

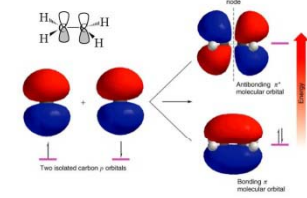
www.salampnu.com

سایت مرجع دانشجوی پیام نور

- ✓ نمونه سوالات پیام نور : بیش از ۱۱۰ هزار نمونه سوال همراه با پاسخنامه
- تستی و تشریحی
- ✓ کتاب ، جزوه و خلاصه دروس
- ✓ برنامه امتحانات
- ✓ منابع و لیست دروس هر ترم
- ✓ دانلود کاملاً رایگان بیش از ۱۴۰ هزار فایل مختص دانشجویان پیام نور

www.salampnu.com





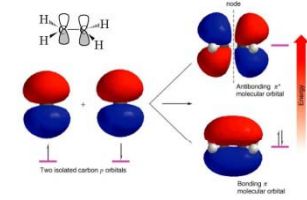
درس شيمي تجزيه دستگاهي

نام منبع: کتاب شيمي تجزيه دستگاهي تاليف Christian

(ترجمه سيد احمد مير شكري)

تعداد واحد: ۳

تهيه کننده: مهران جوانبخت (دکترى شيمي تجزيه)



مقدمه اي بر روشهاي طيف بيني

طيف بيني **Uv-Vis**

طيف بيني مادون قرمز و رامن

طيف سنجي جذب اتمي، نشر اتمي و فلورسانس اتمي

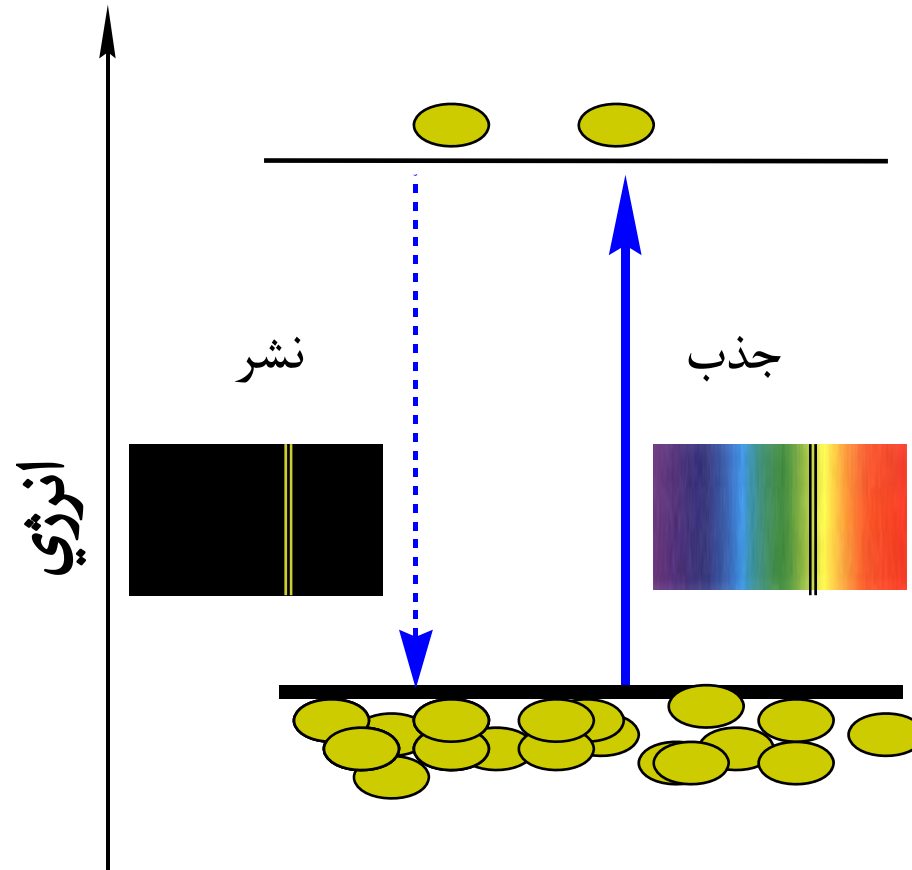
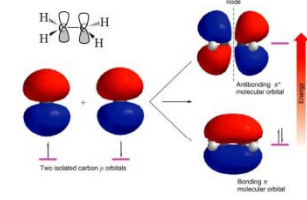
طيف بيني رزونانس مغناطيسي هسته

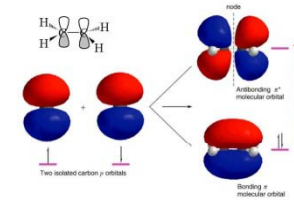
طيف سنجي جرمي

کروماتوگرافي فاز مایع و فاز جامد

کروماتوگرافي گازي

مقدمه اي بر روشهاي طيف بيني





◆ مقدمه

◆ مباني تئوري

◆ ساختمان دستگاههاي طيف سنجي

◆ فیلتر

◆ منشور

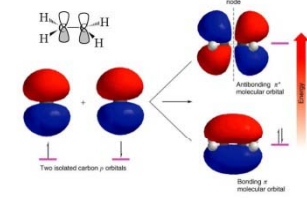
◆ تکفام ساز

◆ آشکار ساز

◆ طيف بيني تبديل فوريه

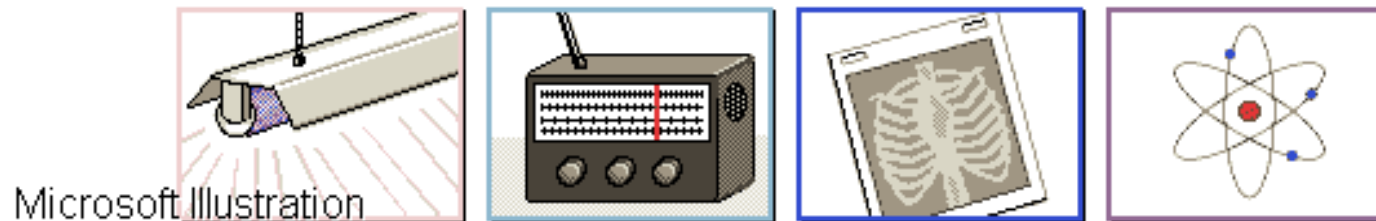
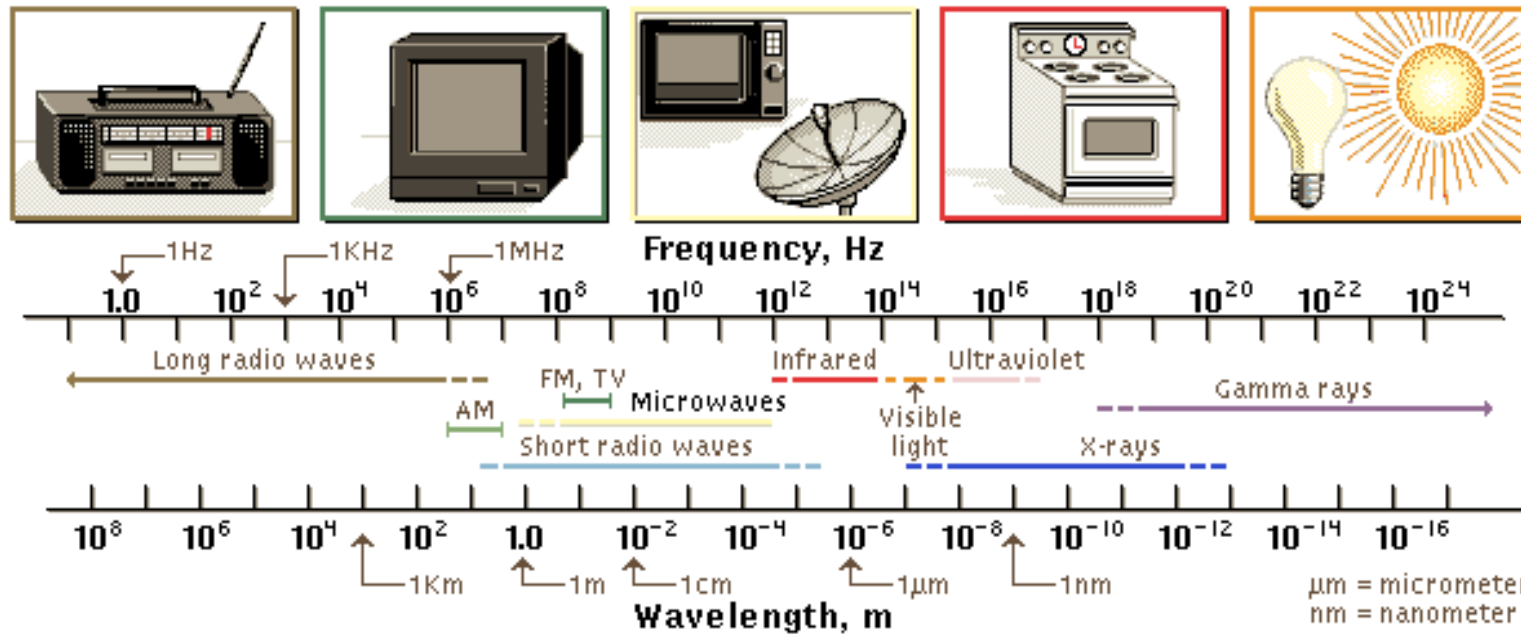
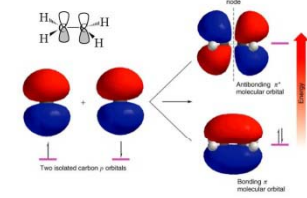
◆ تجزيه هاي کمي

هدف از این فصل

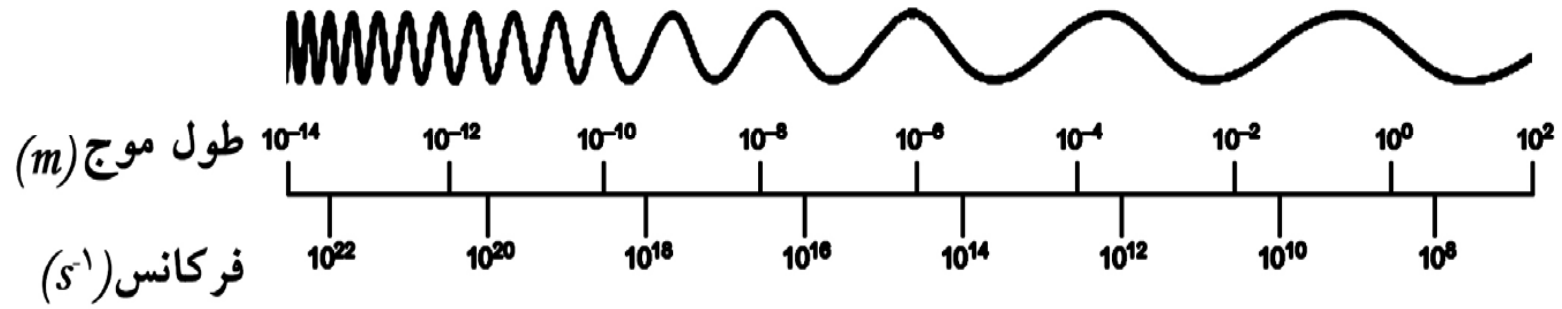
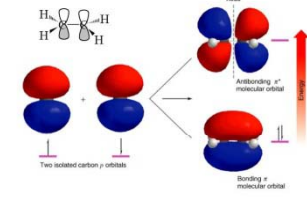


- آشنایی با محدوده فرکانس و طول موج تابشهای مختلف الکترو مغناطیسی
- کاربرد امواج الکترو مغناطیس در طیف بینی و طیف سنجی
- شرح مختصر مهمترین روشهای طیف بینی
- آشنایی کلی با دستگاهوری طیف سنج

امواج الكترومغناطيس

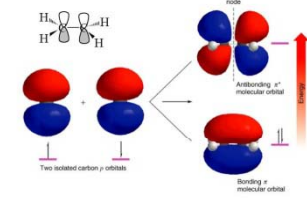


امواج الکترومغناطیس

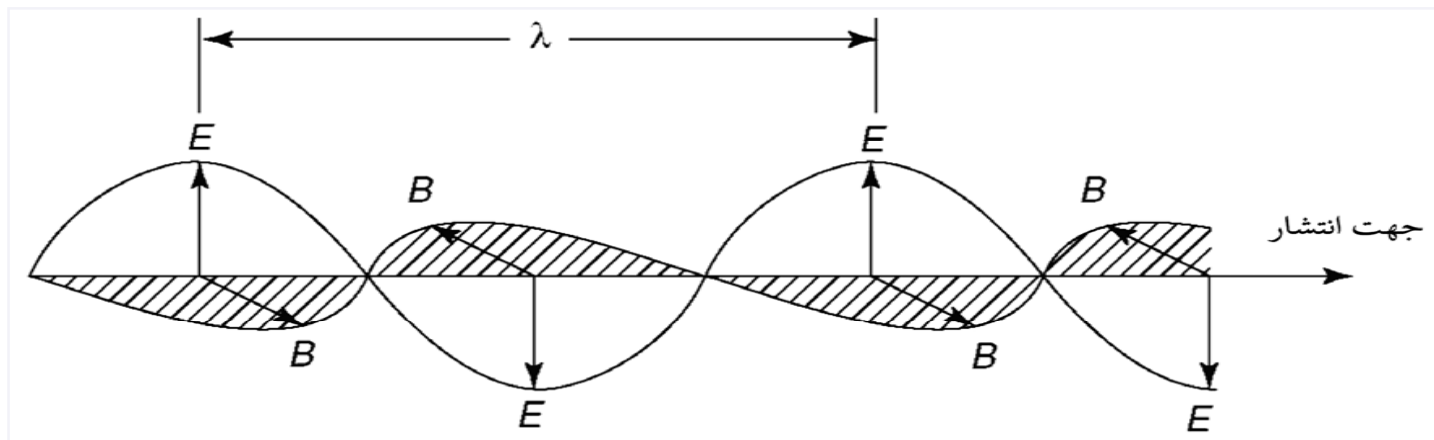


نوع انتقال	برانگیختگی هسته اتم	الکترونهاى لایه های داخلی	الکترونهاى ظرفیت	ارتعاشهای مولکول	چرخشهای مولکول	رزونانس مغناطیسی هسته	
ناحیه طیفی	اشعه γ	اشعه X	UV	Vis	IR	MW	RW

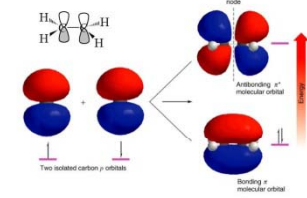
میدانهای الکتریکی و مغناطیسی نور الکترومغناطیس



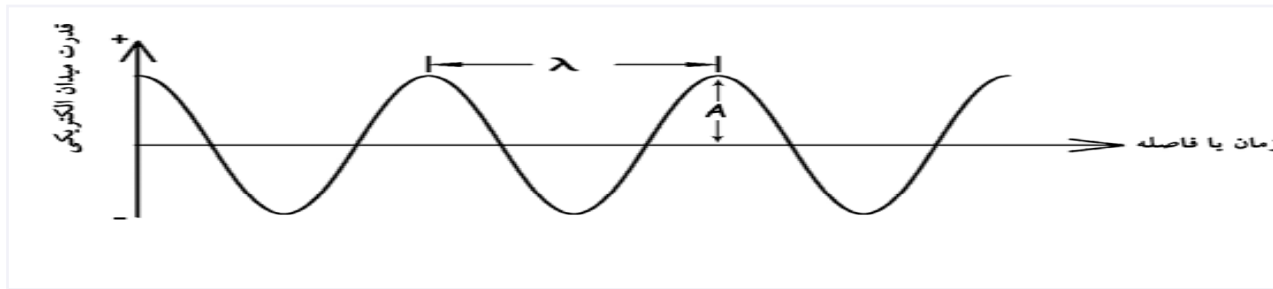
نمایش یک شعاع تک فام؛ میدانهای الکتریکی و مغناطیسی و جهت انتشار آنها



انرژی امواج الکترومغناطیس



نمایش دوبعدی بردار الکتریکی



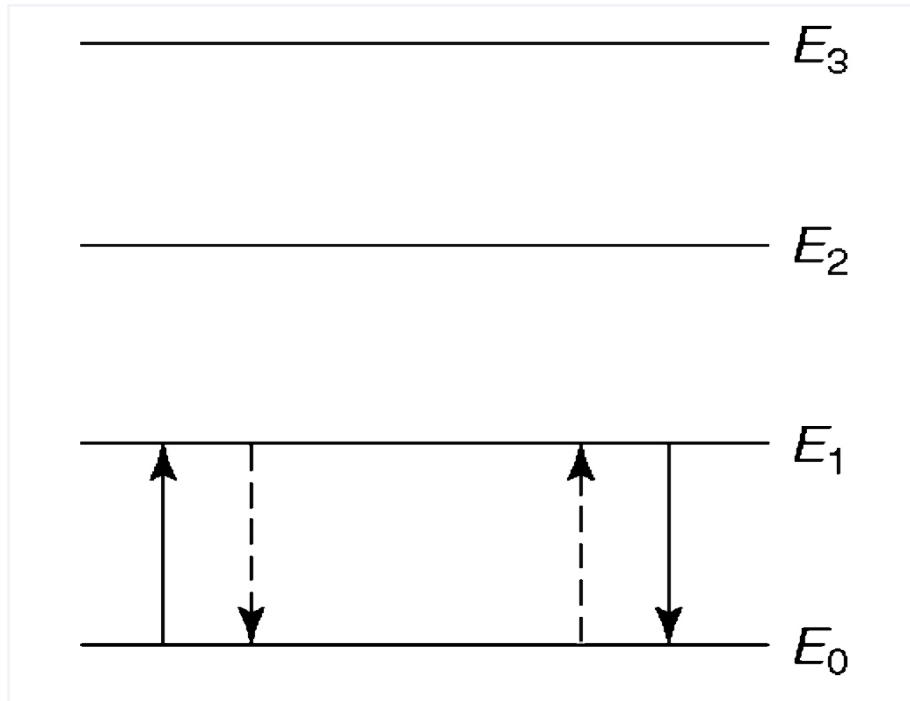
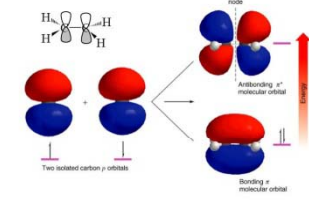
$$C = \lambda \nu$$

$$C = 3 \times 10^8 \text{ m/s}$$

$$\text{Energy} = h\nu = hc/\lambda$$

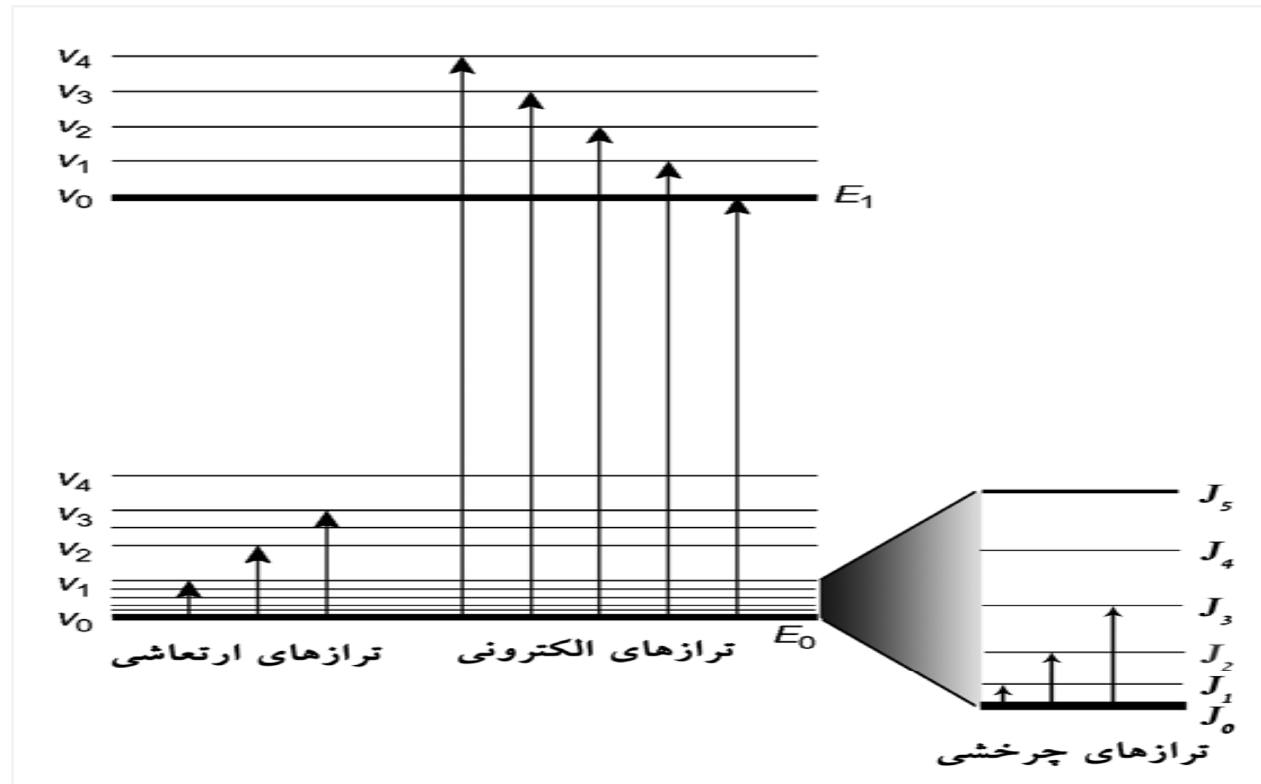
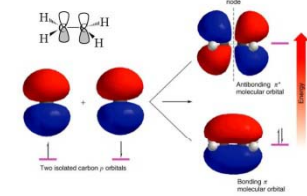
$$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ Js}$$

سطوح کوانتیده انرژی

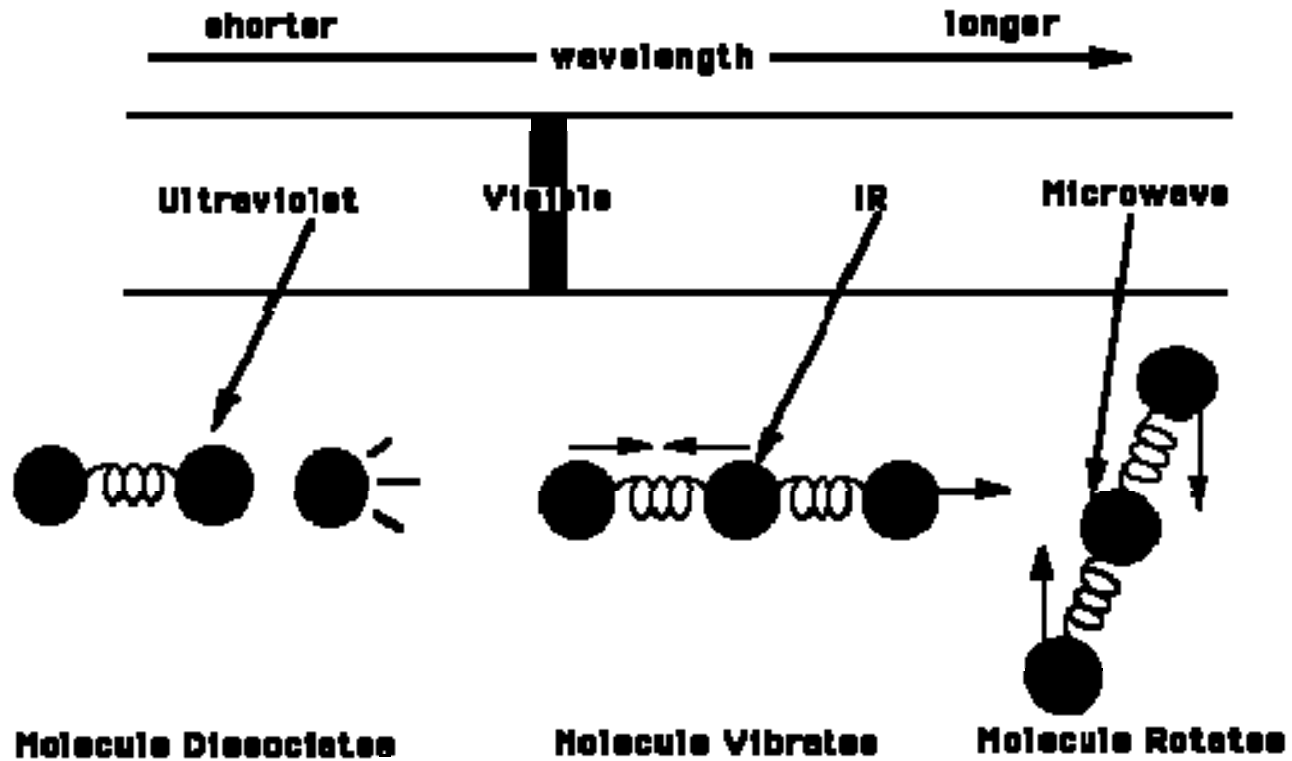
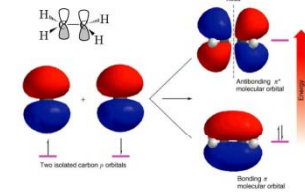


$$\nu = \frac{E_1 - E_0}{h}$$

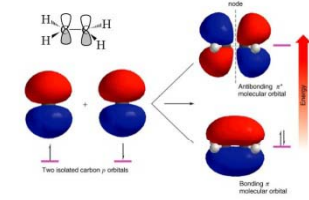
ترازهای چرخشی، ارتعاشی و الکترونی یک مولکول



ترازهاي چرخشي ، ارتعاشي و الكتروني يك مولكول



انواع روشهای طیف بینی



Absorption

جذبی

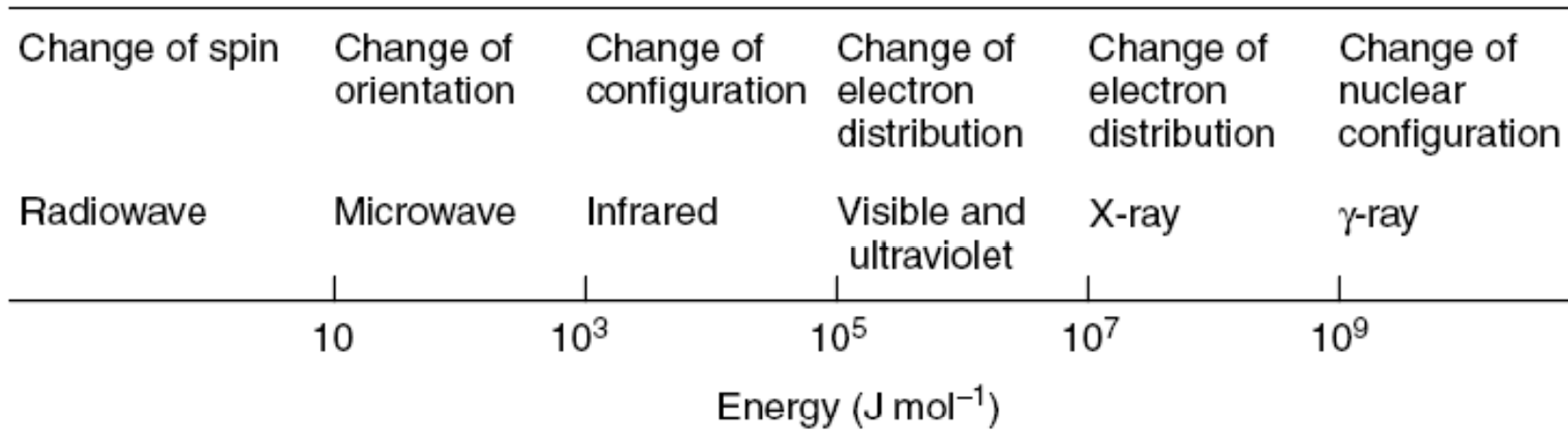
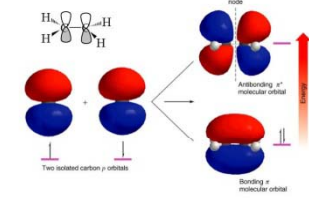
Emission

نشری

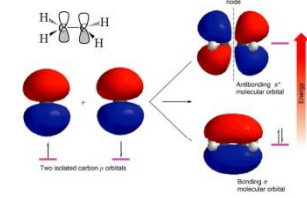
Scattering

پراکندگی

روشهای طیف بینی و حالت‌های انرژی



ساختمان دستگانه‌های طیف سنجی



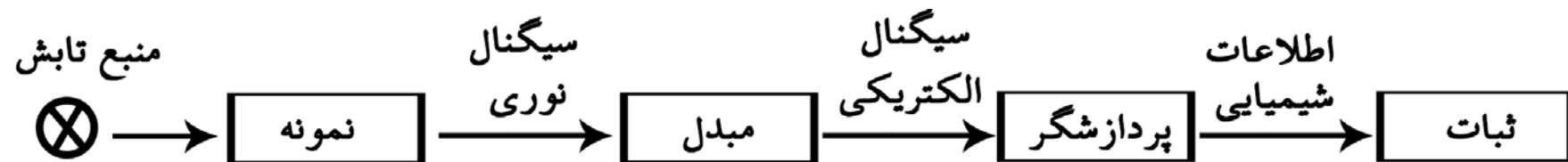
منبع تابش □

مونوکروماتور □

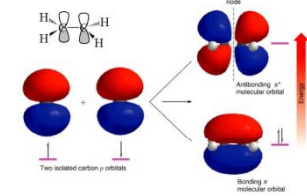
آشکارساز □

پردازشگر □

ثبات □

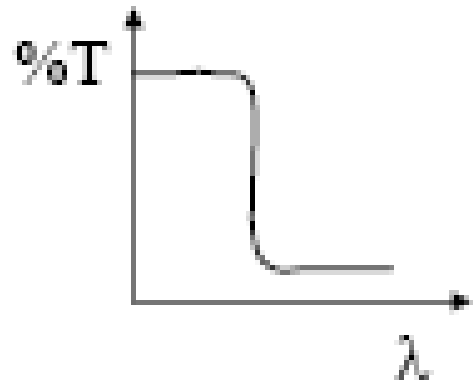


فیلترها

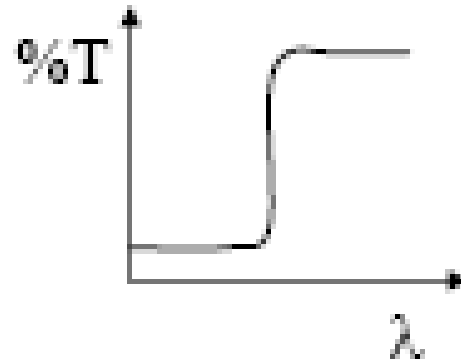


فیلترهای جذبی

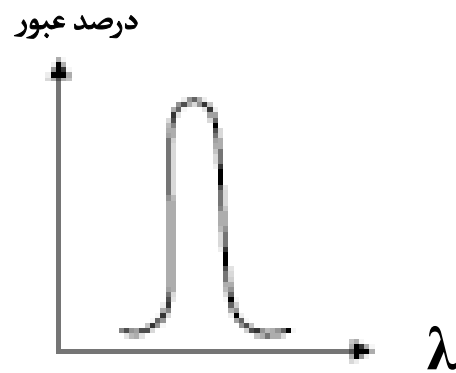
Short pass filter



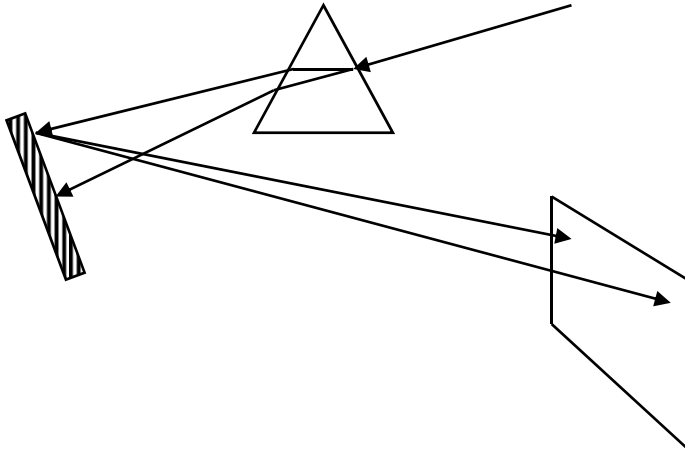
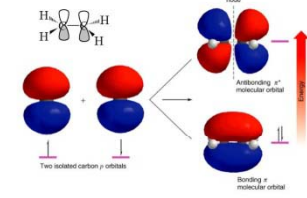
Long pass filter



فیلترهای تداخلی



منشور



$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{\sin \phi_1}{\sin \phi_2}$$

Φ_1 : زاویه برخورد

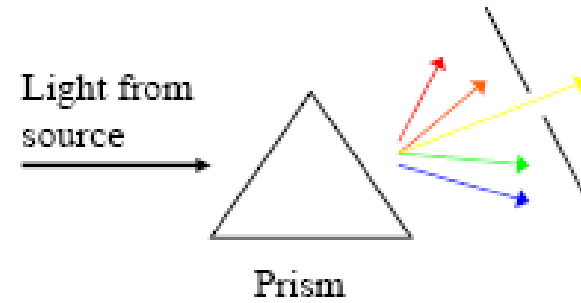
Φ_2 : زاویه شکست

n_1 : ضریب شکست محیط خارجی

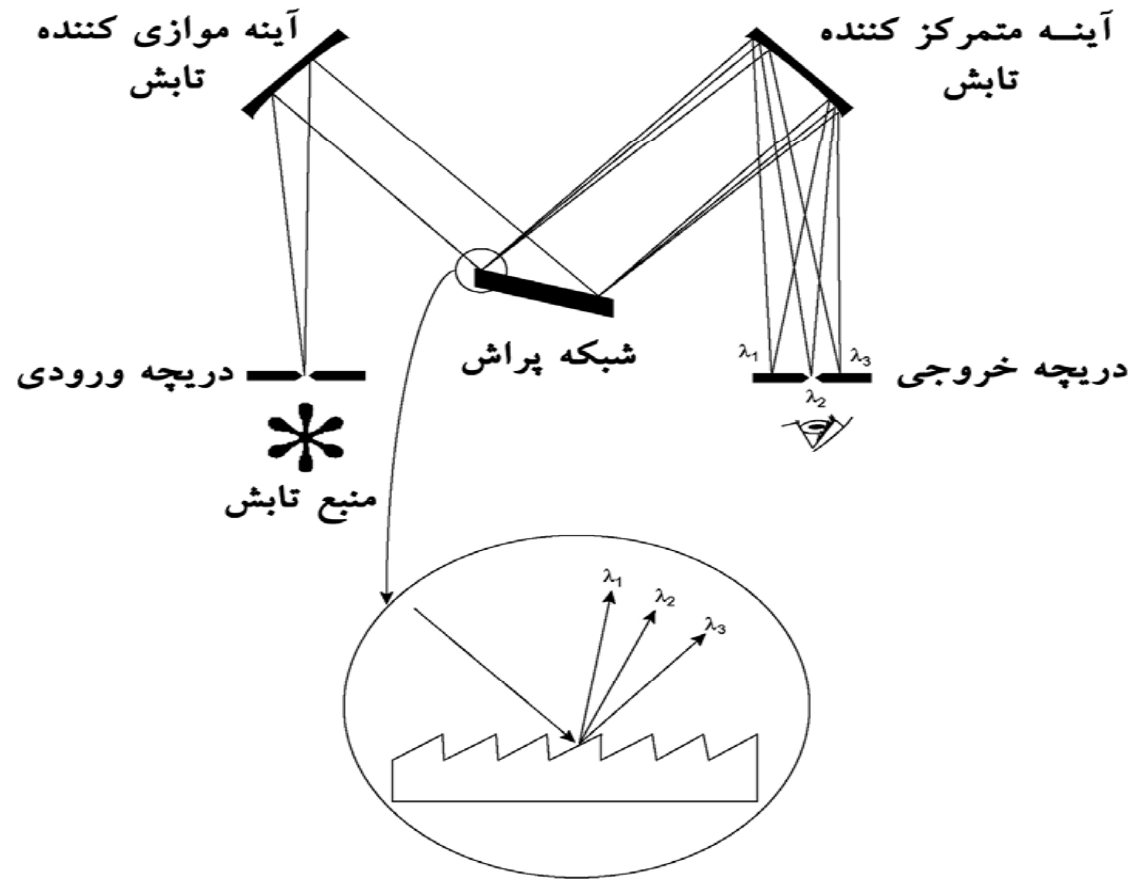
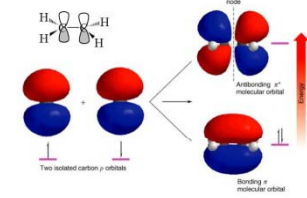
n_2 : ضریب شکست منشور

پاشندگی منشور

$$\frac{d\phi}{d\lambda} = \frac{d\phi}{dn} \times \frac{dn}{d\lambda}$$

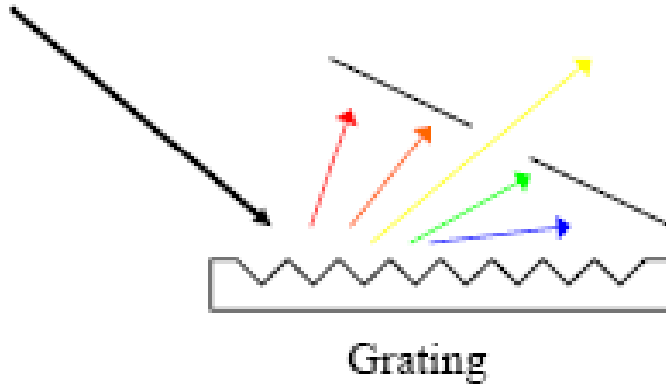
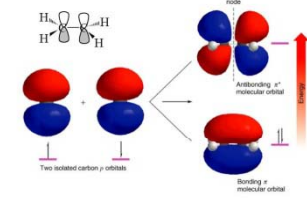


مسیر نوری در یک تکفام ساز



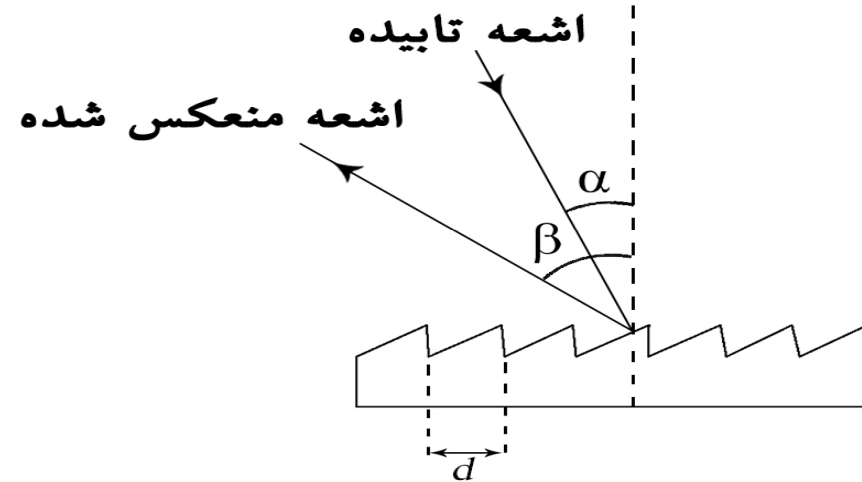
Grating

شبكة



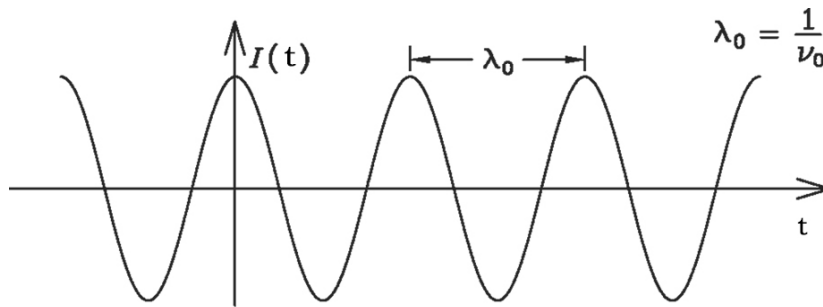
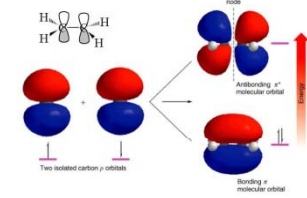
يك نوع شبكة انعكاسي

نرمال شبکه

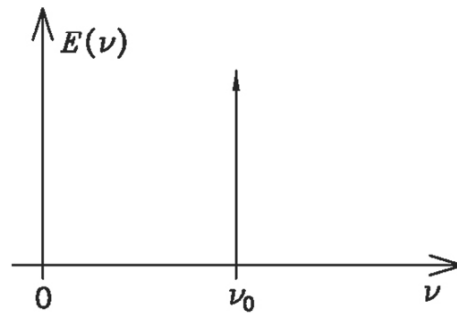


$$n\lambda = d (\sin i + \sin r)$$

تبدیل فوریه



طیف حوزه زمانی



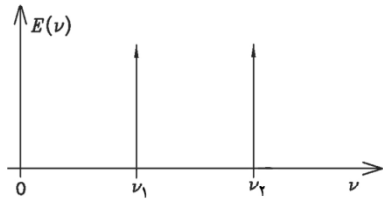
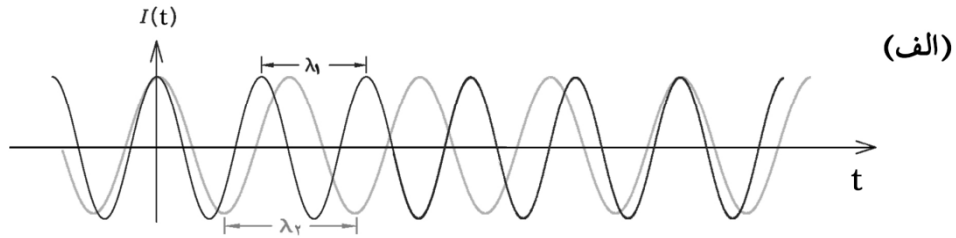
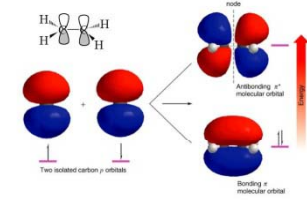
طیف حوزه فرکانسی

$$I_{(x)} = \int_{-\infty}^{\infty} \beta_{(\lambda)} \cos(\epsilon\pi x \bar{\nu} d\bar{\nu})$$

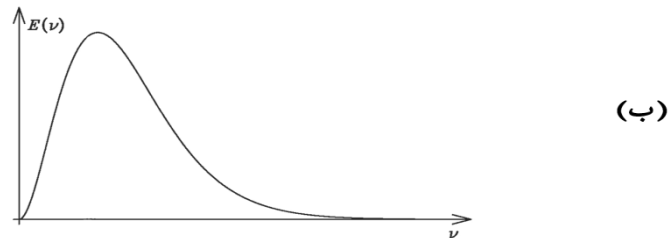
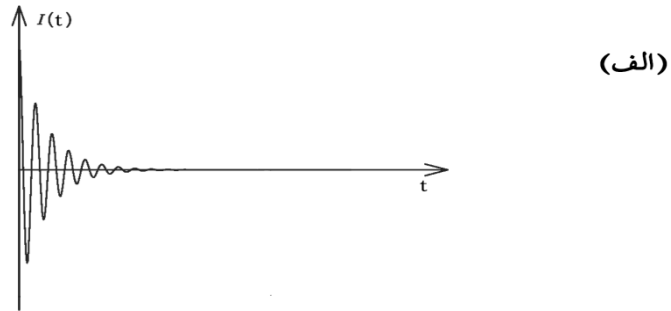
$$\beta_{(\bar{\nu})} = \int_{-\infty}^{\infty} I_{(x)} \text{Cos}(\epsilon\pi x \bar{\nu}) dx$$

زوج‌های تبدیل فوریه

تبدیل فوریه

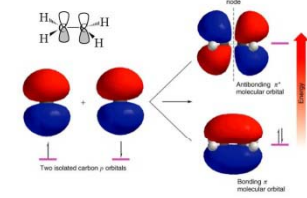


طیف حوزه زمانی و حوزه فرکانسی
برای یک شعاع تابش شامل دو طول موج λ_1 و λ_2 .



تداخل نما (الف) و طیف معمولی
(ب) برای یک منبع چند فام

مزایای طیف تبدیل فوریه



➤ بهبود نسبت سیگنال به نویز (S/N)

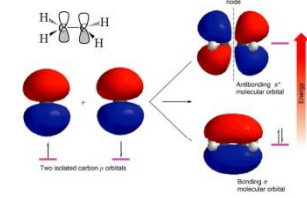
این مزیت که به بهبود نسبت سیگنال به نویز (S/N) در واحد زمان مربوط می شود و با ریشه دوم تعداد معدل گیریهای انجام شده متناسب است

$$\left(\frac{S}{N} \right)_{FT} = \frac{nS}{\sqrt{n}N} = \sqrt{n} \left(\frac{S}{N} \right)_{\text{پاشنده}}$$

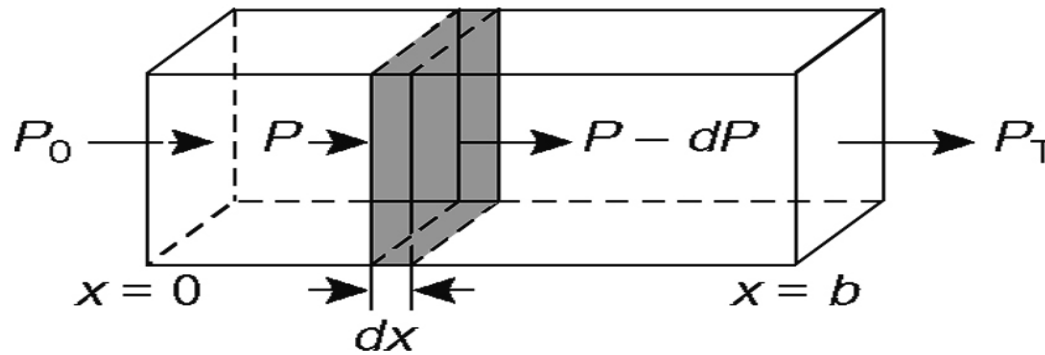
➤ افزایش سرعت، دقت و قدرت تفکیک

از آنجایی که در دستگاههای تبدیل فوریه (FT) نیازی به درجه های ورودی و خروجی و شبکه پراش نیست، تمام توان منبع می تواند به طور پیوسته به نمونه تابانده شود، بنابراین سرعت، دقت و قدرت تفکیک افزایش می یابد.

تجزیه های کمی



قانون بیر-لامبرت

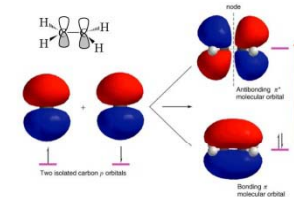


$$A = \epsilon b c$$

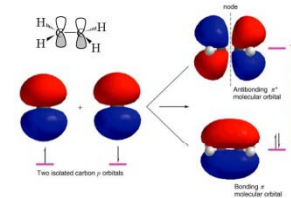


Worth1000.com

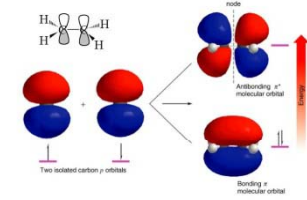
طيف بيني Uv-Vis



هدف از این فصل



- آشنایی کامل با طیف بینی جذبی ماورای بنفش - مرئی
- آشنایی با مکانیزم و انواع روشهای طیف نور سنجی
- آشنایی با دستگاهوری طیف سنج
- کاربرد طیف بینی **Uv-Vis** در تجزیه های کیفی و کمی



مقدمه

جذب مولكولي

انتقالهاي الكتروني

گروههاي رنگساز و رنگيار

قانون بير

انحراف از قانون بير

کاربرد طيف نورسنج Uv-Vis

دستگاهوري در طيف بيني Uv-Vis

منابع تابش

مونوکروماتور

سلولهاي نمونه

آشکارساز

فوتکتير کننده

فوتولتايي

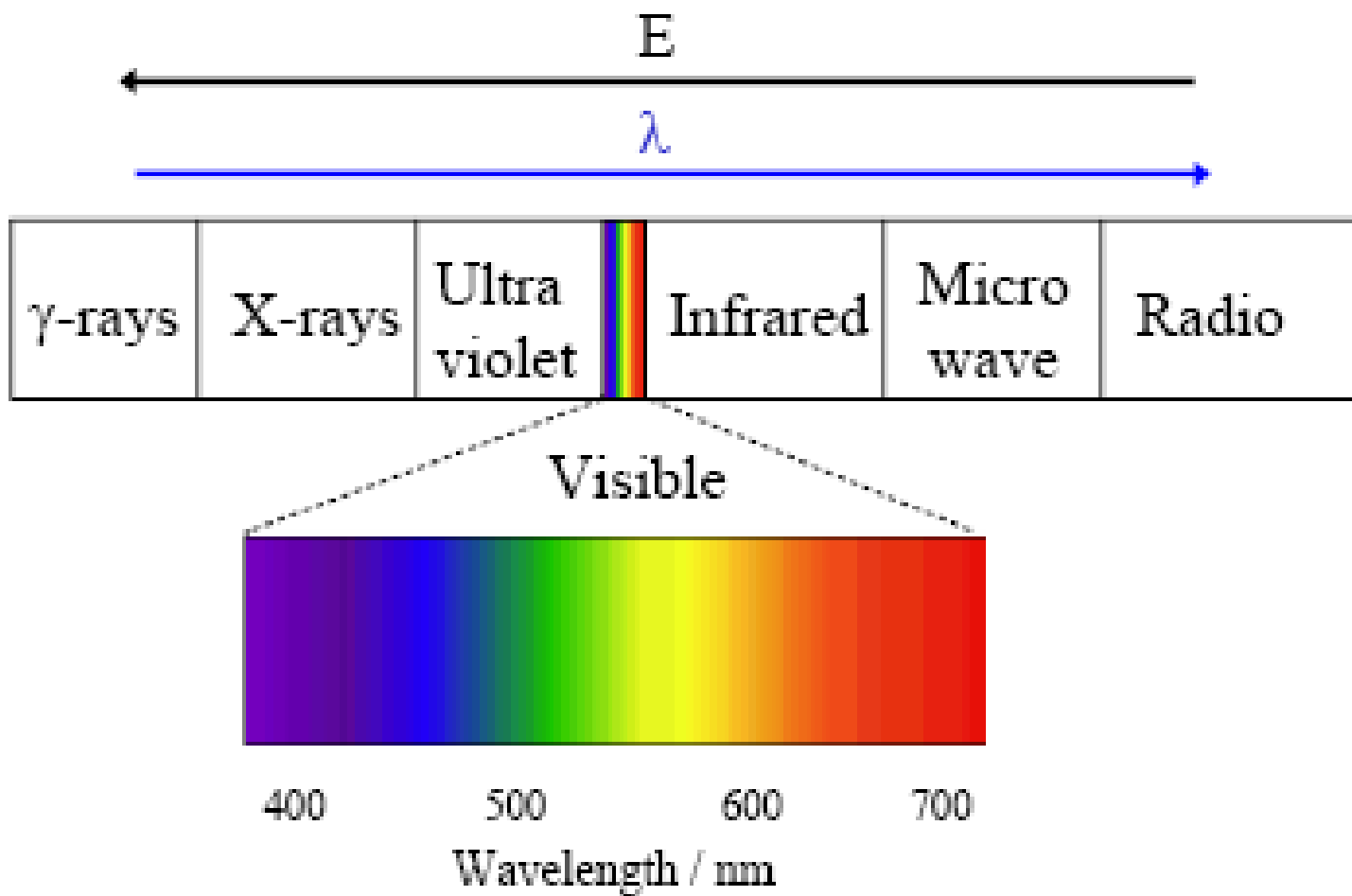
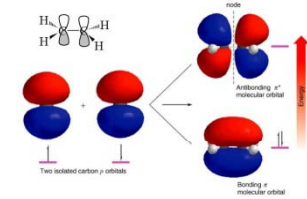
فتو لوله

طيف نورسنجهاي تک پرتوي

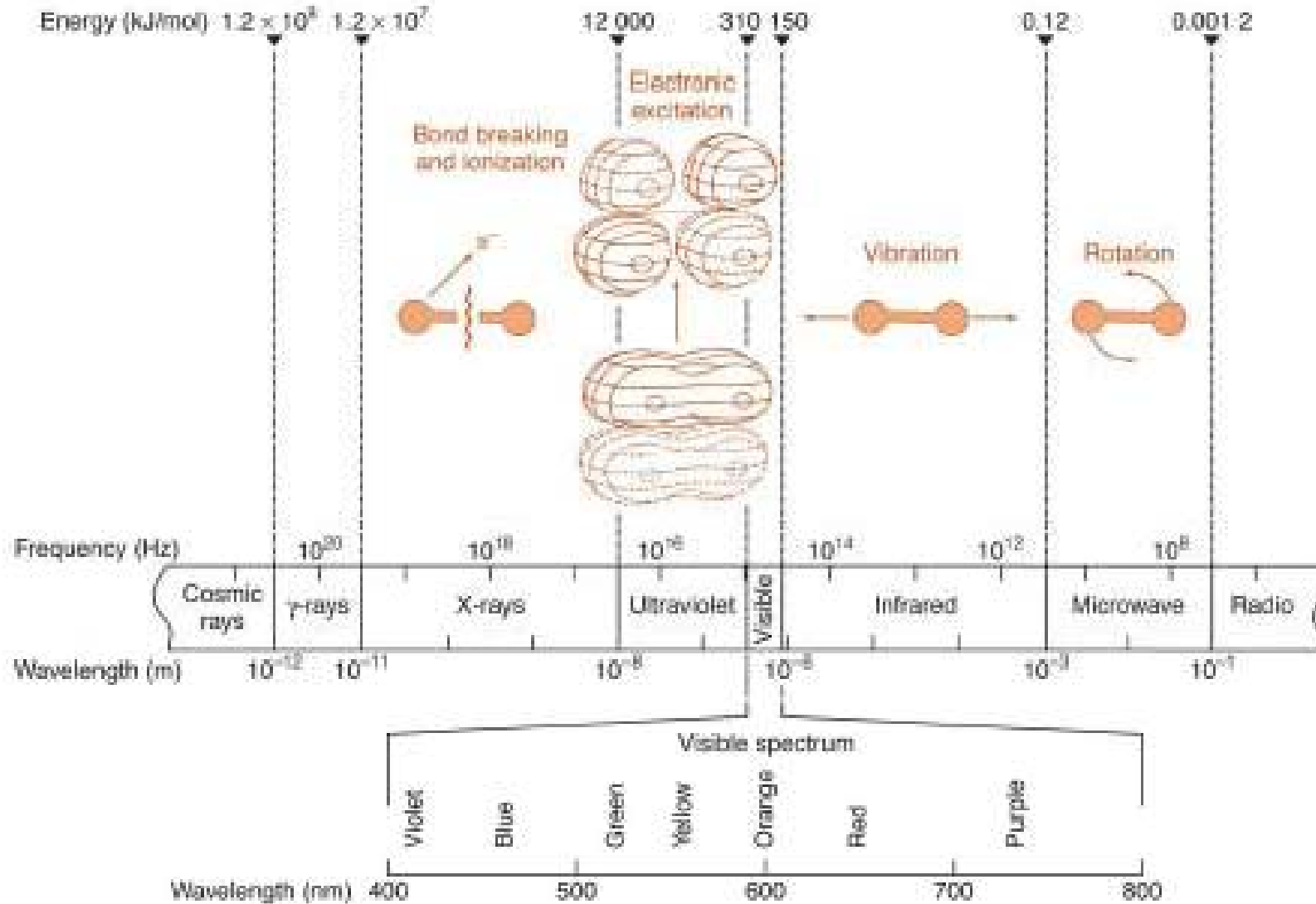
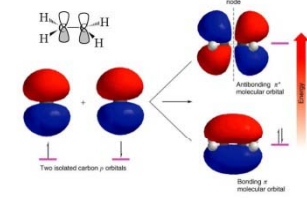
طيف نورسنجهاي دو پرتوي

فوتومتر

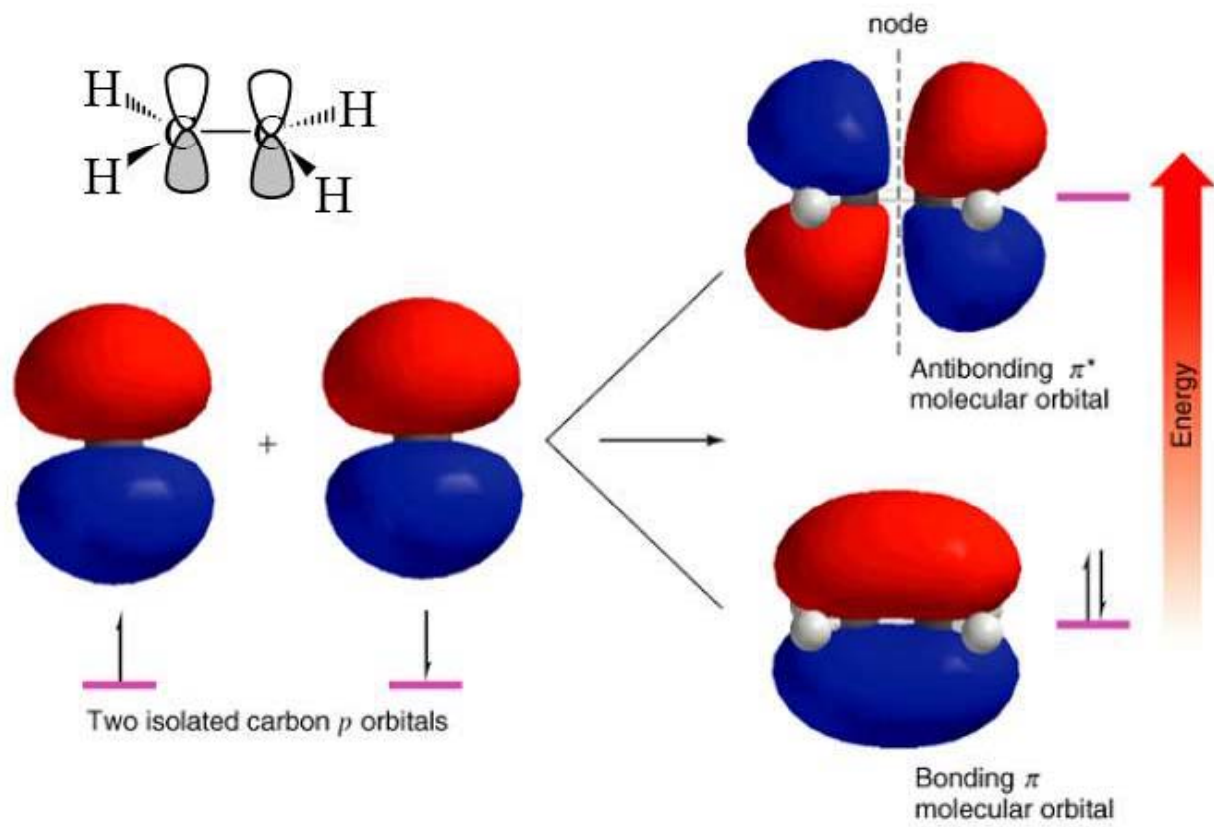
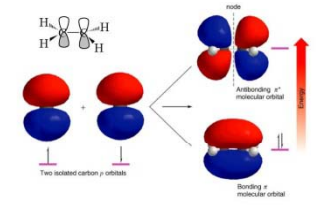
تابش الکترومغناطیس



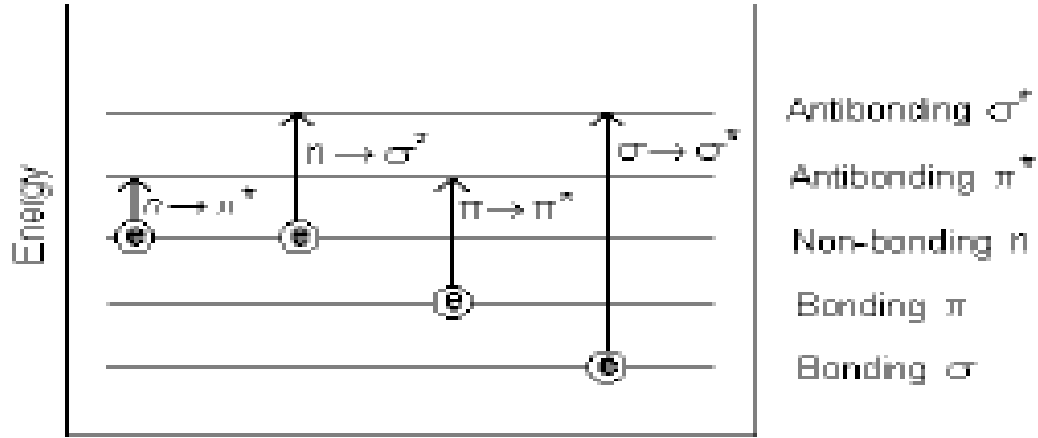
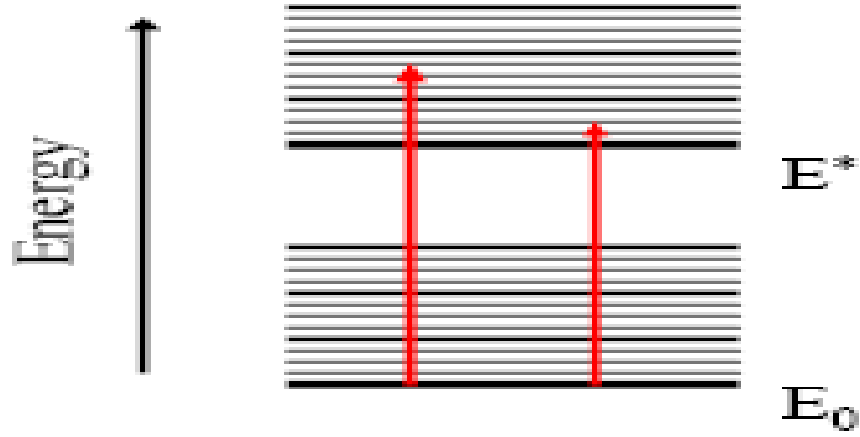
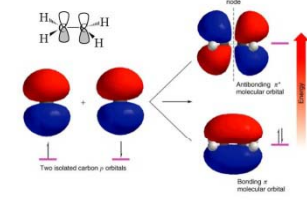
تابش الکترومغناطیس



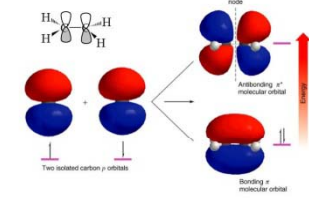
انتقالهاى الكتروني



انتقالهاي الكتروني

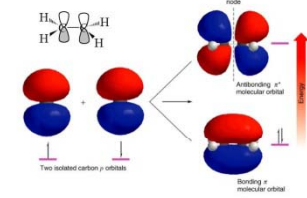


جذب نور مرئي و رنگ مکمل آن



Wavelength of maximum absorption (nm)	Colour absorbed	Colour observed
380-420	Violet	Green-Yellow
420-440	Violet-Blue	Yellow
440-470	Blue	Orange
470-500	Blue-Green	Red
500-520	Green	Purple
520-550	Yellow-Green	Violet
550-580	Yellow	Violet-Blue
580-620	Orange	Blue
620-680	Red	Blue-Green
680-780	Purple	Green

گروههاي رنگساز و رنگيار



گروههاي رنگساز:

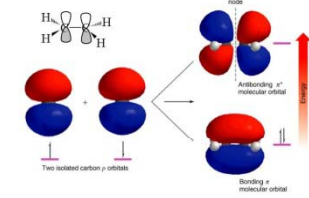
گروههايي در مولكول كه با جذب نور باعث رنگ ماده مي شوند.

مثال: **-COOH** ، **-NH₂** ، **-Br**

گروههاي رنگيار:

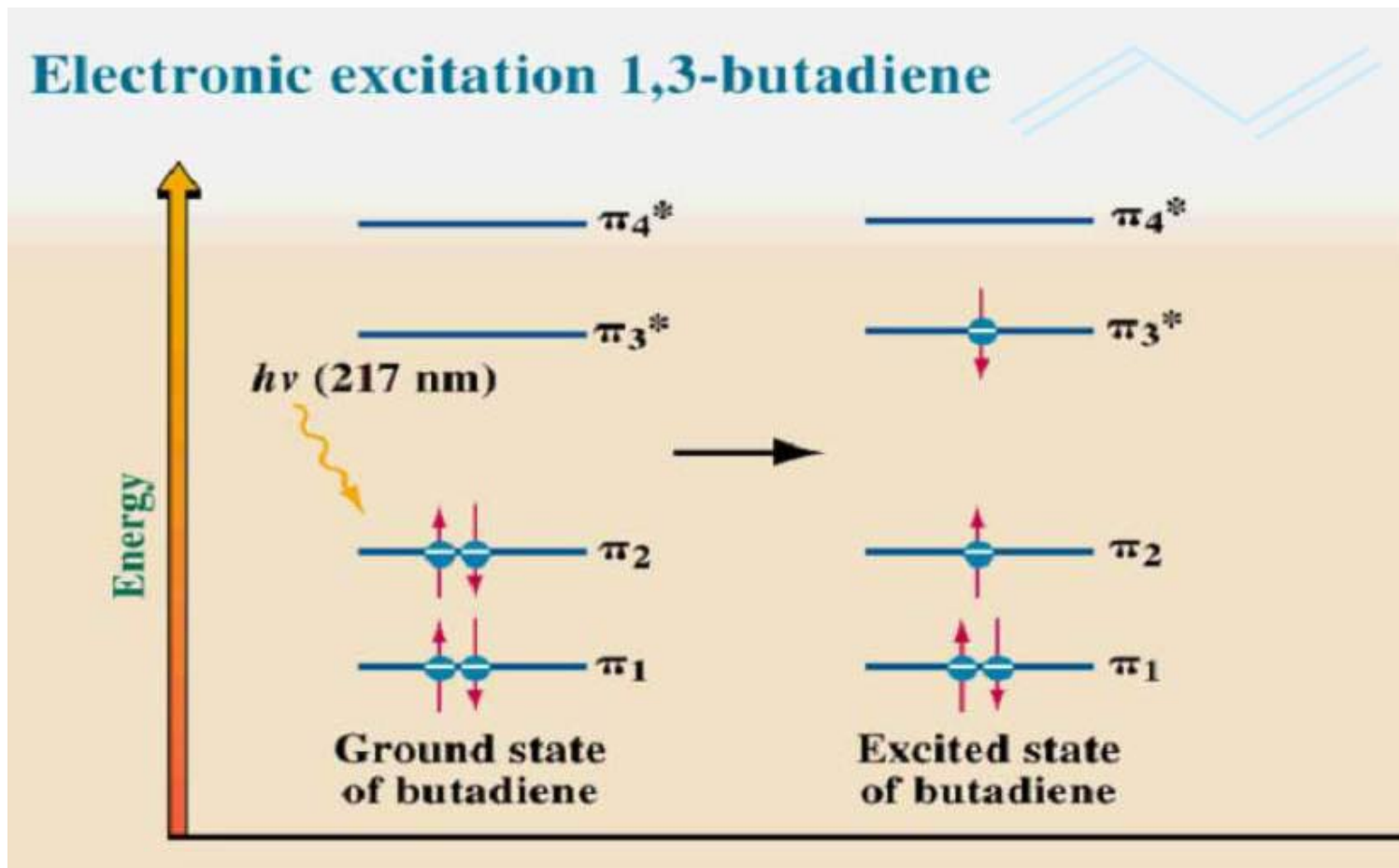
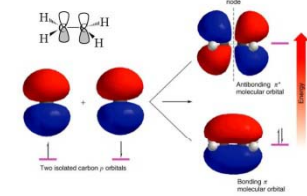
گروههايي كه خودشان رنگ ندارند ولي شدت رنگ يك رنگساز را افزايش مي دهند.

رنگسازهاي مزدوج

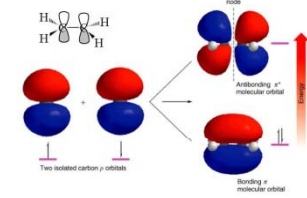


Name	Structural Formula	λ_{\max} (nm)	Energy (kcal/ mol)
ethylene	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	165	173
1,3-butadiene	$\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2$	217	132
(3E)-1,3,5-hexatriene	$\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$	268	107
(3E, 5E)-1,3,5,7-octatetraene	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}=\text{CH})_2\text{CH}=\text{CH}_2$	290	92

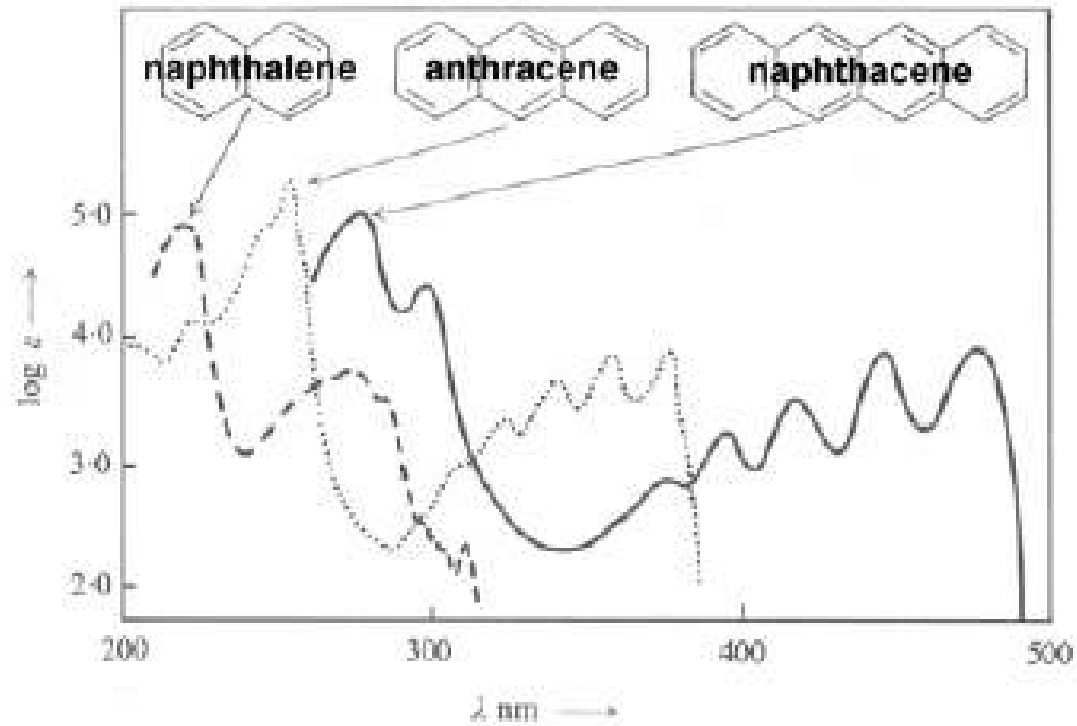
انتقالهای الکترونی در ۱،۳-بوتادین



هیدروکربنهای آروماتیک

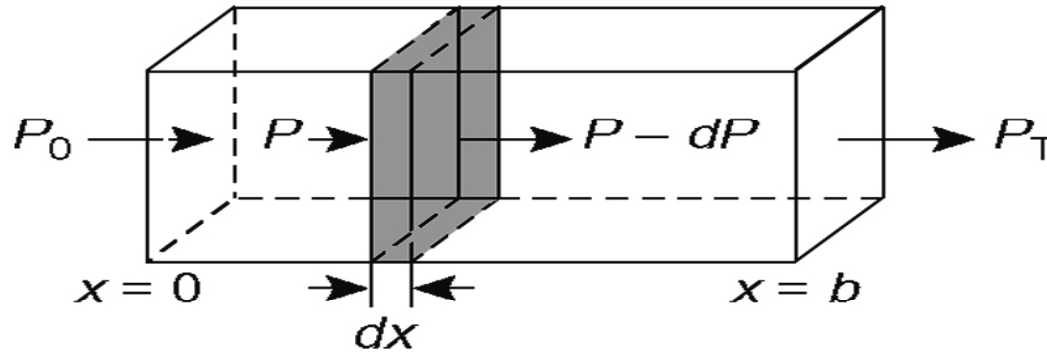
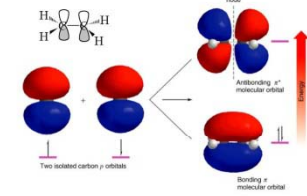


در هیدروکربنهای آروماتیک با افزایش تعداد حلقه، طول موج جذب افزایش می یابد.



Beer's Law

قانون بير

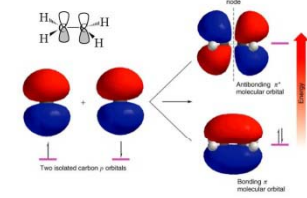


$$A = \epsilon b c$$

A: جذب
b: مسير نوري

C: غلظت
 ϵ : جذب مولي

جذب کلي

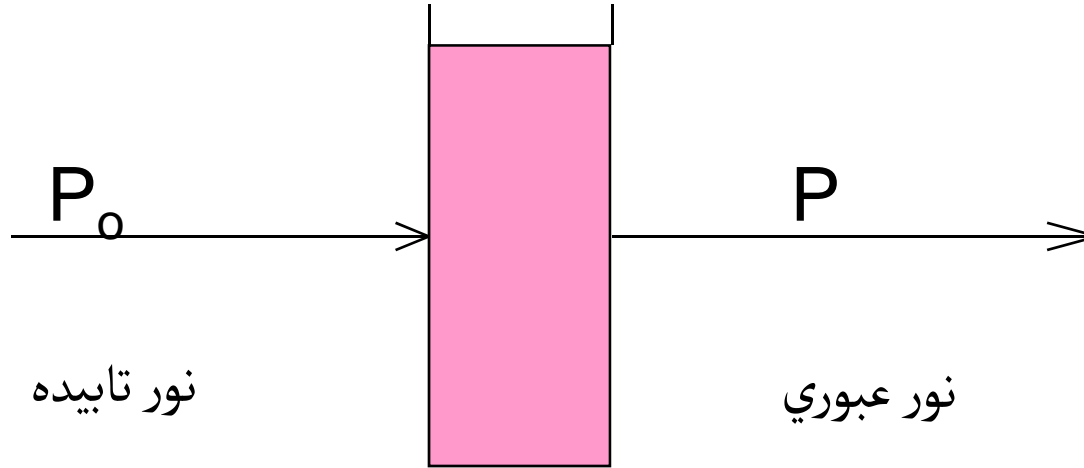
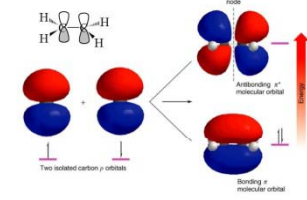


$$A_T = A_1 + A_2 + A_3 + \dots A_n$$

$$A_T = \epsilon_1 \mathbf{bc}_1 + \epsilon_2 \mathbf{bc}_2 + \epsilon_3 \mathbf{bc}_3 + \dots \epsilon_n \mathbf{bc}_n$$

Transmittance

عبور



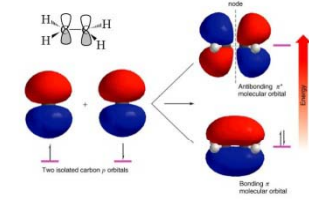
$$T = \frac{P}{P_0}$$

$$\%T = \frac{P}{P_0} \times 100$$

درصد عبور

$$A = -\log_{10} T = \log_{10} \frac{P_0}{P}$$

انحراف از قانون بیر



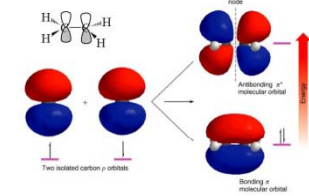
■ غلظت بالا

■ برهمکنشهای شیمیایی

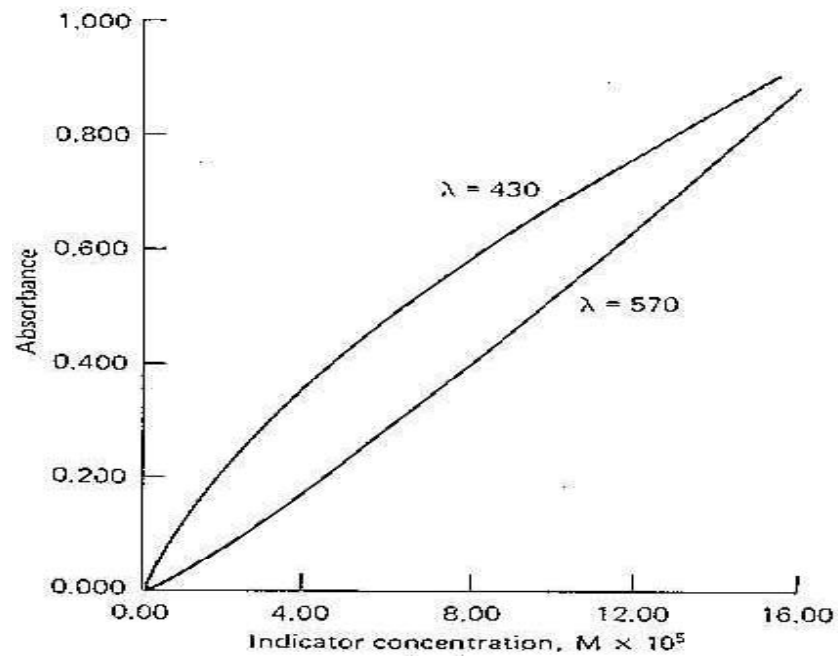
■ تابش های چند فام

■ نورهای سرگردان (**stray light**)

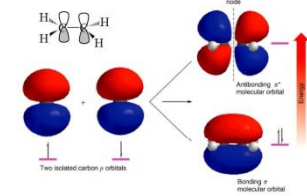
انحراف از قانون بیر به علت وجود واکنشهای تعادلی



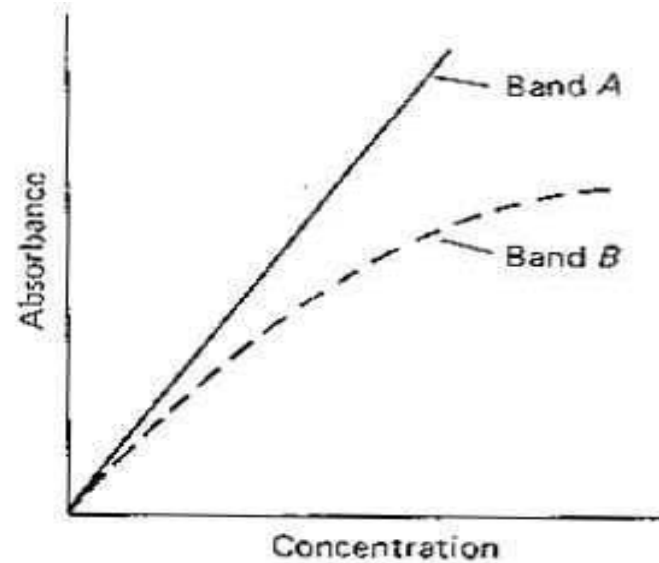
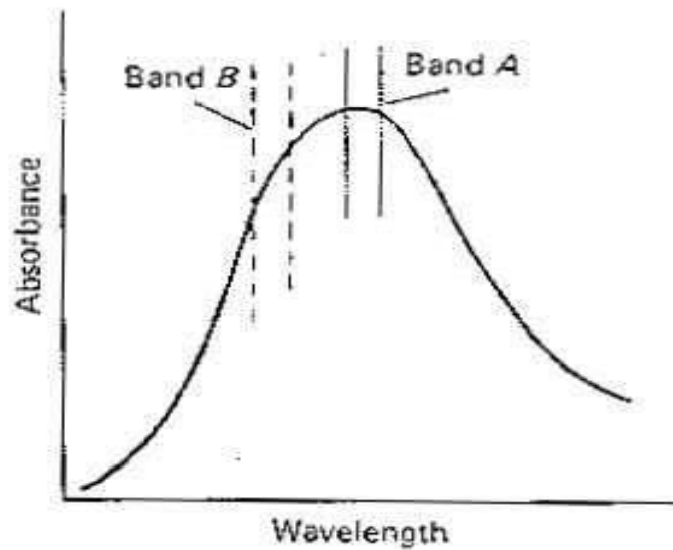
تغییرات جذب بر حسب غلظت برای یک شناساگر HIn که با گونه In^- در تعادل می باشد.



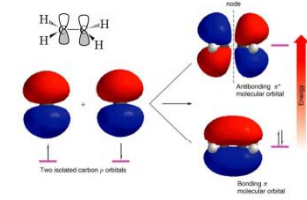
نورهاي چند فام (polychromatic radiation)



باند طيفي **A** انحراف كمي از قانون بير نشان مي دهد در حالي كه باند طيفي **B** به علت اينكه چند فام است انحراف زيادي نشان مي دهد.



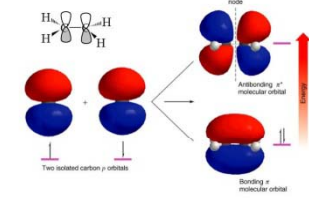
تابش چند فام



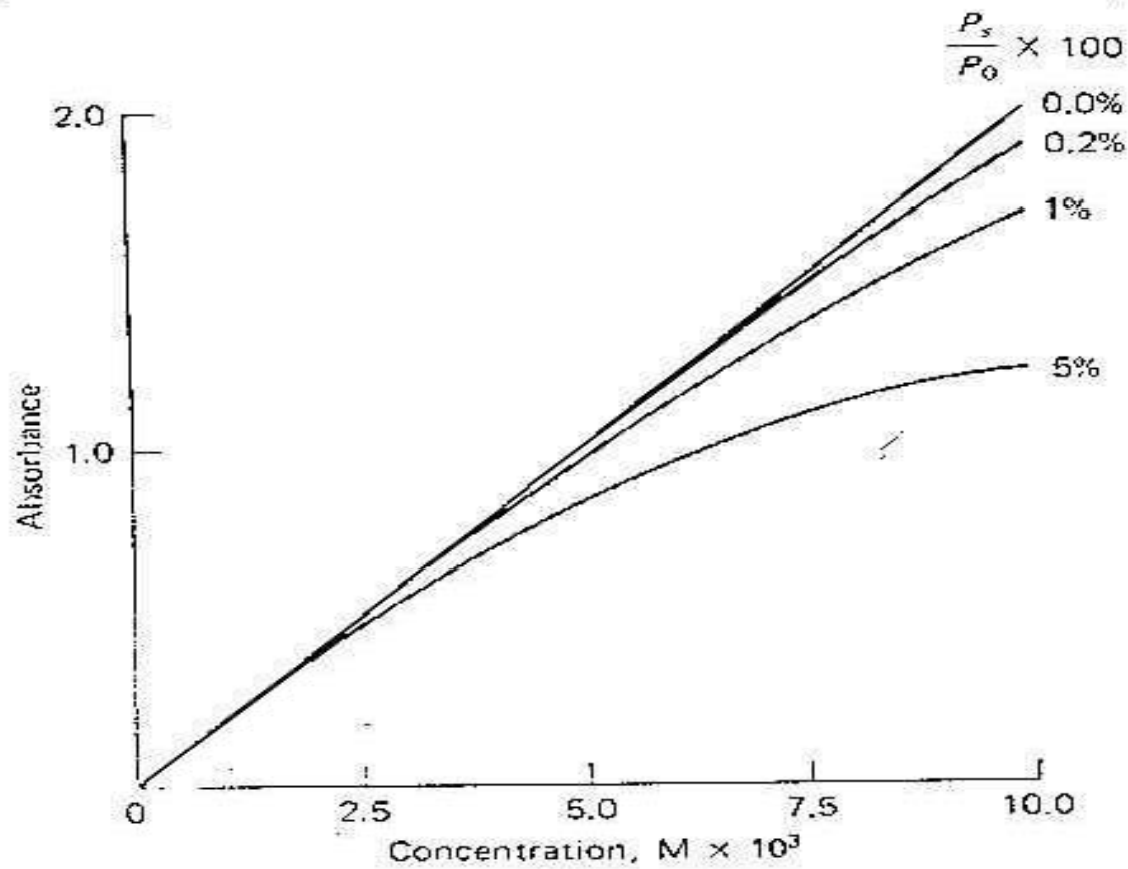
$$A_m = \log \frac{(P_o' + P_o'')}{(P' + P'')}$$

$$A_m = \log \frac{(P_o' + P_o'')}{(P_o' 10^{-\epsilon'bc} + P_o'' 10^{-\epsilon''bc})}$$

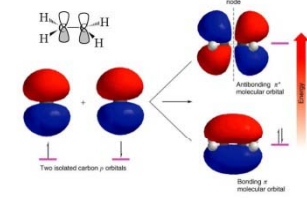
نورهای سرگردان



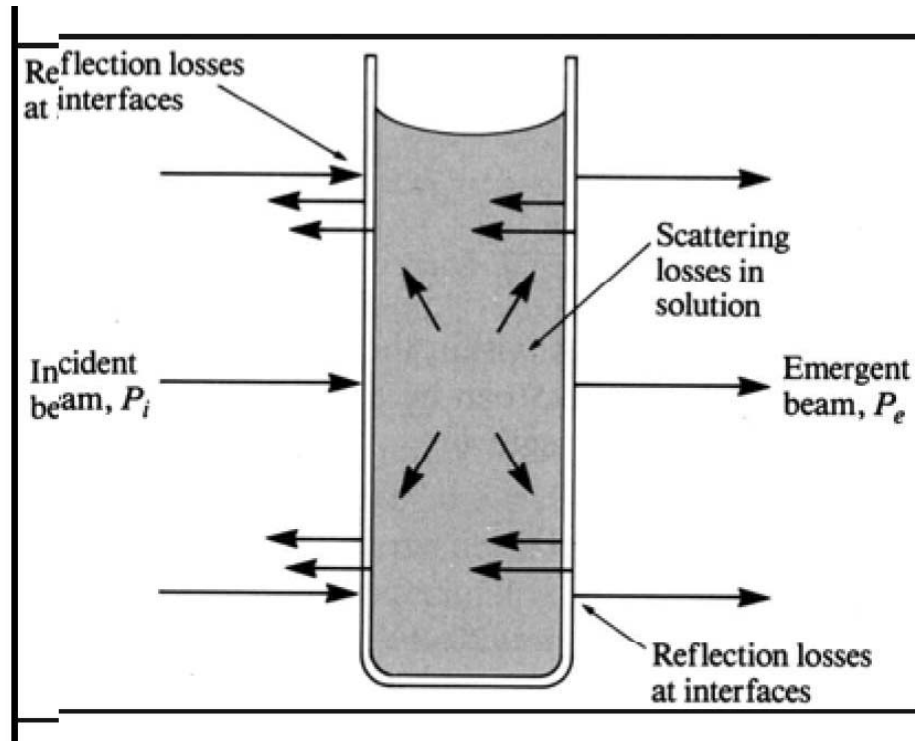
نورهای سرگردان باعث انحراف منفی از قانون بیر می شود.



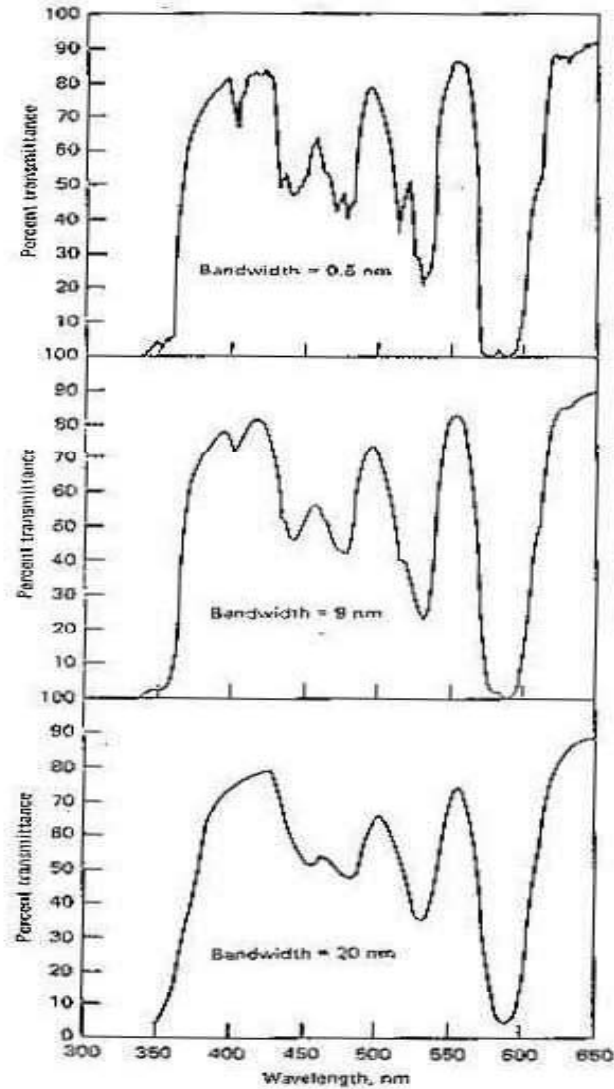
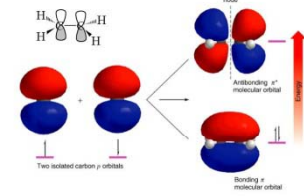
اتلاف تابش به خاطر پدیده های غیر جذبی



پدیده های انعکاس و پراکندگی



اثر پهناي دريچه ورودي (slit) بر روي طيف

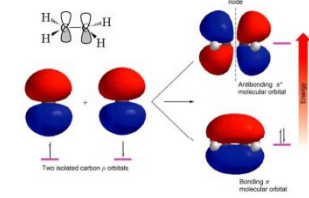


0.5 nm ●

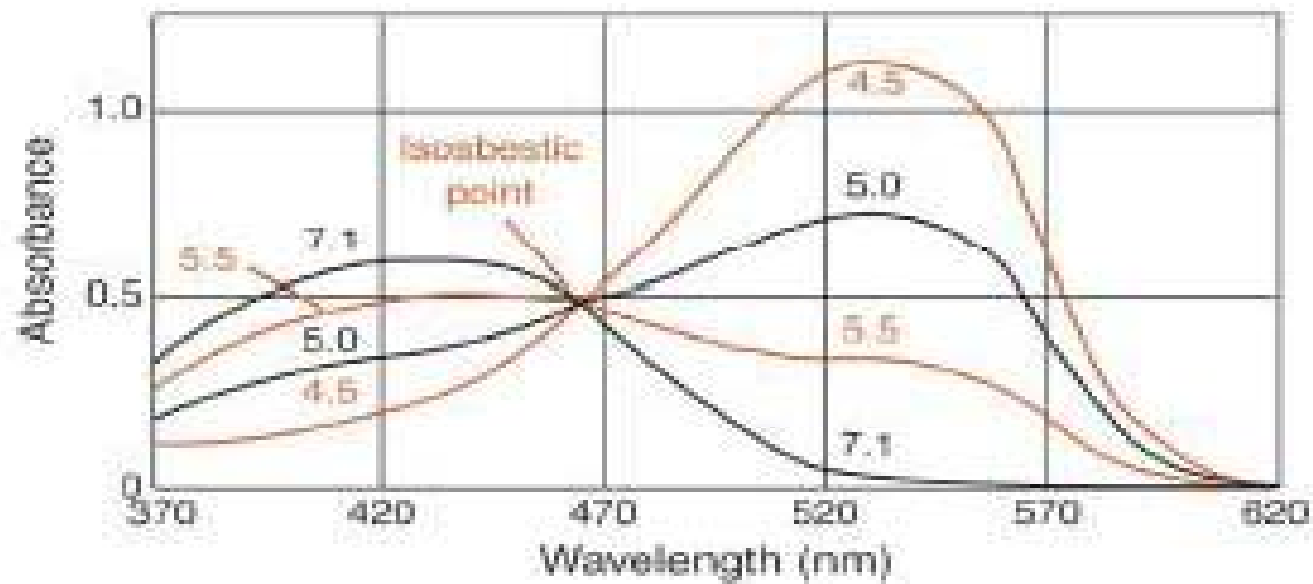
5 nm ●

20 nm ●

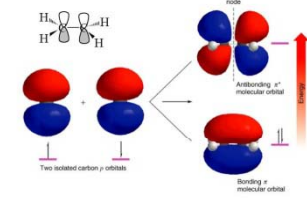
کاربرد روشهای نور طیف سنجی



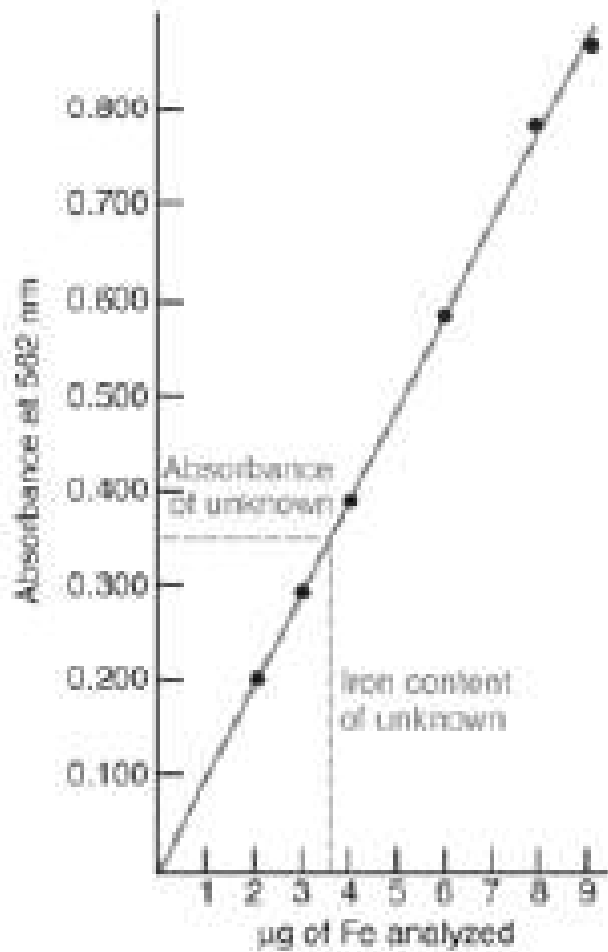
تعیین نقطه ایزوبستیک یا طوب موج هم جذب



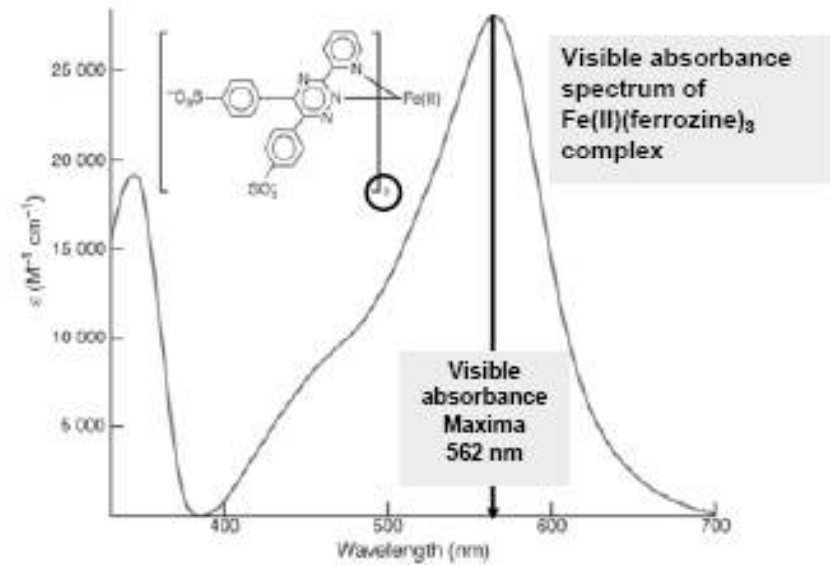
کاربرد روشهای نور طیف سنجی



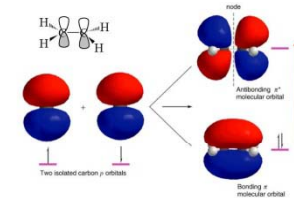
□ اندازه گیری کمی



اندازه گیری غلظت آهن (II)

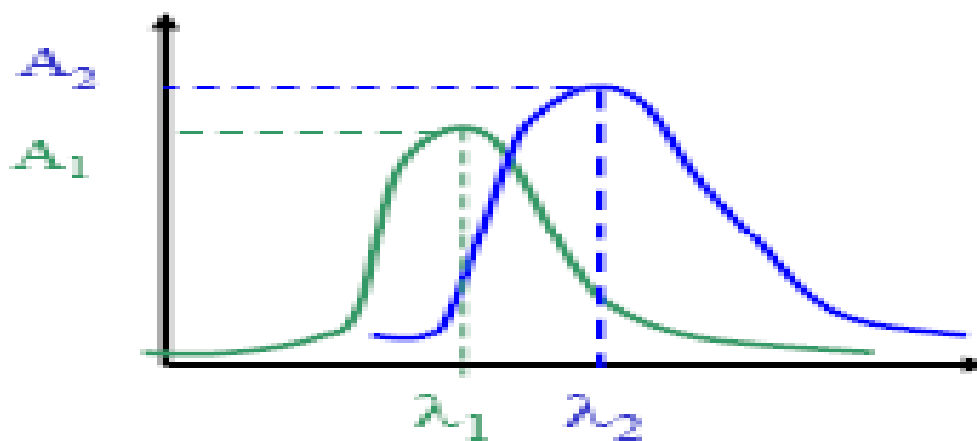


کاربرد روشهای نور طیف سنجی

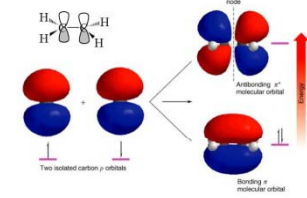


تجزیه مخلوط ها

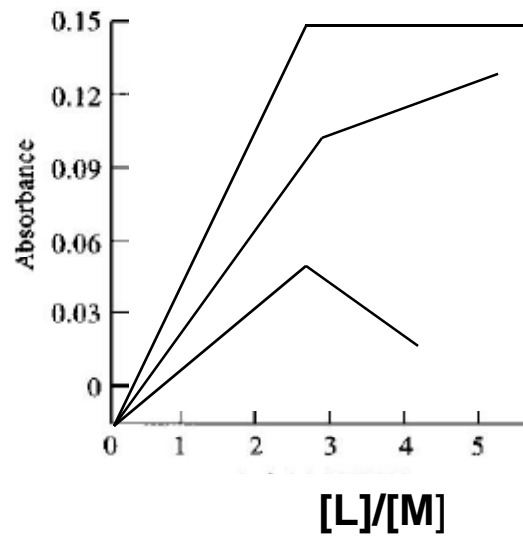
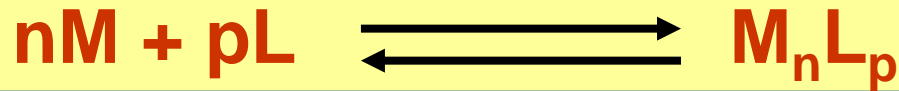
$$A = \varepsilon_1 c_1 b + \varepsilon_2 c_2 b$$



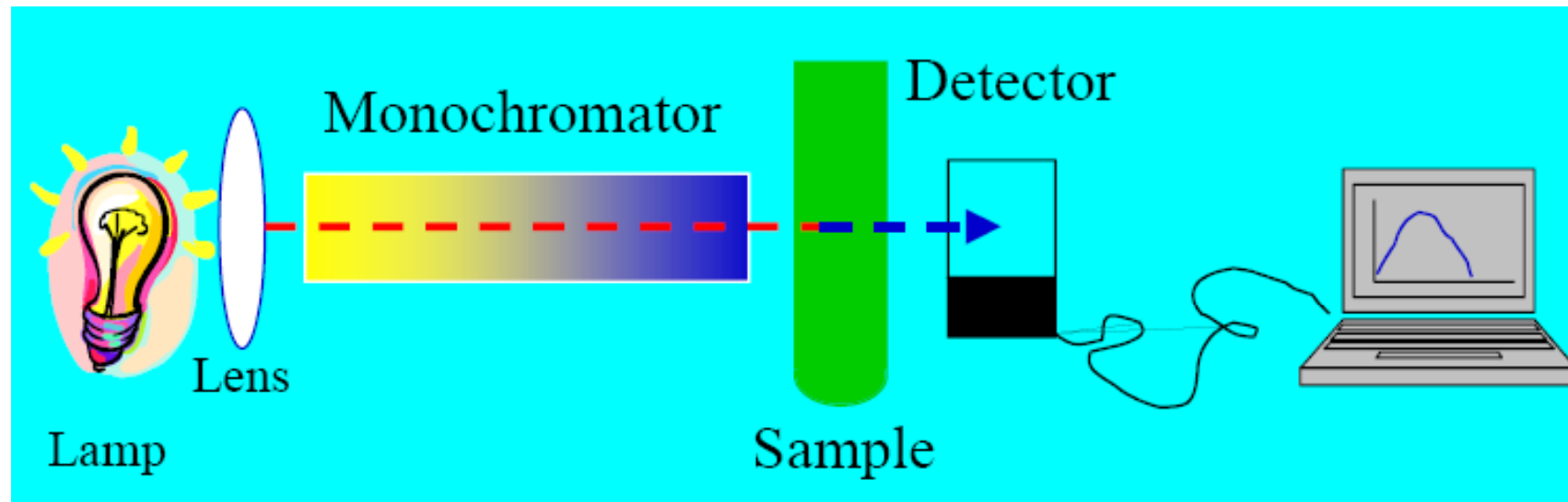
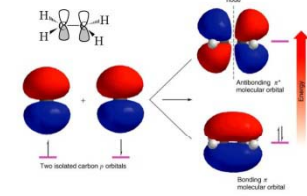
کاربرد روشهای نور طیف سنجی



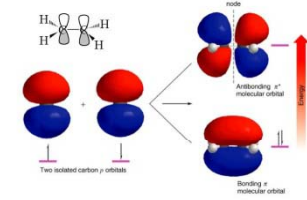
تعیین استوکیومتری واکنشها



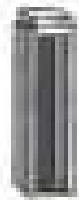
دستگاه‌وری در طیف بینی Uv-Vis



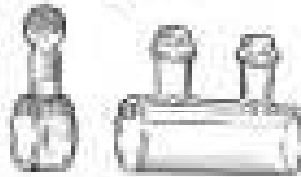
سلول ها



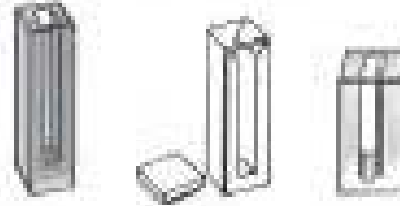
Standard
1-cm path



Cylindrical



Micro cells



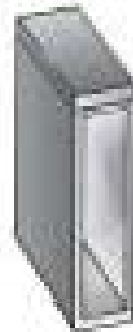
5-mm
path



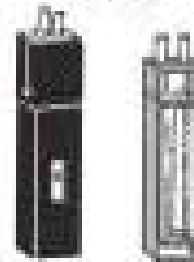
1-mm
path



20-mm path



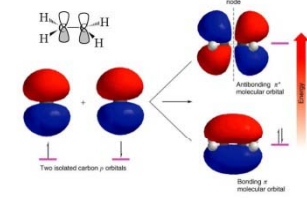
Flow



Thermal



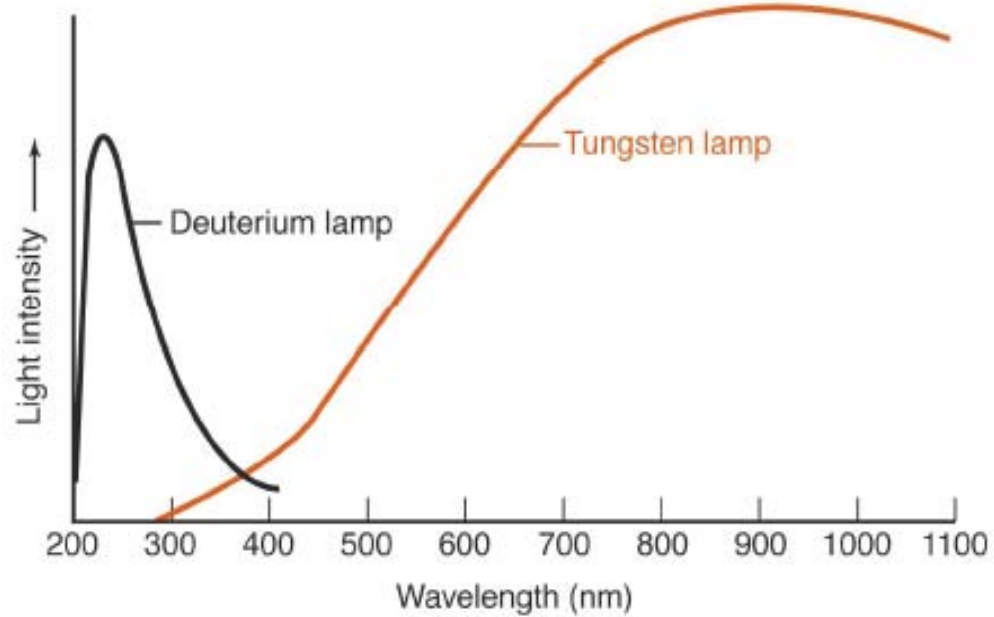
منابع تابش



□ لامپ بخار جیوه

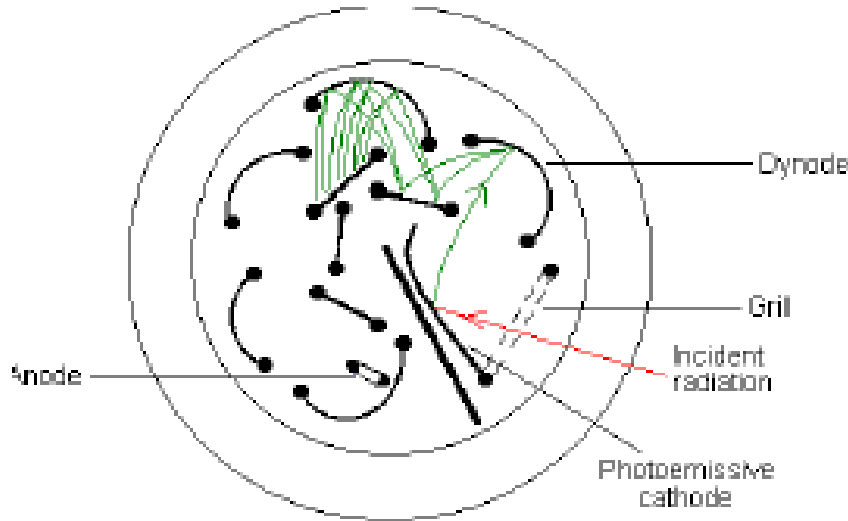
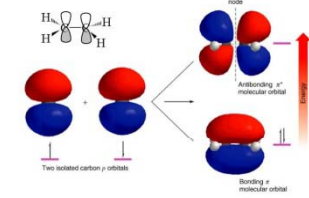
□ لامپ تنگستن

□ لامپهای تخلیه الکتریکی هیدروژن و دوتریم

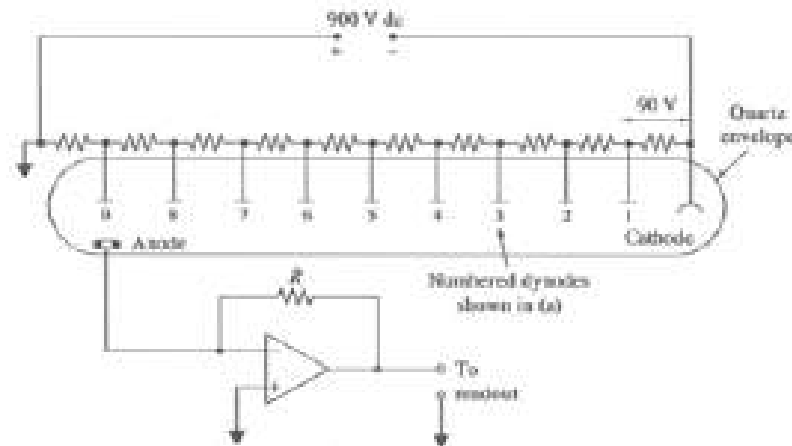


فتو تکثیرکننده

photomultiplier

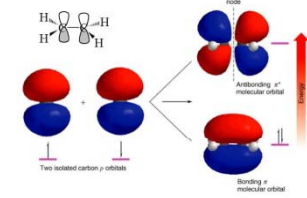


الکترونهاي خارج شده از فتو کاتد به وسیله يك میدان الكتریکی سرعت می گیرند و به داینود برخورد می کنند تا الکترونهاي بیشتری را خارج کنند. این اثر آبشار مانند ممکن است ۹ تا ۱۶ مرحله داشته باشد.

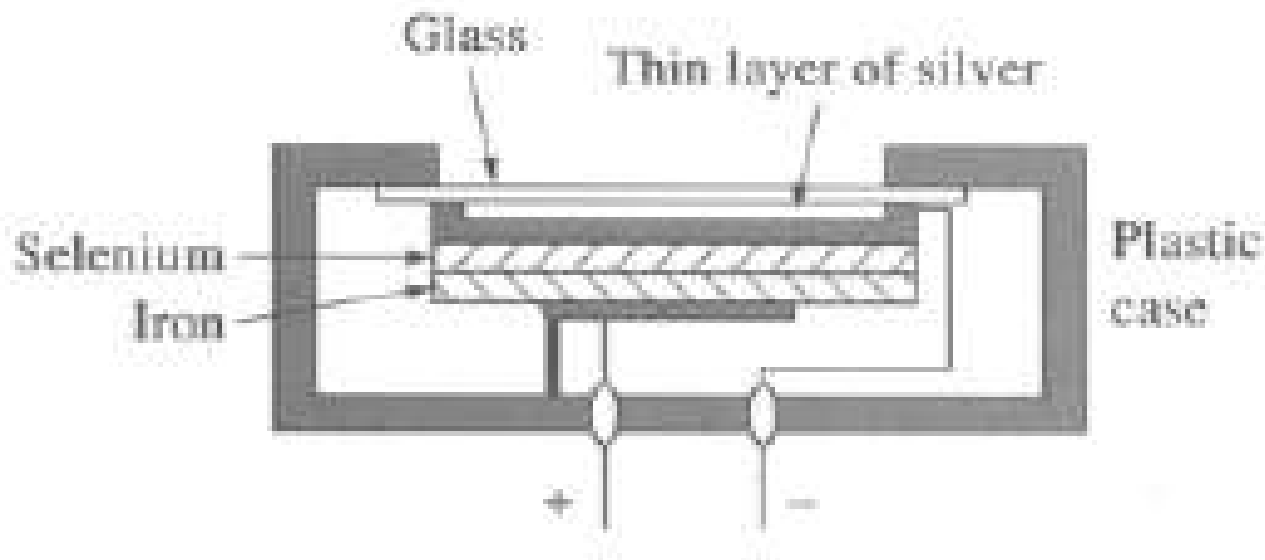


Photovoltaic cells

سلولهاي فتوولتايي

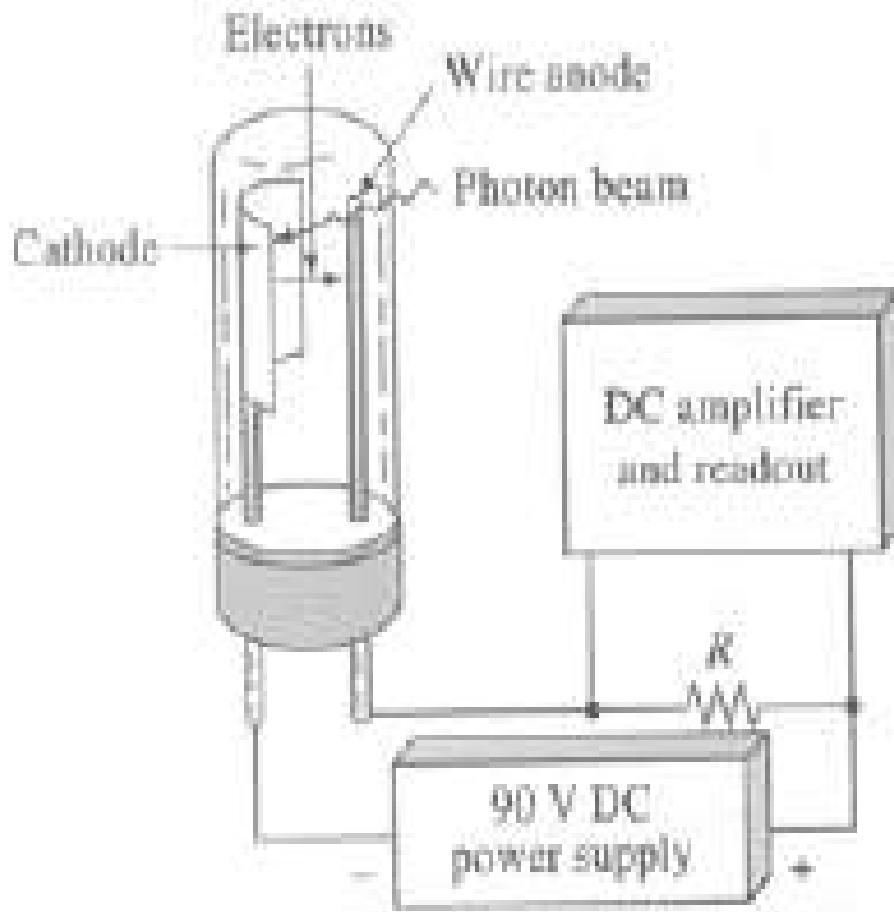
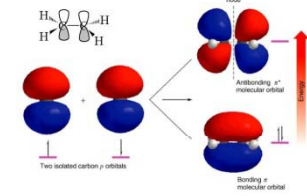


این دستگاه شدت فوتونها را بوسیله ولتاژی که در لایه نیمه هادی ایجاد می شود اندازه گیری می کند.



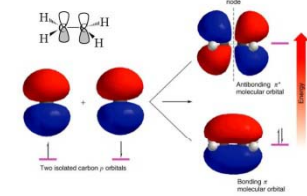
Phototubes

فتو لوله

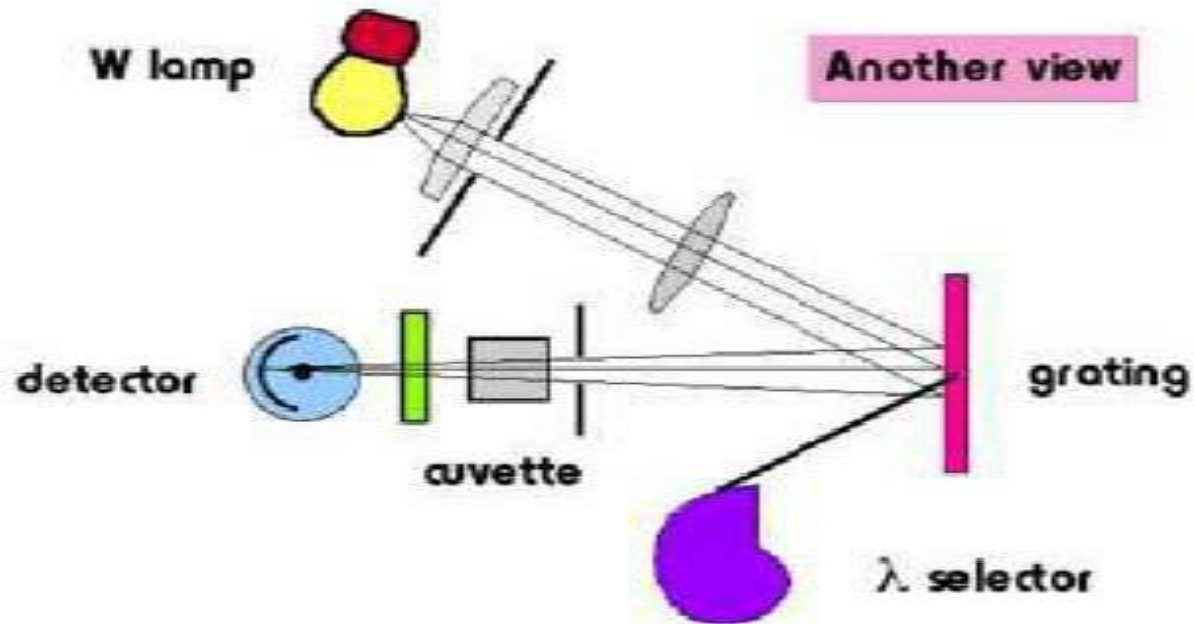


در این آشکارساز فوتونهای پر انرژی در برخورد با کاتد، الکترونها را جدا می کنند. جریان الکتریکی سیستم با شدت فوتونها نسبت مستقیم دارد.

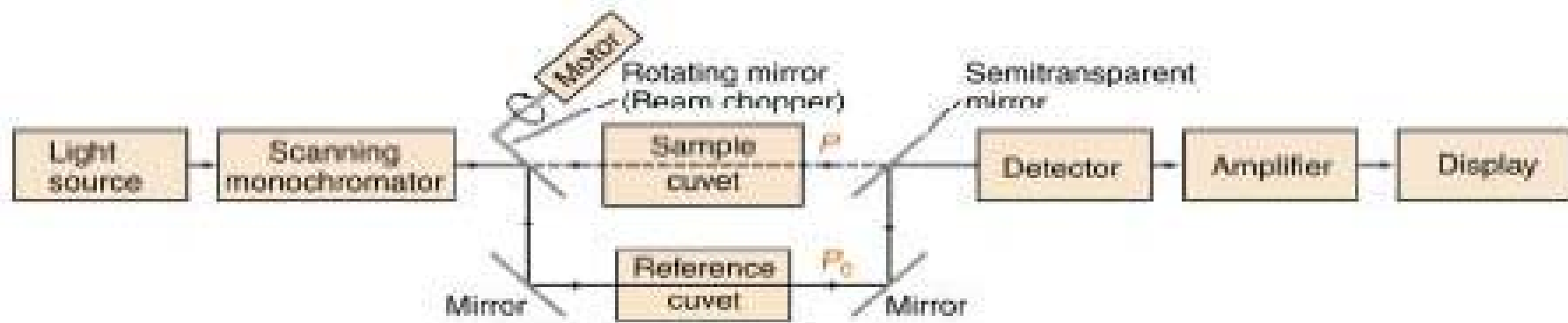
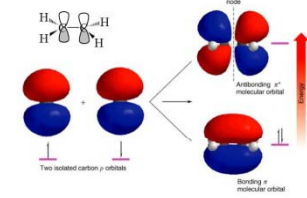
طيف نورسنجهاي تك پرتوي



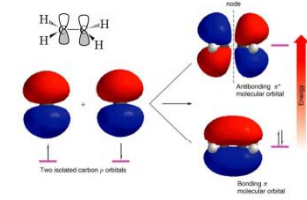
Single beam spectrophotometer

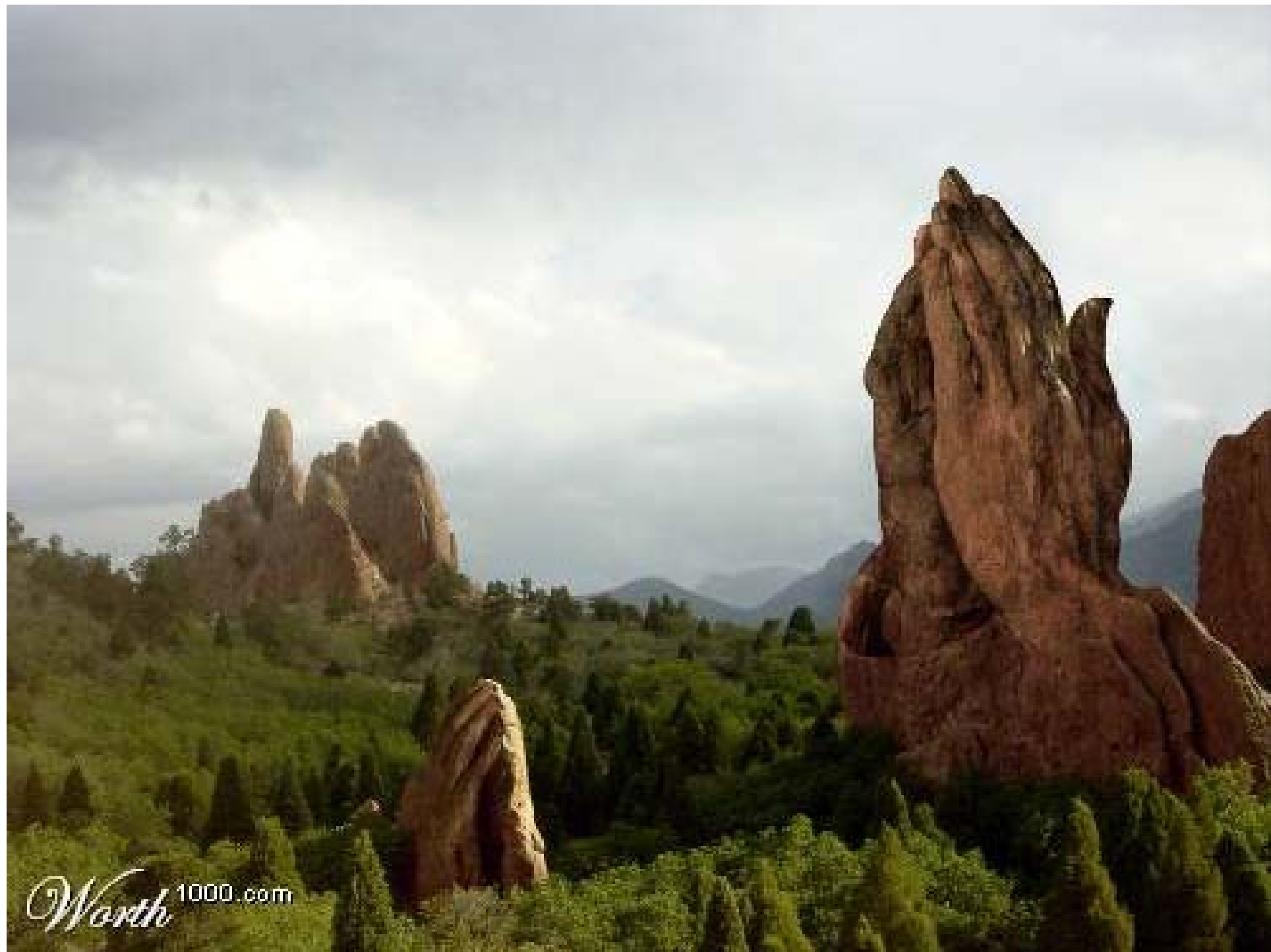


طيف نورسنجهاي تك پرتوي



دستگاه فوتومتر



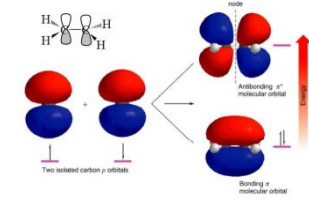


Worth 1000.com

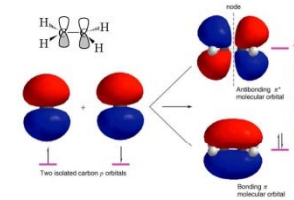
طيف بينى مادون قرمز و رامان



هدف از این فصل



- آشنایی کامل با روشهای طیف بینی IR
- آشنایی با اصول طیف بینی رامان
- آشنایی با دستگاهوری طیف سنج IR
- کاربرد طیف بینی IR و رامان در تجزیه های کیفی و کمی



مقدمه ای بر طیف بینی مادون قرمز

- ◆ تابش الکترو مغناطیس
- ◆ درجه آزادی ارتعاشی
- ◆ نوسانگر هارمونیک
- ◆ تقسیم بندی ارتعاشها
- ◆ انواع ارتعاشهای خمشی
- ◆ قواعد گزینش
- ◆ طیف جذبی و عبوری
- ◆ ناحیه اثر انگشتی
- ◆ پیچیدگیهای طیف IR

دستگاهوری در طیف بینی زیر قرمز

- ◆ منابع تابش IR
- ◆ تکفام ساز
- ◆ آشکار سازها یا مبدلهای مادون قرمز

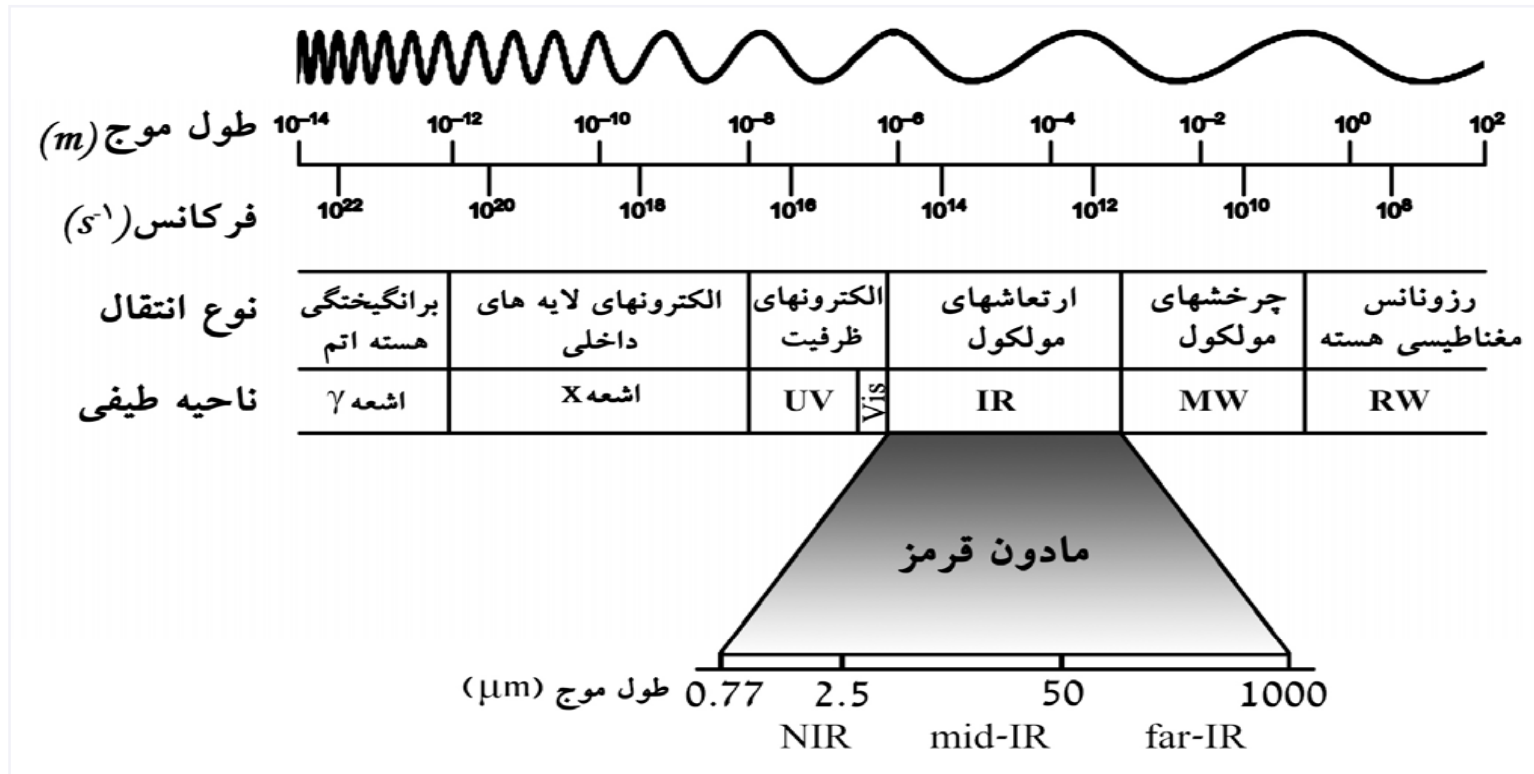
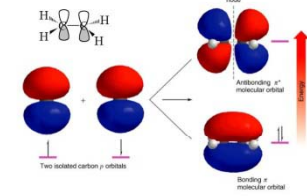
طیف سنجهای تبدیل فوریه مادون قرمز

- ◆ طیف حوزه زمانی
- ◆ تداخل سنج مایکلسون
- ◆ مزایای طیف تبدیل فوریه

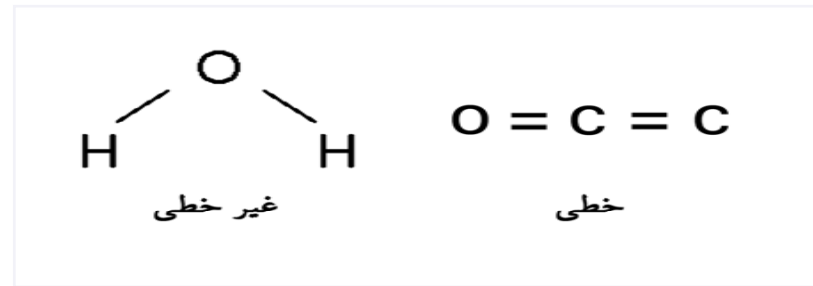
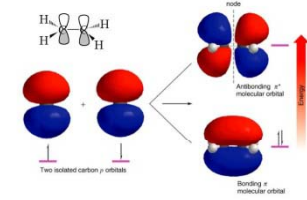
آماده سازی نمونه

طیف بینی رامان

تابش الکترومغناطیس

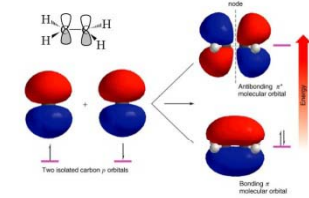


درجه آزادي ارتعاشي

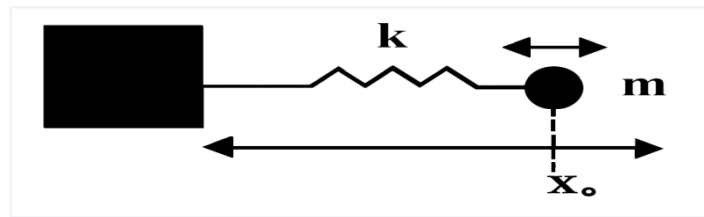


درجه آزادی	خطی	غير خطی
انتقالي	۳	۳
چرخشی	۲	۳
ارتعاشي	$3N-5$	$3N-6$
کل	$3N$	$3N$

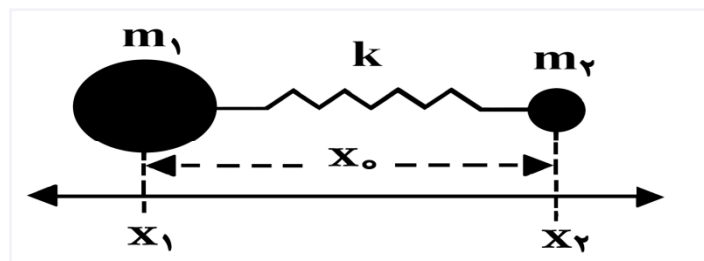
نوسانگر هارمونيك



فنهارمونيك متصل به ديوار



نوسان كننده هارمونيك متصل به دو جرم



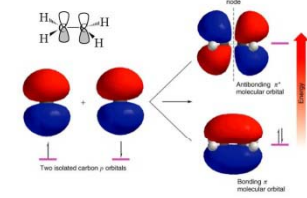
$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$$

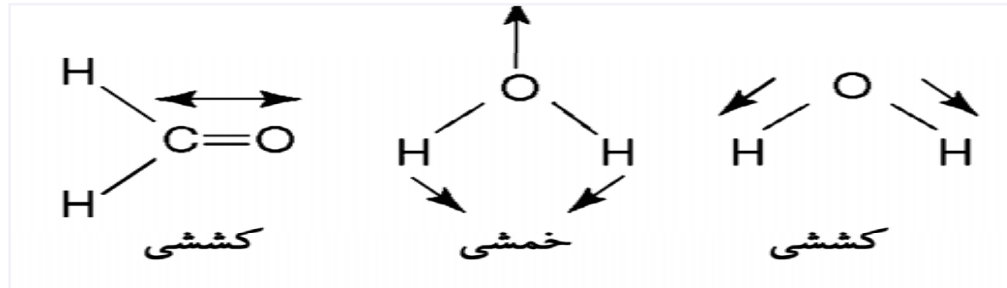
$$\bar{v} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$\bar{v} = 1302 \left(\frac{k}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}}$$

تقسیم بندی ارتعاشها



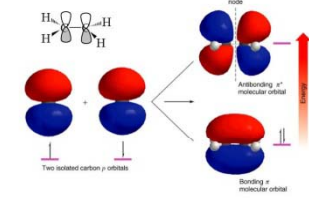
ارتعاشهای کششی و خمشی



ارتعاشهای کششی متقارن و نامتقارن

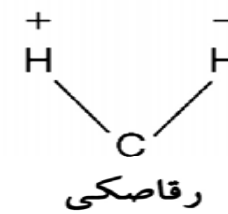
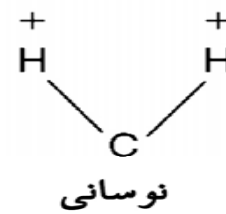
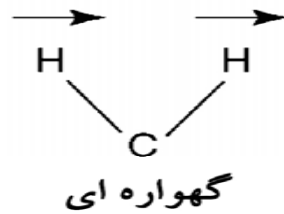
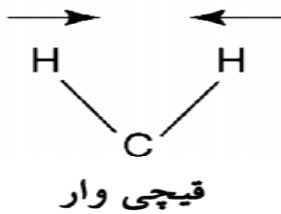


انواع ارتعاشهای خمشی

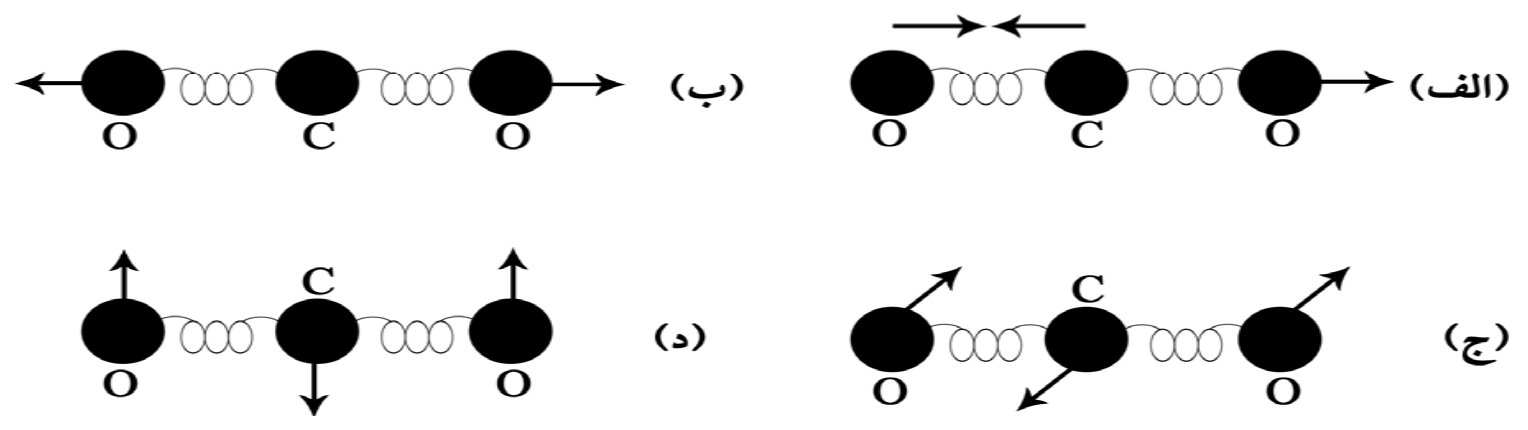
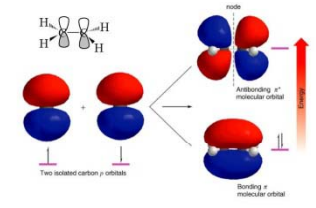


- ارتعاشهای قیچی وار 
- ارتعاشهای گهواره ای 
- ارتعاشات نوسانی 
- ارتعاشهای رقاصکی 

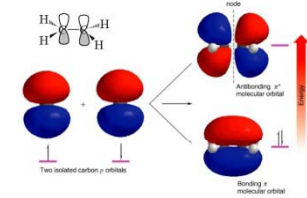
ارتعاشهای خمشی گروه CH_2



شیوه های ارتعاشی مولکول CO_2

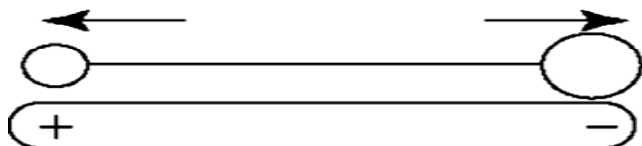
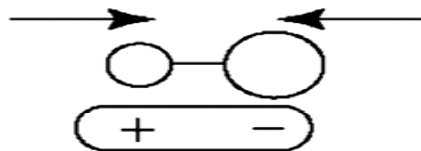
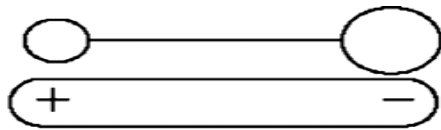


قواعد گزینش



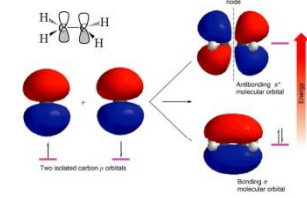
یک مولکول در صورتی تابش مادون قرمز را جذب می کند که تغییر شیوه ارتعاشی آن باعث تغییر در گشتاور دو قطبی مولکول شود.

$$\mu = qr$$

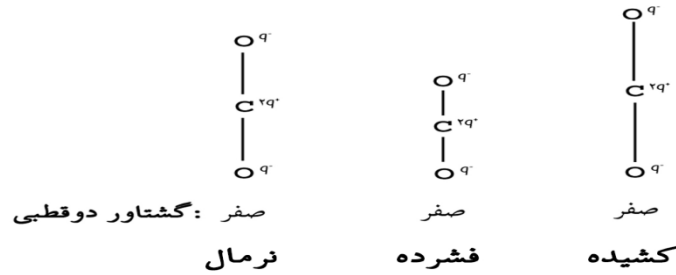


تغییر در گشتاور دو قطبی یک مولکول دو اتمی ناچور هسته

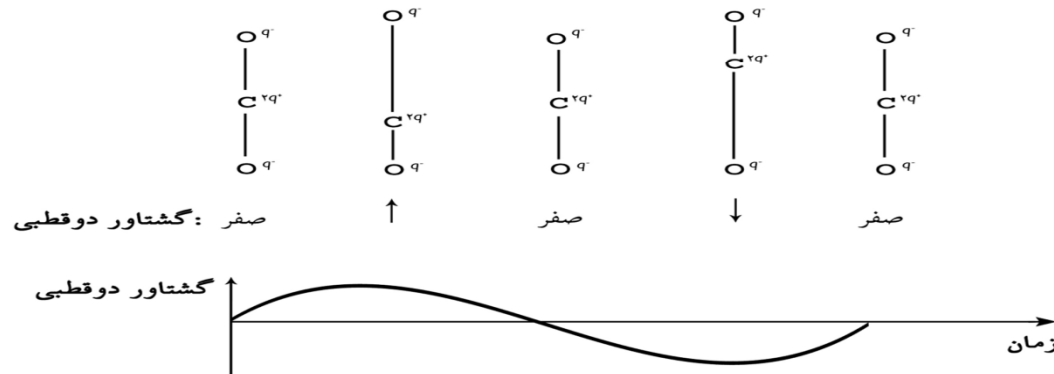
کدامیک از ارتعاشها در IR فعال می باشند؟



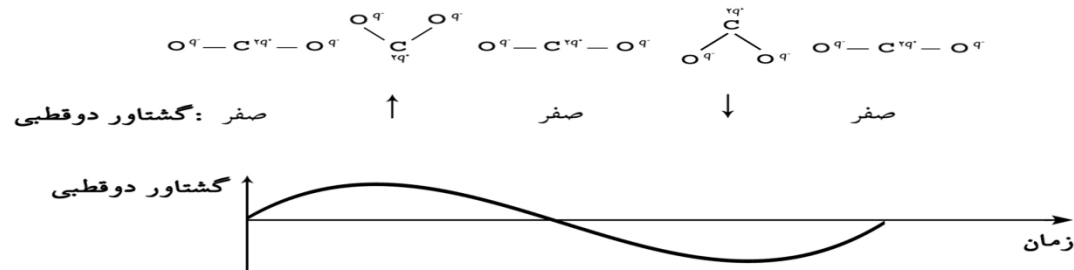
الف) ارتعاشهای کششی متقارن



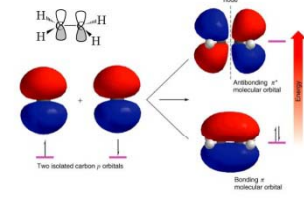
ب) ارتعاشهای کششی نامتقارن



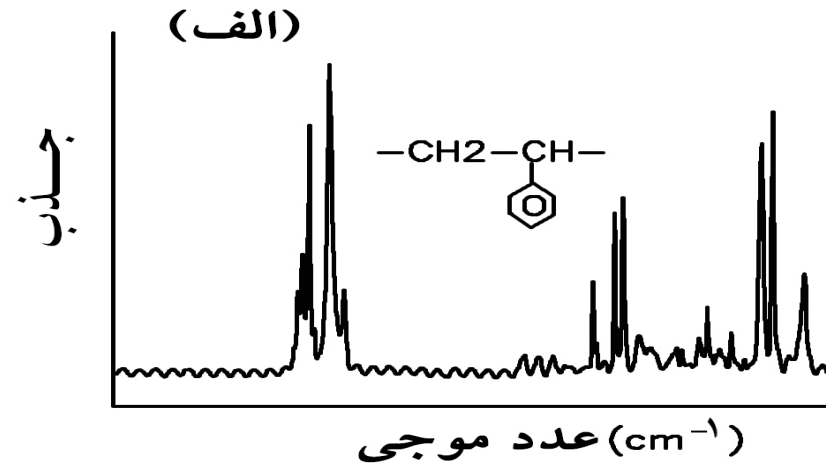
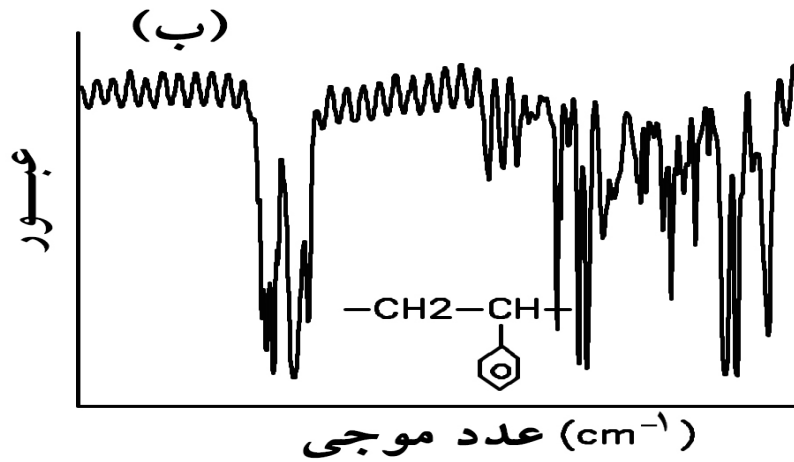
ج) ارتعاشهای خمشی متقارن



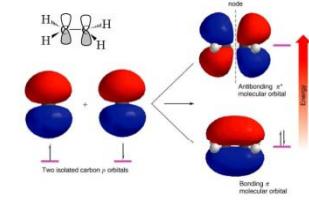
طيف جذبي و عبوري IR



طيف جذبي (الف) و عبوري (ب) پلی استیرین



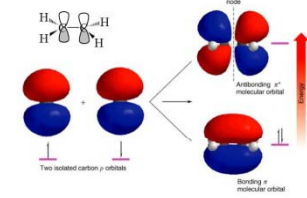
ناحیه اثر انگشتی



Fingerprint Region

در فرکانسهای ناحیه $600-1300 \text{ cm}^{-1}$ ، اختلافهای ناچیز ساختاری یک مولکول باعث تغییر قابل ملاحظه ای در پیکهای جذبی می شود. به این ناحیه ویژه که هر مولکول مانند اثر انگشت، الگوی خاصی را در طیف ایجاد می نماید ناحیه "اثر انگشتی" می گویند

IR پیچیدگی طیفهای



Overtone

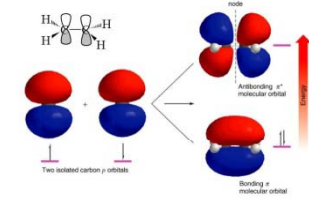
اورتون ●

جذبهای اورتون بر اثر برانگیختگی از حالت پایه به ترازهای انرژی بالاتر صورت می‌گیرند، که تقریباً ضریبی از فرکانس جذب اصلی می‌باشند.

سطوح انرژی برای پیکهای اصلی و اورتون



پسچیدگی طیفهای IR



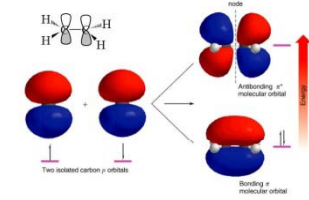
● فرکانس ترکیبی

وقتی دو فرکانس ارتعاشی در یک مولکول به طور همزمان انرژی جذب کنند، فرکانس جدیدی بوجود می آید که آن را فرکانس ترکیبی می گویند.

● فرکانس تفاضلی

در جذبهای تفاضلی، فرکانس مشاهده شده از اختلاف بین دو جذب ادغام شده ناشی می شود. ■

IR پیچیدگی طیفهای



Fermi Resonance

● رزونانس فرمی

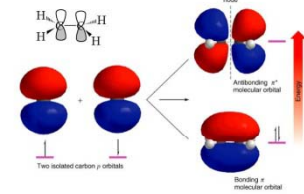
دو فرکانس ارتعاشی نزدیک به هم در یک مولکول می‌توانند در رزونانس باشند که این پدیده را رزونانس فرمی می‌گویند.

Coupling

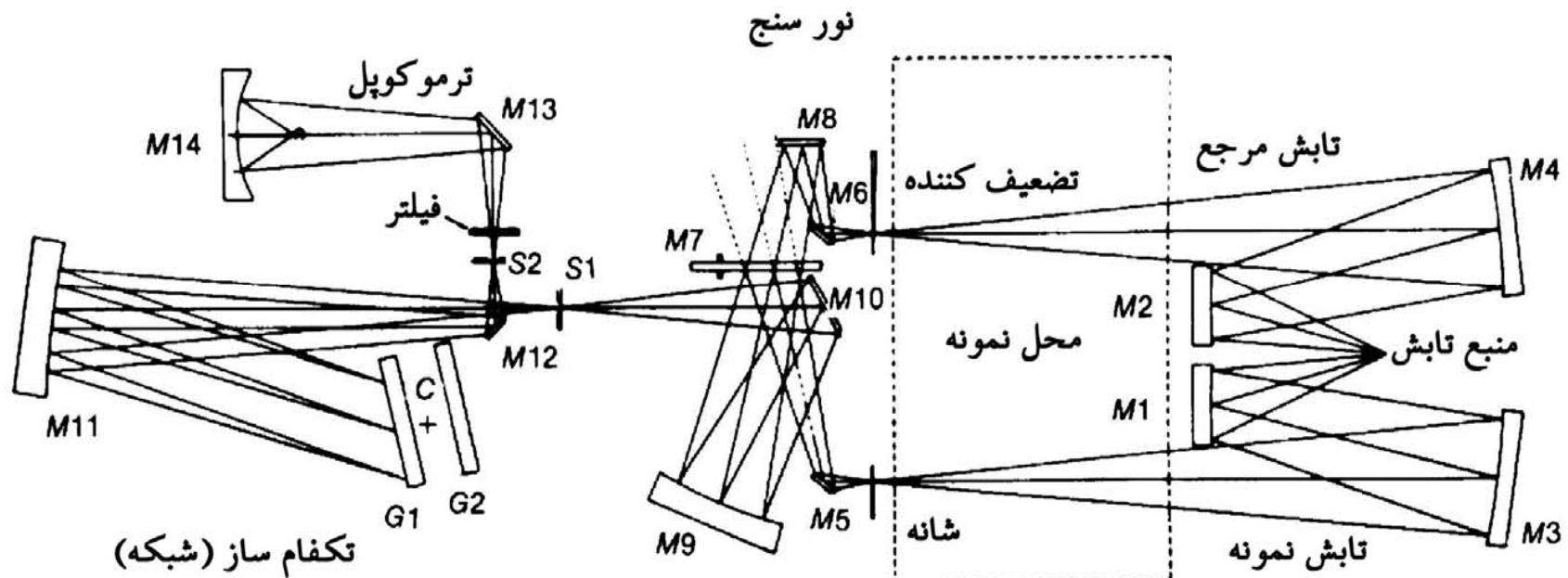
◆ جفت شدن

ارتعاشها در اسکلت مولکول می‌توانند جفت شوند؛ چنین ارتعاشهایی به یک یا دو پیوند محدود نمی‌شوند بلکه ممکن است قسمت بزرگی از اسکلت کربنی و اتمهای اکسیژن و نیتروژن (در صورت وجود) را شامل شوند

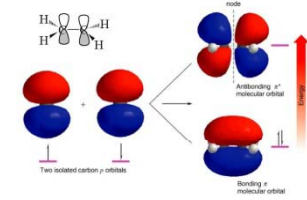
دستگاه‌وری در طیف بینی زیر قرمز



مسیر نوری یک طیف‌سنج دو پرتوی IR



دستگاه‌ه‌وری در طیف بینی زیر قرمز



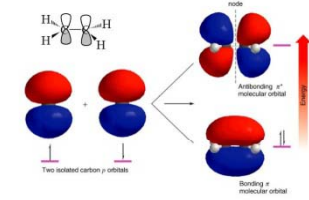
منبع تابش IR

تکفام ساز

آشکارساز یا مبدلهای مادون قرمز

ثبات

منابع تابش IR



The Globar Source

منبع گلوبار: 

این منبع تابش میله ای از جنس سیلیکون کاربید (SiC) با قطر 5 mm و طول 50 mm می باشد

The Nernst

تابشگر نرنست: 

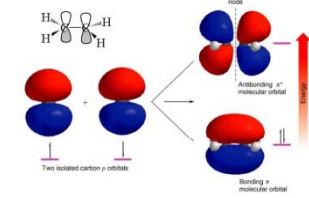
این وسیله شامل سیلندری متشکل از اکسید عناصر خاکهای نادر مانند Erbium ، Yttrium ، Zirconium می باشد.

Nichrome wire

پیچه نیکروم: 

پیچه نیکروم که آلیاژی از نیکل و کروم می باشد ، شدت پایین تری نسبت به تابشگر نرنست و گلوبار دارد ولی دوام آن بهتر می باشد. این منبع تا دمای حدود 1100°K حرارت داده می شود.

منابع تابش IR



☞ قوس جیوه:

این منبع برای ناحیه مادون قرمز دور (μm ۵۰ $\lambda >$) مناسب می باشد.

The Tungsten Filament

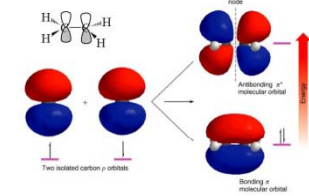
☞ لامپ فیلمان تنگستن:

لامپ فیلمان تنگستن ، ساده ترین منبع تابش برای ناحیه IR نزدیک در ناحیه cm^{-1} ۴۰۰۰-۱۲۸۰۰ می باشد.

The Carbon Dioxide Laser

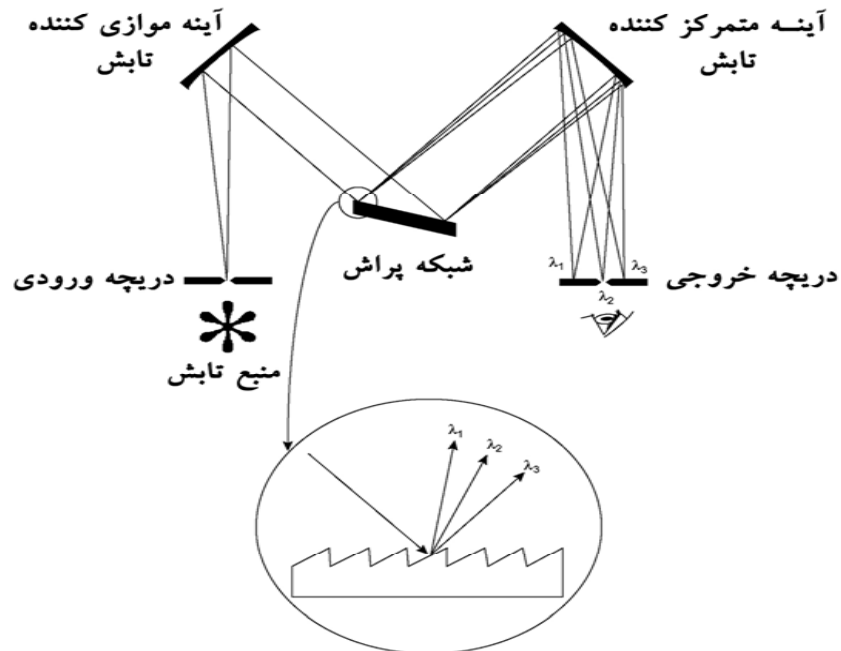
☞ منبع لیزر CO_2 :

تکفام ساز

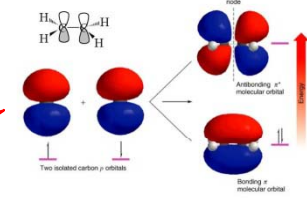


در دستگاه های مادون قرمز نمونه قبل از مونوکروماتور قرار دارد تا مقدار تابشهای سرگردان به حداقل برسد.

مشکل نورهای سرگردان در ناحیه مادون قرمز جدی تر از ناحیه Uv-Vis می باشد.



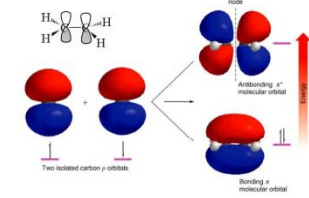
آشکار سازها یا مبدل‌های مادون قرمز



مراحل تبدیل دستگاهی یک سیستم جذبی



آشکار سازها یا مبدل‌های مادون قرمز



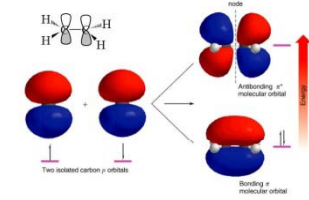
آشکارسازهای گرمایی: Thermal Detectors

در آشکارساز گرمایی پاسخ به اثر گرمایی تابش مربوط می‌شود و بیشتر برای نواحی IR با طول موج کوتاه (IR نزدیک) مفید می‌باشد.

ترموکوپل: Thermocouple

یک ترموکوپل از دو سیم فلزی ناهمسان مانند بیسموت و آنتی موان که از یک سو به همدیگر متصلند تشکیل شده است. سطح اتصال سیمها توسط یک اکسید فلزی سیاه رنگ پوشیده می‌شود. تغییر دمای اتصال بین دو سیم باعث ایجاد یک اختلاف پتانسیل الکتریکی بین دو سیم می‌شود. این اختلاف پتانسیل تقویت و اندازه‌گیری می‌شود.

آشکار سازها یا مبدل‌های مادون قرمز



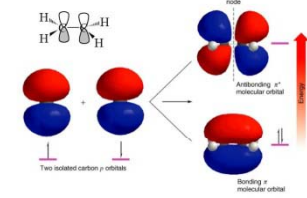
Thermistor ترمیستور یا بولومیتر

بولومیتر یک نوع ترمومتر مقاومتی می‌باشد که از اکسید متخلخل فلزاتی مانند پلاتین، نیکل و یا از یک نیمه‌هادی ساخته شده است. چنانچه از نیمه‌هادی استفاده شود، بولومیتر را ترمیستور می‌گویند.

Pneumatic آشکار ساز پنوماتیکی

اساس این مبدل‌ها، تغییرات حجم یک گاز یا مایع نسبت به تغییرات دما می‌باشد.

آشکار سازها یا مبدل‌های مادون قرمز

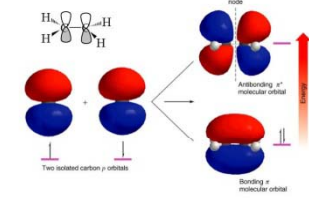


Pyroelectric

آشکارسازهای پیروالکتریک

آشکارساز از یک ماده پیروالکتریک مانند تری گلیسین سولفات ،
لیتیم نیوبات (**LiNbO3**) یا لیتیم تانتالات (**LiTaO3**) ساخته شده‌اند. در این وسایل ماده پیروالکتریک در بین دو صفحه خازن قرار می‌گیرد. وقتی ماده پیروالکتریک در معرض تابش **IR** قرار گیرد ، تغییری در ساختار بلوری آن به وجود می‌آید و در نتیجه توزیع بار در سطح بلور به هم می‌خورد و باعث تغییر در ظرفیت خازن می‌شود. با اندازه‌گیری و تقویت پتانسیل یا جریان خازنی ، توان تابش **IR** تابیده شده را می‌توان بدست آورد.

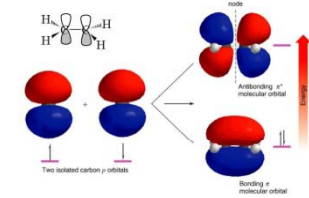
آشکار سازها یا مبدل‌های مادون قرمز



مشخصات آشکارسازهای گرمایی

آشکارساز	حساسیت	گسترده طیفی (μm)	زمان پاسخ دهی (ms)	خروجی
پنوماتیکی	2×10^9	۸/۰-۱۰۰۰	۲-۳۰	جابجایی یا ظرفیت خازن
ترموکوپل	10^9	۸/۰-۴۰	۱۰-۲۰	ولتاژ
ترمستور	$1/1 \times 10^9$	۸/۰-۴۰	۱-۲۰	تغییر مقاومت
پیروالکتریک	3×10^8	۳/۰-۱۰۰۰	$1 >$	جریان

آشکار سازها یا مبدل‌های مادون قرمز

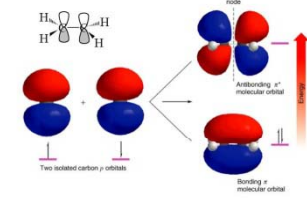


Photon

آشکارسازهای فوتونی Detectors

- وسيله های نشرفوتون مانند فوتومولتي پلايرها و فوتوتیوپ‌ها
- وسيله های اتصال - **pn** مانند فوتودیودها و فوتوترانزیستورها
- سلولهای فوتورسانا
- سلولهای فوتوولتائیک

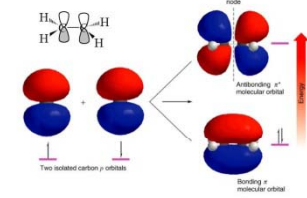
ثبات



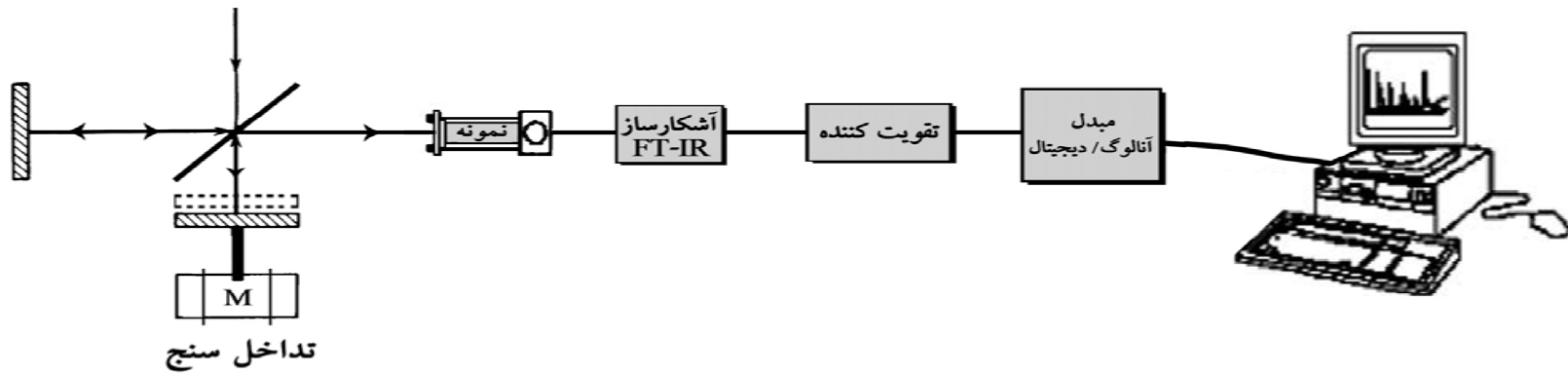
در طیف سنج IR قلم ثبات به تضعیف کننده (**attenuator**) متصل است در نتیجه آنچه که دستگاه

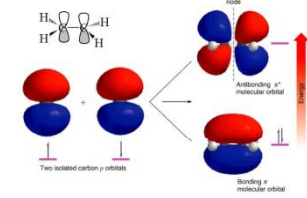
ثبت می کند موقعیت تضعیف کننده است که همان طیف ترکیب است.

طیف سنجهای تبدیل فوریه مادون قرمز



منبع تابش *



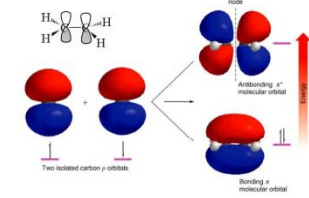


طیف حوزه زمانی و حوزه فرکانس

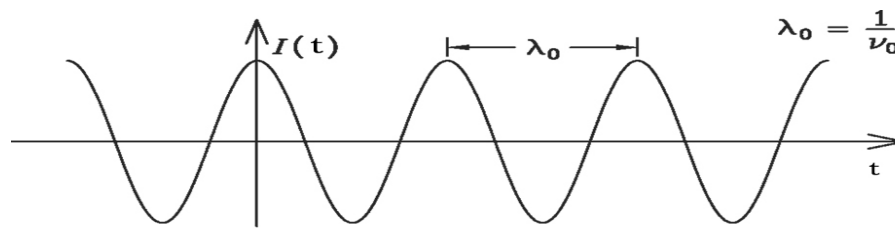
اطلاعات موجود در طیف به اشکال مختلف قابل ارائه است:

- یکی طیف حوزه زمانی یا **TDS**
- دیگری طیف حوزه فرکانس یا **FDS**

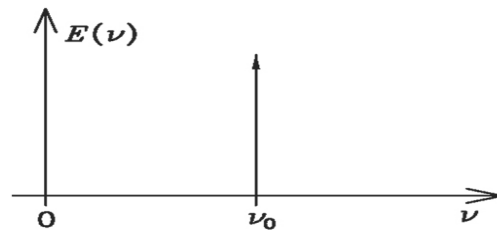
طیف حوزه زمانی و حوزه فرکانس



طیف حوزه زمانی یک منبع تکفام (الف) طیف حوزه زمان (ب) طیف حوزه فرکانس

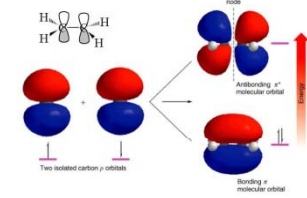


(الف)

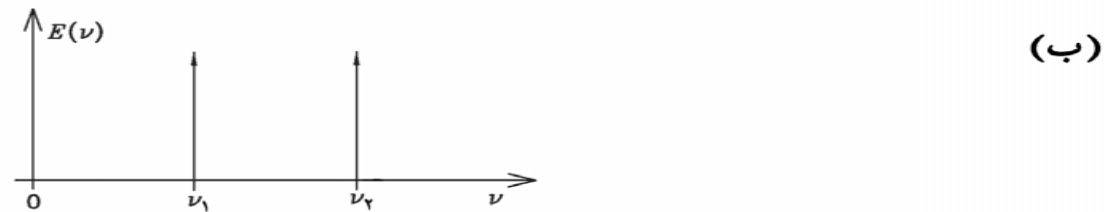
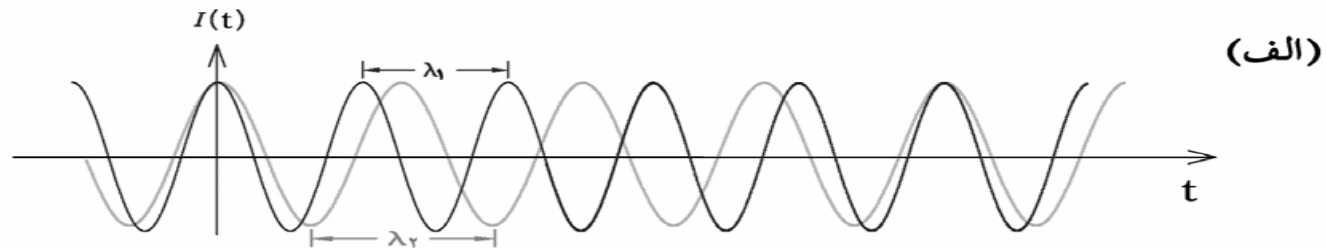


(ب)

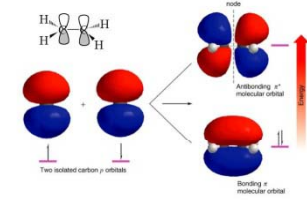
طیف حوزه زمانی و حوزه فرکانس



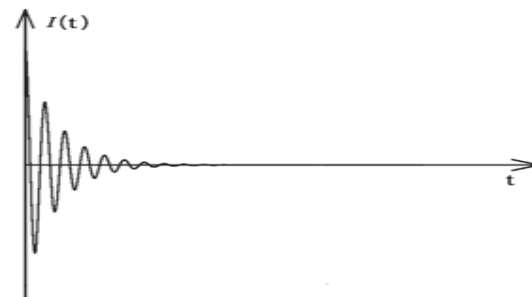
طیف حوزه زمانی (الف) و حوزه فرکانسی (ب) برای یک شعاع تابش شامل دو طول موج λ_1 و λ_2 .



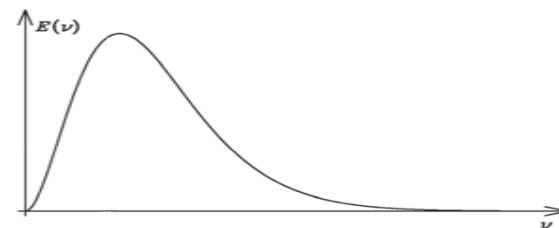
طیف حوزه زمانی و حوزه فرکانس



تداخل نما(الف) و طیف معمولی(ب) برای یک منبع چند فام

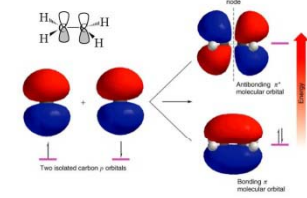


(الف)

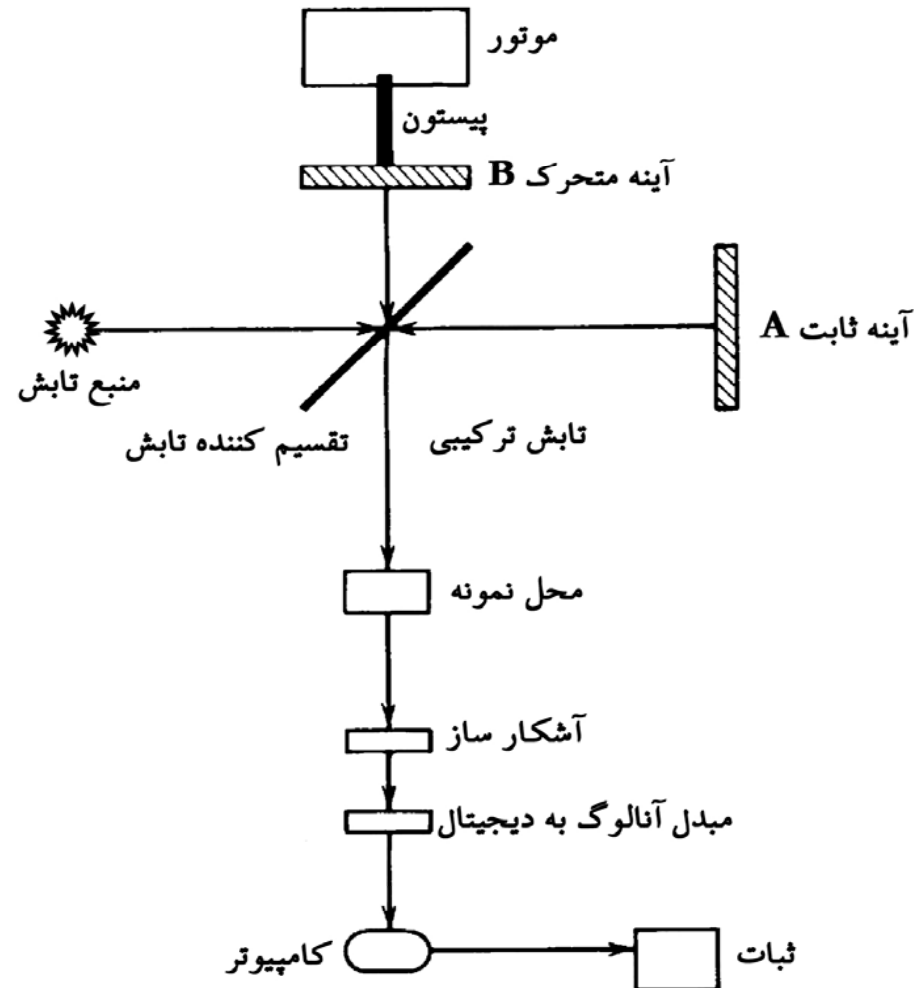


(ب)

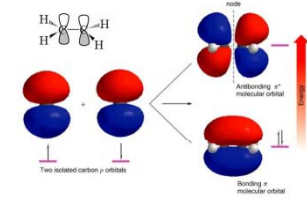
تداخل سنج مایکلسون



Michelson Interferometer



تداخل سنج مایکلسون

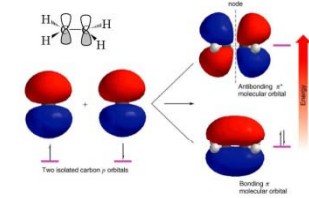


مثال

طیف سنجی با 10 cm^{-1} حرکت قدرت تفکیک $1/0 \text{ cm}^{-1}$ دارد. بنابراین فرکانس سیگنال حاصل از تداخل سنج مایکلسون برای تابش با طول موج $5.0 \mu\text{m}$ ($6 \times 10^{12} \text{ Hz}$) که سرعت حرکت آینه آن می باشد به شکل زیر محاسبه می شود.

$$f_m = \frac{v}{1/5 \times 10^{10}} f_{ir} \quad f_m = \frac{0/5 \text{ cm/s}}{1/5 \times 10^{10} \text{ cm/s}} \times 6/0 \times 10^{12} \text{ Hz} = 200 \text{ Hz}$$

مزایای طیف تبدیل فوریه



➤ بهبود نسبت سیگنال به نویز (S/N)

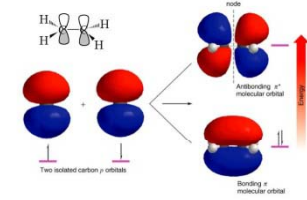
این مزیت که به بهبود نسبت سیگنال به نویز (S/N) در واحد زمان مربوط می‌شود و با ریشه دوم تعداد معدل گیریهای انجام شده متناسب است .

$$\left(\frac{S}{N} \right)_{FT} = \frac{n S}{\sqrt{n} N} = \sqrt{n} \left(\frac{S}{N} \right)_{\text{پاشنده}}$$

➤ افزایش سرعت، دقت و قدرت تفکیک

از آنجایی که در دستگاههای تبدیل فوریه (FT) نیازی به دریچه‌های ورودی و خروجی و شبکه پراش نیست، تمام توان منبع می‌تواند به طور پیوسته به نمونه تابانده شود، بنابراین سرعت، دقت و قدرت تفکیک افزایش می‌یابد.

آماده سازی نمونه



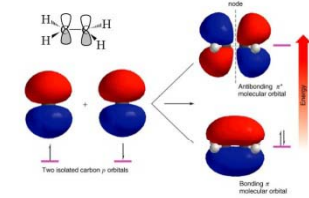
+ نمونه های مایع

آماده سازی نمونه های مایع به طور گسترده ای در طیف بینی IR استفاده می شود. بیشتر نمونه های مورد استفاده به صورت محلول می باشند ولی از مایع های خالص یا گازهای حل شده در یک حلال نیز استفاده می شود.

+ نمونه های محلول

باید حلالی انتخاب شود که تداخل طیفی با نمونه نداشته باشد.

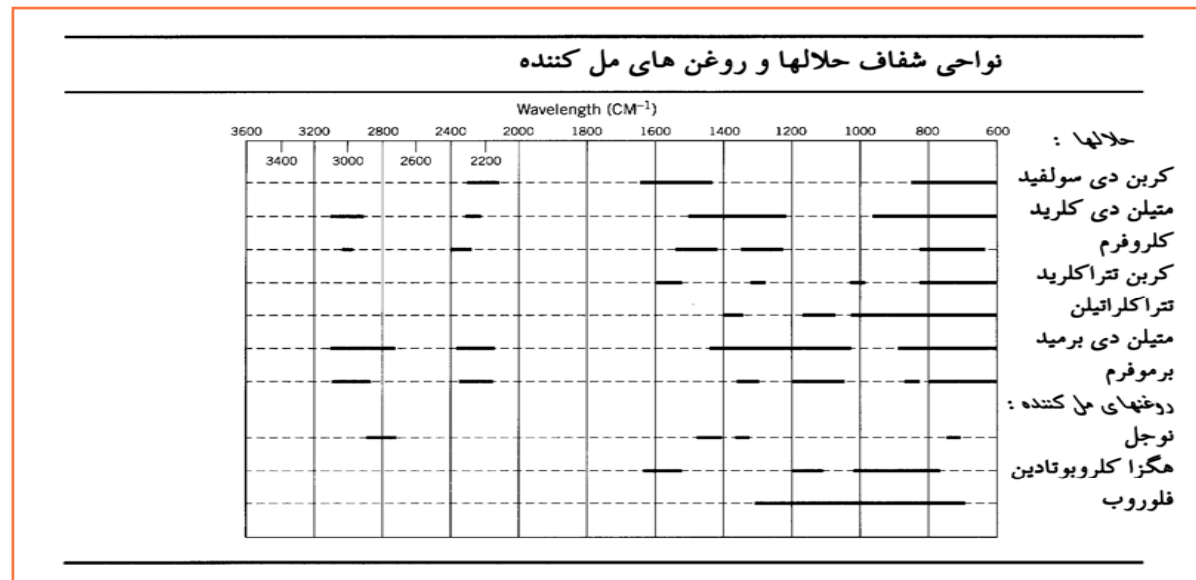
آماده سازی نمونه



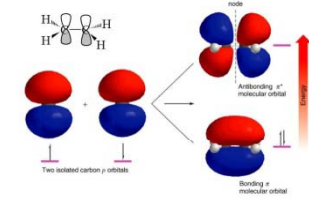
برای انتخاب یک حلال مناسب باید به موارد

زیر دقت کرد:

- ✚ حلال باید به طور قابل ملاحظه ای نمونه را حل نماید.
- ✚ ترجیحا حلال باید غیر قطبی باشد تا درحد ممکن برهمکنشهای حلال - حل شونده کاهش یابند.
- ✚ حلال نباید جذبه‌های قوی در ناحیه IR داشته باشد.



آماده سازی نمونه



انواع مختلف سلولهای عبوری برای محلولها

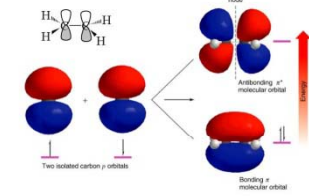
✚ سلولهای بدون منفذ و ضخامت ثابت

این سلولها ، برای مایع های فرار مناسب می باشند ؛ قطعات این سلولها ثابت بوده و نمی توان آنها را برای تمیز نمودن جدا کرد.

✚ سلولهای جدا شونده

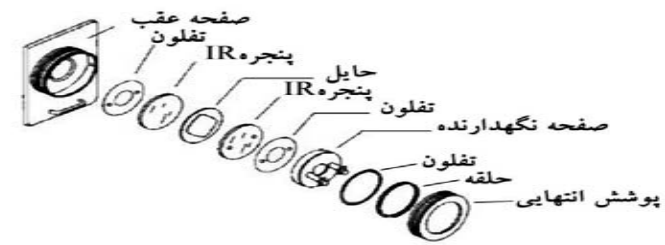
این سلولها ، قابلیت باز و بسته شدن دارند و پنجره های آنها را می توان تمیز نمود.

آماده سازی نمونه

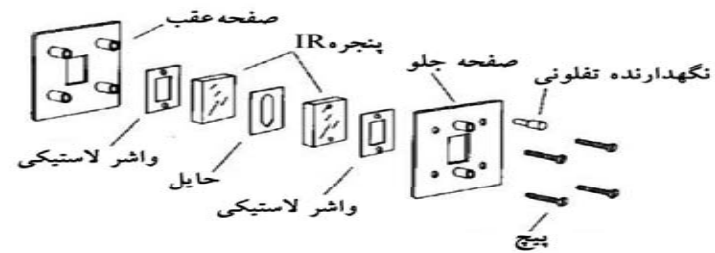
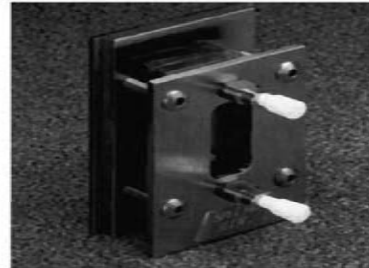


يك نوع سلول جدا شونده

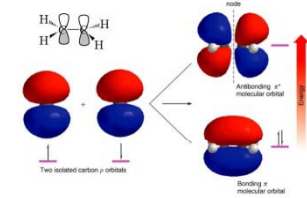
(الف)



(ب)



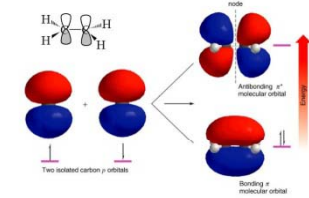
ضریب شکست



خلاصه خواص بعضی از مواد اپتیکی مورد استفاده در طیف بینی عبوری مادون قرمز

خواص	ضریب شکست	گستره مورد استفاده (cm ⁻¹)	جنس پنجره
محلول در آب، به صورت جزئی در الکل، ارزان قیمت، به راحتی پولیش می‌شود، مقاومت خوب در مقابل شوکهای مکانیکی و گرمایی	۵/۱	۴۰۰۰-۶۰۰	NaCl
محلول در آب و الکل، به صورت جزئی در اتانول حل می‌شود، مقاومت خوب در مقابل شوکهای مکانیکی و گرمایی، نمیگیر	۵/۱	۴۳۵۰۰-۴۰۰	KBr
محلول در آب، مقاوم در مقابل بیشتر اسیدها و قلیاها، مات نمی‌شود، مفید برای فشارهای بالا	۴/۱	۷۷۰۰۰-۹۰۰	CaF ₂
محلول در آب، محلول در اسیدها و حساس نسبت به شوکهای مکانیکی و گرمایی	۵/۱	۵۰۰۰۰-۸۰۰	BaF ₂
خواصی شبیه NaCl، حل‌الیت پایینتری در آب دارد، نمیگیر	۵/۱	۳۳۰۰۰-۴۰۰	KCl
محلول در اسیدها و قلیاها، نمیگیر	۷/۱	۴۲۰۰۰-۲۵۰	CsBr
محلول در آب و الکل، نمیگیر	۷/۱	۴۲۰۰۰-۲۰۰	CsI

آماده سازي نمونه



Solid Samples

نمونه های جامد

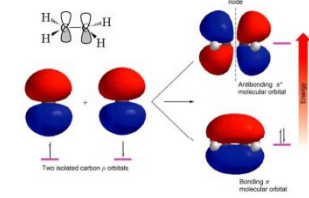
Salt Pellets

قرص های فشرده نمک

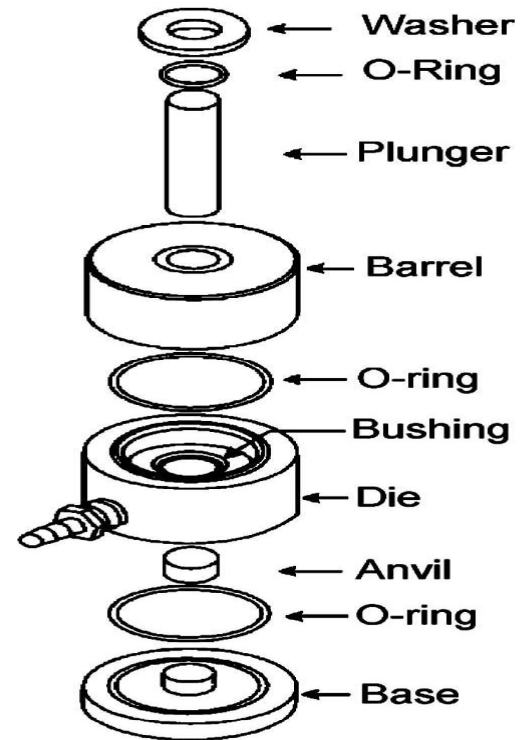
روش تهیه قرص **KBr**

- **2mg** ~ نمونه جامد را با **300 mg KBr** مخلوط کنید و به خوبی بسایید تا یک مخلوط نرم همگن به دست آید.
- سیلندر قالبگیر را با مخلوط پر کنید و وسیله قالبگیری را در سیستم تحت فشار هیدرولیک قرار دهید.
- سیستم را به مدت دو دقیقه تحت خلا قرار دهید تا هوای دیسک خارج شود.
- فشار سیستم را افزایش دهید (**psi 2000-8000**). بعد از تقریباً یک دقیقه فشار را به آهستگی کاهش دهید.
- به آرامی خلا را بشکنید و وسیله قالبگیر را خارج کنید.
- قطعات وسیله قالبگیر را از هم جدا کنید و قرص **KBr** را از آن خارج کنید.

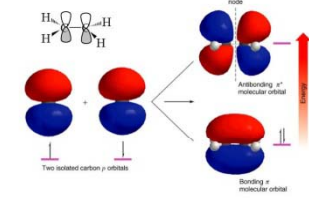
آماده سازي نمونه



وسيله قالبگيري قرص KBr



آماده سازی نمونه

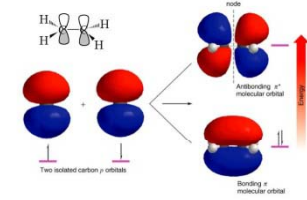


Mull

روش آمیختن با مول

روش آمیختن ، عموماً شامل ساییدن چند میلی گرم ($\sim 50 \text{ mg}$) نمونه و سپس اضافه نمودن ۱ یا ۲ قطره روغن معدنی به آن می باشد. ساییدن در حضور روغن تکرار می شود تا یک خمیر بسیار نرم بدست آید. مقدار کمی از خمیر بدست آمده بین دو صفحه **NaCl** اسپری می شود و طیف آن گرفته می شود.

آماده سازی نمونه

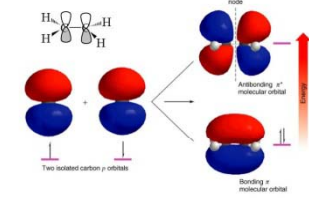


Film

فیلمها

فیلمها را میتوان با استفاده از یک حلال مناسب یا روش ذوب نمودن تهیه نمود. این روشها خصوصا در مورد پلیمرها بسیار مناسب می باشند.

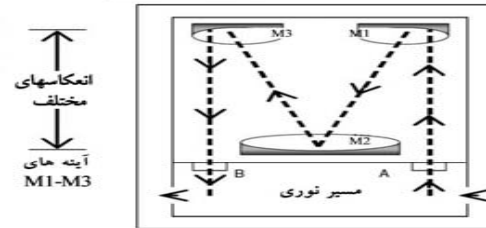
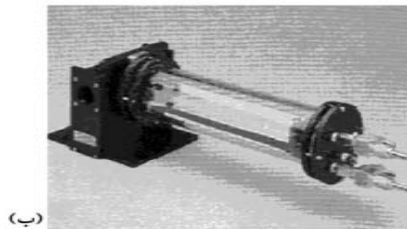
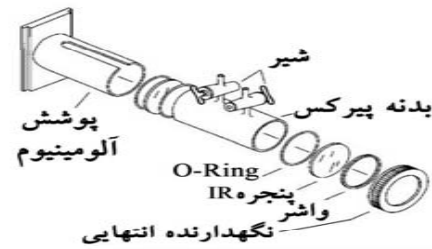
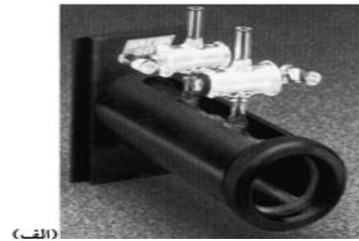
آماده سازی نمونه



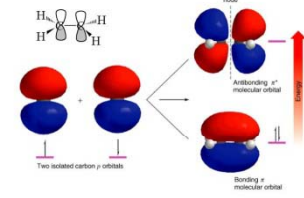
Gas

نمونه های گازی

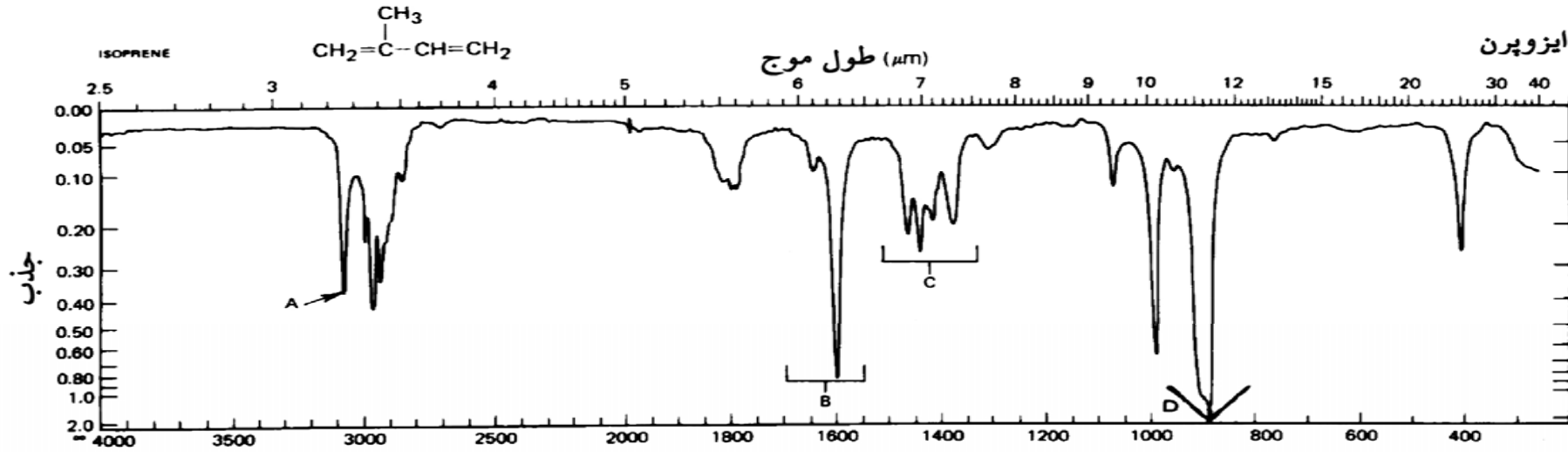
چگالی گازها چندین مرتبه از مایعها کمتر می باشد بهمین علت مسیر نوری در سلولهای گازی باید به مراتب بزرگتر باشد. عموماً از سلولهایی با مسیر نوری **10 cm** یا بزرگتر استفاده می شود.



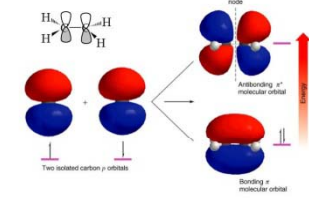
يك نمونه طيف IR



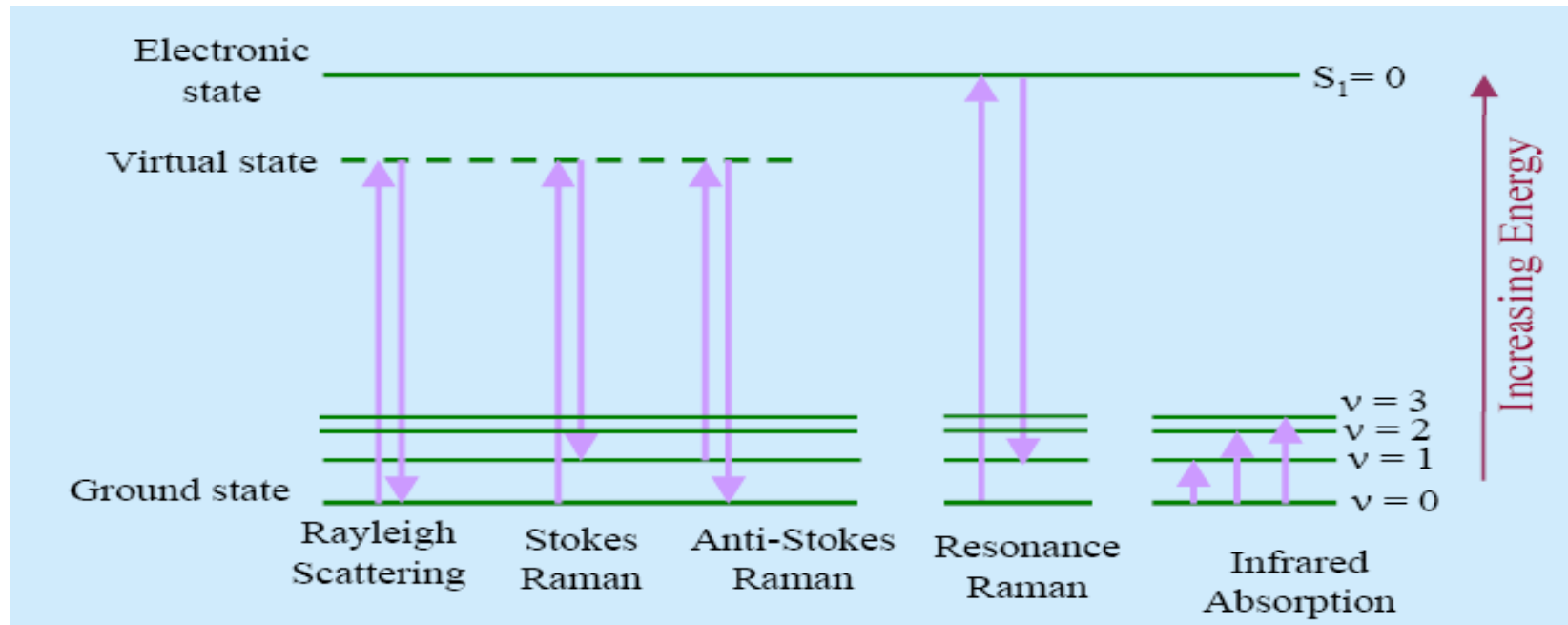
طيف IR ايزوپرن



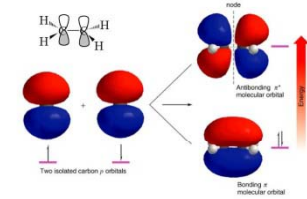
طيف بيني رامان



منشاء خطوط رامان استوكس ، آنتي استوكس و رزونانس



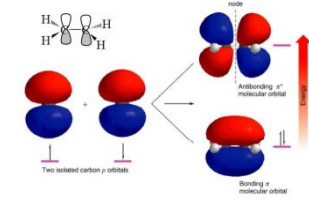
طيف بيني رامان



نوارهاي راماني که در فرکانس پايين تر ظاهر مي شوند را خطوط استوکس مي نامند ، در حالي که نوارهاي با انرژي بالاتر را خطوط آنتي استوکس مي نامند.

□ پراکندگي رالي: اگر فوتون در برخورد با مولکول انرژي اوليه خود را بدست آورد.

ارتعاشهاي فعال در رامن



تنها ارتعاشهایی که باعث تغییر در قطبش پذیری مولکول می شوند ، خطوط رامن ایجاد می کنند.

قطبش پذیری خاصیتی از مولکول است که به سهولت برهم خوردگی و اختلال توزیع الکترونی مولکولی مربوط می شود.

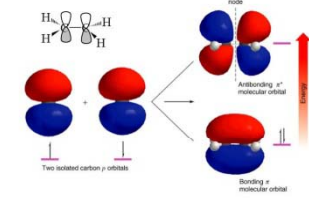


Worth1000.com

طيف سنجي جذب اتمى ، نشر اتمى و فلورسانس اتمى



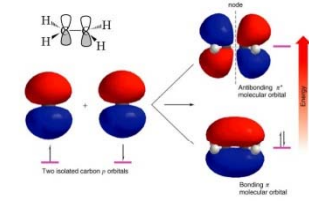
هدف از این فصل



- آشنایی کامل با مبانی نظری روشهای طیفسنجی جذب اتمی، نشر اتمی و فلورسانس اتمی
- آشنایی با دستگاهوری طیفسنجی
- کاربرد طیفسنجی های جذب اتمی، نشر اتمی و فلورسانس اتمی

مقدمه اي بر طيف سنجي اتمي

- ◆ طيف سنجي جذب اتمي
- ◆ طيف سنجي نشر اتمي
- ◆ طيف سنجي فلورسانس اتمي
- ◆ طيف اتمي
- ◆ پهناي خطوط طيفي
- ◆ انواع اكسيدانت / سوخت
- ◆ مراحل و فرايندهاي تشكيل اتم



طيف سنجي جذب اتمي

- ◆ لامپ کاتد توخالي
- ◆ لامپهاي تخليه بدون الكتروود
- ◆ تصحيح جذب زمينه

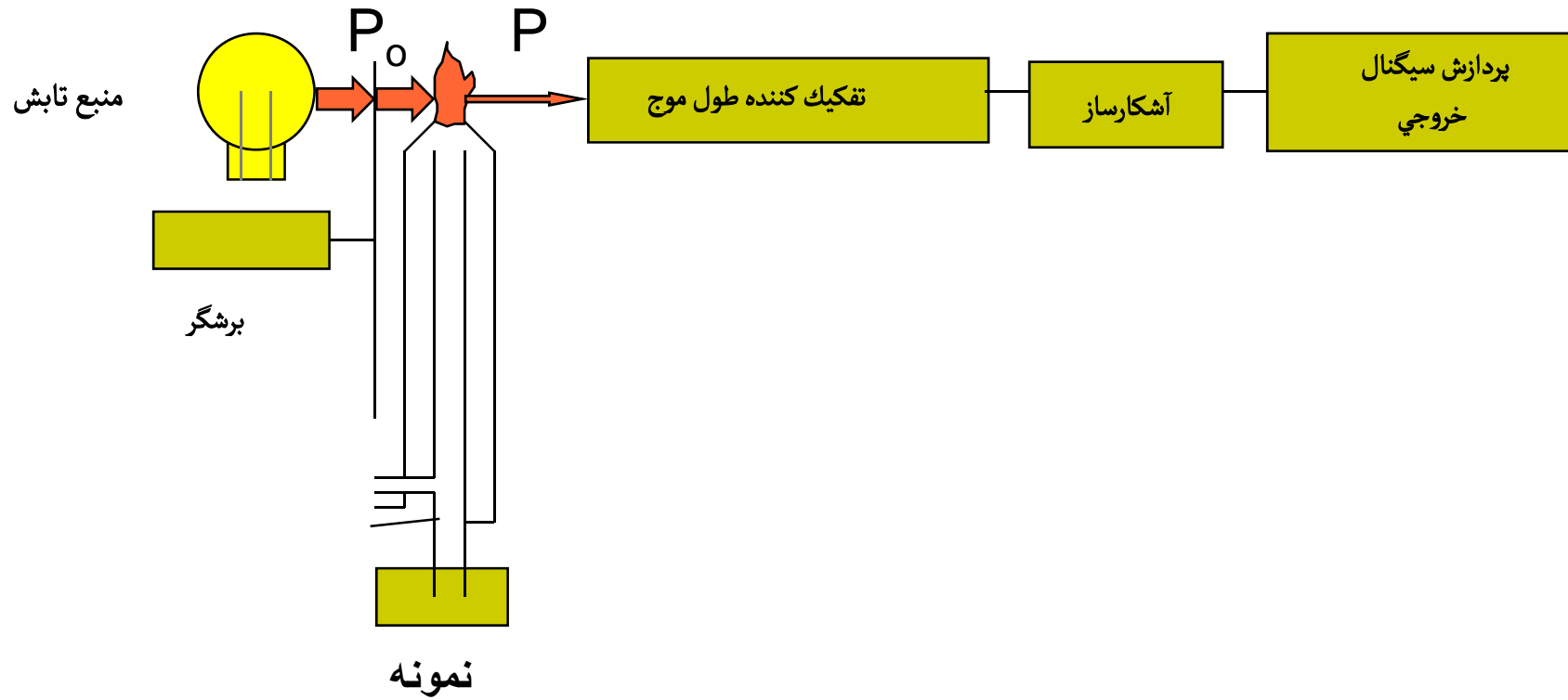
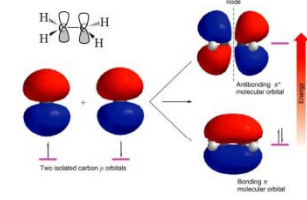
طيف سنجي نشر اتمي

- ◆ توزيع بولتزمان
- ◆ دياگرام سطح انرژي براي اتم سدیم
- ◆ پلاسما
- ◆ ICP
- ◆ کوره گرافيتي

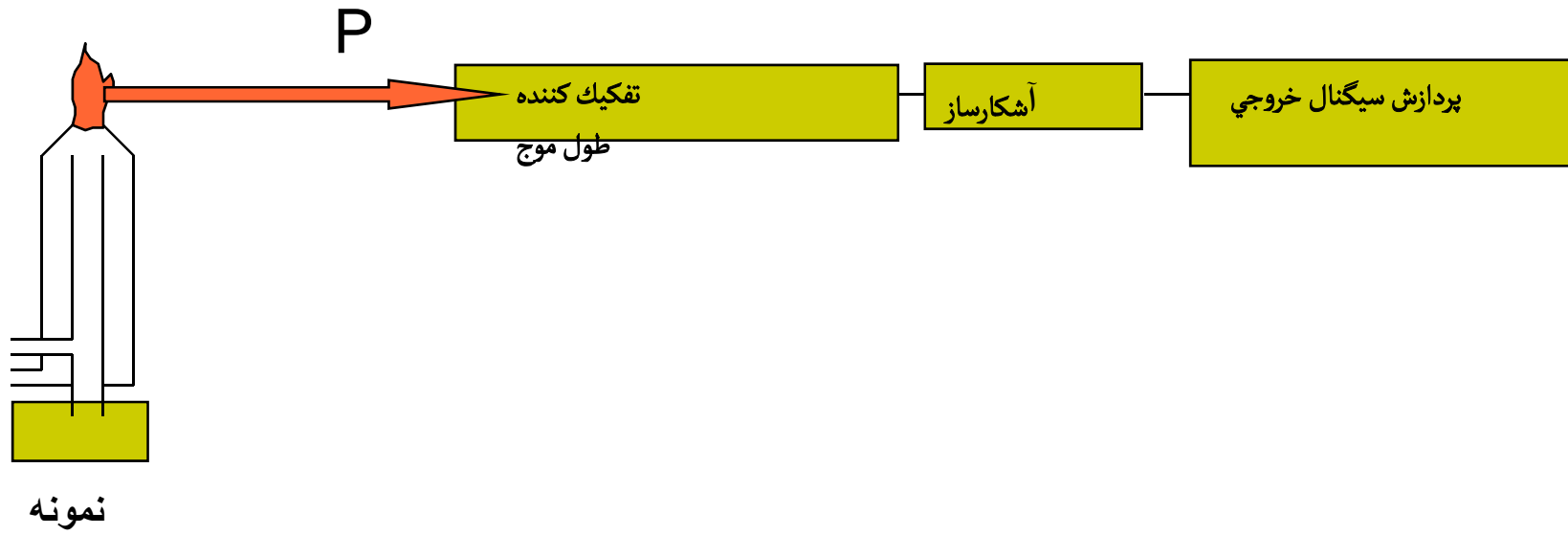
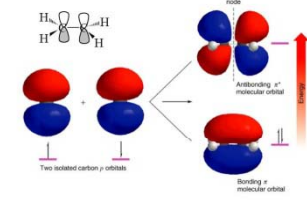
حد آشکارسازي

قانون بير-لامبرت

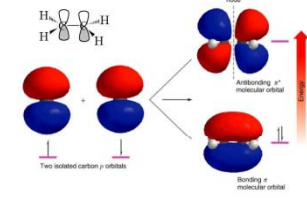
طيف سنجي جذب اتمي



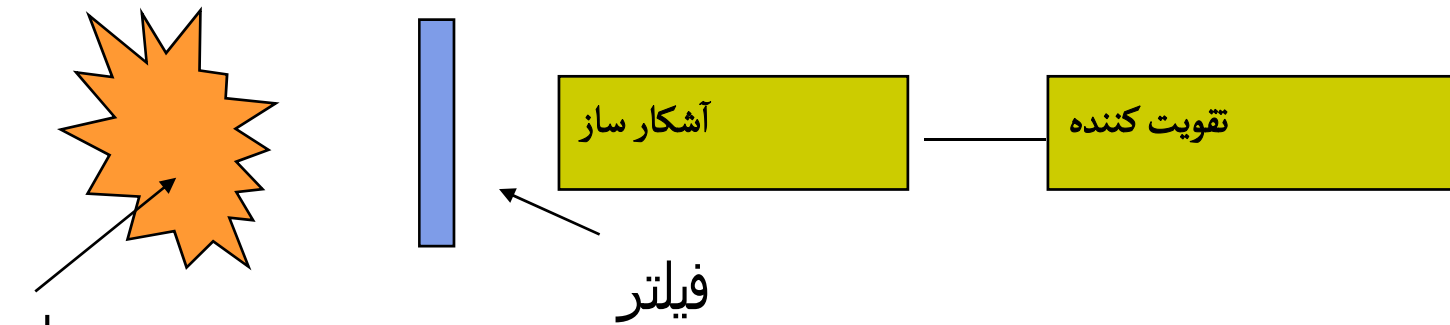
نشرشعله اي



فوتومتری شعله ای



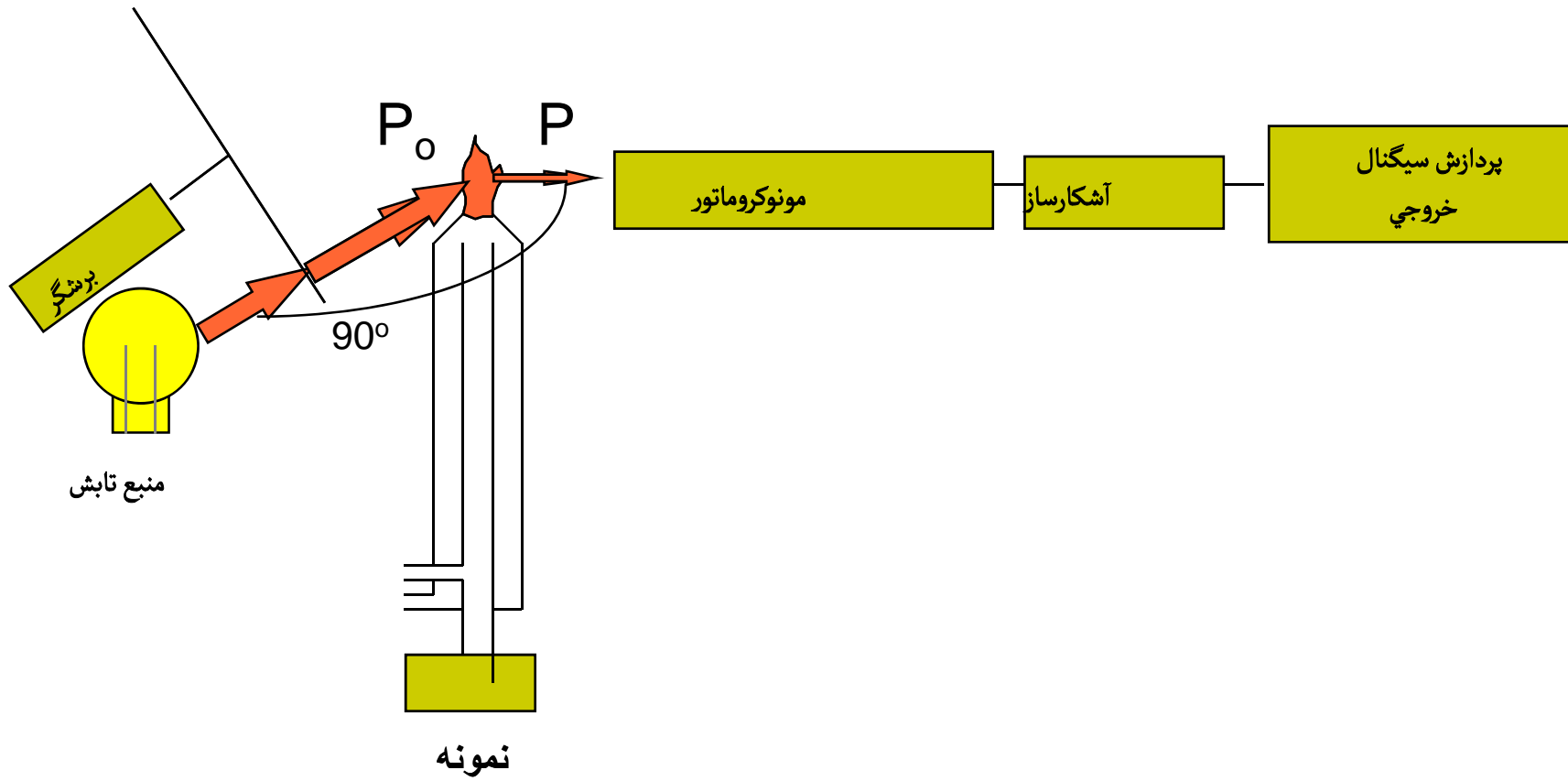
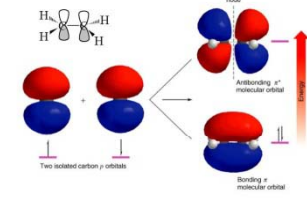
Flame Atomic Emission Spectrometry (Flame Photometry)



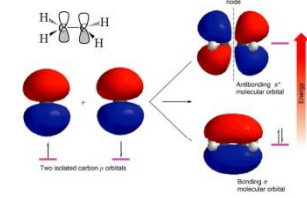
کاربرد:

اندازه گیری سدیم و پتاسیم در نمونه های کلینیکی

طيف سنجي فلورسانس اتمى

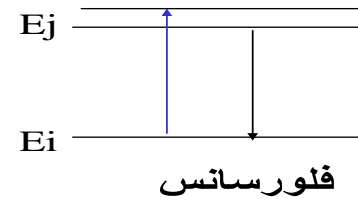
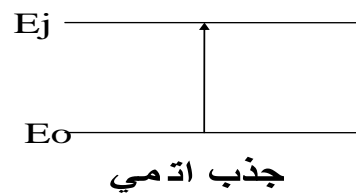
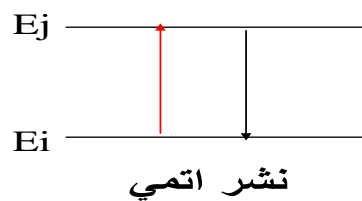


طیف اتمی

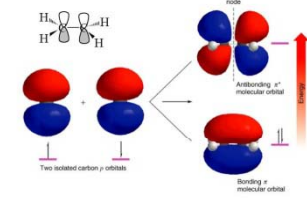


طیف اتمی نتیجه برهمکنش تابش الکترومغناطیس با ماده می باشد

زمانی که تابش با اتم بر همکنش دارد بقدر کافی انرژی دارد تا باعث تغییر در سطوح انرژی لایه ظرفیت شود.

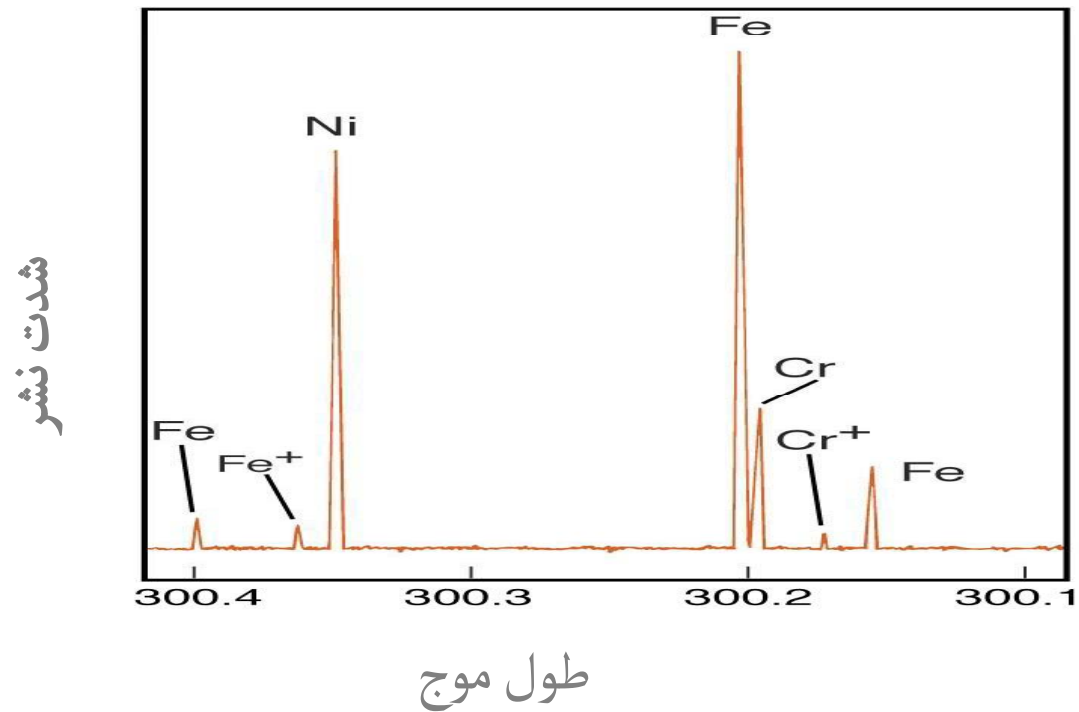


پهنای خطوط طیفی

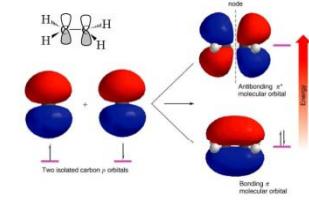


خطوط طیفی در طیف اتمی از نظر تئوری به طور نامحدودی باریک می باشند زیرا:

$$\Delta E = hc / \lambda$$



پهنای خطوط طیفی



چند عامل باعث شده تا طیف های اتمی ، پهنتر از حالت تئوری باشند:

■ اثر داپلر:

این اثر به علت سرعت بالای اتم در گاز می باشد

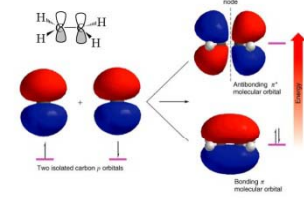
■ اصل عدم قطعیت هایزنبرگ:

این فاکتور مربوط به طول عمر کوتاه حالت برانگیخته می باشد (ثانیه 10^{-9})

■ اثر فشار:

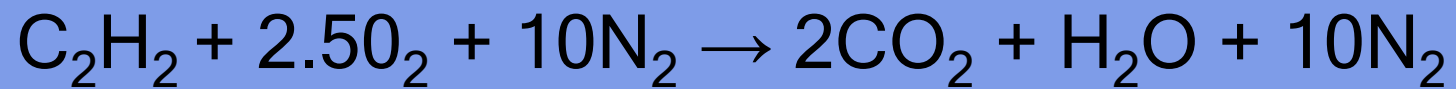
این اثر به برخورد اتمها و از دست دادن انرژی آنها مربوط می شود.

انواع اکسیدانت / سوخت

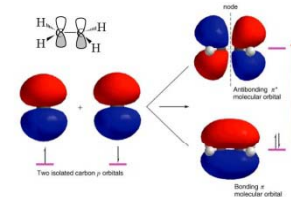


air/acetylene

این شعله با دمای 2300°C در روش جذب اتمی و برای بیشتر عناصر بهترین انتخاب می باشد. دمای پایین در مقایسه با شعله اکسید نیترو-استیلن به تشکیل بیشتر اتمهای خنثی کمک می کند.



انواع اکسیدانت / سوخت

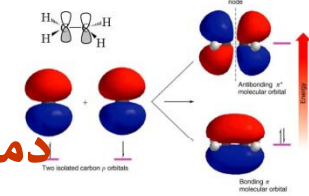


nitrous oxide/acetylene

این شعله با درجه حرارت بالاتر (2750°C) به علت غلظت بالای گروه های NH و CN که احیا کننده های قوی بوده برای عناصری که اکسیدهای دیرگداز تشکیل می دهند مناسب می باشد. این شعله همچنین از تداخلهای تبخیری که در شعله هوا - استیلن رخ می دهند جلوگیری می کند.

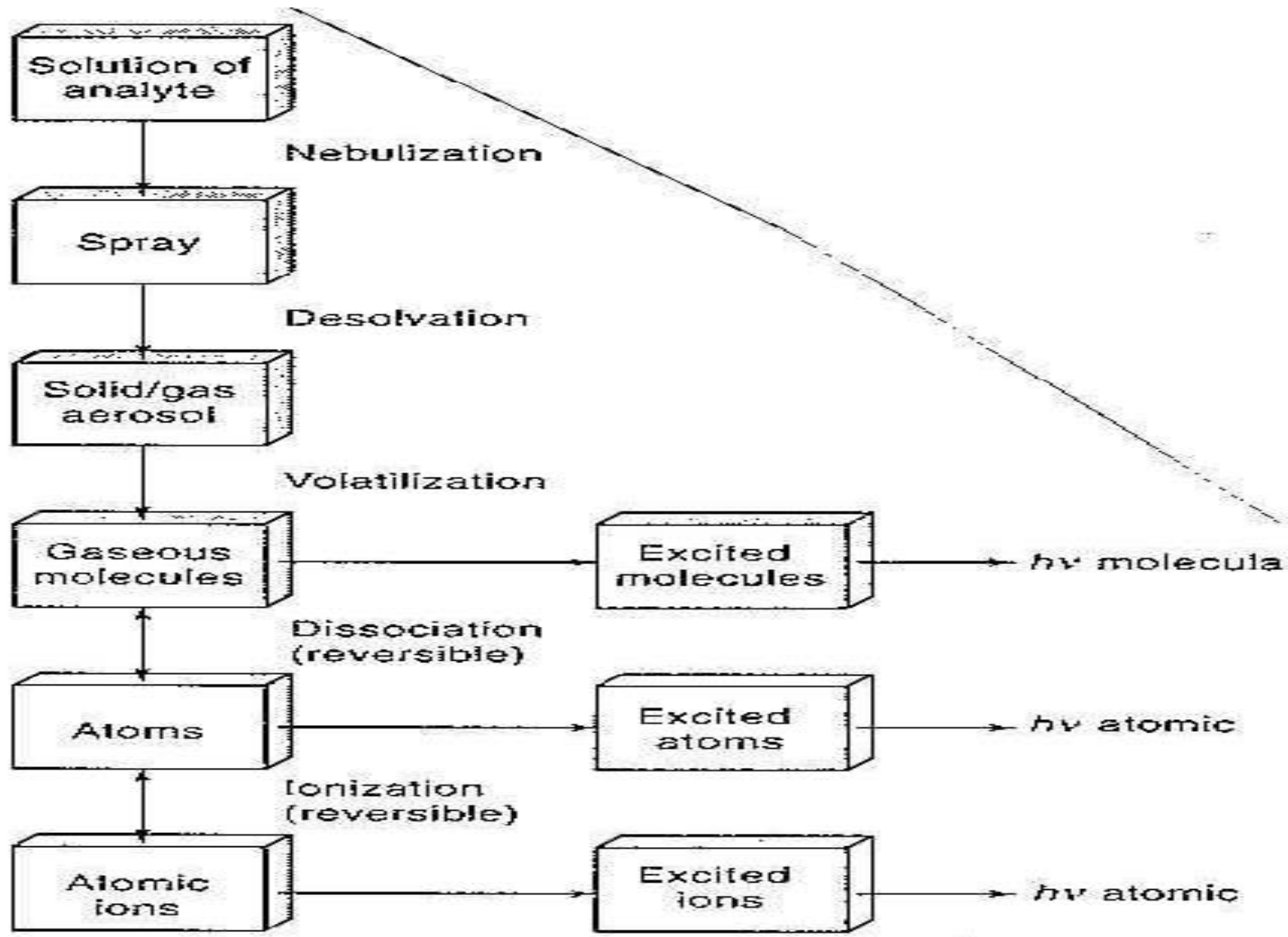
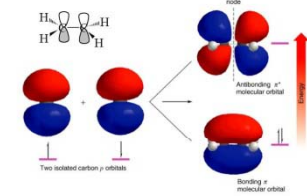


دماي شعله با توجه به نوع سوخت

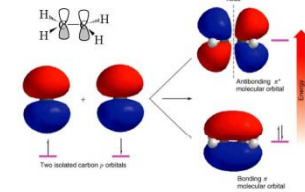


Fuel	Oxidant	Temperatures, °C	Maximum Burning Velocity (cm s ⁻¹)
Natural gas	Air	1700–1900	39–43
Natural gas	Oxygen	2700–2800	370–390
Hydrogen	Air	2000–2100	300–440
Hydrogen	Oxygen	2550–2700	900–1400
Acetylene	Air	2100–2400	158–266
Acetylene	Oxygen	3050–3150	1100–2480
Acetylene	Nitrous oxide	2600–2800	285

مراحل و فرایندهای تشکیل اتم



مراحل و فرایندهای تشکیل اتم



محلول MX

nebulisation

قطره های ریز aerosol

solvent evaporation

نمک MX

vaporization

مولکولهای MX

Dissociation

اتم های M

فرایندهای شعله

M*

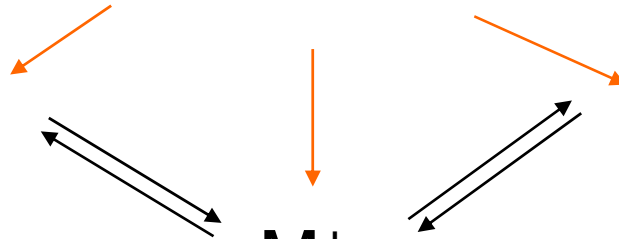
تحريك شده

M⁺

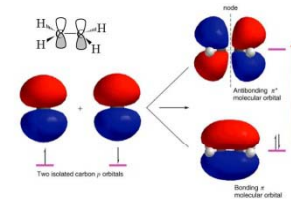
یونیزه شده

MX

تشکیل ترکیب

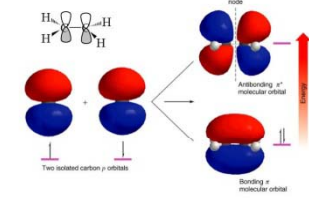


مراحل و فرایندهای تشکیل اتم



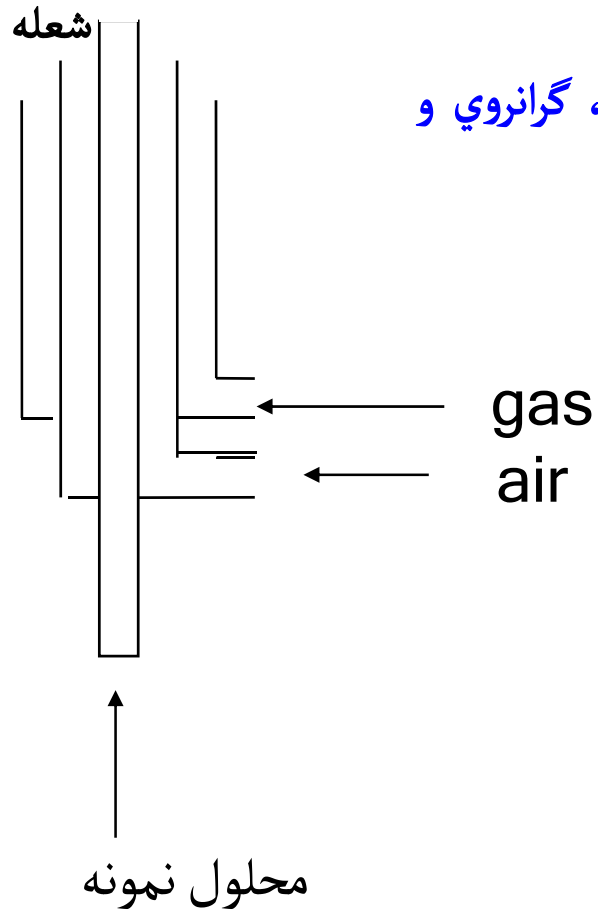
- انتقال محلول
- ریزکنندگی نمونه
- انتقال ذرات ریز
- حذف حلال
- تبخیر
- تعادل بین ذرات تبخیرشده

انتقال محلول



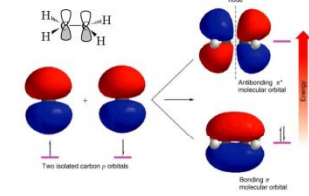
■ سرعت انتقال نمونه و استاندارد باید یکسان باشد.

■ سرعت انتقال نمونه به سرعت جریان گاز اکسید کننده، گرانی و کشش سطحی نمونه بستگی دارد.



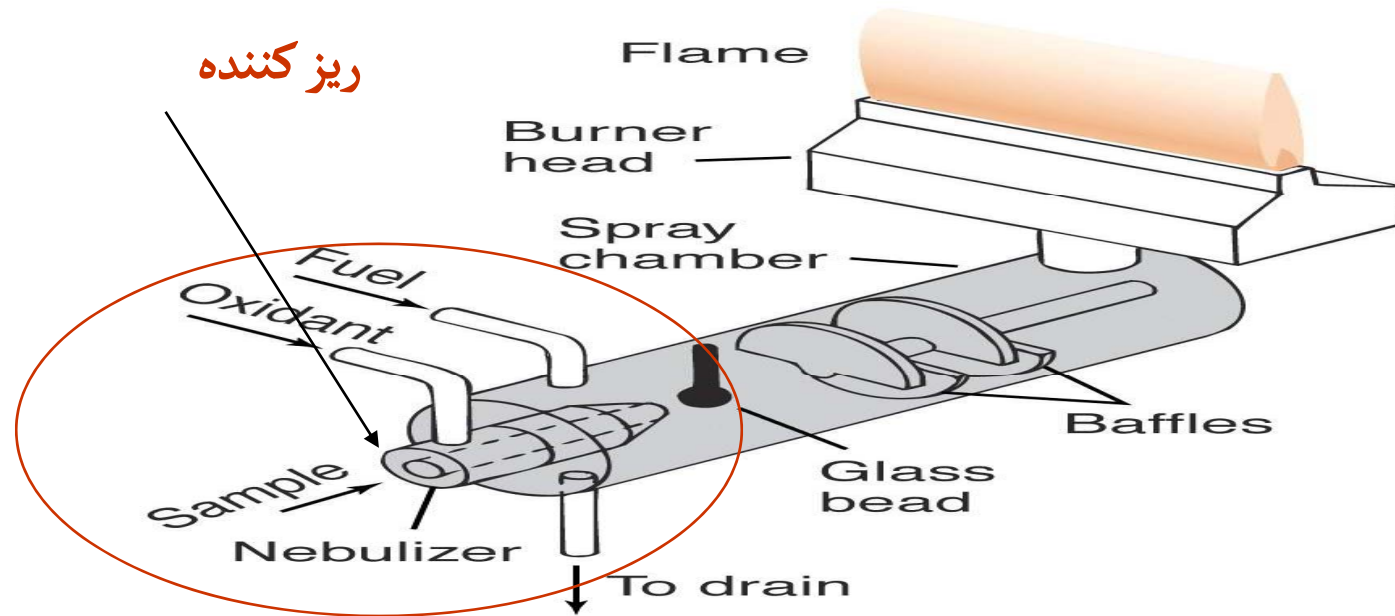
Nebuliser

ريز كنندگي نمونه

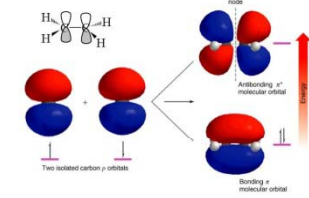


در اين تبديل محلول به ذرات ريز و غبار مانند انجام مي شود.

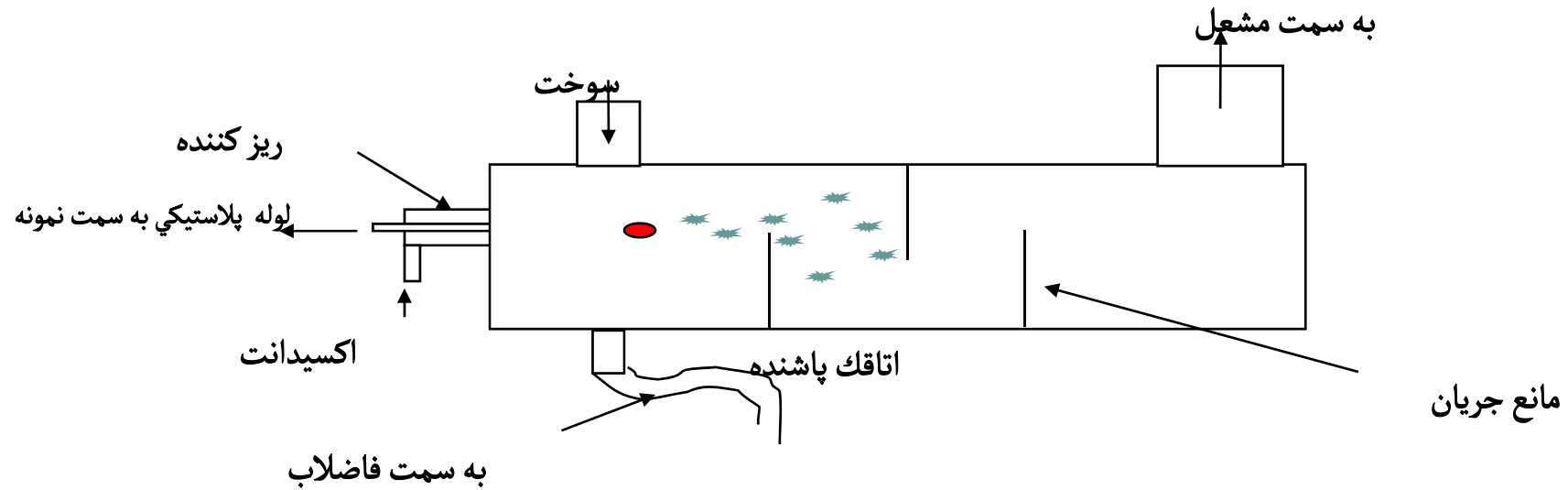
معمولا از يك ريزكننده بادي هم مركز استفاده مي شود.



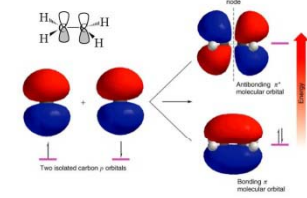
انتقال ذرات ریز



با مانعهایی که در اتاقک پاشنده وجود دارد تنها ذرات بسیار ریز به شعله می رسند و ذرات و قطرات درشت حذف می گردند.



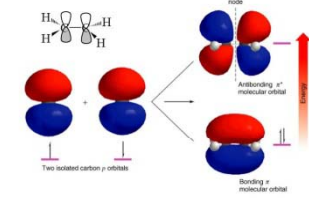
حلال زدایی



■ اولین مرحله در شعله حلال زدایی می باشد.

■ سرعت حلال زدایی بستگی به عواملی مانند اندازه ذرات ، نوع حلال ، سرعت ذرات ، نوع و ترکیب شعله و درجه حرارت دارد.

تبخیر



- در این مرحله ذرات نمک به بخار تبدیل می شوند.
- تداخل های جذبی و نشری در این مرحله انجام می شود.

مثال:

تداخل فسفات در نشر کلسیم

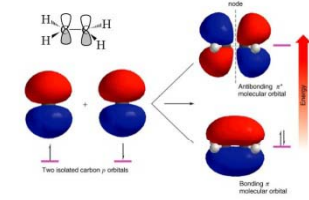
تداخل **Al** در جذب منیزیم

- راههای کاهش تداخل های تبخیری عبارت است از:

افزایش نمکهای **La** یا **Sr**

افزایش یک عامل کمپلکس دهنده

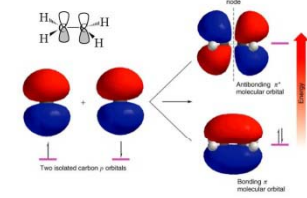
تعادل بین اجزاء تبخیر شده



■ در این مرحله تداخل یونی شدن صورت می گیرد.

■ حضور عنصری که به آسانی یونیزه می شود مانند K ، Na و Cs میتواند نسبت یون / اتم را برای عنصر دیگر افزایش دهد.

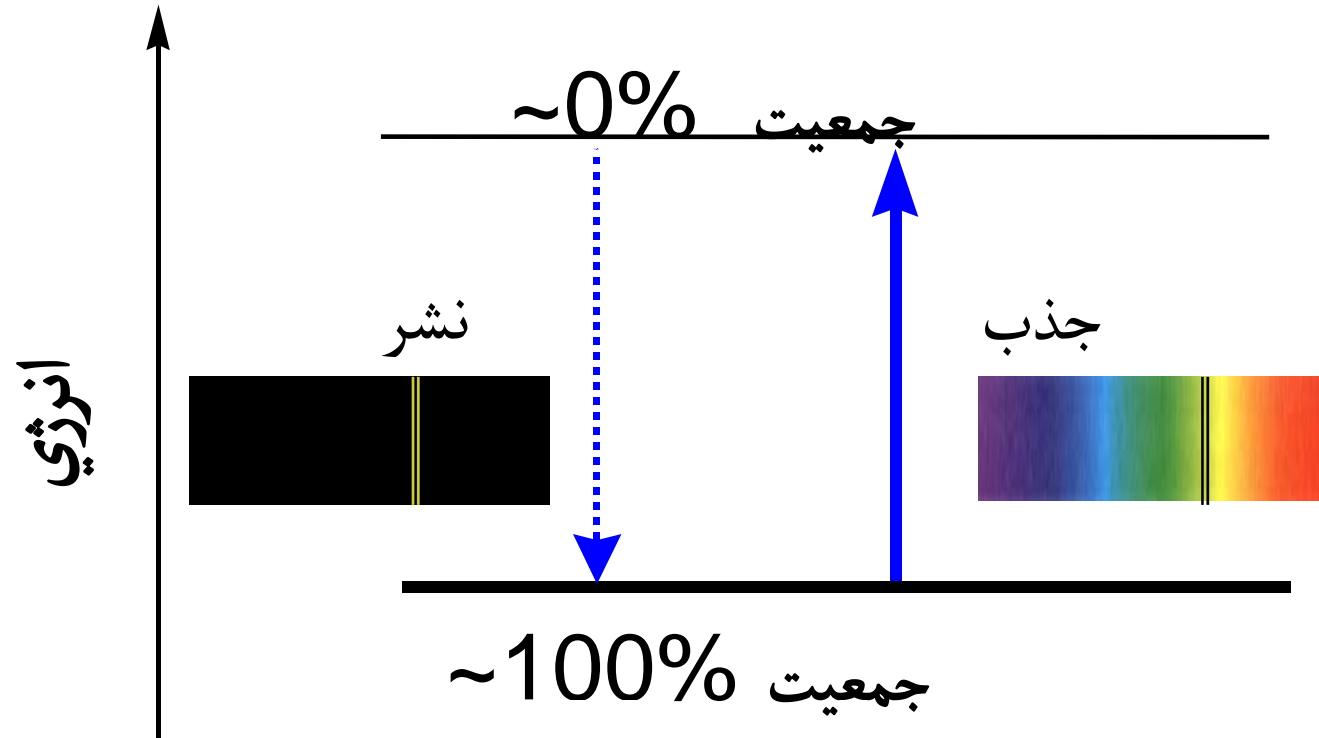
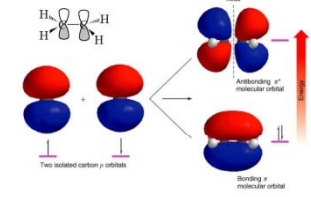
یونیزاسیون در شعله



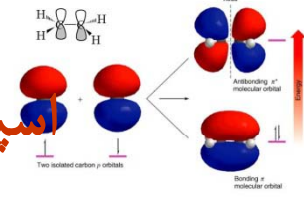
$$K = \frac{[\text{M}^+][\text{e}^-]}{[\text{M}]} = \left(\frac{x^2}{1-x} \right)$$

اگر شما مقدار زیادی از عنصری که به راحتی یونیزه می شود به شعله اضافه کنید تعادل به سمت چپ جابجا می شود و از یونیزاسیون جلوگیری می شود.

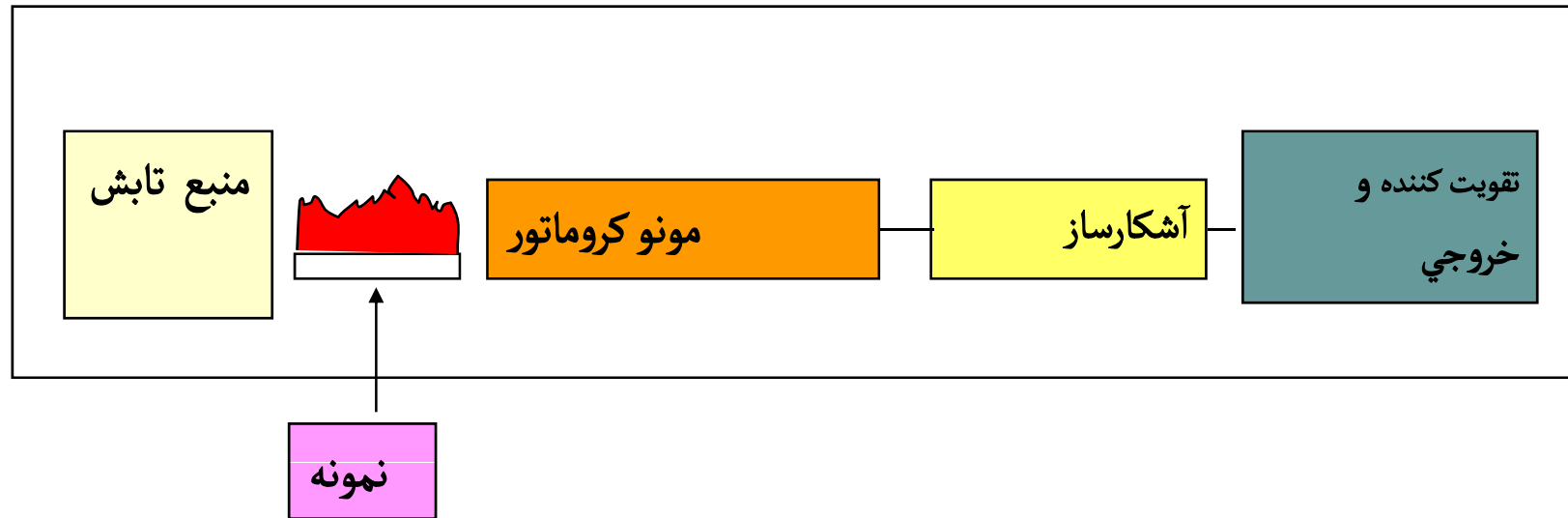
جذب و نشر اتمی



اسپكتروم تري جذب اتمي شعله اي

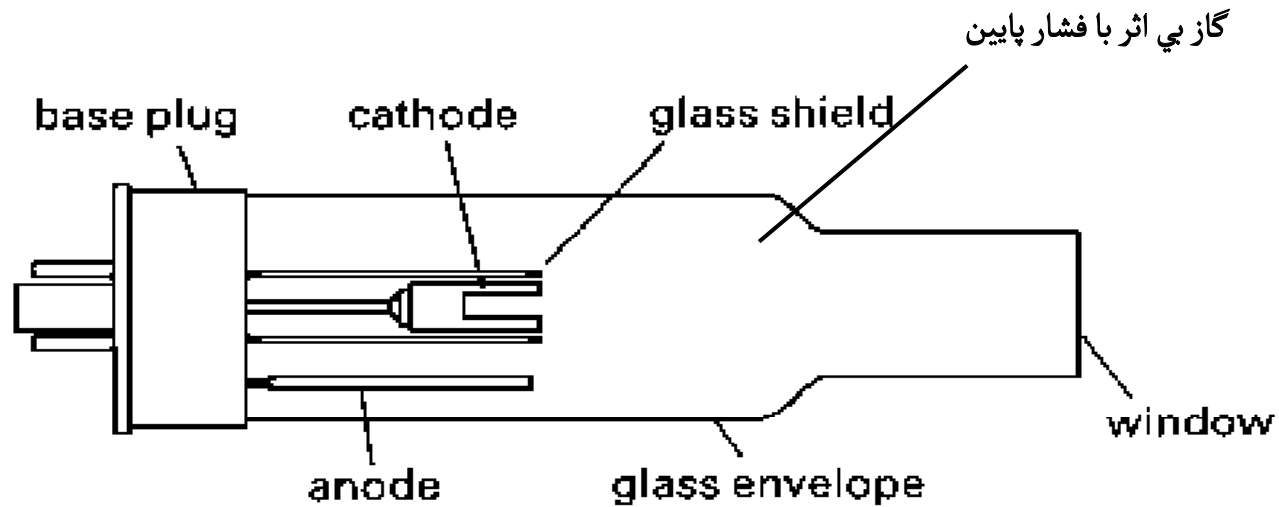
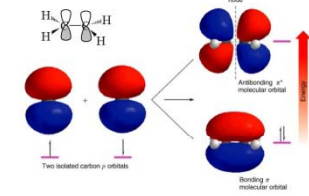


طرح كلي يك طيف سنج جذب اتمي



Hollow cathode lamp

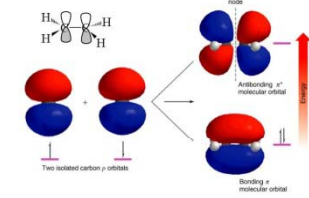
لامپ کاتد توخالی



طیف ایجاد شده به وسیله لامپ طیف عنصر مورد نظر
و گاز پرکننده که معمولاً نئون است می باشد.



لامپ کاتد توخالی



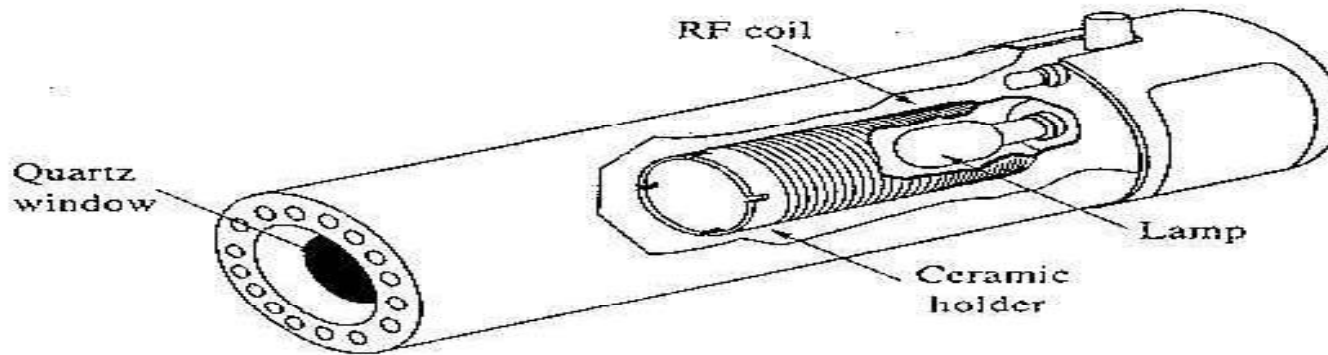
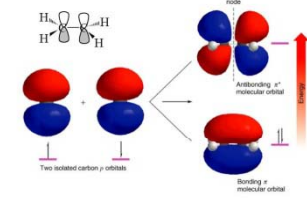
■ برای لامپ کاتد توخالی تکفام سازی مورد نیاز است که فقط بتواند خط طیفی را از لامپ جدا کند.

■ در صوتیکه در روش **AAS** از یک منبع پیوسته مانند لامپ دوتریم استفاده کنیم حساسیت و دقت اندازه گیری به شدت کاهش می یابد.



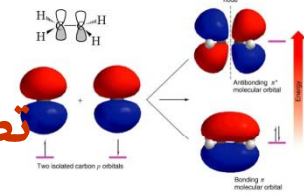
لامپهای تخلیه بدون الکتروود

Electrodeless Discharge Lamp



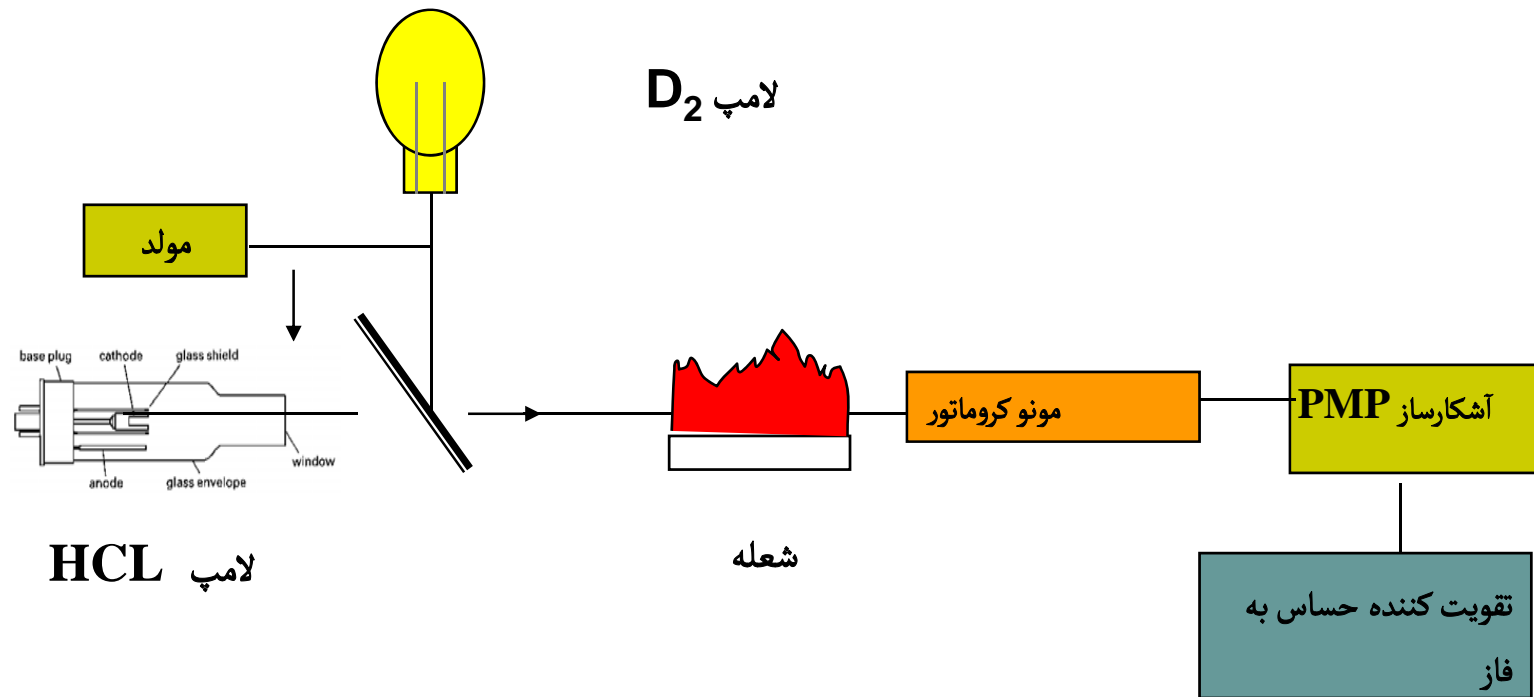
در این روش مقدار کمی از عنصر موردنظر یا نمک آن را همراه مقدار کمی گاز بی اثر در داخل یک حباب کوارتز در داخل یک استوانه سرامیکی که دور آن یک تشدید کننده پیچانده شده قرار می دهند. هنگامی یک میدان رادیوفرکانس اعمال شود انرژی حاصل گاز بی اثر را یونی کرده و اتمهای فلز داخل حباب را تحریک می کند و طیف نشری فلز ایجاد می شود.

تصحیح جذب زمينه به وسيله لامپ دوتریم

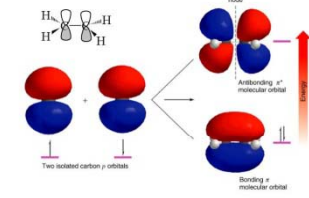


■ لامپ دوتریم و HCL با اختلاف فاز ۱۸۰ مدوله مي شوند.

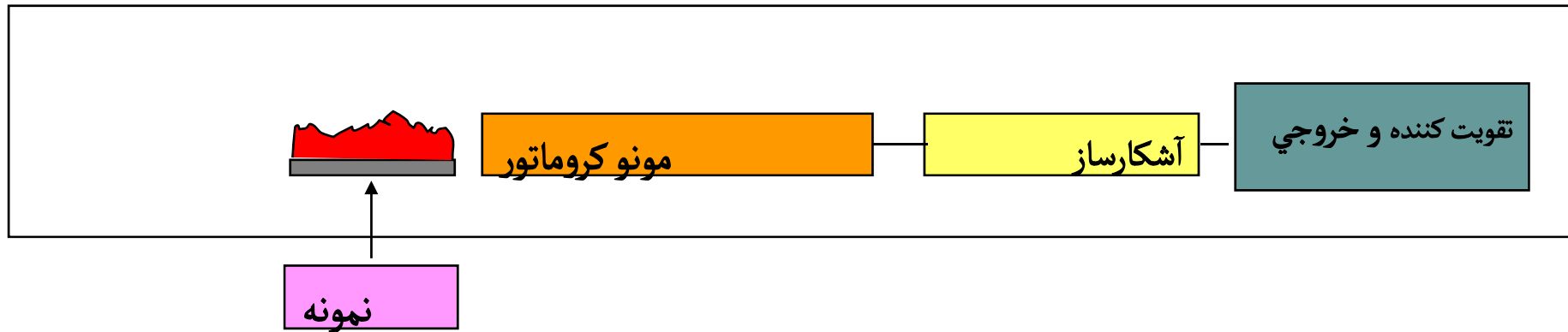
■ علامت HCL نشان دهنده جذب نمونه و جذب زمينه و علامت D_2 مربوط جذب زمينه مي باشد بنابراین اختلاف این دو مربوط به جذب اتمي نمونه مي شود.



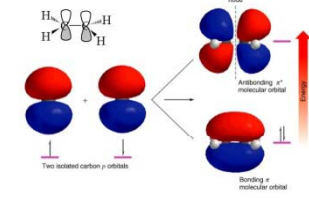
اسپكترومٹري نشر اتمی



طرح کلي يك طيف سنج نشر اتمی



توزيع بولتزمان

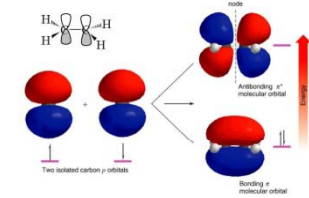


انرژی اتمی

$$\frac{\text{population } (j)}{\text{population } (0)} = \frac{N_j}{N_0} = \exp \left\{ \frac{-E_j}{kT} \right\}$$

اتم	طول موج	N_j / N_0 (3000 K)
Cs	852.1 nm	7.24×10^{-3}
Na	589.0 nm	5.88×10^{-4}
Ca	422.7 nm	3.69×10^{-5}
Zn	213.9 nm	5.58×10^{-10}

مثال



خط طيفي 589 nm سدیم را در يك شعله با دماي 2500 K در نظر بگیرید ، نسبت N_i/N_0 را براي اتم سدیم محاسبه کنید.

در اتم سدیم حالت پایه ، $3S$ و حالت برانگیخته $3P$ می باشد بنابراین نسبت g_i/g_0 برابر ۲ می باشد.

ابتدا ΔE را از رابطه زیر حساب می کنیم:

$$\Delta E = hc / \lambda$$

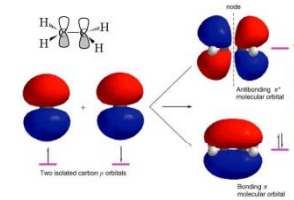
$$\Delta E = (6.626 \times 10^{-34} \times 3.00 \times 10^8) / 589 \times 10^{-9}$$

$$\Delta E = 3.37 \times 10^{-19} \text{ J}$$

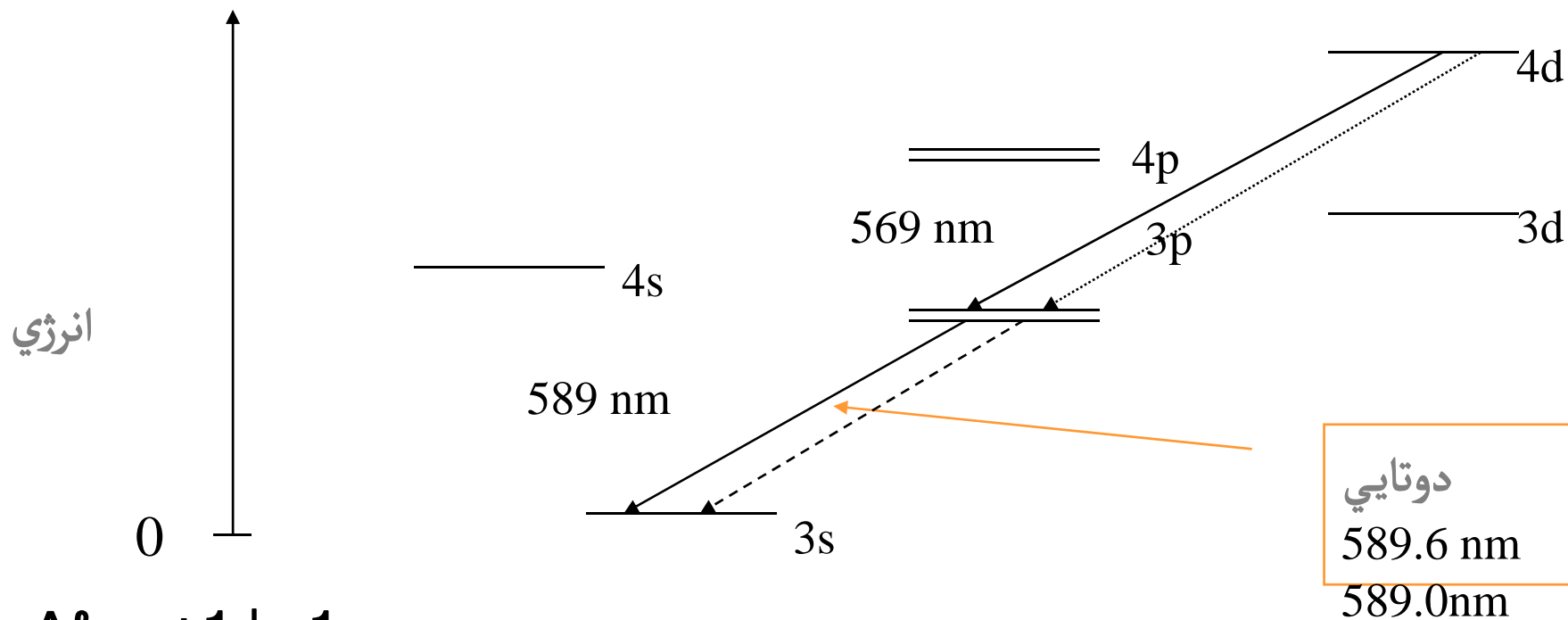
$$N_i/N_0 = 2 \exp - ((3.37 \times 10^{-19} / (1.38 \times 10^{-23} \times 2500)))$$

$$= 2 \exp(-9.76)$$

$$= 1.15 \times 10^{-4}$$



دياگرام سطح انرژي براي اتم سدیم



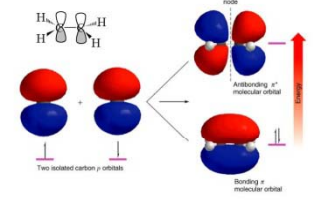
$$\Delta l = +1 \text{ يا } -1$$

عبارت -1 يا $+1$ يعني چه؟

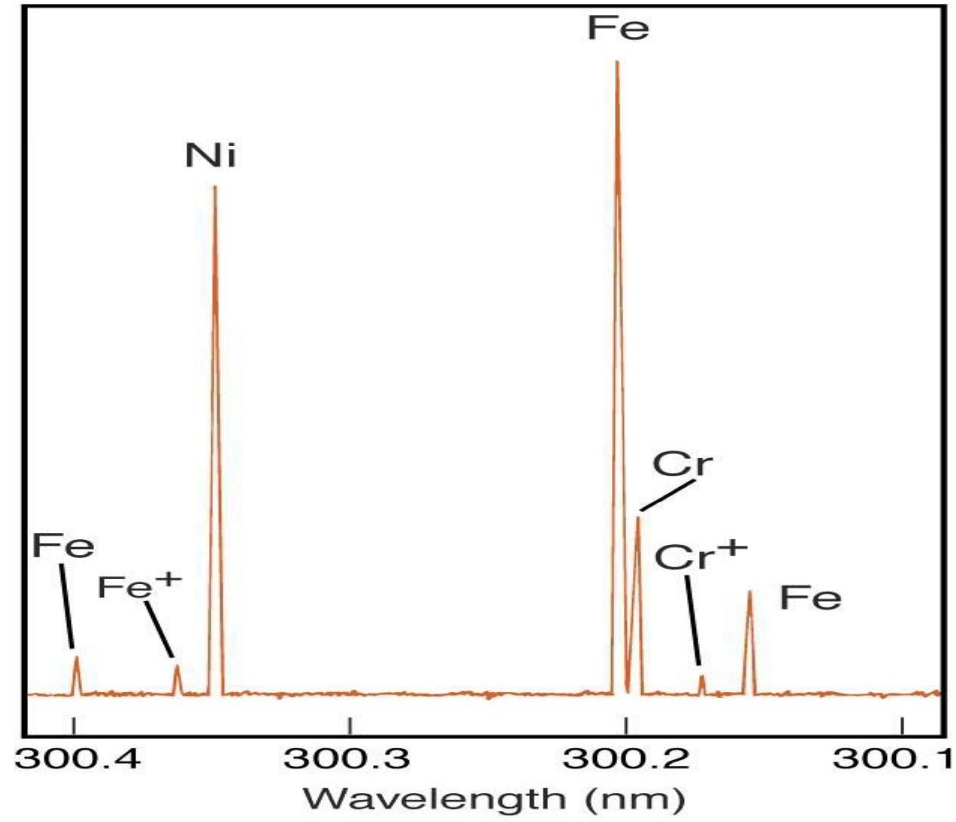
يك الكترون تنها ميتواند بين سطوح فرعي انرژي حرکت نمايد:

- $s \Rightarrow p$ يا $p \Rightarrow d$ (مجاز)
- $s \Rightarrow s$ (غير مجاز)

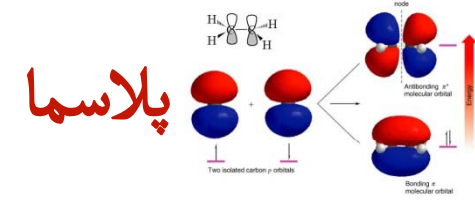
طيف نشري



شدت نشر

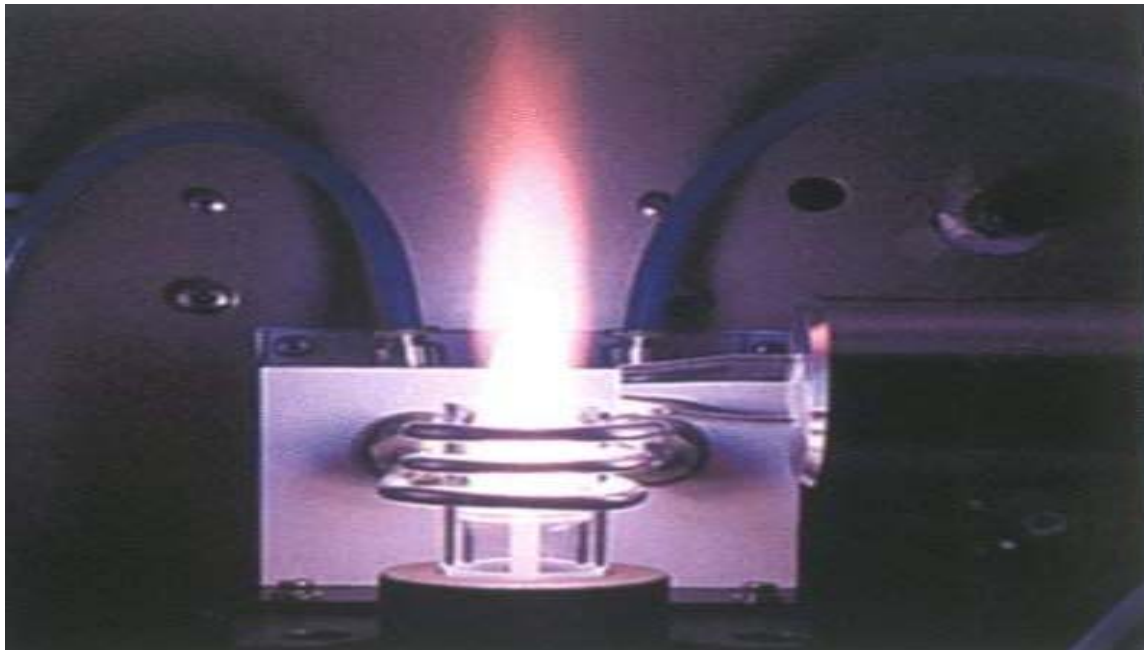


Plasmas

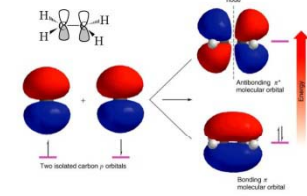


■ يك منبع براي اتميزه كردن نمونه پلازما مي باشد كه در روش نشری استفاده مي شود.

■ پلازما يك گاز داغ شامل اتم ، يون والكترون آزاد مي باشد .



پلاسمای جفت شده القایی

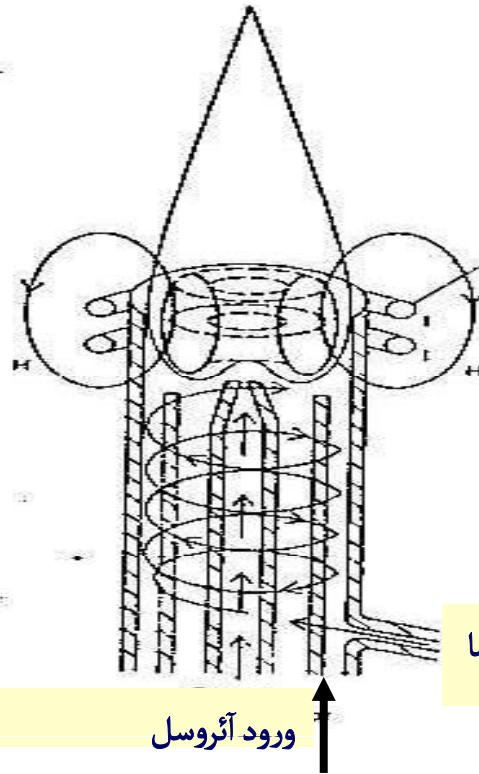


Inductively Coupled Plasma

نمایی از یک مشعل ICP

از جفت شدن امواج رادیو فرکانسی برای حفظ پلازما استفاده می شود.

جریان سیم پیچ
RF

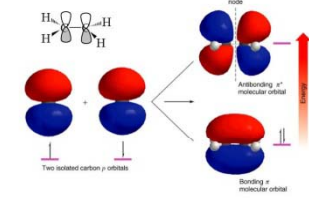


میدان آهن ربایی

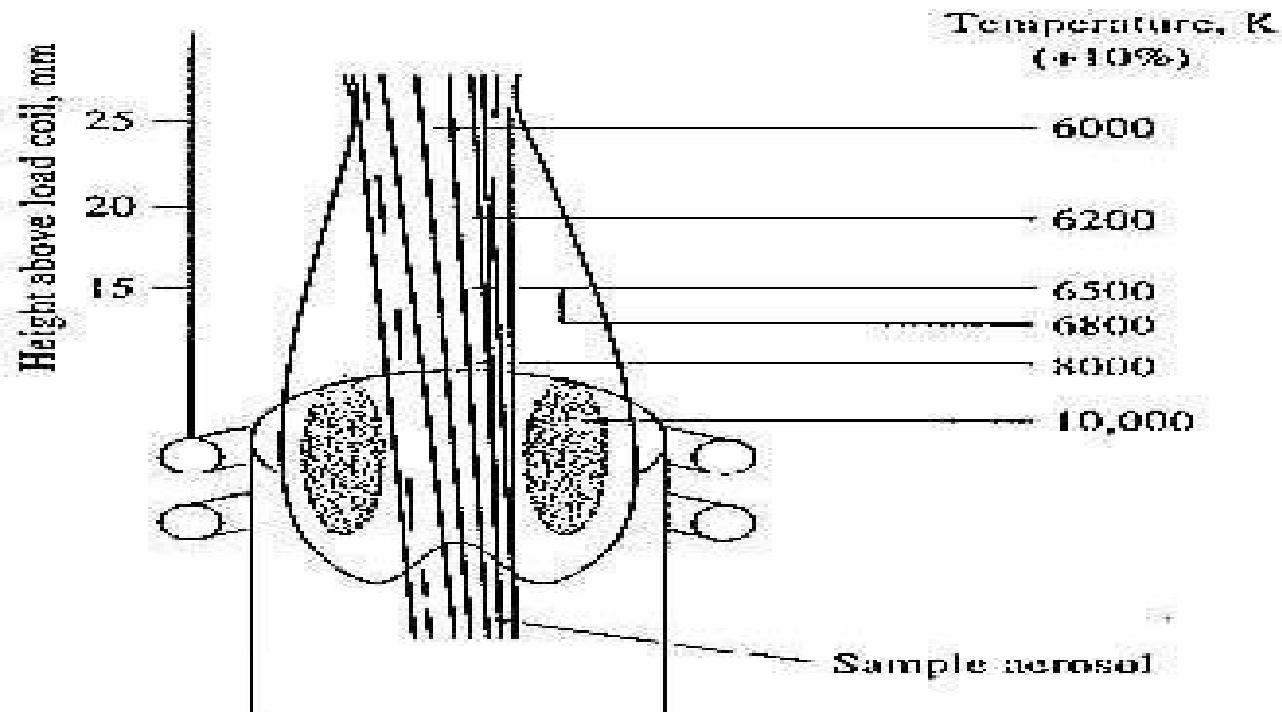
جریان آرگون یا نیتروژن برای خنک کردن پلازما

ورود آئروسول

ICP: Inductively Coupled Plasma

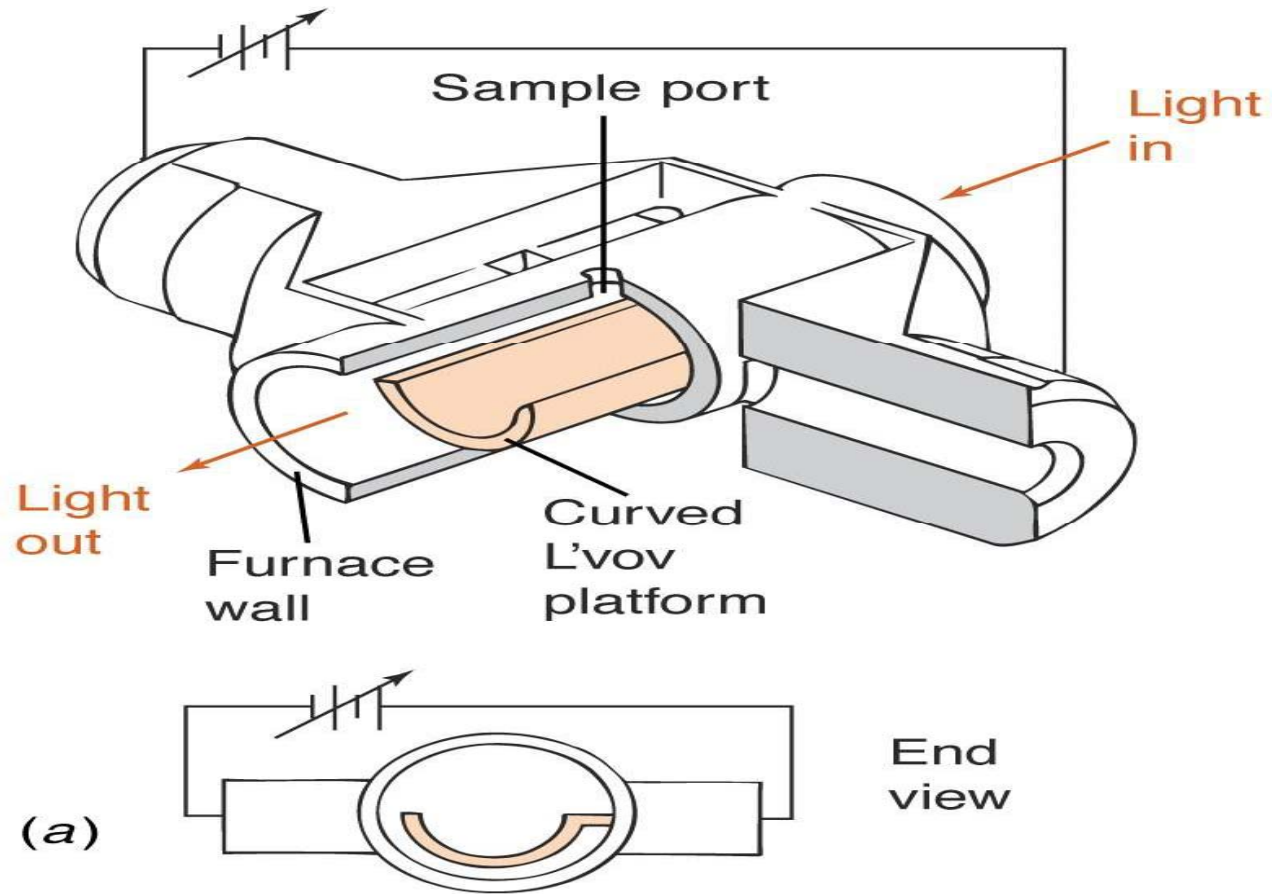
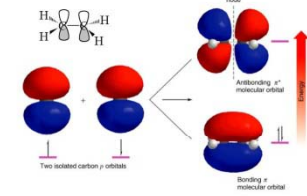


دماي بسيار بالاي پلاسما ($8000 - 10000 \text{ K}$) باعث کاهش تداخلهاي شيميايي و نويز دستگاه مي شود.

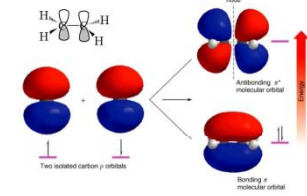


کوره گرافیتی

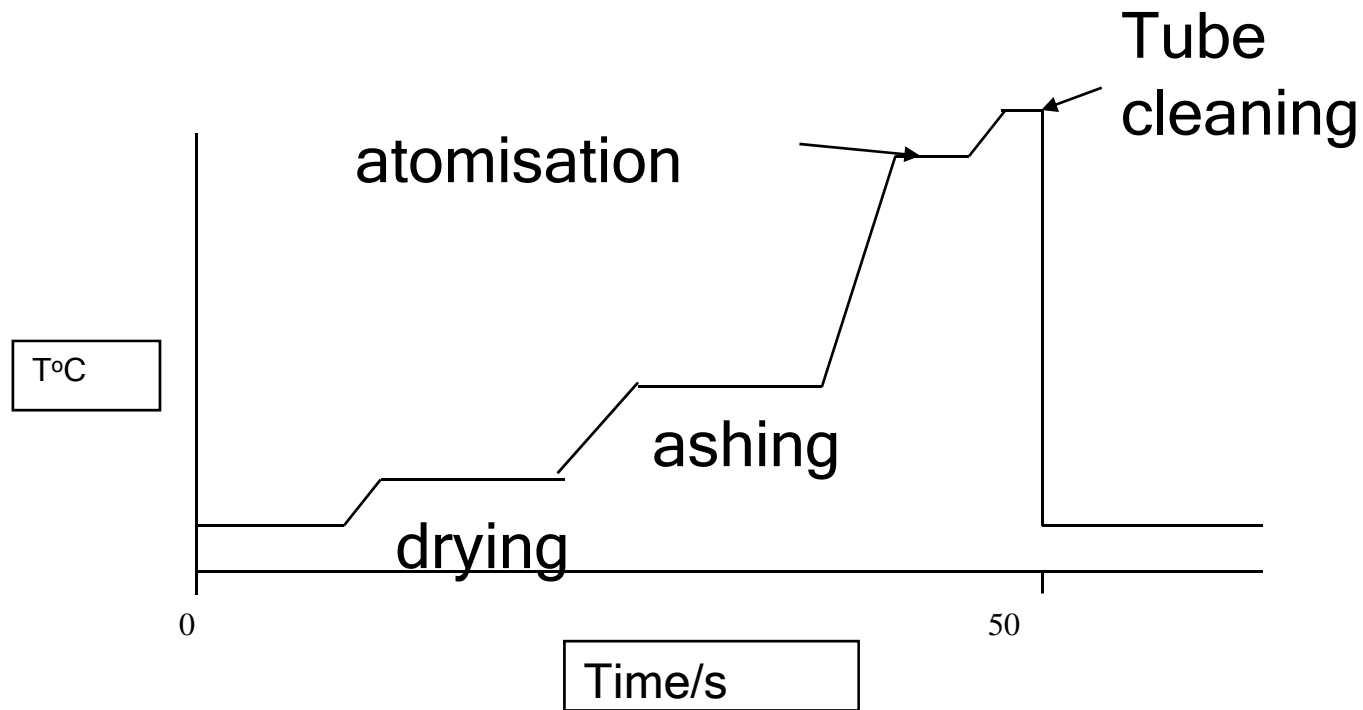
Graphite Furnace



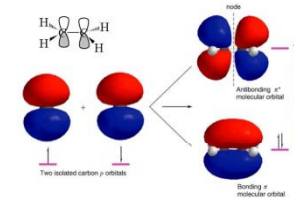
برنامه ریزی دمایی



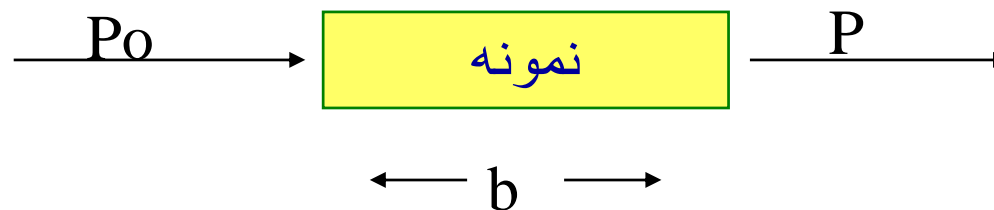
Temperature Programming



قانون بیر- لامبرت



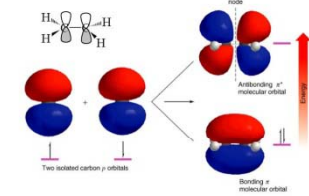
$$A = \log (P_0/P)$$



$$A = \epsilon b c$$

ϵ ضریب جذب مولی بر حسب $\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{cm}^{-1}$ ،
 b مسیر نوری بر حسب cm و c غلظت بر حسب
 mol dm^{-3} می باشد.

حد آشکارسازی

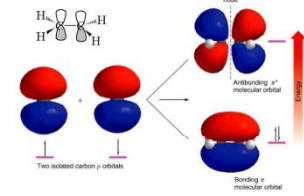


حد آشکارسازی عبارت است از غلظتی که علامت آن دو یا سه برابر نویز دستگاه باشد.

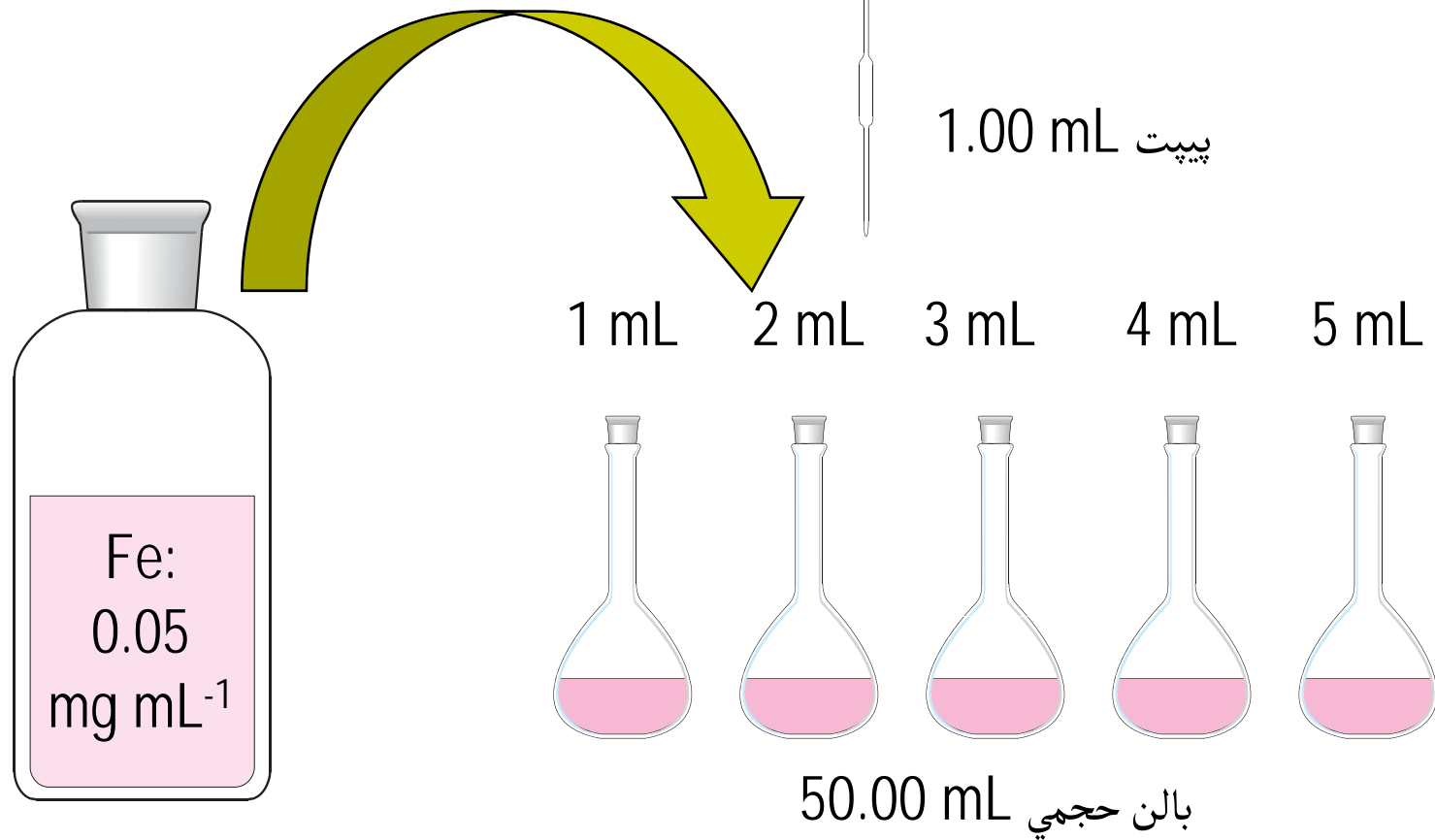
حدود آشکارسازی ($\mu\text{g} / \text{L}$) عناصر در روشهای جذب و نشر اتمی

$\hat{U}AEQ$	$\ddot{E}v,, \text{AAS}$	$\ddot{E}v,, \text{AES}$
Ag	3	20
Ca	1	0.1
Cd	1	2000
Fe	6	50
K	2	3
Mg	0.2	5
Mn	2	15
Na	0.2	0.1
Ni	3	600
Pb	5	200
Zn	1	200

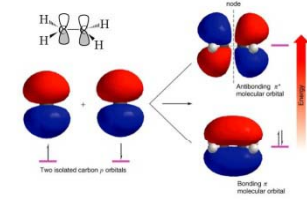
روش افزایش استاندارد



روش افزایش استاندارد برای اندازه گیری Fe



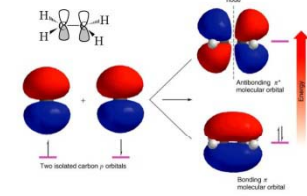
روش افزایش استاندارد



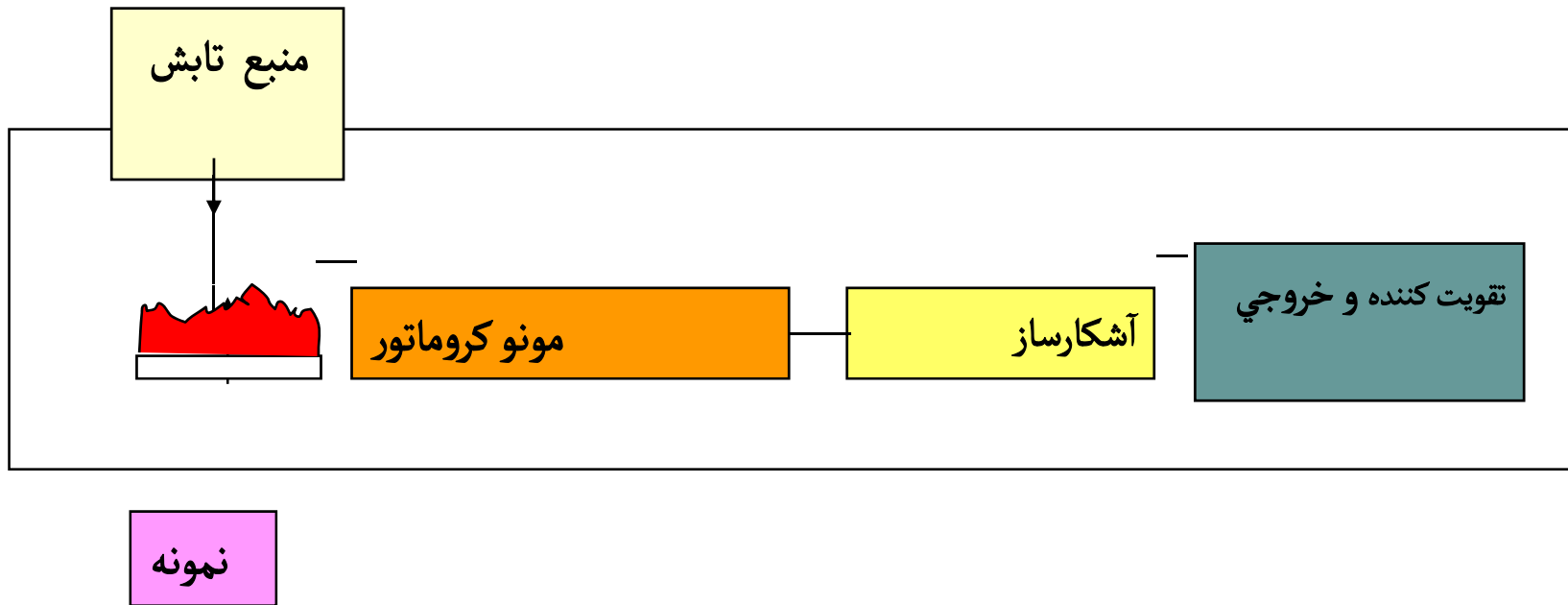
$$C_x = C_S (A_x / (A_T - A_x))$$

$$C_x = (A_x C_S V_S) / ((A_T - A_x) V_x)$$

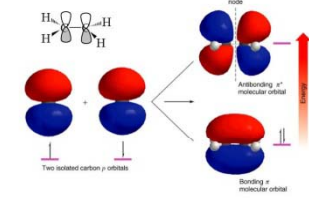
اسپكترومٽري فلورسانس اٽمي



طرح كلي يك طيف سنج فلورسانس اٽمي



اسپكتروم تري فلورسانس اتمی

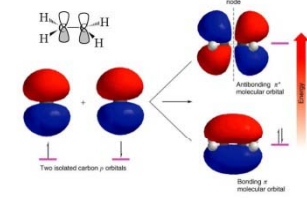


■ منبع تابش زاویه ۹۰ درجه نسبت به محور تکفام ساز دارد.

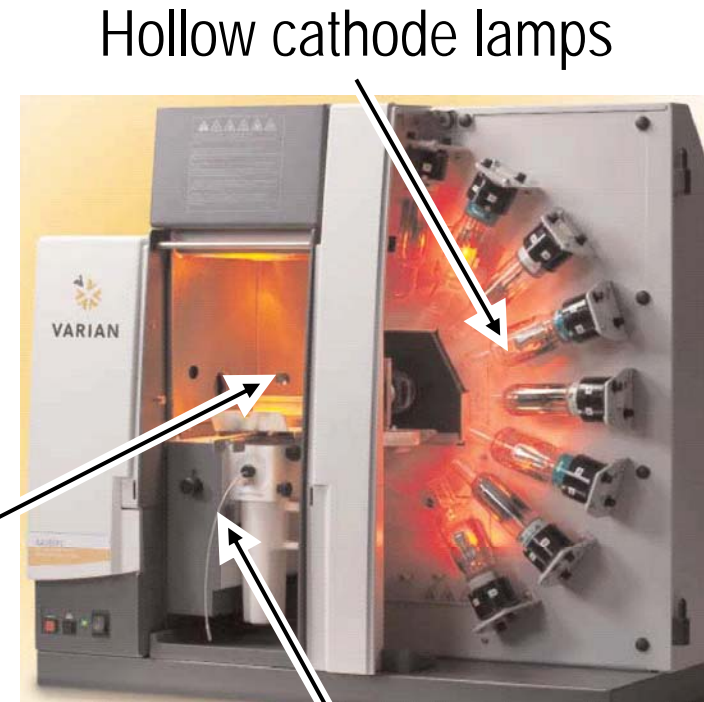
■ در این روش می توان از منابع تابش جذب اتمی استفاده نمود ولی لیزر کوچک پذیر بهترین منبع محسوب می شود.

■ علامت فلورسانس مستقیماً با غلظت متناسب است.

دستگاه تجاري پيشرفته AAS



اتمیزه کننده شعله ای



Hollow cathode lamps

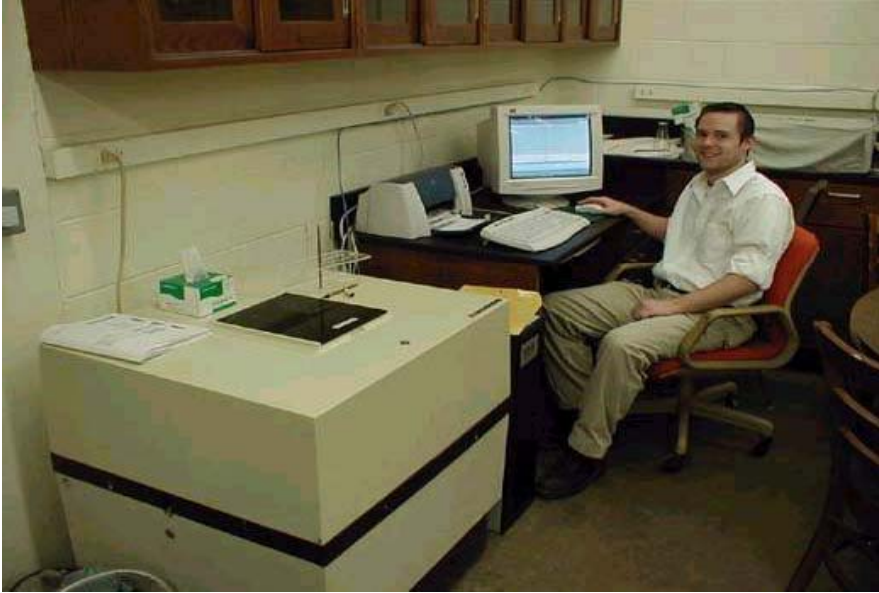
ورود نمونه



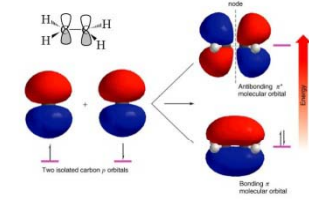
Worth 1000.com

طيف بيني رزونانس مغناطيسي هسته

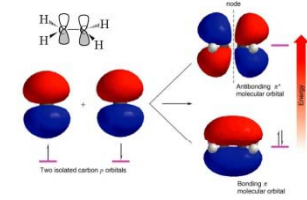
Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy



هدف از این فصل

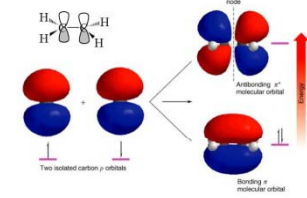


- آشنایی کامل با مبانی نظری طیف بینی رزونانس مغناطیسی هسته ای
- آشنایی با دستگاه‌های طیف سنج **NMR**
- کاربرد **NMR** و **FT-NMR** در مطالعات کیفی و کمی ترکیبات



- ◆ مقدمه
- ◆ اسپین هسته
- ◆ حالت‌های انرژی یک هسته در یک میدان مغناطیسی خارجی
- ◆ طیف سنج NMR
- ◆ FT-NMR
- ◆ توزیع بولتزمان
- ◆ مکانیسم های آسایش
- ◆ جابجایی شیمیایی
- ◆ اثر نا ایزوتوپی
- ◆ وابستگی زمانی پدیده NMR
- ◆ جفت شدن اسپین – اسپین
- ◆ پیک های NMR
- ◆ طیف ¹³C - NMR

مقدمه



- طیف بینی رزونانس مغناطیسی هسته مربوط به شکافتگی ترازهای انرژی برخی از هسته ها در حضور

یک میدان مغناطیسی قوی می باشد.

- **NMR** یک تکنیک قدرتمند برای تجزیه و تحلیل ساختار ترکیبات آلی می باشد.

- برخی از هسته های فعال در **NMR** عبارتند از:

^1H ●

^{13}C ●

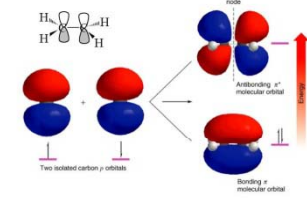
^{15}N ●

^{19}F ●

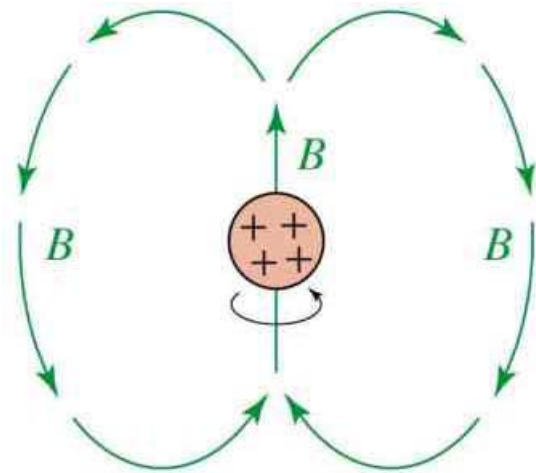
^{31}P ●

Nuclear Spin

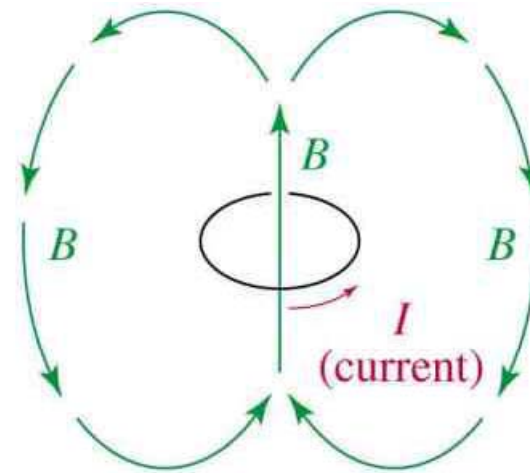
اسپین هسته



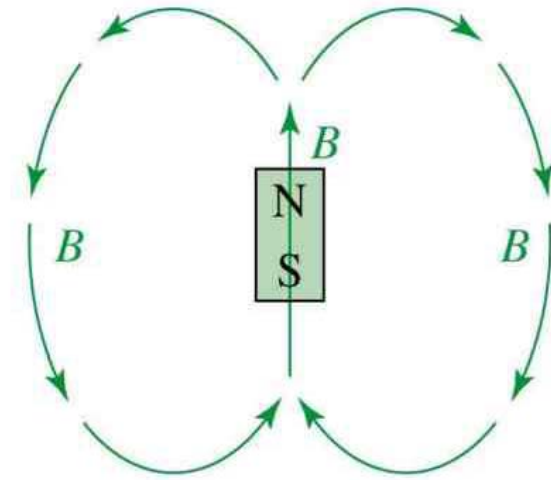
- هسته هایی که عدد اتمی یا عدد جرمی آن فرد باشد دارای اسپین می باشد.
- از گردش هسته های باردار يك گشتاور مغناطیسی به وجود می آید بنابراین اینگونه هسته ها مشابه يك میله مغناطیس در يك میدان مغناطیسی عمل می کنند.



چرخش هسته

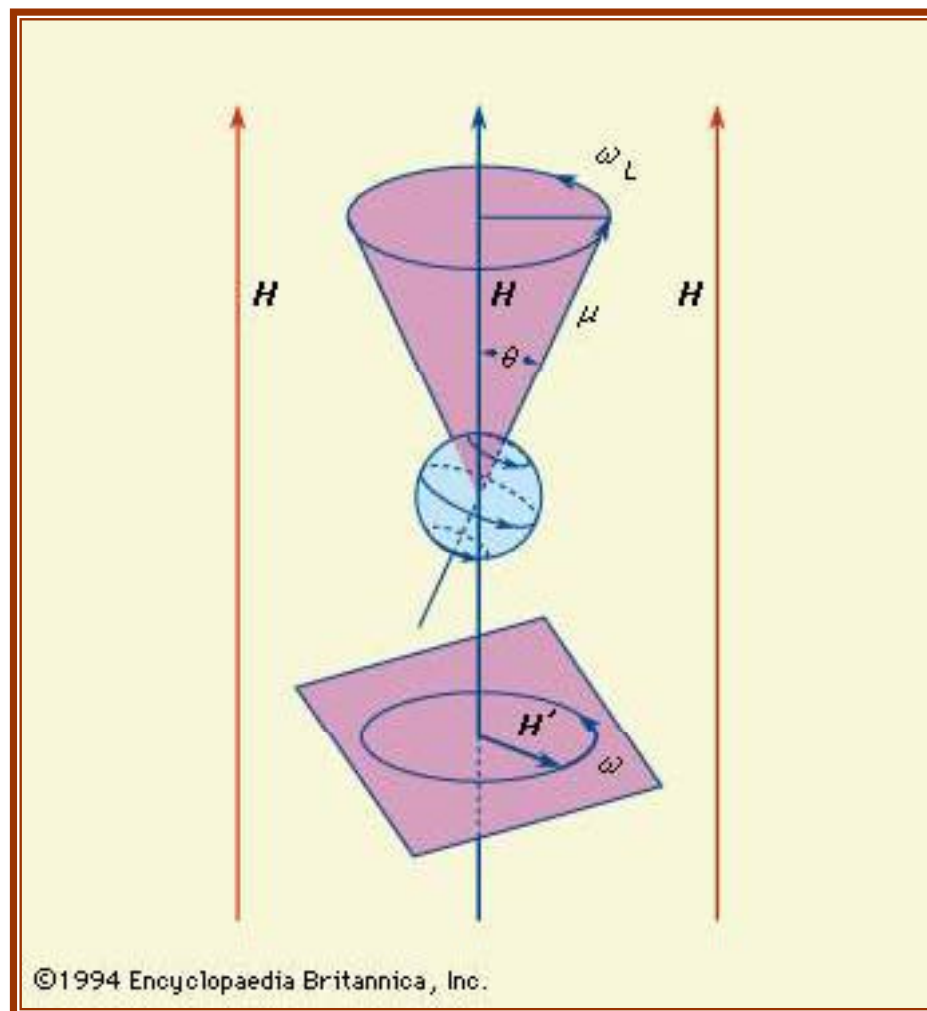
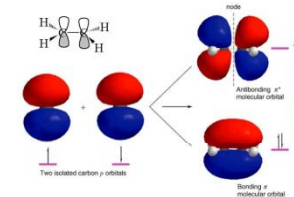


گردش جریان

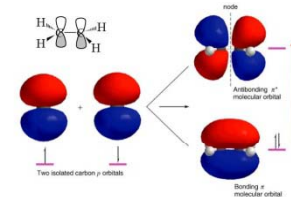


میله مغناطیس

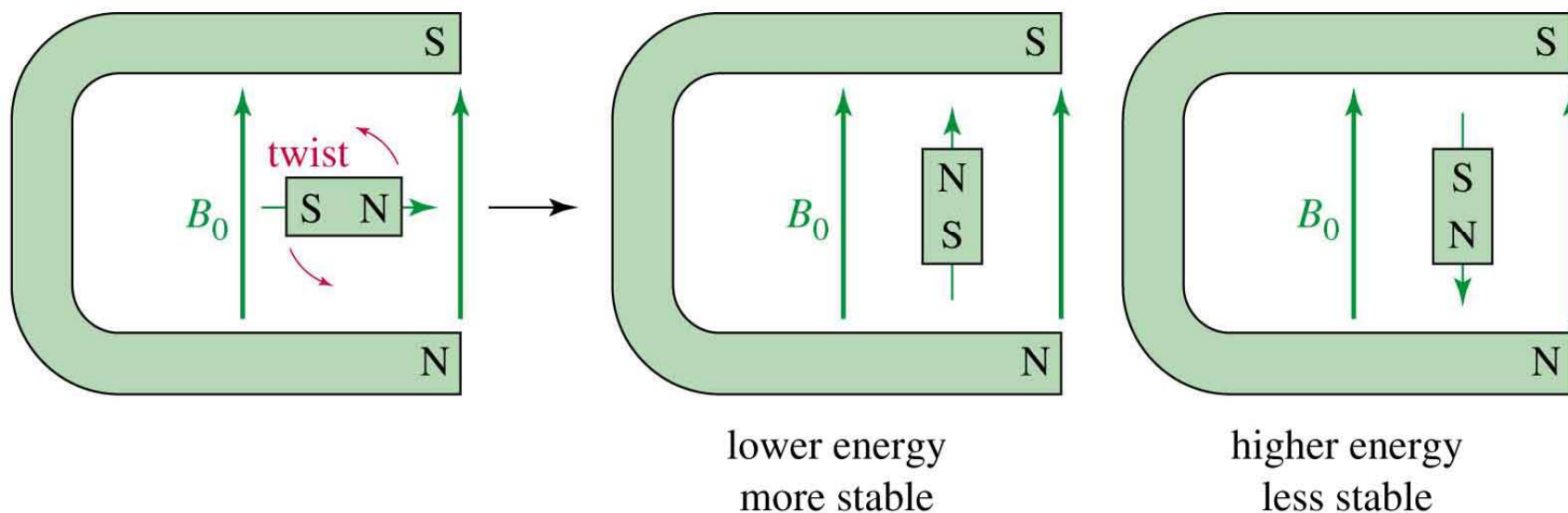
حرکت تقدیمی در یک میدان خارجی



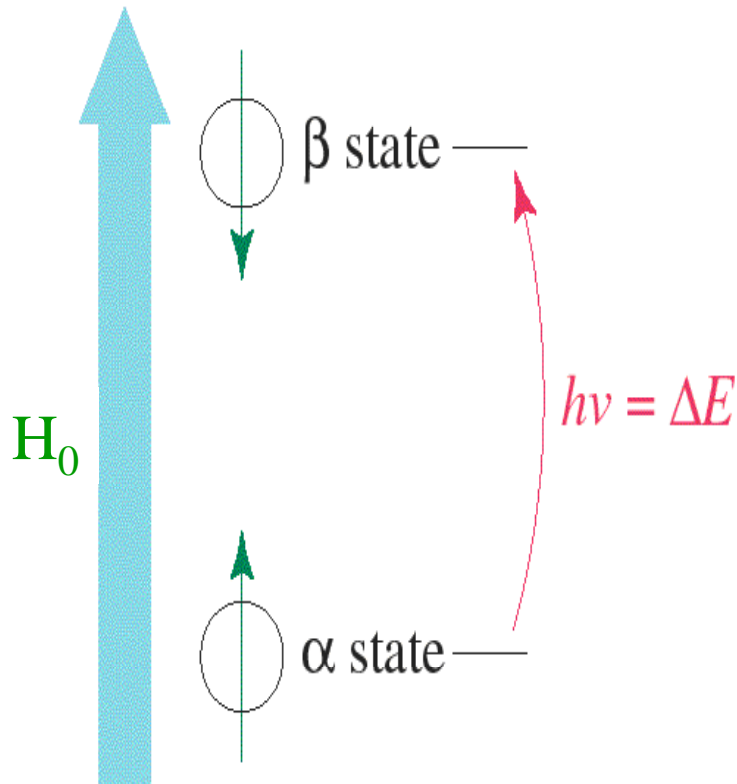
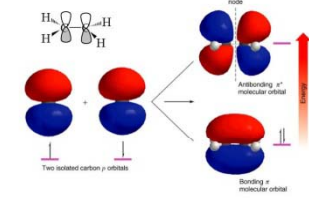
حالتهاي انرژی يك هسته در يك میدان مغناطیسی خارجی



- در يك میدان مغناطیسی یکنواخت يك هسته با اسپین \uparrow می تواند $\uparrow + \downarrow$ جهت گیری داشته باشد.
- برای هسته های با $\gamma = 1/2$ (مانند پروتون)، $\gamma = 1/2$ جهت گیری امکانپذیر می باشد بنابراین پروتون مشابه با يك میله مغناطیس در يك میدان مغناطیسی عمل می کند.



حالتهاي انرژي يك هسته با اسپين ۲/۱



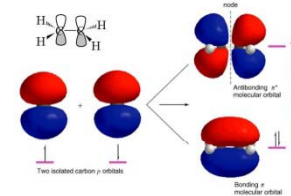
■ میدان مغناطیسی هسته چرخان می تواند دو جهت گیری با انرژی متفاوت داشته باشد.

■ مغناطیس در هر دو جهت گیری موازی و ضد موازی در یک میدان به شدت H_0 حالت ثابت و ساکنی نخواهد داشت بلکه با سرعت زاویه ای ω_0 دارای حرکت تقدیمی است.

$$\omega_0 = \gamma H_0$$

■ انرژی مربوط به گذارهای هسته ای از رابطه $\Delta E = h\nu$ بدست می آید.

ΔE قدرت میدان مغناطیسی و



■ اختلاف انرژی متناسب با قدرت میدان مغناطیسی می باشد.

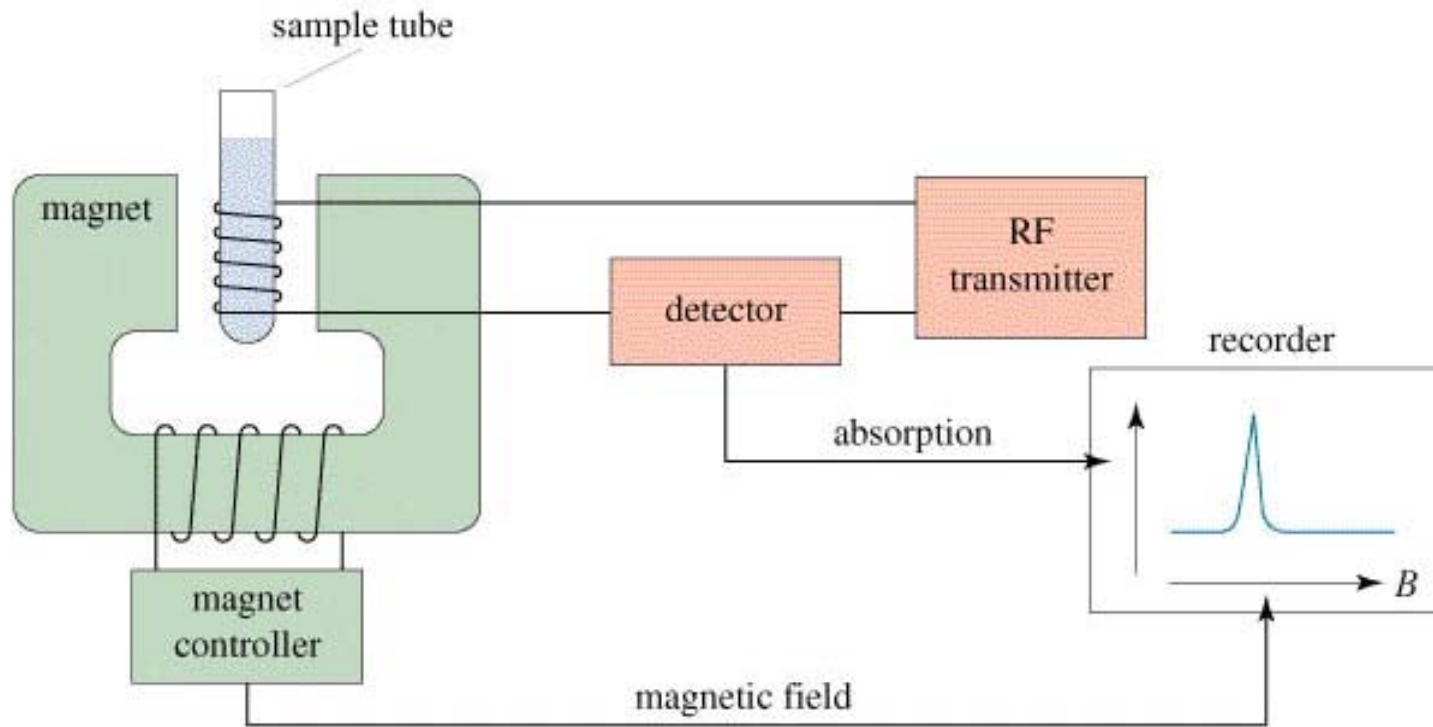
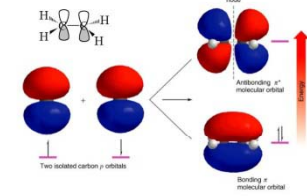
$$\Delta E = h\nu = \gamma \frac{h H_0}{2\pi}$$

■ γ نسبت ژیرومغناطیس است که برای پروتون $26753 \text{ gauss}^{-1} \text{ s}^{-1}$

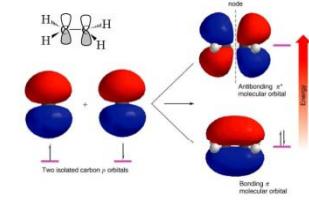
می باشد.

■ در یک میدان 14092 گوس پروتونها در حوالی فرکانس 60 MHz رزونانس می کند.

NMR طيف سنج



NMR طيف سنج



■ مغناطيس دايمي يا سلنوييد فوق هادي

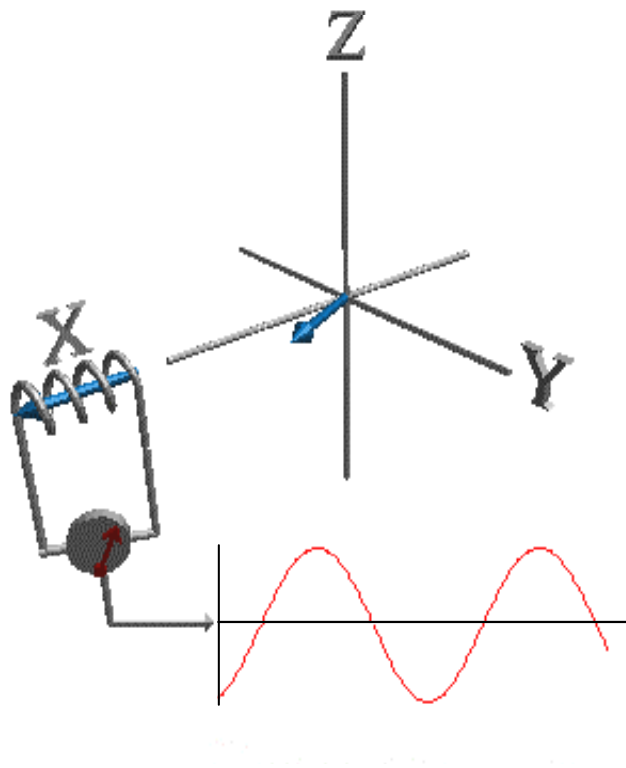
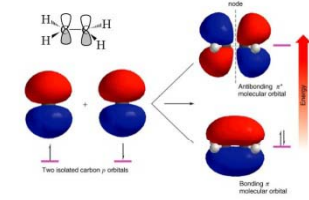
براي ايجاد يك ميدان مغناطيسي قوي ، پايدار و يکنواخت (1400 G)

● مولد پيمائش

براي تغيير دادن ميدان مغناطيسي در يك محدوده كوچك ($0.1/0 \text{ G}$)

براي حذف غيريکنواختي ميدان مغناطيسي لوله محتوي نمونه در دستگاه NMR با سرعت بالا مي چرخد.

NMR طیف سنج



■ پیچه فرستنده

که با پیچه های پیمایش زاویه ۹۰ درجه دارند.

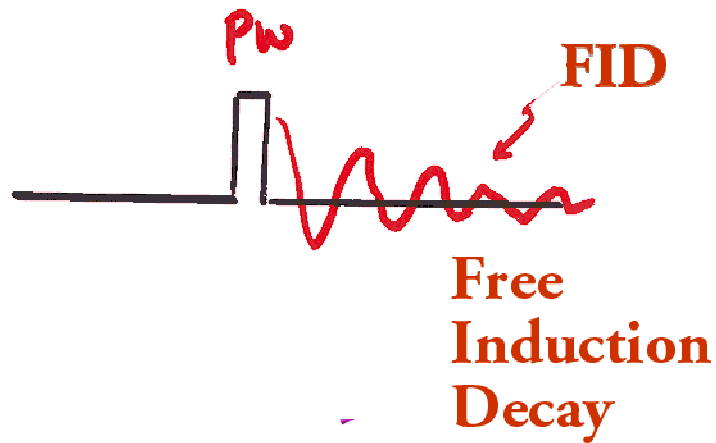
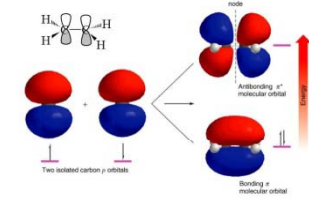
■ پیچه گیرنده

که در اطراف نمونه بوده و در جهت عمود با پیچه های دیگر است.

■ ثبات

حرکت قلم ثبات در جهت محور **X** با مولد پیمایش همزمان سازی شده و در جهت **Y** توسط علامت دریافت شده از پیچه گیرنده می باشد.

FT-NMR

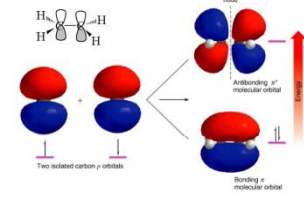


■ در روش FT يك پالس بسيار پر انرژي در تمام محدوده فرکانسها به صورت همزمان اعمال مي شود.

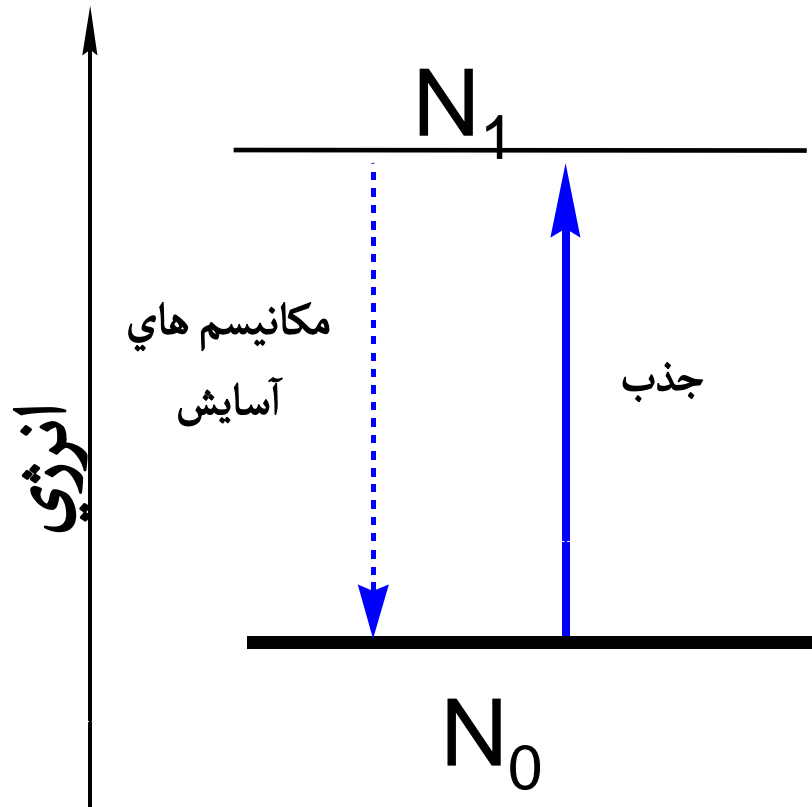
■ همه هسته ها بر انگيخته شده و با گذشت زمان به حالت اوليه بر مي گردد.

■ با جمع آوري جريان القايي حاصل به صورت تابعي از زمان يك طيف حوزه زماني به نام FID به دست مي آيد.

توزیع بولتزمان

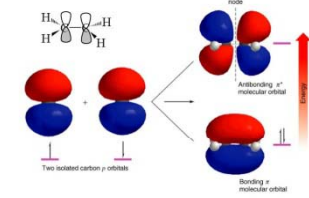


$$\frac{\text{population}(j)}{\text{population}(0)} = \frac{N_j}{N_0} = \exp\left\{\frac{-E_j}{kT}\right\}$$



در NMR نسبت N_1/N_0 تقریباً ۱/۱۰۰۰۰۰ می باشد

مکانیسمهای آسایش



Spin-Spin Relaxation

آسایش اسپین - اسپین (T_2)

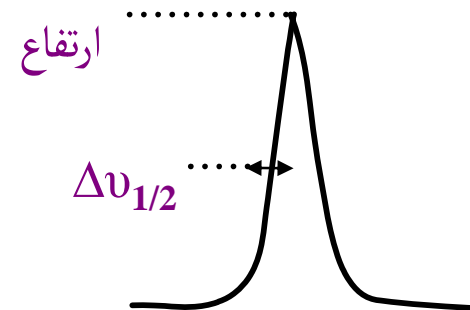
در این نوع آسایش انرژی بوسیله تبادل انرژی یعنی بوسیله انتقال به اسپینهای مجاور از دست داده می شود.

این مکانیسم در جامدات که در آنها هسته های مغناطیسی نزدیک یکدیگرند بسیار موثر است.

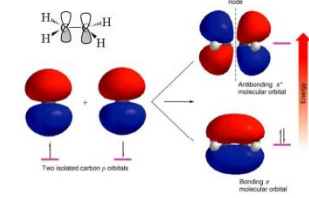
هرچه مقدار T_2 کوچکتر باشد خطوط طیفی پهن تر می شود.

$$\Delta\nu_{1/2} = \frac{1}{\pi T_2}$$

پهنای خط طیفی



مکانیسمهای آسایش



Spin-Lattice Relaxation

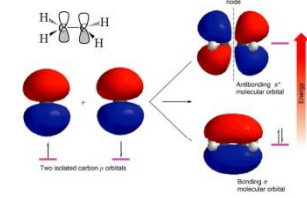
آسایش اسپین - شبکه (T1)

- در این مکانیسم انرژی با انتقال به شبکه به صورت بین مولکولی یا درون مولکولی دفع می شود.
- این مکانیسم در مورد گازها، مایعات و محلولها عمل می کند و آنقدر موثر است که خطوط طیفی باریک با تفکیک بالا به دست می آید.

$$\Delta\nu_{1/2} \simeq \frac{1}{\pi T_1}$$

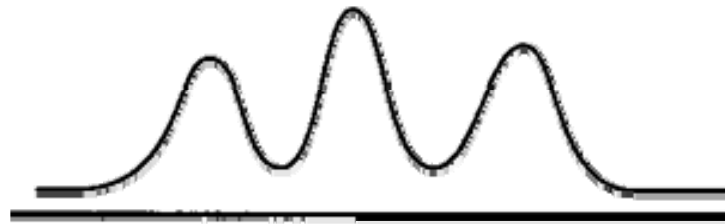
پهنای خط طیفی

تأثير آسایش در هسته های چهار قطبي

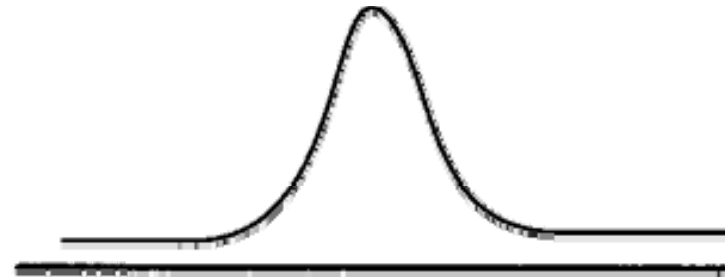


H-N

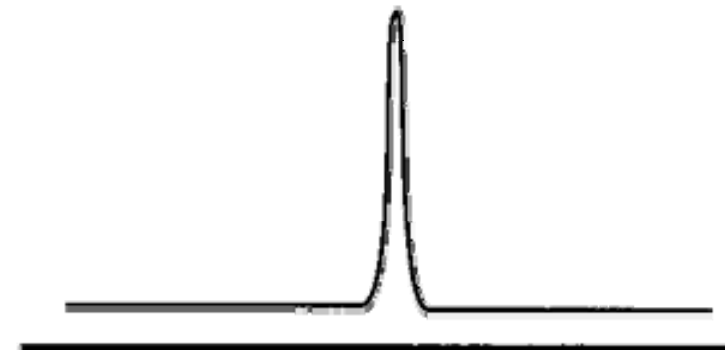
الگوی رزونانس پروتون



سرعت آسایش بین حالتهاي اسپین ^{14}N در مقایسه با J_{NH} کمتر است.



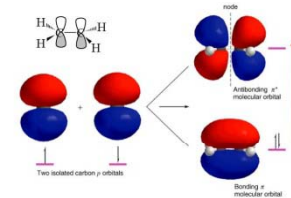
سرعت آسایش بین حالتهاي اسپین ^{14}N در مقایسه با J_{NH} بیشتر است.



سرعت آسایش بین حالتهاي اسپین ^{14}N در مقایسه با J_{NH} خیلی بیشتر است.

Chemical Shift

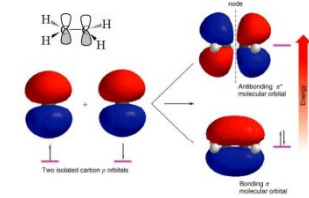
جابجايي شيميايي



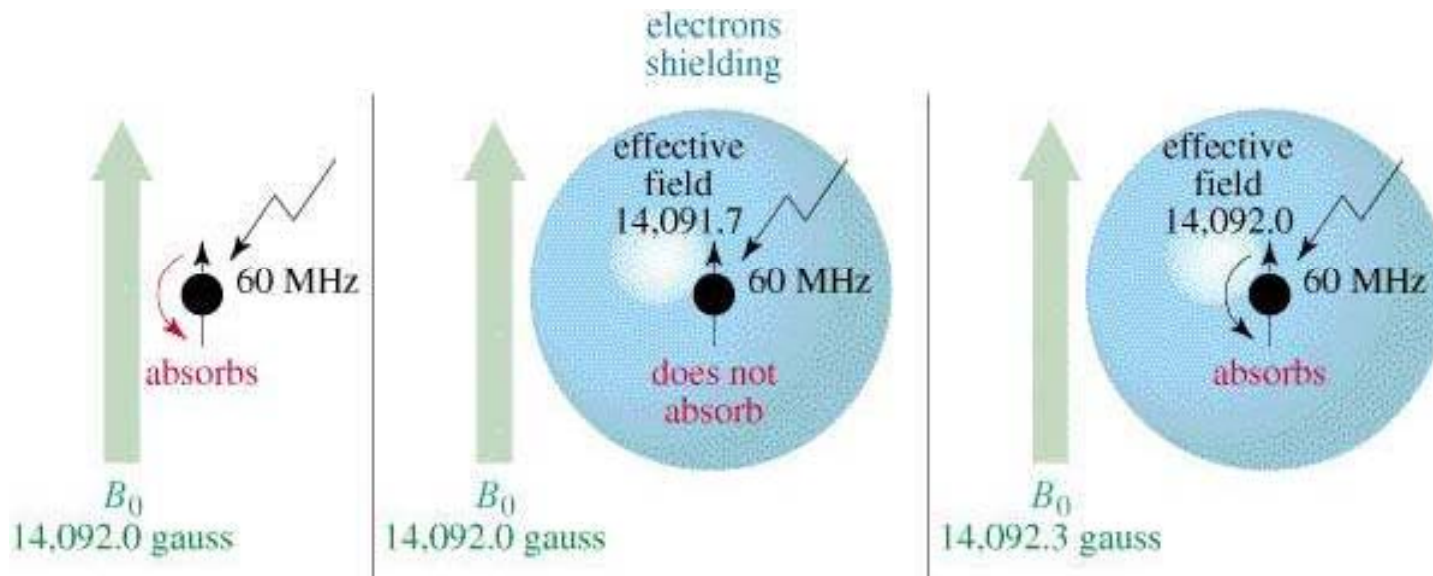
■ جابجايي شيميايي انعكاسي از ساختمان مولكولي مي باشد. فرکانس دقيق رزونانس هر پروتون به محيط شيميايي اطراف آن بستگي دارد.

■ جابجايي شيميايي هر پروتون را مي توان به صورت فاصله علامت طيفي پروتون مورد نظر بر حسب هرتز (Hz) نسبت به علامت طيفي TMS بيان نمود.

جابجايي شيميايي



■ قدرت میدان مغناطیسی باید برای يك پروتون محافظت شده افزایش یابد تا پروتون در همان فرکانس قبلي به رزونانس درآید.

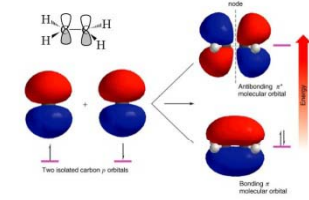


پروتون ناپوشیده در $14,092.0$ G رزونانس می کند.

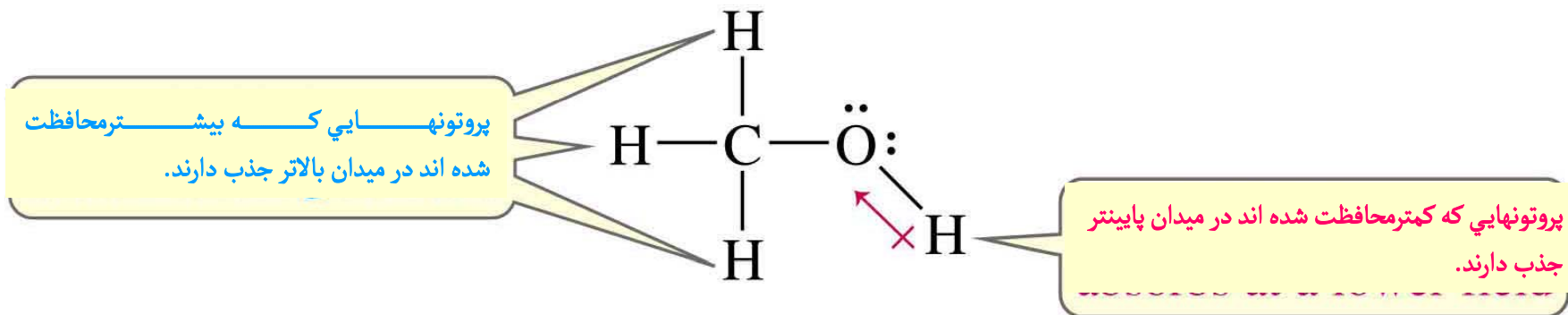
پروتون محافظت شده میدان کمتر از $14,092.0$ G احساس می کند.

میدان بالاتر ($14,092.3$ G) برای جبران اثر حفاظت شدگی می باشد.

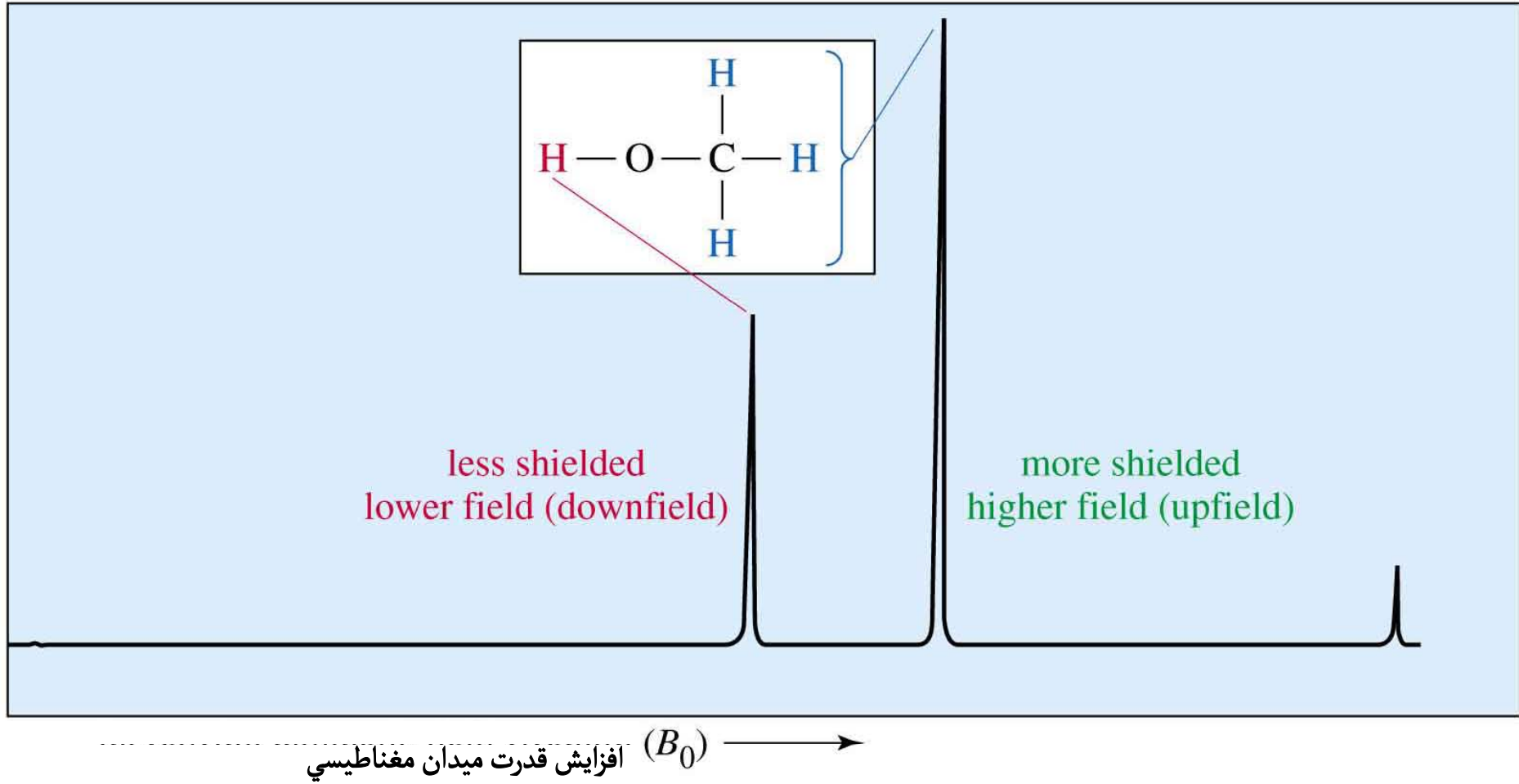
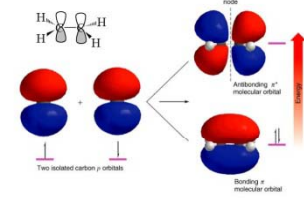
جابجايي شيميايي



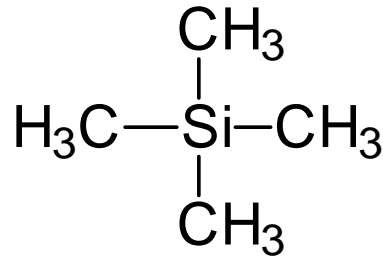
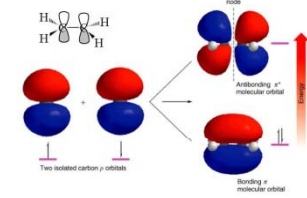
■ با توجه به محیط شیمیایی ، پروتونها در يك مولکول به طور متفاوتي محافظت شده اند و در فرکانسهاي متفاوتي رزونانس دارند.



NMR طيف



NMR استاندارد داخلی در

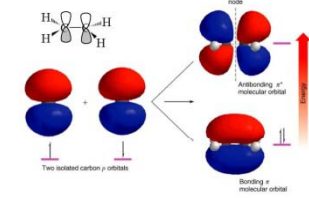


Tetramethylsilane(TMS)

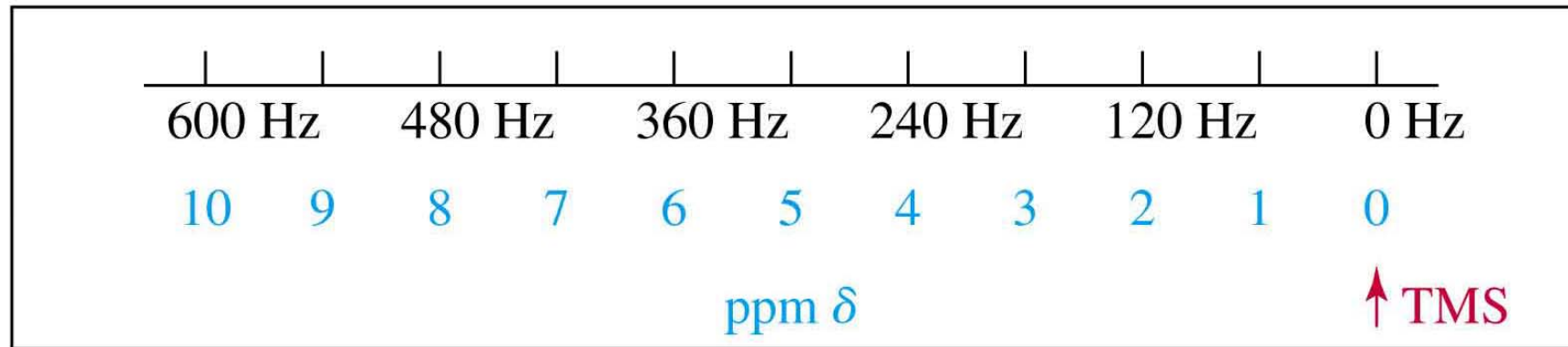
- TMS به عنوان استاندارد داخلی نمونه اضافه می شود.
- TMS مولکولی متقارن است و به علت پروتونهای هم ارزی یک پیک تیز و مشخص دارد.
- TMS یک مایع بی اثر و زود جوش است که هیچ اثری بر ترکیب مورد آزمایش ندارد.
- چون سیلیس الکترونگاتیوی کمتری از کربن دارد پروتونهای TMS کاملاً حفاظت شده اند، پیک این پروتونها بر حسب ppm صفر در نظر گرفته می شود.

Delta Scale

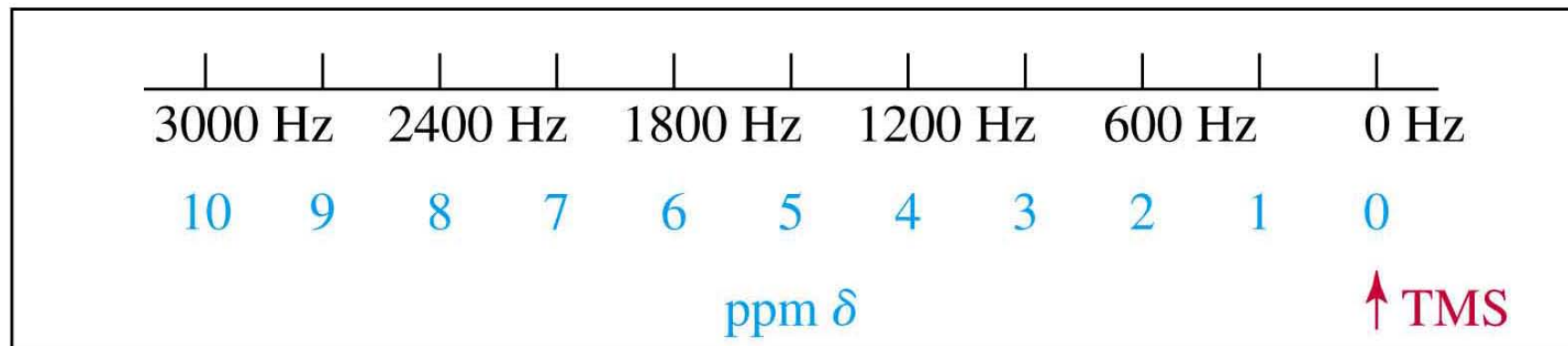
مقياس دلتا (δ)



$$\text{chemical shift, ppm } \delta = \frac{\text{shift downfield from TMS (in Hz)}}{\text{spectrometer frequency (in MHz)}}$$

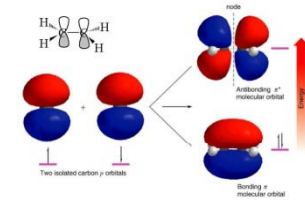


60 MHz

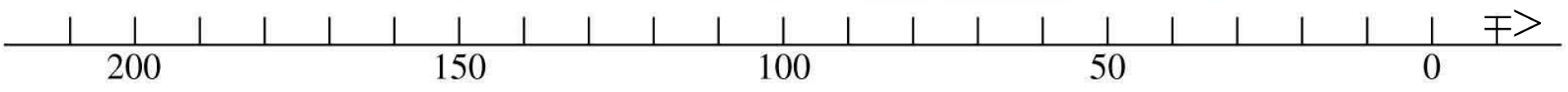
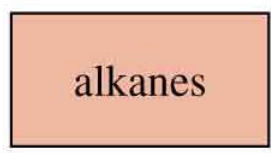
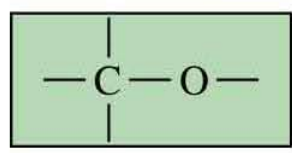
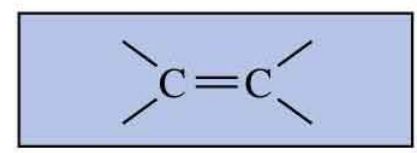
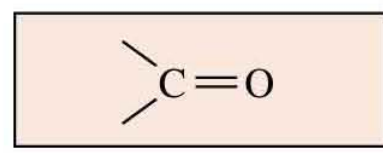
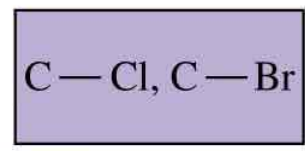
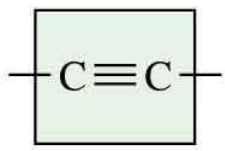
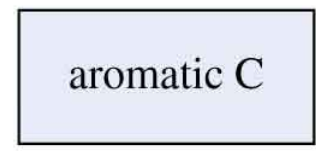
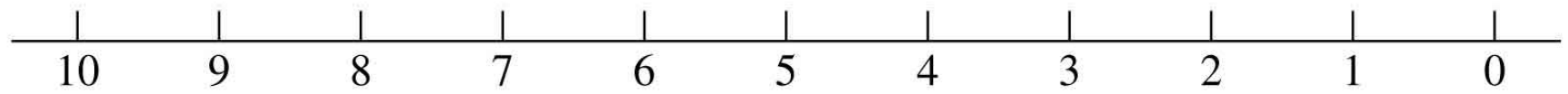
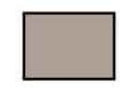
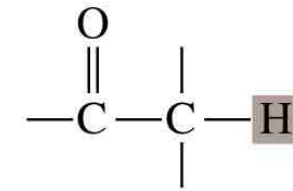
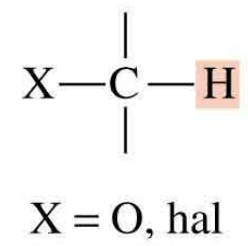
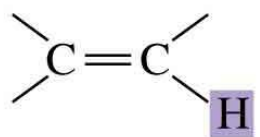
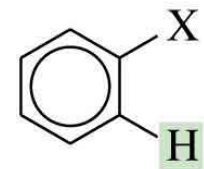
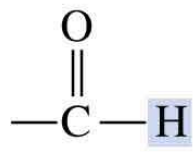
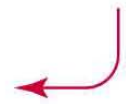


300 MHz

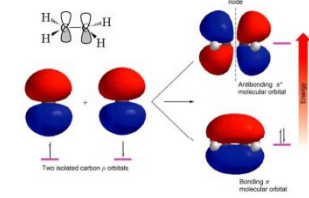
جابجايي شيميايي هيدروژن و کربن



-COOH
 $\delta 11-12$



موقعیت علامتهای طیفی

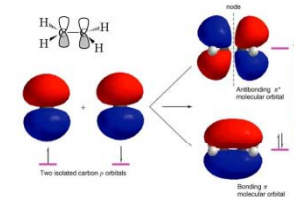


جابجایی اختلاف شیمیایی ترکیب	
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\delta 0.2$ 2.8 ppm
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{Cl} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\delta 3.0$ 2.3 ppm
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{Cl} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	$\delta 5.3$ 1.9 ppm
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{Cl} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	$\delta 7.2$

■ میزان نپوشیدگی، تابعی از توزیع الکترونی در پیوندی که هیدروژن را به بقیه مولکول متصل می کند می باشد.

■ پروتونهای متان حفاظت شده تر از پروتونهای متیل هستند و در نتیجه در میدان بالاتری رزونانس دارند.

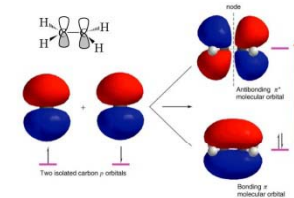
جابجايي شيميايي پروتونها (در مقياس δ)، ppm



Type of Proton	Approximate δ	Type of Proton	Approximate δ
alkane ($-\text{CH}_3$)	0.9	>C=C< CH_3	1.7
alkane ($-\text{CH}_2-$)	1.3	Ph—H	7.2
alkane ($-\text{CH}-$)	1.4	Ph— CH_3	2.3
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	2.1	R—CHO	9–10
$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	2.5	R—COOH	10–12
R— CH_2 —X (X = halogen, O)	3–4	R—OH	variable, about 2–5
>C=C< H	5–6	Ar—OH	variable, about 4–7
		R— NH_2	variable, about 1.5–4

Anisotropy

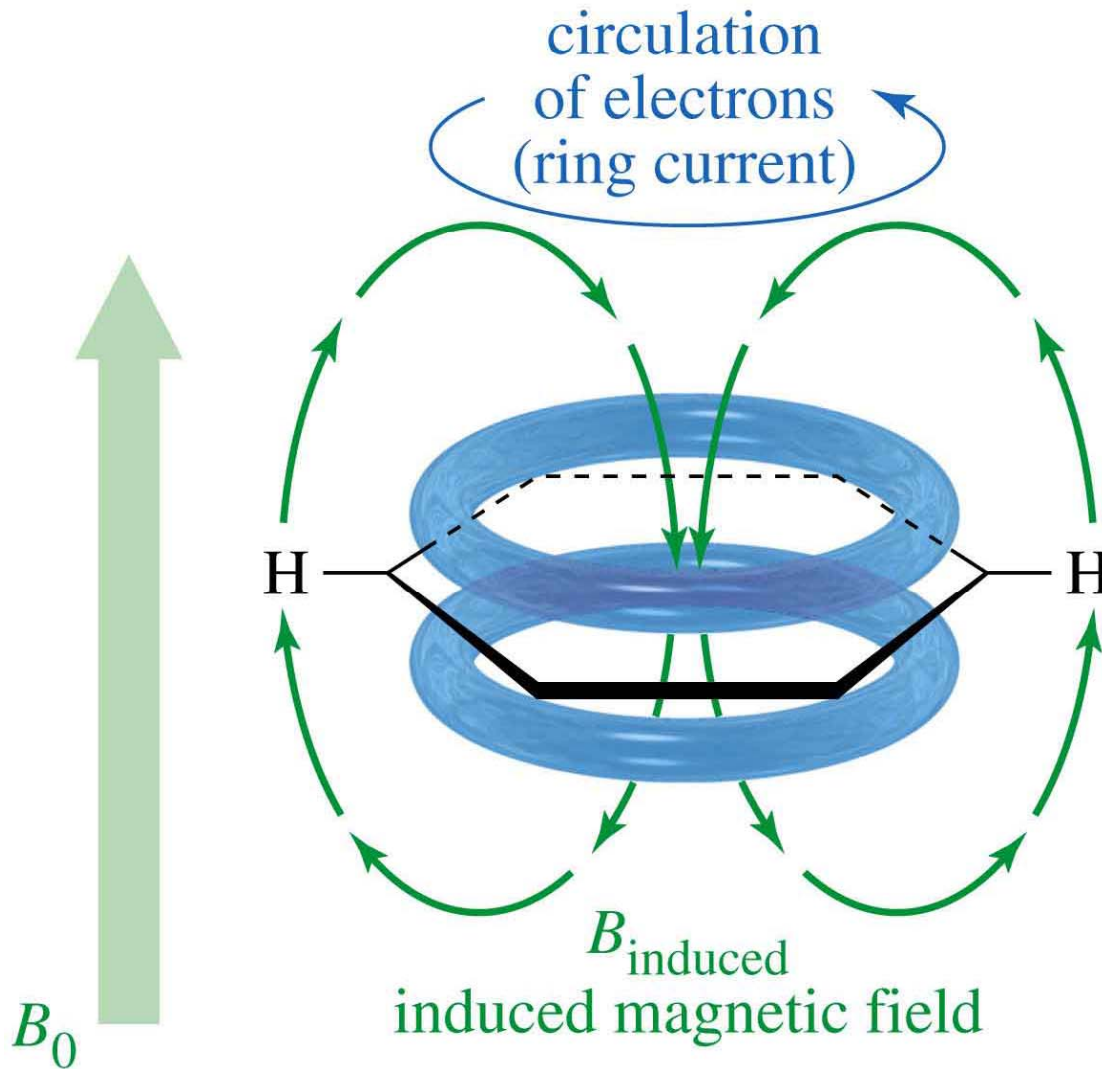
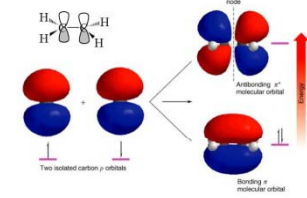
اثر نا ایزوتوپی



■ اثر نایزوتوپی مربوط به گروه‌های همسایه ای است که از نظر مغناطیسی نا ایزوتوپ هستند.

■ گروه زمانی از نظر مغناطیسی نایزوتوپ است که چرخش الکترونها در آن به به جهت گیری آن نسبت به میدان بستگی داشته باشد.

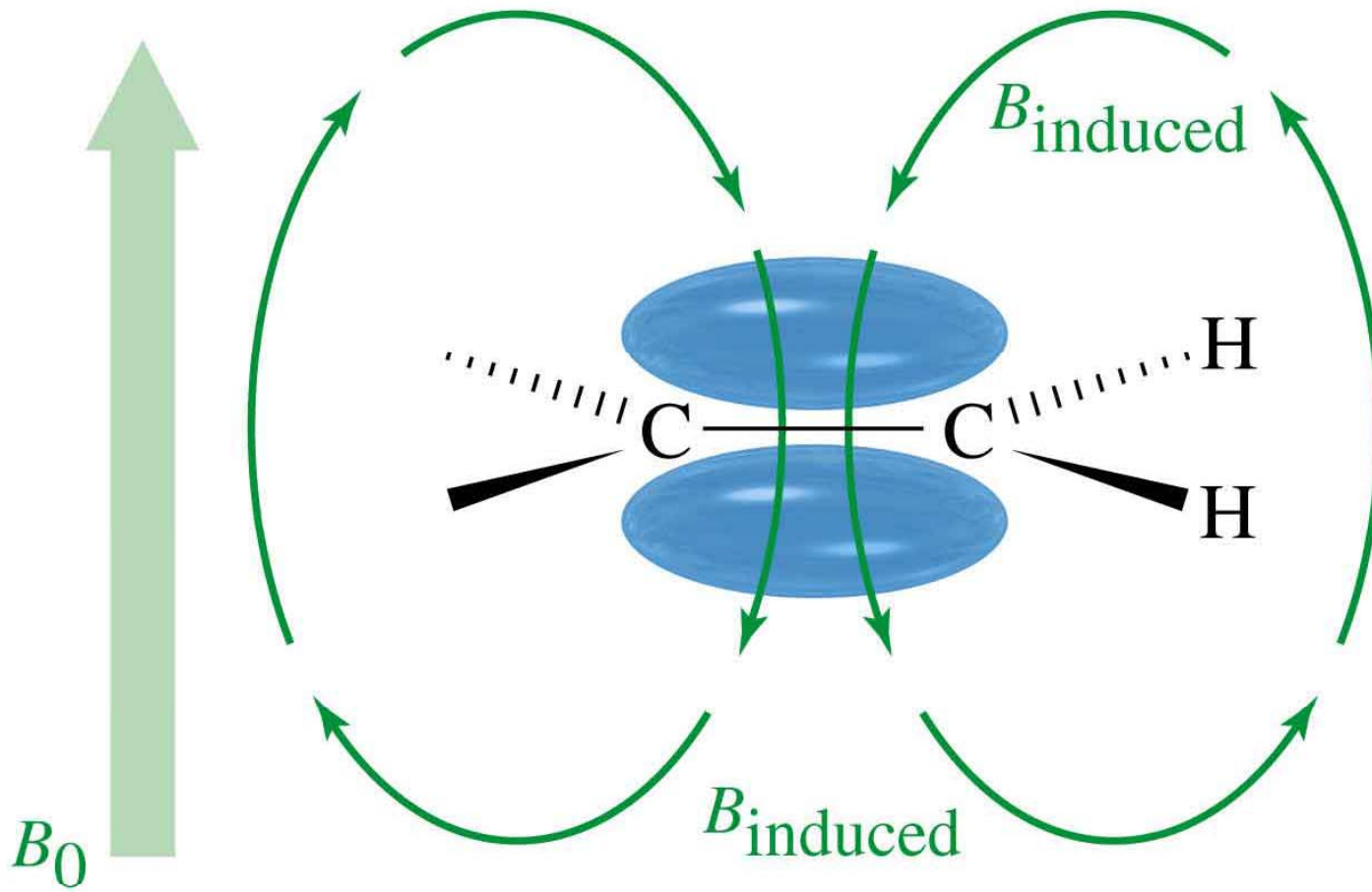
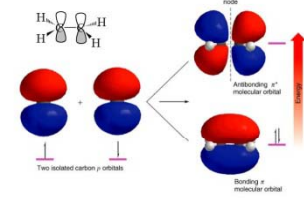
چرخش القا شده در الکترونهاي π حلقه بنزن



میدان القا شده میدان
مغناطیسی خارجی را تقویت می
کند.

(deshielding)

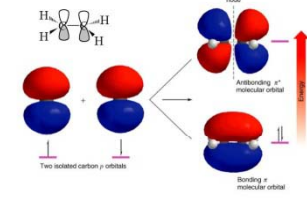
پروتونهاي گروه وينيل



میدان القا شده میدان
مغناطیسی خارجی را تقویت می
کند.

(deshielding)

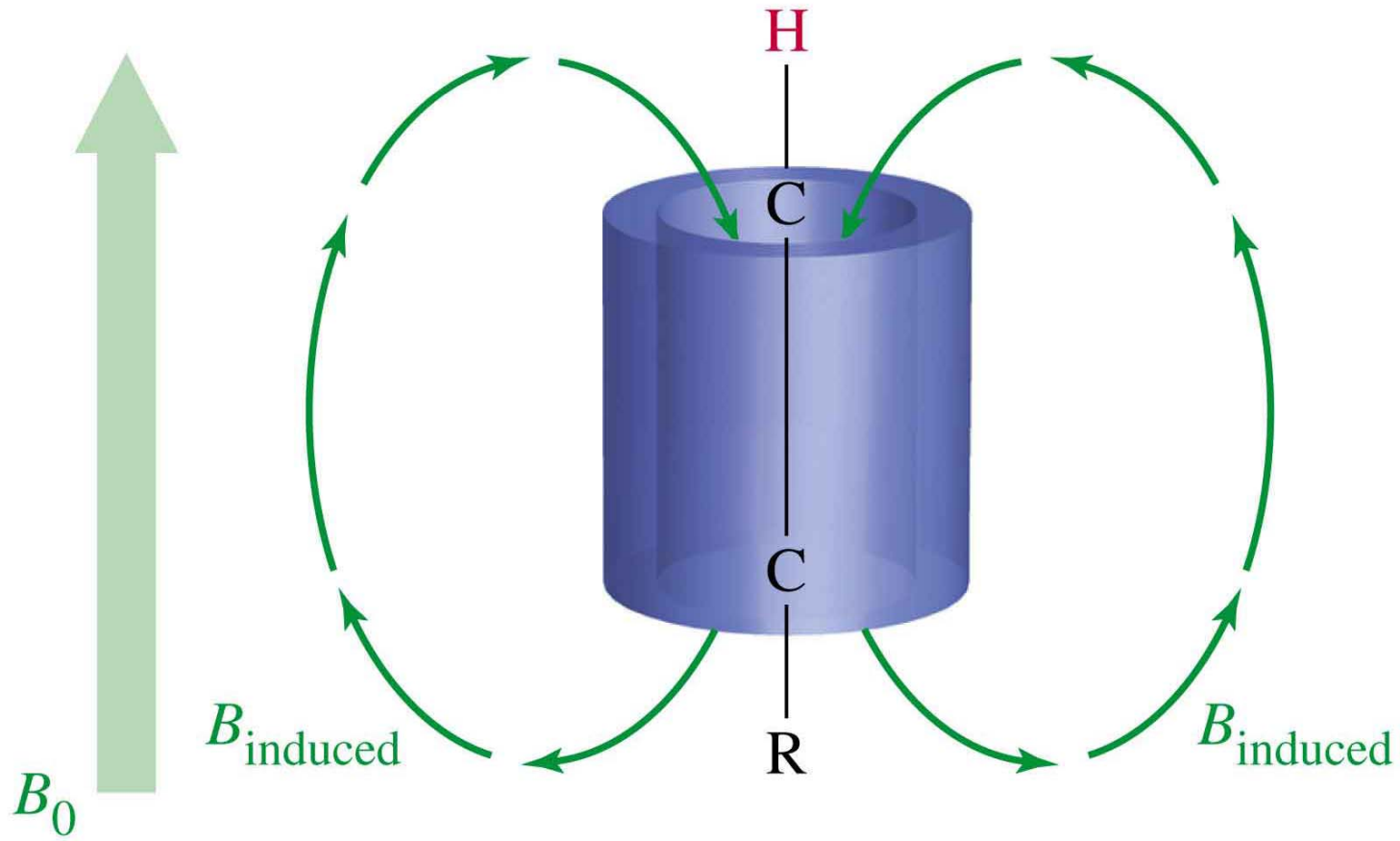
پروتونهاي استيلني



ميدان القا شده ميدان مغناطيسي خارجي را تضعيف

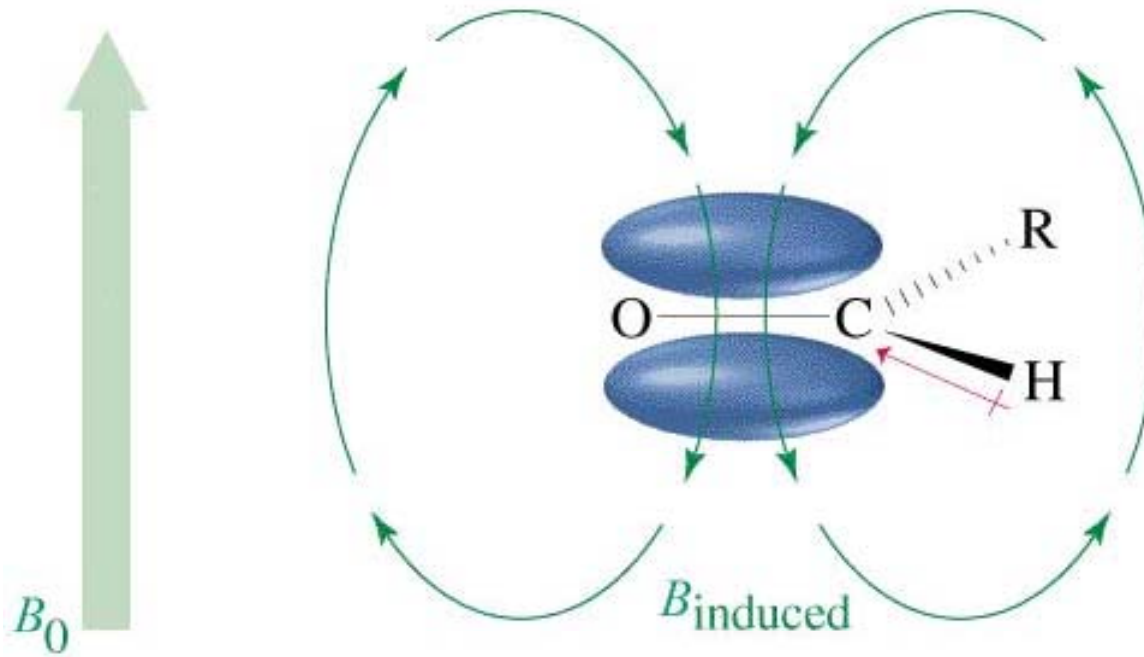
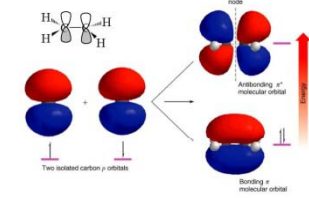
مي کند.

(shielding)



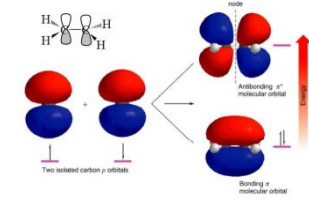
Aldehyde Proton

پروتون آلدئیدی



میدان القا شده میدان
مغناطیسی خارجی را تقویت می
کند.
(deshielding)

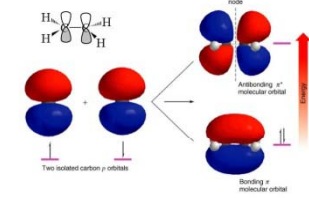
وابستگی زمانی پدیده NMR



■ آرایش مولکولها نسبت به میدان مغناطیسی تغییر می کند به گونه ای که NMR طیف متوسط تمام جهت گیری ها می باشد.

■ اگر دو پروتون به فاصله ΔV هرتز، محیط خود را با سرعتی بیشتر از ΔV بار در ثانیه عوض کنند، یک پیک در یک فرکانس متوسط بدست می آید.

وابستگی زمانی پدیده NMR



■ مهمترین مکانیسمهای تعویض پروتونهای معادل در مقیاس زمانی NMR:

■ تبادل پروتونی

مثال: در مخلوط آب و اتانول فقط یک علامت برای پروتون

هیدروکسیلی دیده می شود.

■ تغییرات کنفورماسیونی

مثال: در دمای معمولی طیف NMR سیکلوهگزان دارای یک خط

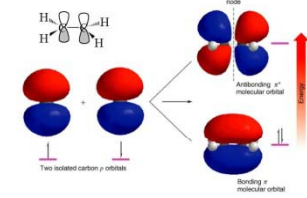
طیفی است.

■ چرخش حول پیوندها

مثال: در دمای پایین دو گروه متیل در N و N-دی متیل فرمامید

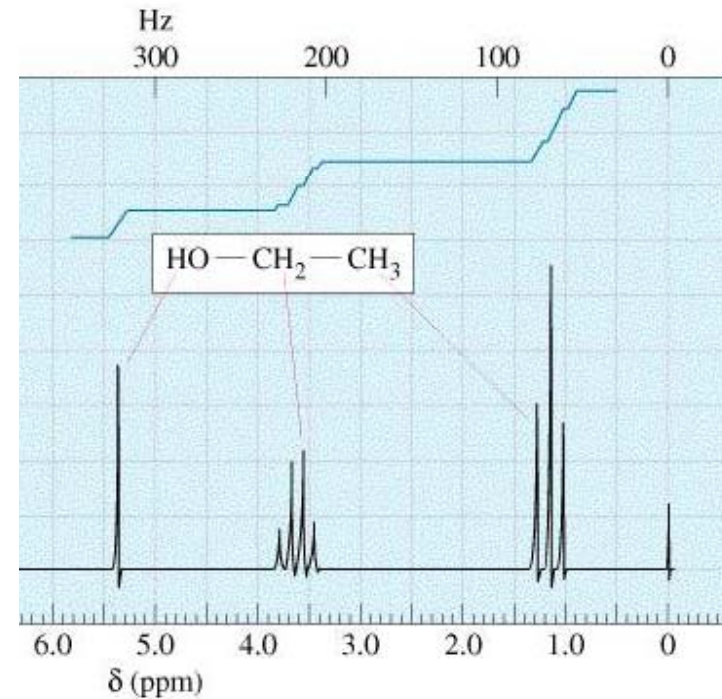
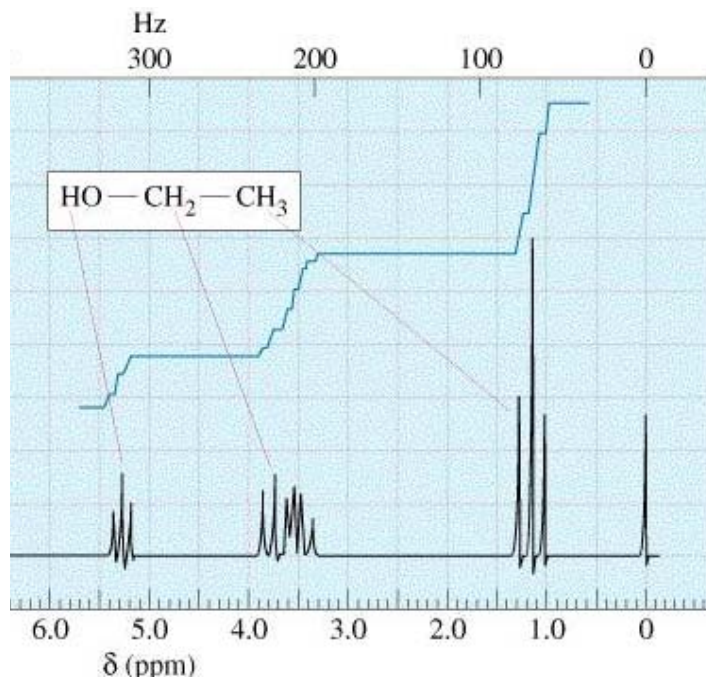
دو علامت مستقل دارند که در دمای بالاتر درهم می روند.

تبادل پروتون هیدروکسیل در اتانول

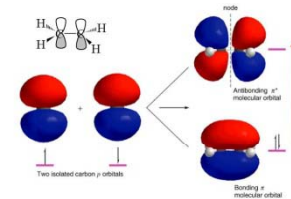


■ اتانول با خلوص بالا برای پروتون هیدروکسیل شکافتگی نشان می دهد.

■ اتانول در حضور آب یا مقدار جزئی اسید یا باز یک پیک تک تایی (Singlet) نشان می دهد.



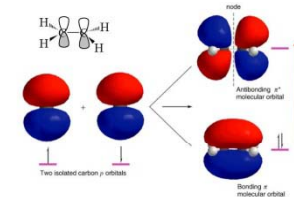
طیفهای N-H و O-H



- جابجایی شیمیایی به غلظت بستگی دارد.
- پیوند هیدروژنی در محلولهای غلیظ پروتونها را ناپوشیده (deshield) می کند بطوریکه علامت طیفی برای N-H در $\delta=3.5$ و برای O-H در $\delta=4.5$ دیده می شود.
- تبادل پروتون بین مولکولها ، پیک را پهن می کند. افزایش درجه حرارت موجب تعویض سریع پروتونها میشود.
- افزایش D_2O به نمونه موجب ناپدید شدن علایم طیفی OH- و NH_2- می شود.

جفت شدن اسپین - اسپین

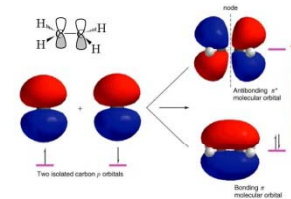
Spin-Spin Coupling



- پروتونهای غیر هم ارز روی کربنهای مجاور میدانهای مغناطیسی دارند که مخالف یا موافق میدان خارجی است.
- قدرت برهمکنش بین پروتونهای مجاور با پارامتر J ، ثابت جفت شدن، و بر حسب هرتز بیان می شود و به ارتباط های الکترونیکی و فضایی پروتونها بستگی دارد و تابع فرکانس طیف سنج نیست.
- این کوپلاژ مغناطیسی باعث می شود پروتونها در میدانهای پایینتری (زمانیکه میدان خارجی تقویت می شود) یا میدانهای بالاتری (زمانیکه میدان خارجی تضعیف می شود) رزونانس کنند و طیف شکافته شود.

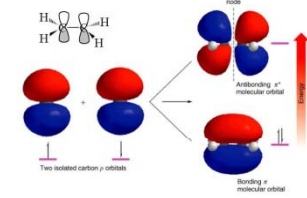
Coupling Constants

ثابت جفت شدن



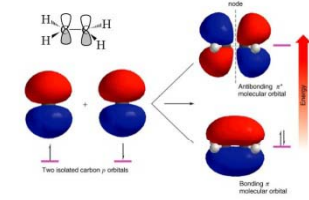
- فاصله بین پیکهای چند تایی برحسب Hz
- ثابت جفت شدن به قدرت میدان خارجی بستگی ندارد.
- اگر دو پروتون با بیش از چهار پیوند از هم جدا شده باشند، جفت شدن اسپین — اسپین قابل ملاحظه ای بین آنها مشاهده نمی شود.

ثابت جفت شدن



		<u>Approx. J</u>			<u>Approx. J</u>
	(free rotation)	7 Hz ^a		(ortho)	8 Hz
	(cis)	10 Hz		(meta)	2 Hz
	(trans)	15 Hz		(allylic)	6 Hz
	(geminal)	2 Hz			

NMR پیک های



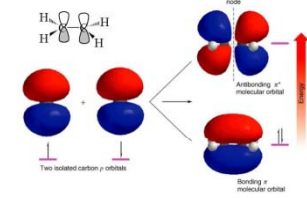
■ تعداد پیکها نشان می دهد چند نوع پروتون وجود دارد.

■ موقعیت پیک ها پوشیدگی یا نپوشیدگی پروتونها را نشان می دهد.

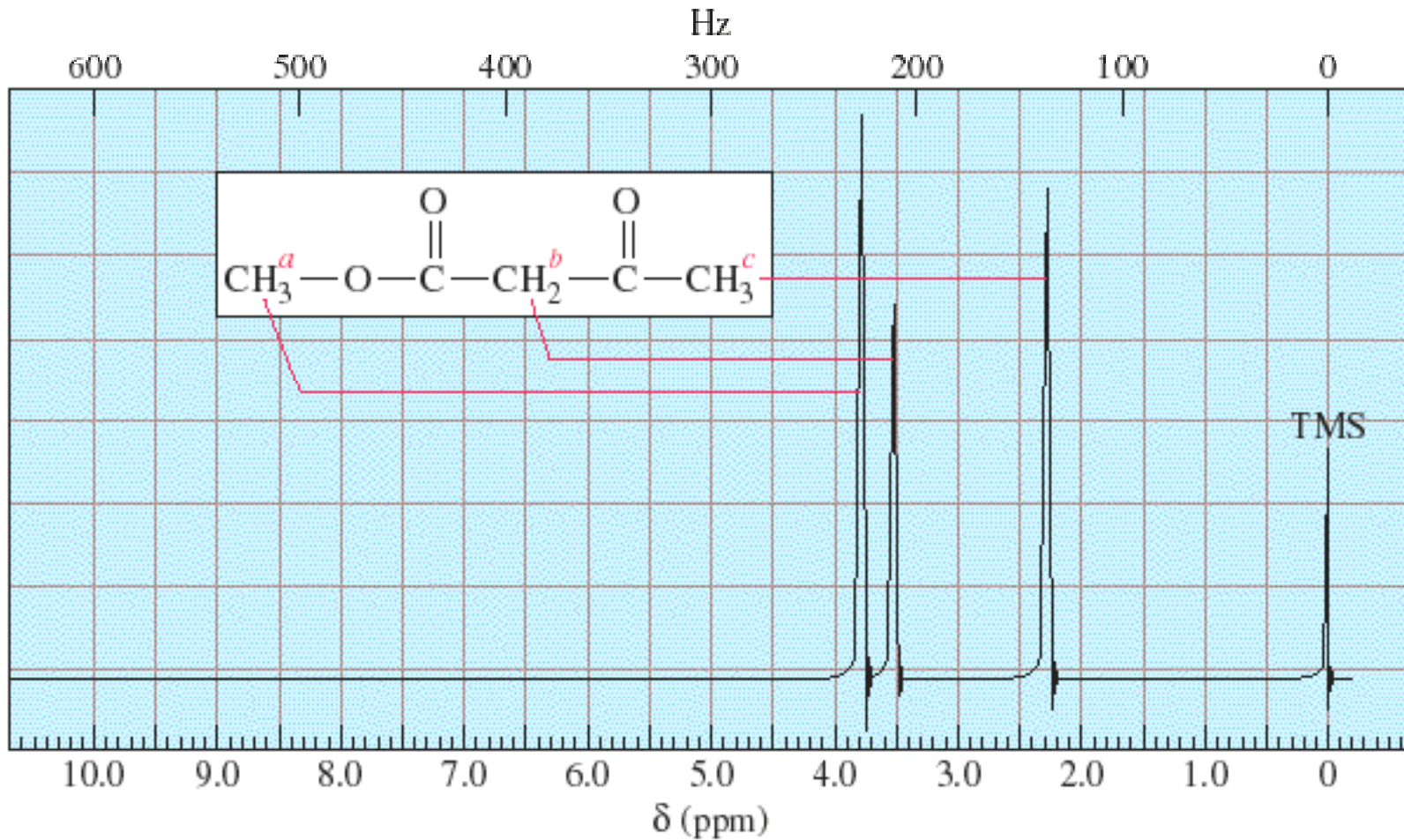
■ شدت پیکها تعداد پروتونهای یکسان را نشان می دهد.

■ شکافتگی پیکها تعداد پروتونهای مجاور را نشان می دهد.

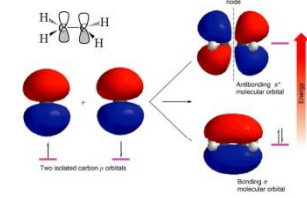
تعداد پیک ها



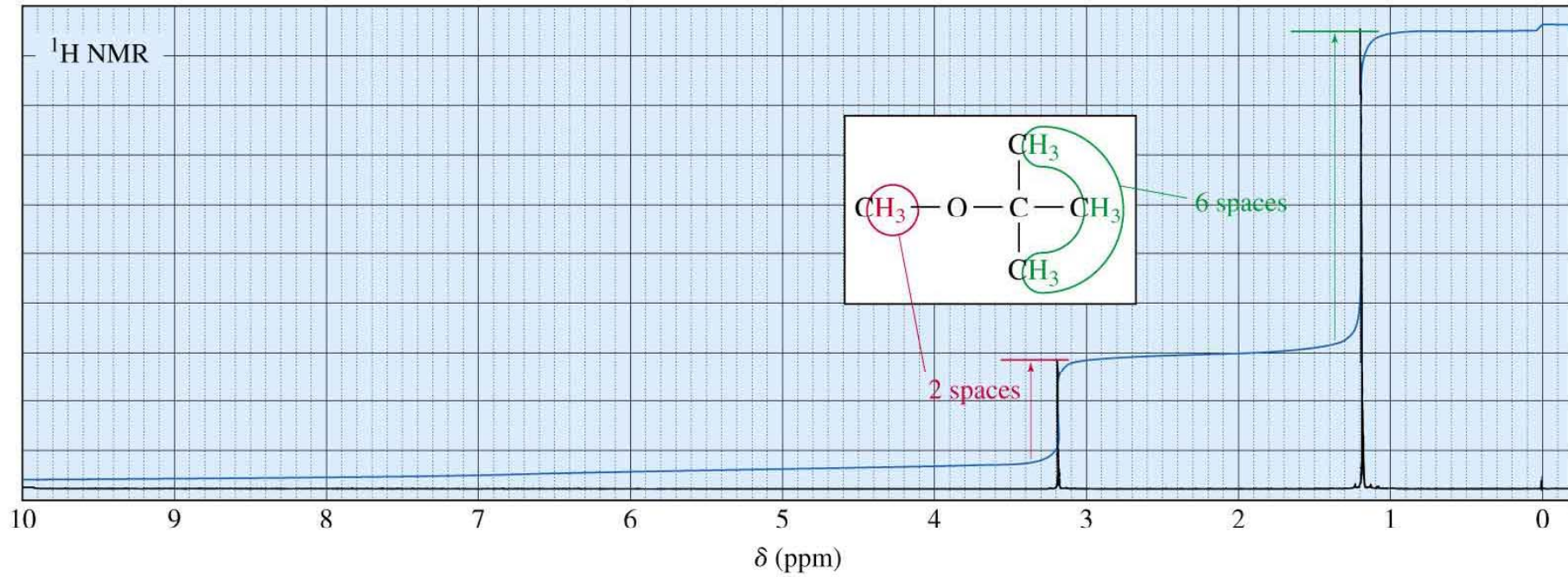
■ هیدروژنهای هم ارز جابجایی شیمیایی یکسانی دارند.



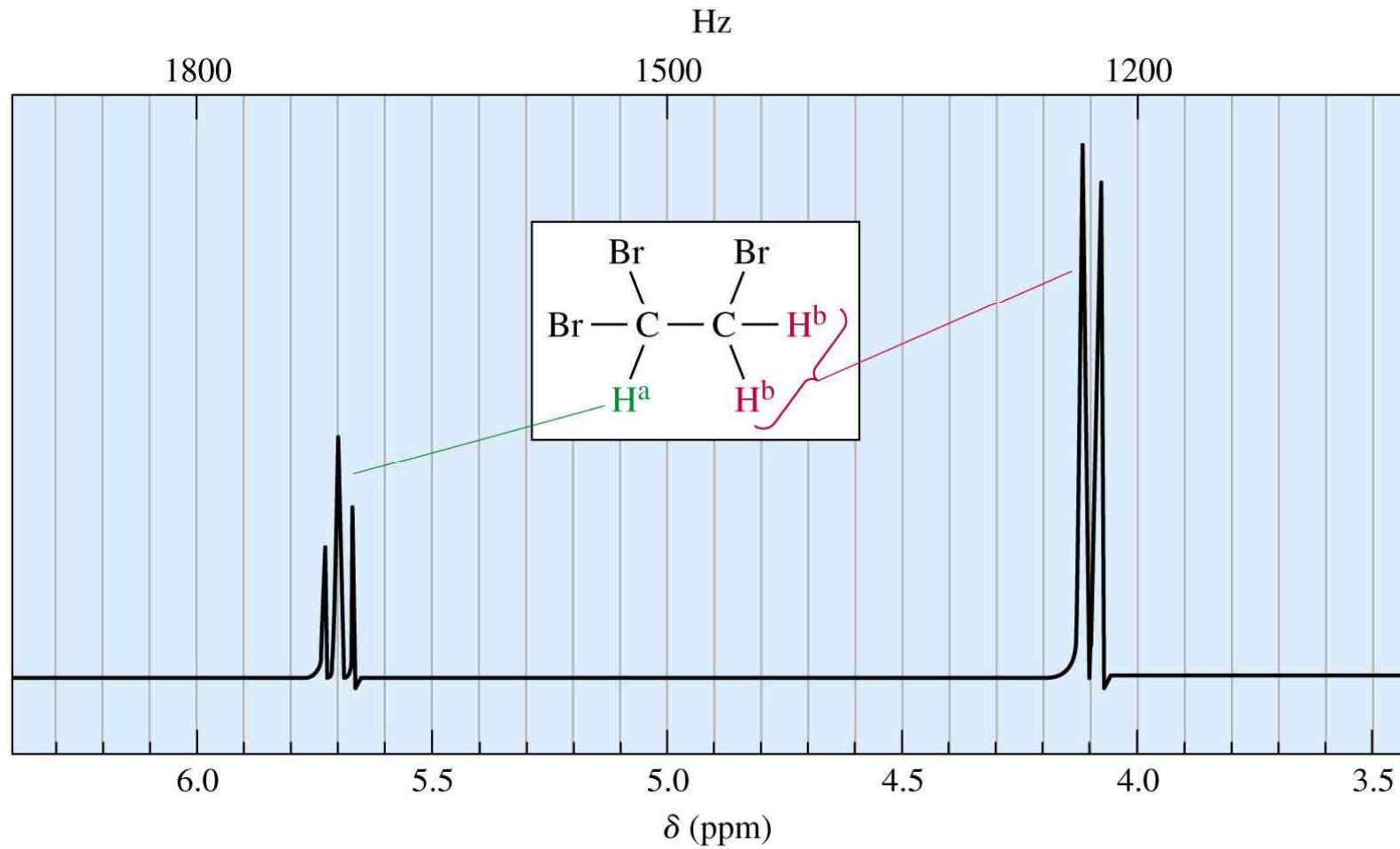
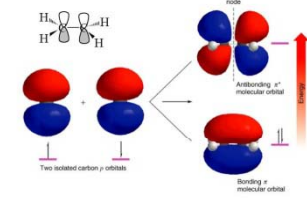
شدت پیک ها



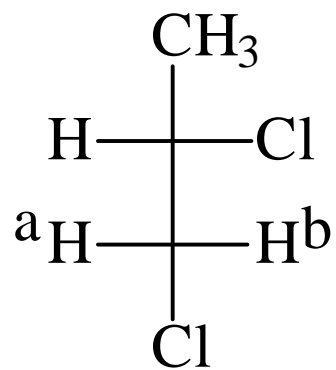
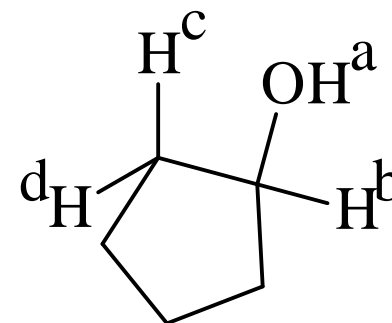
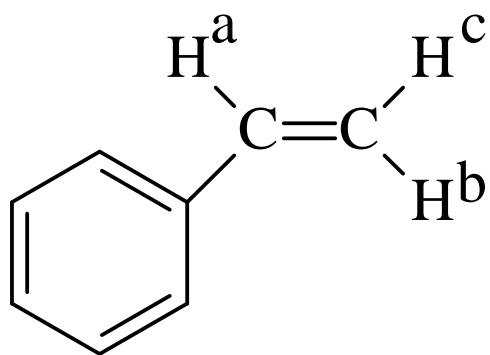
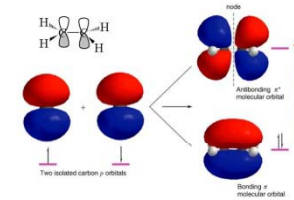
■ مساحت زیر هر پیک متناسب با تعداد پروتونها می باشد. که توسط دستگاه انتگرال گیری می شود.



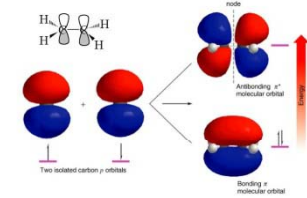
پروتونهای غیر هم ارز روی کربنهای مجاور



پروتونهاي غير هم ارز



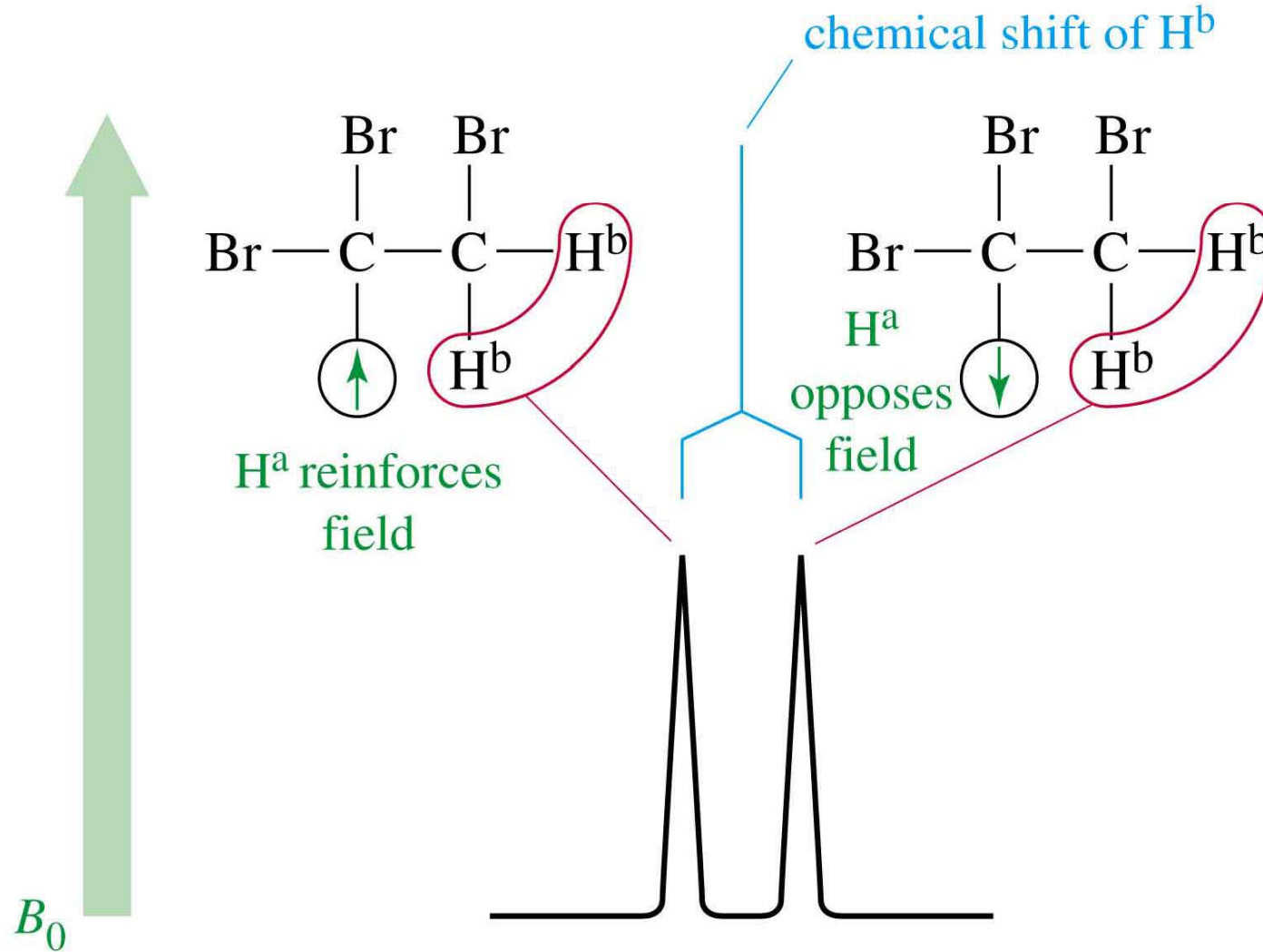
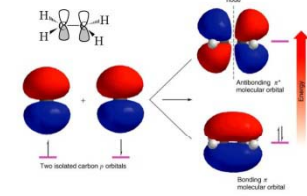
قاعده $N+1$



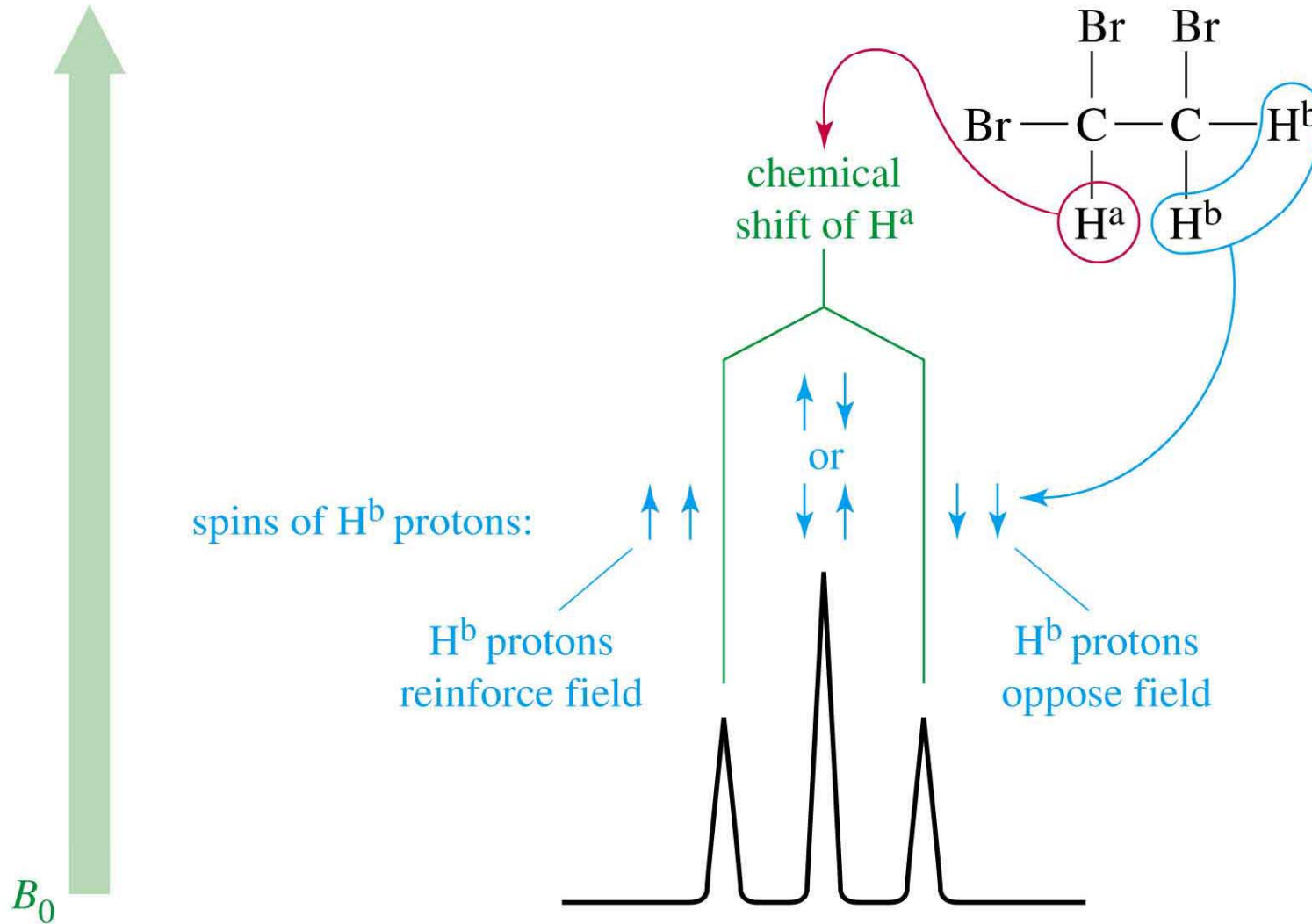
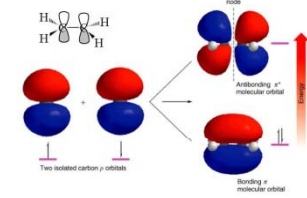
■ وقتی يك پروتون با N پروتون معادل مجاور باشد به $N+1$ پيك شكافته مي شود.

نسبت مساحت ها	چند گانگي ($N+1$)	تعداد پروتونهاي معادل (N)
1	1 (singlet)	0
1 1	2 (doublet)	1
1 2 1	3 (triplet)	2
1 3 3 1	4 (quartet)	3
1 4 6 4 1	5 (quintet)	4
1 5 10 10 5 1	6 (sextet)	5
1 6 15 20 15 6 1	7 (septet)	6

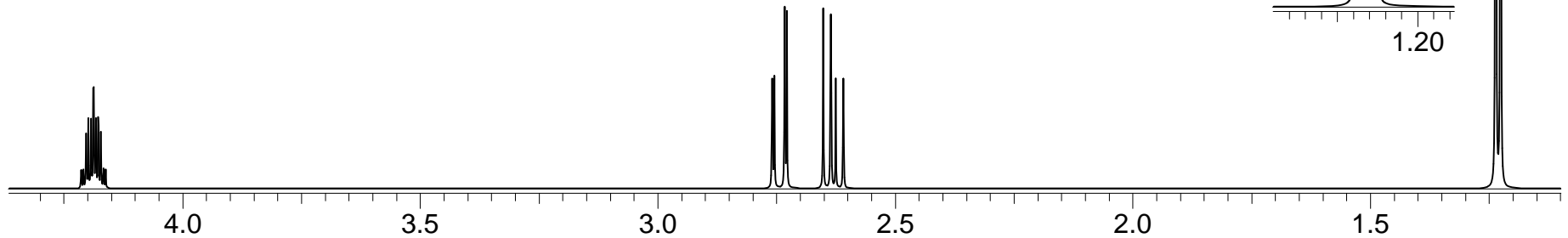
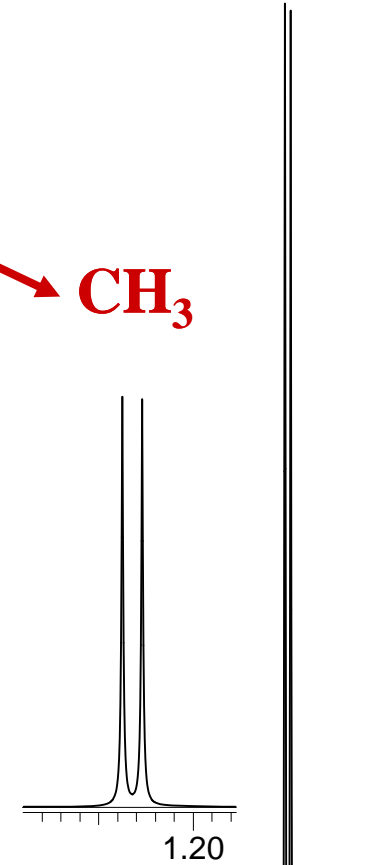
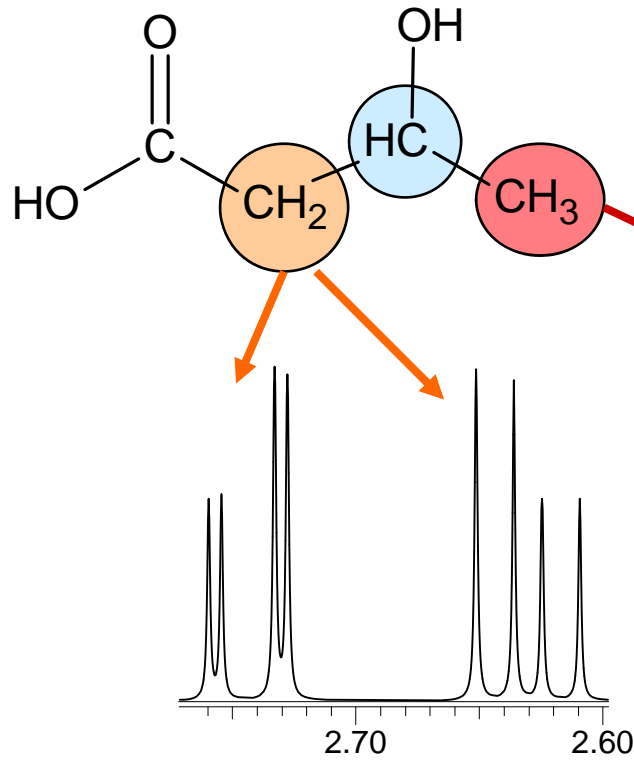
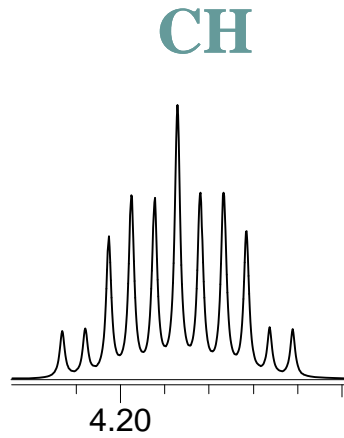
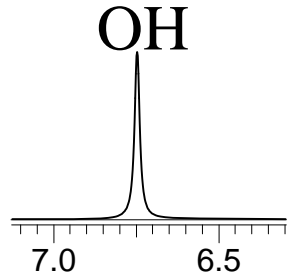
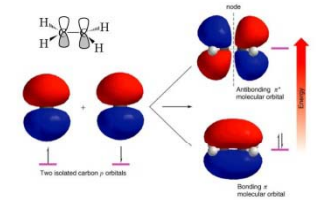
پیک دو تایی پروتونهای H^b در مولکول
 ۱، ۱ و ۲ - تری برمواتان



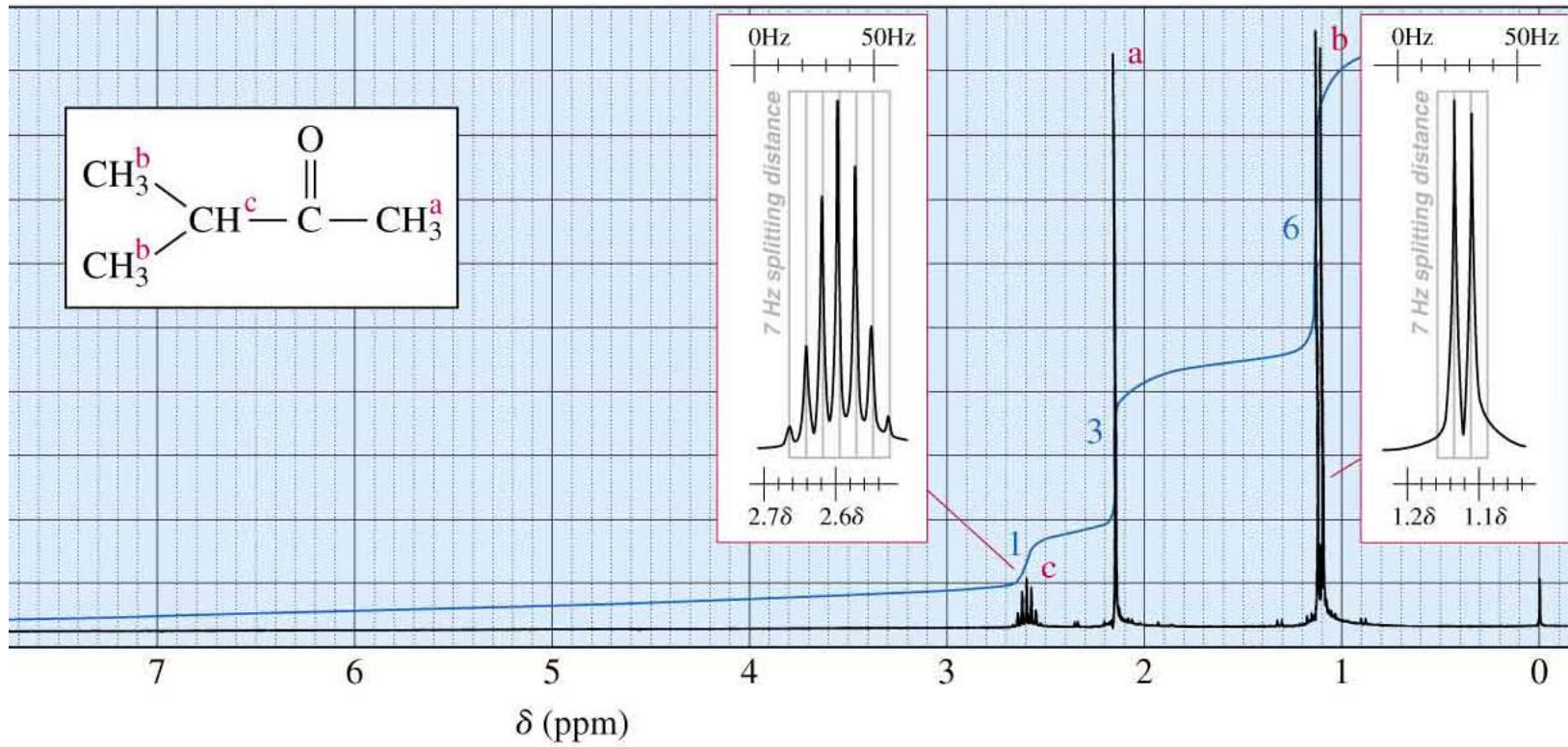
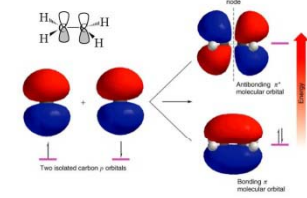
پیک سه تایی پروتونهای H^a در مولکول
 ۱، ۱، ۲ - تری برمواتان



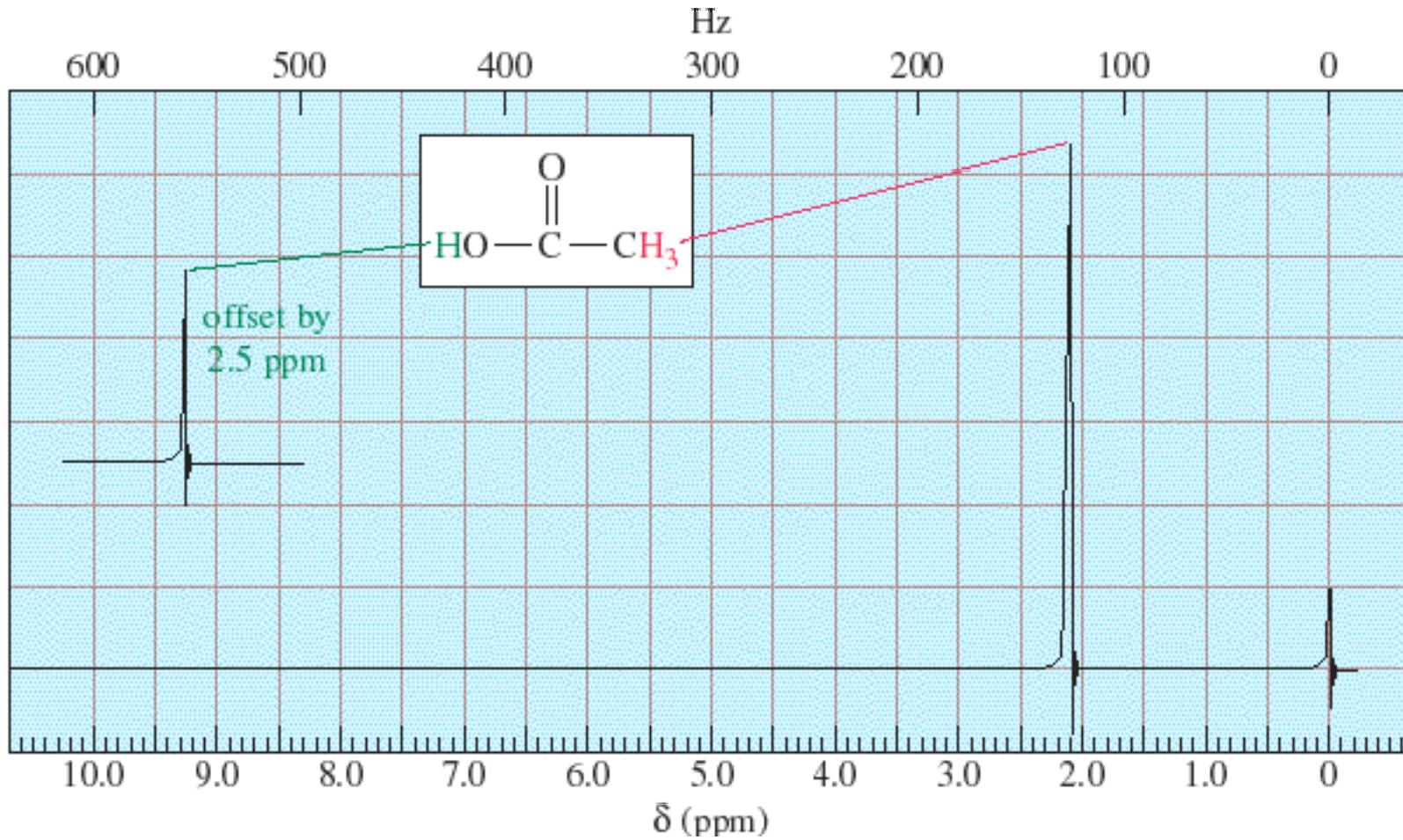
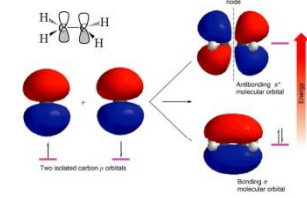
H1-NMR



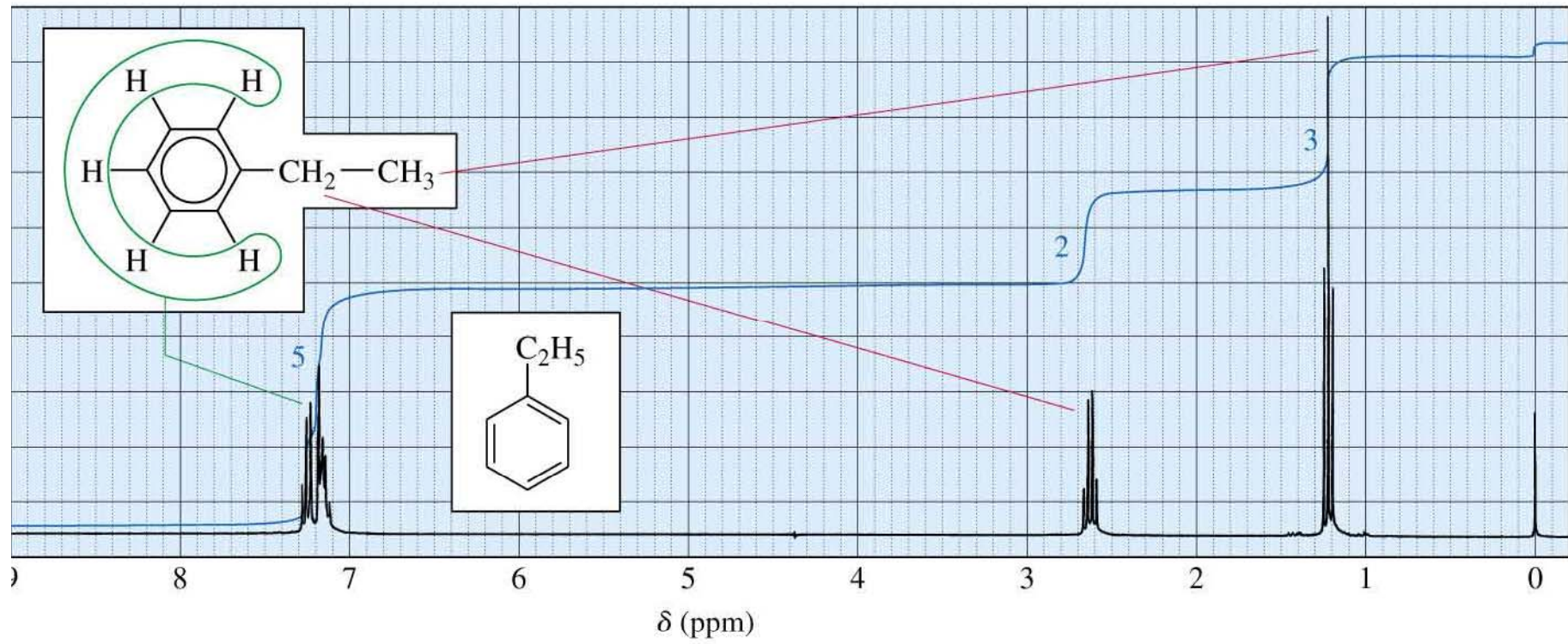
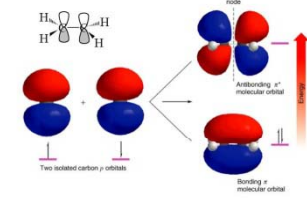
شکافتگی گروه ایزوپروپیل



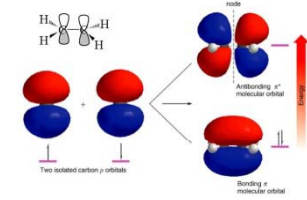
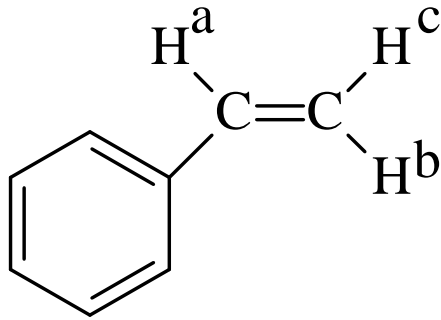
پروتون کربوکسیلیک اسید ($\delta \approx 10$)



شکافتگی گروه اتیل



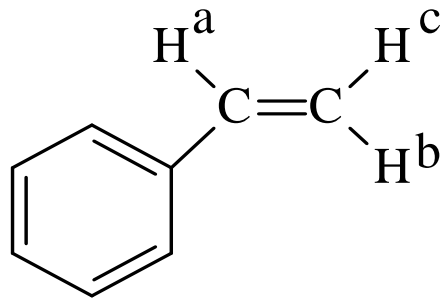
شکافتگی پیچیده



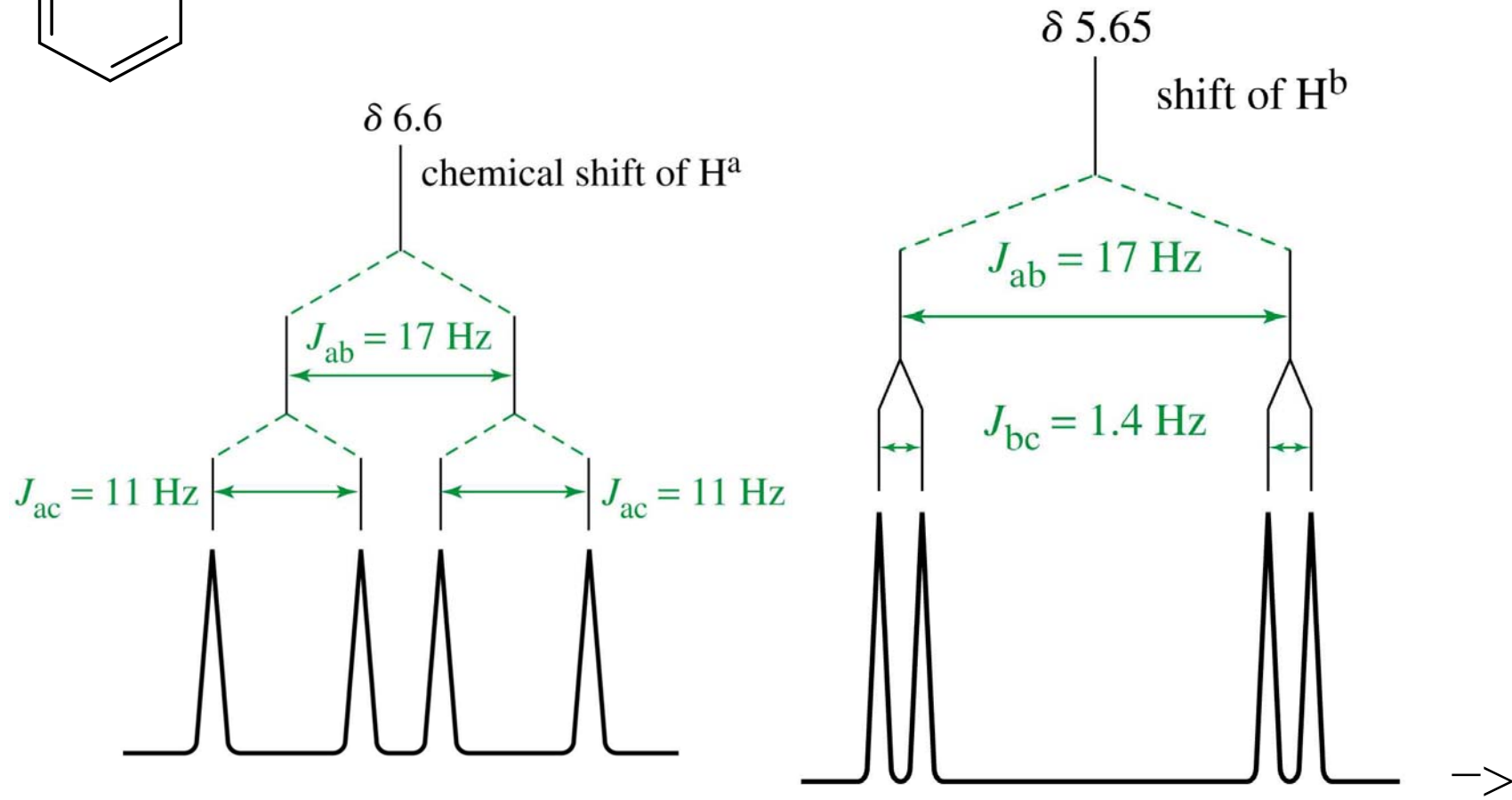
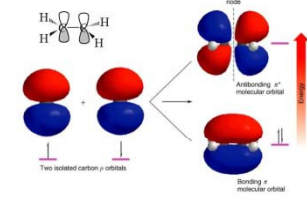
■ پیکها ممکن است به وسیله پروتونهای مجاوری که متفاوت از یکدیگرند و ثابتهای جفت شدن متفاوتی دارند شکافته شوند.

■ مثال:

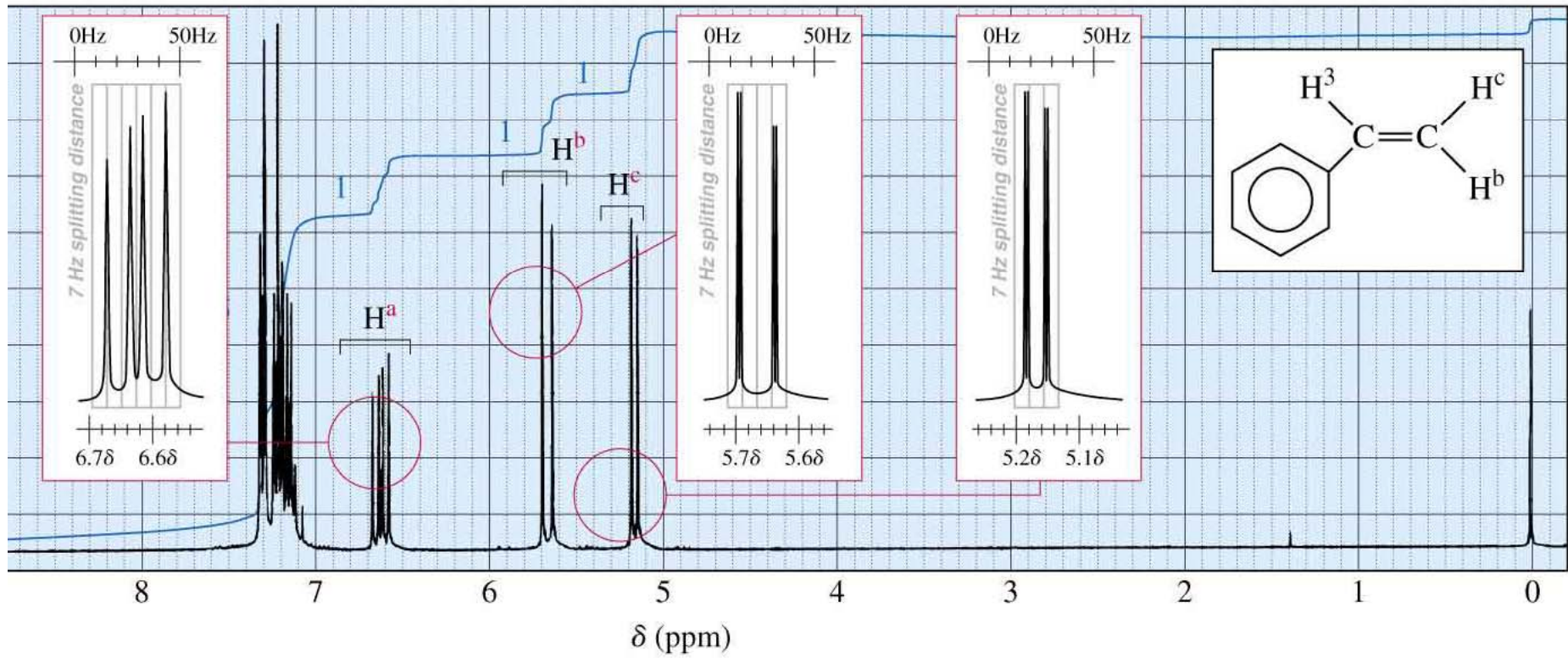
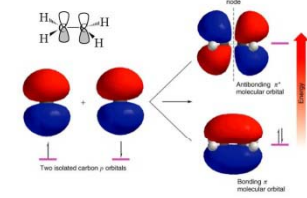
H^a استیرن که به وسیله پروتونهای مجاور سیس ($J = 11 \text{ Hz}$) و ترانس ($J = 17 \text{ Hz}$) شکافته می شوند.



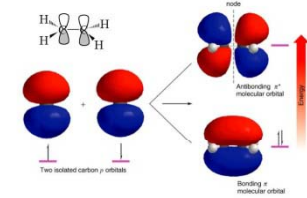
شکافتگی پیچیده



طیف استیرین

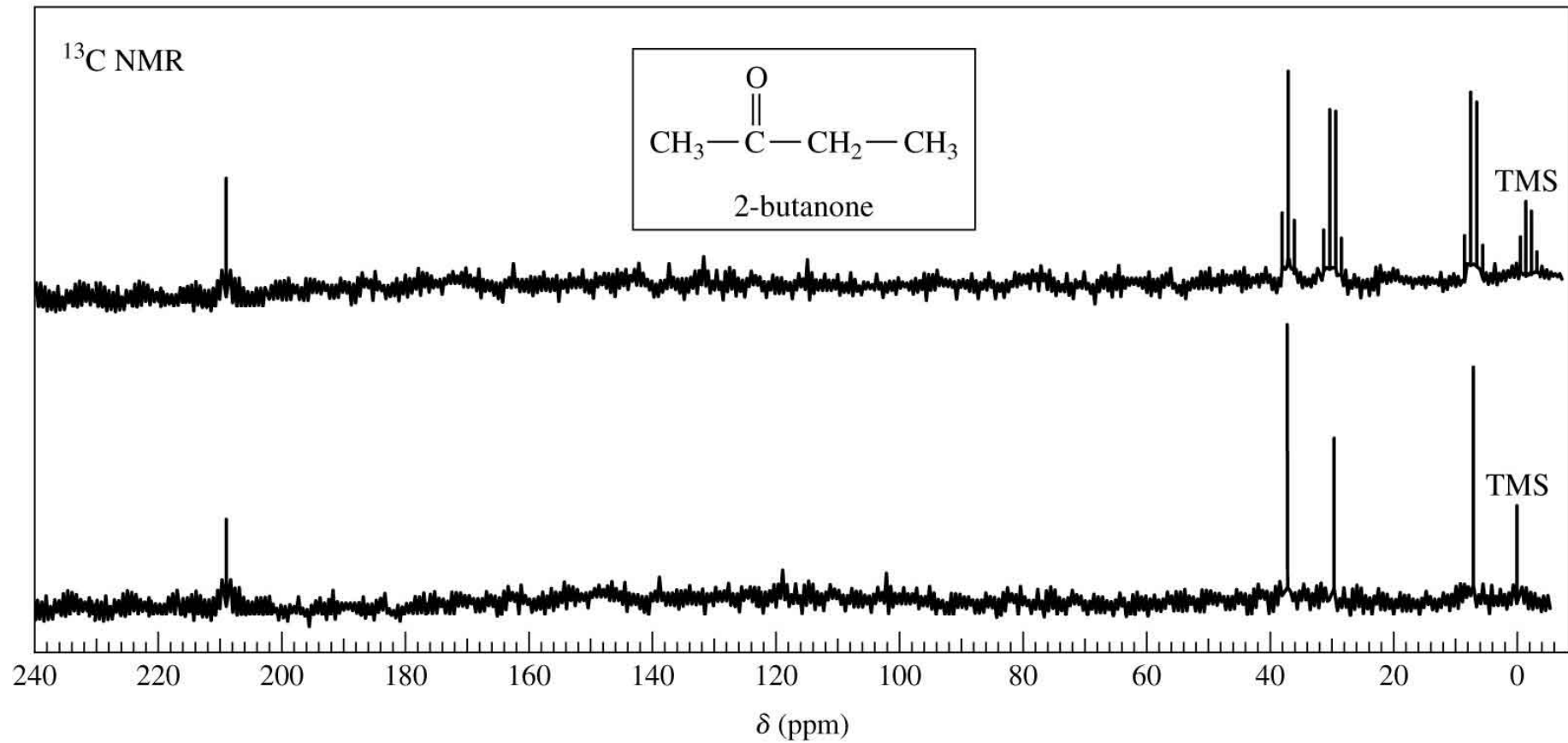
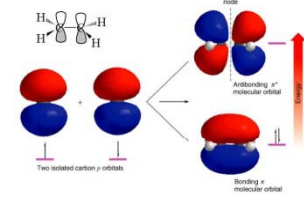


طيف ^{13}C - NMR

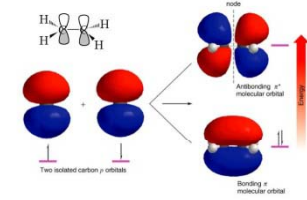


- ^{12}C اسپين مغناطيسي ندارد.
- حساسيت ^{13}C - NMR نسبت به پروتون شش هزار مرتبه کمتر است زیرا :
- ^{13}C داراي اسپين مغناطيسي است ولي فراواني طبيعي آن فقط ۱% مي باشد.
- نسبت ژيرومغناطيس ^{13}C يك چهارم ^1H مي باشد.
- براي افزايش حساسيت طيف ^{13}C با تبديل فوريه بدست مي آيد.
- با استفاده از تكنيك تابش دهی چندباره همه برهمکنشهاي اسپين – اسپين حذف شده و طيف ^{13}C – NMR دکوپلاژ (decoupling) مي شود.

^{13}C - NMR طيف



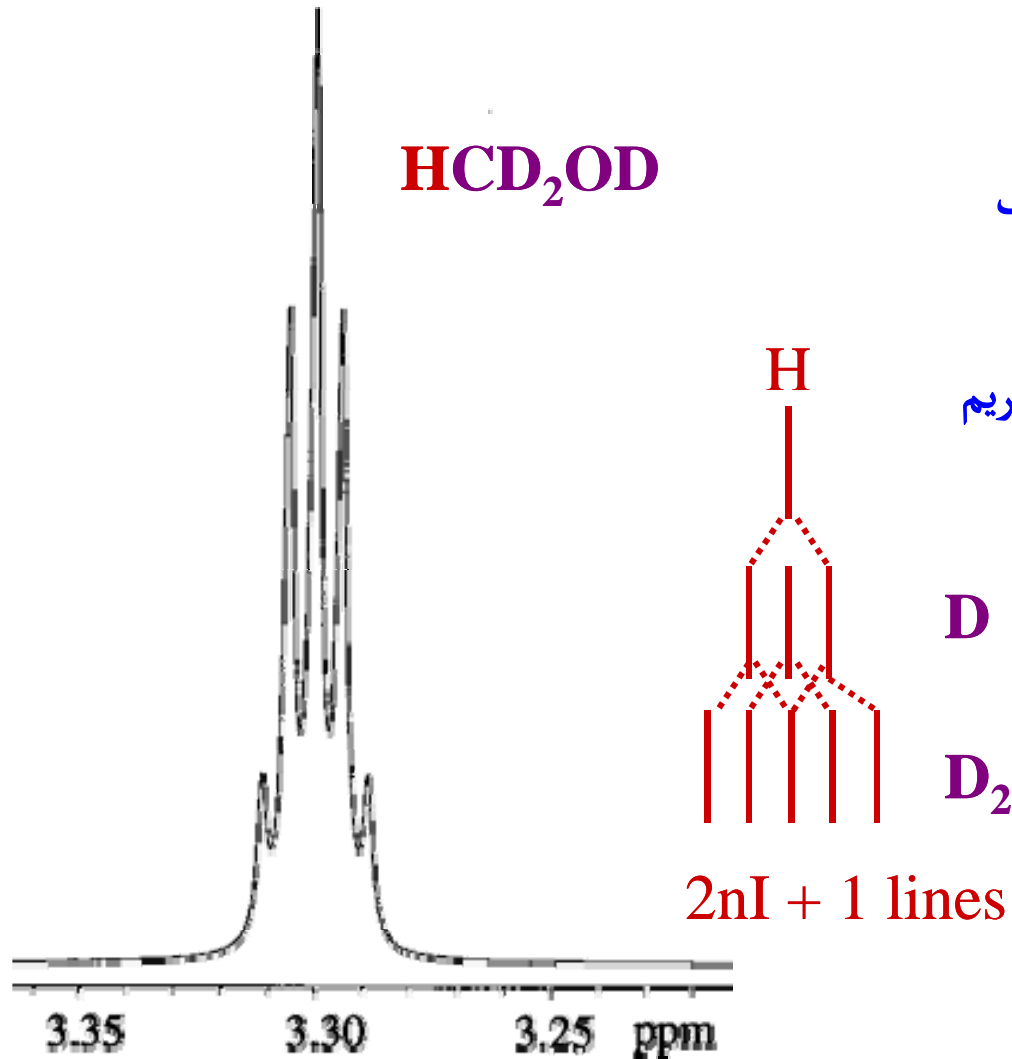
استخلاف دوتریم



HCD_2OD

■ جایگزینی هیدروژن با دوتریم باعث سادگی طیف NMR می شود.

■ بیشتر حلالهای مورد استفاده در NMR دوتریم دار میباشند.



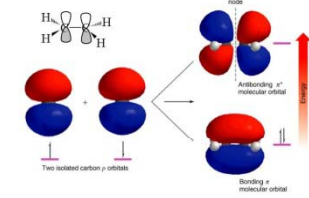


طيف سنجي جرمي

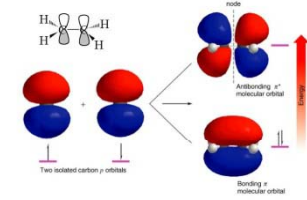
Mass Spectrometry



هدف از این فصل



- آشنایی کامل با مبانی نظری طیف سنجی جرمی
- آشنایی با دستگاه‌های طیف سنج جرمی
- کاربردهای طیف سنجی جرمی در مطالعات کیفی و کمی ترکیبات
- روشها و چگونگی تفسیر طیف های جرمی



◆ مقدمه

◆ دستگاهوري در طيف سنجي جرمي

◆ سيستم ورودي براي تبخير

◆ سيستم يوني كننده

◆ منبع برخورد الكتروني

◆ منبع جرقه اي

◆ تجزيه و تحليل جرمي

◆ آناليزگر تمرکز يگانه

◆ آناليزگر تمرکز دوگانه

◆ طيف سنج جرمي زمان پرواز

◆ تجزيه گر جرمي چهارقطبي

◆ روشهاي آشكار سازي

◆ تفسير طيف جرمي

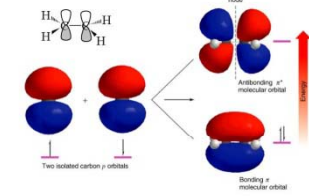
◆ پيك پایه

◆ پيك مولكولي

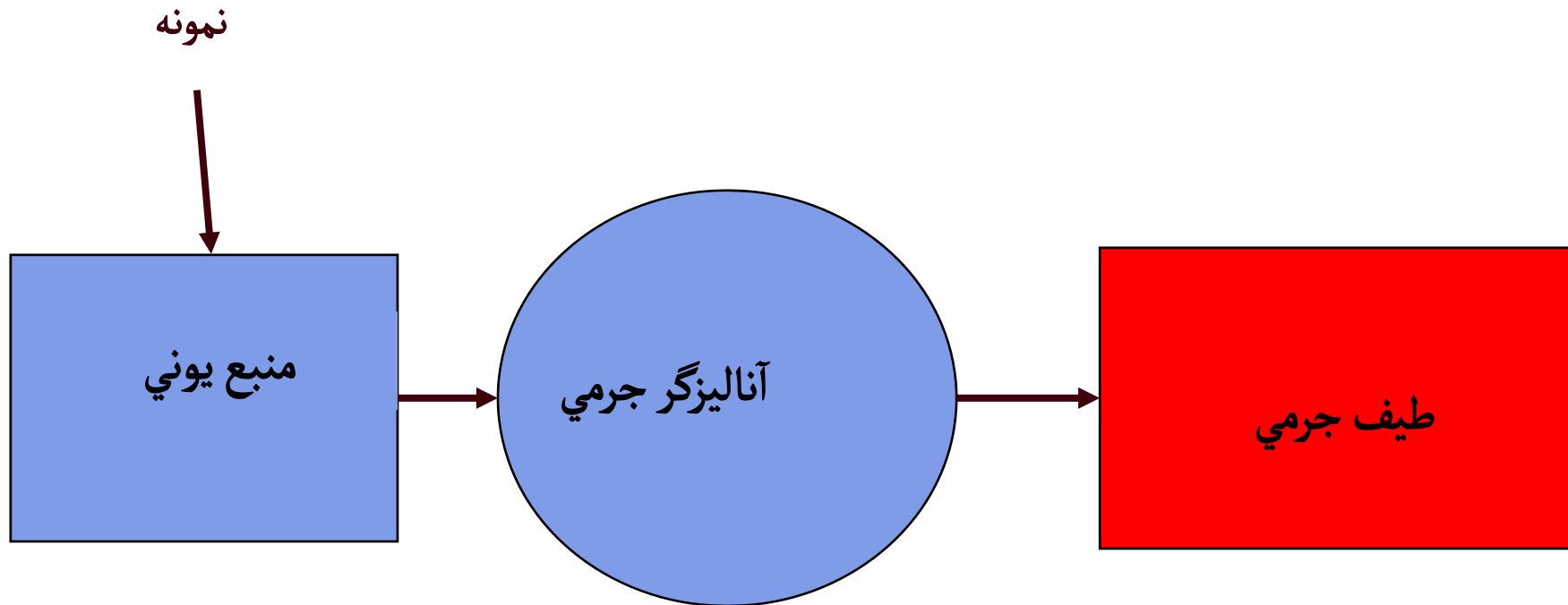
◆ اجزاء يوني حاصل از شكستن پيوندها

◆ کاربردهاي طيف سنجي جرمي

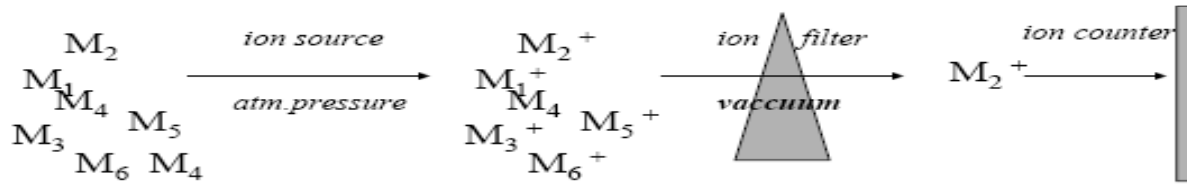
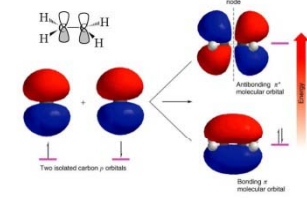
مقدمه اي بر طيف سنجي جرمي



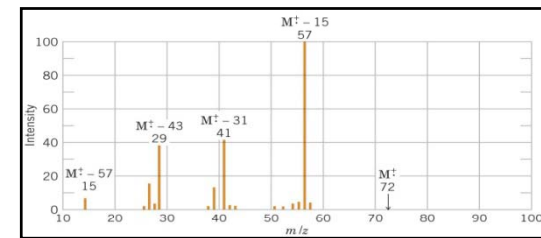
در طيف سنجي جرمي يونها ي توليد شده در منبع يوني كه نتيجه شكسته شدن پيوندها ست بر اساس نسبت جرم به بار از يكديگر تفكيك شده و ثبت مي گردند.



مقدمه اي بر طيف سنجي جرمي

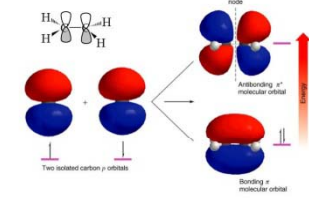


- جامد
- مايع
- گاز

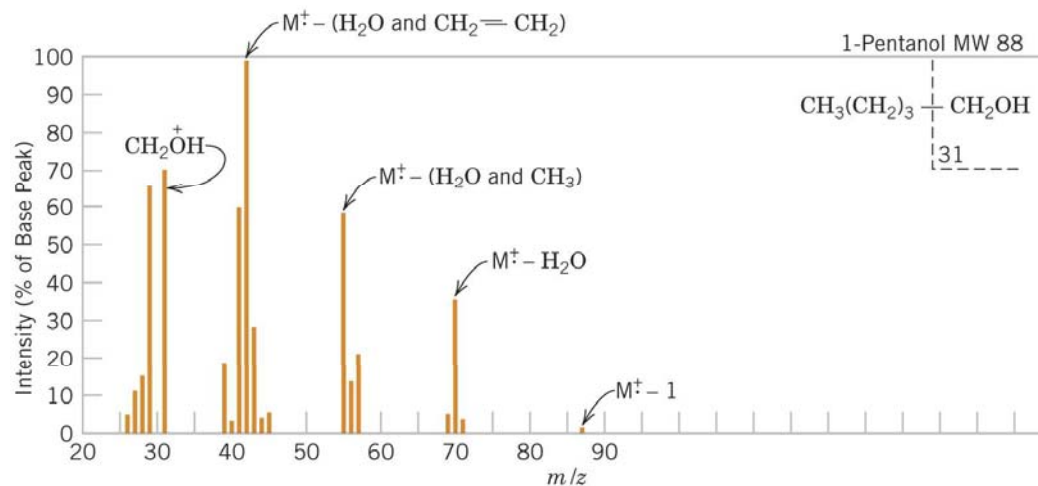


طيف جرمي

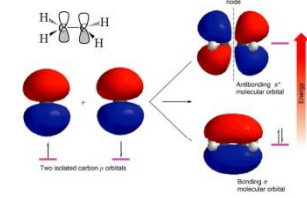
طیف جرمی



- طیف جرمی ، طیفی بر پایه ساختار مولکول است.
- در طیف جرمی یونهای مختلف بر اساس نسبت جرم به بار (m/z) از هم جدا می شوند و ثبت می گردند.
- محور X طیف جرمی بیانگر یونهای تولید شده است.
- محور Y فراوانی نسبی هر یون را نشان می دهد.



دستگاه‌ه‌وري در طيف سنجي جرمي



سیستم ورودی برای تبخیر

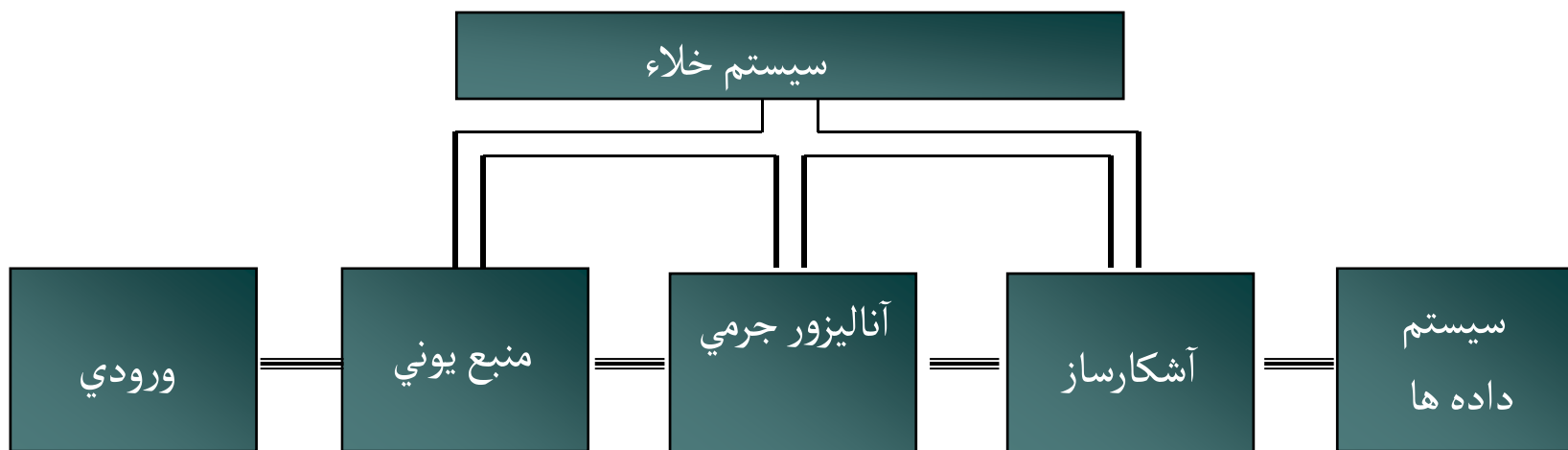
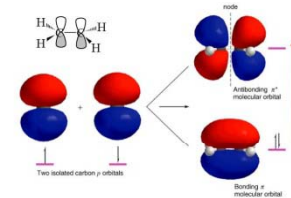
سیستم یونی کننده

سیستم تفکیک کننده جرمها

سیستم آشکارساز و ثبت کننده

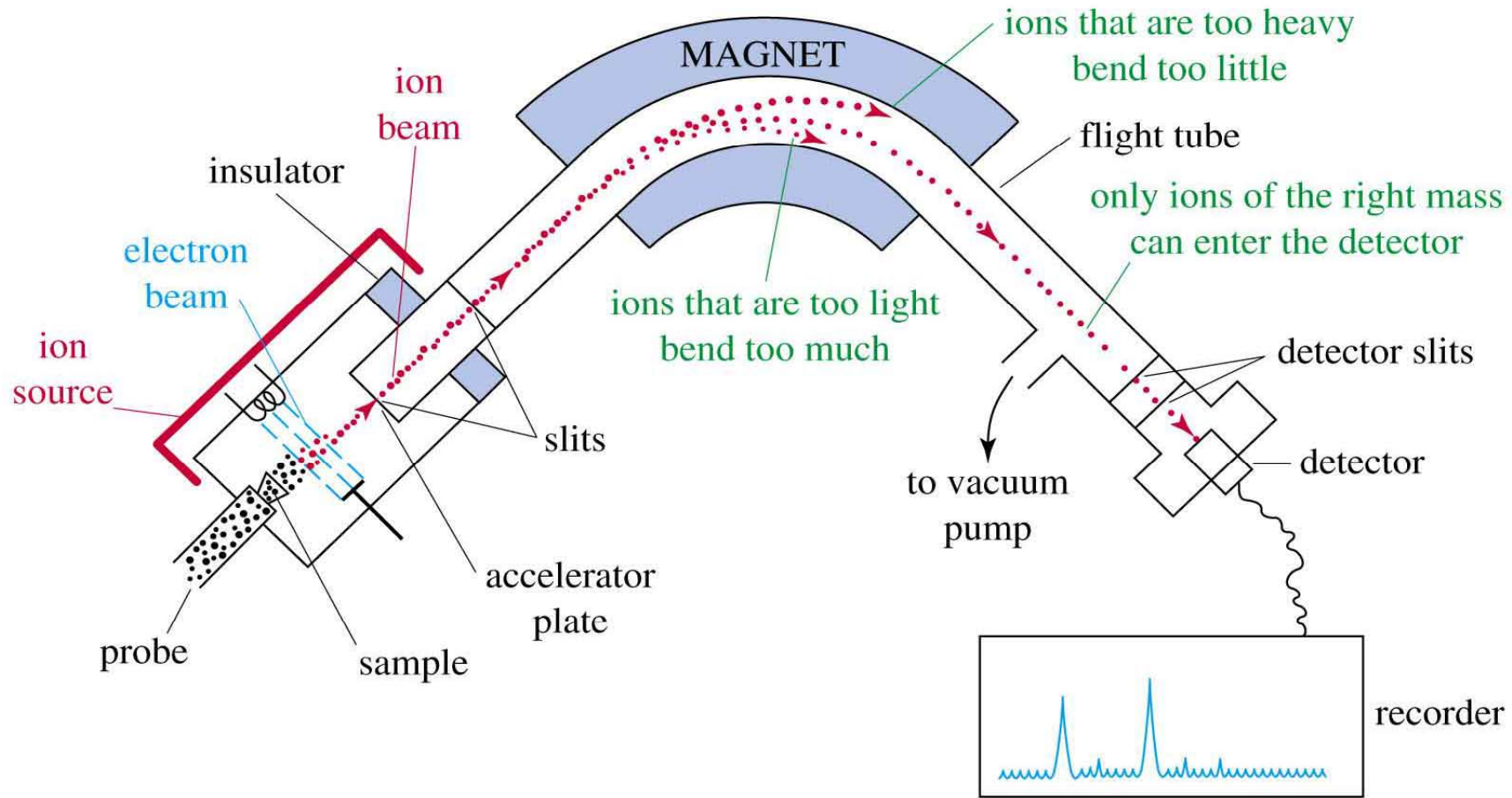
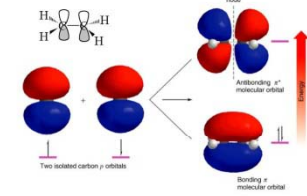
سیتم داده ها

دستگاه‌ه‌وری در طیف‌سنجی جرمی



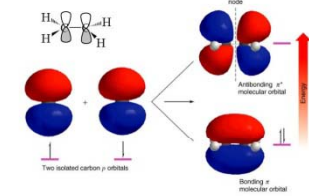
Mass Spectrometer

طيف سنج جرمي



=>

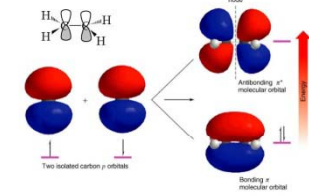
سیستم ورودی



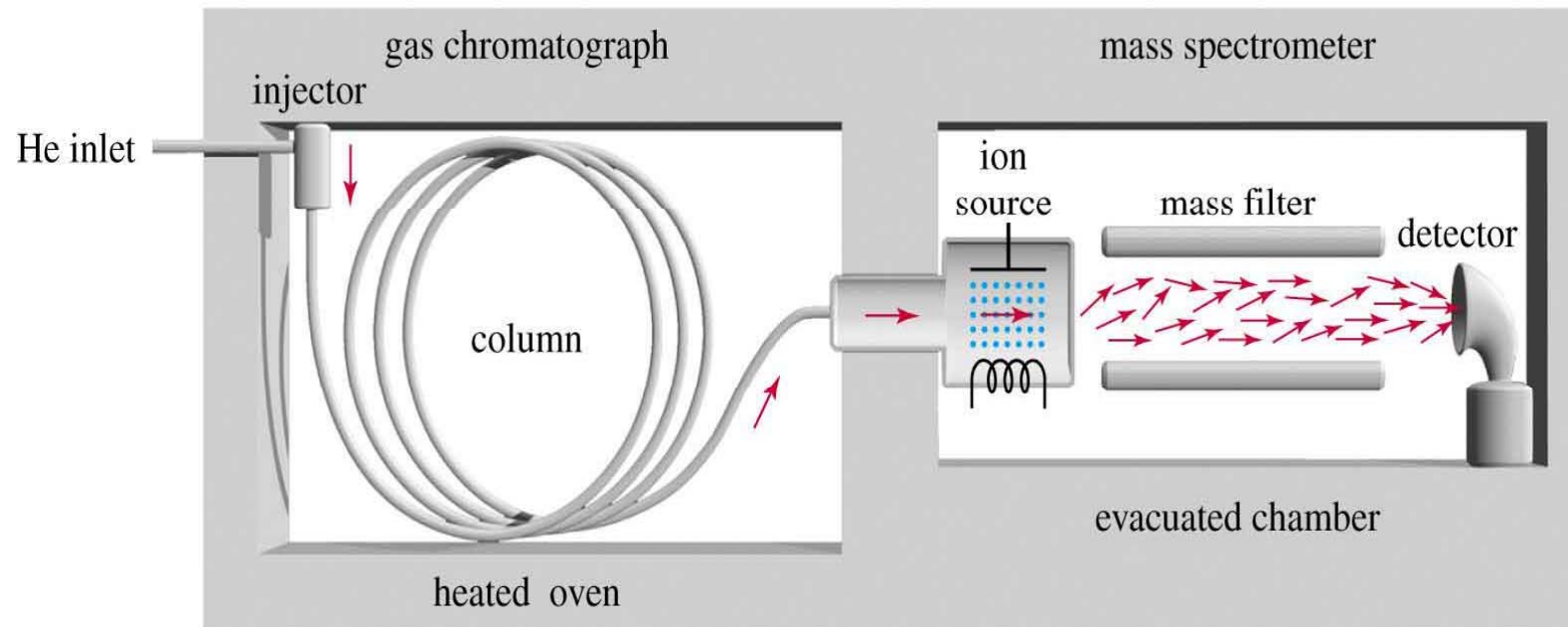
سیستمی برای تبخیر نمونه های با فشار بخار پایین

- سیستم ورودی ناپیوسته برای نمونه های گاز ، مایع و جامداتی که فشار بخارشان بالاست.
- سیستم ورودی مستقیم برای جامدات تبخیرنشده و ترکیباتی که نسبت به دما حساس است.
- نمونه های جامد دیرجوش را مستقیماً داخل منبع می فرستند یا آنها را به مشتقات فرارتر تبدیل می کنند.

دستگاه GC-MS



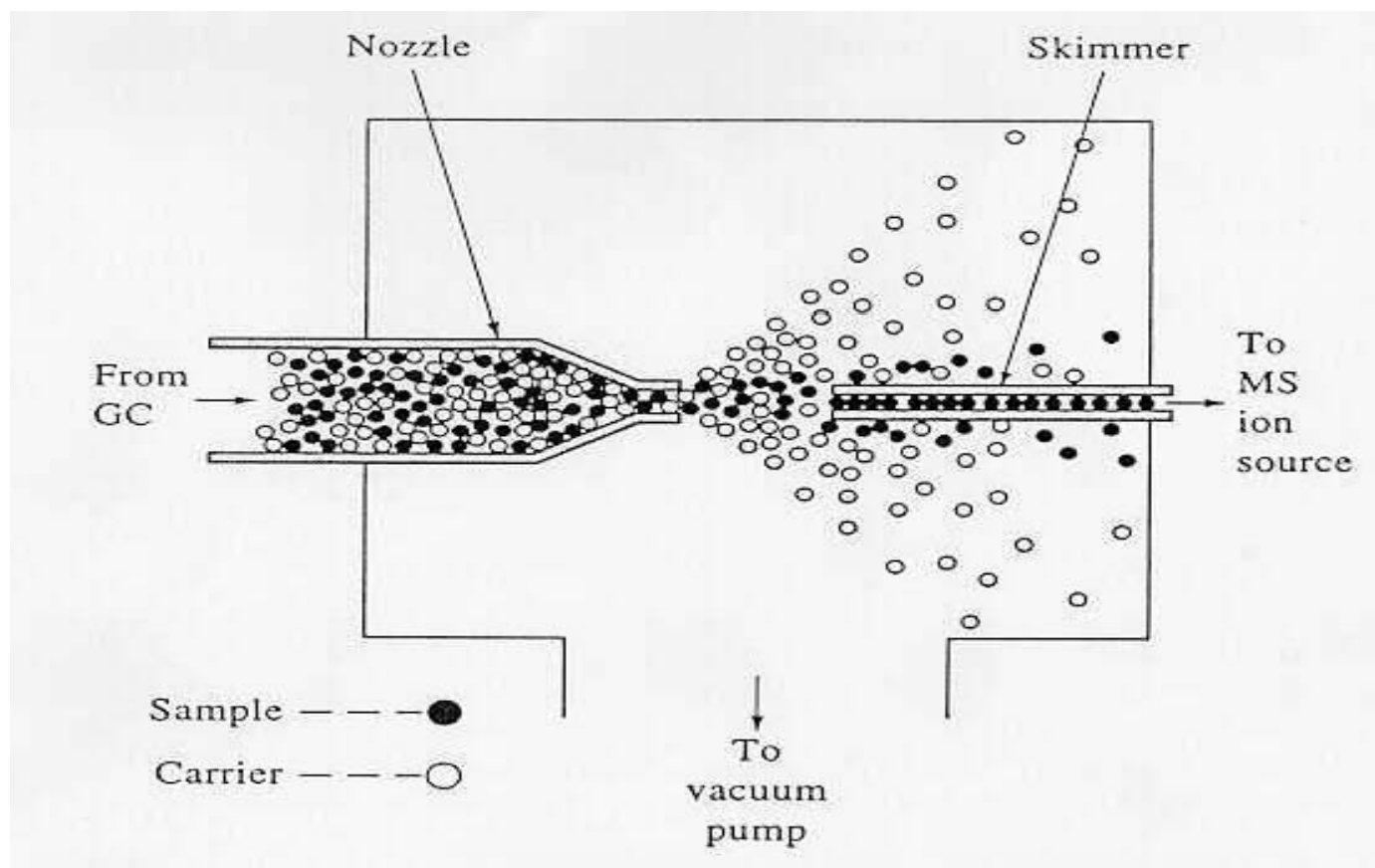
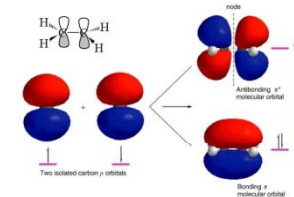
■ در دستگاه GC-MS اجزاء مخلوط توسط ستون GC از هم جدا شده و پس از حذف گاز حامل توسط یک سیستم جداکننده جت وارد منبع طیف سنج جرمی می شوند.



=>

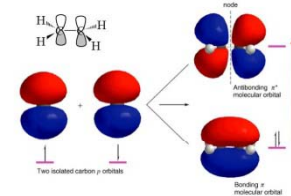
Jet separator

سیستم جداکننده جت

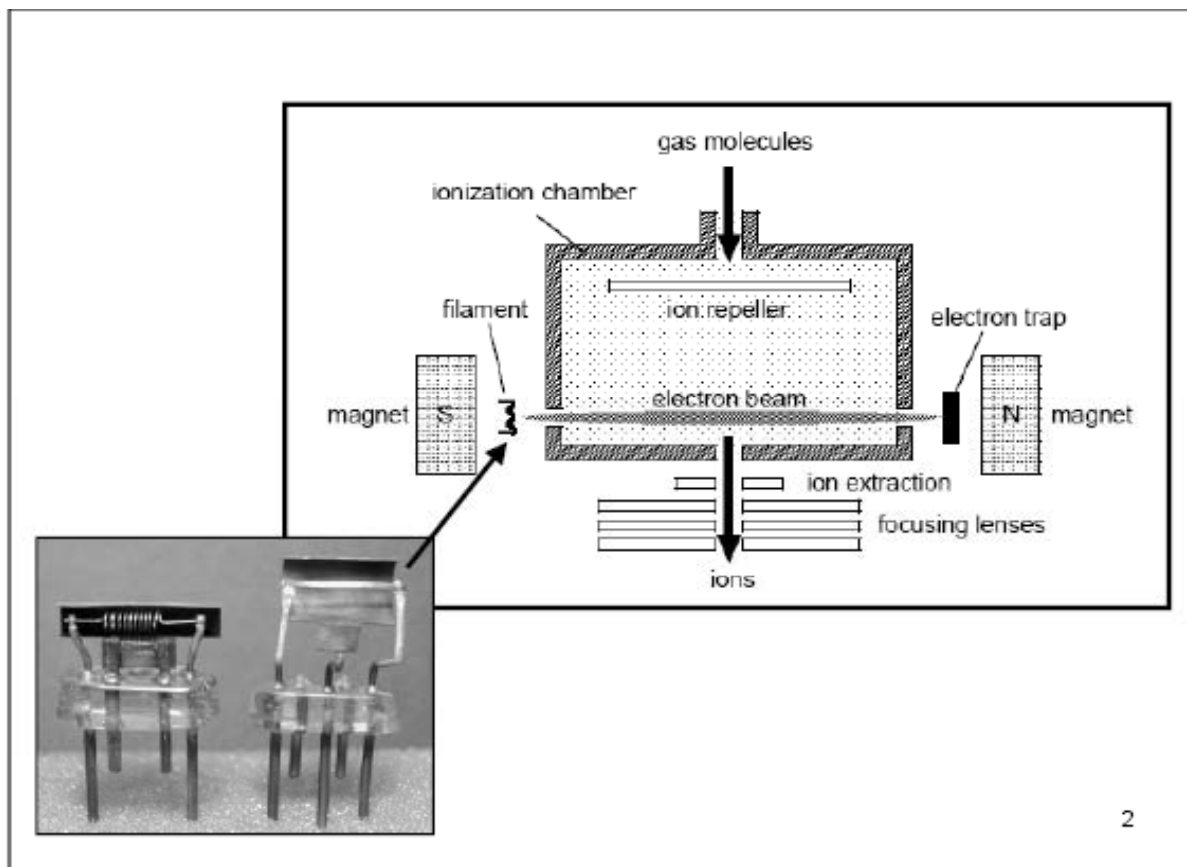


Electron impact source

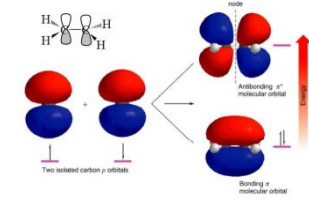
منبع برخورد الکترونی



■ در این روش باریکه ای از الکترون پر انرژی به مولکول برخورد می کند و مولکول را به یون تبدیل می کند.

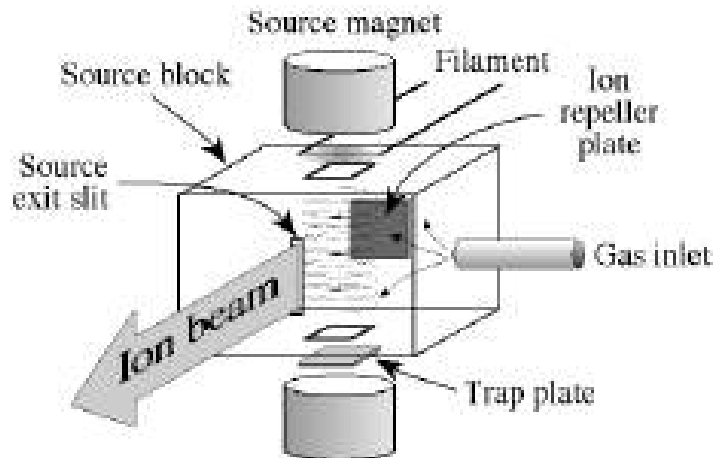


منبع برخورد الکترونی



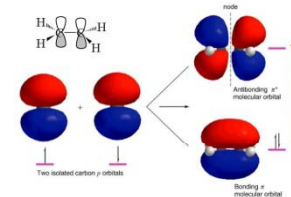
اجزای یک منبع برخورد الکترونی عبارتند از:

- تفنگ الکترونی که الکترونیهای نشر شده بوسیله یک سیم داغ را شتاب می دهد و متمرکز می کند.
- تفنگ یونی که تمام یونهای مولکولی و غیر مولکولی را شتاب می دهد و به بخش تجزیه و تحلیل جرمی می فرستد. ولتاژهای شتاب دهنده بین هزار تا ده هزار ولت می باشد.



(SSMS)

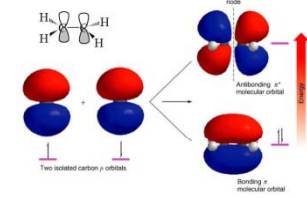
طيف سنج جرمي با منبع جرقه اي



■ در اين روش با اعمال يك ولتاژ فرکانس راديويي پالسي با قدرت حدود ۳۰ كيلو ولت به يك جفت الكتروود نصب شده در پشت تفنگ يوني ، يونها توليد مي شوند.

■ مزايای سيستم **SSMS**:

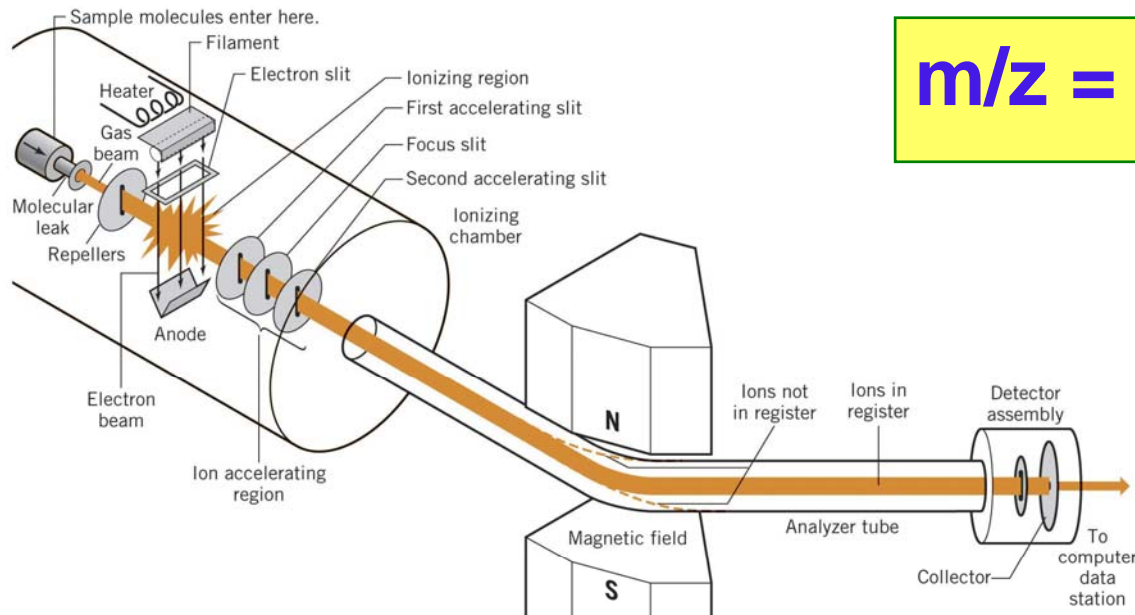
- اين روش نسبت به همه عناصر تا غلظت حدود **ppb** حساس است.
- نمونه هاي بسيار پيچيده را مي توان با اين روش تجزيه عنصري کرد.
- اطلاعات حاصل بسيار ساده اند و مستقيماً نسبت **m/z** عناصر به دست مي آيد.
- در محدوده وسيعي از غلظتها پاسخ دستگاه خطي است.

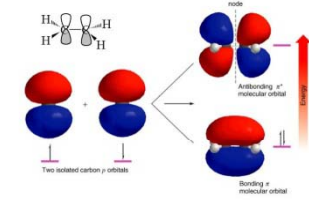


تجزیه و تحلیل جرمی بوسیله بخشهای مغناطیسی

در یک میدان مغناطیسی نیرویی به ذره یونی وارد میشود (Bqv) که این نیرو بایستی با نیروی گریز از مرکز (mv^2/r) برابر باشد در نتیجه:

$$m/z = (B^2 r^2) / 2V$$



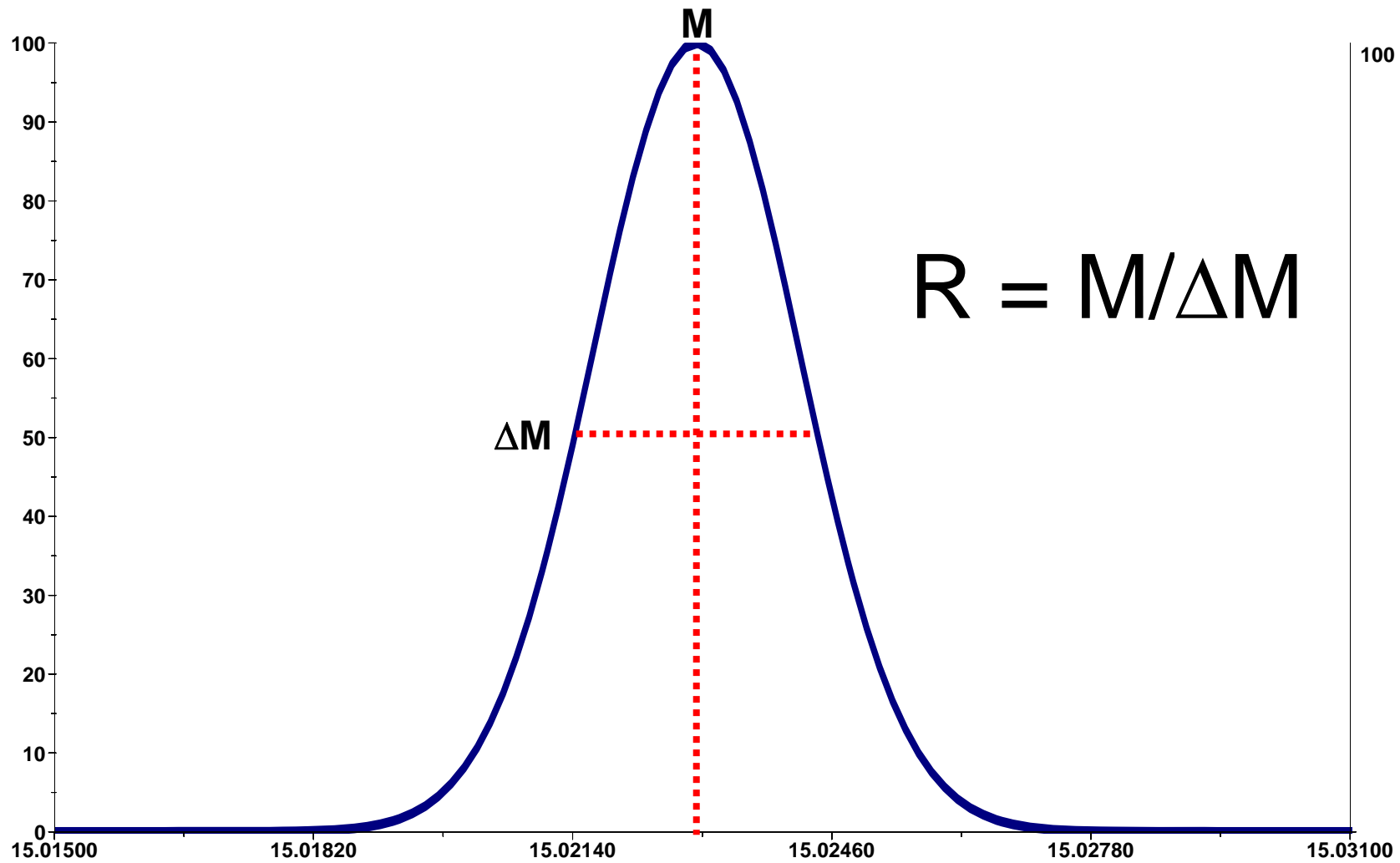
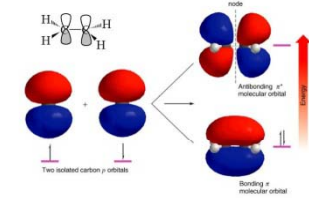


تجزیه و تحلیل جرمی بوسیله بخشهای مغناطیسی

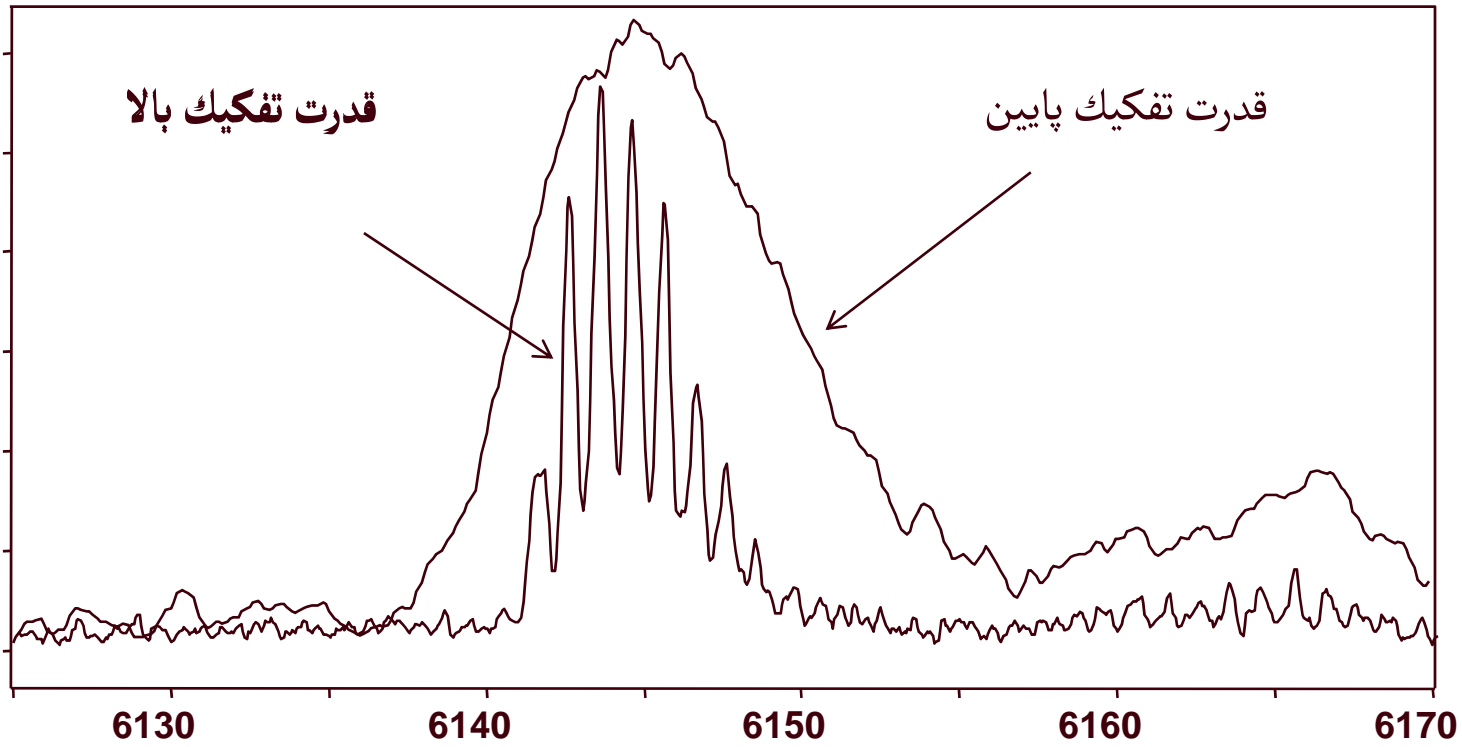
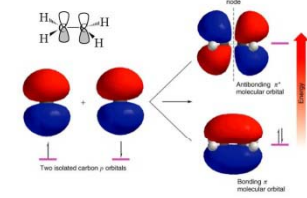
- اجزاء مولکولی بر اساس نسبت جرم به بار (m/z) در تجزیه گر جرمی تفکیک می شوند.
- بیشتر اجزاء مولکولی بار $+1$ دارند.
- بعد از روبش نتایج بصورت یک طیف در می آید که محور افقی آن m/z و محور عمودی آن فراوانی می باشد.

Resolution

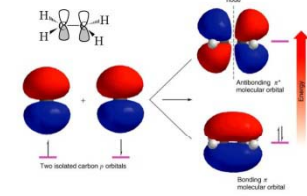
قدرت تفکیک



قدرت تفكيك



طيف سنجي جرمي با قدرت تفكيك بالا



High-Resolution Mass Spectrometry

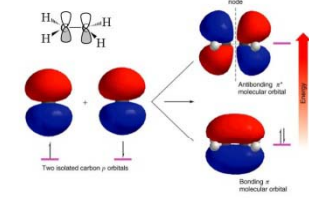
Isotope	Mass	Isotope	Mass
¹ H	1.00783	¹⁹ F	18.9984
² H	2.01410	³² S	31.9721
¹² C	12.00000 (std)	³³ S	32.9715
¹³ C	13.00336	³⁴ S	33.9679
¹⁴ N	14.0031	³⁵ Cl	34.9689
¹⁵ N	15.0001	³⁷ Cl	36.9659
¹⁶ O	15.9949	⁷⁹ Br	78.9183
¹⁷ O	16.9991	⁸¹ Br	80.9163
¹⁸ O	17.9992	¹²⁷ I	126.9045

$$\text{O}_2 = 2(15.9949) = 31.9898$$

$$\text{N}_2\text{H}_4 = 2(14.0031) + 4(1.00783) + 32.0375$$

$$\text{CH}_4\text{O} = 12.00000 + 4(1.00783) + 15.9949 = 32.0262$$

آنالیزگر تمرکز یگانه



Single-Focusing Analyzers

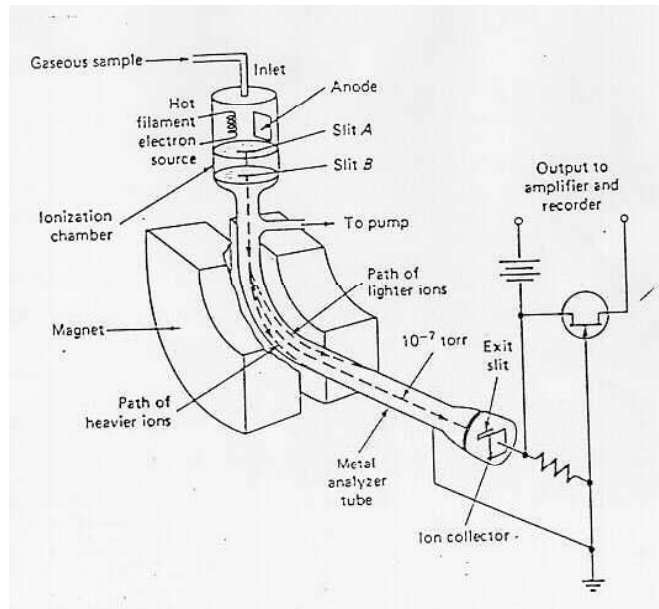
■ طیف سنجهای جرمی که فقط دارای یک میدان مغناطیسی برای تجزیه و تحلیل جرم یونها هستند.

■ این دستگاه می تواند قدرت تفکیکی تا حدود ۵۰۰۰ داشته باشد.

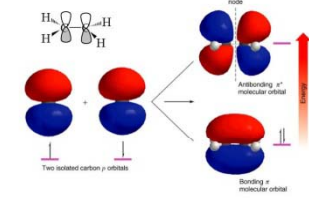
■ دو عامل محدود کننده در این دستگاهها عبارتند از:

□ واگرایی زاویه ای

□ پخش و پراکندگی باریکه یون



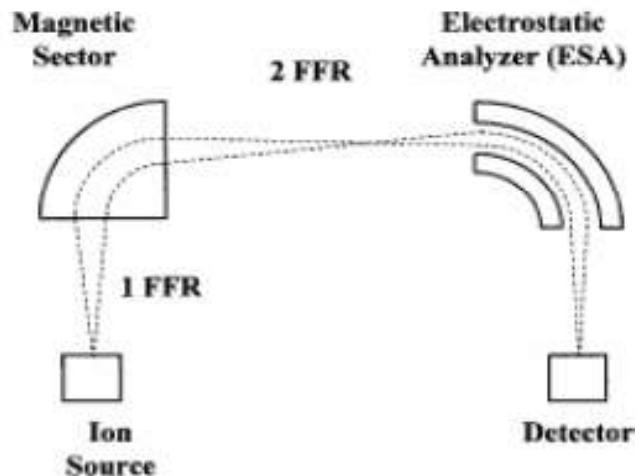
طيف سنجي جرمي تهرکز دو گانه



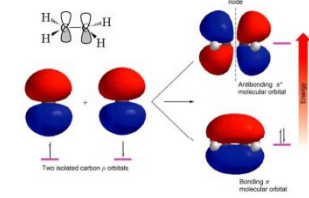
Double Focus Mass Spectrometer

■ در اين دستگاه يك بخش الكترو استاتيكي قبل از بخش مغناطيسي كار گذاشته مي شود. كه متشكل از دو الكترو استوانه اي است.

■ يونهاي پرانرژي و كم انرژي به الكترو استوانه ها برخورد مي كنند و تنها يونهاي با انرژي متوسط و مشخصي عبور مي كنند.



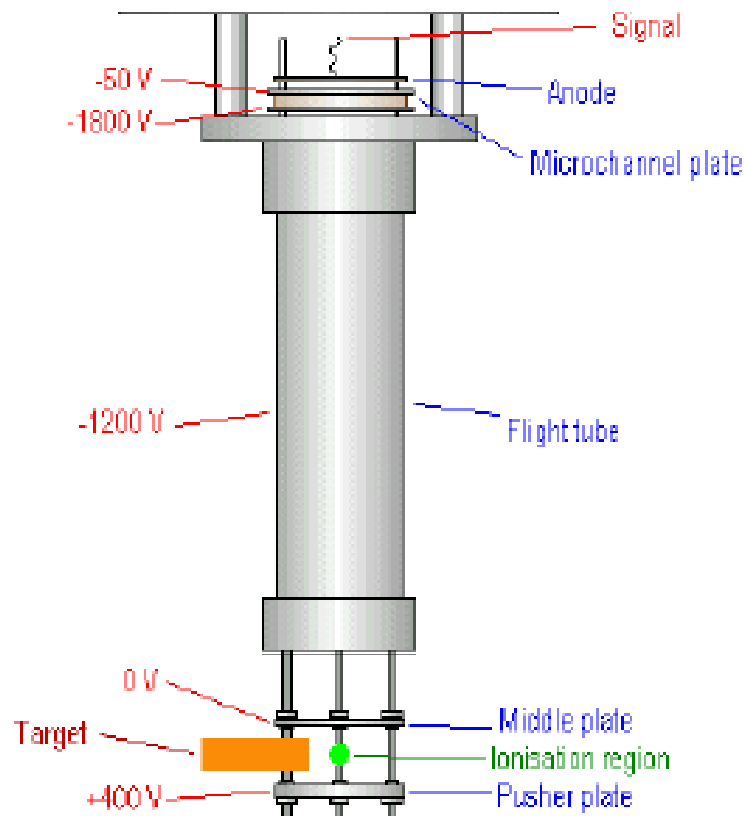
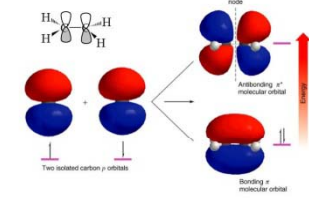
طيف سنج جرمي تهرکز دوگانه



■ تجزيه گر الكترو استاتيكي يونهاي هم انرژي را متمرکز مي کند و به داخل ميدان مغناطيسي مي فرستد.

■ در دستگاه طيف سنجي جرمي تهرکز دو گانه قدرت تفکيکي در حدود ۲۰۰۰۰ تا ۵۰۰۰۰ دارد.

طيف سنج جرمي زمان پرواز Time of Flight mass spectrometer

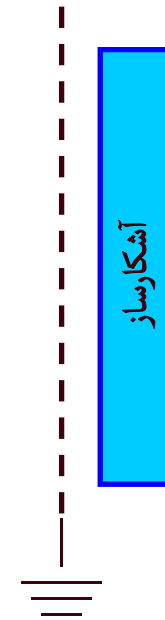
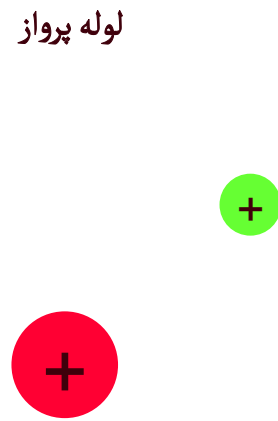
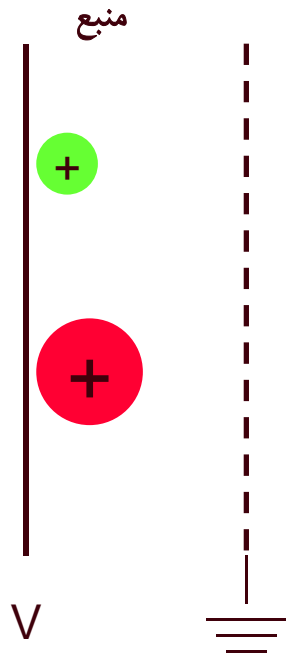
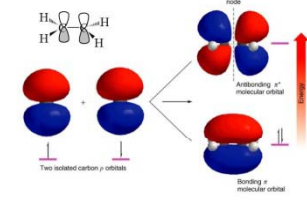


■ طيف سنج جرمي TOF داراي يك منبع برخورد الكتروني و يك لوله بلند جهت پرواز طولاني يونها مي باشد.

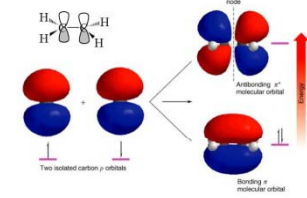
■ جرمهاي مختلف بر اساس زماني كه به آشكار ساز مي رسند از هم تمميز داده مي شوند.

■ اين سيستم به صورت پالسي كار مي كند و فاقد بخش مغناطيسي براي جداسازي يونهاست.

طیف سنج جرمی زمان پرواز



طیف سنج جرمی زمان پرواز



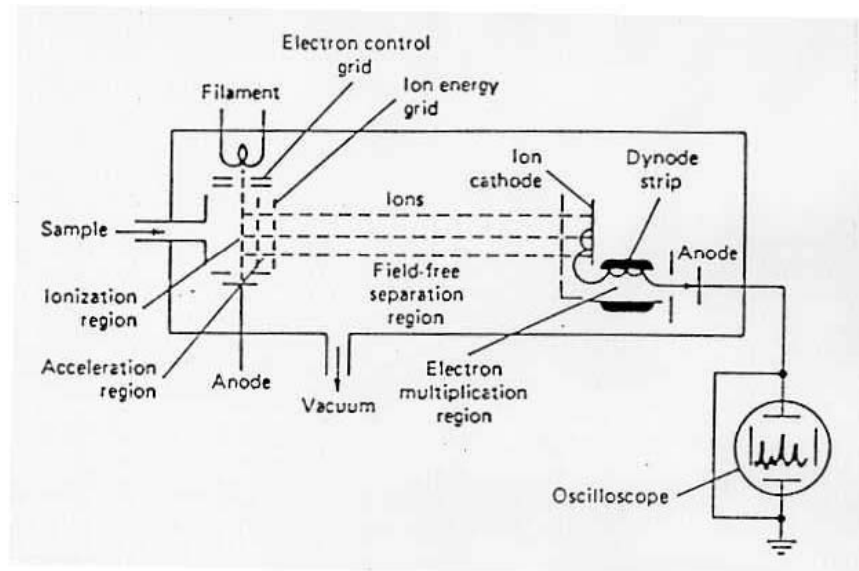
مراحل و فرایندهای طیف سنج جرمی TOF:

❑ تفنگ یونی به مدت 10^{-9} ثانیه روشن می شود.

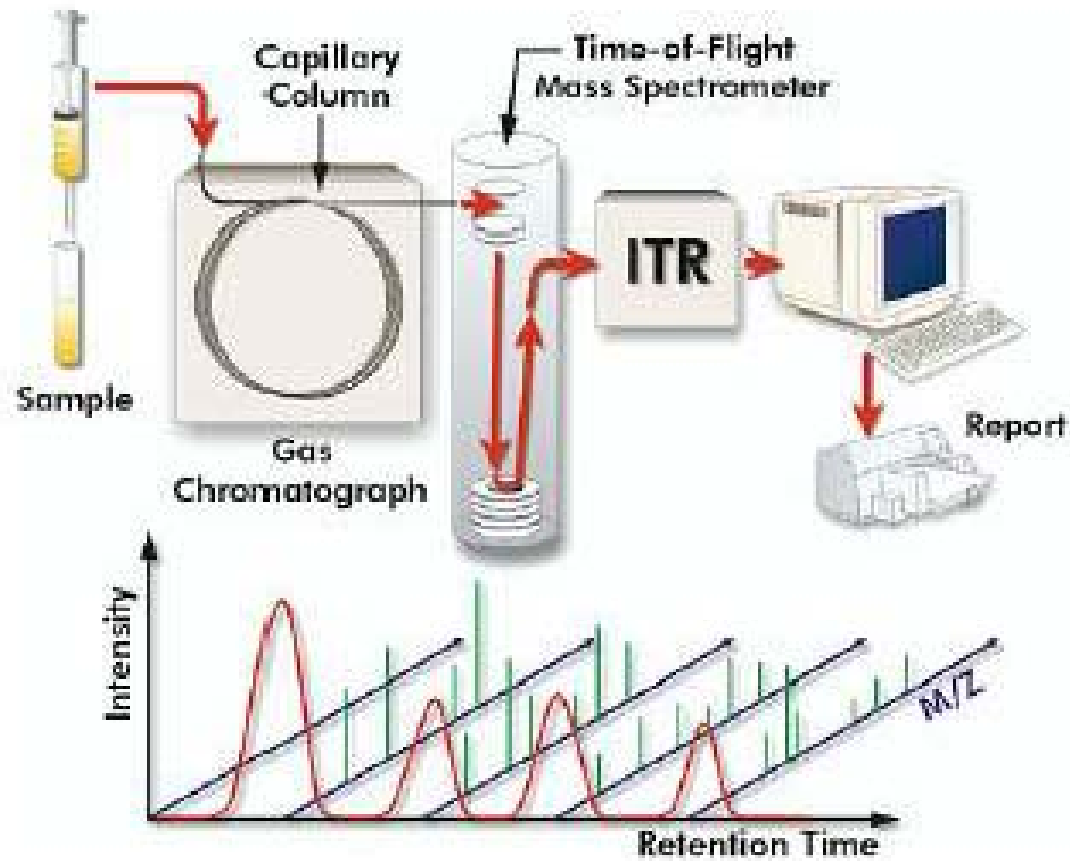
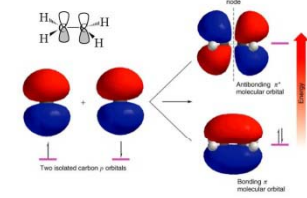
❑ ولتاژ شتاب دهنده در حدود 10^{-4} ثانیه روشن می شود.

❑ برق قطع می شود تا یونها آزادانه در طول لوله پرواز حرکت کنند و به آشکارساز برسند.

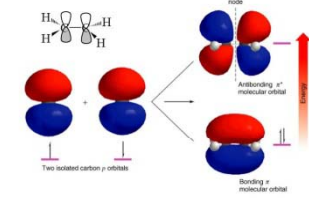
❑ تفنگ الکترونی روشن می شود تا این دور مجدداً تکرار شود.



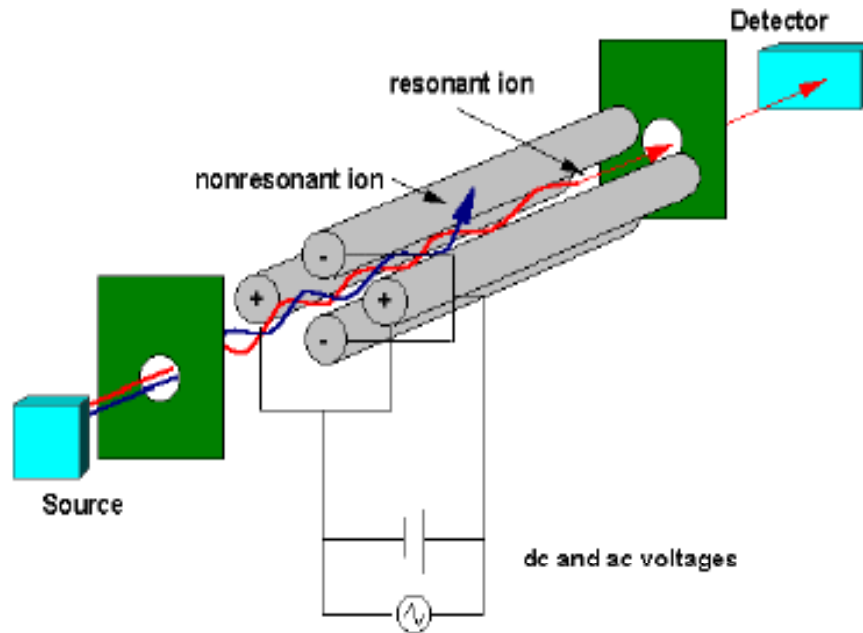
طیف سنج GC-TOFMS



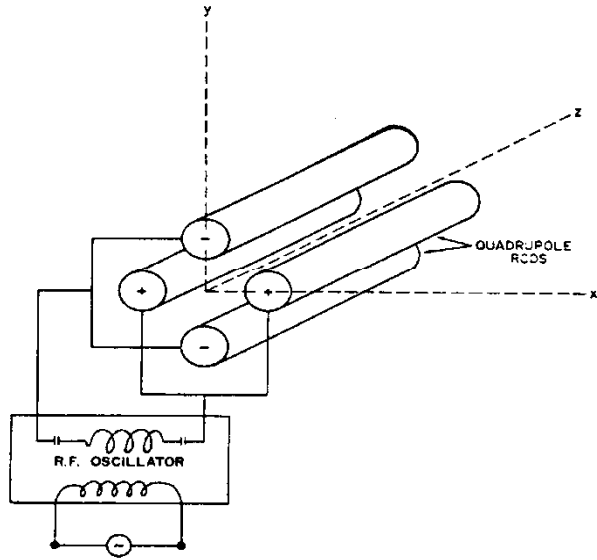
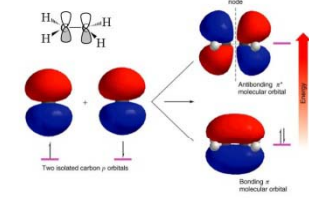
تجزیه گر جرمی چهار قطبی



- تجزیه گر جرمی چهار قطبی دارای چهار قطب مثبت و منفی می باشد.
- باریکه یون وارد آرایش متحرکی از میدانهای الکترو مغناطیسی می شود.



تجزیه گر جرمی چهار قطبی

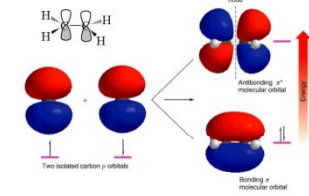


تنها یونهایی که مسیر پایداری را طی می کنند از تجزیه گر چهار قطبی خارج می شوند.



عبور یونهای هم انرژی و یکسان

طیف سنج جرمی چهار قطبی

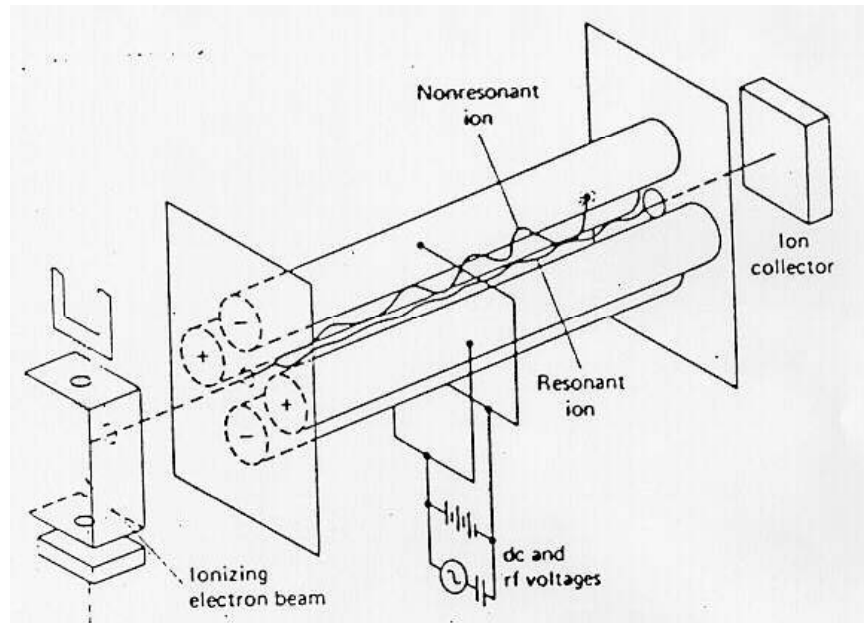


مزایای تجزیه گره‌های چهار قطبی عبارتند از:

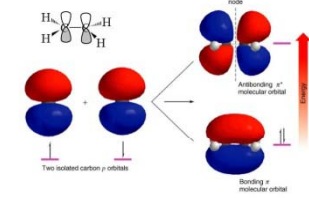
□ مسیر به انرژی جنبشی و واگرایی زاویه ای یونها بستگی ندارد.

□ نسبتاً ارزان و کوچکند.

□ سرعت زیاد دارند.

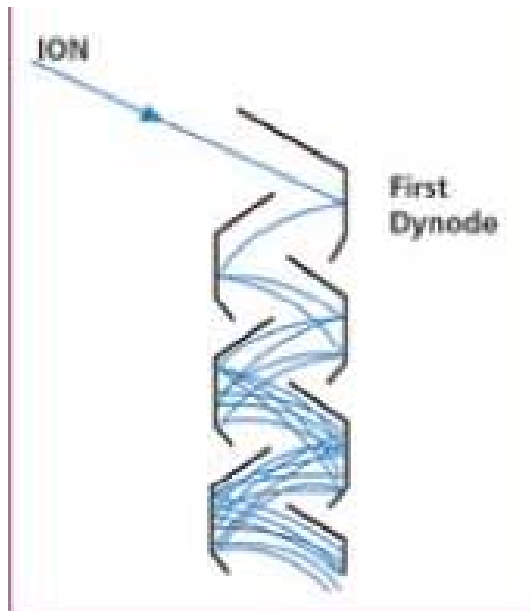


روشهاي آشكار سازي در طيف سنج جرمي



■ بهترین و حساسترین روش آشکارسازی متمرکز کردن باریکه یونهای خارج شده از تجزیه جرمی بر روی یک تکثیر کننده الکترون است.

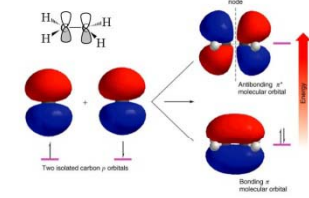
■ تکثیرکننده الکترون شبیه فتومولتی پلایر (PMP) در طیف سنجی **Uv-Vis** می باشد. جریان حاصل تقویت شده و به یک کاغذ حساس نوری می رسد.



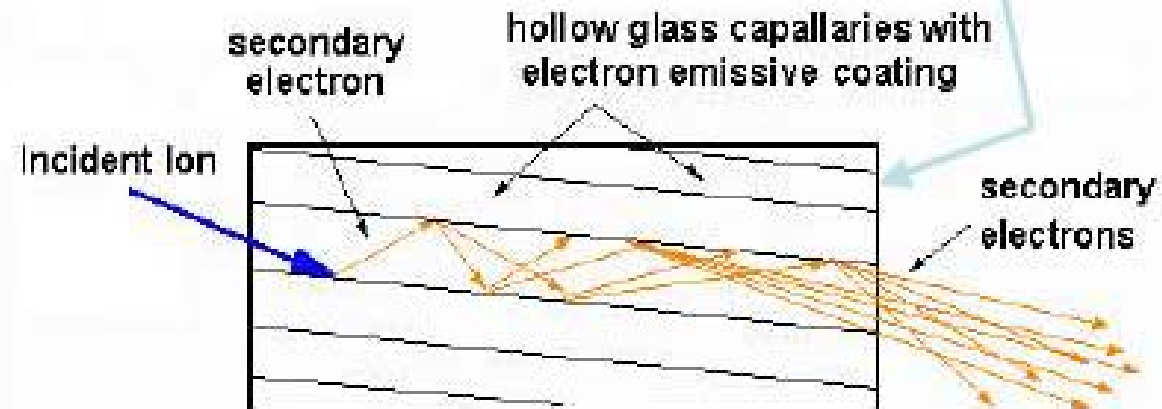
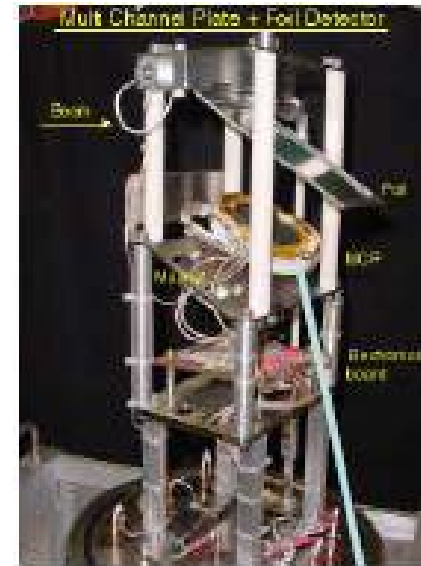
Electron Multiplier

Multichannel Plate

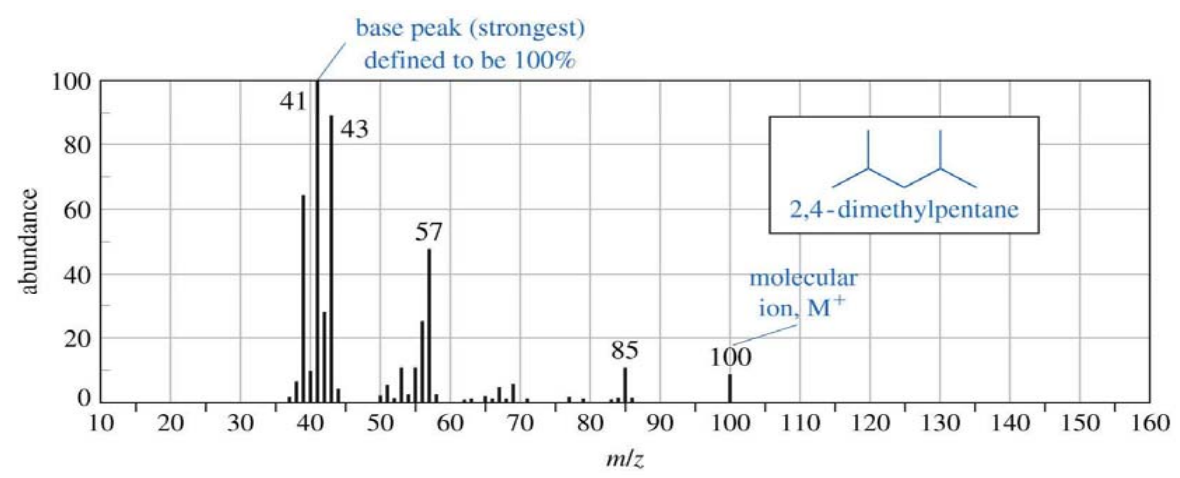
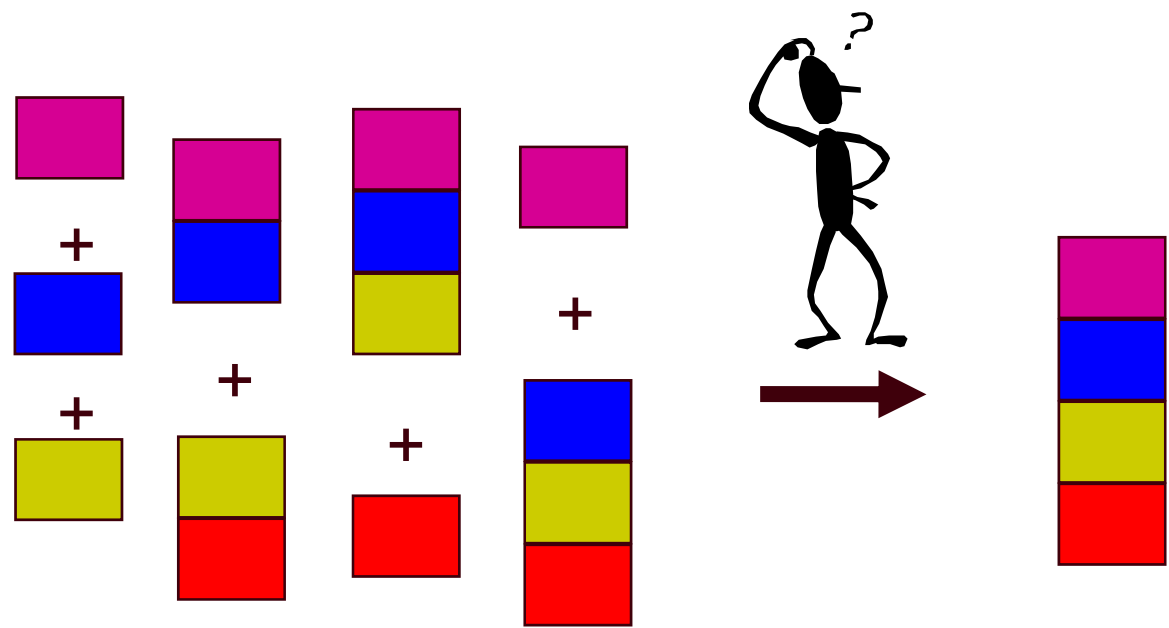
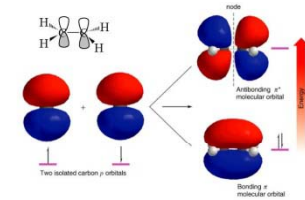
آشکارساز MCP



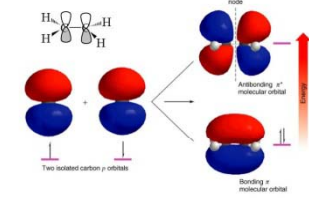
در این آشکارساز از دو صفحه کاتدی استفاده می شود. بابرخورد الکترون به صفحه الکترونها به سمت صفحه کاتدی دیگر گسیل می شوند.



تفسير طيف جرمي

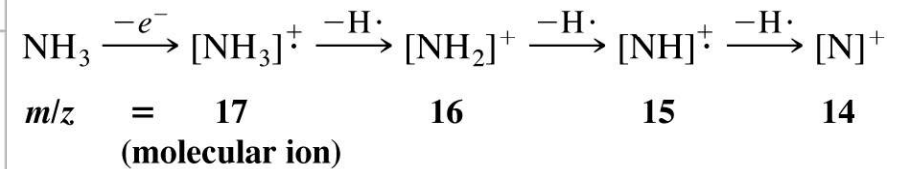
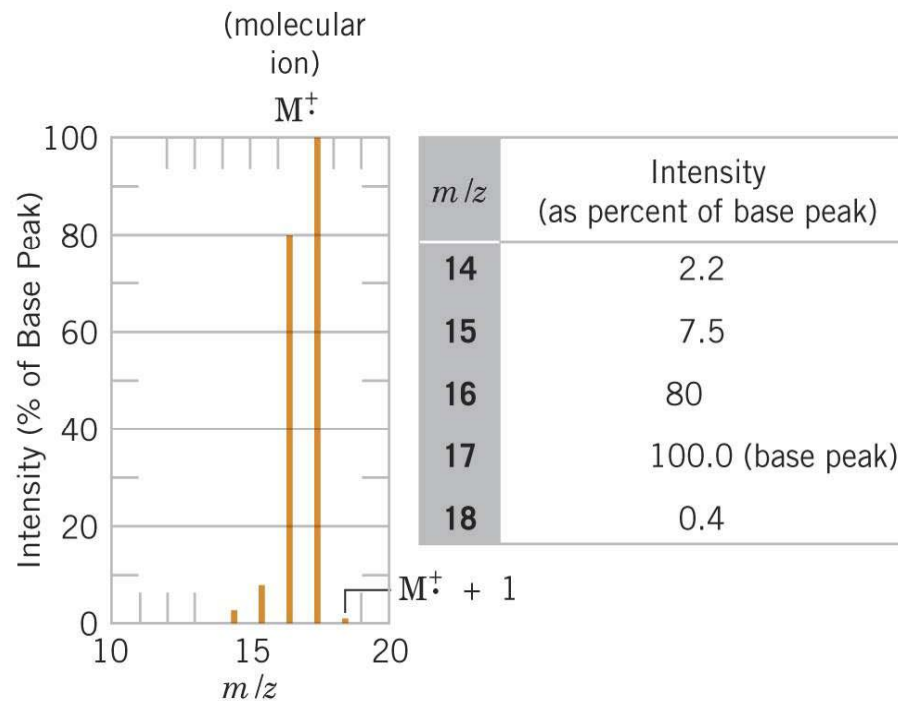


پيك پایه

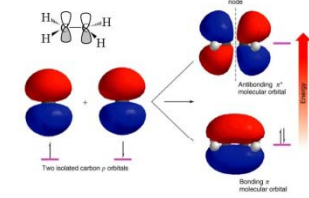


- پيك با بیشترین شدت پيك پایه (base peak) نامیده می شود و به آن شدت ۱۰۰٪ نسبت داده می شود.

- مثال: اجزاء مولكولي براي امونیاك به شرح زیر می باشد:



تعیین فرمول مولکولی



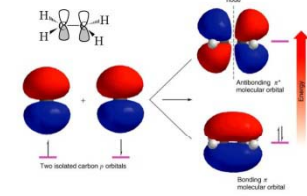
■ با توجه به پیک یون مولکولی و ایزوتوپیها وجود ایزوتوپیهای با جرم یک یا دو واحد بیشتر موجب حضور پیکهایی در $M+1$ و $M+2$ می شود.

$M^+ + 1$ Elements: C, H, N

$M^+ + 2$ Elements: O, S, Br, Cl

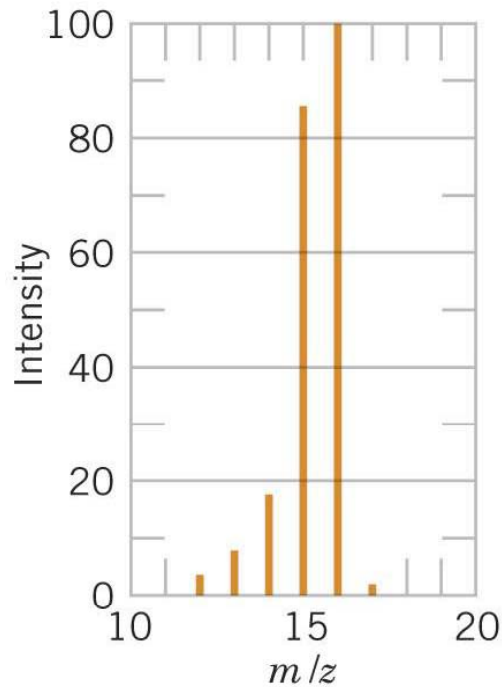
■ شدت پیکهای $M+1$ و $M+2$ نسبت به پیک M می تواند در تعیین فرمول مولکولی کمک نماید.

تعيين فرمول مولكولي



■ مثال: با توجه به فراوانی ۱.۱۱% فراوانی ^{13}C و فراوانی ۰.۱۶/۰% فراوانی ^2H فراوانی پیک $\text{M}+1$

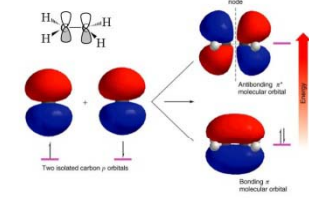
مولکول متان به صورت زیر محاسبه می شود:



m/z	Intensity
12	2.6
13	8.6
14	17.1
15	85.6
16	100.0
17	1.15

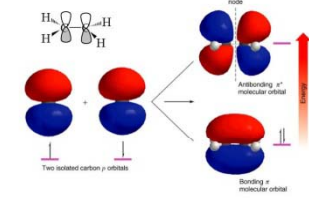
$$1.11 + 4(0.016) \approx 1.17\%$$

فراواني ايزوتوپي

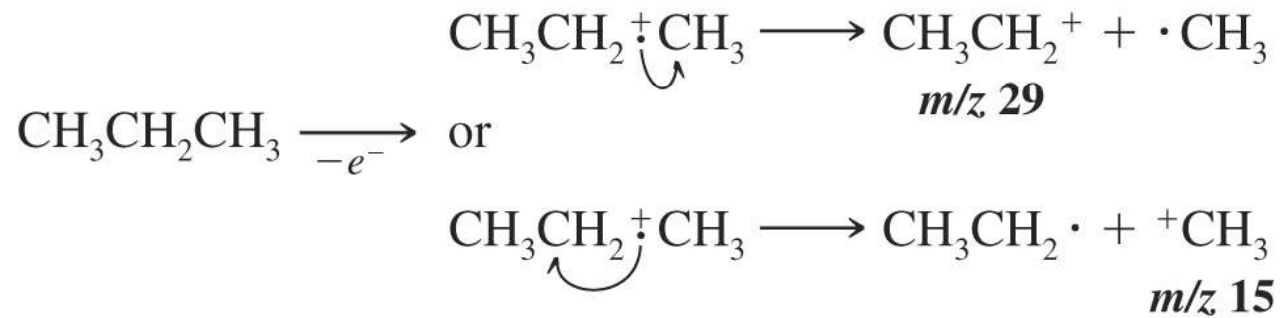


Element	Most Common Isotope		Natural Abundance of Other Isotopes (Based on 100 Atoms of Most Common Isotope)			
	Isotope	Abundance (%)	Isotope	Abundance (%)	Isotope	Abundance (%)
Carbon	^{12}C	100	^{13}C	1.11		
Hydrogen	^1H	100	^2H	0.016		
Nitrogen	^{14}N	100	^{15}N	0.38		
Oxygen	^{16}O	100	^{17}O	0.04	^{18}O	0.20
Fluorine	^{19}F	100				
Silicon	^{28}Si	100	^{29}Si	5.10	^{30}Si	3.35
Phosphorus	^{31}P	100				
Sulfur	^{32}S	100	^{33}S	0.78	^{34}S	4.40
Chlorine	^{35}Cl	100	^{37}Cl	32.5		
Bromine	^{79}Br	100	^{81}Br	98.0		
Iodine	^{127}I	100				

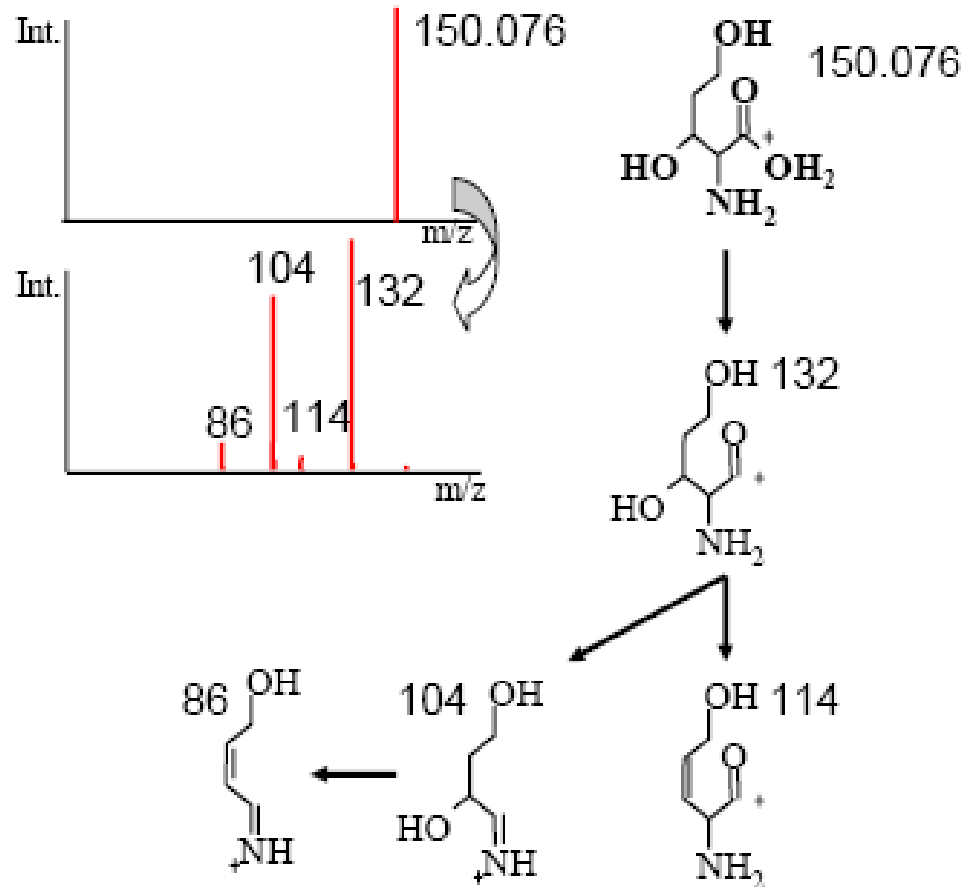
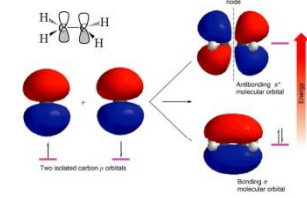
اجزاء یونی حاصل از شکستن پیوندها



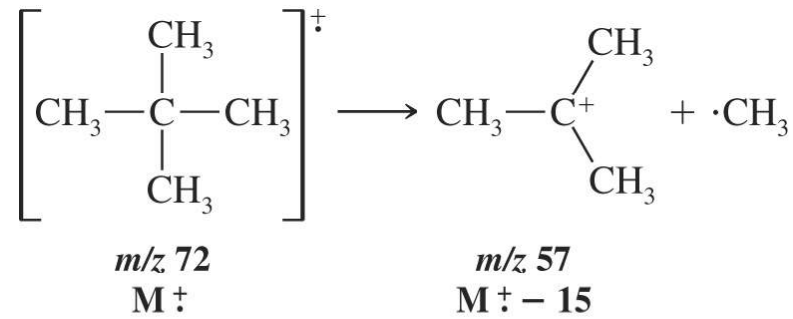
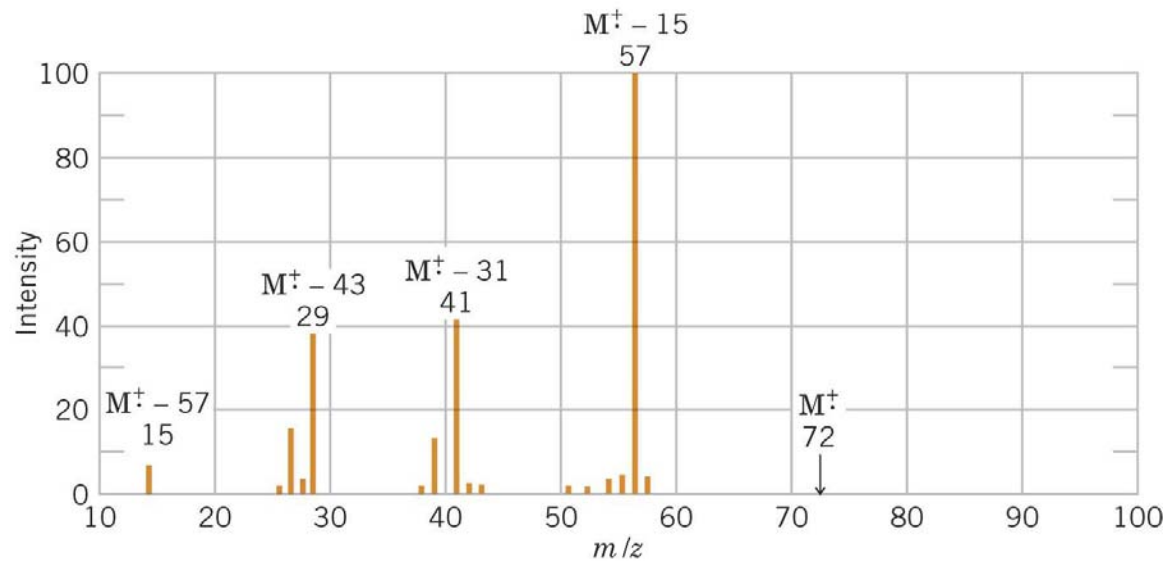
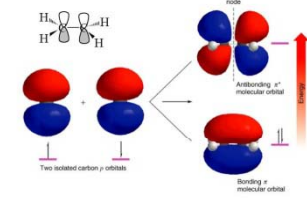
شکستن یک رادیکال کاتیون منجر به تولید یک کاتیون و یک رادیکال می شود ولی تنها کاتیون توسط MS آشکار می شود.



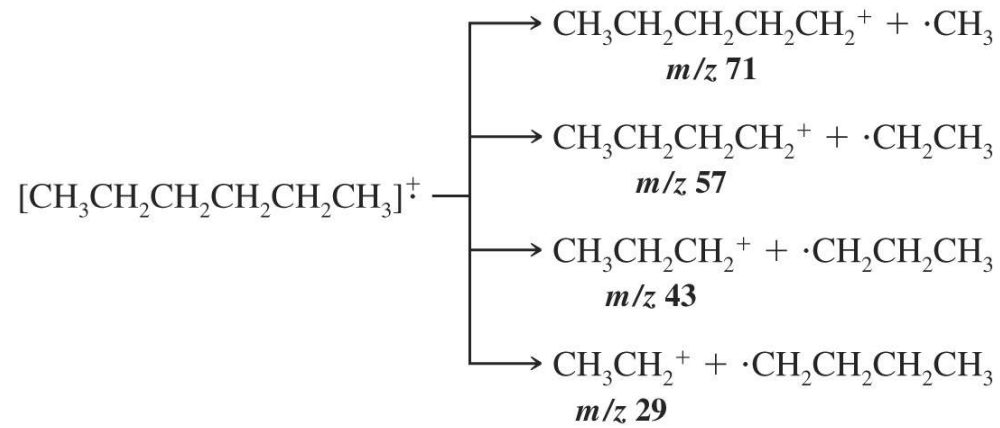
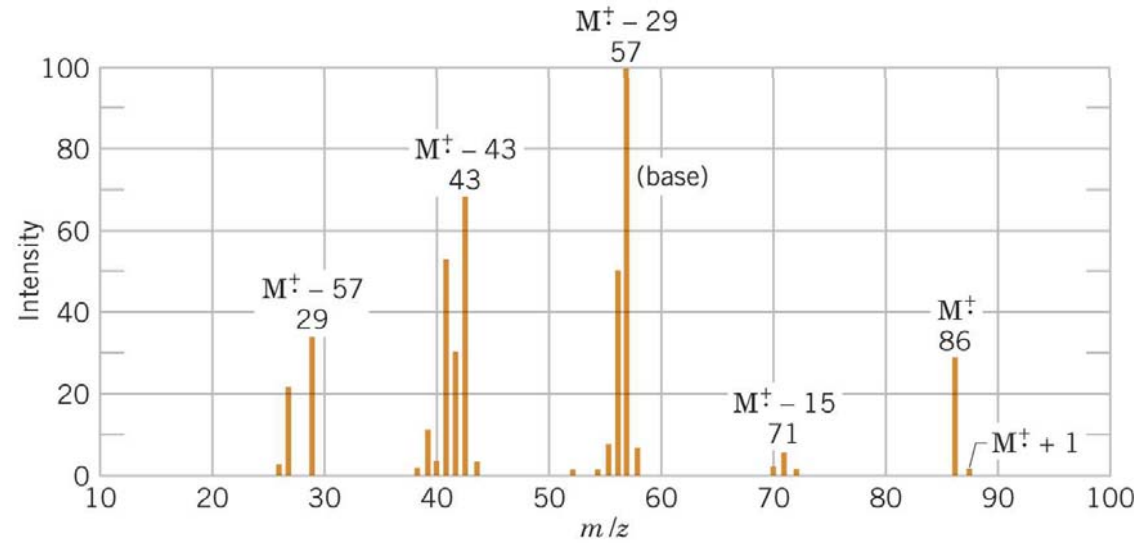
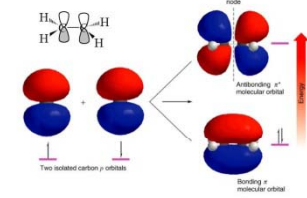
اجزاء یونی حاصل از شکستن پیوندها



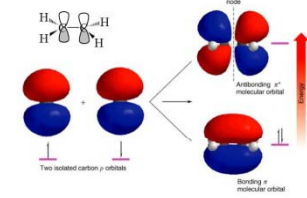
طيف نئوپنتان



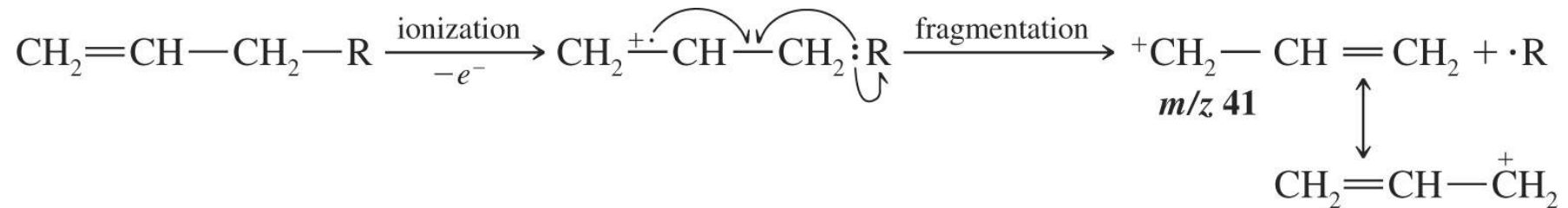
طيف جرمي هگزان



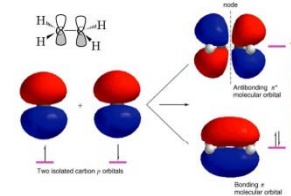
اجزاء یونی حاصل از شکستن پیوندها



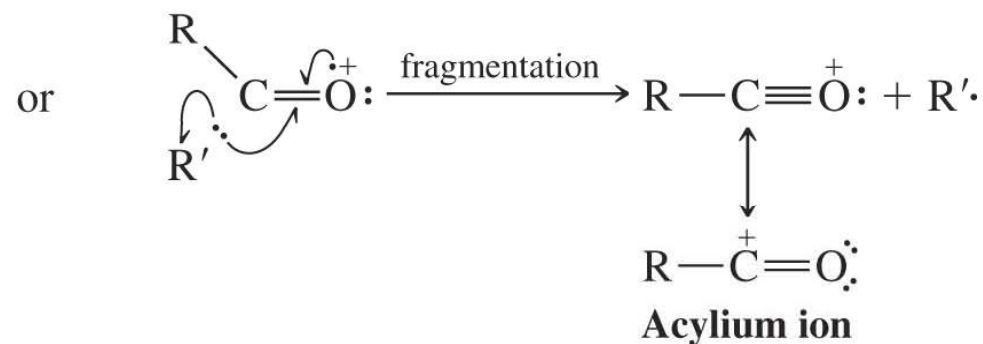
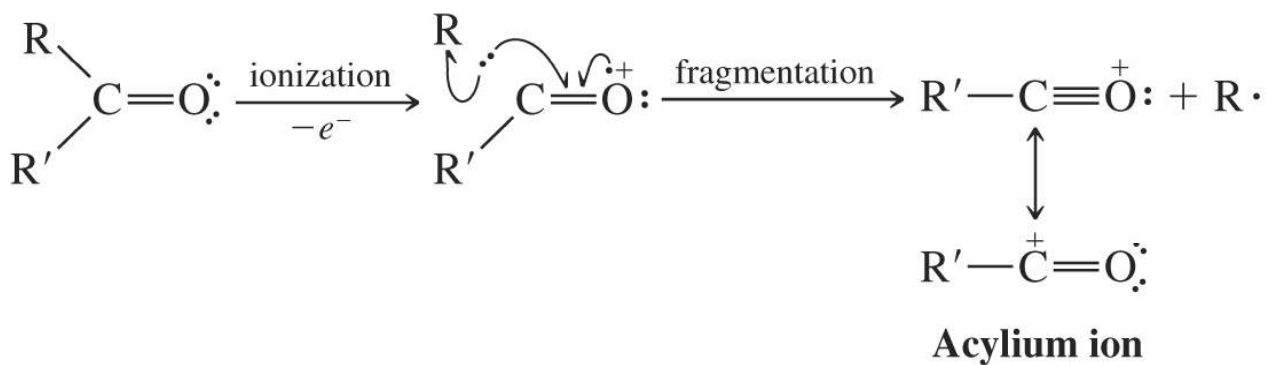
در اولفینها، کربوکاتیونها بوسیله رزونانس پایدار می شوند.



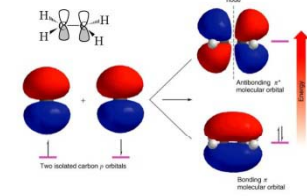
اجزاء یونی حاصل از شکستن پیوندها



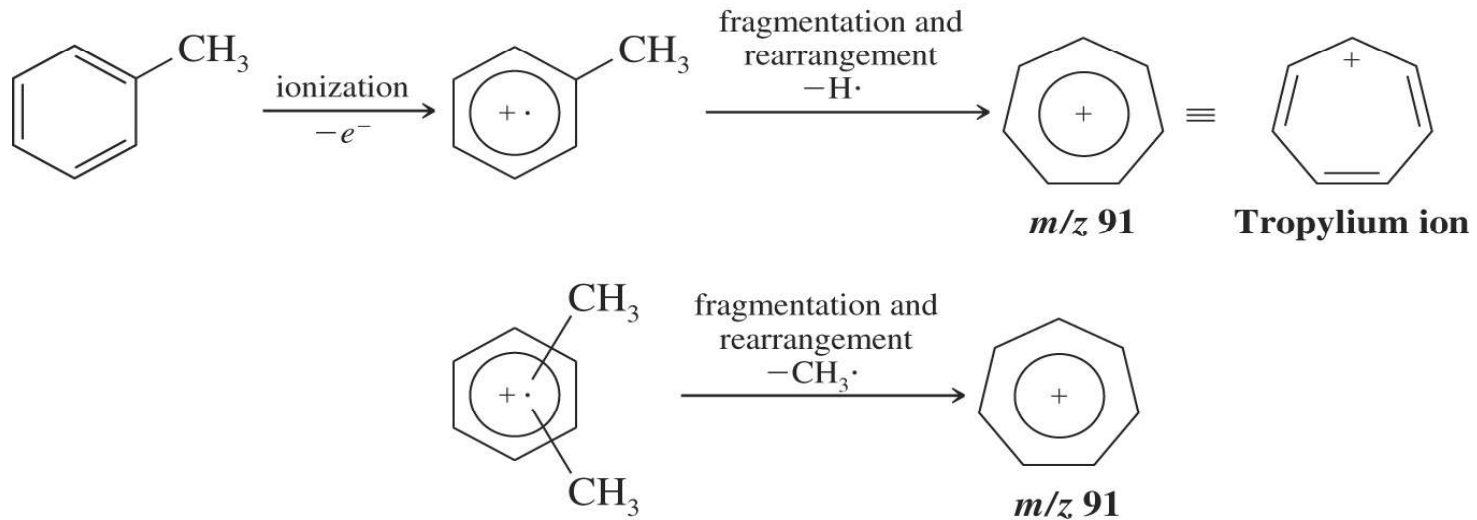
حذف گروه R در ترکیبات کربنیل دار (اسیدها، آلدئیدها، کتونها و استرها)



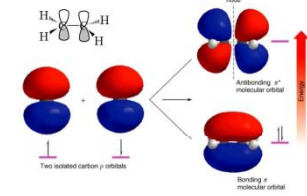
اجزاء یونی حاصل از شکستن پیوندها



آلکیل بنزنها اغلب يك هیدروژن یا گروه آلکیل از دست می دهند تا یون پایدار تروپیلیم بدست آید.

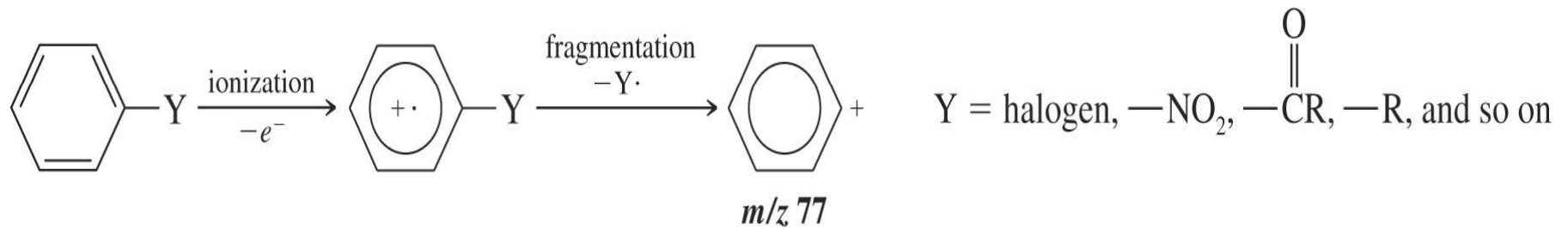


اجزاء یونی حاصل از شکستن پیوندها

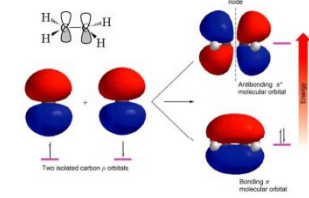


بنزهای استخلافی ، استخلاف را از دست می دهند تا کاتیون فنیل

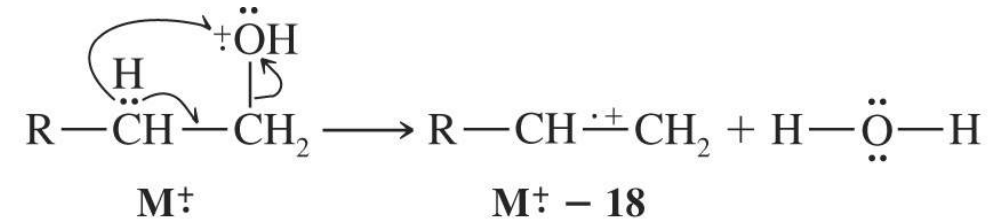
بدست آید.



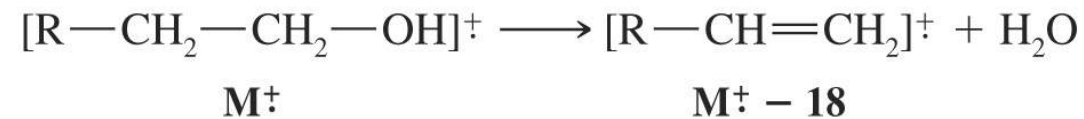
اجزاء یونی حاصل از شکستن پیوندها



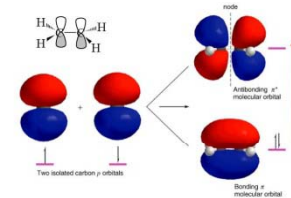
الکھا معمولا با از دست دادن یک مولکول H_2O یک پیک در $M-18$ نشان می دهند.



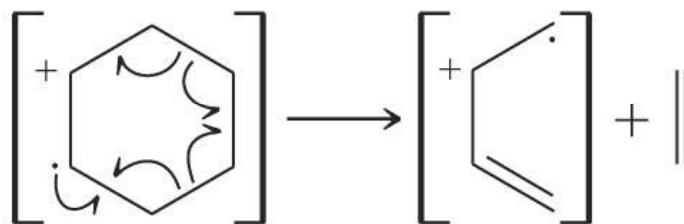
which can also be written as



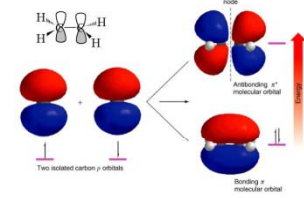
اجزاء یونی حاصل از شکستن پیوندها



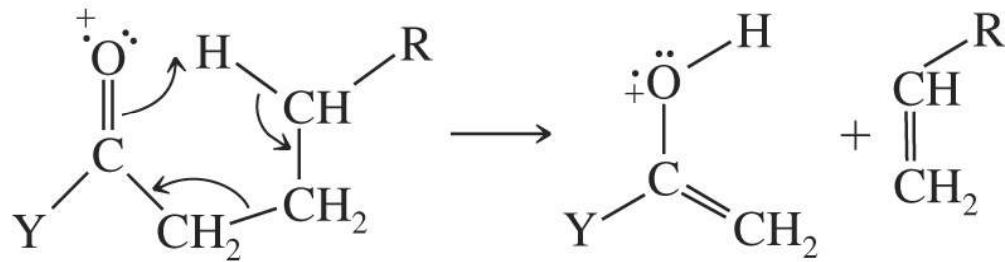
سیکلو آلکانها عکس واکنش دیلز-آلدر انجام می دهند.

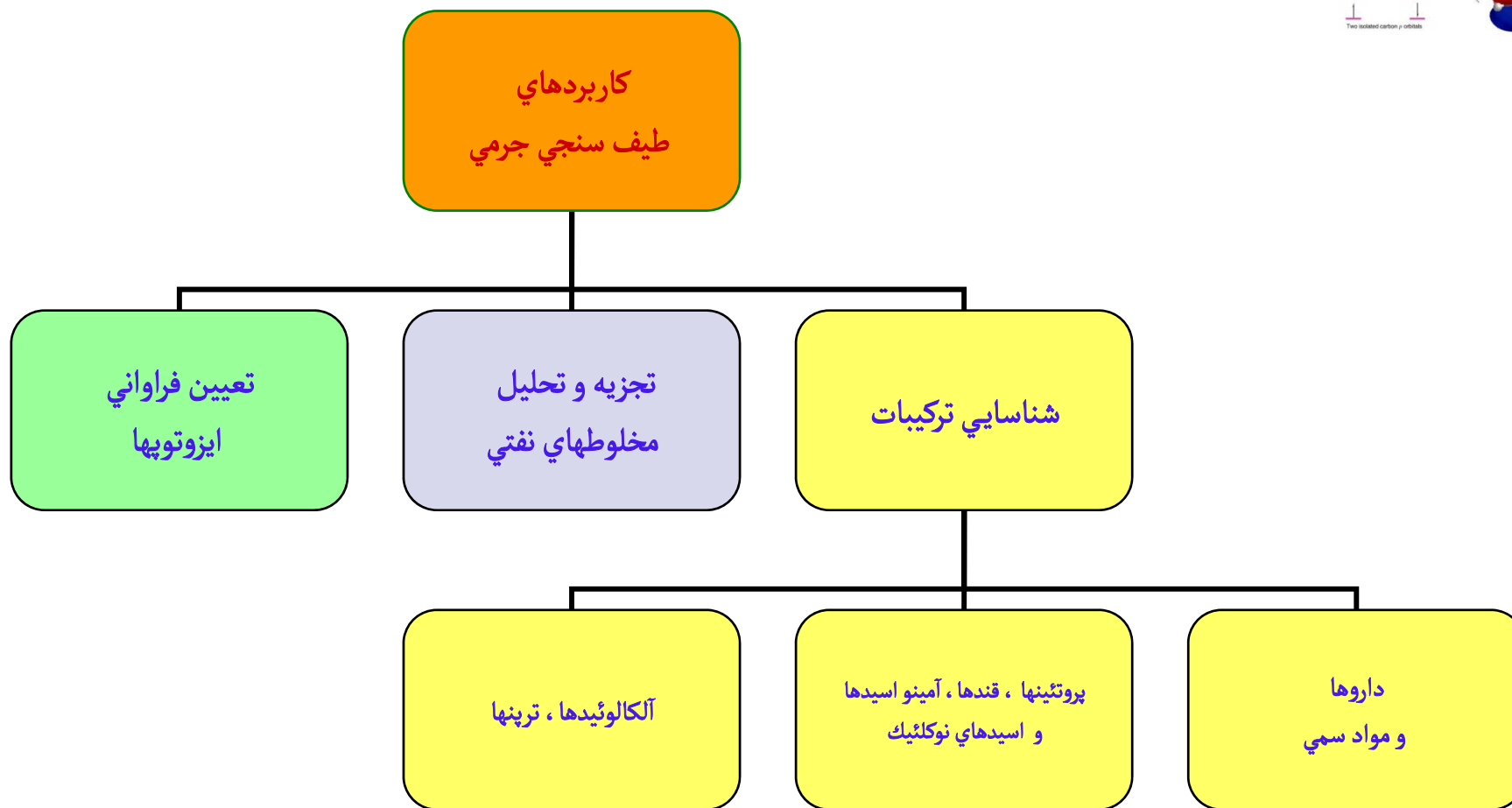
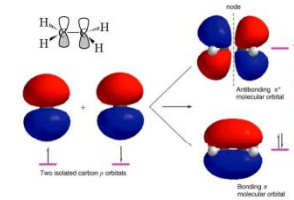


اجزاء یونی حاصل از شکستن پیوندها



ترکیبات کربنیل نوآرایی McLafferty انجام می دهند.

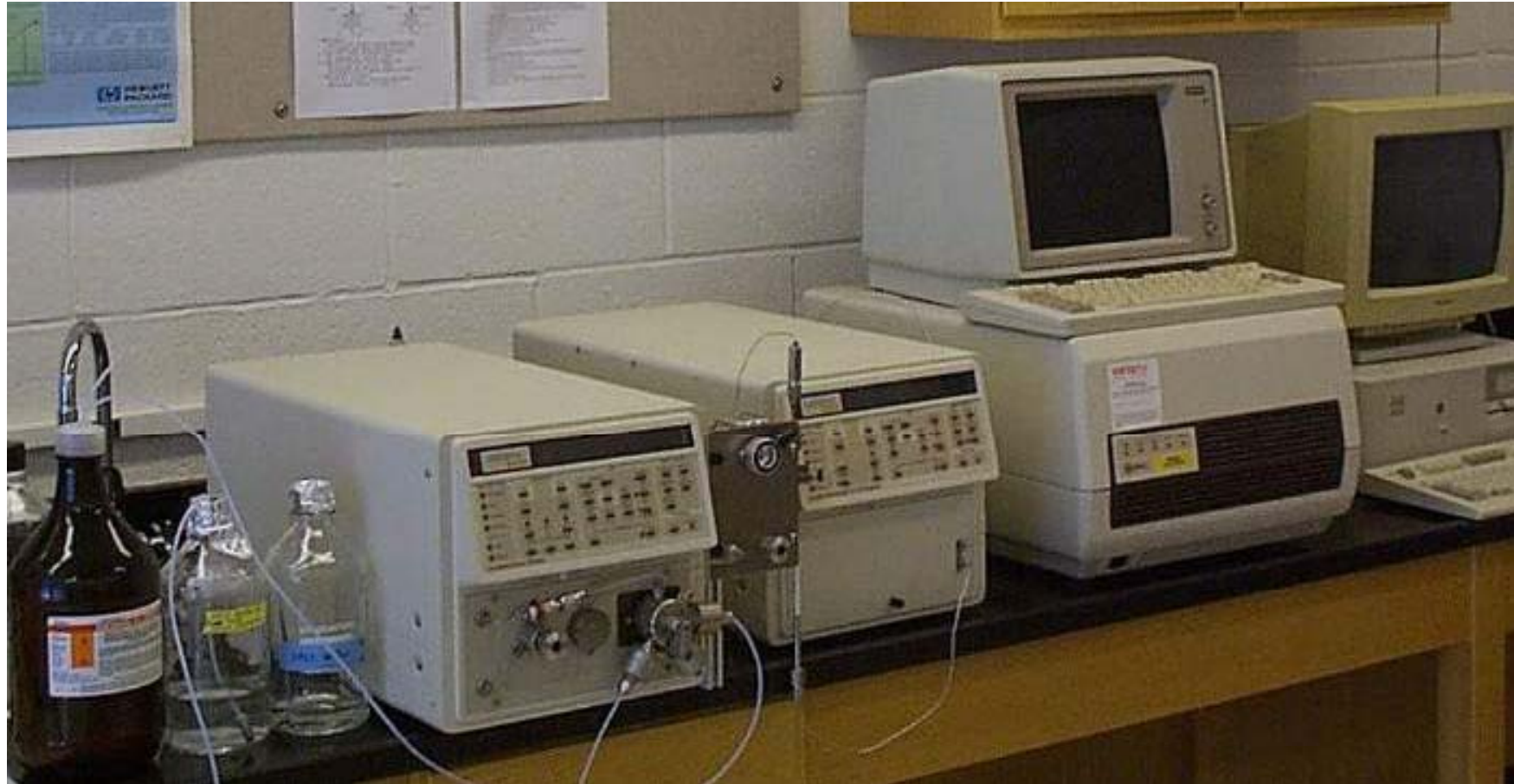




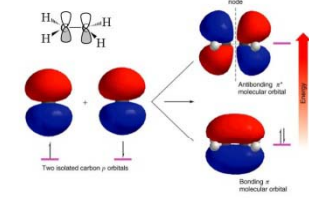


Worth 1000.com

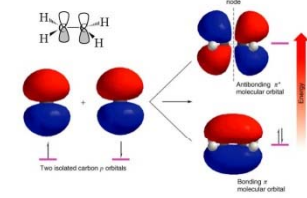
کروماتوگرافی فاز مایع و فاز جامد



هدف از این فصل



- آشنایی کامل با مبانی نظری و عملی کروماتوگرافی
- آشنایی با انواع روشهای کروماتوگرافی فاز جامد و فاز مایع
- آشنایی با دستگاه‌های کروماتوگرافی ستونی
- کاربردهای روش کروماتوگرافی



◆ مقدمه

◆ اصول و مباني

- ◆ کروماتوگرافي جذبي
- ◆ کروماتوگرافي تقسيبي
- ◆ کروماتوگرافي تعويض يوني
- ◆ کروماتوگرافي طرد مولكولي

◆ ارتباط تئوري وعمل

- ◆ بازداري
- ◆ كارايي ستون
- ◆ ارتفاع معادل ستون بر حسب يك سطح نظري (HETP)
- ◆ قدرت تفكيك
- ◆ گزيندگي
- ◆ ظرفيت ستون

◆ کروماتوگرافي كاغذي و لايه نازك

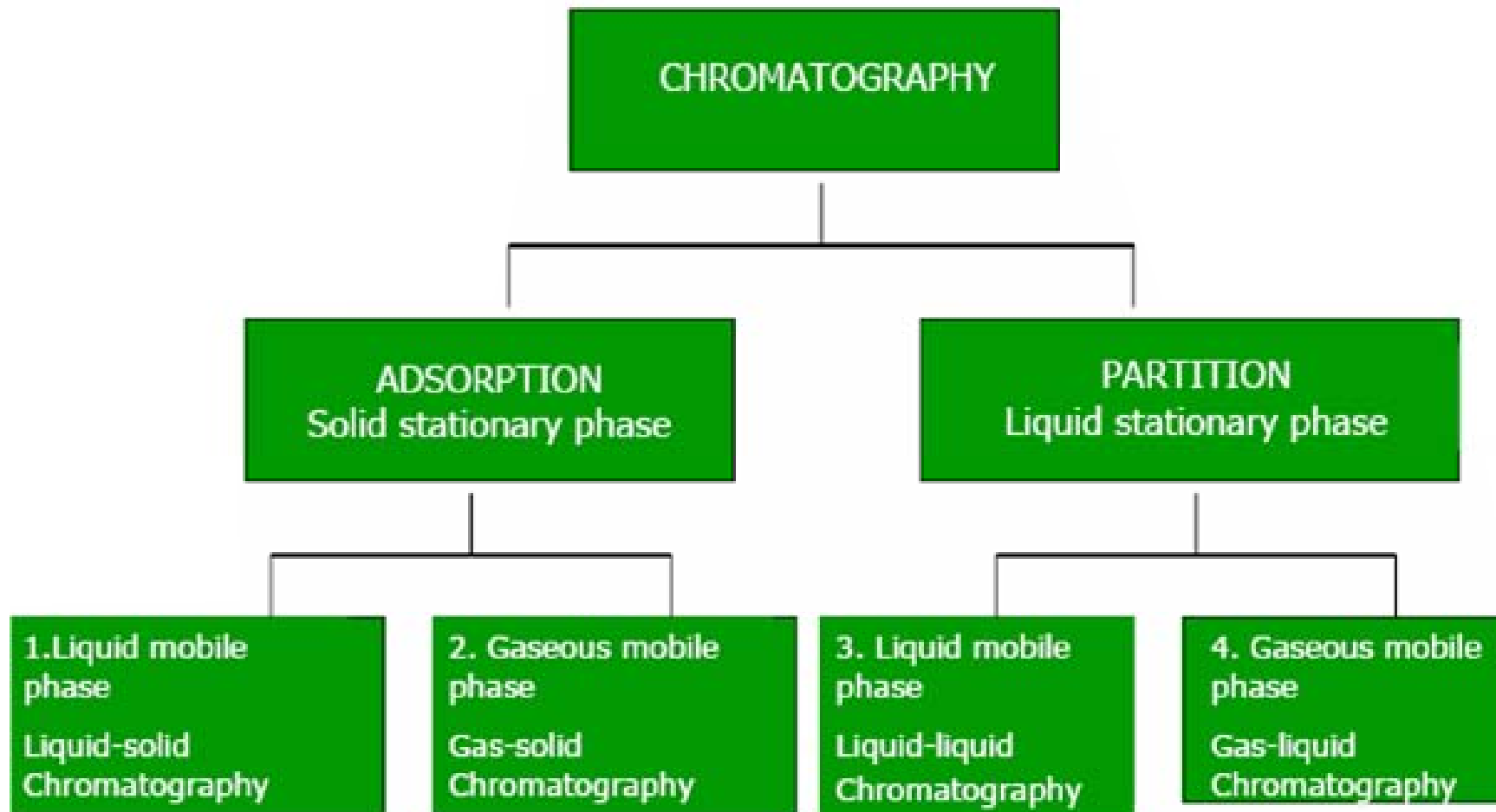
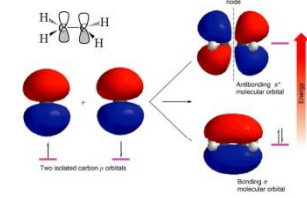
◆ کروماتوگرافي با عملكرد بالا (HPLC)

◆ مقدمه اي بر HPLC

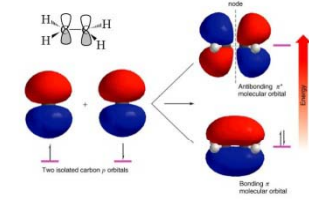
- ◆ ذرات جاذب
- ◆ دستگاهوري
- ◆ ستونها
- ◆ آشكارسازها

◆ کروماتوگرافي فاز پيونددار (BPC)

مقدمه: روشهاي کروماتوگرافي



کروماتوگرافی جذبی

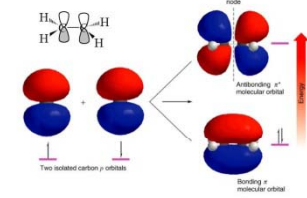


این روش بر اساس برهم کنش بین ماده حل شده و نقاط فعال ثابت بر روی ماده جاذب جامد بعنوان فاز ساکن می باشد.

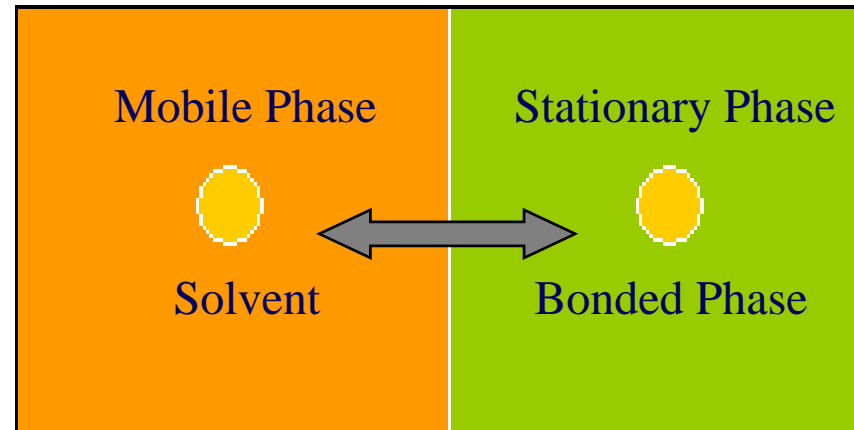
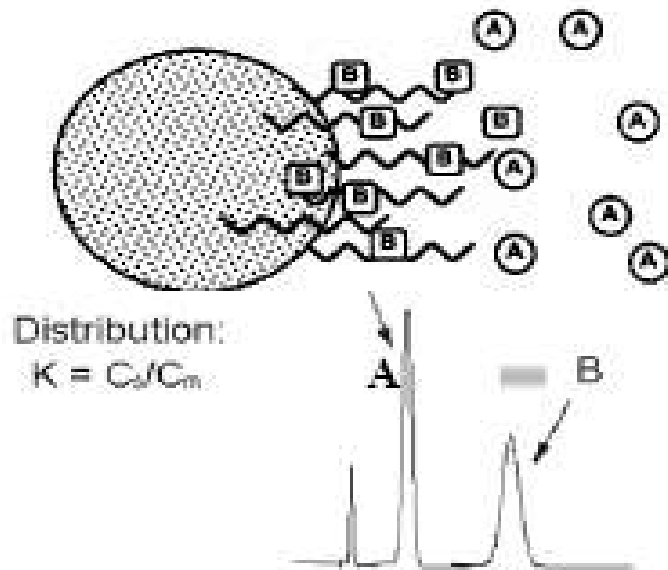
نقاط فعال: گروههای سیلانول

ماده جاذب: سیلیکاژل ، آلومین یا ذغال

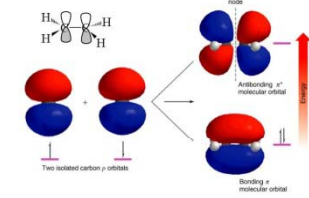
اصول و مباني کروماتوگرافي مایع



هر يك از گونه هاي **A** و **B** با حرکت در طول ستون بر روی فاز ساکن به طور متفاوتی دچار جذب و واجذب می شوند و در نتیجه در زمانهای متفاوتی از ستون خارج می شوند.



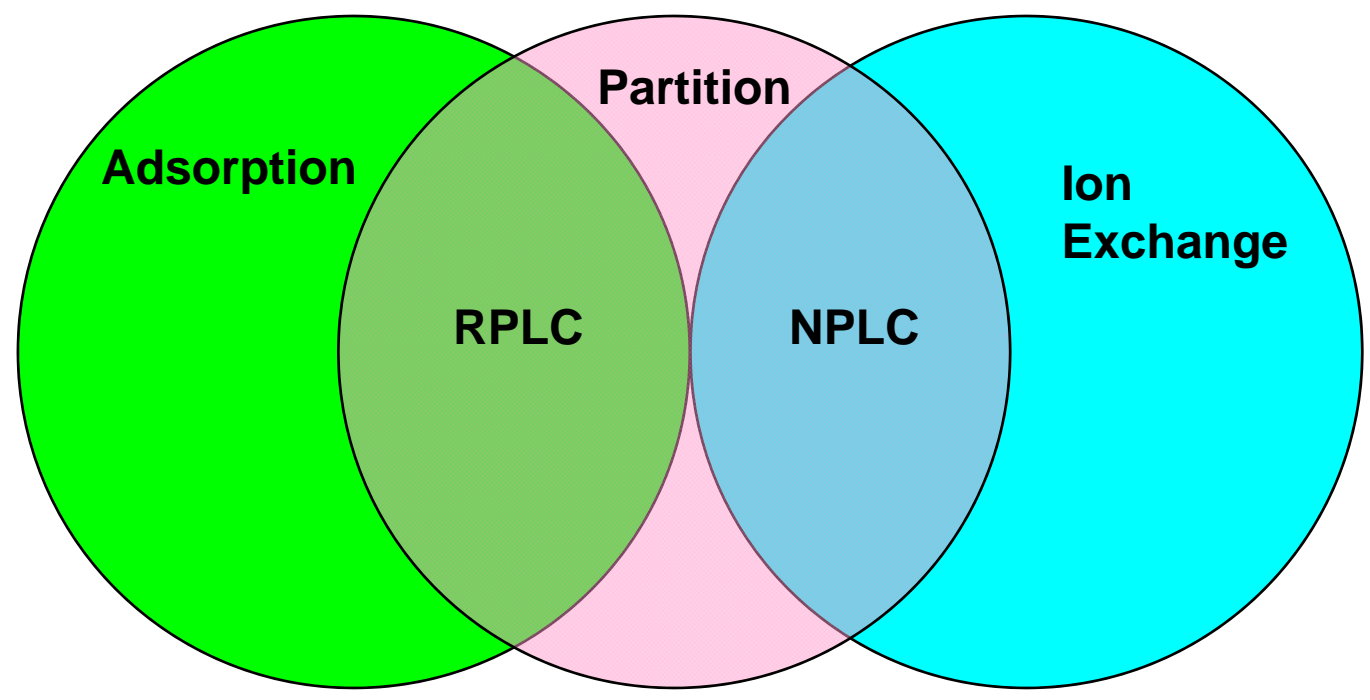
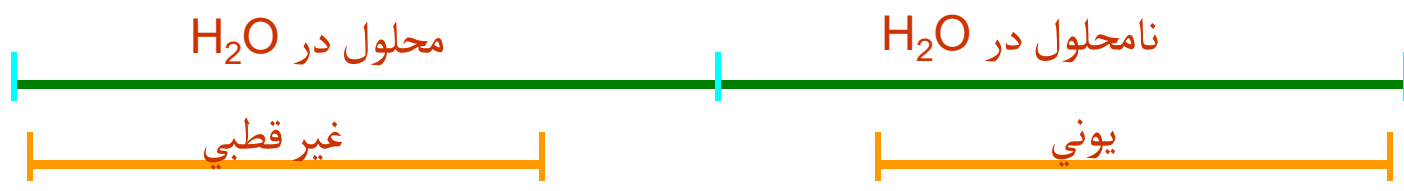
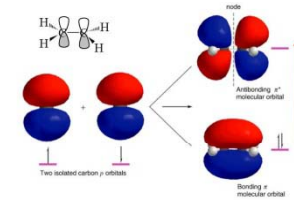
کروماتوگرافی تقسیمی (Partition)



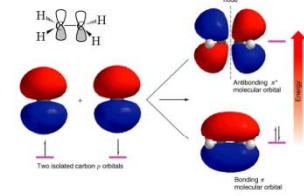
در این روش مولکولهای حل شده بر حسب قدرت انحلال خود بین دو مایع غیر قابل اختلاط که فازهای ساکن و متحرک را تشکیل می دهند توزیع می شوند.

■ کروماتوگرافی فاز نرمال (NPLC)

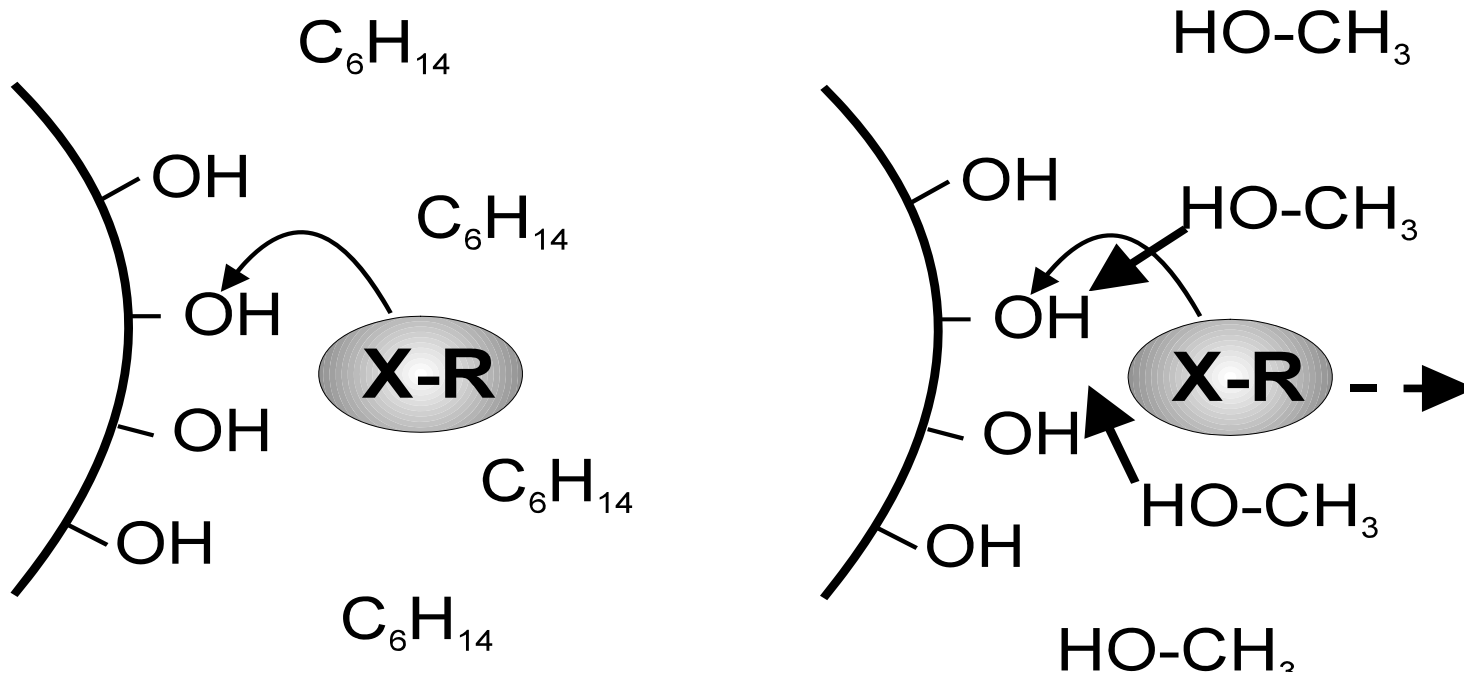
■ کروماتوگرافی فاز معکوس (RPLC)



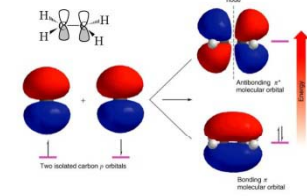
کروماتوگرافی فاز نرمال (NPLC)



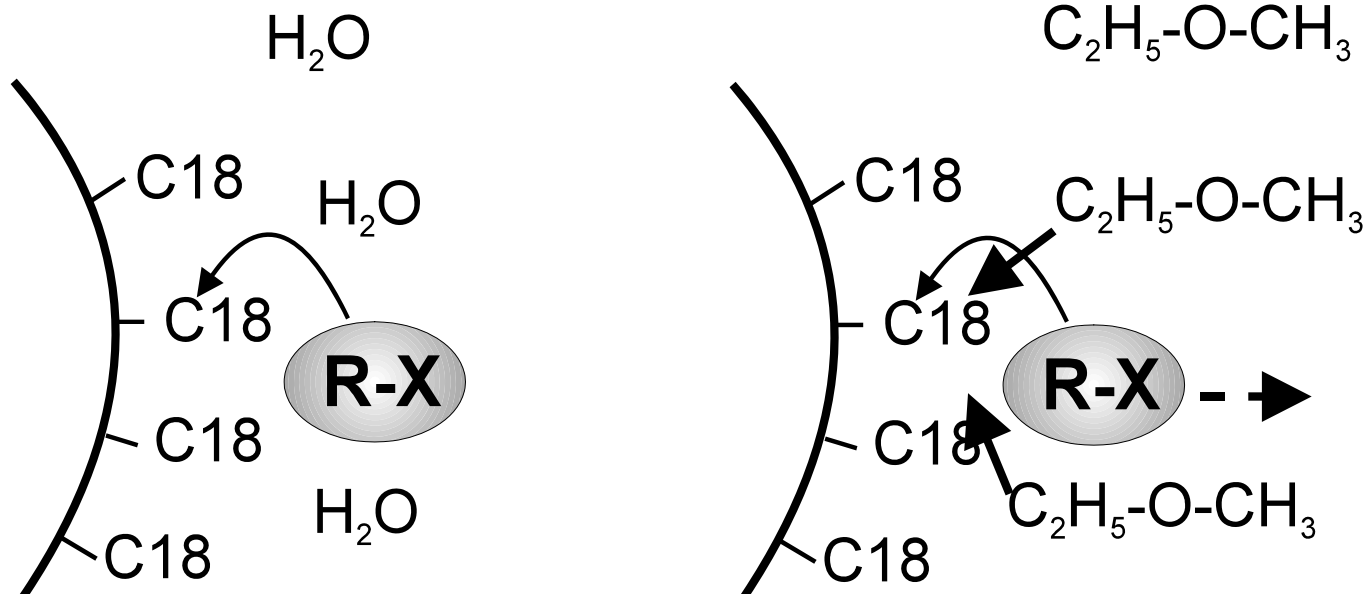
در کروماتوگرافی فاز نرمال اجزاء قطبی با شدت بیشتری نگه داشته می شوند.



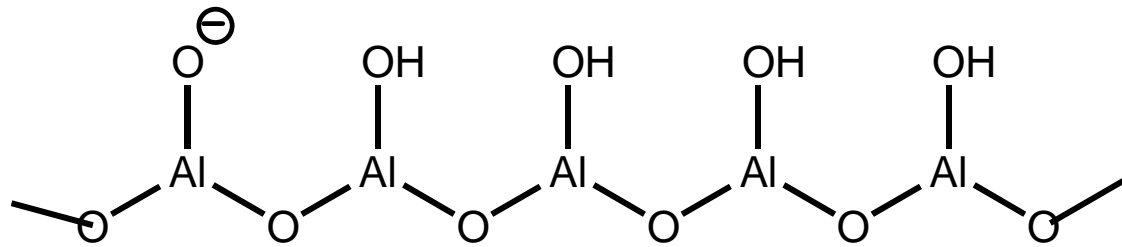
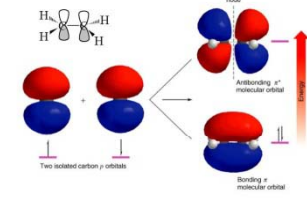
کروماتوگرافی فاز معکوس (RPLC)



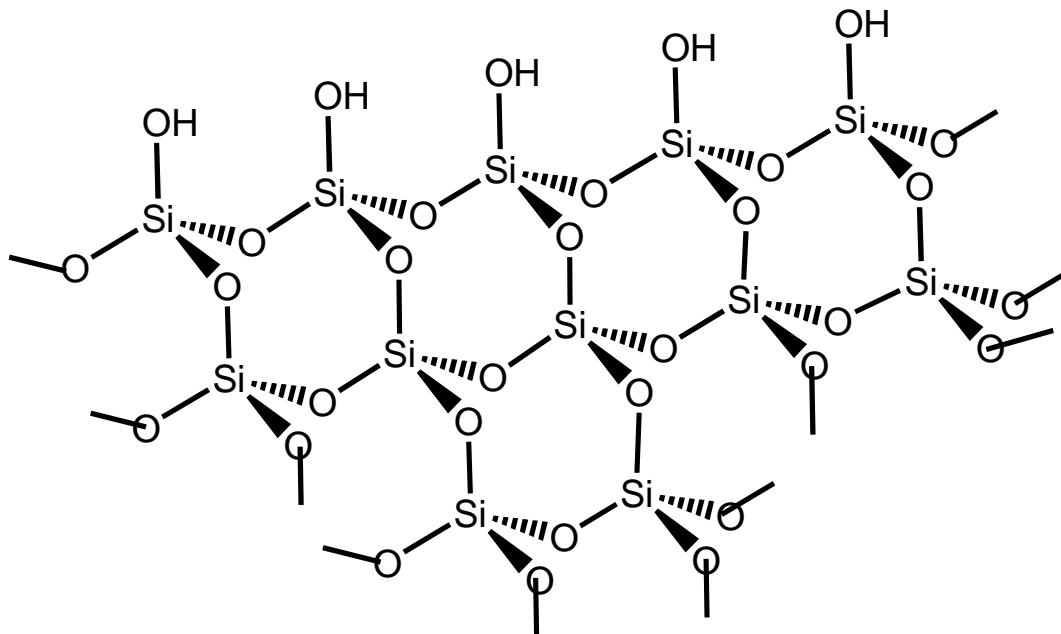
در کروماتوگرافی فاز معکوس اجزاء قطبی سریعتر حرکت می کنند.



فازهاي ساکن کروماتوگرافي

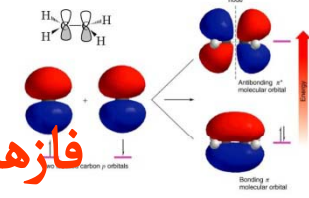


Alumina



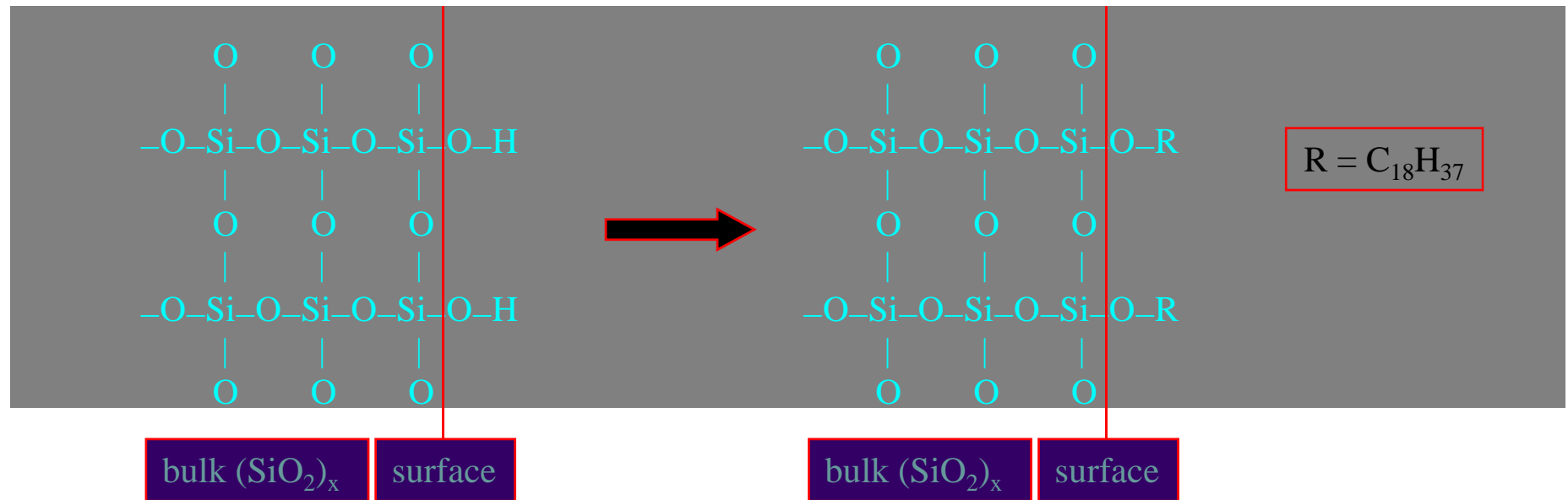
Silica (SiO₂)

فازهاي ساکن کروماتوگرافي



Silica Gel

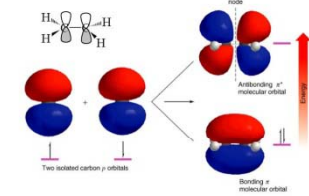
Derivatized Silica Gel



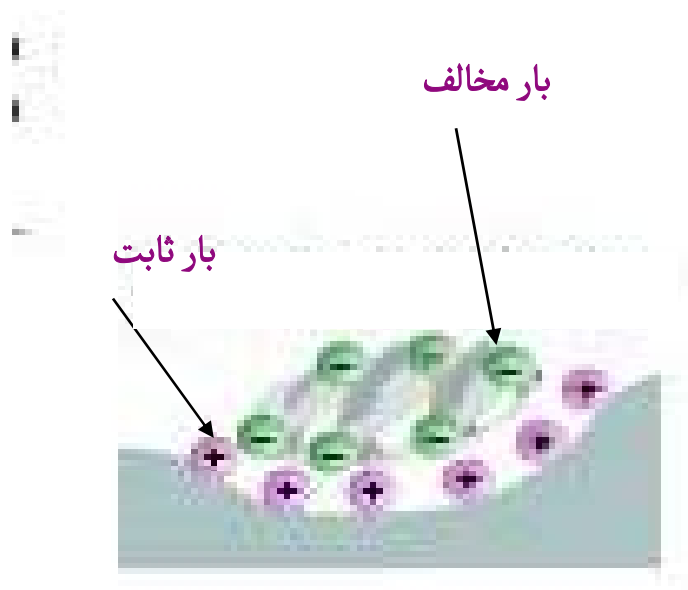
“normal phase”

“reversed phase”

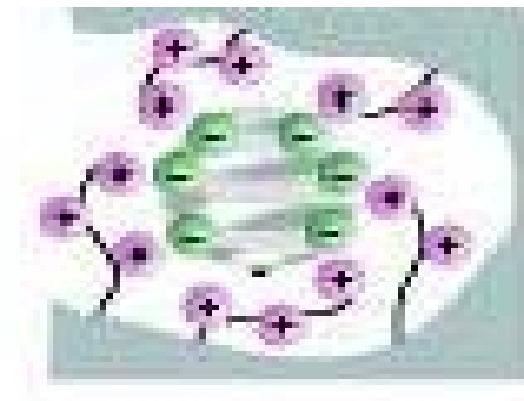
کروماتوگرافی مبادله یونی Ion Exchange Chromatography



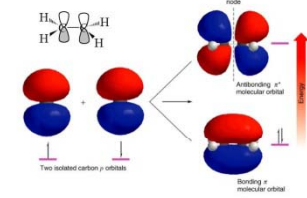
اساس جداسازی به برهمکنش بین یون های نمونه (کاتیون یا آنیون) با فاز ساکن حاوی بار مخالف مربوط می شود.



رزین های حاوی گروه های یونی که به فاز جامد متخلخل پیوند شیمیایی شده اند.



کروماتوگرافی مبادله یونی



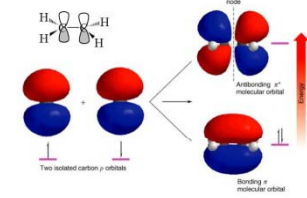
■ فاز ثابت:

سیلیکا و پلی استیرن اصلاح شده با گروههای عاملی مانند آمین های چهارتایی (quaternary amines)

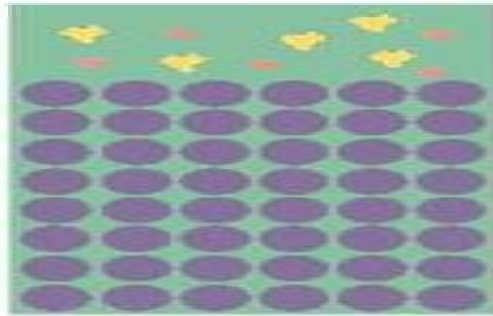
■ فاز متحرک:

محلول بافر آبی (NaCl, MgCl₂, K₃PO₄, NH₄SO₄) حاوی یون مخالف با یونهای سطحی رزین.

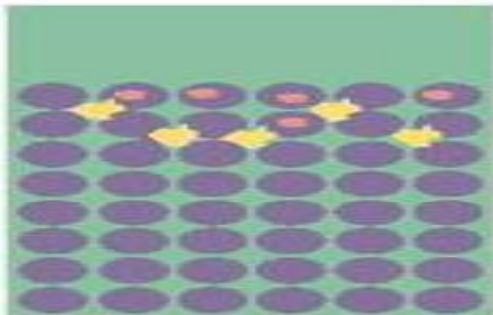
کروماتوگرافی طرد مولکولی



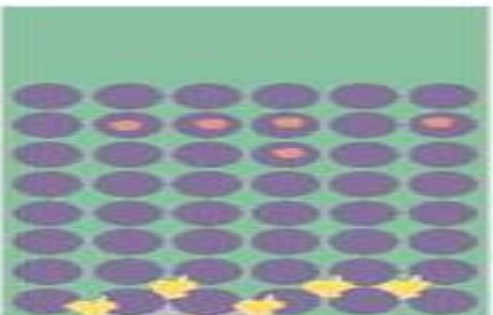
Size-exclusion chromatography



تزریق نمونه به داخل ستون

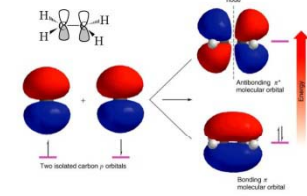


مولکولهای کوچکتر وارد کانالها می شوند و از سرعت آنها کاسته می شود.

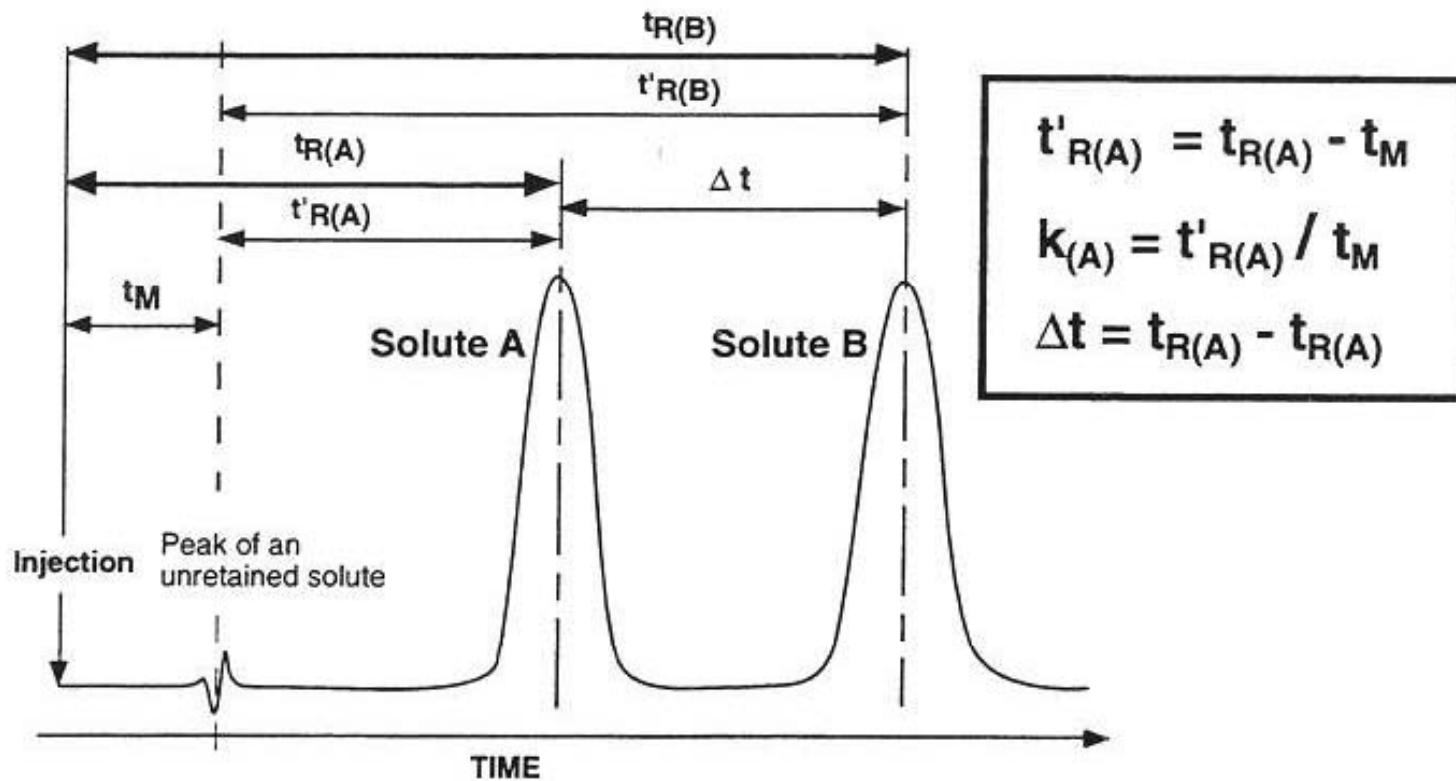


مولکولهای بزرگتر از میان فاز ساکن و حلال سریعتر عبور می کنند و زودتر از ستون خارج می شوند.

پارامترهای بازداری

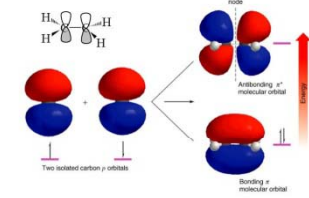


RETENTION PARAMETERS



Retention Volume

حجم بازداری

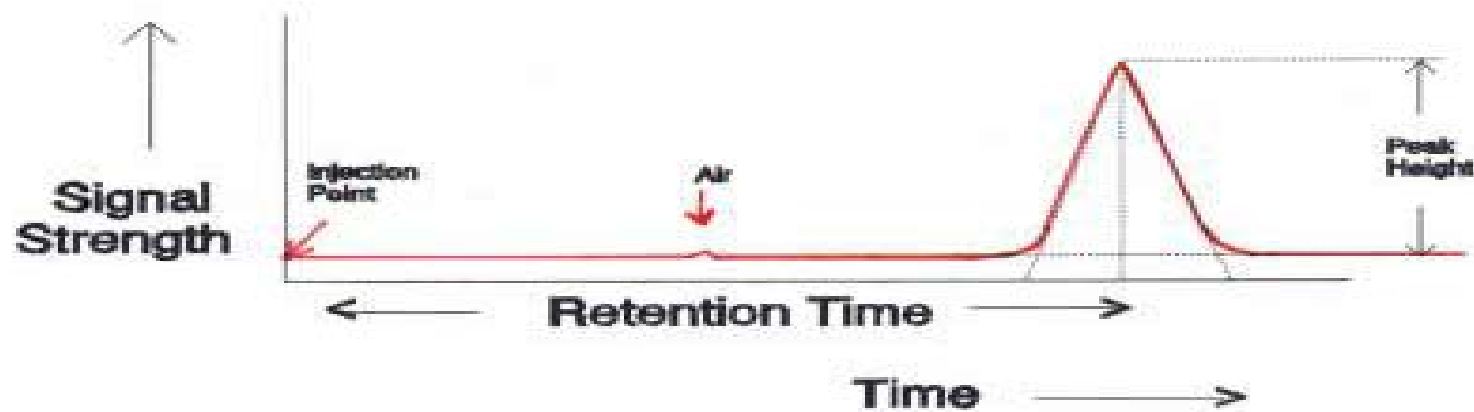


$$V_R = t_R \times F$$

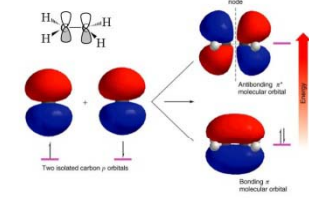
$V_R \Rightarrow$ حجم بازداری

$t_R \Rightarrow$ زمان بازداری

$F \Rightarrow$ سرعت جریان

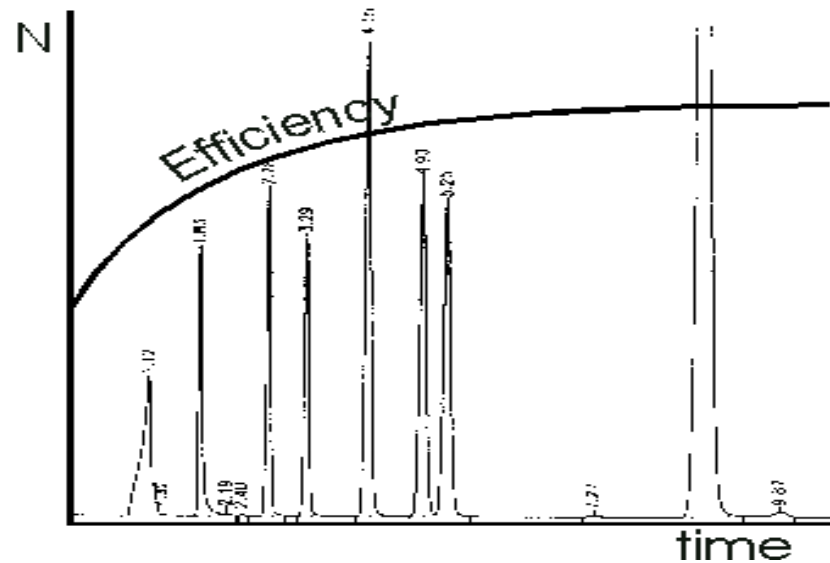


کارایی ستون

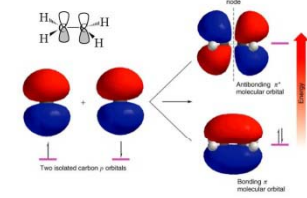


کارایی ستون به سرعت پهن شدن نوار در موقع حرکت ماده حل شده در ستون یا صفحه مربوط می شود.

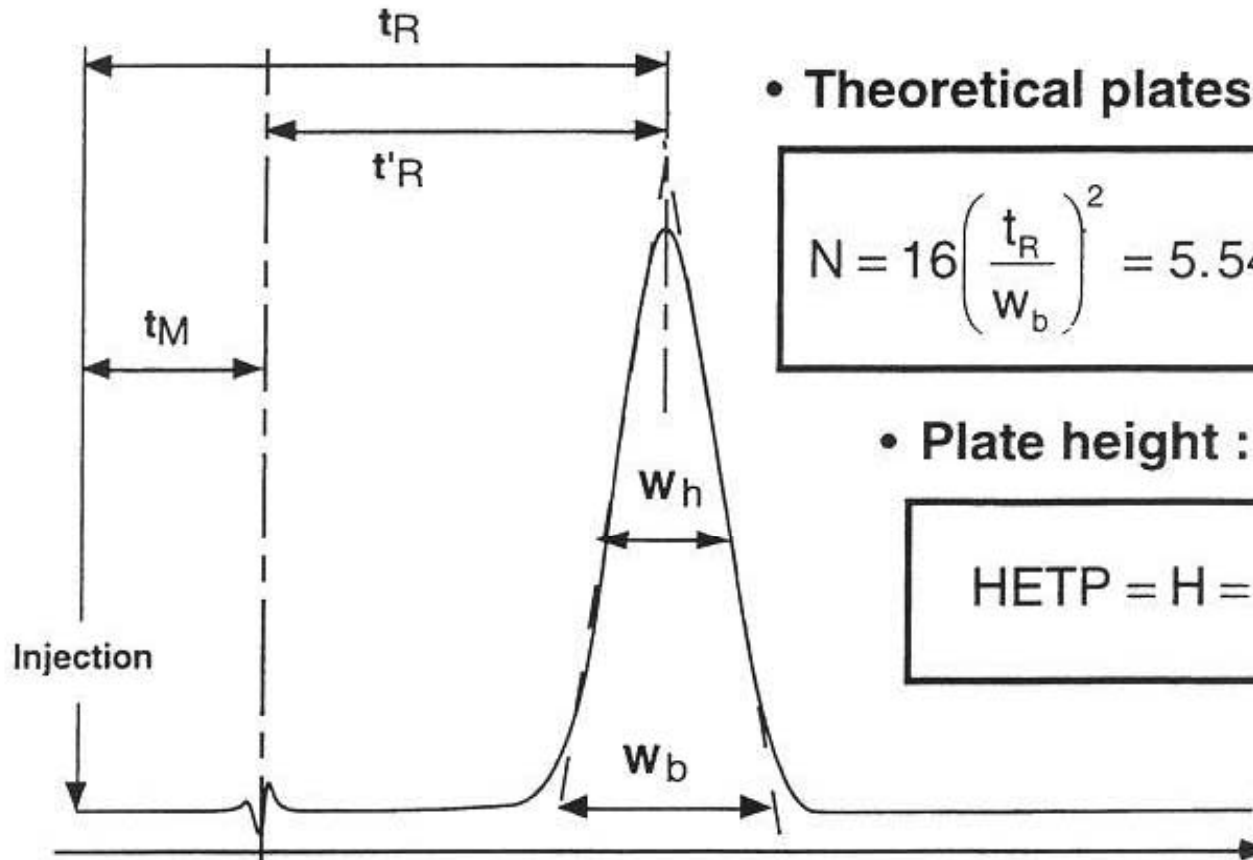
$$N = \left(\frac{t_R}{\sigma_{total}} \right)^2 \quad \sigma_{total} = \sigma_{column} + \sigma_{inject.} + \sigma_{cell} + \sigma_{connect.}$$



پارامترهای کارایی



EFFICIENCY PARAMETERS



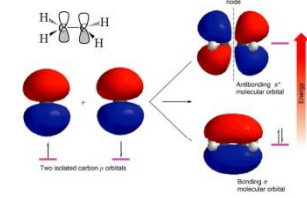
- Theoretical plates :

$$N = 16 \left(\frac{t_R}{w_b} \right)^2 = 5.545 \left(\frac{t_R}{w_h} \right)^2$$

- Plate height :

$$\text{HETP} = H = \frac{L_c}{N}$$

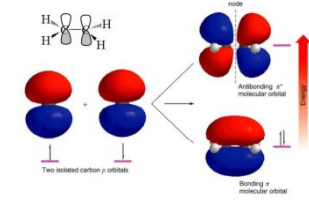
معادله ریاضی مربوط به ارتفاع بشقابکهای تئوری (H)



$$H = \frac{1}{(1/H_{ed} + 1/H_{mp})} + H_{ld} + H_{sm} + H_{sp}$$

Mass Transfer

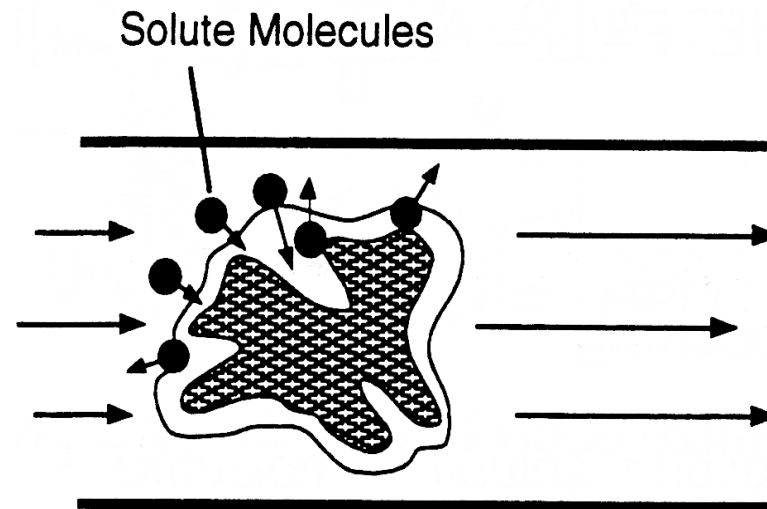
انتقال جرم



□ انتقال جرم ماده حل شده به فاز ساکن (H_{sp})

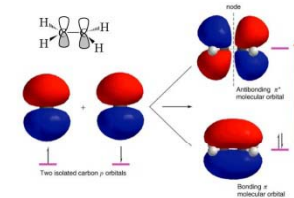
□ انتقال جرم ماده حل شده در فاز متحرك (H_{mp})

□ مقدار ماده حل شده در فاز متحرك موجود در خلل و فرج ذرات پرکننده (H_{sm})

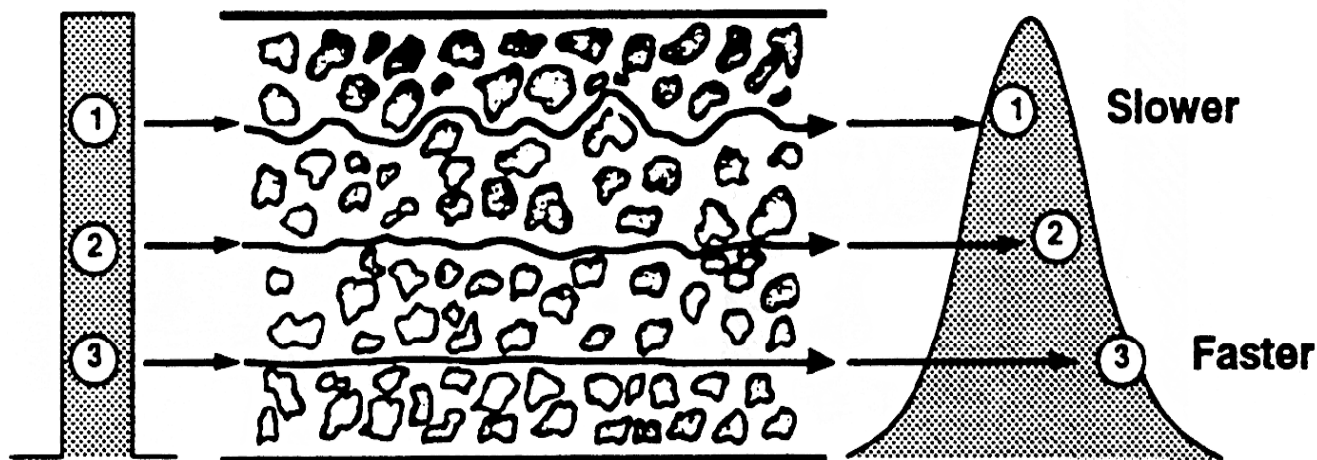


Eddy Diffusion

نفوذ گردابی

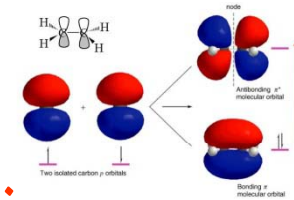


□ نفوذ گردابی (H_{ed}) ناشی از جریان نامنظم فاز متحرك از میان ذرات انباشته شده در ستون می باشد.



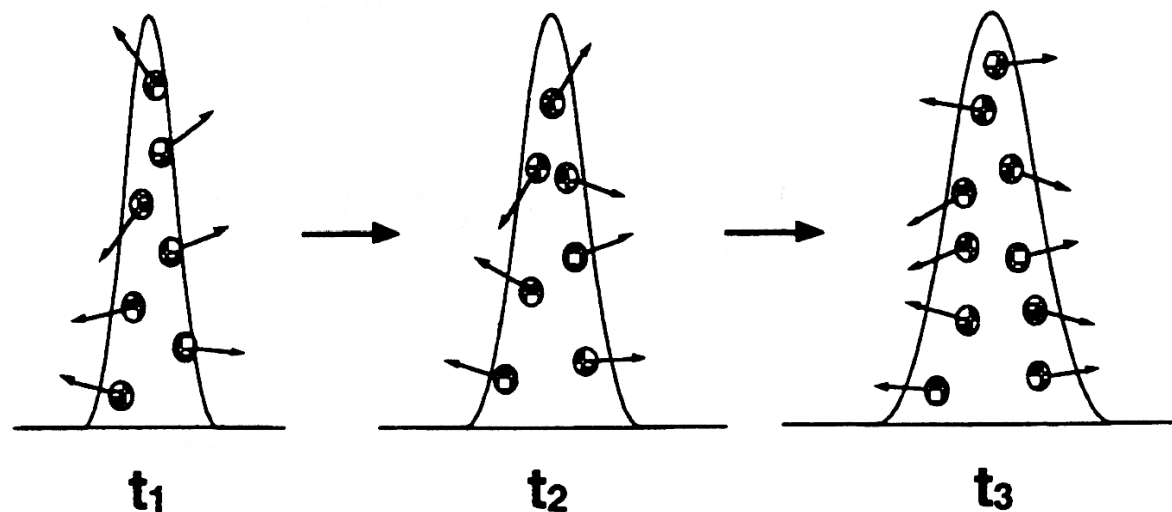
LONGITUDINAL DIFFUSION

نفوذ طولی

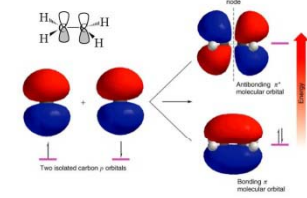


■ نفوذ طولی (H_{1d}) مربوط به نفوذ مولکولهای حل شده در جهت و خلاف جهت فاز متحرک می باشد.

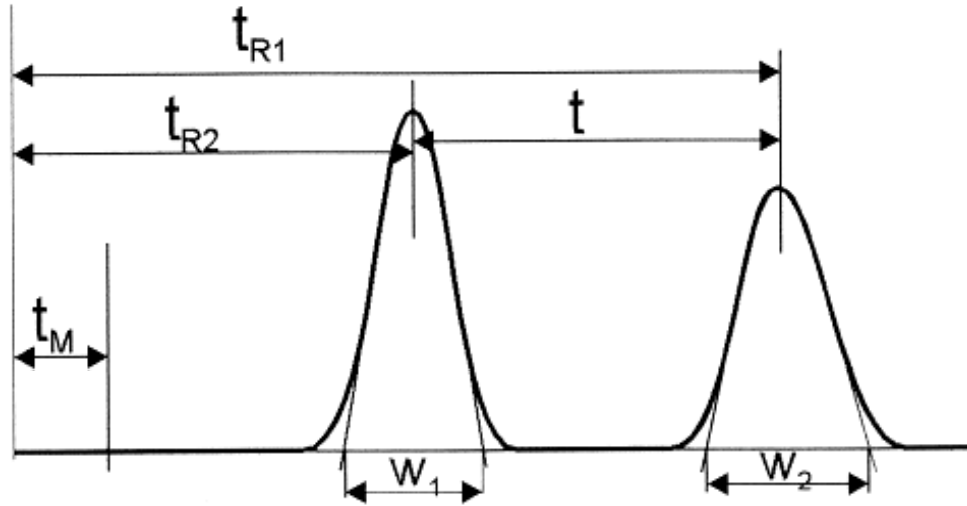
■ در کروماتوگرافی مایع کمترین سهم را دارد در حالی که در کروماتوگرافی گازی بیشترین سهم را دارا می باشد.



قدرت تفکیک



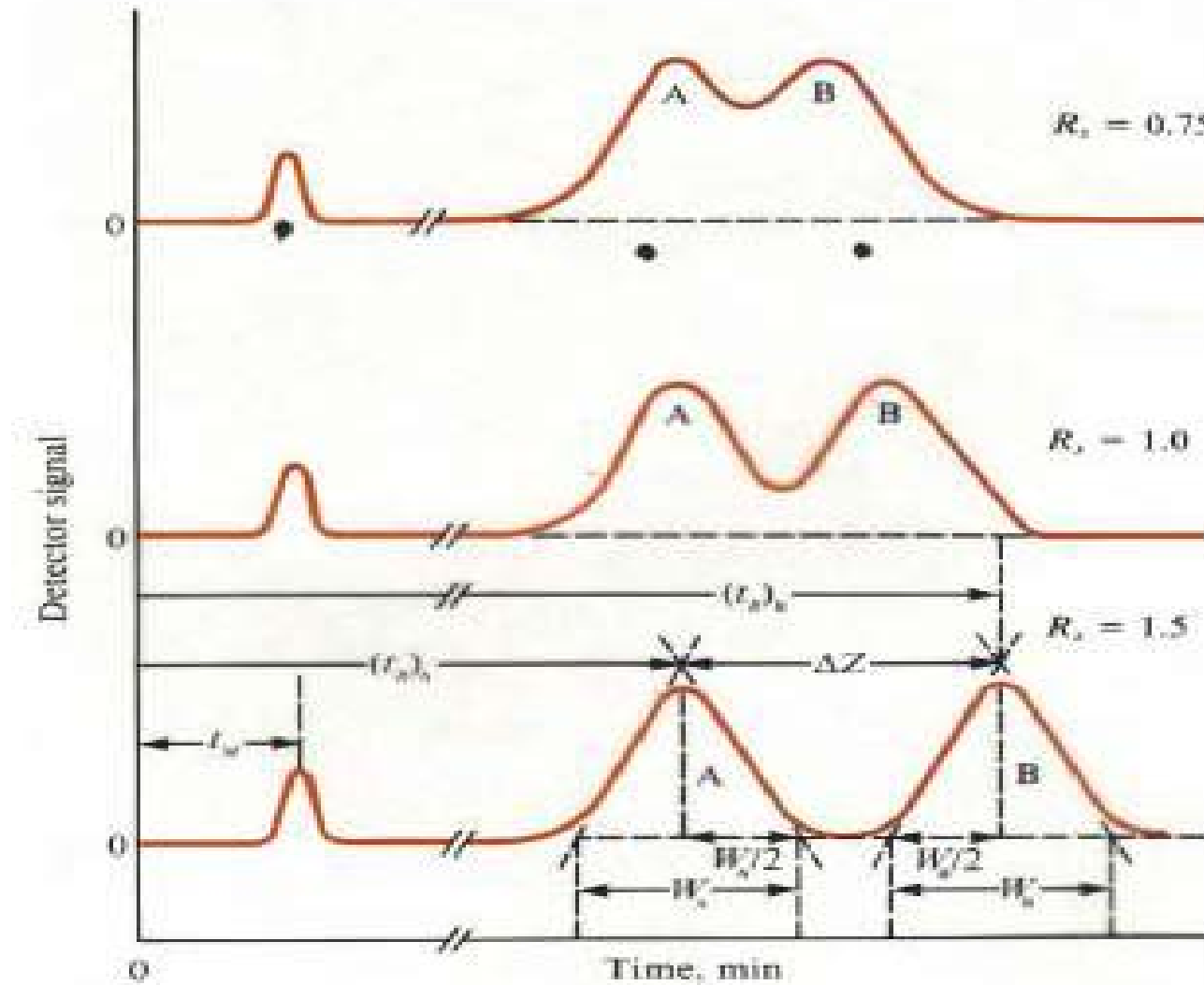
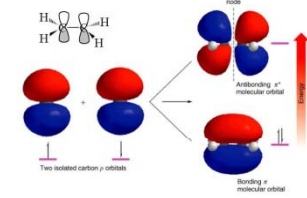
RESOLUTION



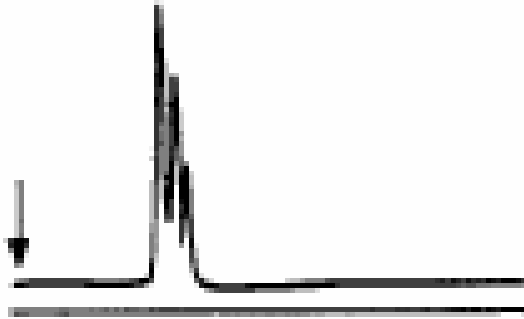
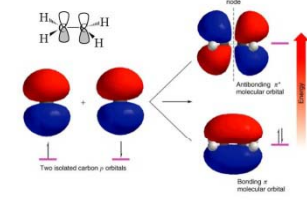
$$R = \frac{\Delta t}{\frac{1}{2}(w_1 + w_2)}$$

$$R = \left(\frac{k'}{1+k'} \right) \left(\frac{\alpha - 1}{\alpha} \right) \frac{\sqrt{N}}{4}$$

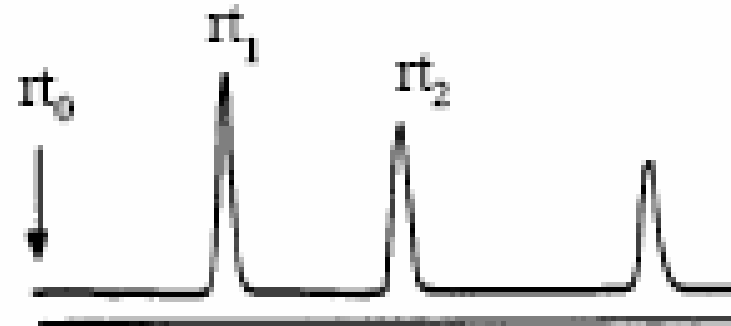
قدرت تفکیک در کروماتوگرافی



قدرت تفکیک در کروماتوگرافی



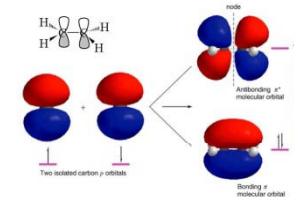
قدرت تفکیک پایین



قدرت تفکیک بالا

Selectivity

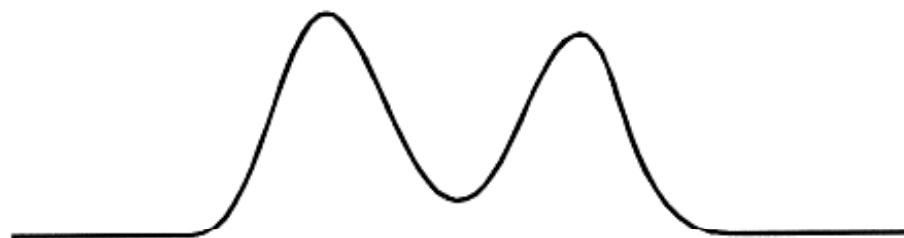
گزینندگی



گزینندگی ، توانایی يك سیستم کروماتوگرافي در تفکیك کردن دو جزء مي باشد.

جداسازي روش (ب) قدرت تفکیك بالاتري از روش (الف) دارد در حالي که گزینندگی هر دو روش یکسان است!

الف

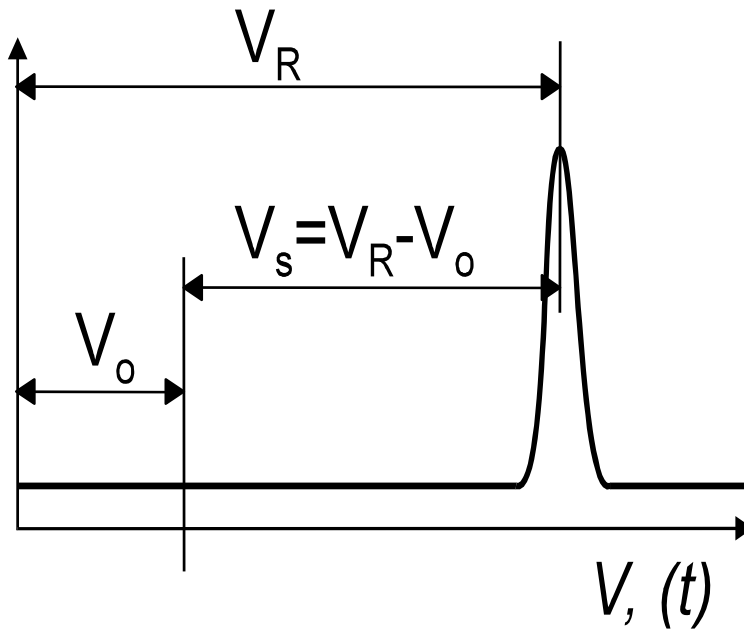
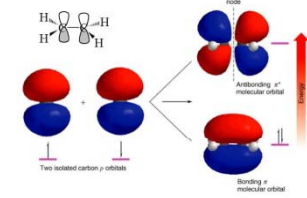


ب



CAPACITY FACTOR

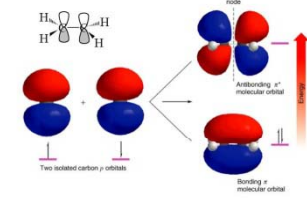
فاكتور ظرفيت



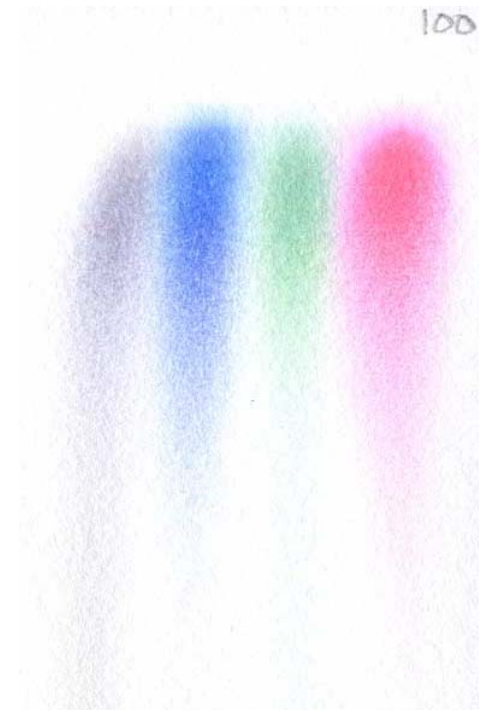
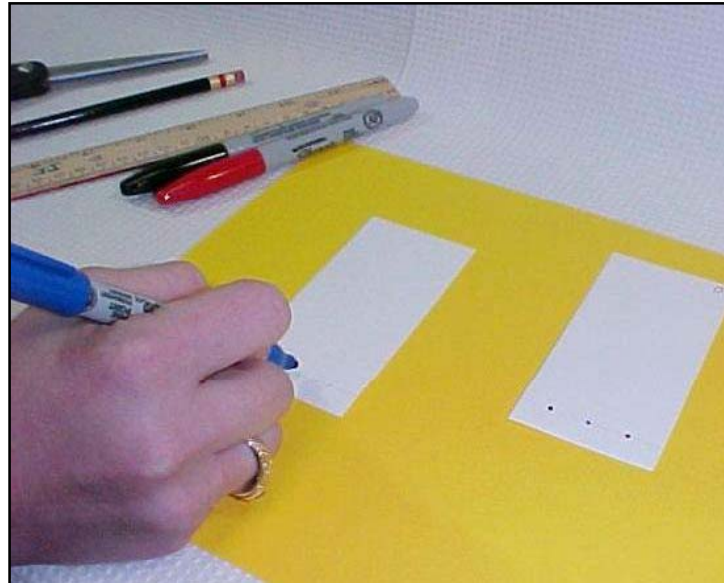
$$k' = \frac{V - V_0}{V_0} = \frac{t - t_0}{t_0}$$

$$\left[k' = \frac{t_{surf.}}{t_{liquid}} \cong K \right]$$

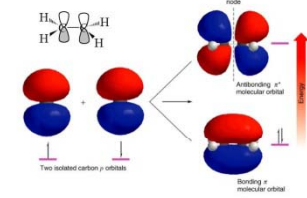
كروماتوگرافي كاغذي



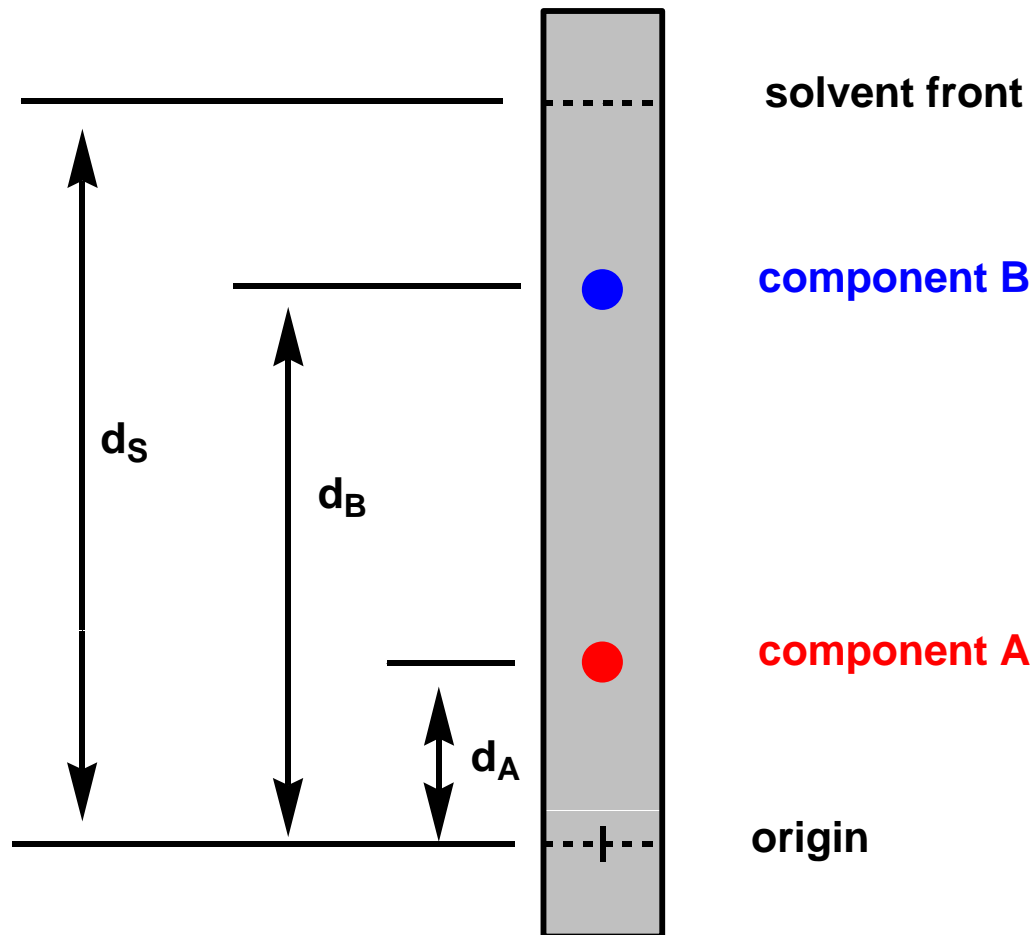
Paper Chromatography



كروماتوگرافي لايه نازك (TLC)



Thin-Layer Chromatography

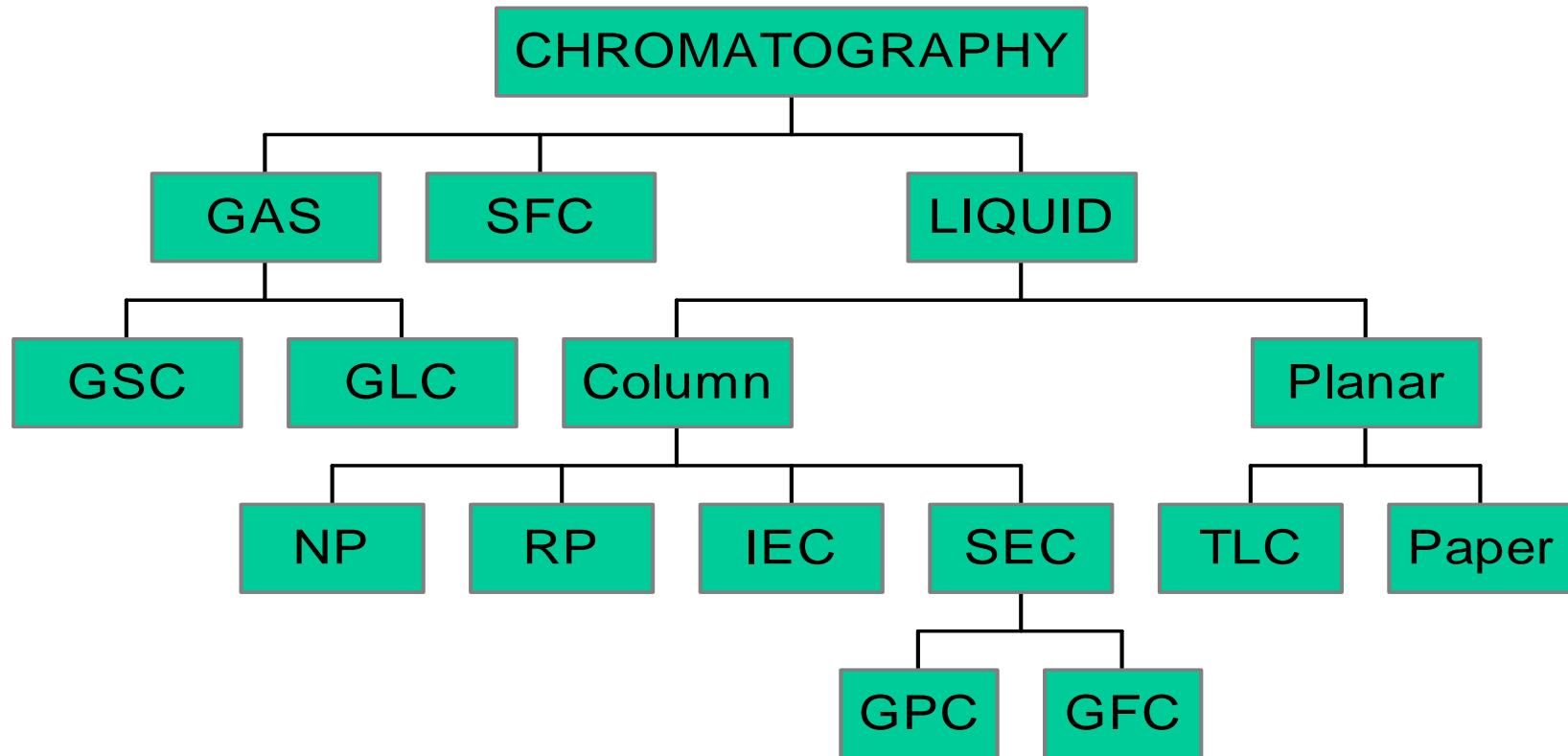
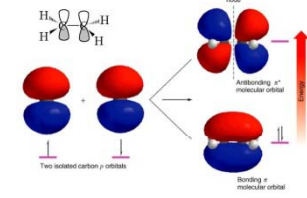


تعيين مقدار R_f

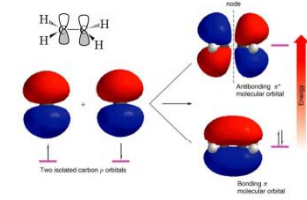
$$R_f (A) = d_A / d_S$$

$$R_f (B) = d_B / d_S$$

مقدمه اي بر HPLC



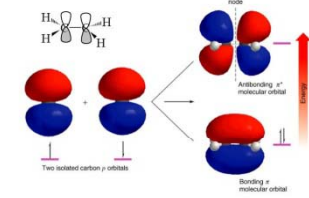
تقسیم بندی متداول روشهای کروماتوگرافی



- Column chromatography
- Paper chromatography
- Thin-layer chromatography
- Gas chromatography
- High pressure liquid chromatography
- Ion-exchange chromatography
- Gel filtration chromatography
- Supercritical fluid chromatography

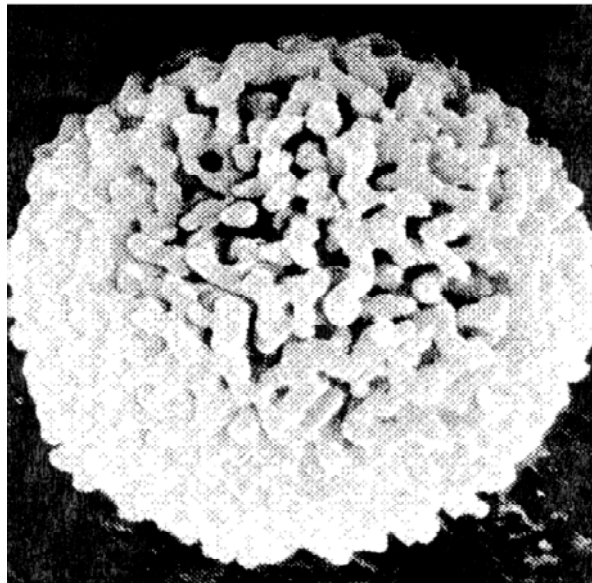
ADSORBENT PARTICLE

ذرات جاذب

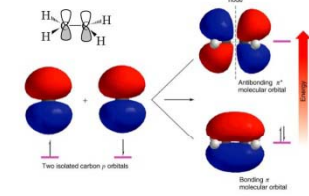


■ کاهش قطر ذرات جاذب تا حد کمتر از $30 \mu\text{m}$ باعث کارایی بهتر ستون می شود.

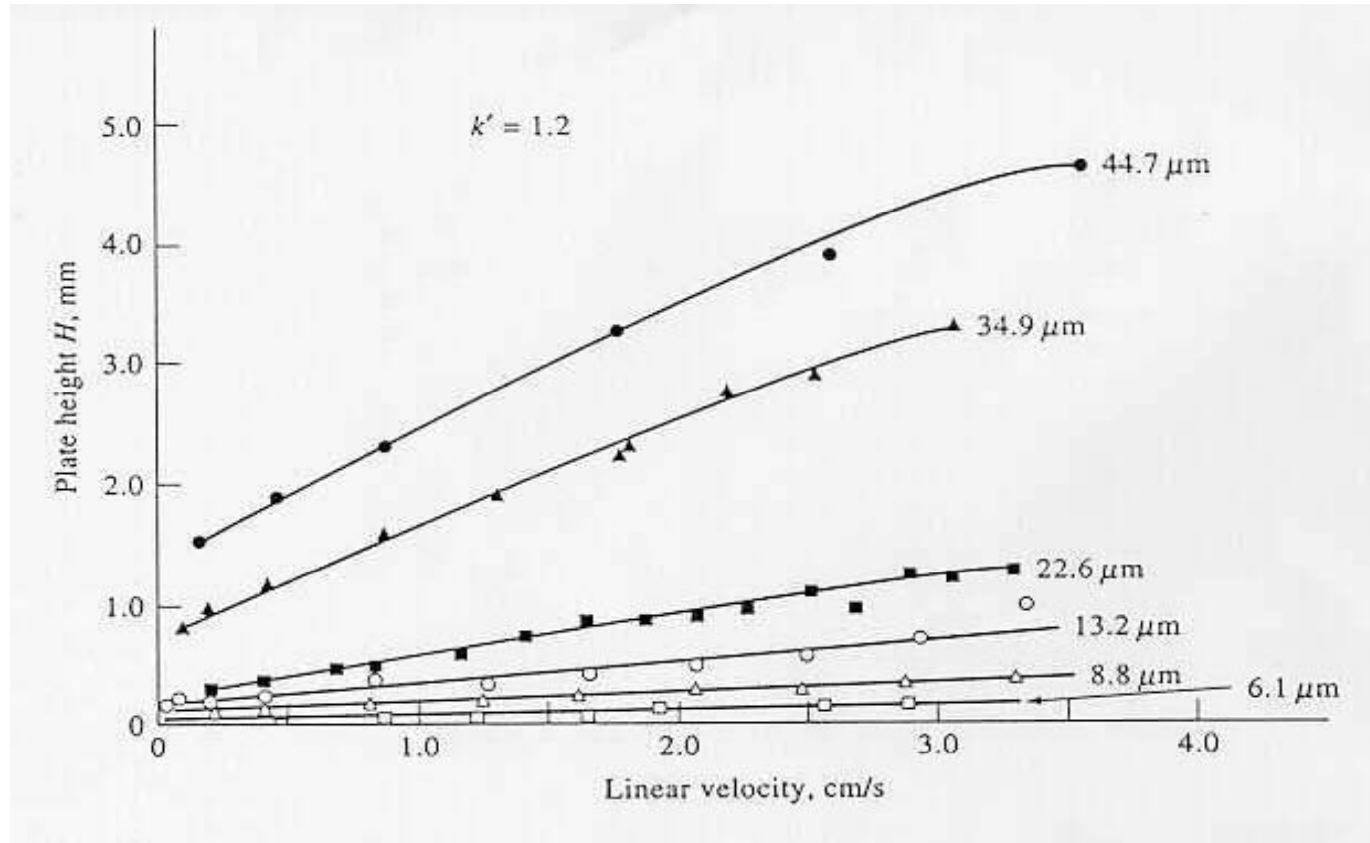
■ برای جبران فشار معکوس ایجاد شده از پمپ های پر فشار استفاده می شود.



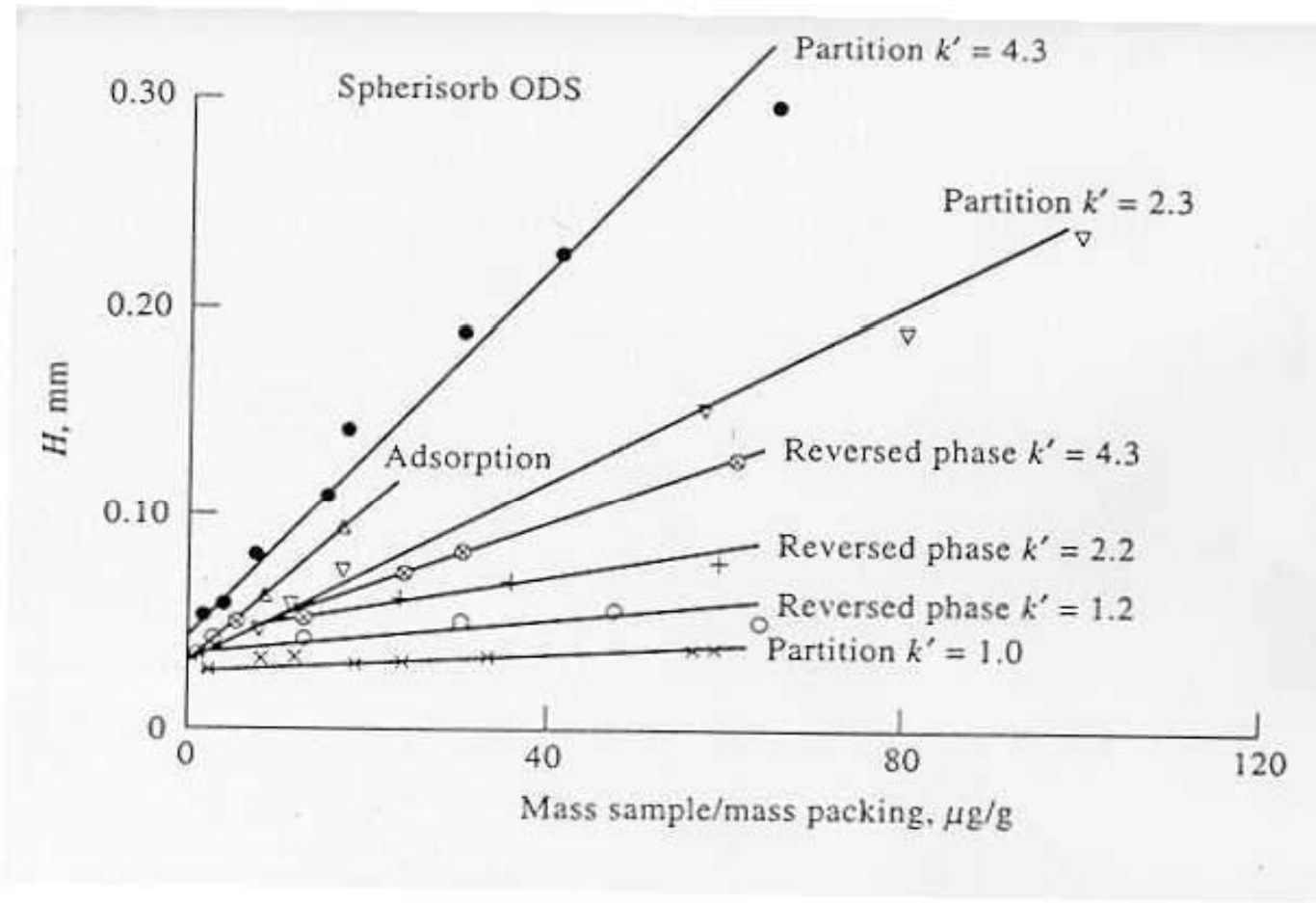
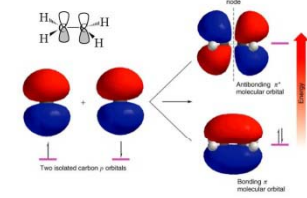
کاهش اندازه ذرات در کارایی ستون



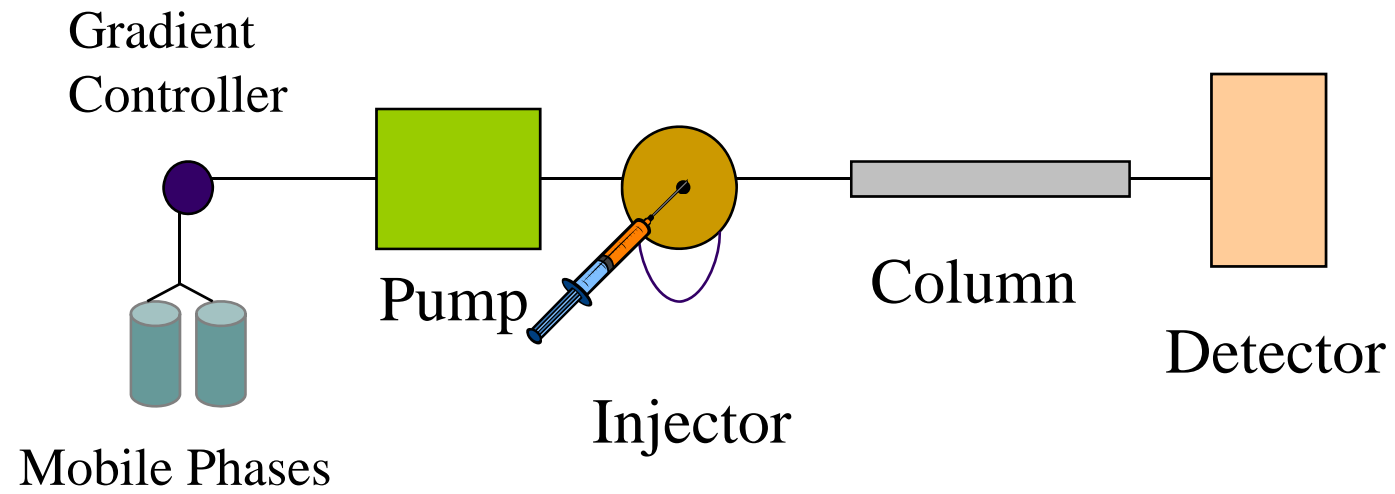
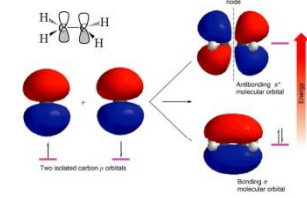
سرعت جریان بالاي فاز متحرك باعث کاهش کارايي و قدرت تفکيک ستون مي شود لذا بایستی از ذرات ریزتر استفاده نمود.



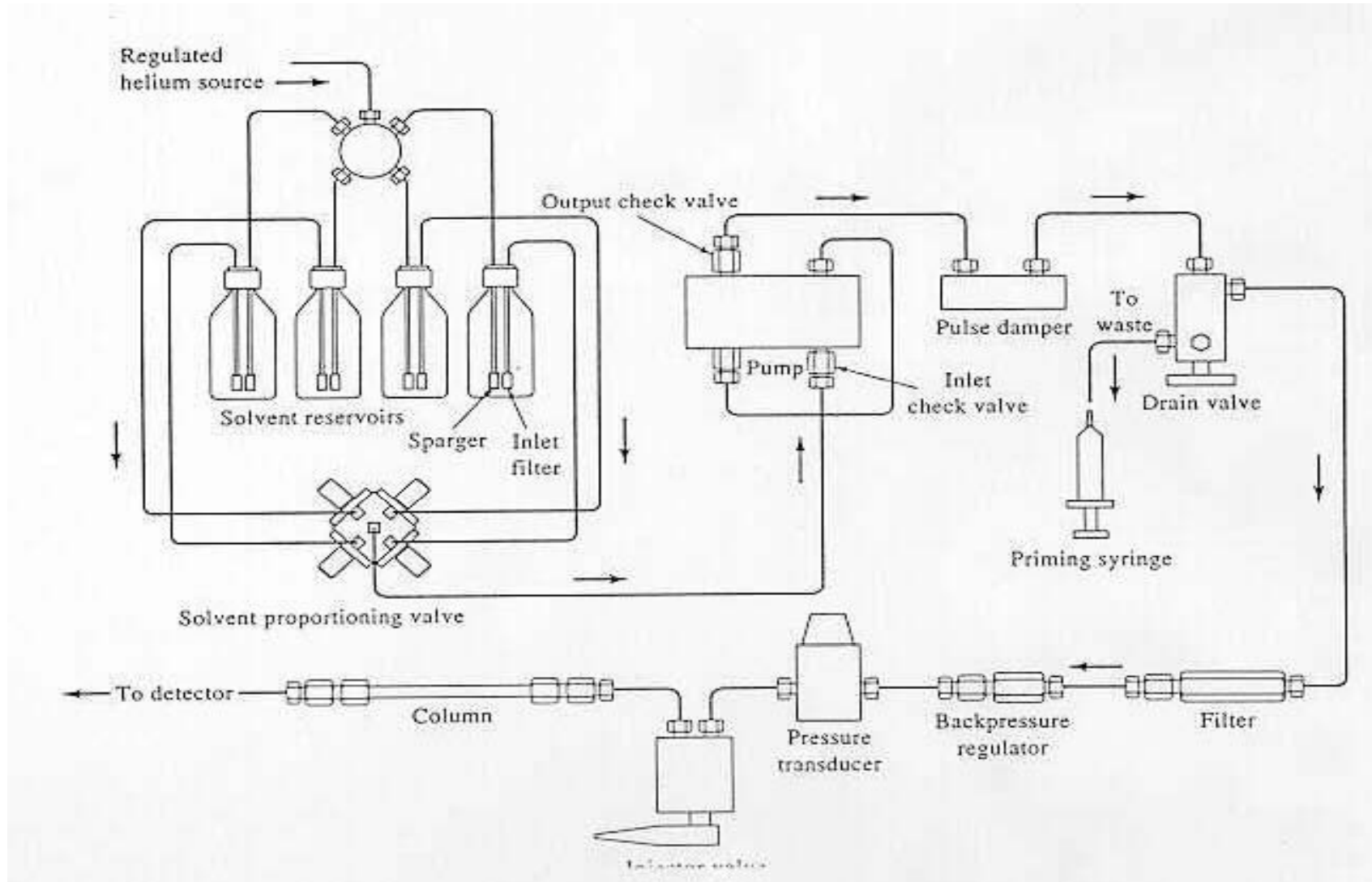
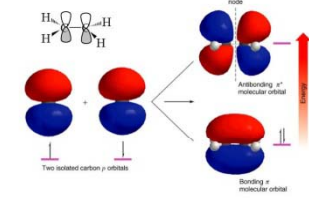
کاهش جرم نمونه در کارایی ستون



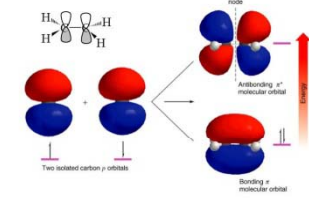
HPLC دستگاہوری در



دستگاه‌های HPLC



ستونهاي کروماتوگرافي



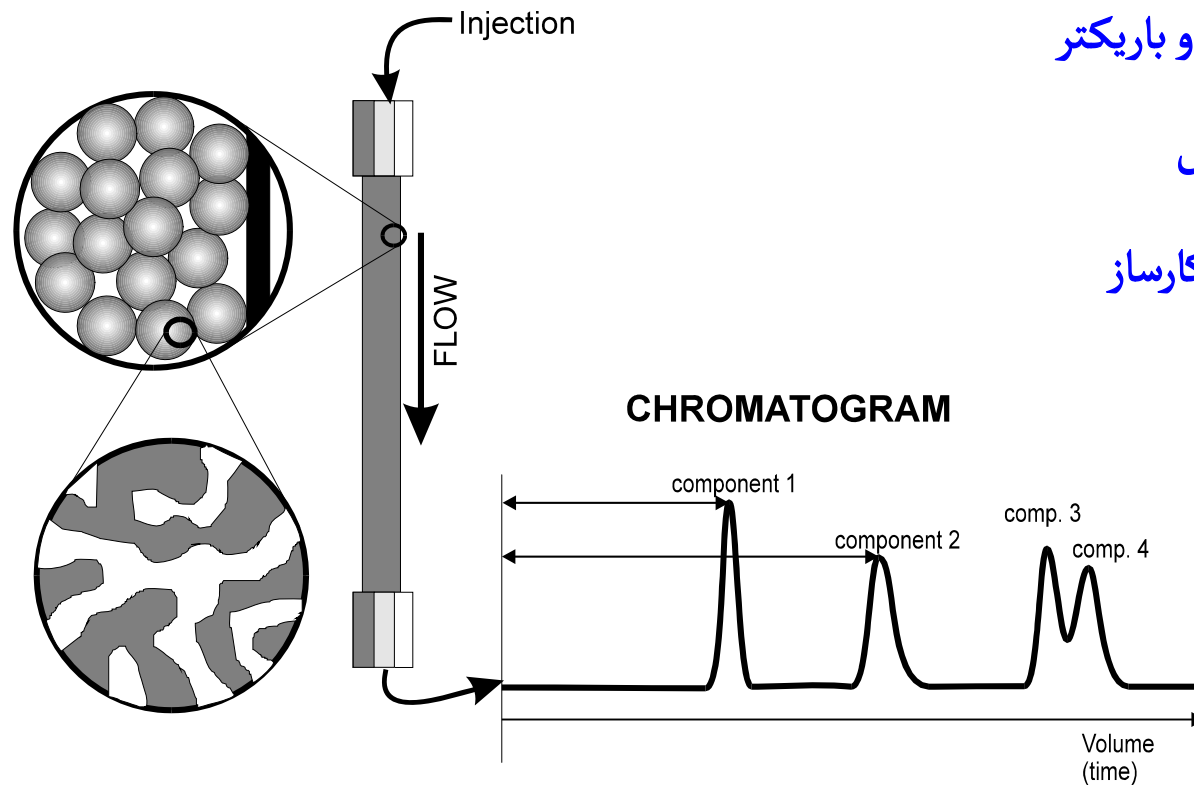
CHROMATOGRAPHIC COLUMN

استفاده از ستونهاي باريك: ■

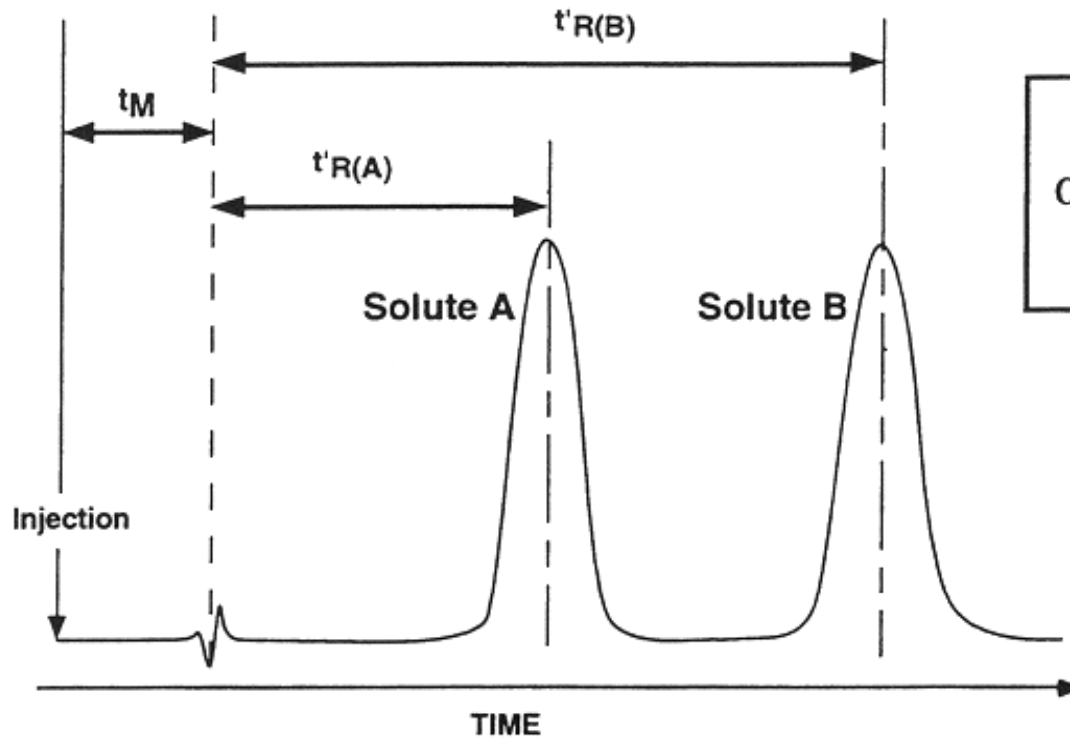
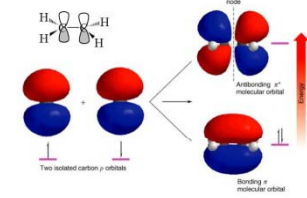
ايجاد پيکهاي تيزتر و باريکتر □

کاهش مصرف حلال □

حساسيت بهتر آشکارساز □



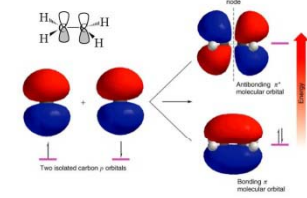
HPLC گزینندگی در



$$\alpha = \frac{t'_{R(B)}}{t'_{R(A)}} = \frac{k_{R(A)}}{k_{R(B)}}$$

- α larger than 1.2 is desirable

آشکارسازهاي کرواتوگرافي ستوني



UV-Vis

PDA

Fluorescence

IR

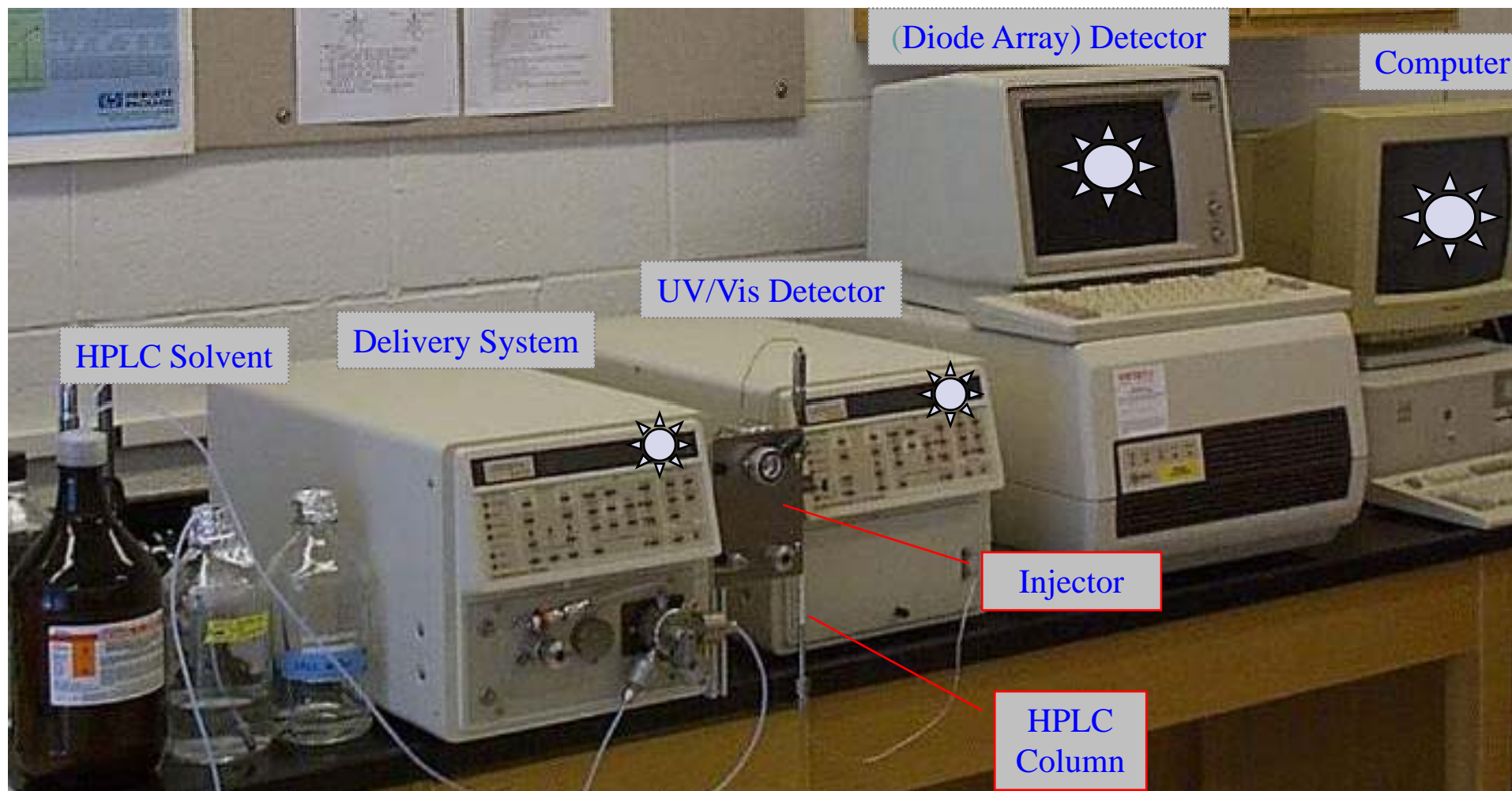
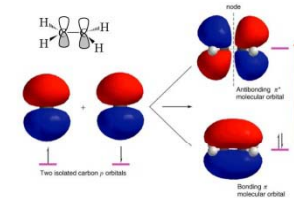
Refractive Index

Scattering

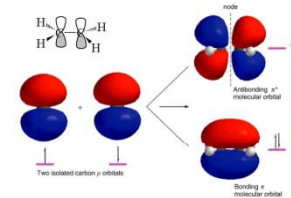
Electrochemical

Mass Spec

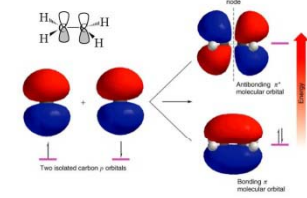
Varian HPLC System



Varian Solvent Delivery System



کروماتوگرافي فاز پيونددار (BPC)



در اين روش ذرات بسيار ريز سيلیکاژل ، ماده پايه تمام فازهاي داراي پيوند شيميايي مي باشد.

- C-2 Ethyl Silyl -Si-CH₂-CH₃
- C-8 Octyl Silyl -Si-(CH₂)₇-CH₃
- C-18 Octadecyl Silyl -Si-(CH₂)₁₇-CH₃
- CN Cyanopropyl Silyl -Si-(CH₂)₃-CN

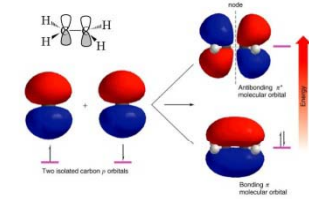


کروماتوگرافي گازي

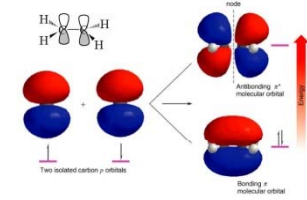
Gas Chromatography



هدف از این فصل



- آشنایی کامل با مبانی نظری و عملی کروماتوگرافی گازی
- آشنایی با دستگاه‌های کروماتوگرافی گازی
- کاربردهای کیفی و کمی کروماتوگرافی گازی



مقدمه

اصول و مباني

ترموديناميك كروماتوگرافي گازي

بازداري

اثر دما

جداسازي

ديناميك كروماتوگرافي گازي

ارتفاع معادل ستون بر حسب يك سطح نظري (HETP)

قدرت تفكيك

دستگاهوري

ستونها

مواد نگهدارنده

فاز ساكن

محل تزريق

آشكارسازها

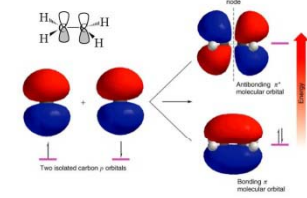
آشكارساز TCD

آشكارساز FID

آشكارساز ECD

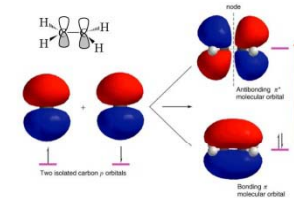
كاربردهاي كروماتوگرافي گازي

تقسیم بندی متداول روشهای کروماتوگرافی

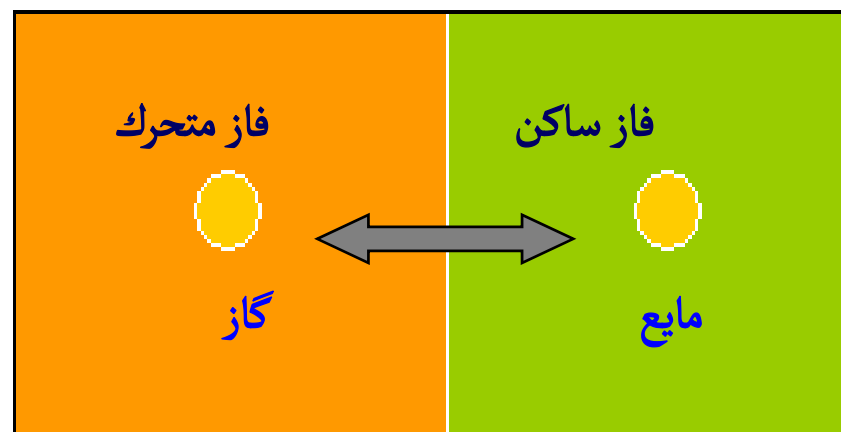
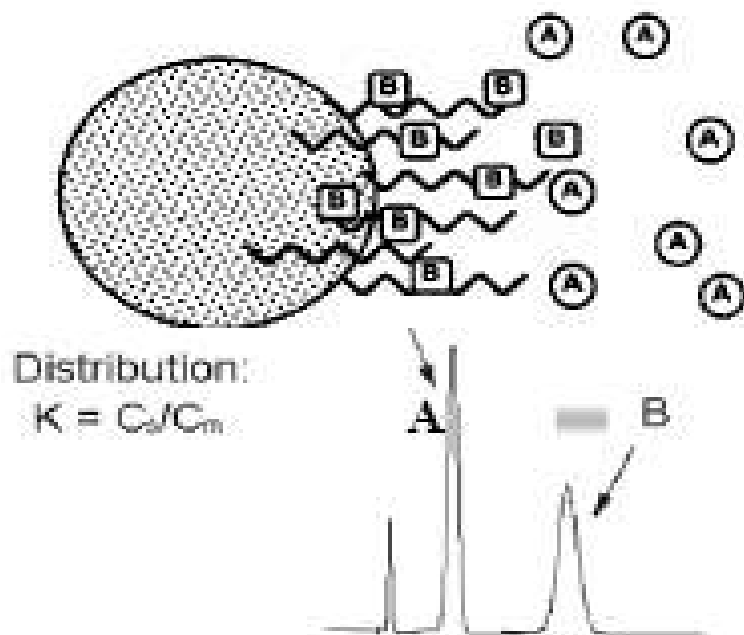


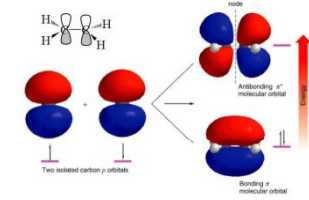
- Column chromatography
- Paper chromatography
- Thin-layer chromatography
- Gas chromatography
- High pressure liquid chromatography
- Ion-exchange chromatography
- Gel filtration chromatography
- Supercritical fluid chromatography

اصول و مباني کروماتوگرافي گازي



هر يك از گونه هاي **A** و **B** با حرکت در طول ستون توسط فاز متحرك گازي بر روي فاز ساكن به طور متفاوتي دچار جذب و واجذب مي شوند و در نتيجه در زمانهاي متفاوتي از ستون خارج مي شوند.

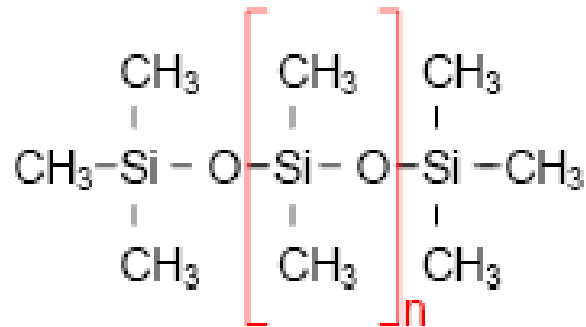




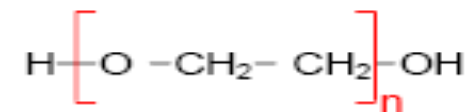
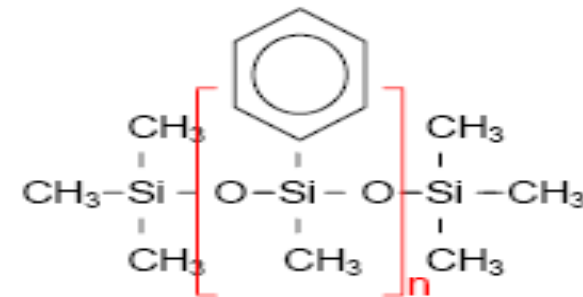
Ar یا He یا N_2

فاز متحرك:

فاز ساكن:



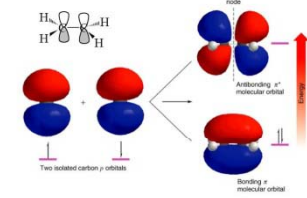
Methylsilicone



Polyethylene glycol

Retention Volume

حجم بازداری

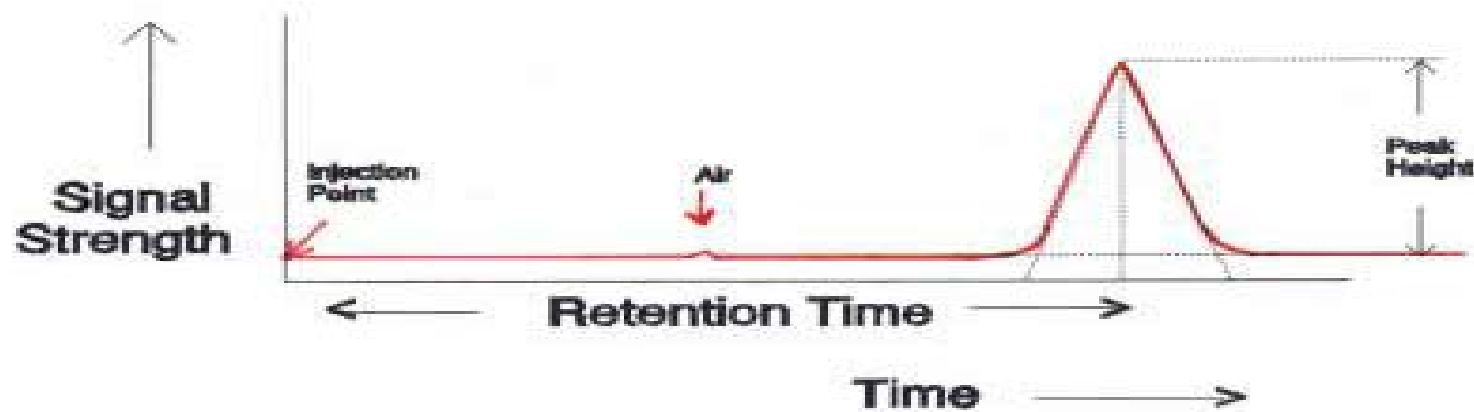


$$V_R = t_R \times F$$

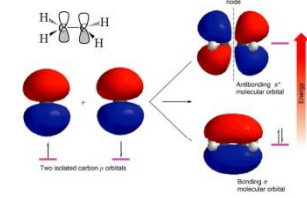
$V_R \Rightarrow$ حجم بازداری

$t_R \Rightarrow$ زمان بازداری

$F \Rightarrow$ سرعت جریان تنظیم شده گاز



حجم بازداري تصحيح شده



V_R^0 & $V_M^0 \Rightarrow$ حجم بازداري تصحيح شده

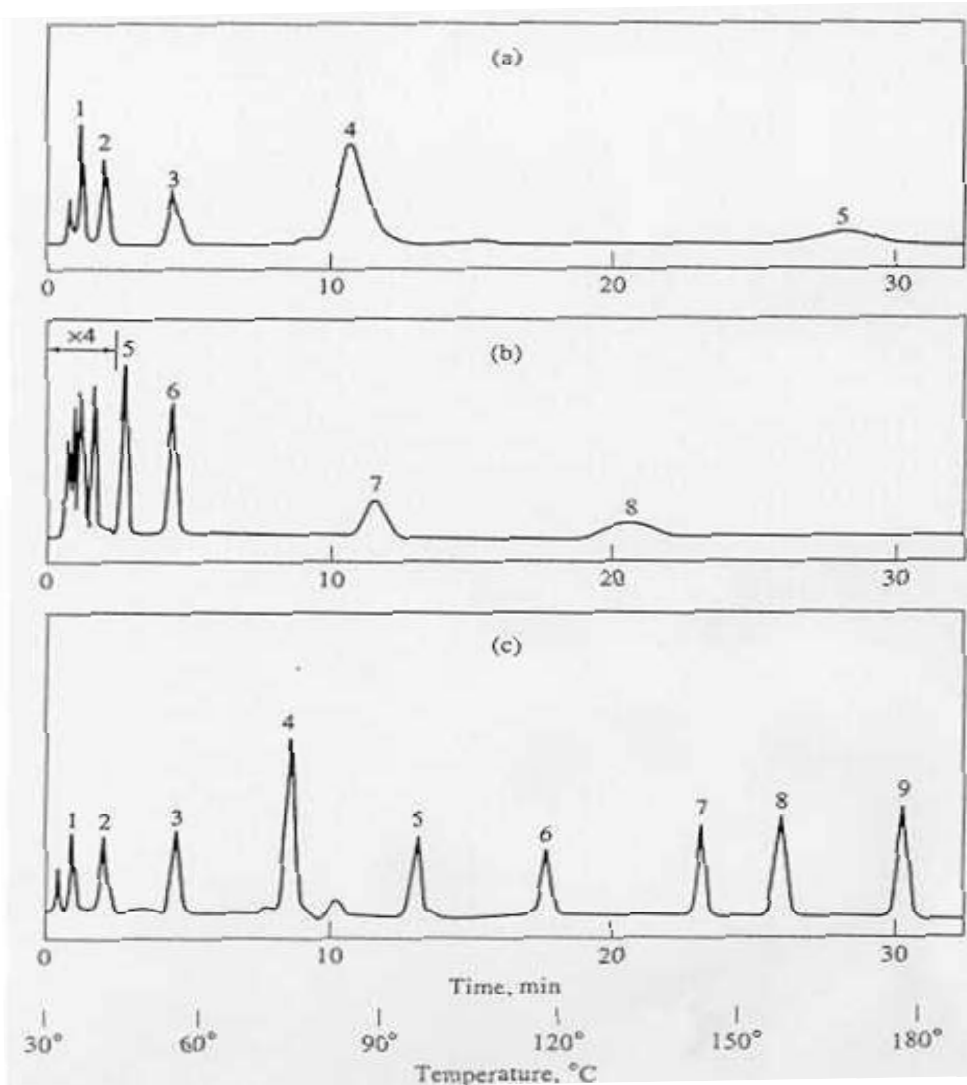
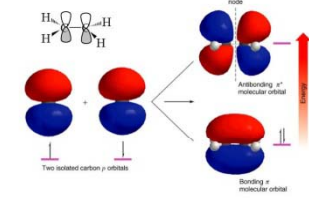
$$V_R^0 = j \mathbf{X} t_R \mathbf{X} F$$

$$V_M^0 = j \mathbf{X} t_M \mathbf{X} F$$

$$j = \frac{3((p_i/p)^2 - 1)}{2((p_i/p)^3 - 1)}$$

$p_i \Rightarrow$ فشار اوليه در ستون

اثر دما روی کروماتوگرامهای گازی

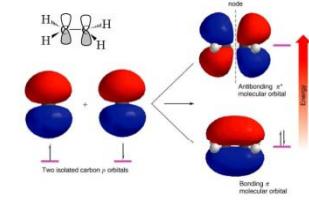


دمای ۴۵ C

دمای ۱۴۵ C

برنامه ریزی دمایی از ۳۰ C تا ۱۸۰ C

کارایی ستون

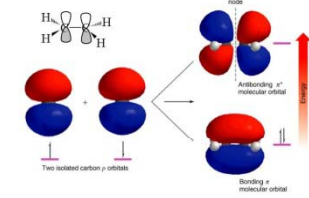


کارایی ستون به سرعت پهن شدن نوار در موقع حرکت ماده حل شده در ستون یا صفحه مربوط می شود.

$$N = \left(\frac{t_R}{\sigma_{total}} \right)^2$$

$$\sigma_{total} = \sigma_{column} + \sigma_{inject.} + \sigma_{cell} + \sigma_{connect.}$$

$$H = A + B/u + (C_{\text{lig}} + C_{\text{gas}})u$$



A ●

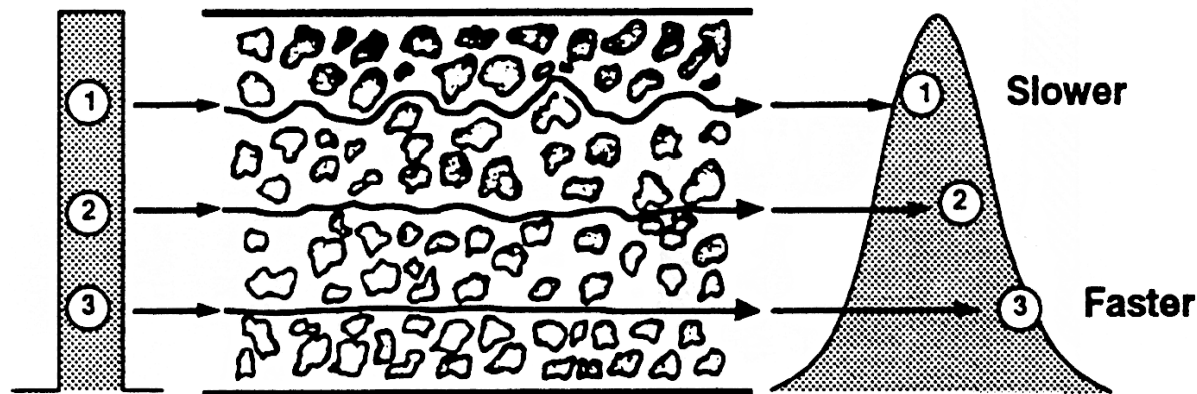
Eddy Diffusion

نفوذ چرخشی

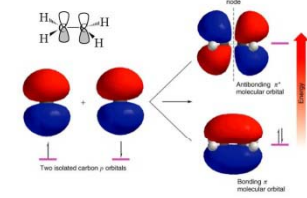
سهام پخش و نفوذ نمونه در جهت مخالف گاز حامل

$$A = 2\lambda d_p$$

λ : یکنواختی پر شدن ستون
 d_p : قطر ذرات انباشته شده



$$H = A + B/u + (C_{\text{lig}} + C_{\text{gas}})u$$



B •

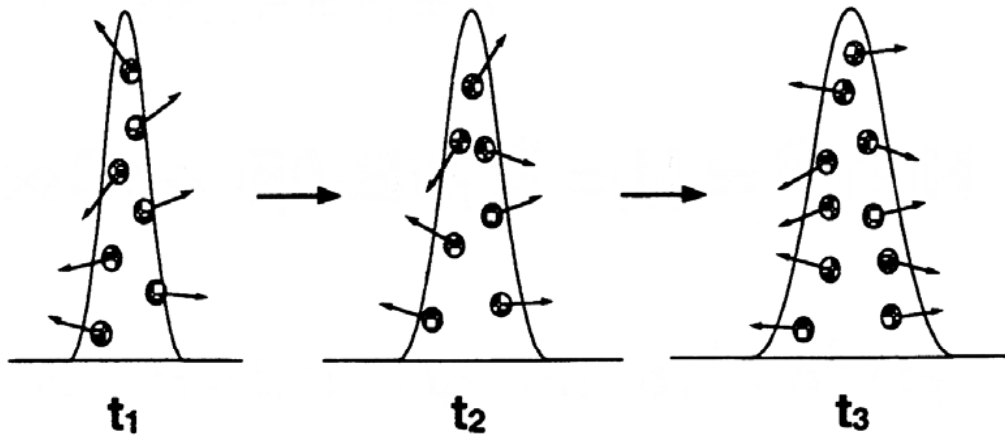
نفوذ طولی

سهم نفوذ مولکولی یا نفوذ طولی

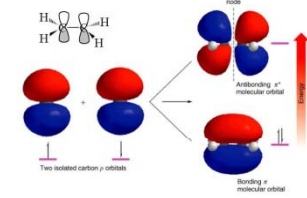
$$B = 2\gamma D_g$$

D_g : ضریب نفوذ بخار ترکیب موردنظر در گاز حامل

γ : ضریب تصحیح



$$H = A + B/u + (C_{liq} + C_{gas})u$$



C •

انتقال جرم

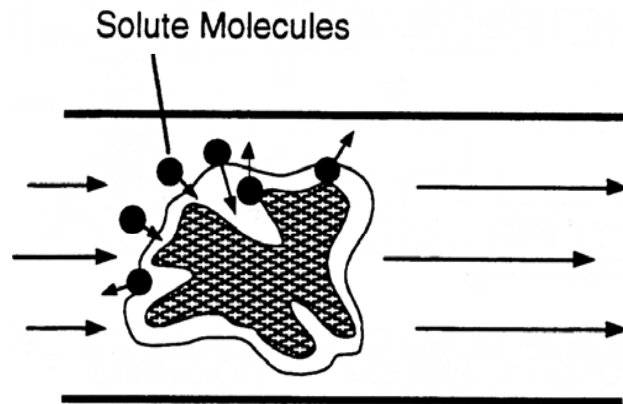
سهام انتقال جرم و بیانگر زمان کوتاهی که دو فاز به تعادل می رسند

$$C_{liq} = \frac{8}{\Pi^2} \frac{k'd_f^2}{(1+k')^2 D_1}$$

k' : فاکتور ظرفیت

d_f : ضخامت لایه داخل ستون

D_1 : ضریب نفوذ ترکیب در فاز ساکن مایع



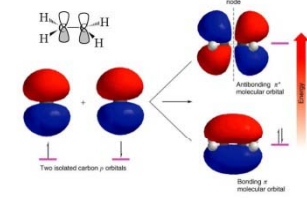
$$C_{gas} \propto \frac{d_p^2}{D_g}$$

در ستونهای انباشته:

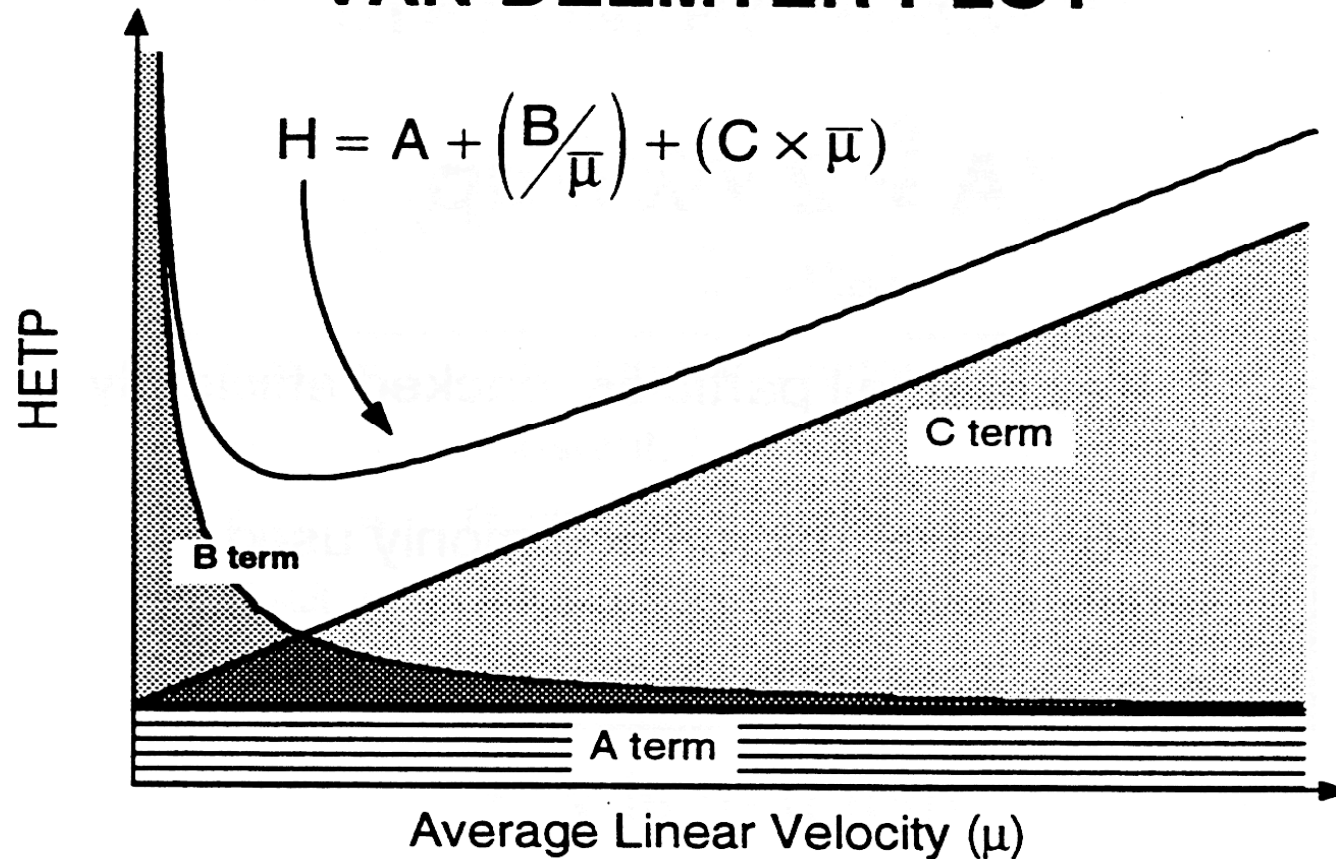
$$C_{gas} \propto \frac{r^2}{D_g}$$

در ستونهای لوله ای باز:

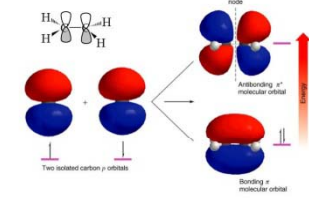
$$H = A + B/u + (C_{\text{lig}} + C_{\text{gas}})u$$



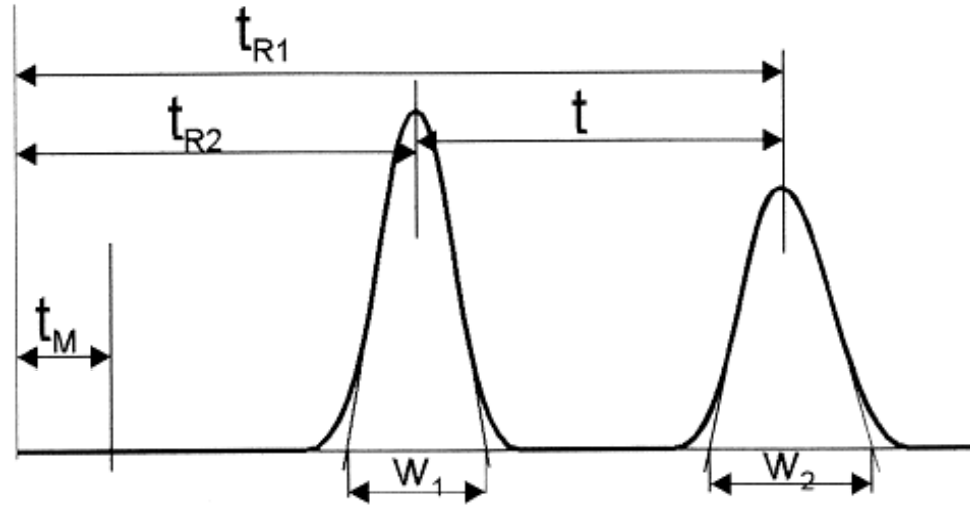
VAN DEEMTER PLOT



قدرت تفکیک



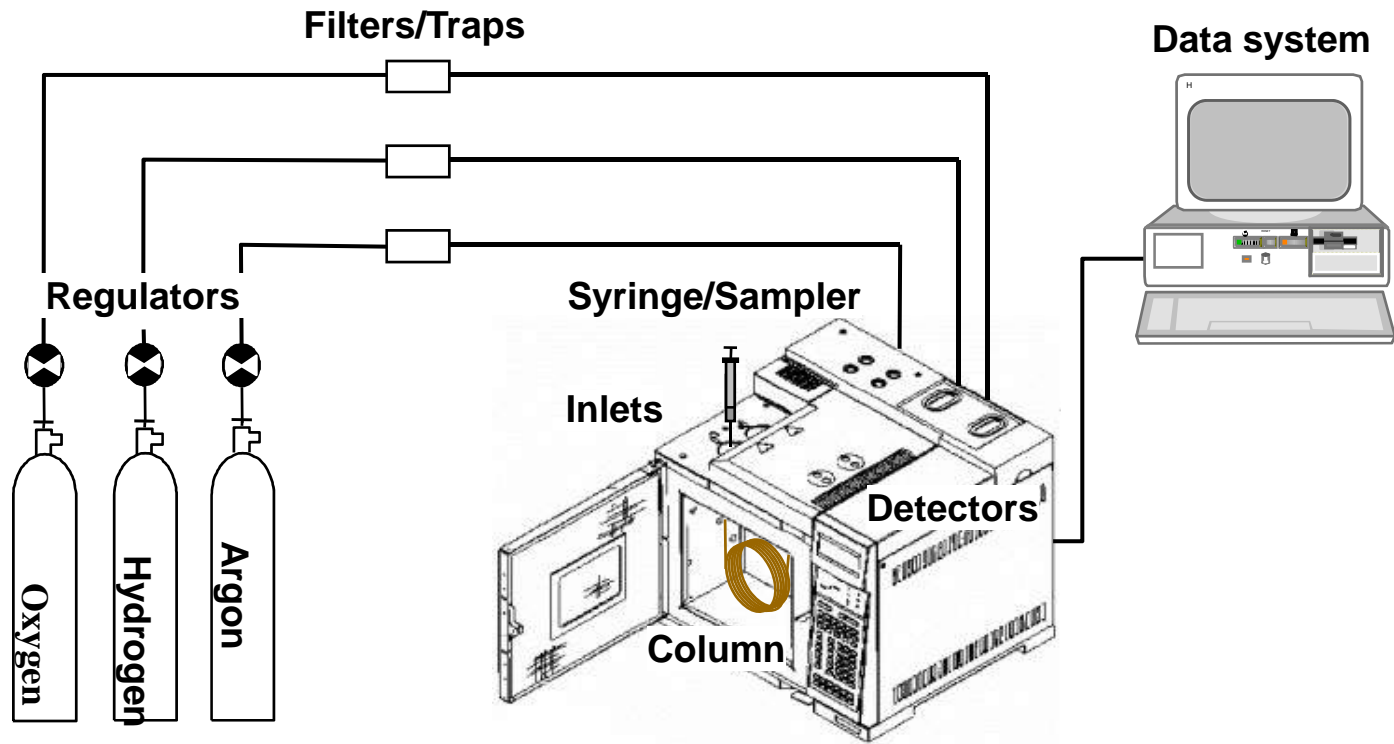
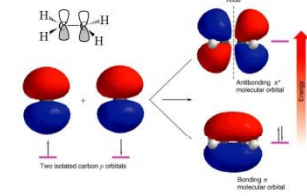
RESOLUTION



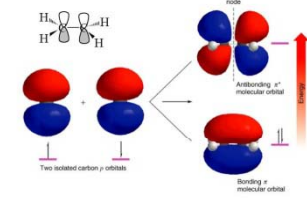
$$R = \frac{\Delta t}{\frac{1}{2}(w_1 + w_2)}$$

$$R = \left(\frac{k'}{1+k'} \right) \left(\frac{\alpha - 1}{\alpha} \right) \frac{\sqrt{N}}{4}$$

دستگاه هوری کروماتوگرافی گازی

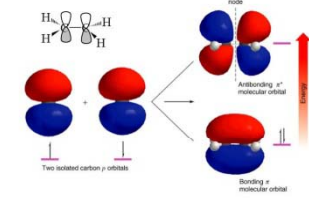


دستگاه هوري کروماتوگرافي گازي

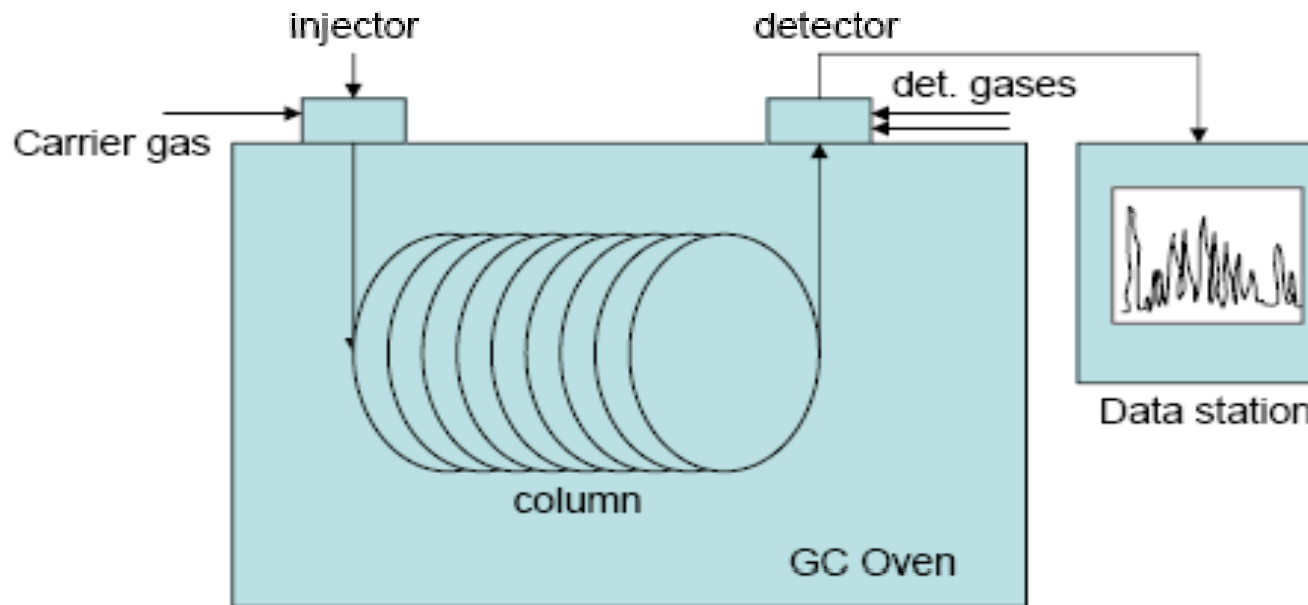


- **Gas**
- **Flow control**
- **Injector**
- **Oven, Column**
- **Detector**
- **Eluents**
- **Recorder**

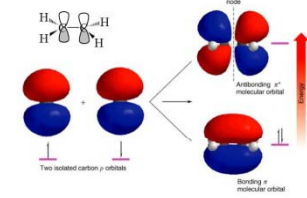
گاز حامل:



گازهایی که از لحاظ شیمیایی بی اثر هستند (H_2 و Ar , N_2 , He) و درجه خلوص بالایی (99.9995%) دارند به عنوان گاز حامل در کروماتوگرافی استفاده می شوند.



سرعت جریان متوسط در ستون



$$F = F_m \times \frac{T_c}{T} \times \frac{P - P_{H_2O}}{P}$$

$F \Rightarrow$ سرعت جریان متوسط در ستون

$F_m \Rightarrow$ سرعت جریان در حباب سنج

$T_c \Rightarrow$ دمایی ستون (K)

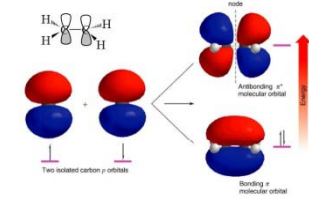
$T \Rightarrow$ دمایی گاز

$p \Rightarrow$ فشار در انتهای ستون

$p_{H_2O} \Rightarrow$ فشار بخار آب

- **Injector**

سیستم تزریق:



سیستم ورودی باید دمایی بالایی داشته باشد تا نمونه را فوراً به حالت بخار درآورد. ■

نمونه به وسیله یک سرنگ میکرولیتری از طریق یک سپتوم لاستیکی تزریق می شود. ■

دو نوع سیستم ورودی متداول ■

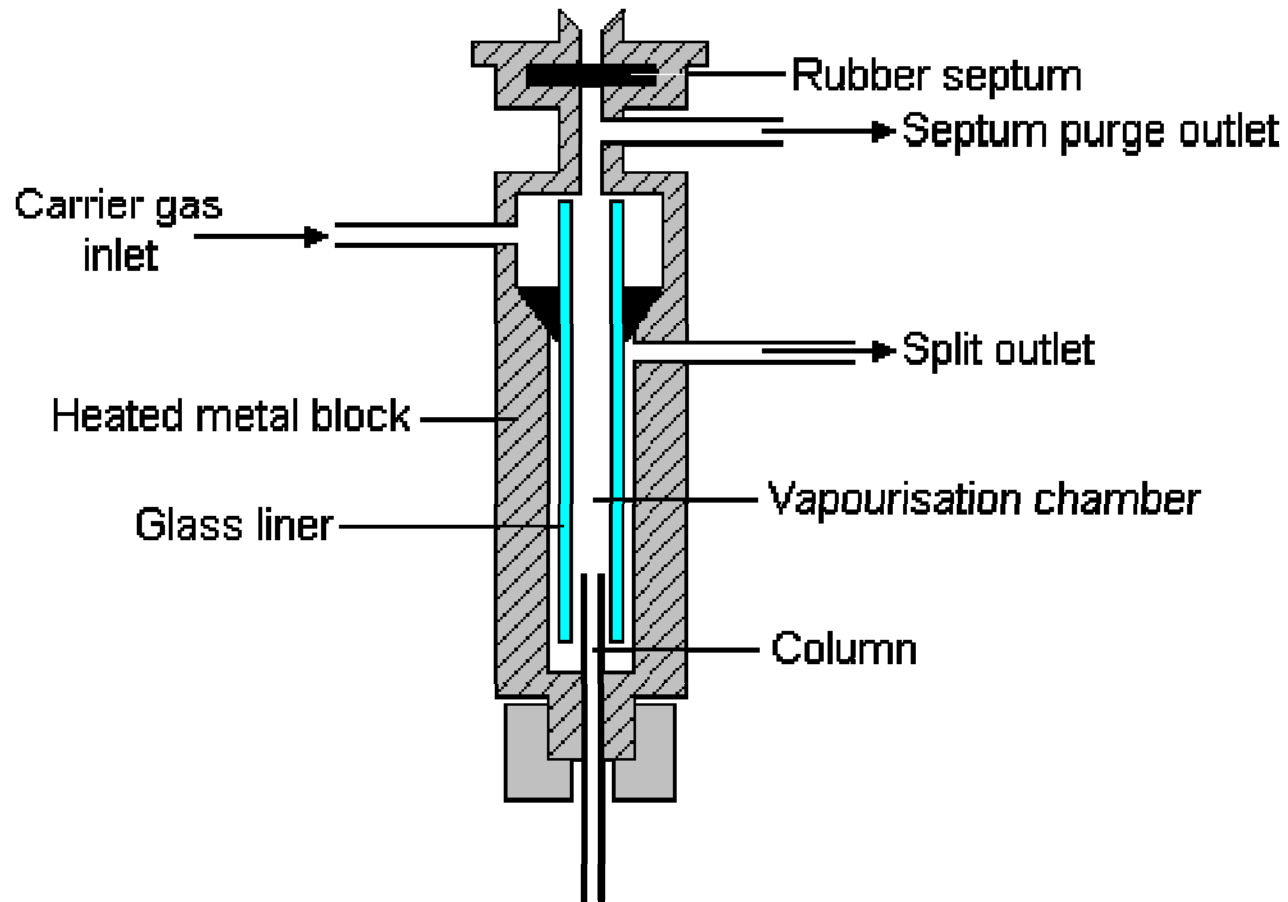
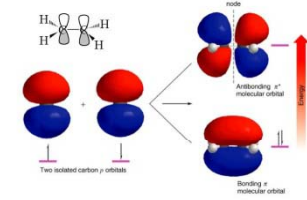
■ سیستم ورودی یکجا تبخیر کننده

Flash vaporization inlet

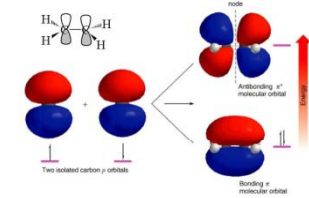
■ سیستم ورودی شکافنده

Splitter inlet

سیستم تزریق:



ستونهاي کروماتوگرافي



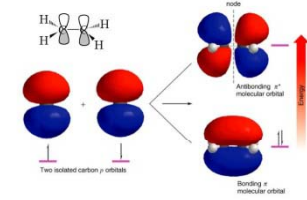
ستونهاي کروماتوگرافي لوله هاي خميده اي از جنس شيشه , استيل ضد زنگ , مس يا آلومينيم هستند که از ذرات جامد آغشته شده به يك فاز ساکن مایع پر شده اند.

■ ستونهاي انباشته (Packed):

این ستونها به طول ۲۵ تا ۱۰۰ متر و قطر داخلي ۳/۰ تا ۶/۰ میلیمتر بوده و از جنس استیل ضد زنگ ، شیشه یا کوارتز می باشند.

- Alumina
- Diatomaceous earth
- Chromosorb
- Firebrick

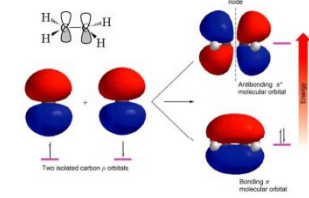
ستونهاي کروماتوگرافي



■ ستونهاي کاپيلاري (Capillary):

ظرفيت ايمن ستونها کمتر از ستونهاي انباشته مي باشد. زيرا فاز ساکن آنها کمتر است. مهمترين مزيت اين ستونها تعداد بيشتري صفحات قابل دسترسي با افت فشار نسبتا کم مي باشد.

ستونهاي کروماتوگرافي



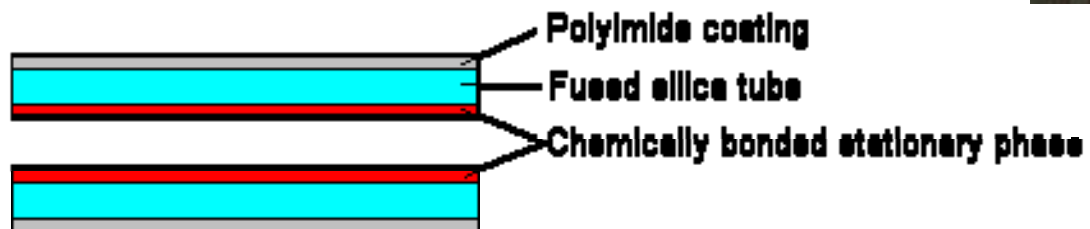
ستون Capillary به طول 30m



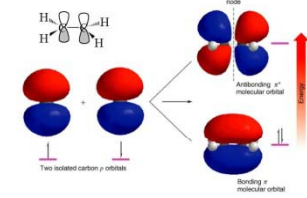
ستون Packed به طول 3m



مقطع عرضي يك ستون



آشکارسازهاي کروماتوگرافي گازي



آشکارساز هدايت گرمائي



Thermal Conductivity Detector (TCD)

آشکارساز يونيزاسيون شعله اي



Flame Ionization Detector (FID)

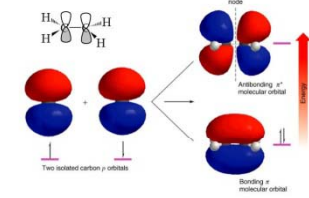
آشکارساز يونيزاسيون شعله اي



Electron Capture Detectors (ECD)

Thermal conductivity detector

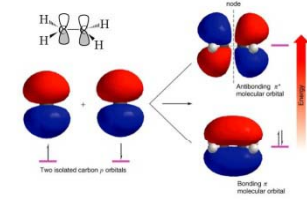
آشکار ساز هدایت گرمایی



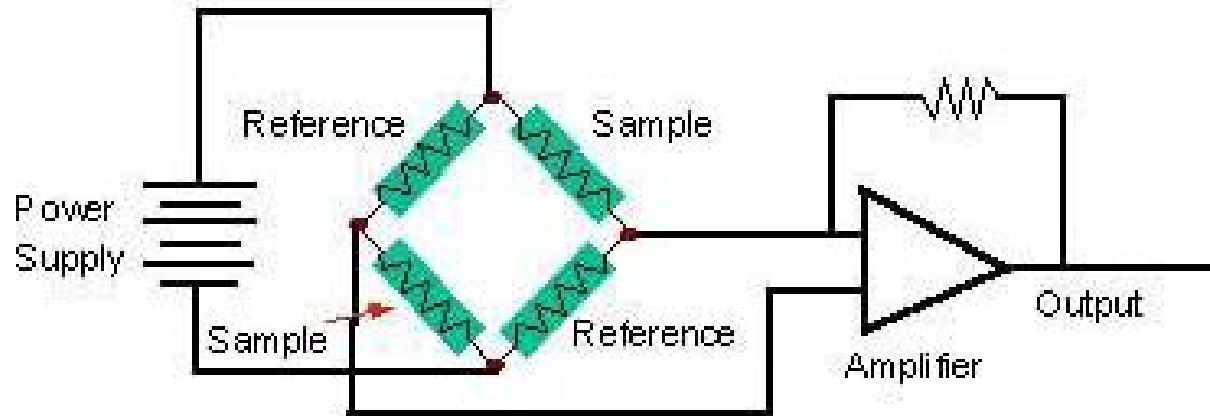
ویژگیهای آشکارساز TCD:

- آشکارساز عمومی ساده ، پردوام
- استفاده از گازهای حامل هیدروژن یا هلیوم به علت هدایت گرمایی بالا
- نمونه را از بین نمی برد
- حد تشخیص $5-10 \times 10^{-6} \text{ g/ml}$

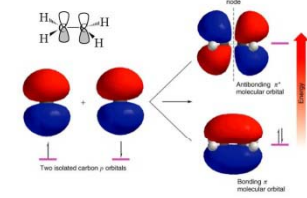
آشکار ساز هدایت گرمایی



آرایش پل در آشکار ساز هدایت گرمایی



آشکارساز یونیزاسیون شعله ای

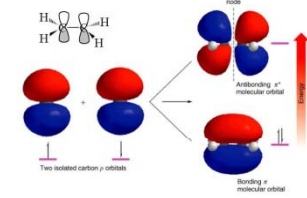


Flame ionization detector

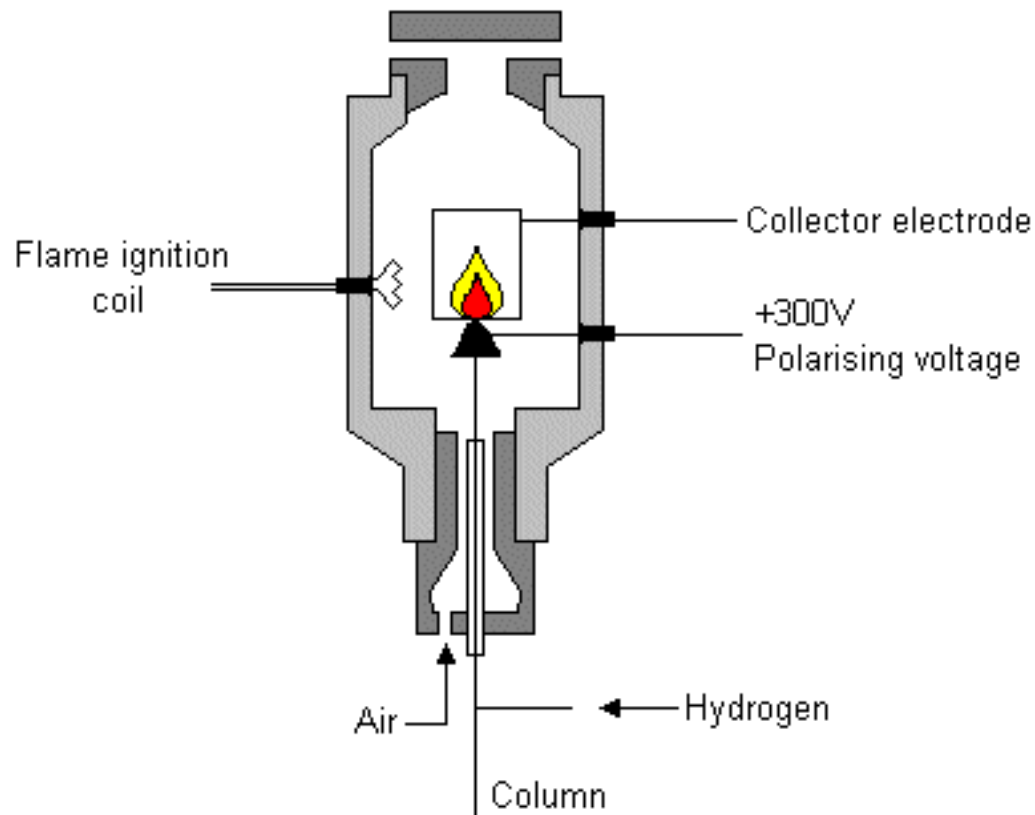
ویژگیهای آشکارساز FID:

- آشکارساز حساس و مخرب نمونه
- غیر حساس به کربنهای اکسیژن دار مانند کربونیل ، کربوکسیلیک
- غیر حساس به گازهای CO_2 ، O_2 ، N_2
- حساس به گروه های الکترون کشنده مانند هالوژن ها ، آمین ها و هیدروکسیل
- حد تشخیص $1-5 \times 10^{-9} \text{ g/ml}$

آشکارساز یونیزاسیون شعله ای



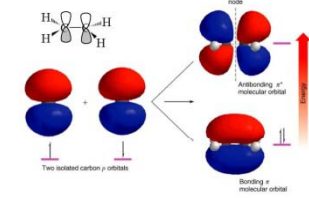
The Flame Ionisation Detector



آشکارساز FID

Electron-capture detector

آشکارساز ربایش الکترون



ویژگیهای آشکارساز ECD:

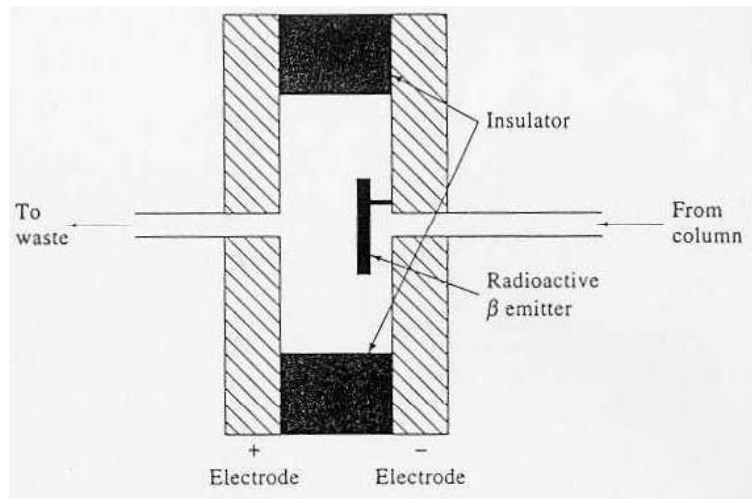
دارای یک منبع تولید اشعه β که گاز حامل را یونیزه می کند.

گزینش پذیری بالا

غیر حساس نسبت به آمین ها ، الکلها و هیدروکربن

حساس به هالوژن ها ، انیدریدها ، پروکسیدها ، کتونها و گروه های نیترو

حد تشخیص $1 \times 10^{-12} \text{ g/ml}$



آشکارساز ECD

www.salampnu.com

سایت مرجع دانشجوی پیام نور

- ✓ نمونه سوالات پیام نور : بیش از ۱۱۰ هزار نمونه سوال همراه با پاسخنامه
- تستی و تشریحی
- ✓ کتاب ، جزوه و خلاصه دروس
- ✓ برنامه امتحانات
- ✓ منابع و لیست دروس هر ترم
- ✓ دانلود کاملاً رایگان بیش از ۱۴۰ هزار فایل مختص دانشجویان پیام نور

www.salampnu.com