاسمای جفت‌شده القایی (ICP-OES / ICP-AES): دمای تحریک بالا، غلبه بر سدهای ماتریسی، گستره خطی وسیع و آنالیز چندعنصری همزمان: صفحات ۱۱، ۱۴، ۱۵، ۱۶ و ۳۳.
- پلاروگرافی (Polarography / Tast / NPP): کاربرد الکتروود قطره‌ای جیوه (DME)، نمونه‌برداری جریان و بررسی رفتار شبه‌پایا: صفحات ۳۶، ۳۷، ۴۸ و ۴۹.



- پهن‌شدگی باند کروماتوگرافی (Band Broadening): پدیده‌های فیزیکی موثر بر کارایی ستون و مقایسه ستون‌های مویینه و پرشده: صفحات ۵۸، ۶۶، ۶۷ و ۸۰.

- پهن‌شدگی دوپلر (Doppler Broadening): تغییر در طول موج فوتون‌های نشری ناشی از سرعت برداری اتم‌ها نسبت به آشکارساز و وابستگی به ریشه دوم دما: صفحات ۱۱، ۱۹، ۲۰ و ۳۳.

ت

- ترتیب خروج در فاز معکوس (Elution Order in RP-HPLC): خروج بر پایه قطبیت و آب‌گریزی نسبی (تولون و بارازیلین): صفحات ۵۸، ۶۷، ۶۸ و ۸۱.
- تفکیک کروماتوگرافی (R_s - Resolution): استخراج داده‌های بازداري و پهنای پیک و محاسبه کمی درجه تفکیک بر پایه رابطه فیزیکی: صفحات ۵۸، ۶۷، ۶۸، ۸۰، ۱۵۱ و ۱۵۷.
- تقطیر جزء به جزء (Fractional Distillation): محاسبه تعداد بشقاب‌های تئوری از روی کسر مولی، بازده جداسازی و فراریت نسبی (α): صفحات ۵۹، ۷۵، ۷۶ و ۸۲.
- تیتراسیون بی‌پتانسیومتری (Bipotentiometric Titration): پایش تغییرات پتانسیل تحت جریان ثابت اعمالی بین دو میکروسیم پلاتین و ارتباط شکل موج با برگشت‌پذیری زوج‌های ردوکس: صفحات ۳۸، ۵۴، ۵۵، ۱۳۰، ۱۴۱ و ۱۴۲.
- تیتراسیون هدایت‌سنجی (Conductometric Titration): انطباق هدایت معادل یونی بر نقاط هم‌ارزی رسوبی فروسیانید و کربنات روی: صفحات ۳۹، ۵۵ و ۵۶.
- تیتراسیون واردرد (Warder Titration): خنثی‌سازی دو مرحله‌ای کربنات و بی‌کربنات با اسید هیدروکلریک، شناسایی کربنات سدیم خالص و درصد آب نمونه: صفحات ۸۴، ۹۲، ۹۳، ۱۷۲، ۱۷۴ و ۱۷۵.

ج

- جریان خازنی (i_c - Capacitive Current): سازوکار شارژ لایه دوگانه الکتریکی، افت نمایی در تکنیک‌های پله پتانسیل و تمایز آن با کروماتوگرافی: صفحات ۳۶، ۴۷ و ۴۸.
- جریان حالت پایا (Steady-State Current): شرایط استقرار جریان نامتغیر با زمان در الکترودهای میکرو دیسک و فرآیندهای کاتالیتیک: صفحات ۳۶، ۴۸ و ۴۹.

ح

- حاشیه‌های تداخلی (Interference Fringes): نوسانات سینوسی خط پایه در سل‌های خالی فروسرخ و تعیین اپتیکی ضخامت سل (b): صفحات ۱۲، ۳۱، ۳۲ و ۳۴.

خ



- خاموشی فلوئورسانس (Fluorescence Quenching): افت بازده کوانتومی فلوئورسانس در اثر حضور استخلاف‌های الکترون‌کشنده و اتم‌های سنگین: صفحات ۲۹، ۳۳، ۱۰۸، ۱۱۳ و ۱۱۴.
- ر
- رابطه معرف (Defining Relation): جبر پیمانه‌ای ضرب کلمات کلیدی، تعیین تفکیک‌پذیری و درهم‌آمیختگی اثرات در طرح فاکتوریل کسری (2^{k-p}): صفحات ۸۳، ۸۹ و ۹۰.
- روش افزایش استاندارد (Standard Addition): حذف خطای سیستماتیک ناشی از اثر ماتریس متناسب، کاربرد در سنجش اوره شیر و استخراج فاز جامد: صفحات ۱۲، ۲۴، ۲۵، ۳۴، ۵۸، ۶۲ و ۶۳.
- ز
- زمان ماند ابر اتمی (Residence Time): نقش هندسه اتم‌ساز در زمان توقف اتم‌ها و رقابت حساسیت میان کوره گرافیتی و پلاسما جرمی: صفحات ۱۵، ۱۷ و ۳۳.
- س
- ستون‌های مویینه WCOT و PLOT: مقایسه ستون‌های دیواره‌اندود با لایه متخلخل جامد، غیبت نفوذ گردابی در لوله باز و کاربرد در تفکیک گازهای نجیب: صفحات ۵۸، ۵۹، ۶۶، ۷۱، ۷۲ و ۸۱.
- ش
- شیب تافل (Tafel Slope): شاخص سینتیکی سرعت انتقال الکترون در اضافه ولتاژهای بالا بر اساس مدل باتلر-ولمر: صفحات ۴۳، ۴۴، ۴۵، ۱۲۹ و ۱۳۷.
- ض
- ضریب بازداری (Retention Factor - k): پارامتر تعادل ترمودینامیکی توزیع و محاسبه آن در کروماتوگرافی لایه نازک بر مبنای ضریب تأخیر ($k = \frac{1-R_f}{R_f}$): صفحات ۵۹، ۶۹ و ۸۰.
- ضریب جذبی مولی (ϵ): مشخصه ذاتی جذب در طیف‌سنجی UV-Vis، ارتباط با سطوح انرژی و احتمال انتقال الکترونی: صفحه ۸۵.
- ضریب گزینش‌پذیری پتانسیومتری ($K_{A,B}^{pot}$): فرمول‌بندی خطای نسبی الکتروود یون‌گزین سدیم در مواجهه با تداخل یون هیدروژن: صفحات ۳۵، ۴۱، ۴۲، ۱۲۹ و ۱۳۴.
- ط
- طراحی فاکتوریل کسری (Fractional Factorial Design): اجرای کسری از آزمایش‌ها (2^{5-2}) جهت غربالگری سریع پارامترهای اصلی و تحلیل روابط معرف: صفحات ۸۳، ۸۹ و ۹۰.



- طراحی فاکتوریل دو سطحی (Full Factorial ^{۲k}): ساختار ماتریسی ارزیابی فاکتورها، تفکیک اثرات اصلی از برهم کنش‌های دوگانه: صفحات ۸۳، ۸۶ و ۸۷.
 - طیف‌سنجی الکترون اوزه (AES): مکانیزم فرایند آسایش سه‌الکترونی، استقلال انرژی جنبشی از انرژی پرتو فرودی اولیه و تحلیل ترازهای داخلی: صفحات ۱۲، ۲۳، ۲۴ و ۳۴.
 - طیف‌سنجی فوتوالکترون پرتو ایکس (XPS): پدیده فوتوالکتریک لایه‌های درونی، محاسبه انرژی بستگی و عدم شناسایی عناصر هیدروژن و هلیم: صفحات ۱۱، ۲۰، ۲۱، ۳۴، ۱۰۹، ۱۱۵ و ۱۱۶.
 - طیف‌سنجی جرمی مولکولی (Molecular Mass Spectrometry): محیط خلأ بالا، قابلیت‌های تعیین وزن دقیق و نسبت ایزوتوپی، و ناتوانی در ثبت برهم کنش‌های بین مولکولی: صفحات ۱۲، ۳۰، ۳۱، ۳۴، ۱۰۹ و ۱۱۵.
 - طیف‌سنجی رامان (Raman Spectroscopy): تغییرات قطبش‌پذیری، خطوط استوکس و آنتی‌استوکس، و برتری مطلق نسبت به IR در ارزیابی پیوند فلز-لیگند در محیط‌های آبی: صفحات ۱۲، ۲۶، ۲۷، ۳۳، ۳۴، ۱۰۸، ۱۱۳ و ۱۱۴.
 - طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته (NMR): مبانی فیزیکی جابه‌جایی شیمیایی در اثر شیلدینگ دایامغناطیسی الکترون‌ها در مقایسه با شکافتگی اسپین-اسپین ناشی از هسته‌های همسایه: صفحات ۱۲، ۲۷، ۲۸، ۲۹، ۳۴، ۱۰۹، ۱۱۵ و ۱۱۶.
- ع
- عربان‌سازی آندی (Anodic Stripping Voltammetry - ASV): تکنیک دو مرحله‌ای پیش‌تغلیظ کاتدی و اکسایش آندی جهت ردیابی فلزات سنگین در ابعاد ناچیز: صفحات ۵۰ و ۵۱.
- ف
- فاکتور پیش‌تغلیظ و استخراج فاز جامد (SPE): ارزیابی درصد بازیابی (Recovery) و محاسبه غلظت واقعی کادمیم آب رودخانه در تلفیق با افزایش استاندارد: صفحات ۵۸، ۶۲ و ۶۳.
- ک
- کروماتوگرافی آفینیتی (Affinity Chromatography): اتصال اختصاصی بیولوژیکی سوپرا-لیگند و خالص‌سازی آنزیم‌های کبدی از بافت‌های پیچیده: صفحات ۵۹، ۷۰، ۷۱ و ۸۱.
 - کروماتوگرافی توسعه جبهه‌ای (Frontal Chromatography): تزریق پیوسته نمونه مخلوط بدون فاز متحرک شوینده و خروج انحصاری جزء با کمترین تمایل به عنوان محصول خالص: صفحات ۶۰، ۷۸، ۷۹ و ۸۲.
 - کروماتوگرافی جذب سطحی (Adsorption / LSC): برهم‌کنش با سایت‌های فعال قطبی فاز ساکن و کاربرد آن در تفکیک ایزومرهای ساختاری ارتو، متا و پارا-ایلین بر پایه ممانعت فضایی: صفحات ۵۹، ۷۰ و ۸۱.
 - کروماتوگرافی ژل تراوایی / طرد اندازه (GPC / SEC): جداسازی بر پایه اندازه هیدرودینامیکی مولکول و حفرات متخلخل جهت تفکیک ماکرومولکول‌ها و پلیمرها نظیر سلولز و نشاسته: صفحات ۵۹، ۷۰ و ۸۱.



- کروماتوگرافی لایه نازک (TLC): محاسبات فاکتور بازداری و تفکیک اجزا در جداسازی صفحه‌ای: صفحات ۵۹، ۶۹ و ۸۰.
- کروئوپتانسیومتری (Chronopotentiometry): اعمال پله جریان ثابت گالوانواستاتیک و پایش زمان‌های گذار متوالی (t) در احیای دومارحله‌ای نپتونیم بر مبنای معادله ساند: صفحات ۳۸، ۵۲، ۵۳، ۵۴، ۱۳۰، ۱۴۲ و ۱۴۳.
- گ
- گستره خطی دینامیکی (Linear Dynamic Range - LDR): مقایسه مراتب بزرگی غلظت در روش‌های نشری/فلوئورسانس در برابر روش‌های جذب: صفحات ۱۱، ۱۳، ۱۴، ۳۳، ۱۰۸، ۱۱۰، ۱۱۱، ۱۱۲ و ۱۲۶.
- م
- مکانیسم‌های جفت‌شده الکتروشیمیایی (Coupled Reactions - EC / ECE): اکسایش کتکول در حضور هسته‌دوست تیول، افزایش جریان پیک آندی و محو شدن پیک برگشت: صفحات ۳۷، ۵۱، ۵۲، ۱۳۰، ۱۴۰ و ۱۴۱.
- مکانیسم واکنش ECE در سرعت‌های روبش پایین: دگرگونی شکل امواج ولتامتری چرخه‌ای، حذف پیک آندی اول و ردیابی حدواسط‌ها در زمان‌های طولانی: صفحات ۳۶، ۴۹ و ۵۰.
- مه‌پاش فراصوت (Ultrasonic Nebulizer - USN): معادله لانگ، رابطه معکوس فرکانس ارتعاش پیزوالکتریک با قطر قطرات مه و ملزومات حلال‌زدایی در ICP: صفحات ۱۱، ۱۸، ۱۹ و ۳۳.
- ن
- نسبت توزیع در استخراج مایع-مایع (LLE Distribution Ratio): محاسبه کسر باقیمانده در فاز آبی (q_n) و مقایسه راندمان استخراج تک‌مرحله‌ای و چندمرحله‌ای: صفحات ۵۸، ۶۳، ۶۴، ۸۰، ۱۵۰ و ۱۵۳.
- نقاط مرکزی (Center Points): نقش آزمایش‌های تکراری در نقطه صفر طرح فاکتوریل جهت ارزیابی انحنای رویه پاسخ و ناتوانی در تفکیک ضرایب درجه دوم خالص: صفحات ۸۳، ۸۹ و ۹۰.
- نفوذ گردابی (Eddy Diffusion) - ترم A : تعدد مسیرهای فیزیکی در میان ذرات بستر، استقلال کامل از سرعت خطی فاز متحرک و صفر بودن در ستون‌های مویینه: صفحات ۶۰، ۷۹ و ۸۰.
- و
- وان دیملتر (Van Deemter Equation): بهینه‌سازی سرعت خطی فاز متحرک ($u_{opt} = \sqrt{B/C}$) و کمترین ارتفاع معادل بشقابک تئوری (H_{min}) در کروماتوگرافی گازی: صفحات ۶۱، ۶۲، ۸۰، ۱۵۱ و ۱۵۸.
- ولتامتری چرخه‌ای (Cyclic Voltammetry - CV): بررسی اثر سرعت روبش بر نسبت جریان‌های پیک در سیستم‌های شبه‌برگشت‌پذیر و کاتالیتیکی: صفحات ۳۶، ۳۷، ۴۹، ۵۰، ۵۱ و ۵۲.

فهرست منابع و مراجع

الف) مراجع و اسناد رسمی فارسی (Official Persian References)

- ساسکوگ، د. ا.، وست، د. م.، هولر، ف. ج.، و کروچ، س. ر. (۱۳۹۸). مبانی شیمی تجزیه (ترجمه ع. سلاجقه و ز. حبیبی). انتشارات دانشگاه شهید باهنر کرمان.
- اسکوگ، د. ا.، هولر، ف. ج.، و کروچ، س. ر. (۱۴۰۰). اصول تجزیه دستگاهی (ترجمه ع. م. حاجی شعبانی، ح. ا. شمس پور و م. ا. نجفی). انتشارات دانشگاه شهید چمران اهواز.
- بارد، آ. ج.، و فاکنر، ل. ر. (۱۳۹۷). روش‌های الکتروشیمیایی: اصول و کاربردها (ترجمه س. م. گولابی و ح. راشدی). انتشارات دانشگاه تبریز.
- کریستین، گ. د. (۱۳۹۲). شیمی تجزیه (ترجمه س. م. پورمرتضوی، م. صادقی و م. س. کاظمی). انتشارات دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی.
- موننگومری، د. س. (۱۳۹۹). طراحی و تحلیل آزمایش‌ها (ترجمه ن. ایوانی و ر. بیات). انتشارات دانشگاه امام حسین (ع).
- میلر، ج.، و میلر، ج. (۱۳۹۵). آمار و کمومتریکس در شیمی تجزیه (ترجمه م. بهبهانی و م. م. برنجی). انتشارات آراد کتاب.

ب) منابع استاندارد بین‌المللی (International Academic References)

- *Electrochemical methods: Fundamentals* (۲۰۲۲). White, H. S & Bard, A. J., Faulkner, L. R. and applications (3rd ed). Sons & John Wiley.
- *Chemometrics: Data analysis for the laboratory and chemical plant* (۲۰۱۸). Brereton, R. G. (ed). Sons & John Wiley.
- *Analytical chemistry* (7th ed). John Schug, K. A & Christian, G. D., Dasgupta, P. K. Sons & Wiley.
- *Unified separation science* (۱۹۹۱). Giddings, J. C. Sons & John Wiley.
- *Atomic and molecular spectroscopy: Basic concepts and applications* (۲۰۱۲). Guillermo, G. Cambridge University Press.
- *Modern analytical chemistry* (۲۰۰۰). Harvey, D. McGraw-Hill.
- *Statistics and chemometrics for analytical chemistry* (۲۰۱۸). Miller, J. C & Miller, J. (7th ed). Pearson Education.

- **Montgomery, D. C.** (۲۰۲۰) *Design and analysis of experiments* (۱۰th ed) Sons & John Wiley
- **Poole, C. F.** (۲۰۰۳) *The essence of chromatography* Elsevier Science
- **Crouch, S. R & ,Skoog, D. A., Holler, F. J** (۲۰۱۸) *Principles of instrumental analysis* (۷th ed) Cengage Learning
- **Crouch, S. R & ,Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J** (۲۰۲۲) *Fundamentals of analytical chemistry* (۱۰th ed) Cengage Learning
- **Dolan, J. W & ,Snyder, L. R., Kirkland, J. J** (۲۰۱۰) *Introduction to modern liquid chromatography* (۳rd ed) Sons & John Wiley
- **Wang, J** (۲۰۰۶) *Analytical electrochemistry* (۳rd ed) Sons & John Wiley