

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

شیمی تجزیه دستگاہی

Instrumental Analysis,
Second edition,
Gary D.Christian
and James E.O , Reily

ترجمہ: دکتہ سید احمد میرشکرایہ

درس شیمی تجزیه دستگاہی . ۳ واحد . رشته شیمی و شیمی کاربردی

تہیہ کنندہ : دکتہ عبدالمحمد عطاران

فصل اول

مقدمه ای بر روشهای طیف بینی

هدف کلی:

■ آشنائی با امواج الکترومغناطیسی و کاربرد آنها

■ آشنائی با روشهای طیف بینی از نقطه نظر
محدوده انرژی

■ دستگاہوری و کاربرد آنها در طیف سنجی

هدفهای رفتاری:

■ اصطلاحات و مبانی نظری کلی طیف بینی و
طیف سنجی

■ کاربرد نظریه کوانتومی و روشهای طیف بینی
باتوجه به تغییرات مولکولی

■ طرح کلی و عمومی عوامل و اجزاء یک دستگاہ
طیف سنج

طیف بینی (Spectroscopy):

جداسازی و ثبت تغییرات انرژی هسته ها،
اتمها، یونها، یا مولکولها

تغییرات شامل: تشعشع (emission)، جذب (absorption) و پراش. تفرق یا پخش
(diffraction) ذرات یا امواج الکترومغناطیسی است.

در حالت کلی کاربرد عملی روشهای طیف بینی بر اساس برهم کنش (عمل متقابل) بین
تابشهای الکترومغناطیسی با حالتهای انرژی کوانتایی شده ماده مورد نظر است.

خواص امواج الکترومغناطیسی:

■ خاصیت موجی:

پراش . شکست نور و تداخل

$$c = \lambda \nu , \lambda = c/\nu$$

$$\nu = c/\lambda , \bar{\nu} = 1/\lambda$$

c = سرعت نور در خلاء

λ = طول موج

ν = فرکانس

$\bar{\nu}$ = عدد موجی

■ خاصیت ذره ای:

ماهیت کوانتایی تابش الکترومغناطیسی .

اثر فوتوالکتریک رابطه پلانگ:

$$E = h\nu = hc/\lambda = hc\bar{\nu}$$

E = انرژی بر حسب ژول

h = ثابت پلانگ (6.62×10^{-34})

ν = فرکانس (Hz)

جدول ضرایب تبدیل واحدهای مهم در طیف بینی به یکدیگر

واحد	مولکول / ارگ	cm^{-1}	cal/mole	مولکول / ev
مولکول / ev	1.602×10^{-12}	8065.5	23060	1
cal/mole	6.948×10^{-17}	0.34975	1	4.336×10^{-5}
cm^{-1}	1.986×10^{-16}	1	2.8591	1.240×10^{-4}
مولکول / ارگ	1	5.034×10^{15}	1.439×10^{16}	6.241×10^{11}

تفسیر طیفها توسط بوهر (۱۹۱۴) براساس سه اصل زیر پایه ریزی شد:

۱- سیستمهای اتمی ، بدون تشعشع و جذب و نشر انرژی الکترومغناطیسی در حالت پایدار هستند.

۲- جذب یا نشر انرژی فقط زمانی اتفاق می افتد که سیستم از یک حالت انرژی به حالت دیگر انرژی تغییر یابد.

۳- فرآیند جذب یا نشر انرژی با رابطه $h\nu = E' - E''$ مطابقت دارد.

اختلاف انرژی بین دو حالت سیستم = $E' - E''$

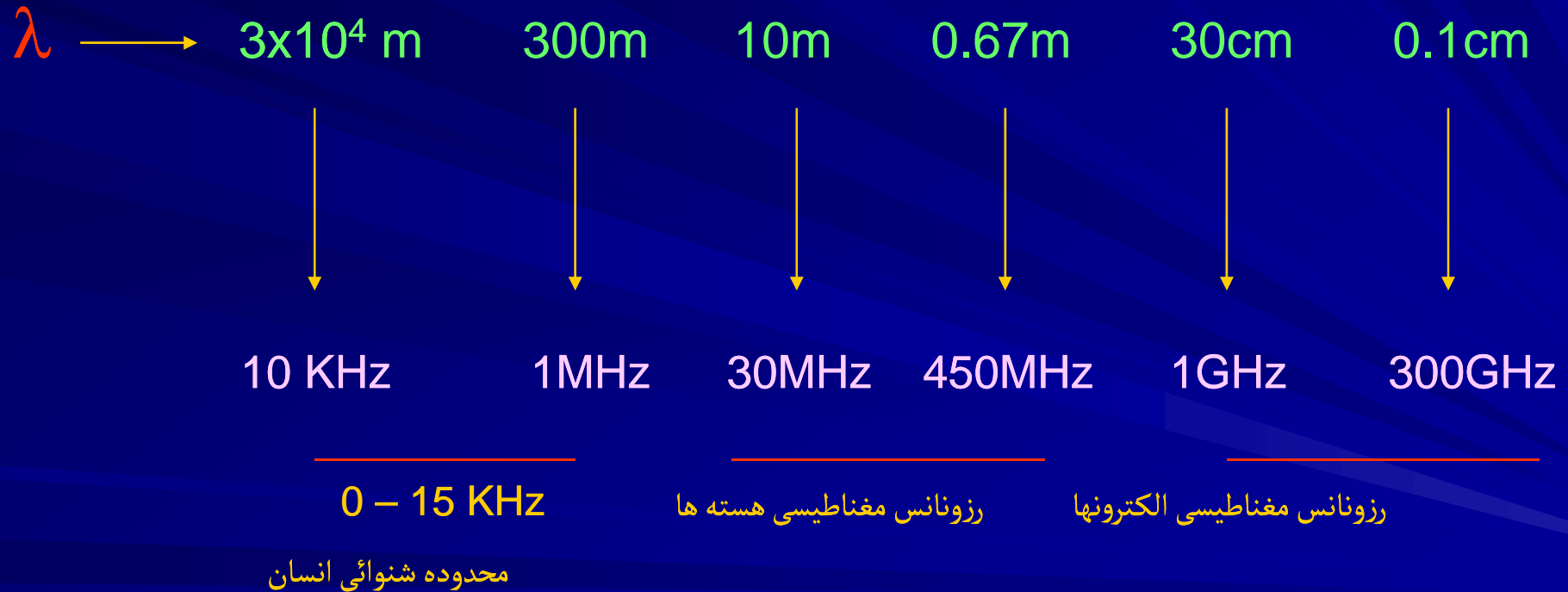
برهم کنش تابش با ماده و تغییرات ایجاد شده:

تغییرات انرژی مربوطه	تابش جذب شده
گذارهای الکترونی , تغییرات چرخشی یا ارتعاشی	مرئی , ماوراء بنفش , اشعه X
ارتعاشای مولکولی همراه با تغییرات چرخشی	زیر قرمز
تغییرات چرخشی	زیر قرمز دور یا میکروموج
تغییرات حاصل بسیار ضعیف است و فقط در میدان مغناطیسی قوی قابل مشاهده میباشد.	فرکانس رادیویی

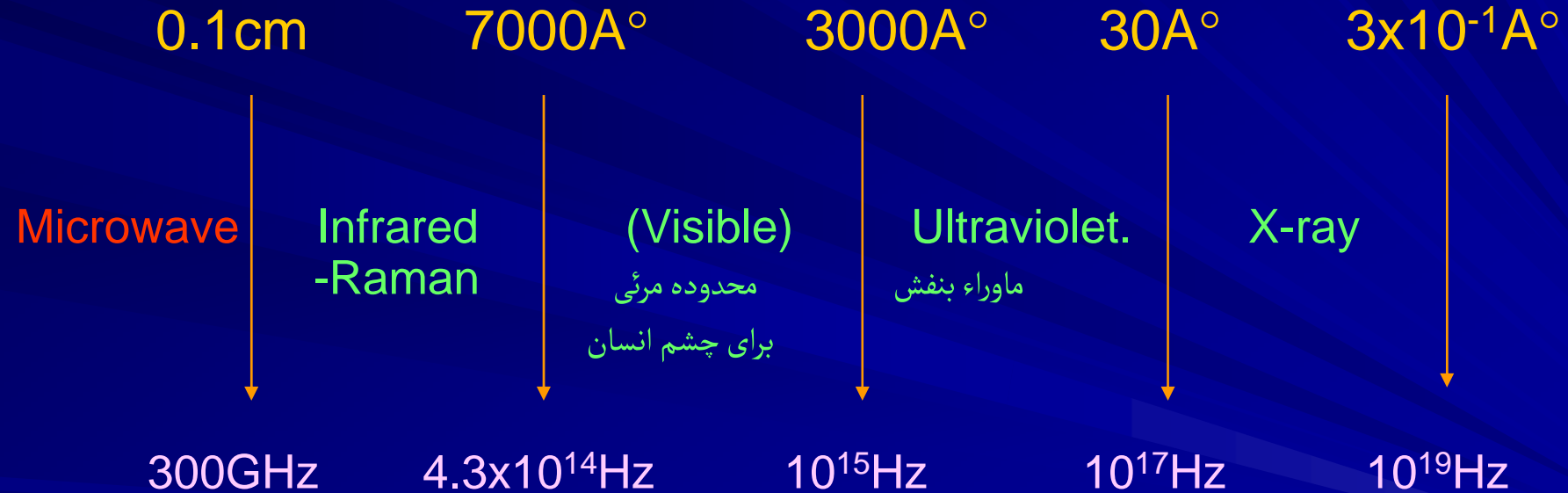
روشهای طیف بینی و حالات انرژی مربوطه:

جفت شدگی اسپین هسته با میدان مغناطیسی خارجی	رزونانس مغناطیسی هسته ای
چرخش مولکولی	طیف بینی میکروموج
جفت شدگی الکترونها منفرد با میدان مغناطیسی اعمال شده	رزونانس اسپین الکترون
چرخش مولکولی . ارتعاش مولکولی . گذارهای الکترونی (فقط در بعضی از مولکولهای بزرگ)	طیف بینی زیر قرمز و رامان
تغییر در انرژی الکترونی . تحریک الکترونهاي ظرفیتی	طیف بینی ماوراء بنفش . مرئی
گذارهای الکترونی درونی . پراش و بازتاب (انعکاس) اشعه X از لایه های اتمی	طیف بینی اشعه X

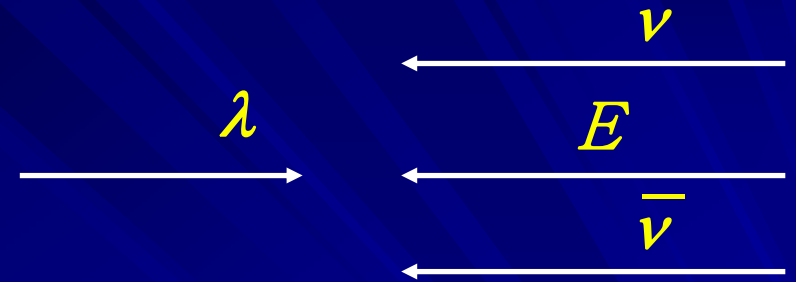
$v = c/\lambda$ $c = 3 \times 10^8$ m/sec طیف الکترومغناطیسی



ادامه طیف الکترومغناطیسی

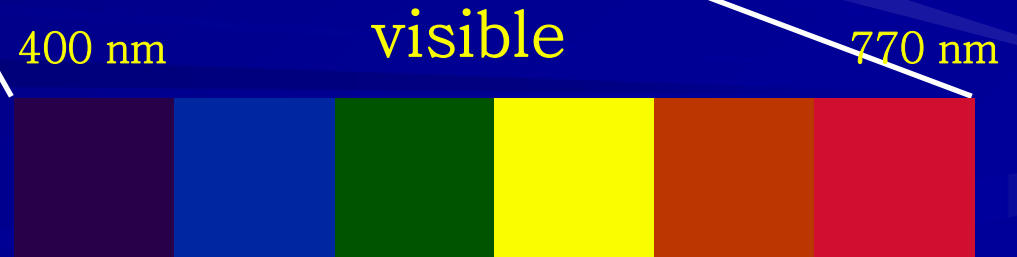


Electromagnetic spectrum



10^{22} 10^{20} 10^{18} 10^{16} 10^{14} 10^{12} 10^{10} 10^8 10^6 10^4 10^2 10^0

ν Frequency/ Hz



قوانین مکانیک کلاسیک

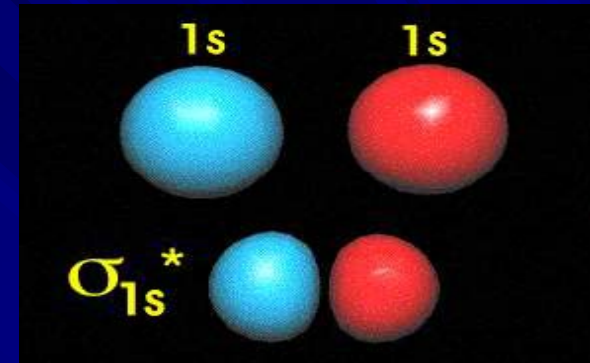
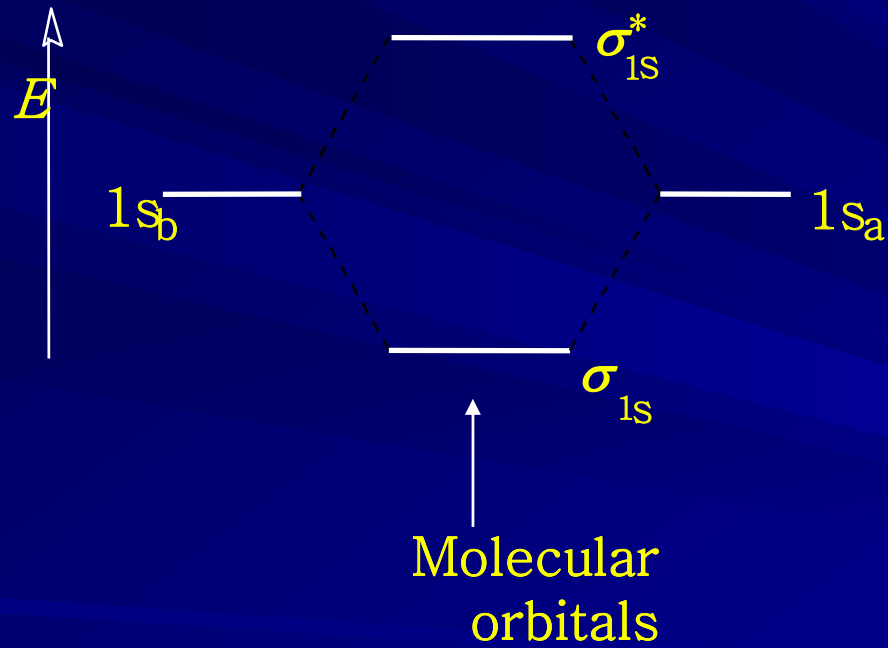
برای اشیاء بزرگ . توپ پینگ پنگ . انرژی پیوسته

قوانین مکانیک کوانتومی

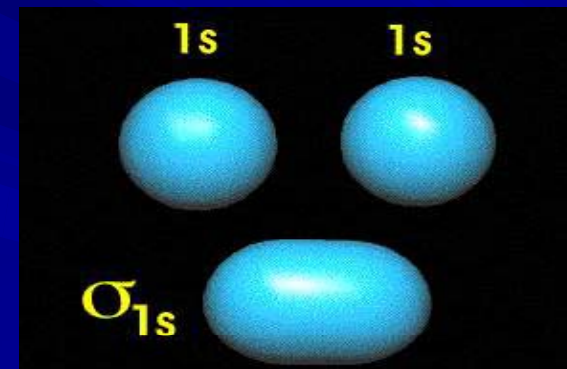
مولکولها . اتمها . الکترونها . اجسام میکروسکوپی . محدودیتها . سطوح انرژی
کوانتایی

جذب تابش توسط الکترون فقط زمانی صورت میگیرد که از انرژی فوتون تابیده شده معادل
اختلاف انرژی بین دو سطح کوانتایی باشد.

Eg. s orbitals

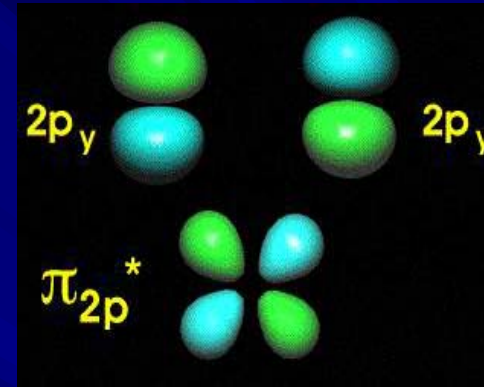


high energy antibonding orbital



low energy bonding orbital

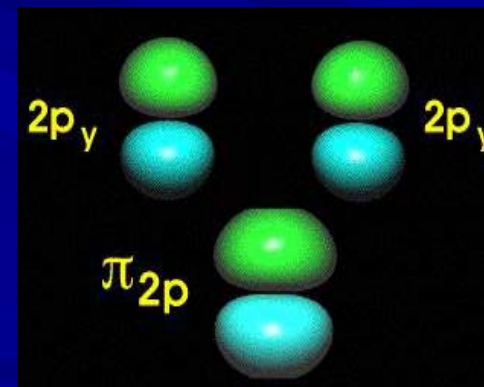
Eg. $2p_z$ combines with $2p_z$
To give σ_{2p_z} and $\sigma_{2p_z}^*$



high energy antibonding orbital

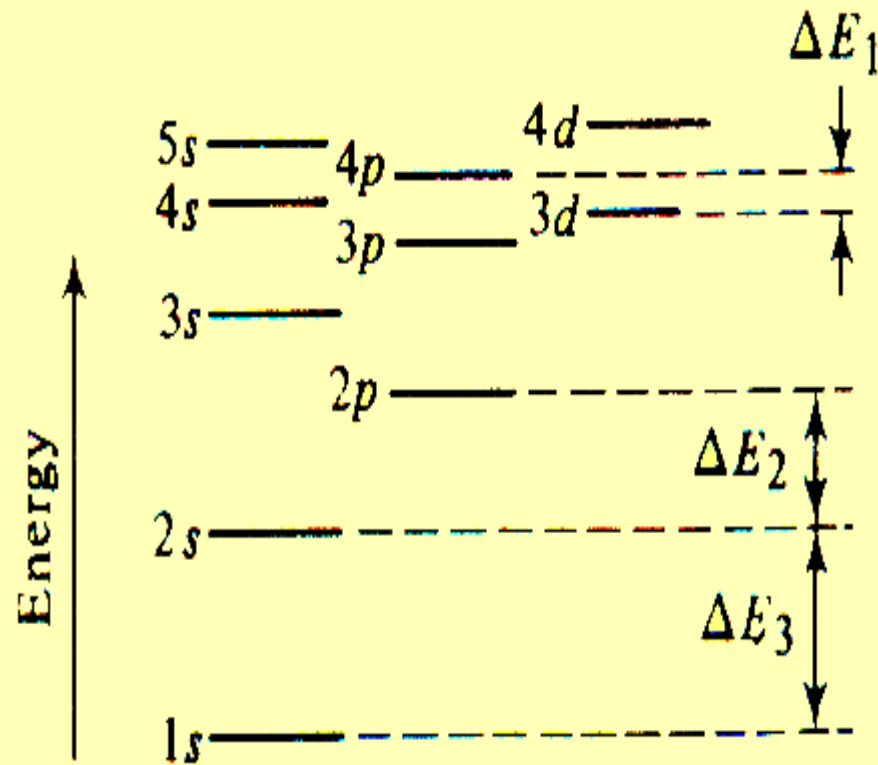
$2p_x$ and $2p_y$ combine to give 2 sets of
 π orbitals

There are thus 6 possible
combinations



low energy bonding orbital

سطوح انرژی اتم چند الکترونی

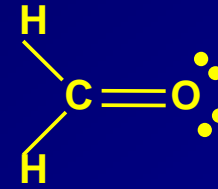


در ناحیه مرئی ΔE_1

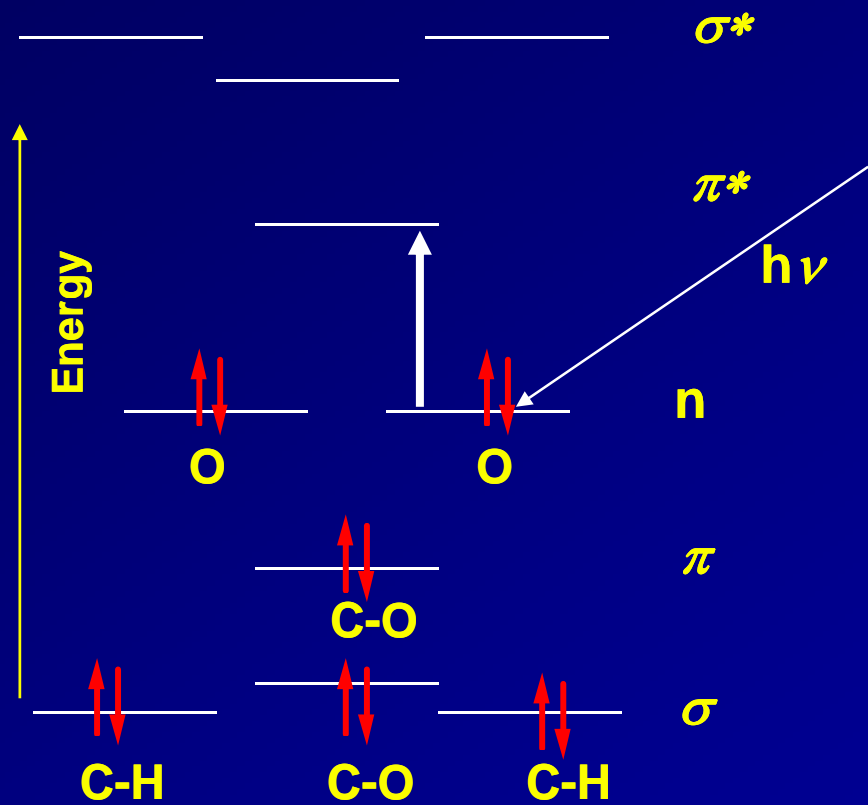
در ناحیه ماوراء بنفش ΔE_2

در ناحیه x-ray ΔE_3

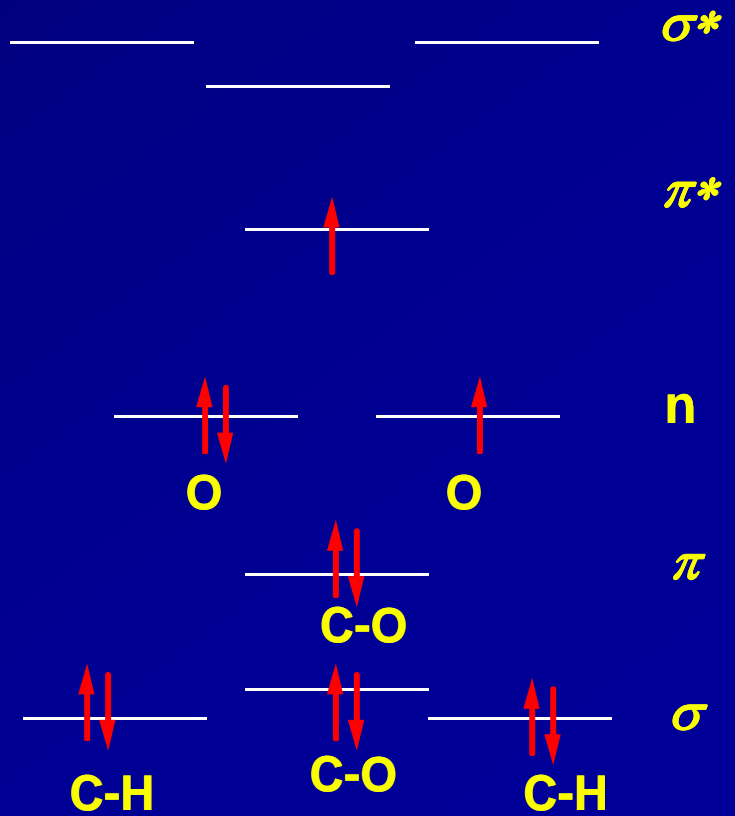
سطوح انرژی اوربیتالهای مولکولی فرمالدهید



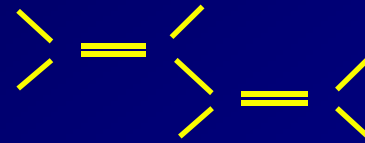
Ground state electron configuration



Excited state electron configuration

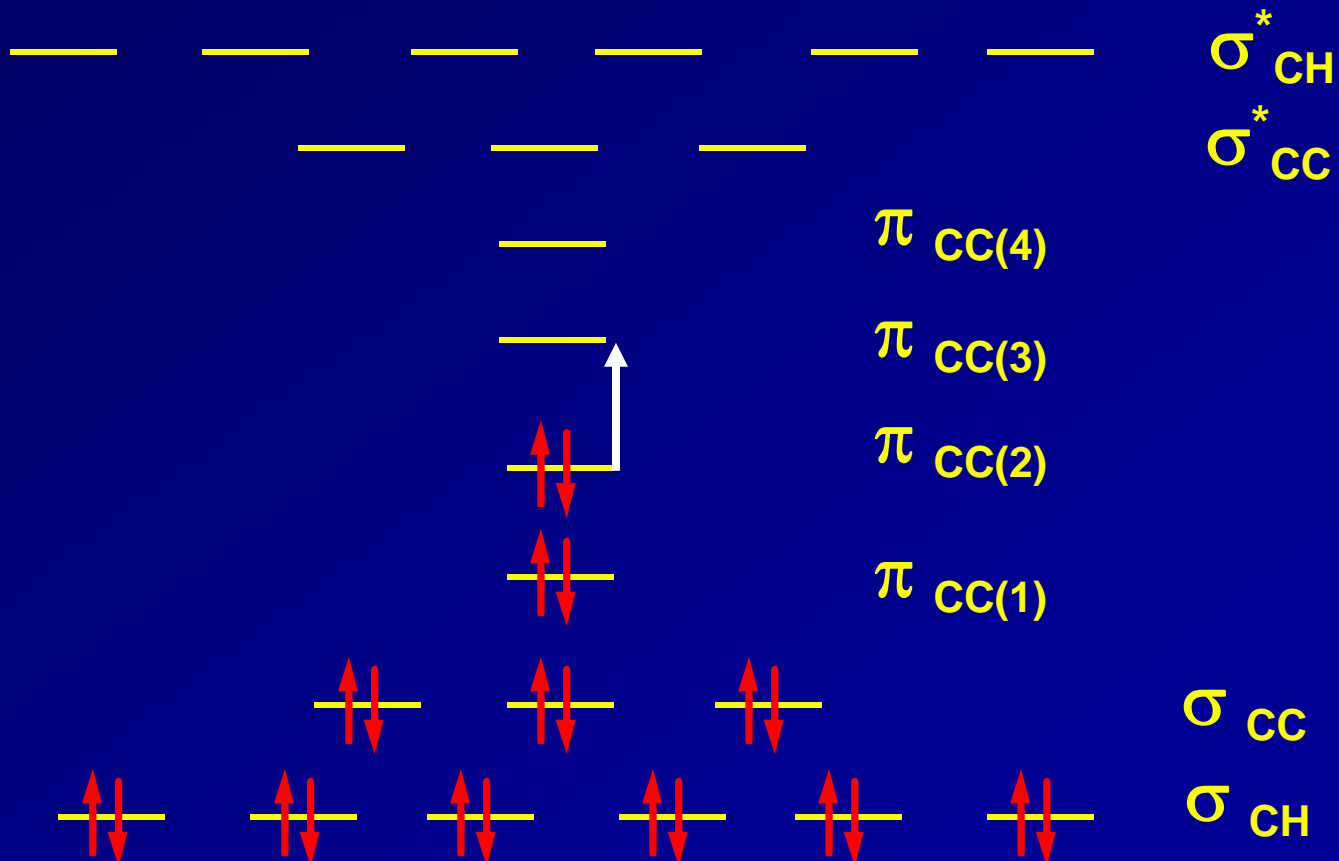


Eg. trans butadiene
4 atoms in conjugation
=4 delocalized orbitals (2 occupied)



6 occupied $\sigma_{\text{C-H}}$ orbitals
3 occupied $\sigma_{\text{C-C}}$ orbitals

**Ground state
 electron configuration**

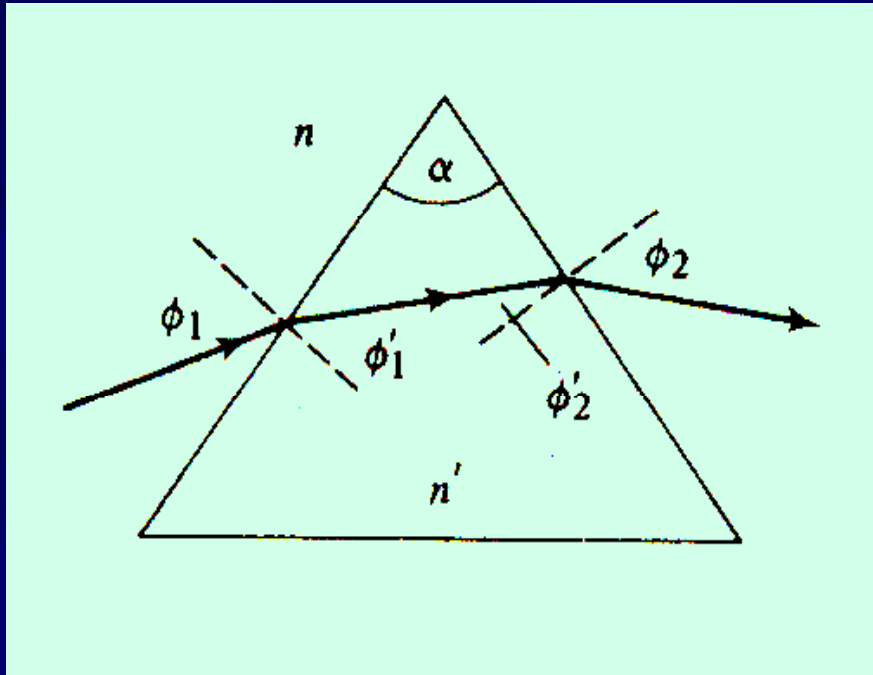


<u>نوع تغییر در انرژی</u>	<u>ناحیه انرژی فوتون جذب شده</u>
سطوح انرژی چرخشی (دورانی) (Rotation)	میکروموج . زیر قرمز دور (Far-IR – Microwave)
سطوح انرژی نوسانی (ارتعاشی) (Vibration)	زیر قرمز متوسط (IR)
سطوح انرژی الکترونیهای ظرفیتی	مرئی . ماوراء بنفش (UV – Vis)

ساختمان یک طیف سنج (Spectrometer)

منبع تابش (Source)	نمونه (Sample)	تجزیه گر یا تکفام ساز (monochromator)	آشکار ساز (Detector)	ثبات (Recorder)
لامپ قوس الکتریکی لیزرها نوسانگرهای رادیو فرکانسی	جامد مایع گاز	فیلتر (Filter) منشور (Prism) شبکه (Grating)	فوتوالکتریک گرمائی گیرنده رادیوئی	کاغذ استاندارد صفحات حساس به نور مثل کاغذعکسبرداری

تکفام سازها:



صافی ها (فیلترها), $\pm 20 \text{ nm}$

منشورها

قانون Snell

$$n \sin \varphi = n' \sin \varphi'$$

$$\frac{\sin \varphi_2}{\sin \varphi'_2} = \frac{n'}{n} = \frac{\sin \varphi_1}{\sin \varphi'_1}$$

φ = زاویه برخورد n = ضریب شکست محیط خارجی

φ' = زاویه شکست n' = ضریب شکست محیطی که شکست در آن انجام میشود.

$n' \sim \lambda$ میزان تغییر در ضریب شکست به جنس منشور و بستگی دارد

در اثر برخورد تمام طول موجها به منشور ، هر طول موج با زاویه معینی از منشور خارج میشود که با چرخاندن منشور می توان طول موجها را از هم جدا کرد و از مسیر نمونه عبور داد.

منشورها از مواد زیر
ساخته می شوند:

NaCl, KBr, CsI
ناحیه زیر قرمز IR

شیشه
ناحیه مرئی
(Vis)

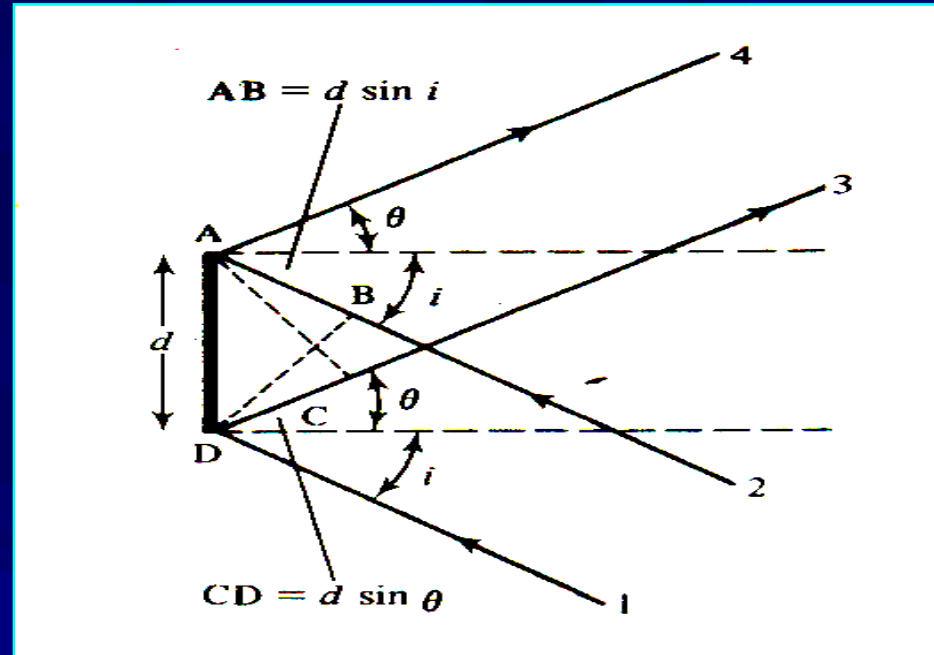
کوارتز
ناحیه ماوراء بنفش
(UV)

شبکه پراش (Grating):

شبکه عبارت است از ردیفهای موازی و هم فاصله از شیارهایی که نزدیک بهم ایجاد شده است تعداد این شیارها حدوداً ۱۲۰۰۰ شیار در یک سانتیمتر میباشد.

توان تفکیک یک شبکه پراش به تعداد شیارها , فاصله آنها و سطح آن بستگی دارد.

هر چه تعداد شیارها بیشتر (فاصله کمتر) و سطح شبکه بیشتر باشد توان تفکیک آن نیز بیشتر است.



$$AB = d \sin i$$

$$CD = d \sin \theta$$

$$n\lambda = d (\sin i \pm \sin \theta)$$

تفاوت مسیر دو اشعه ورودی ۱ و ۲

تفاوت مسیر دو اشعه خروجی ۳ و ۴

چنانچه این اختلاف مسیر مضرب صحیحی از طول موج باشد تداخل اتفاق نمی افتد و آن طول موجها منعکس و بقیه طول موجها در اثر تداخل حذف میشوند و با چرخاندن شبکه میتوان بطور متوالی طول موجها را از هم جدا کرد.

طیف بینی تبدیل فوریه:

طیفهای حوزه فرکانسی:

طیف امواج الکترومغناطیسی در ناحیه مورد مطالعه ، بوسیله تکفام ساز پخش میشود و در هر لحظه فقط بخش کوچکی از طول موجها به نمونه برخورد میکند و اثرات ناشی از جذب یا نشر ثبت میشود.

طیفهای حوزه زمانی یا طیف بینی تبدیل فوریه (FT)

■ در این روش کلیه طول موجها به طور همزمان از طریق دو مسیر که یکی با طول عبور ثابت و دیگری با طول عبور متغیر است به نمونه برخورد کرده پس از جذب طول موجهای معینی توسط نمونه شکل تداخل امواج باقیمانده نسبت به قبل از برخورد با نمونه تغییر کرده و از طریق عملیات ریاضی به کمک کامپیوتر به طیف حوزه فرکانسی تبدیل می گردد و طیف مربوطه ثبت می گردد.

مزایای طیف بینی تبدیل فوریه (FT)

■ چون در این روش نیازی به جدا کردن طول موجها نیست بنابراین زمان طیف بینی خیلی کمتر است.

■ میتوان تعداد زیادی طیف را در زمان معینی در حافظه کامپیوتر ذخیره کرد و سپس از آنها معدل گیری نمود که در این صورت نسبت علامت به لرزش یا سیگنال به نویز (S/N) به نحوه چشم گیری زیاد می شود.

دقت و قدرت تفکیک (Resolution):

■ دقت یا توانایی تفکیک طول موجها توسط يك طيف سنج به تکفام ساز (وسعت شبکه) و عرض شکافهای مکانیکی مسيرعبور نور بستگی دارد.

■ هر چه وسعت شبکه بیشتر و عرض شکاف کمتر باشد ، دقت و قدرت تفکیک بیشتر می شود.

آشکارسازها: (Detectors)

آشکارسازهای غیرگزیننده:
(Unselective Detectors)

پاسخ آن برای تمام فرکانسها
(طول موجها) یکسان است
(مانند ترموکوپلها)

آشکارسازهای گزیننده:
(Selective Detectors)

پاسخ آن نسبت به فرکانس
(طول موج) اولیه تغییر میکند
(مانند آشکارسازهای فوتو الکترونی
و صفحات عکاسی حساس)

کاربردهای طیف بینی:

طیف بینی رزونانس
مغناطیسی هسته (NMR)

طیف بینی مادون قرمز
و رامان (IR)

طیف بینی ماوراء بنفش
مرئی (UV/Vis)

مطالعه ساختمان مولکولها
و نحوه قرارگرفتن اتمهای
هیدروژن و کربن

مطالعه ساختمان مولکولها
و شناسایی پیوندها
و گروههای عاملی

انتقالات الکترونی شناسایی
پیوندهای غیراشباع و جفت
الکترونیهای غیر پیوندی

انواع طیف بینی:

طیف بینی فلورسانس

تجزیه و تحلیل
ساختمان ترکیبات
آلی و معدنی

طیف بینی جرمی
MS

تجزیه و تحلیل
ساختمان مولکولهای آلی
و ایزوتوپ های عناصر

طیف بینی اشعه **X**
X-Ray spectrometry

شناسائی
لایه های الکترونی عناصر
و ساختمان کمپلکسها

طیف بینی رزونانسی
اسپین الکترون (**ESR**)

چگونگی توزیع الکترونها
جفت نشده در مولکول
را نشان می دهد

فصل دوم

هدف:

۱- آشنائی کامل با طیف بینی جذبی ماوراء بنفش و

مرئی (UV/Vis)

۲- ویژگیهای دستگاهی و کاربرد آنها در تجزیه های

کیفی و کمی

۳- شناسائی ترکیبات شیمیائی

روشهای طیف بینی
جذبی:

روشهای رنگ سنجی:

روشهای نورسنجی
Photometry (فتومتری)
تجزیه کمی:

برای تشخیص کیفی و
ساختمان ترکیبات شیمیایی
مثل جفت الکترونهاي غير
پیوندي و ترکیبات غیراشباع

تعیین مقدار ماده بر
اساس جذب نور مرئی

مقدار نور جذب شده
به غلظت ماده
جاذب بستگی دارد

جذب مولکولی تابش:

در ناحیه UV/Vis به ساختمان مولکولی بستگی دارد.

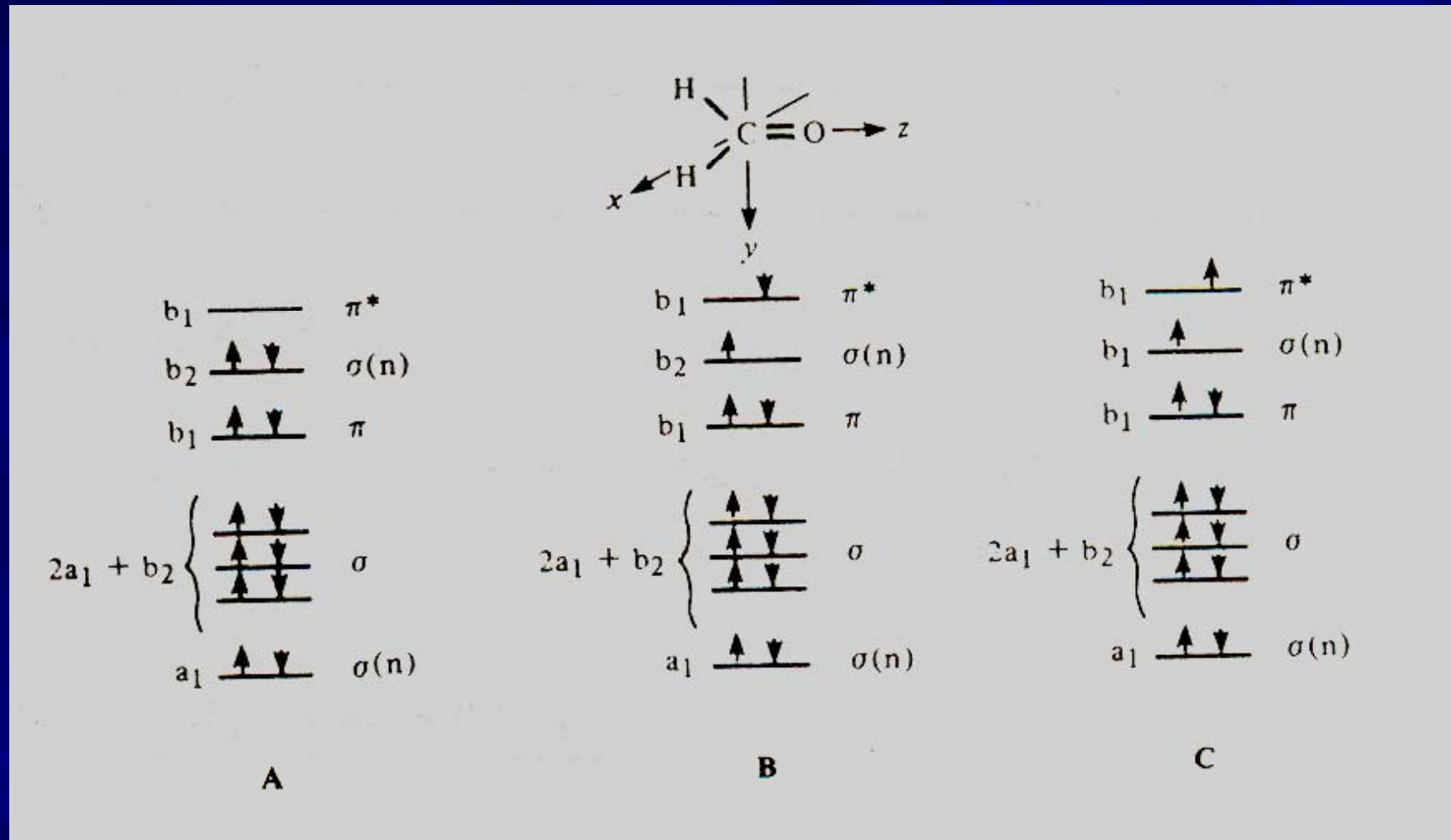
مثال :

فرمالدئید: $HCHO$ و ۱۲ الکترون ظرفیتی

۳ جفت الکترون ← ۳ پیوند σ

۱ جفت الکترون ← ۱ پیوند π

۲ جفت الکترون ← ۲ جفت الکترون غیر پیوندی



A حالت پایه

B آرایش الکترونی یکتائی

C آرایش الکترونی سه تائی

برای جذبهای مولکولی

$$E = E_{el} + E_{rot} + E_{vib}$$

انرژی نوسانی + انرژی چرخشی + انرژی الکترونی = انرژی کل

جذب اتمی: ساده است ، چون

انرژی چرخشی و نوسانی ندارد

(فقط جذب الکترونی)



جذب مولکولی: پیچیده است ،

چون جذبهای متعدد و نزدیک بهم دارد.

$$E_{el} > E_{rot} > E_{vib}$$

UV/Vis

IR

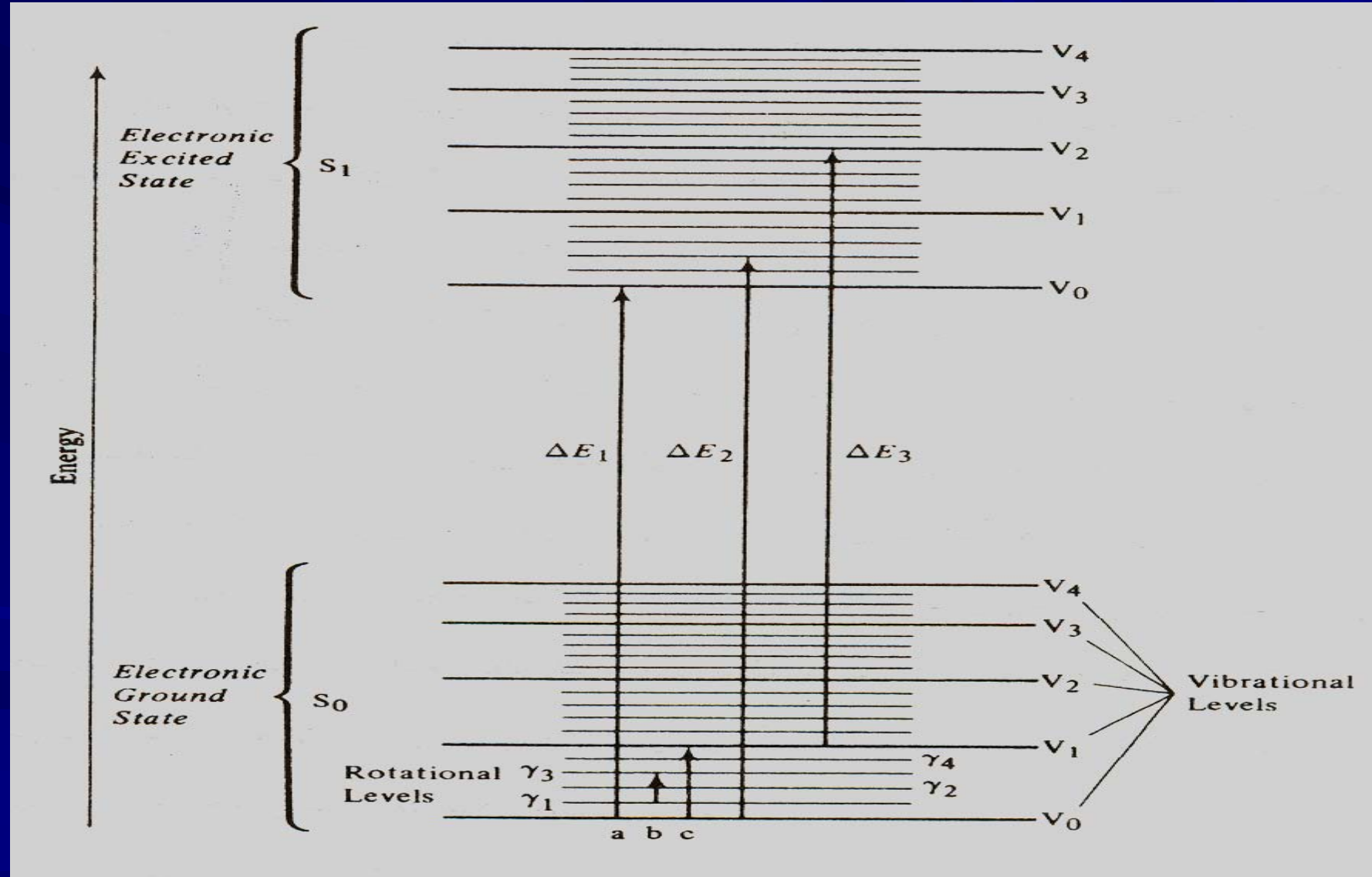
Radio frequency

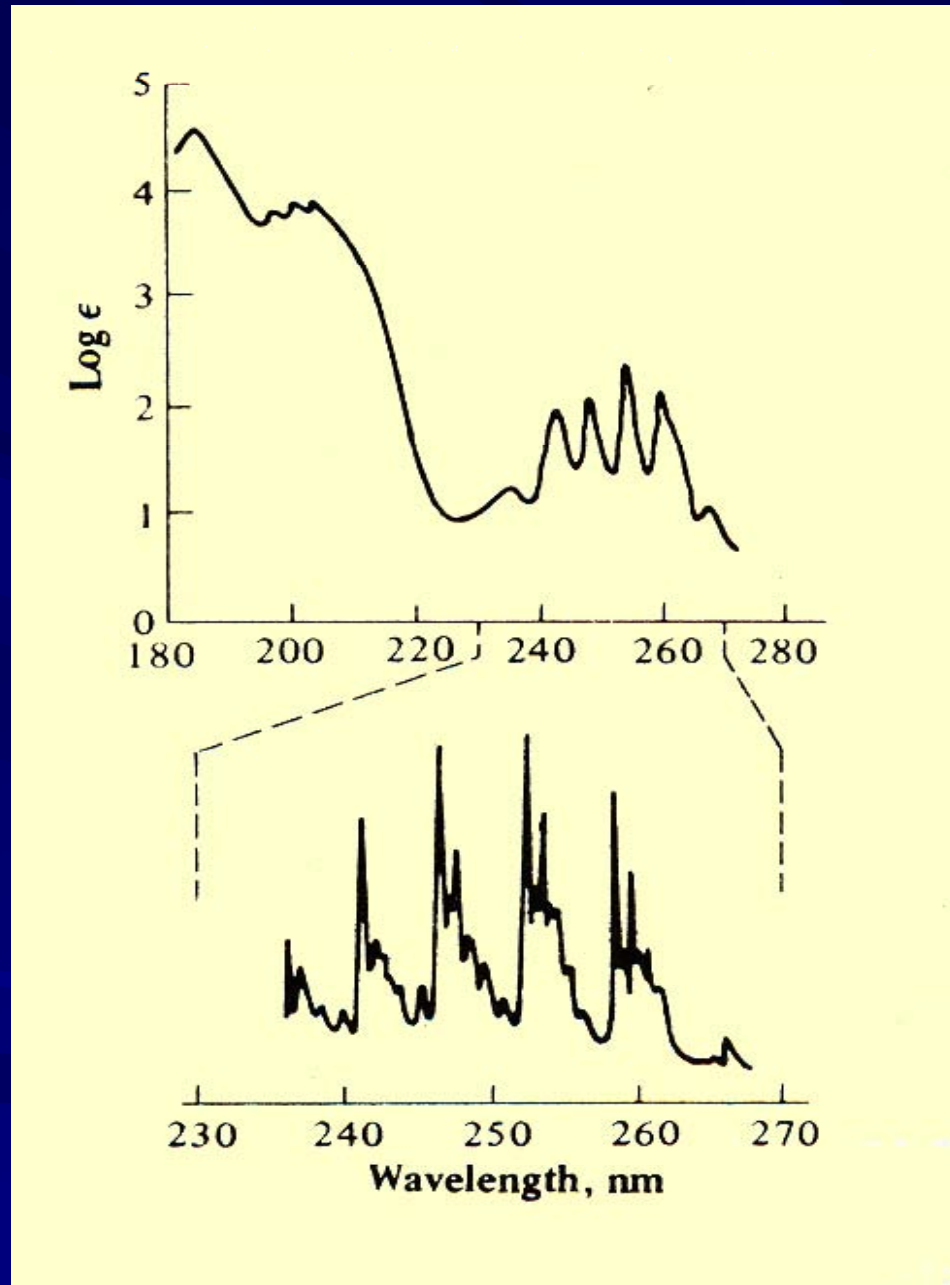
جذب اتمی ← خطهای باریک و مجزا

جذب مولکولی ← نوارهای جذبی

(تشکیل شده از تعداد بسیار زیادی خطوط جذبی نزدیک بهم)

سطوح انرژی الکترونی، ارتعاشی و چرخشی





طیفهای مولکولی
تحت تأثیر برخوردهای
مولکولی و انتقال انرژی

(A) محلول بنزن در اتانول

(B) بخار بنزن

قواعد گزینش در جذب

برای یک انتقال علاوه بر مقدار انرژی شرایط مناسب هم لازم است

مثلاً:

۱- $\Delta S=0$ در اثر انتقال اسپین الکترون نباید تغییر کند

۲- تقارن حالت ابتدایی و حالت نهایی (شکل اوربیتالهای مولکولی $HCHO$)

۳- همپوشانی اوربیتالی

حالت‌های خاص:

انتقال ممنوع حالت یکتائی به سه تائی در حضور مواد پارامگتیک مثل O_2 و NO یا در حلال‌های حاوی اتم‌های سنگین مثل C_2H_5I با شدت صورت می‌پذیرد.

انتقالهای الکترونی:

اصل فرانک - کوندون:

انتقالهای الکترونی وقتی اتفاق می افتد که بین دو حالت انرژی مولکولی فاصله هسته ها اختلاف زیادی نداشته باشد.

نظریه بورن - اپنهایمر:

در زمان انتقال الکترون (۱۰-۱۵ ثانیه) حرکت هسته قابل چشم پوشی است.

نامگذاری و اصطلاحات در طیف نوری

اصطلاحی که توصیه نمیشود	تعریف	علامت	نام
چگالی نوری، خاموشی، جاذبیت	$-\log T$	A	جذب
شاخص جاذبیت، شاخص جذب کننده، ضریب خاموشی	A/bc	a	ضریب جذب
1 یا d	طول داخلی سلول	b	طول مسیر
شاخص جاذبیت مولی، ضریب خاموشی مولی، ضریب جذب مولی	A/bc	ϵ	ضریب جذب مولی
انتقالی	I/I_0	T	عبور
میلی میکرون و میکرون	$10^{-9}m, 10^{-6}m$	nm, μm	طول موج
—	طول موج مربوط به جذب ماکزیمم	λ_{max}	ماکزیمم جذب

انتقالهای الکترونی

مثال	ناحیه طیف الکترونی	گذار
CH ₄ در 125nm	ماوراء بنفش خلاء	$\sigma \rightarrow \sigma^*$
استن در 190nm متیل آمین در 213nm	ماوراء بنفش دور. گاهی ماوراء بنفش نزدیک	$n \rightarrow \sigma^*$
آلدئیدهای اشباع شده در 180nm	ماوراء بنفش	$\pi \rightarrow \pi^*$
استن در 277nm نیتروز-t- بوتان در 465nm	ماوراء بنفش نزدیک و مرئی	$n \rightarrow \pi^*$

رنگیارها :

گروههائی که خودشان فاقد رنگ ولی باعث قدرت رنگ را برای رنگسازها افزایش می دهند

$n \rightarrow \sigma^*$ الکترونهاي
غير پيوندي ظرفيتي

رنگسازها :

جذب نور بوسیله يك يا ضد اتصال اشباع نشده

$\pi \rightarrow \pi^*$ گروههاي
کووالانسي غير اشباع

گروههای رنگساز مهم:

ϵ_{\max}	λ_{\max} , nm	گروه رنگساز
8000	185	>C=C<
6000	175	$-\text{C}\equiv\text{C}-$
900	188	>C=O
2500	195	$-\text{NH}_2$
20	210	$-\text{CHO}$
50	205	$-\text{COOR}$
60	205	$-\text{COOH}$
8000, 14	252, 371	$-\text{N}=\text{N}-$
100, 20	300, 665	$-\text{N}=\text{O}$
14	270	$-\text{NO}_2$
400	205	$-\text{Br}$

انتقالات الکترونی :

ترکیبات اشباع شده با اتمهای
دارای جفت الکترون آزاد

R-I 220nm
R-S-R 215nm
 $n \rightarrow \sigma^*$

پیوندهای ساده و
ترکیبات اشباع شده

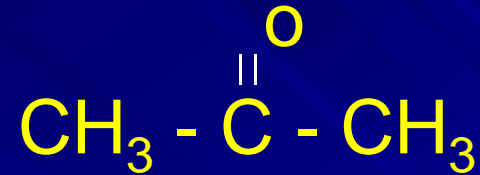
$\sigma \rightarrow \sigma^*$ UV/خلاء
CH₆ 125nm , C₂H₆ 135nm

ترکیبات غیر اشباع آلکنهای مزدوج و

غیر مزدوج

اتیلن	193nm
۱ و ۳ بوتادین	219nm
هگزا تری ان	258nm
اکتاتترا ان	300nm

ترکیبات با گروه کربونیل



ضعیف



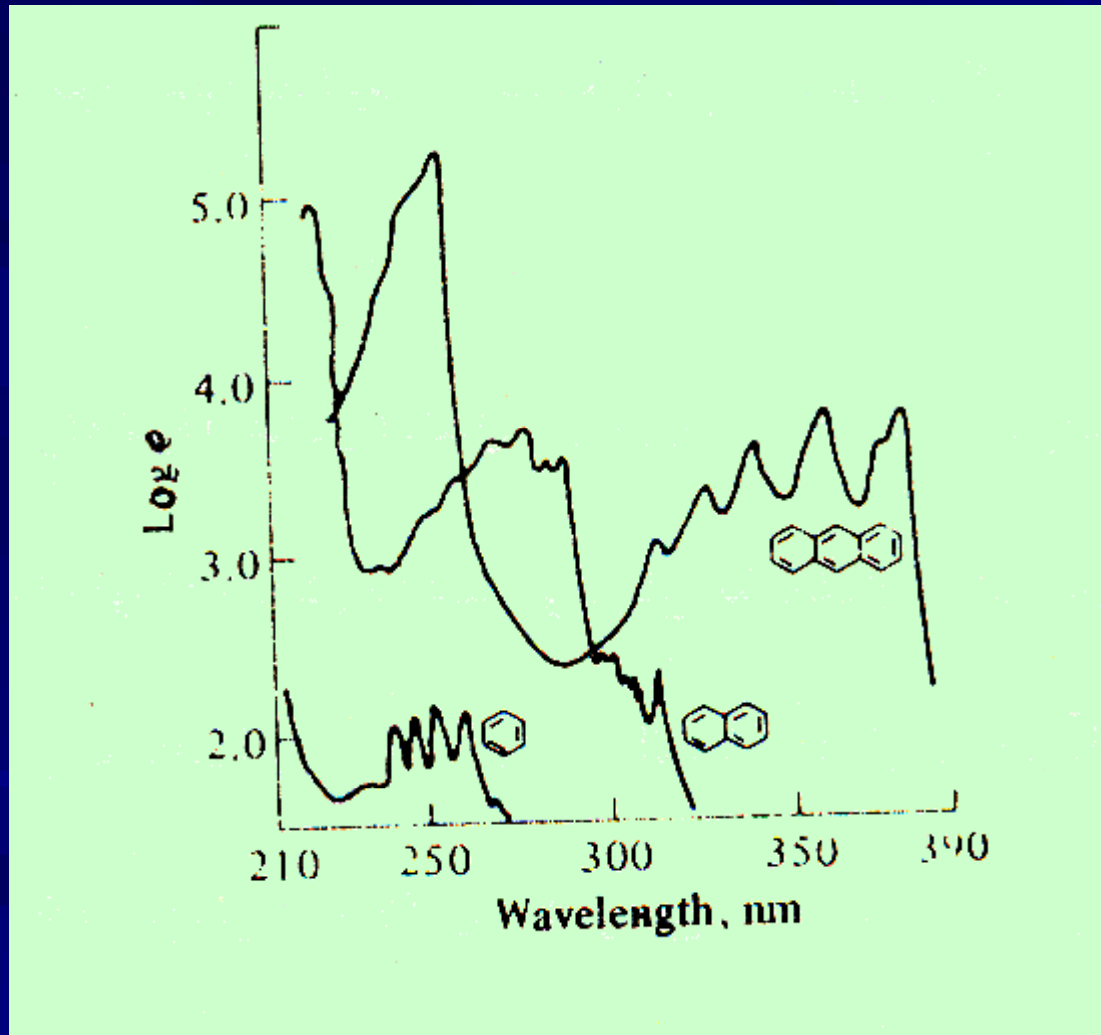
قویتر



قوی



هیدروکربنهای آروماتیک



طیفهای جذب ماوراء
بنفش بنزن ، نفتالین و
آنتراین در اتانول

تداخل نوارهای جذبی
و تشکیل نوار پهن

در حلالهای قطبی

پیکهای مجزا و باریک

در حلالهای غیر قطبی

تفکیک پیکها کامل

بخار بنزن

ترکیبات آزو (-N=N-)

$S-P \rightarrow \pi^*$ 215 nm

$\pi \rightarrow \pi^*$ 285 nm

($\Phi-N=N-\Phi$)

در آزوبنزن $n \rightarrow \pi^*$ 445 nm (قرمز آجری)

اثر حلال بر جذب گروههای رنگساز

■ تأثیر متقابل الکترواستاتیکی بین گروههای رنگساز قطبی (کربونیل) با حلال باعث پایداری حالت پایه سطوح الکترونی

در نتیجه :

■ **blue shift** بطرف انرژی بیشتر $n \rightarrow \pi^*$

■ **red shift** بطرف انرژی کمتر $\pi \rightarrow \pi^*$

طیف بینی جذبی کمی:

اندازه گیری غلظت مواد معدنی بر اساس جذب تابش

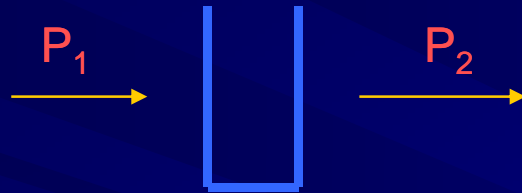
مقادیر کم مواد معدنی. میزان جذب و مقایسه با جذب نمونه های استاندارد

شناسائی کیفی:

گروههای رنگساز در مولکولهای دارای جذب مخصوص بخود میباشد

در ناحیه UV (ترکیبات) ϵ و λ_{\max}

مقدار جذب تابش



$$\%T = (P_2/P_1) \times 100$$

$$-\log T = -\log (P_2/P_1) = A \varepsilon bc$$

C = غلظت مولار

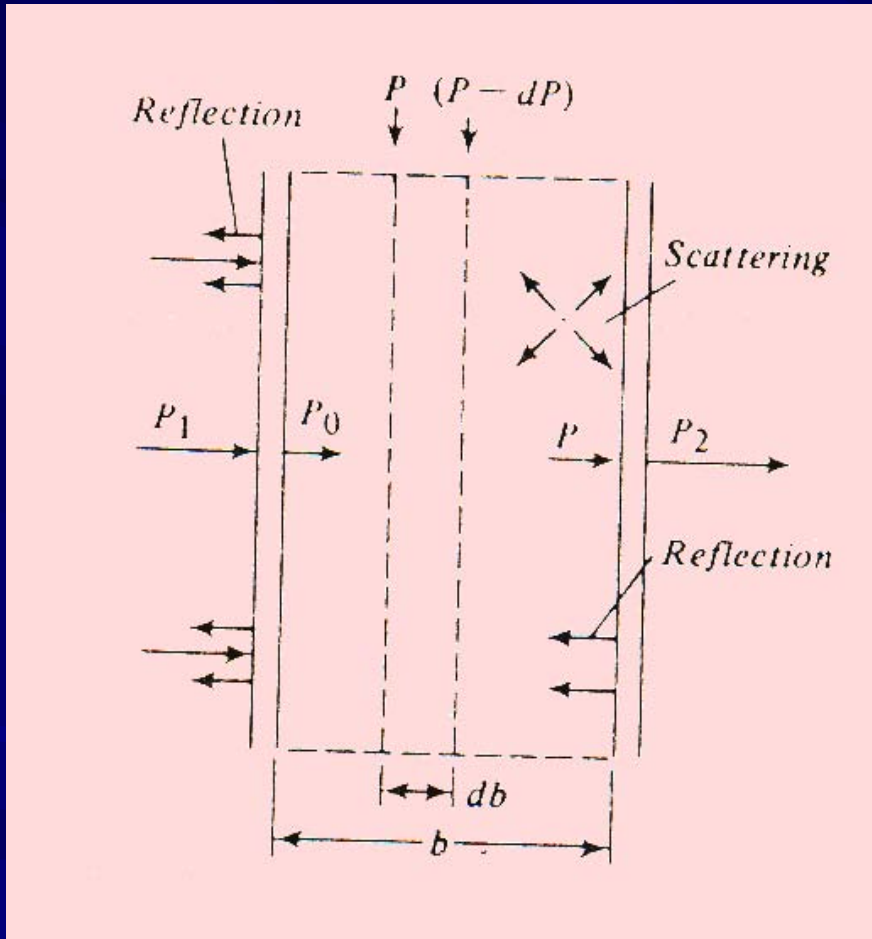
b = طول مسير

ε = ضريب جذبي مولي

A = جذب

T = عبور

قانون بیر (بیر. لامبرت)



$$-\frac{dp}{p} = kc \, db$$

$$\int_{P_0}^P \frac{dp}{p} = -k \int_0^b c \, db$$

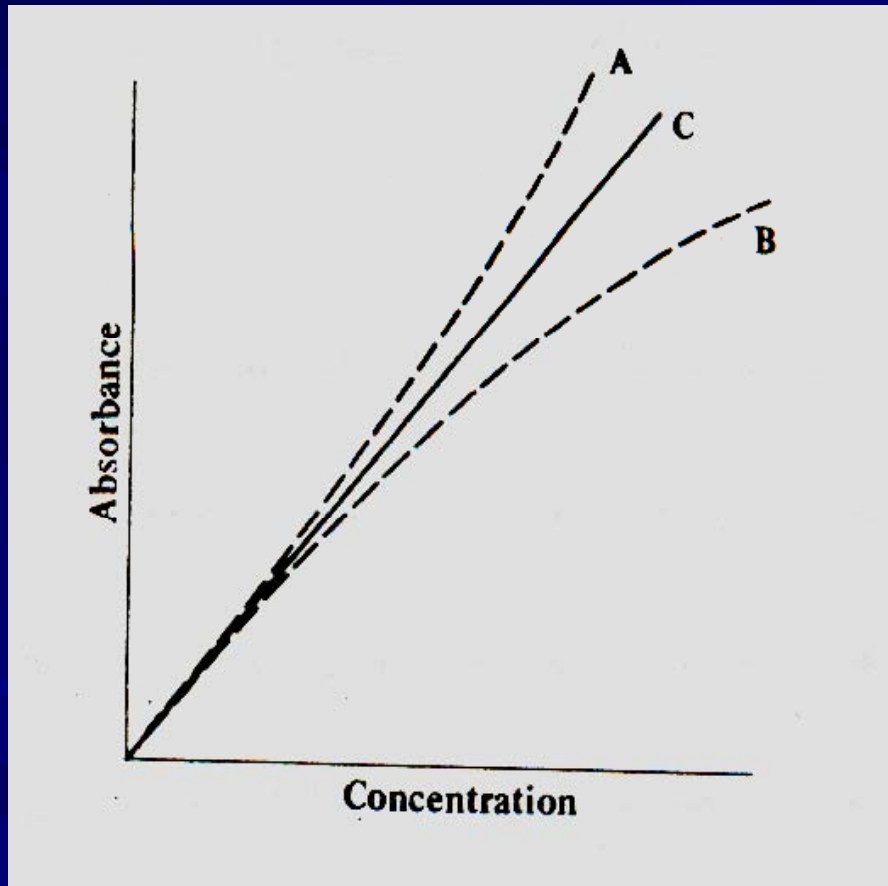
$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -kbc =$$

$$2.303 \log\left(\frac{P}{P_0}\right)$$

$$-\log\left(\frac{P}{P_0}\right) =$$

$$-\log T = A = \epsilon bc$$

انحراف از قانون بیر:



■ مطابق انحراف از قانون بیر

$$A = \epsilon b c$$

مقدار جذب با غلظت رابطه خطی دارد برای اندازه گیری غلظت با استفاده از محلولهای استاندارد با غلظت کاملاً مشخص

علت پیدایش انحراف از قانون بیر:

عوامل شیمیائی

با ثابت نگه داشتن غلظت
حالت تعادل.

عوامل دستگاهی

(رسم منحنی تغییرات جذب بر
حسب طول سلول در غلظت ثابت):

نوسانهای ولتاژ برق .
پایدار نبودن منبع نور .
پاسخ غیرخطی آشکارساز
و تقویت کننده

عوامل حقیقی :

ثابت نبودن ضریب شکست
محلول در غلظتهای مختلف

چگونه می توان انحراف از قانون بیر را به حداقل میرساند:

۱- استفاده از دستگاههای دو پرتوئی (double – beam)

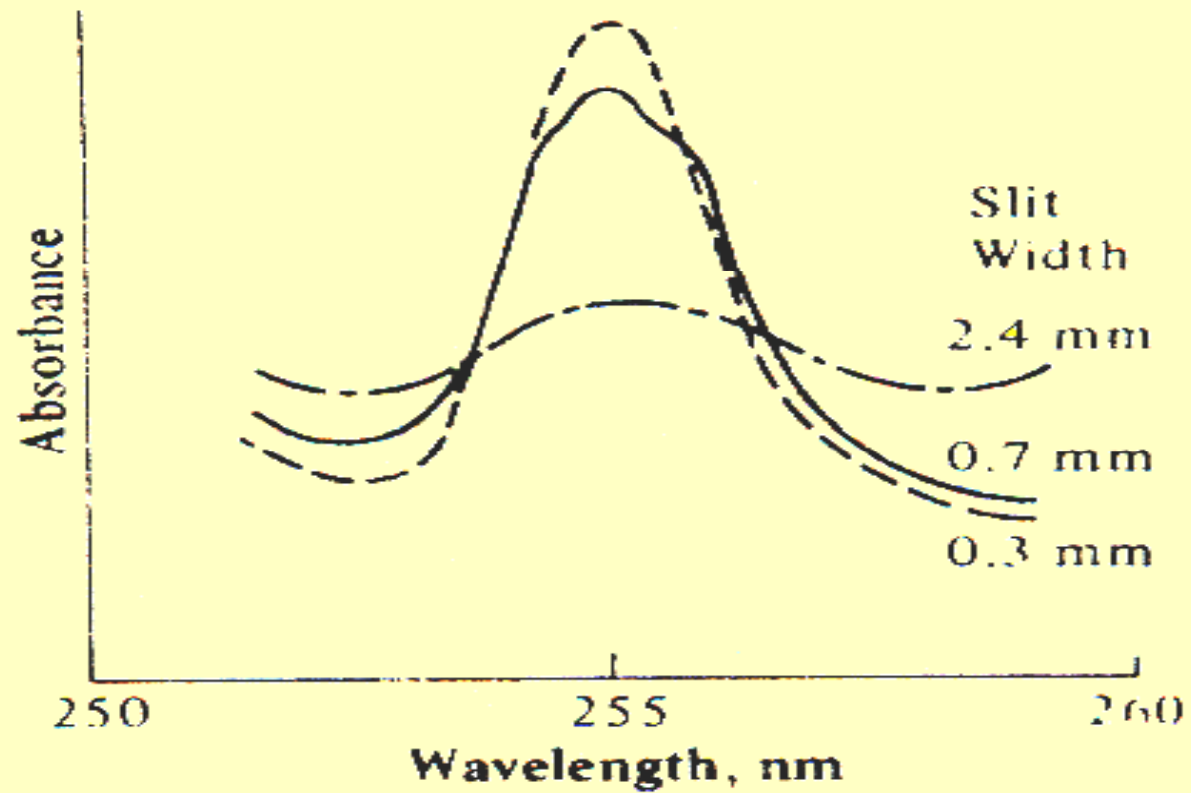
۲- تابش تکفام

به حداقل رساندن پهنای باند عبوری

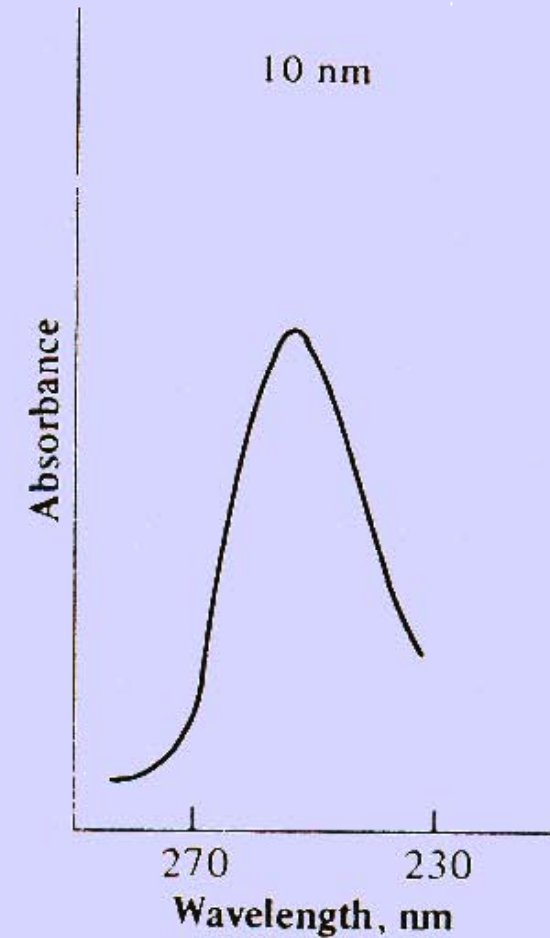
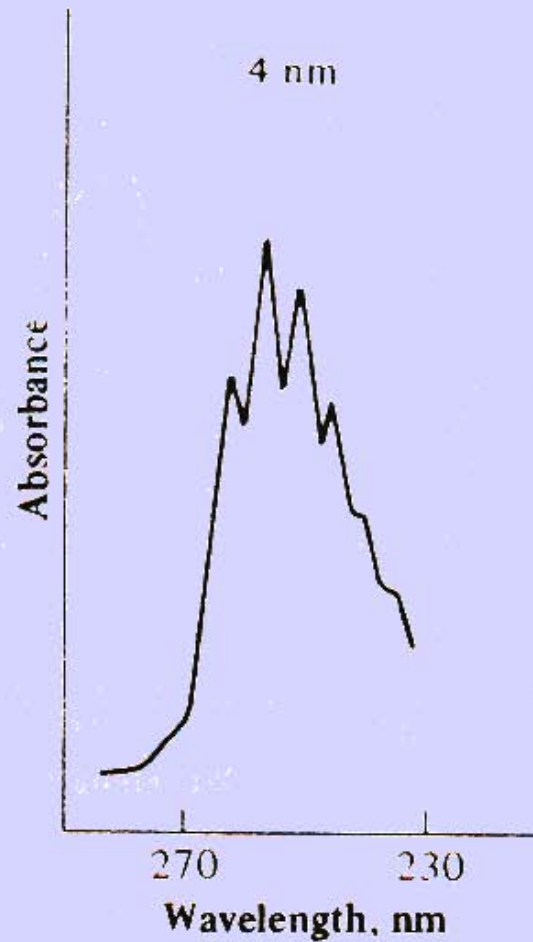
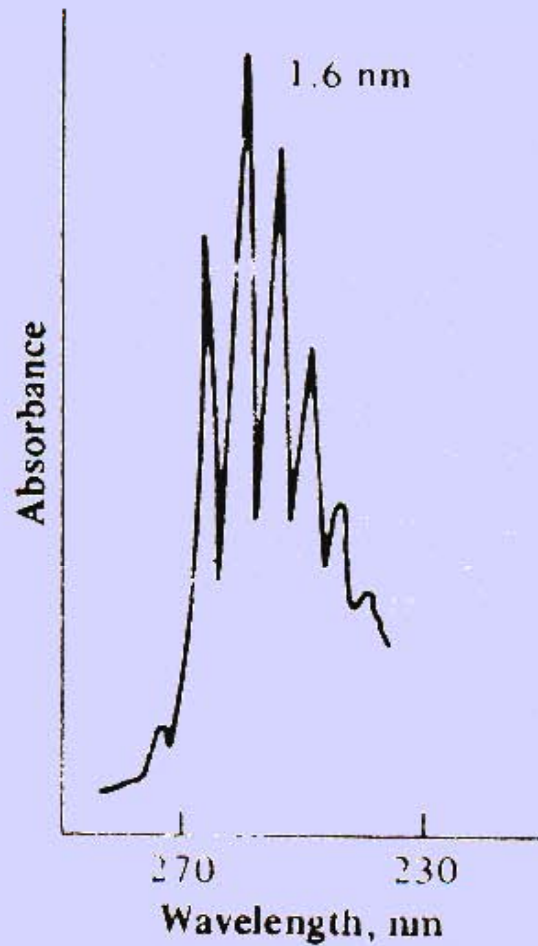
$$\Delta\lambda \longrightarrow 0 , \lambda_{\max} \pm \Delta\lambda$$

$\Delta\lambda > 0$ روی ε تاثیر می گذارد و باعث تغییر شیب منحنی کالیبراسیون می گردد.

۳- به حداقل رساندن پهنای شکاف (band width , slit width):



اثر پهنای نوار طیفی بر طیف جذبی بنزن (spectral band width)



۴- نورهای سرگردان (Stray ligths):

نورهای سرگردان باعث انحراف منحنی در اندازه گیری غلظت میشوند در دستگاههای تک پرتوئی ناحیه مرئی انحراف بیشتر است محفظه نمونه میبایست کاملاً بسته و تاریک باشد.

۵- تغییرات عوامل شیمیائی باید به حداقل ممکن برسد.

تفکیک . تجمع . تشکیل کمپلکس . پلیمر شدن . واکنش با
حلال و تغییرات pH و ... سیستم میبایست در حالت
تعادل باشد.

۶- جذب در یک نقطه ایزو بستیک (isobestic point):

در یک طول موج علاوه بر گونه مورد نظر همزمان گونه دیگری هم جذب داشته باشد چنانچه دو گونه با هم تعادل جابجائی و ϵ مشترک داشته باشند قانون بیر صادق است.

۷- حلال :

قطبیت حلال روی جذب و طول موج جذب اثر میگذارد.

$n \rightarrow \pi^*$ (blue shift) , $\pi \rightarrow \pi^*$ (red shift)
(جابجائی قرمز) (جابجائی آبی)

۸. درجه حرارت :

تغییرات درجه حرارت باعث تغییر در
حالت تعادل می شود

۹. اثرات نوری :

فلوئورسانس در اثر پرتو UV و پراکندگی
مواد کلوئیدی

انتخاب طول موج مناسب:

فقط گونه مورد نظر جذب داشته باشد

حذف عوامل مزاحم:

جداسازی و خالص سازی نمونه مورد نظر

انتخاب شرایط مناسب:

۱. pH ۲. درجه حرارت ۳. غلظت واکنشگر

۴. زمان به تعادل رسیدن ۵. ترتیب افزودن واکنشگرها ۶. پایداری ماده

جاذب ۷. پوشانندگی برای حذف مزاحمتها ۸. انتخاب حلال مناسب (ترکیبی بین

آب و حلالهای آلی) ۹. غلظت نمک (قدرت یونی محلول)

خطاهای نورسنجی:

__ در دستگاههای ساده $A = 0.2 - 0.7$ ، $T = 20\% - 60\%$

__ در دستگاههای جدید محدوده نورسنجی وسیع تر شده است

__ به حساسیت و دقت آشکار سازها بستگی دارد

کاربردهای روشهای طیف نورسنجی:

تجزیه مخلوطها:

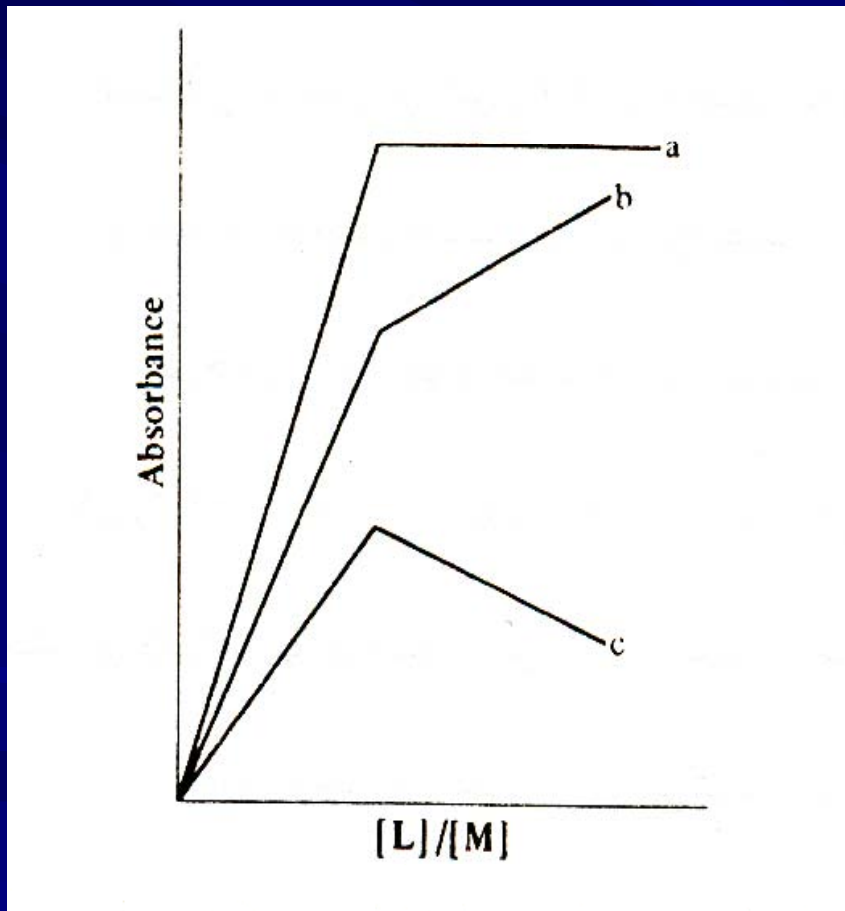
جذب يك خاصیت جمع پذیر است میتوان چند گونه را در حضور هم اندازه گیری کرد

$$A = A_1 + A_2 = \varepsilon_1 b c_1 + \varepsilon_2 b c_2 \quad \text{جذب در } \lambda$$

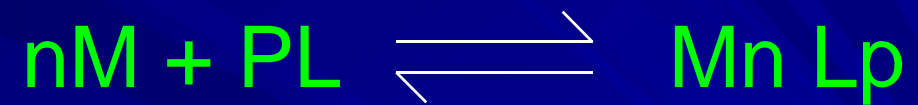
$$A' = A'_1 + A'_2 = \varepsilon'_1 b c_1 + \varepsilon'_2 b c_2 \quad \text{جذب در } \lambda'$$

$$(A/\varepsilon_1 b) = c_1 + (\varepsilon_2/\varepsilon_1) c_2 \quad \text{روش ترسیمی}$$

تعیین استرکیومتری واکنشها:



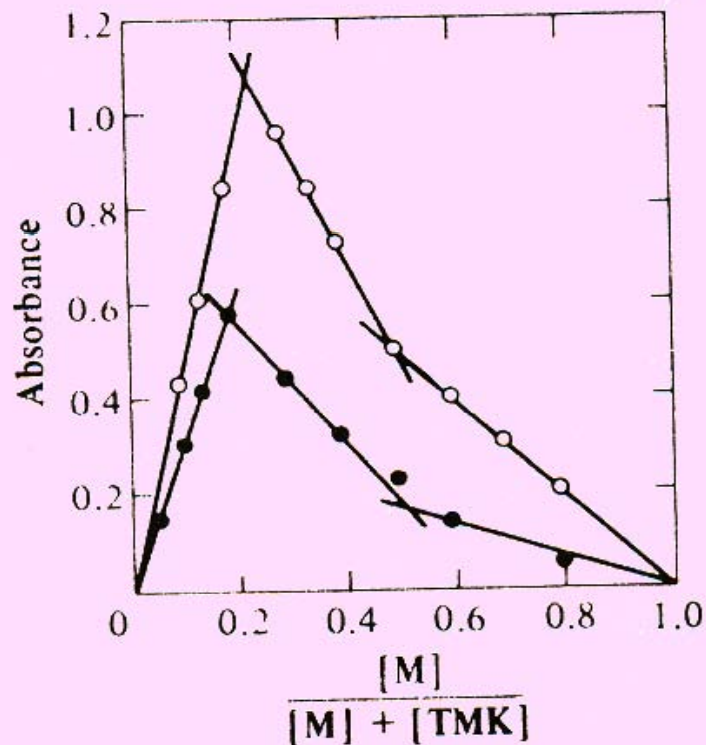
برای مطالعه کمپلکسها کاربرد دارد



۱. روش نسبت مولی:

یکی ثابت دیگری متغیر

۲. روش تغییر مداوم یا روش حباب (Job's method)



01 pd : 4 TMK

01 Hg : 3 TMK

در غلظتهای کم *TMK* هر دو
کمپلکس 1:1 می دهند

مطالعه تعادلهای شیمیائی:

مشروط بر اینکه دو جزء در حال تعادل در طول موجهای کاملاً

متفاوتی جذب داشته باشند

تعیین تعادلهای اسید-باز



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$P_{K_a} = P_H + \log \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} \quad [\text{HA}] = [\text{A}^-] \Rightarrow P_{K_a} = P_H$$

تعیین جرم مولکولی :

$$A = \epsilon bc = (\epsilon bw/M)$$

تعیین سرعت واکنشها :

تعقیب غلظت واکنش دهنده یا محلول با زمان از طریق اندازه گیری جذب

تجزیه و تحلیل طیفی مقادیر کم :

اندازه گیری ناخالصیها

دستگاه‌های در طیف بینی ماوراء بنفش (UV) و مرئی (Vis)

رنگ سنج‌ها: چشمی. ناحیه مرئی (Vis)

نور سنج‌ها: Vis و UV و IR

طیف نور سنج‌ها: دارای تکفام ساز و پیچیده تر

اجزاء دستگاہ یک طیف نورسنج (Spectrophotometer)

منبع نور :

مرئی (Vis) ← تنگستن (320nm → 3000nm)

ماوراء بنفش (UV) ← لامپ دو تریم (190nm → 360nm)

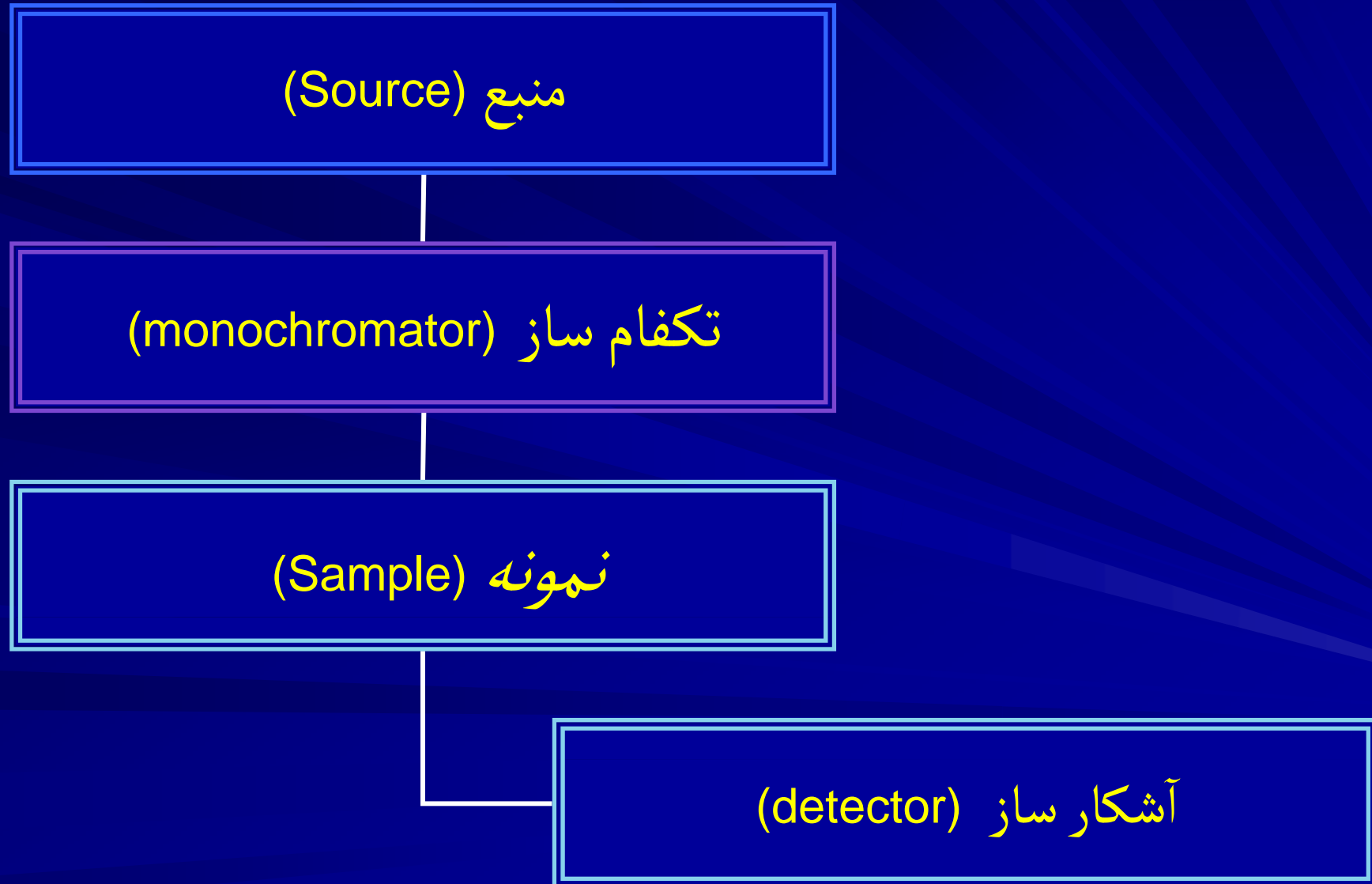
آشکار ساز :

سد . لایه یا فتو ولتائی (نیمه هادی) Photo Voltaic

فتو آشکار ساز یا فتو لوله خلاء (فتوکاتد) Photo tube

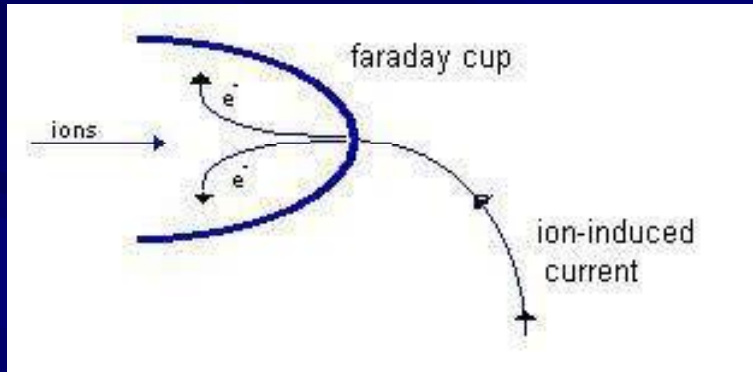
فتو تکثیر کننده خلاء Photo multiplier

طیف سنجهای تک پرتویی (Single beam):

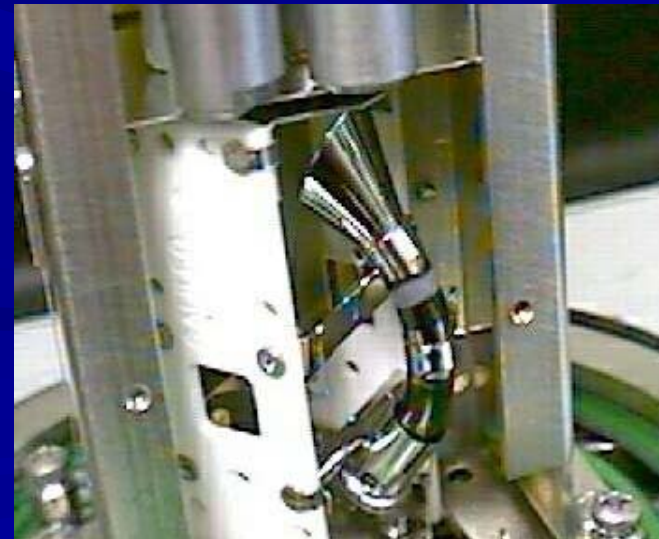
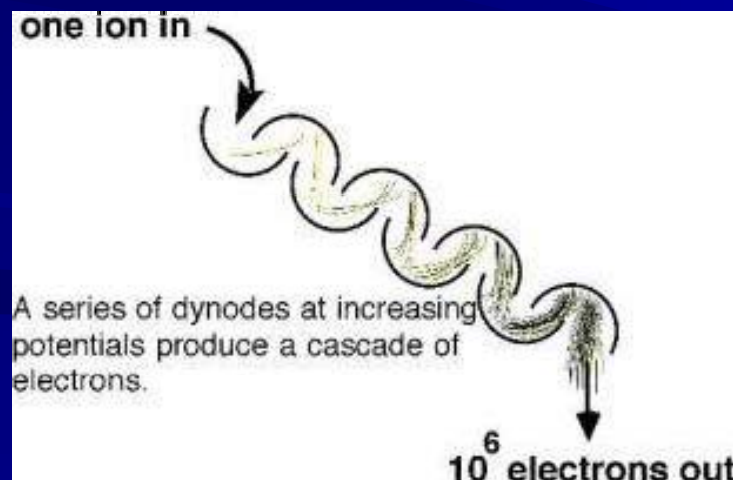


Two types of ion detectors

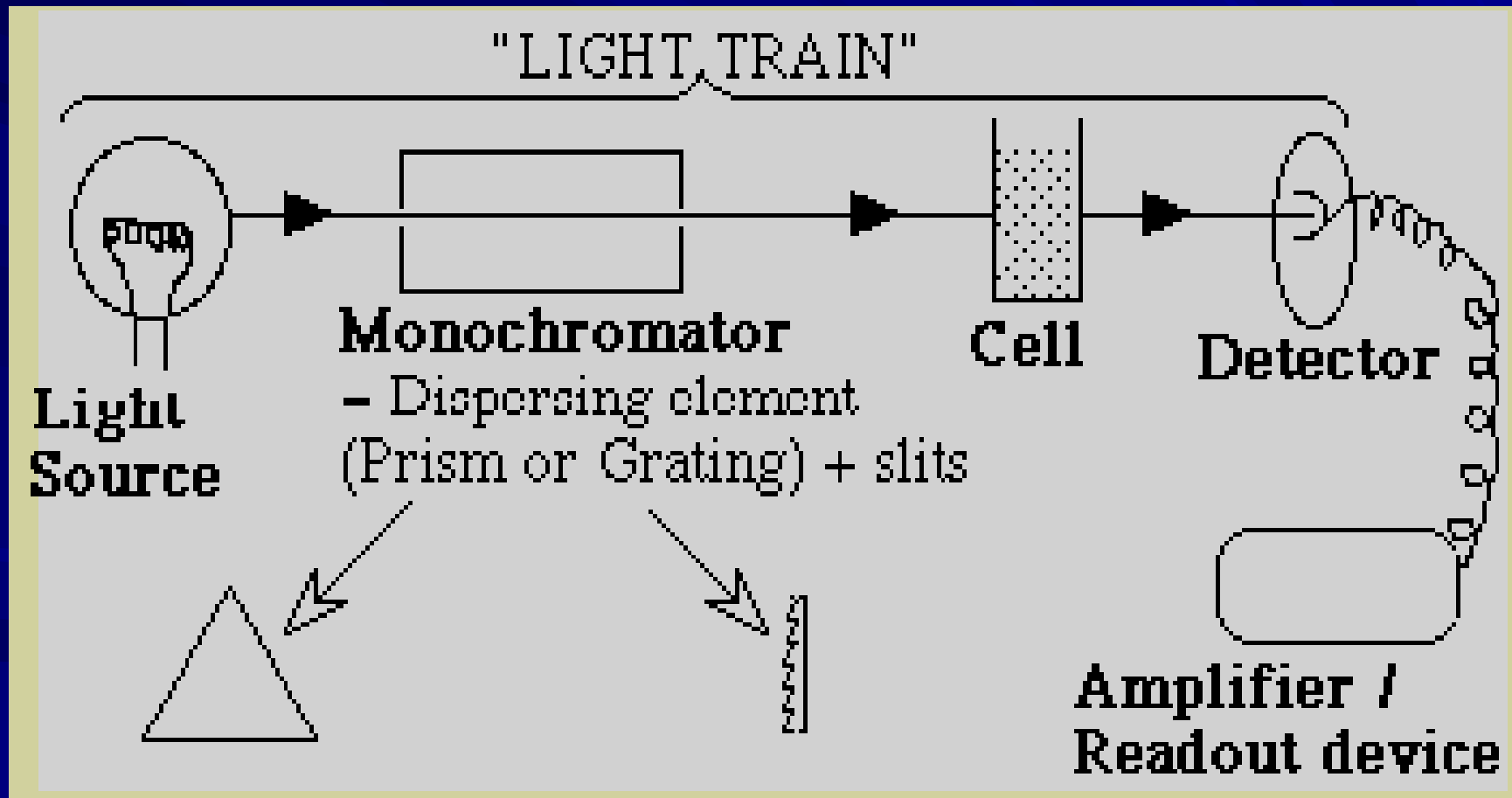
A) **Faraday collector** - long life, stable, for signals $> 2-3 \times 10^6$ cps



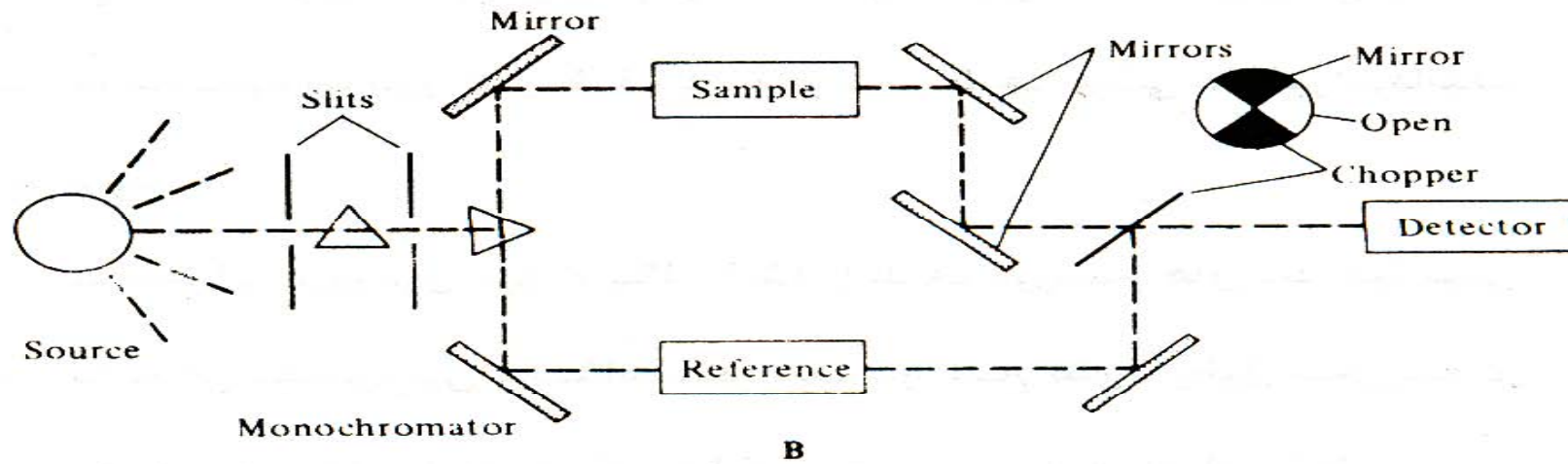
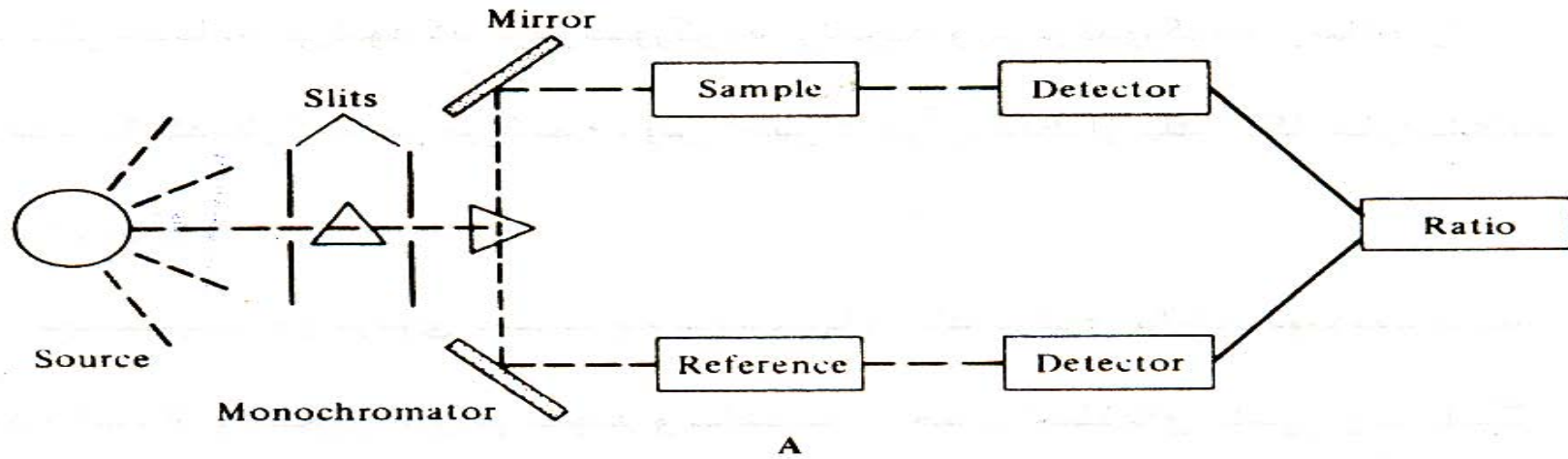
B) **Electron multiplier** - limited life, linearity issues, high-precision, signals $< 2 \times 10^6$ cps

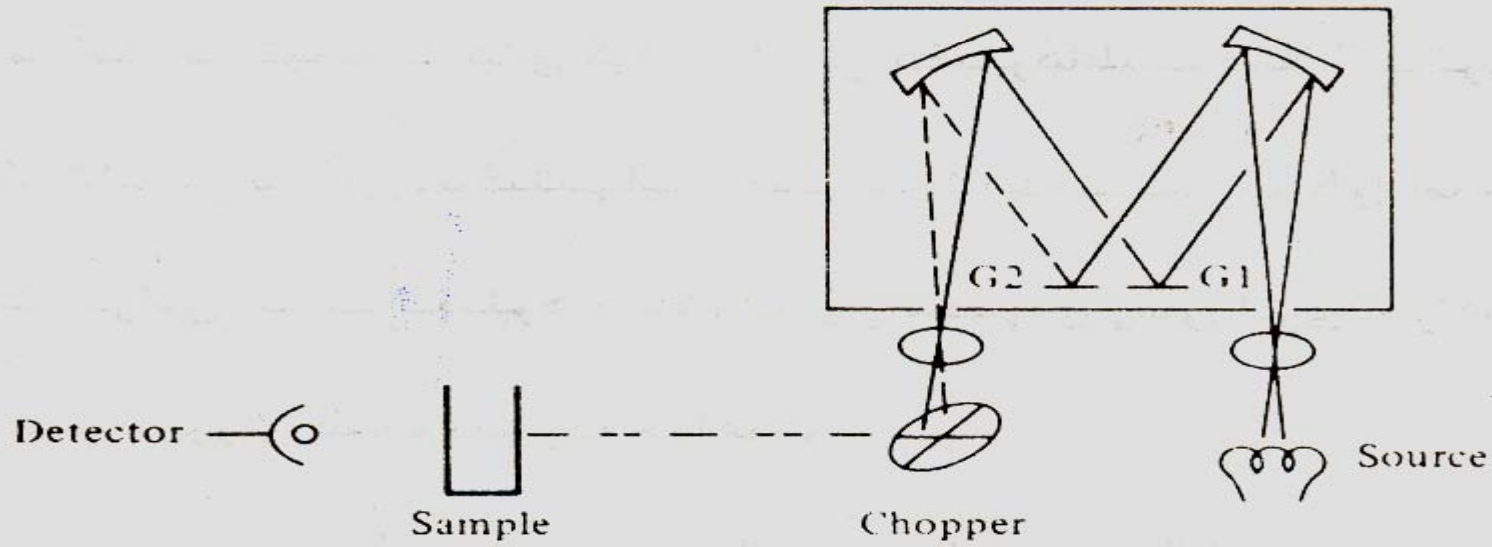


Parts of the Spectrophotometer

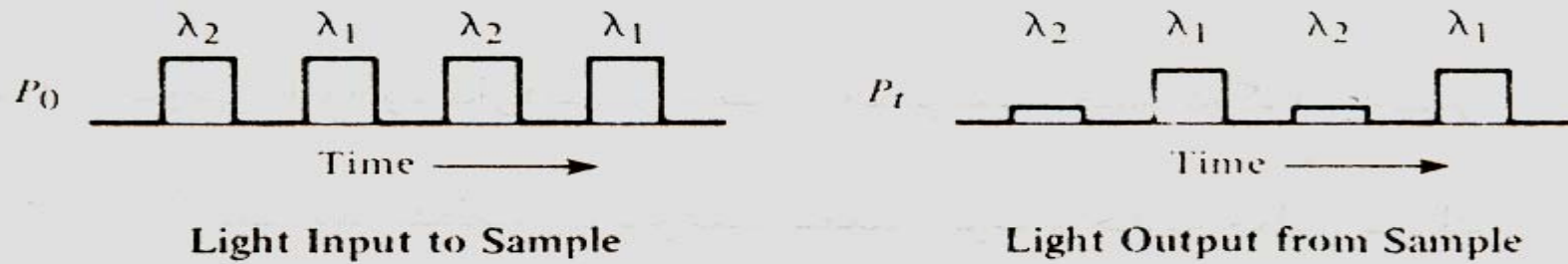


طیف سنجهای دو پرتویی (double beam)





A



B

طیف سنج دو طول موجی

فصل سوم:

روشهای طیف بینی زیر قرمز (Infra Red , IR)

و رامان (Raman)

هدف:

آشنائی با مبانی نظری ، دستگاہوری ، کاربردها

■ طیف بینی زیر قرمز (IR): روش

جذبی است که سطوح انرژی ارتعاشی مولکولها را تحت تأثیر قرار می دهد

■ کاربرد:

شناسایی پیوندها و عوامل شیمیایی
(ساختمان مولکول)

■ طیف بینی رامان :

روش پراکنده شدن
(Scattering) فتونها

■ کاربرد:

شناسایی ساختمان مولکولها

ارتعاشات مولکولی

محدودیت‌های حرکت
چرخشی کل مولکول

غیر خطی 3
و خطی 2

مولکول‌های غیر خطی
 $3N-6$ = درجه آزادی ارتعاشی

مولکول‌های خطی
 $3N-5$ = درجه آزادی ارتعاشی

محدودیت‌های حرکتی
اتمها در مولکول

حرکت انتقالی
کل مولکول 3

مولکول N اتمی

$3N$ درجه آزادی برای
حرکت اتمها در سه جهت

ارتعاشهای مولکولی (Molecular Vibration)

ارتعاشهای کششی (Stretching Vibration)

$$\bar{\nu} = (1/2\pi C) \sqrt{K/\mu}$$

$$\mu = (m_1 m_2) / (m_1 + m_2)$$

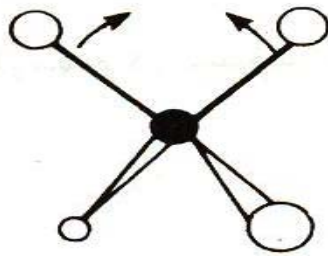
$$\bar{\nu} = 1/\lambda \quad \text{عدد موجی (cm}^{-1}\text{)}$$

$$C = \text{سرعت نور}$$

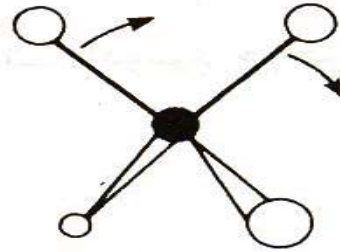
$$K = \text{ثابت نیروی پیوند}$$

ارتعاشهای خمشی (Bending Vibration)

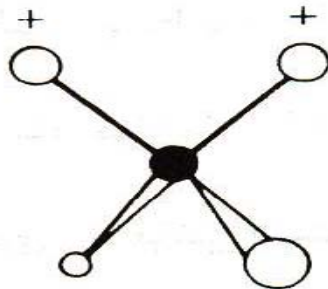
چهار نوع:



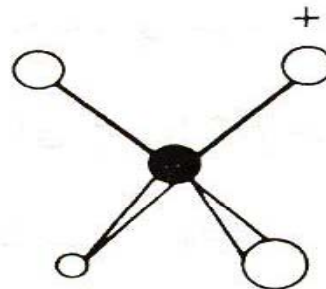
Scissoring



Rocking



Out-of-plane Wagging



Out-of-plane Twisting

قیچی وار ، گهواره ای

جنبانه ای و رقاصگی

قواعد گزینش (Selection rules):

■ یک مولکول در صورتی تابش زیر قرمز را

جذب می کند که تغییر حالات ارتعاشی

آن باعث تغییری در ممان دو قطبی

(μ) مولکول گردد.

■ اگر تغییر حالات ارتعاشی باعث تغییر

در قطبش پذیری (α)

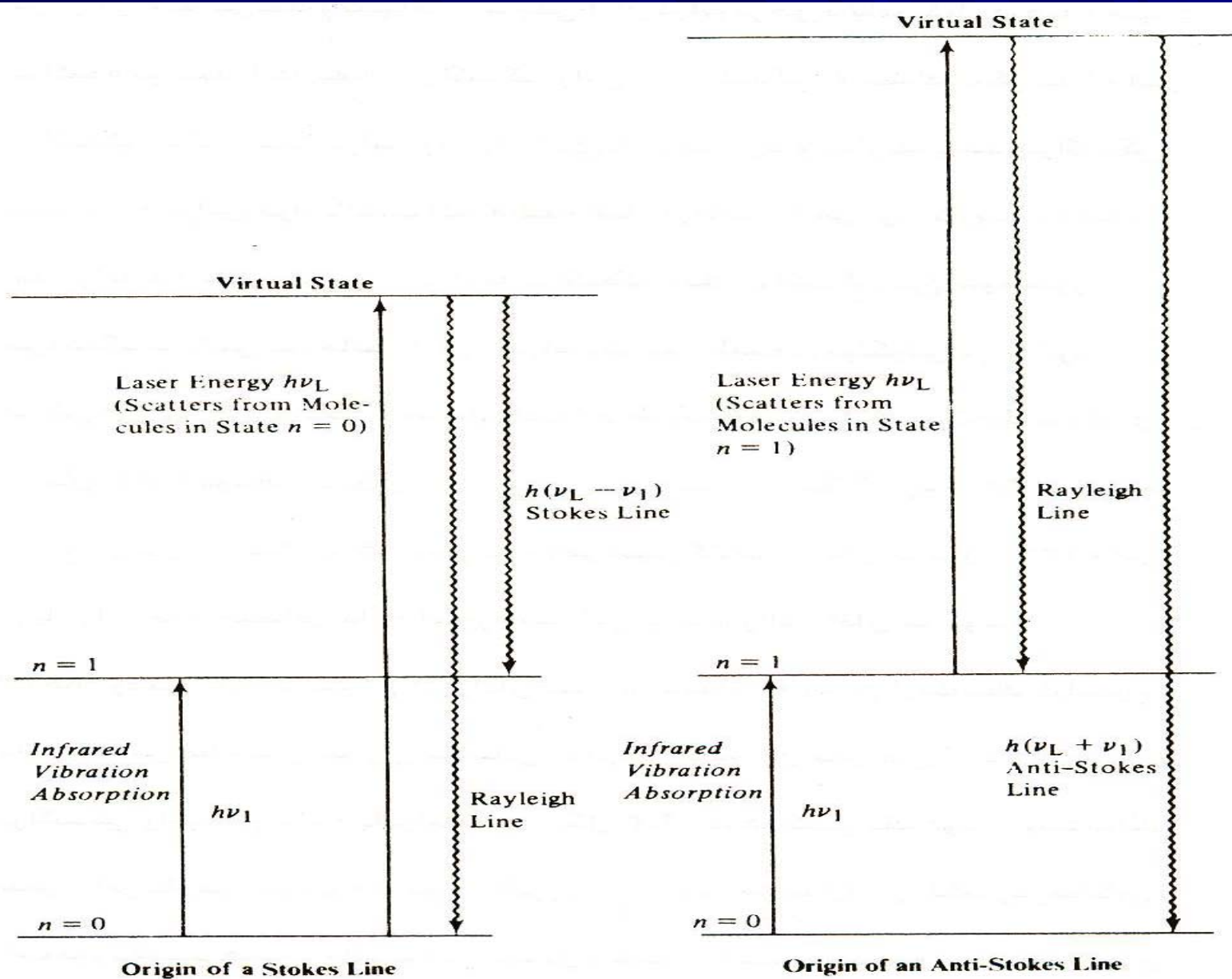
(Polarizability)

مولکول گردد پراکندگی رامان اتفاق می افتد.

Raman active

IR active

برهم کنش يك فوتون و يك مولكول منفرد در پديده رامان



حالات کششی مولکول دی اکسید کربن



متقارن

همان دو قطبی تغییر نکرده (غیر فعال)
زیر قرمز (ولی قطبش پذیری مولکول
در اثر تغییر طول پیوند تغییر کرده است)

فعال رامان
(Raman active)



ضدمتقارن

باعث تغییر در همان
دو قطبی مولکول

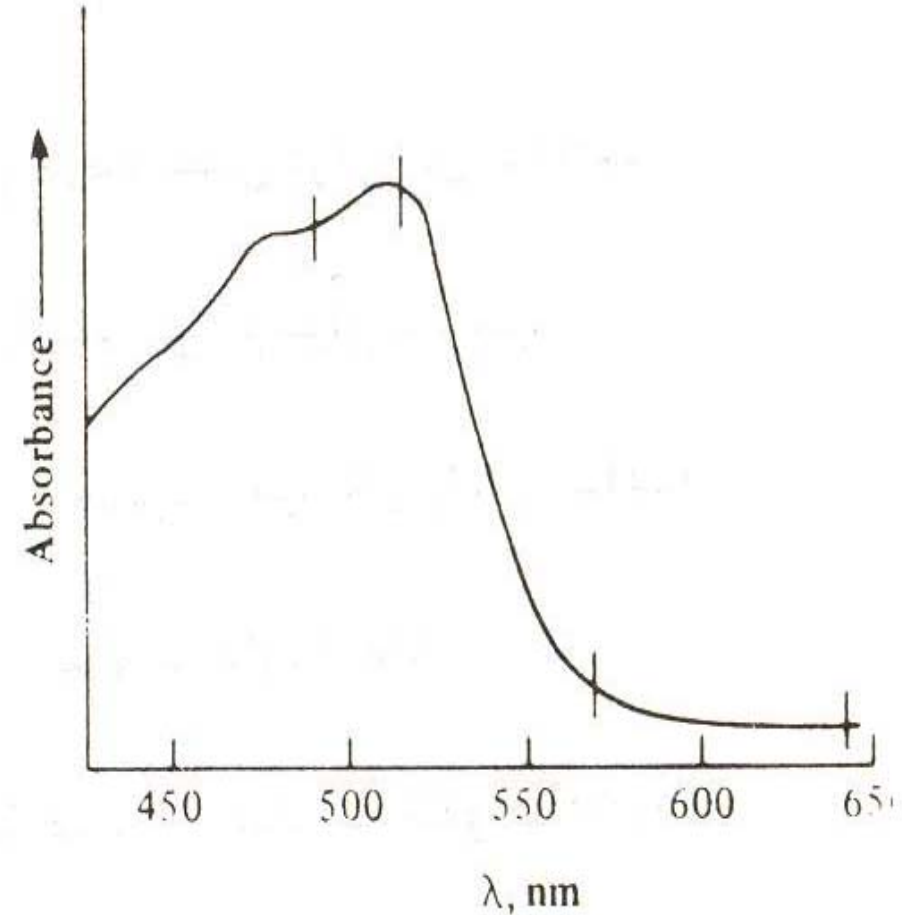
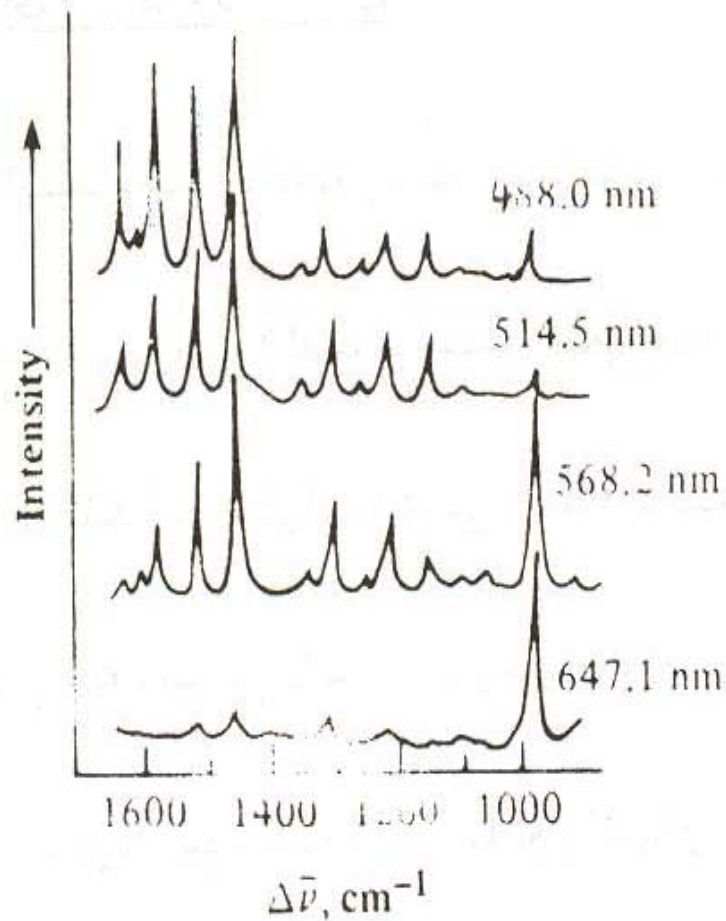
فعال زیر قرمز
(IR active)

طیف بینی رامان رزونانسی

■ در شرایط خاصی امکان افزایش شدت نوارهای رامان وجود دارد
اگر فرکانس پرتو لیزری برخورد کننده منطبق یا نزدیک به فرکانس نوار
جذبی الکترونی باشد باعث شدت خطوط رامان می شود و میتوان
طیفهای رامان محلولهای رقیق تا 10^{-6} M راتهییه کرد.

طیف رامان رزونانسی منطبق با طیف جذبی الکترونی برای

فرواوتو. فنانترولین

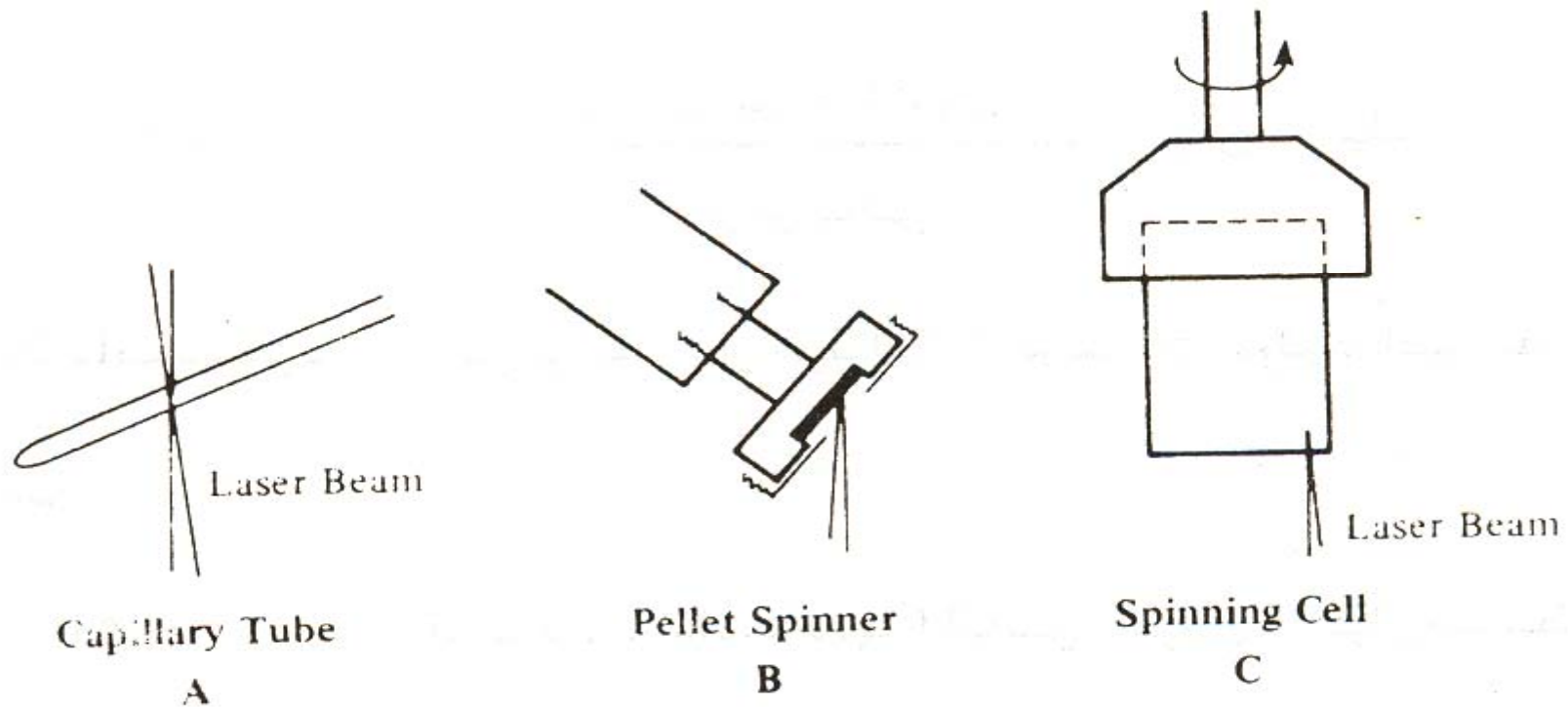


وسایل نمونه گیری در طیف بینی رامان

(A) استفاده از لوله موئینه نقطه ذوب (مایعات - پودر بی رنگ)

(B) استفاده از قرص چرخان KBr (جامدات)

(C) استفاده از سلول چرخان (مایعات)



طیف سنج های رامان

آشکار ساز دقیق آنها
و اندازه گیری می کند

نور پراکنده شده توسط
دو تکفام دقیق از نورهای
سرگردان جدا شده

منبع رامان معمولاً
نور تکفام لیزر است

دستگاهوری در طیف بینی زیر قرمز (IR)

کلیات دستگاه مشابه طیف بینی های UV/Vis است

■ منبع نوری:

۱. تابشگر Nernst:

بشکل سیلندر با قطر 2mm و طول 20cm از جنس اکسید عناصر خاکهای نادر که تا 1800°

K گرم می شود.

۲. گلوبار (globalar):

میله ای شکل از جنس سیلیکون کاربید قطر 5mm و طول 50mm تا 1600° K گرم می

شود.

۳. بیجه نیکروم:

تا حد التهاب گرم می شود.

آشکارسازها :

۱. آشکارسازهای فوتونی (استفاده از نیمه هادی ها)

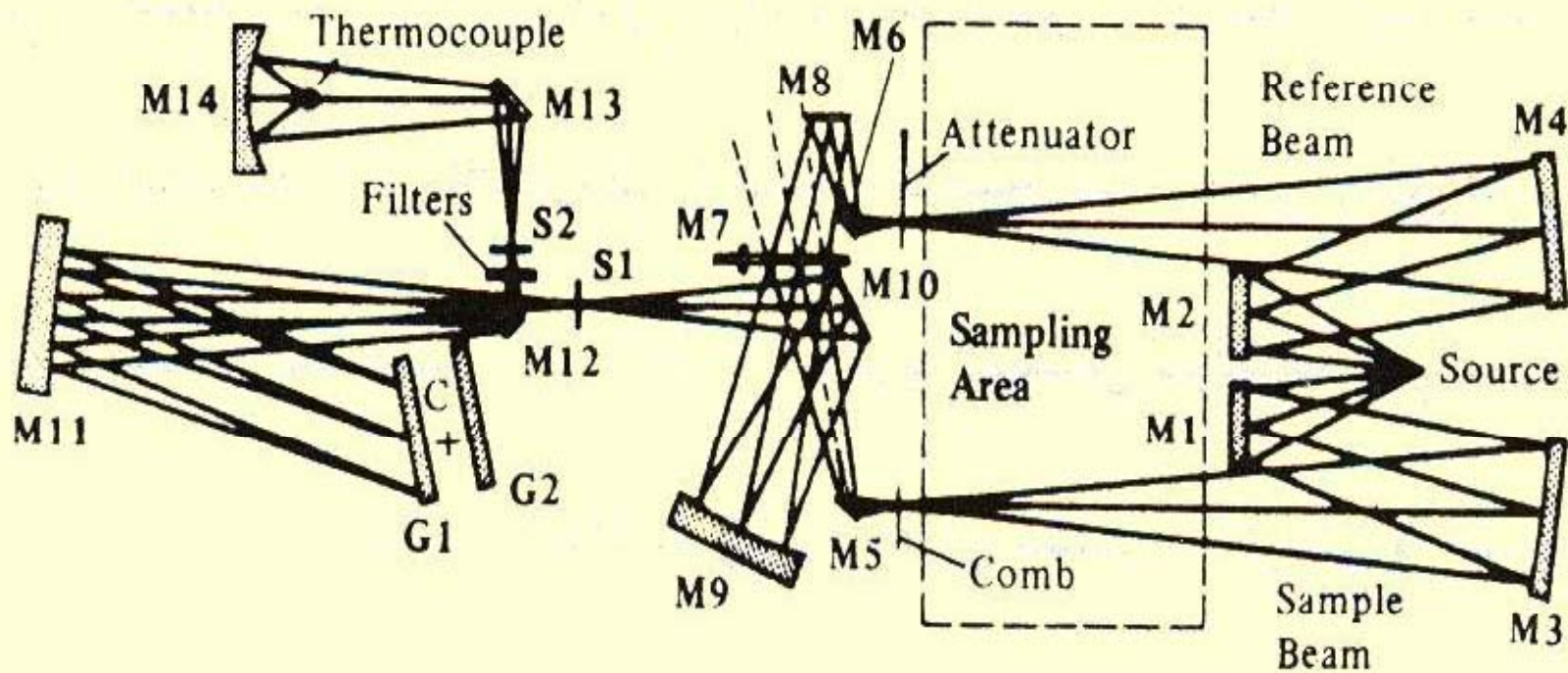
۲. آشکارسازهای حرارتی :

تغییر حرارت باعث تغییرات فیزیکی مثل مقاومت الکتریکی می گردد

ترموکوپل . ترمیستور . سازینوماتیک . پیروالکترونیک

طیف سنج های زیر قرمز باشند

دستگاههای IR دوپرتویی هستند (جذب CO_2 و H_2O موجود در هوا)



تفاوت اصلی طیف سنجی های
IR با UV/Vis

در طیف سنجی های
IR

در طیف سنجی های
UV/Vis

نمونه قبل از تکفام ساز

نمونه بعد از تکفام ساز

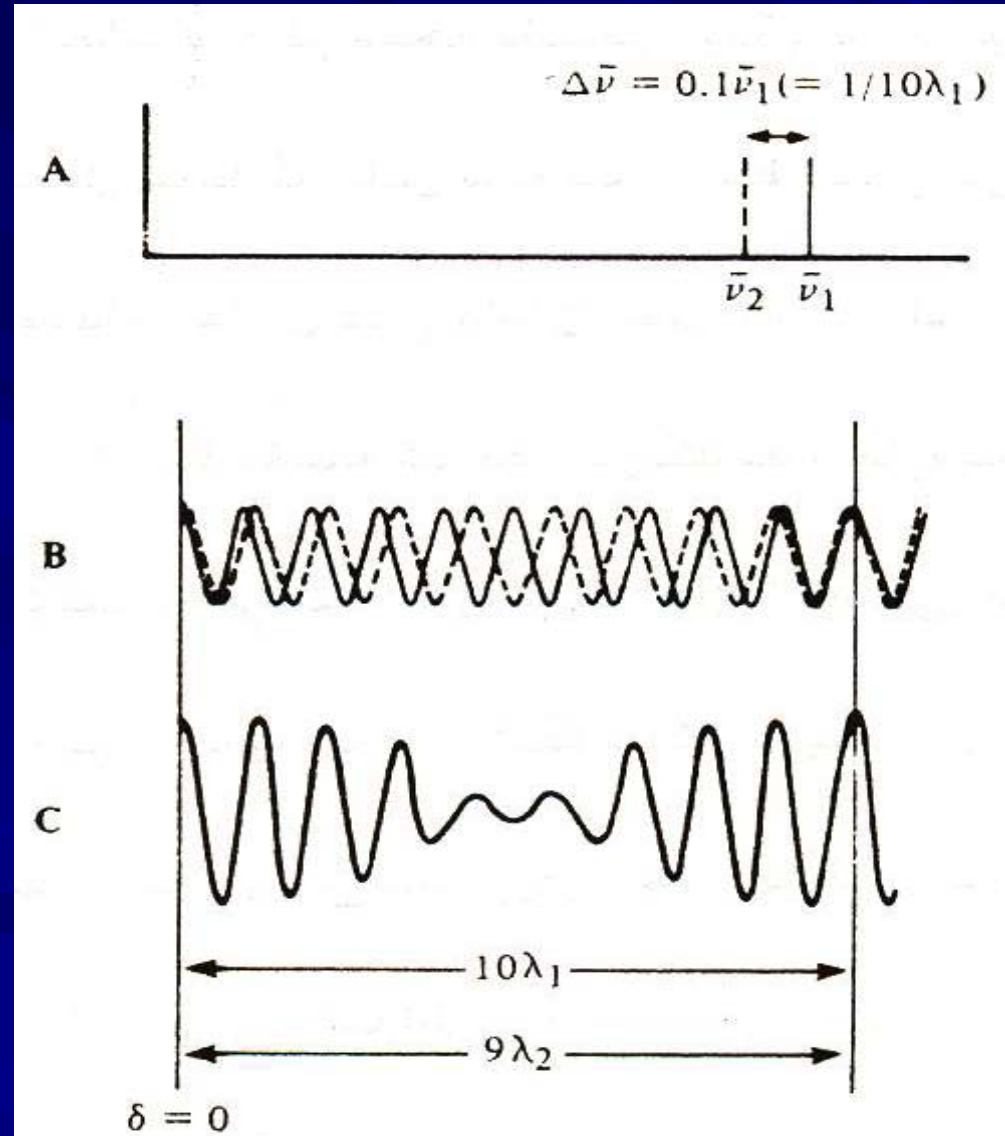
مقدار تابش های سرگردان
ساطع شده از نمونه و
سلول به حداقل برسد

کمتر در معرض
تابش پرتو انرژی

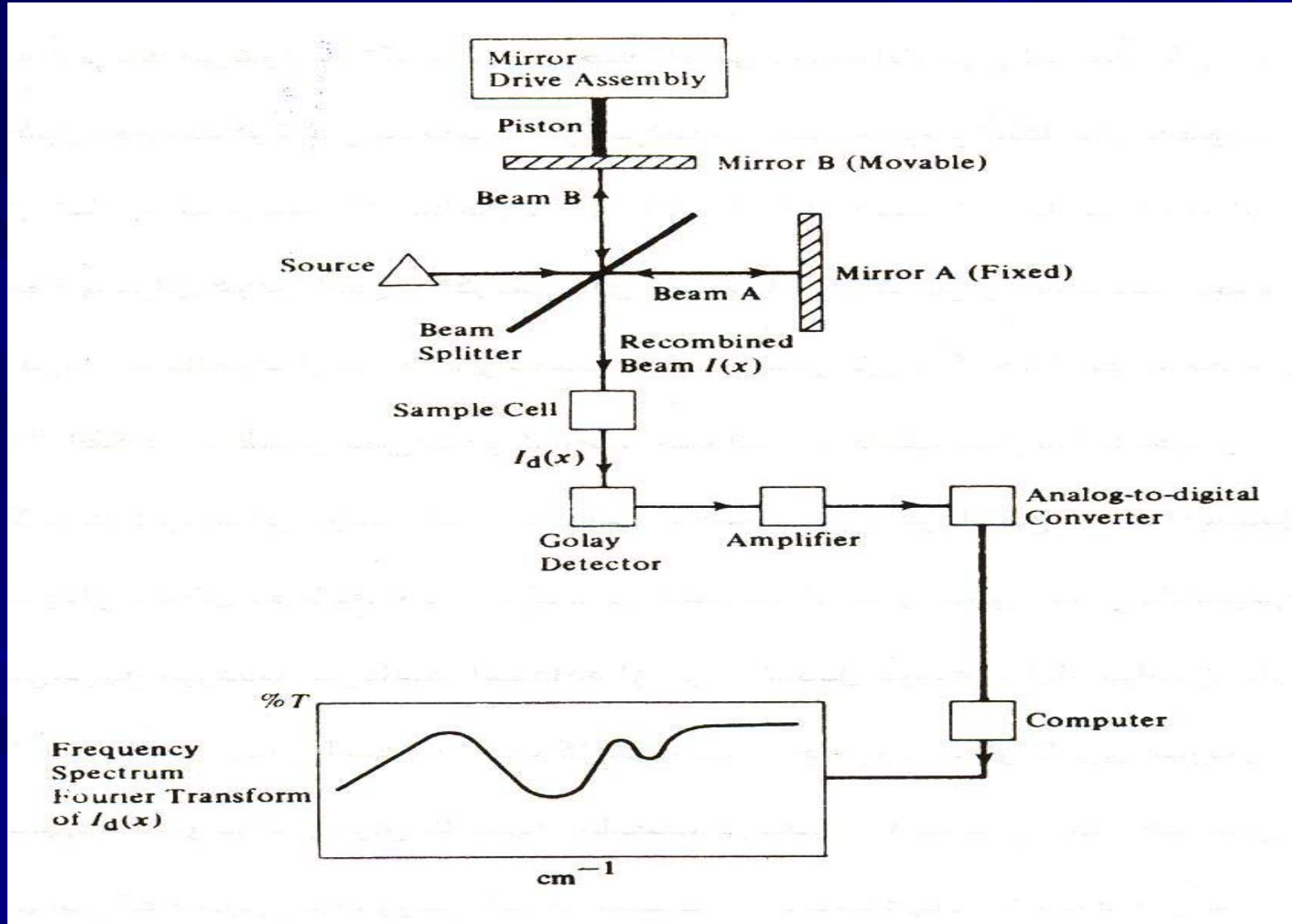
طیف سنج های زیر قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)

■ در طیف سنج های FT-IR تکفام ساز نیاز نیست تمام فرکانسها همزمان به نمونه برخورد کرده و در اثر جذب بعضی از آنها و تداخل امواج بصورت تابعی از زمان ثبت شده وبوسیله کامپیوتر به طیف حوزه فرکانسی تبدیل می شود.

توضیح طیف حوزه زمانی و فرکانسی



تداخل سنج و نحوه عملکرد آن



■ سیستم نمونه گیری و نمونه گذاری در طیف بینی IR

■ هر سه شکل جامد ، مایع و گاز کاربرد دارد

■ سلول محتوی نمونه باید در ناحیه IR جذب نداشته باشد (KBr ,
(NaBr

محدوده عبور اشعه IR از سلولها

تذکرات	محدوده عدد موجی cm^{-1}	ترکیب
مفید در محلولهای آبی	25000 – 425	AgCl
مفید در محلولهای آبی	6700 – 1100	CaF ₂
رطوبت گیر	40000 – 600	NaCl
رطوبت گیر	40000 – 400	KBr
مفید در زیر قرمز دور	10000 – 200	CsI
سمی	20000 – 300	TlBr-TlI
مفید در زیر قرمز دور	600 – 33	پلی اتیلن

تجزیه کیفی:

- مهمترین کاربرد طیف سنجی IR و رامان تعیین ساختمان ترکیبات آلی است
- گروههای عاملی هر کدام در ناحیه معینی از طول موج جذب دارند
- مجاورت گروههای عاملی اثرات جزئی روی طول موج جذبی دارد
- به کمک جداول فرکانسی و با تجربه کافی میتوان ساختمان مولکولها را بدست آورد

طیف بینی زیر قرمز

تجزیه کمی:

بدلیل محدودیتهای زیادی کاربرد کمتری در اندازه گیری کمی دارد

کاربردها:

مطالعه و کنترل آلودگی هوا

تجزیه کمی در مواردی که کل مقدار یک گروه عاملی مورد نظر است

مثلاً اندازه گیری عامل کربونیل کتونی در محدوده 1720nm

اندازه گیری بعضی از گازها با تکنیک IR

طول موج (μm)	حداقل غلظت قابل تشخیص (ppm) (برای سلول ۲۵/۲۰ متری)	ترکیب
4.54	0.5	کربن دی سولفید
11.4	4	کلروپرن
13.0	0.4	اتیلن دی آمین
3.04	0.4	هیدروژن سیانید
11.8	0.2	نیتروبنزن
14.2	0.2	پیریدین
10.9	0.3	وینیل کلرید

طیف بینی رامان :

■ در مواردی برای مطالعات کمی بکار می رود

■ استفاده از استاندارد داخلی و منحنی کالیبراسیون ضروری است

مثال: اندازه گیری مقادیر ناچیز بنزن در آب در $\lambda = 632.8nm$

■ با استفاده از لیزرهای پر قدرت و آشکارسازهای حساس و در طول موجهای نزدیک جذبی به کمک پدیده رامان رزونانسی میتوان مقادیر ناچیز بعضی از مواد را اندازه گیری کرد.

فصل پنجم:

طیف سنجی نشر شعله ای، جذب اتمی و فلورئورسانس اتمی

هدف کلی:

آشنائی با مبانی نظری، دستگاهوری و کاربردهای روشهای فوق این روشها برای اندازه گیریهای کمی و تجزیه و تحلیل عناصر بسیار متداولند

نشر شعله ای (Flame Emission):

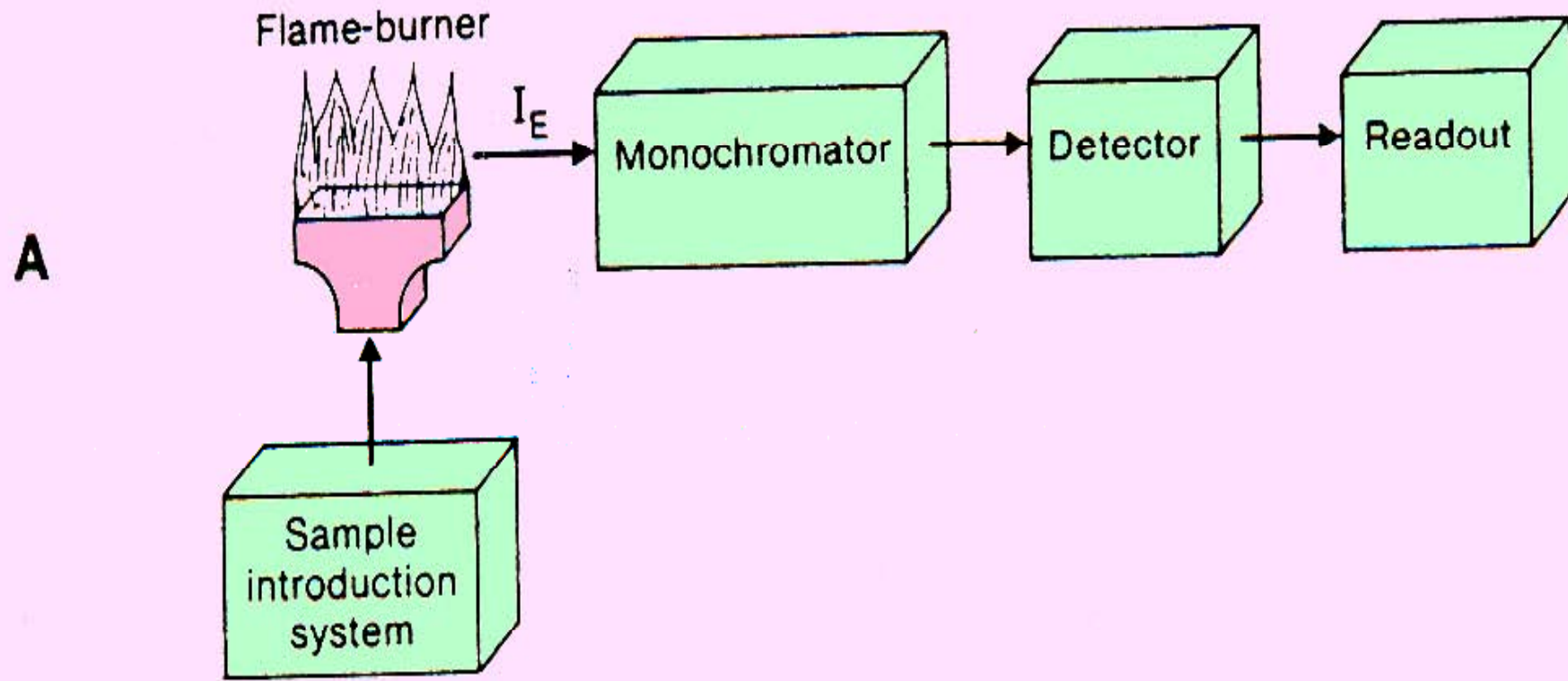
■ نمونه گونه مورد نظر در شعله به حالت اتمی تبدیل می شود

■ الکترونهاي ظرفیت اتمهای مورد نظر با جذب انرژی حرارتی به سطوح انرژی بالاتر ارتقاء پیدا می کنند

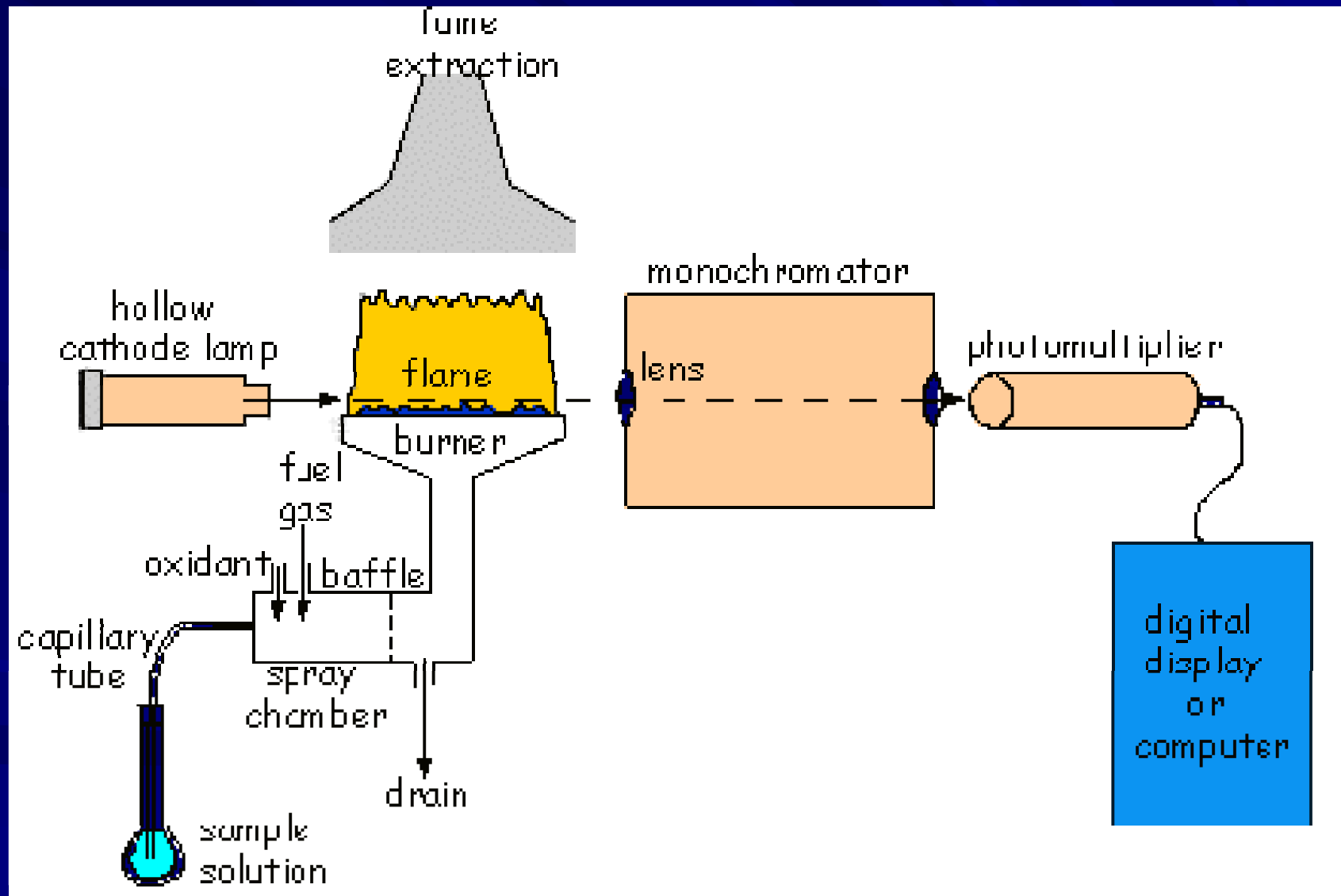
■ در برگشت به حالت پایه از خود تابش نشر کرده

شدت تابش نشر شده متناسب با غلظت آن گونه در محلول اولیه است

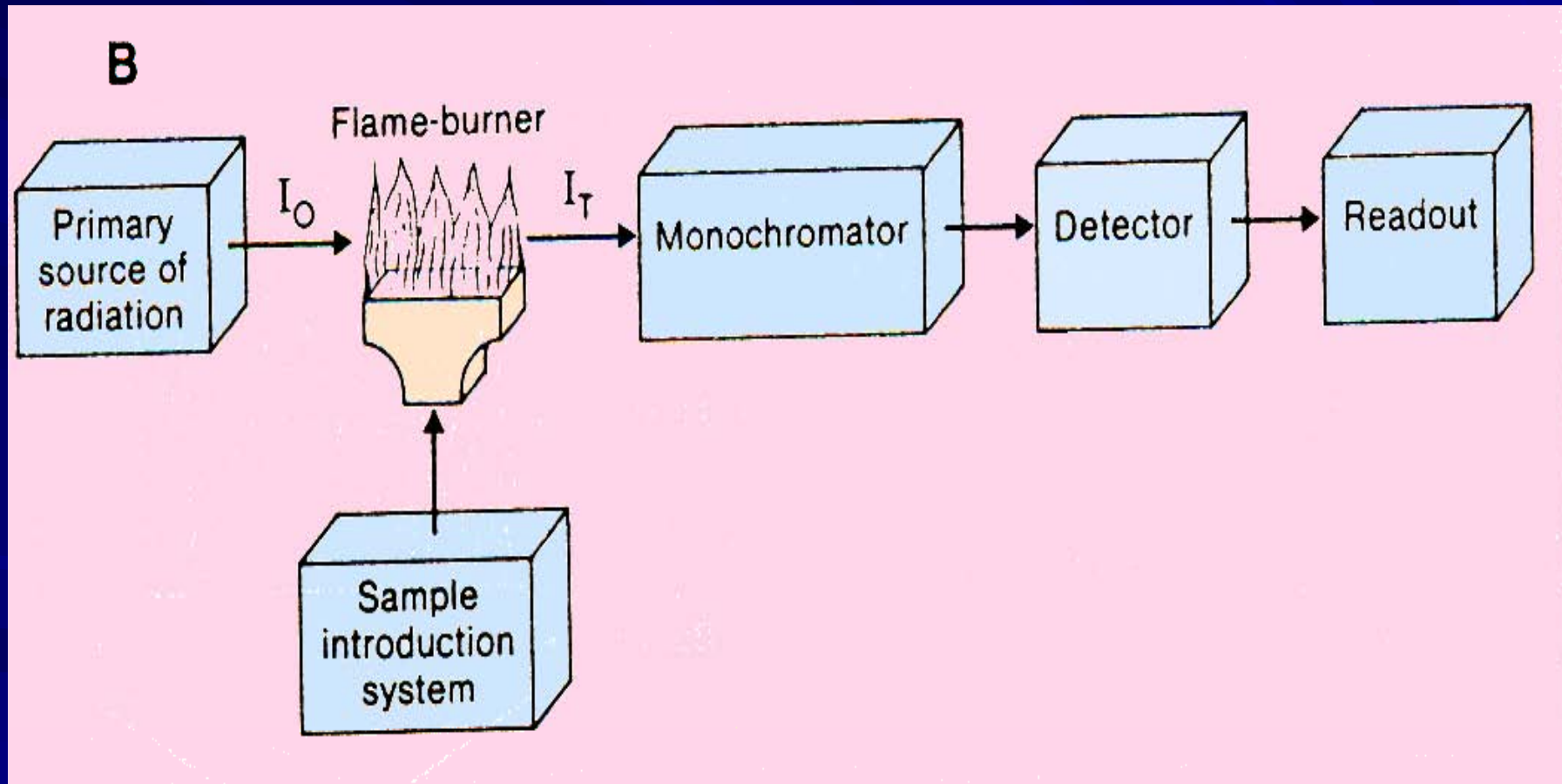
طیف سنجی نشر شعله ای



Classic Flame Atomic Absorption Spectrometry

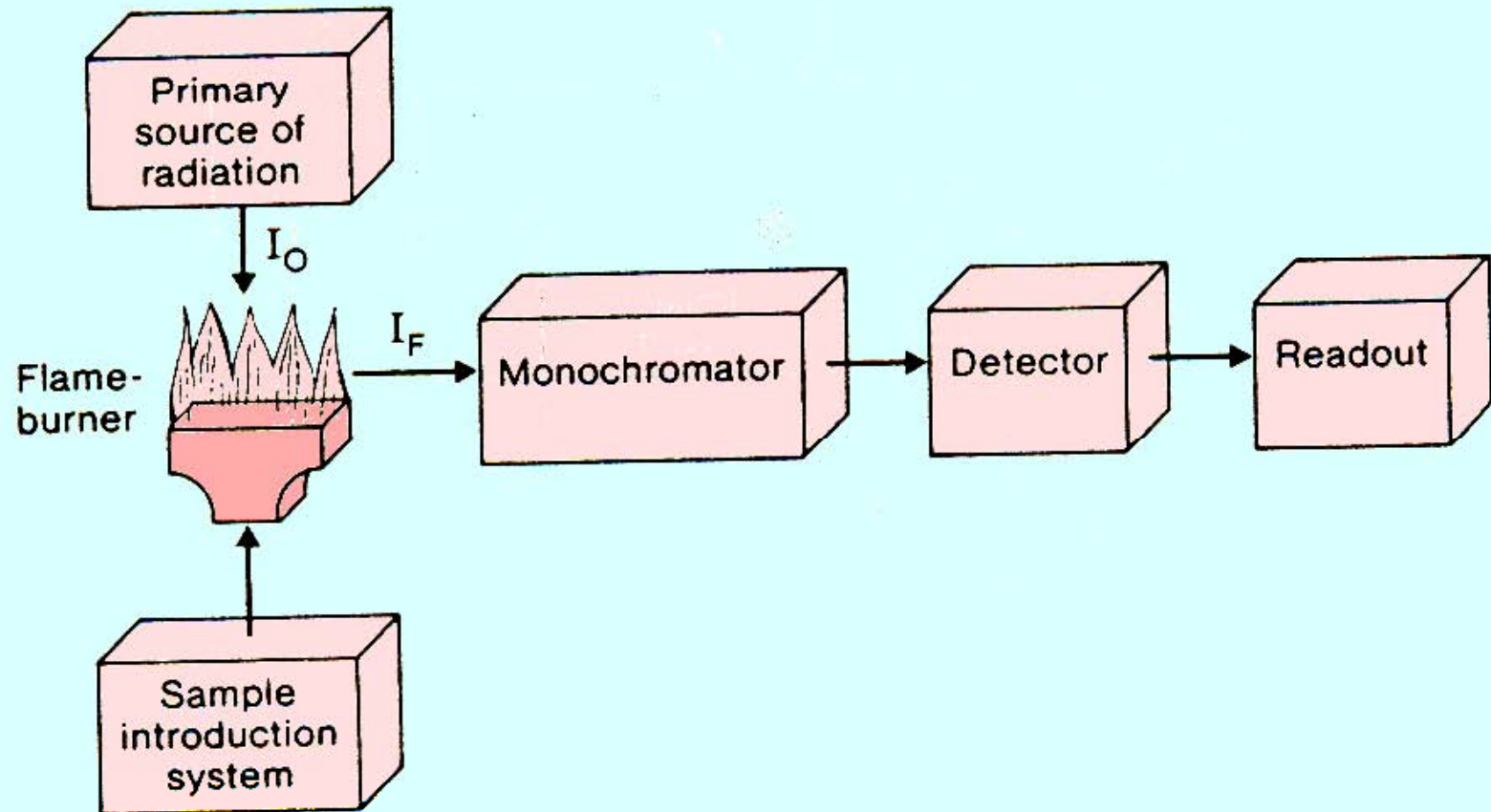


طيف سنح جذب اتمي



طيف سنح فلوئورسانس اتمي

C



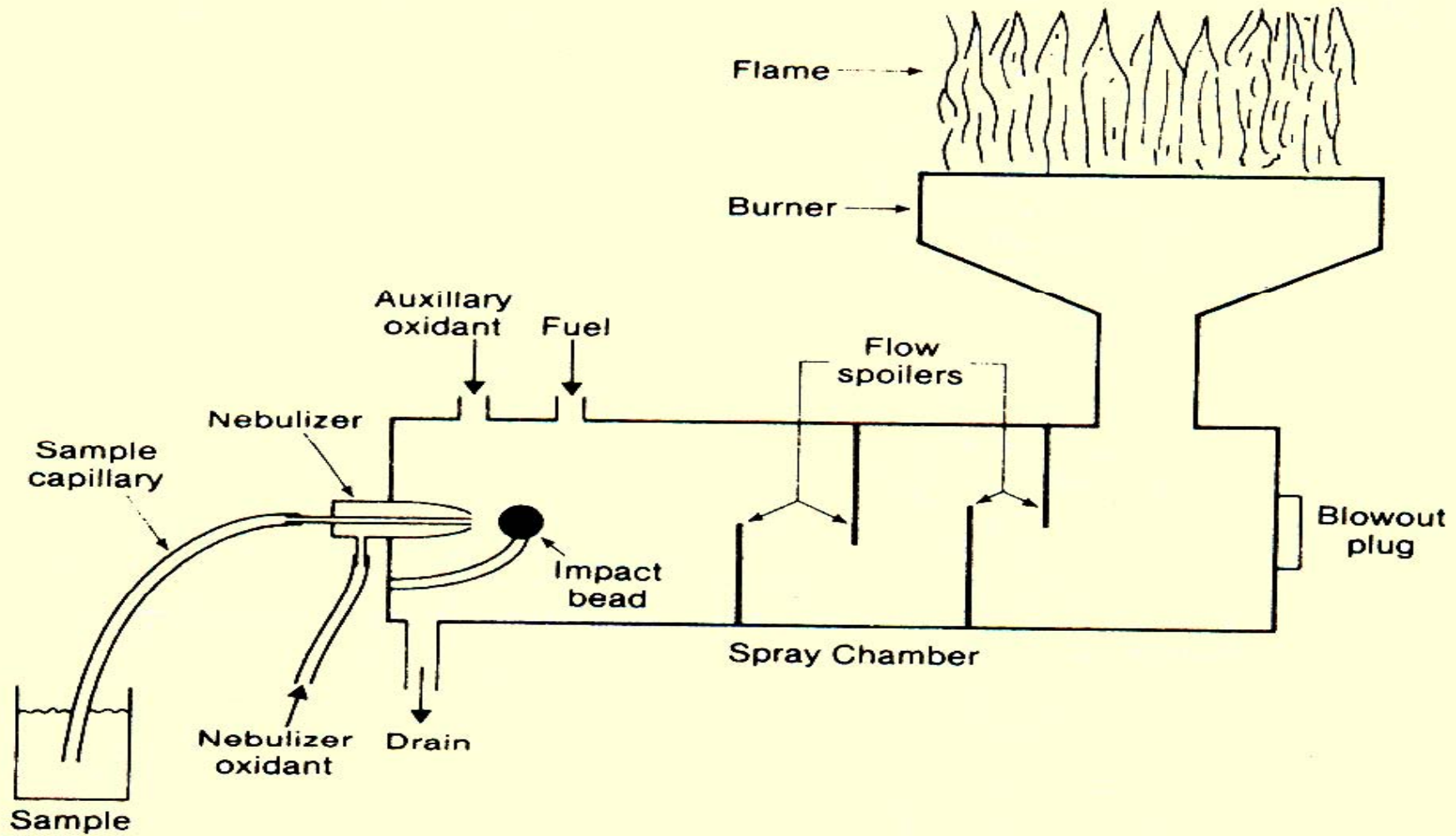
منابع بخار اتمی

مهمترین منبع: شعله

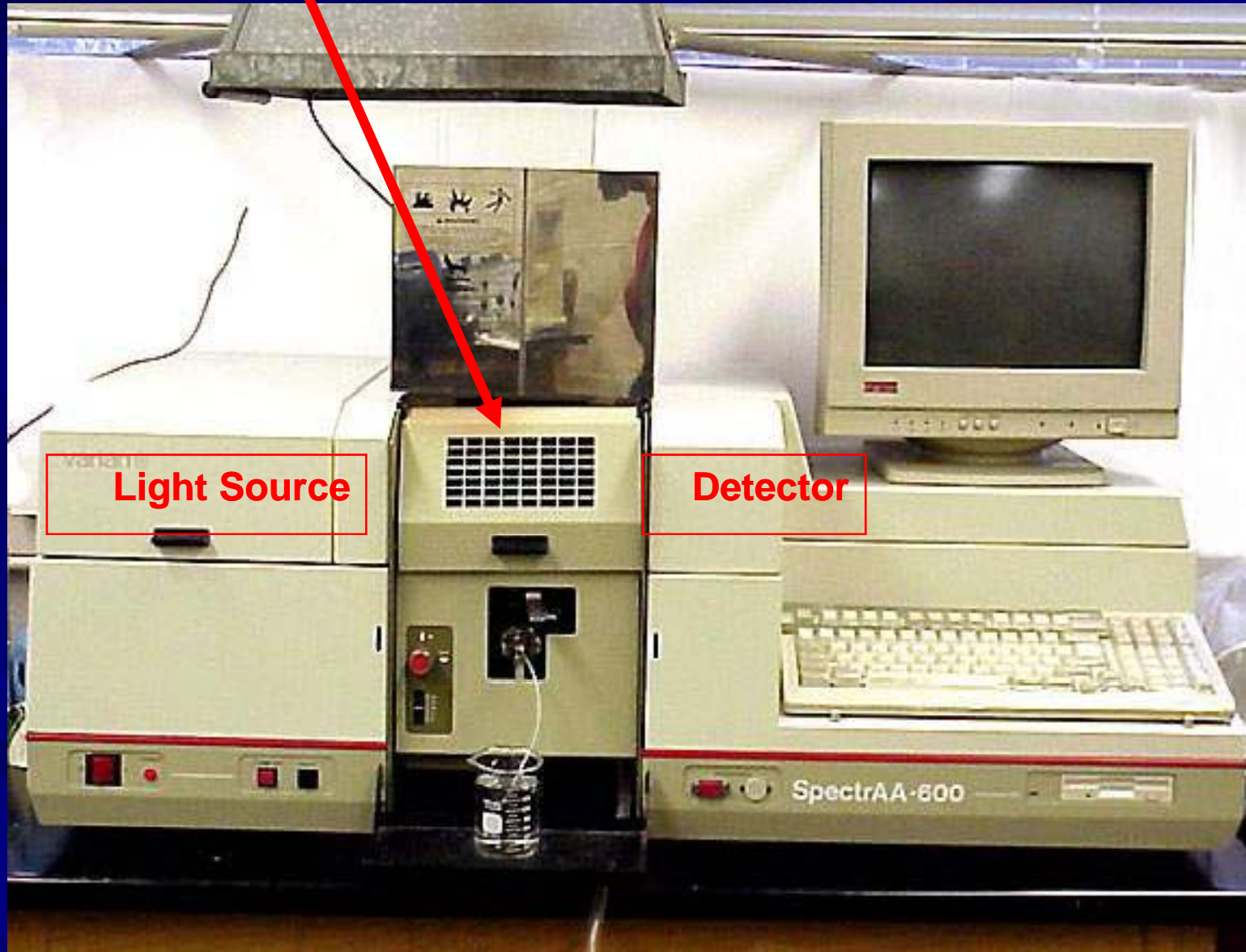
■ نمونه بصورت محلول و در حالتی که به ذرات ریز و یکنواختی تبدیل شده ، بصورت غبار وارد شعله می شود.

■ بخارات محلول حاوی نمونه به همراه سوخت و اکسیدان وارد مشعل می شوند

سيستم ريز كننده (nebulizer)، اطاقك ذرات (Spray Chamber) و مشعل (Flame)



**Sample
Compartment**

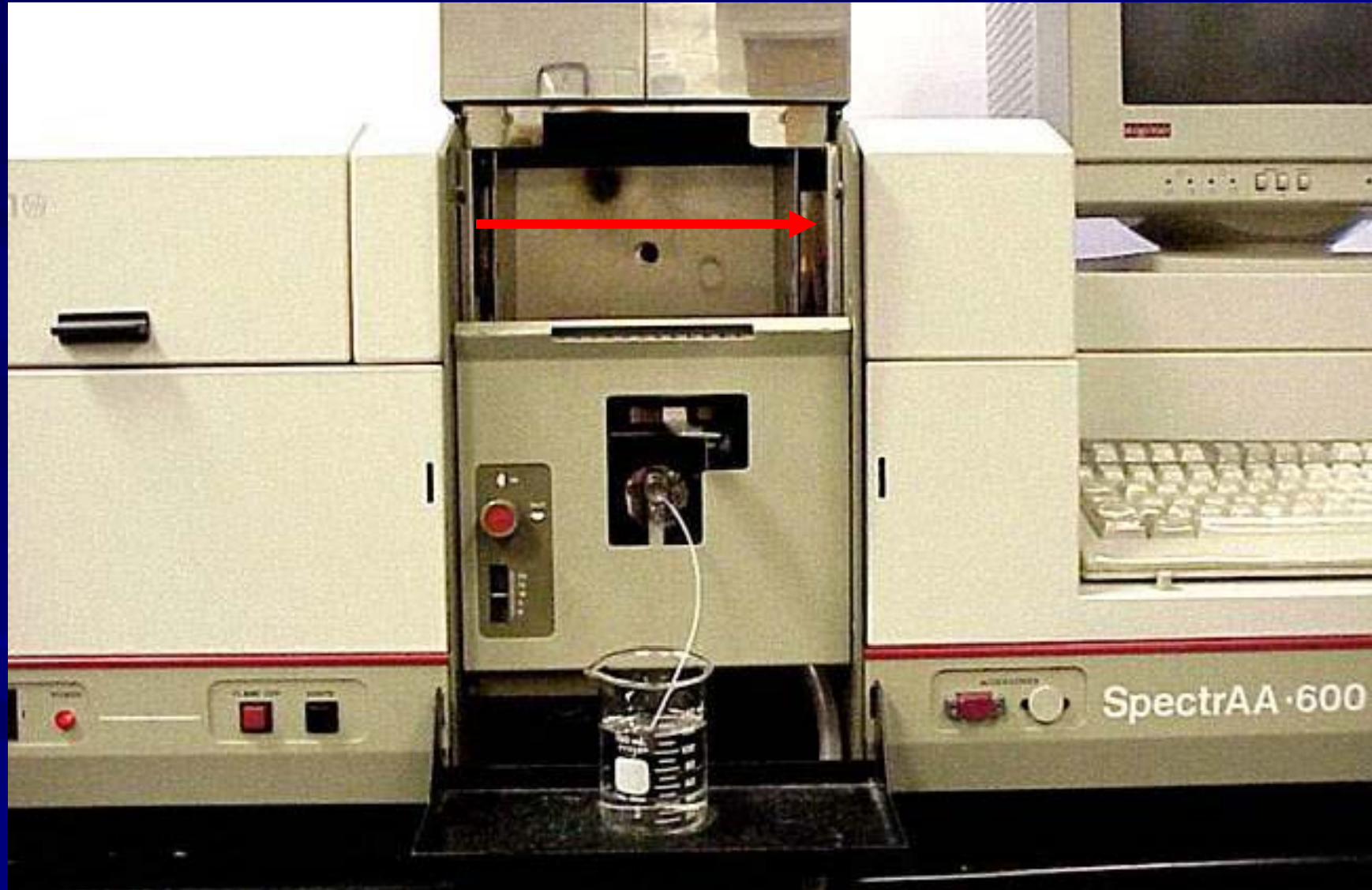


Light Source

Detector

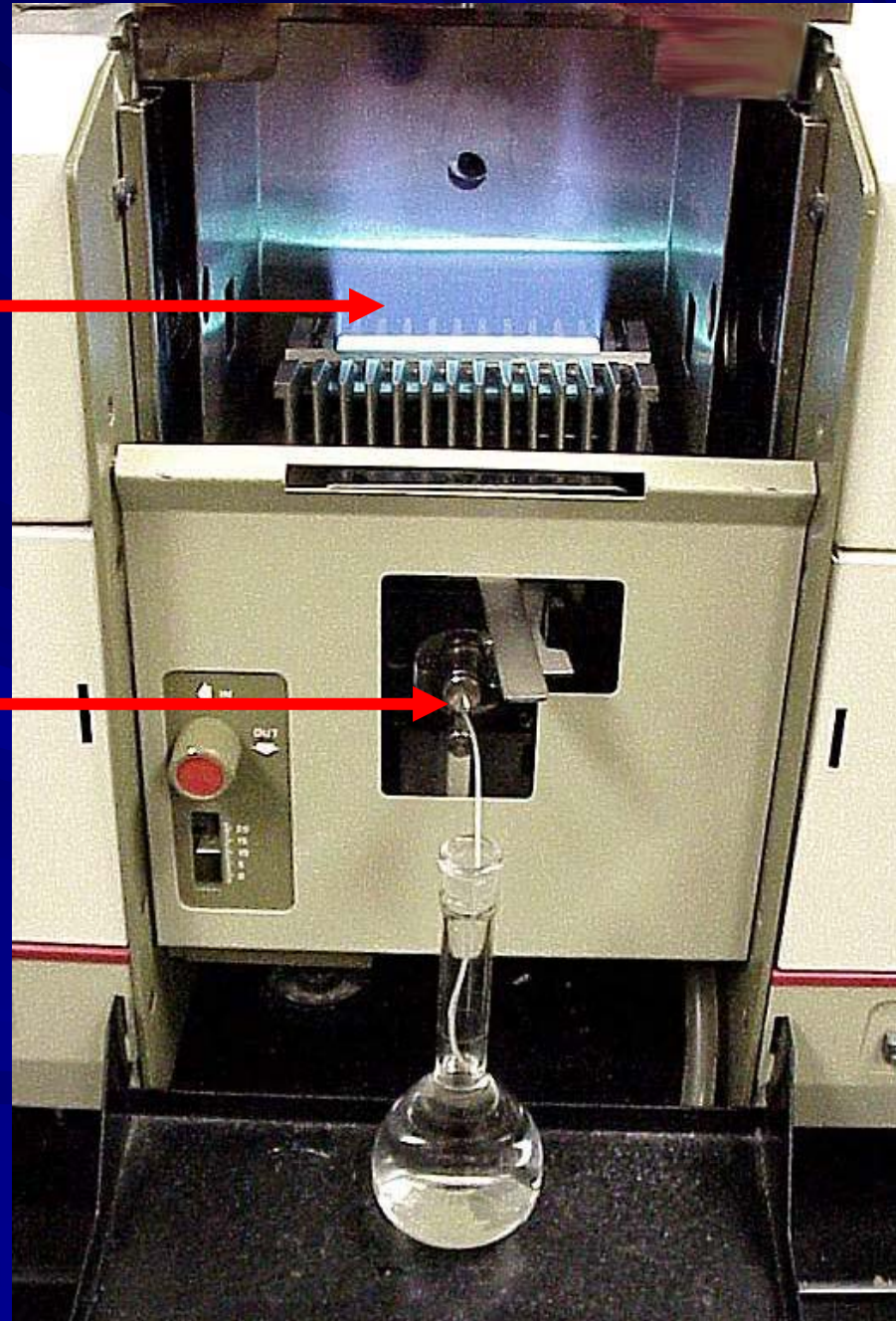
SpectraAA-600

Light Path



**Sample is
vaporized
in the flame.**

**Aspirator
tube sucks the
sample into the
flame in the
sample
compartment.**





انواع شعله مورد استفاده در نشر و جذب اتمی

ماکزیمم درجه حرارت (°C)	سوخت	گاز اکسید کننده
۲۲۵۰	استیلن	هوا
۲۹۵۵	استیلن	اکسید نیترو
۱۸۲۵	گاز ذغال سنگ	هوا
۱۷۲۵	پروپان	هوا
۲۰۴۵	هیدروژن	هوا
۱۵۷۷	هیدروژن	هوا - آرگون
۲۷۴۰	گاز طبیعی	اکسیژن
۲۶۷۷	هیدروژن	اکسیژن
۳۰۶۰	استیلن	اکسیژن
۲۸۱۲	استیلن	اکسیژن - هلیم
۴۵۰۰	سیانوژن	اکسیژن

حدود آشکارسازی برای شعله هوا. استیلن

حدود آشکارسازی (µg/ml)	طول موج (nm)	عنصر	حدود آشکارسازی (µg/ml)	طول موج (nm)	عنصر
...۵/۰	۸/۶۷۰	Li	...۹/۰	۱/۳۲۸	Ag
...۱/۰	۲/۲۸۵	Mg	۱۴/۰	۷/۱۹۳	As*
..۱/۰	۵/۲۷۹	Mn	..۶/۰	۸/۲۴۲	Au
..۴/۰	۰/۲۳۲	Ni	..۲/۰	۸/۲۲۲	Bi*
۰۱/۰	۳/۲۳۸	Pb	..۱/۰	۷/۴۲۲	Ca
۰۴/۰	۹/۲۶۵	Pt	...۵/۰	۸/۲۲۸	Cd*
۰۳/۰	۶/۲۱۷	Sb*	..۶/۰	۷/۲۴۰	Co
۰۷/۰	۰/۱۹۶	Se*	..۲/۰	۹/۳۵۷	Cr
۰۱۹/۰	۳/۲۱۴	Te*	..۱/۰	۷/۳۲۴	Cu
..۹/۰	۸/۲۷۶	Tl	..۳/۰	۳/۲۴۸	Fe
...۸/۰	۹/۲۱۳	Zn	۱۷/۰	۶/۲۵۳	Hg

حدود آشکار سازی برای شعله اکسید نیتروز - استیلن

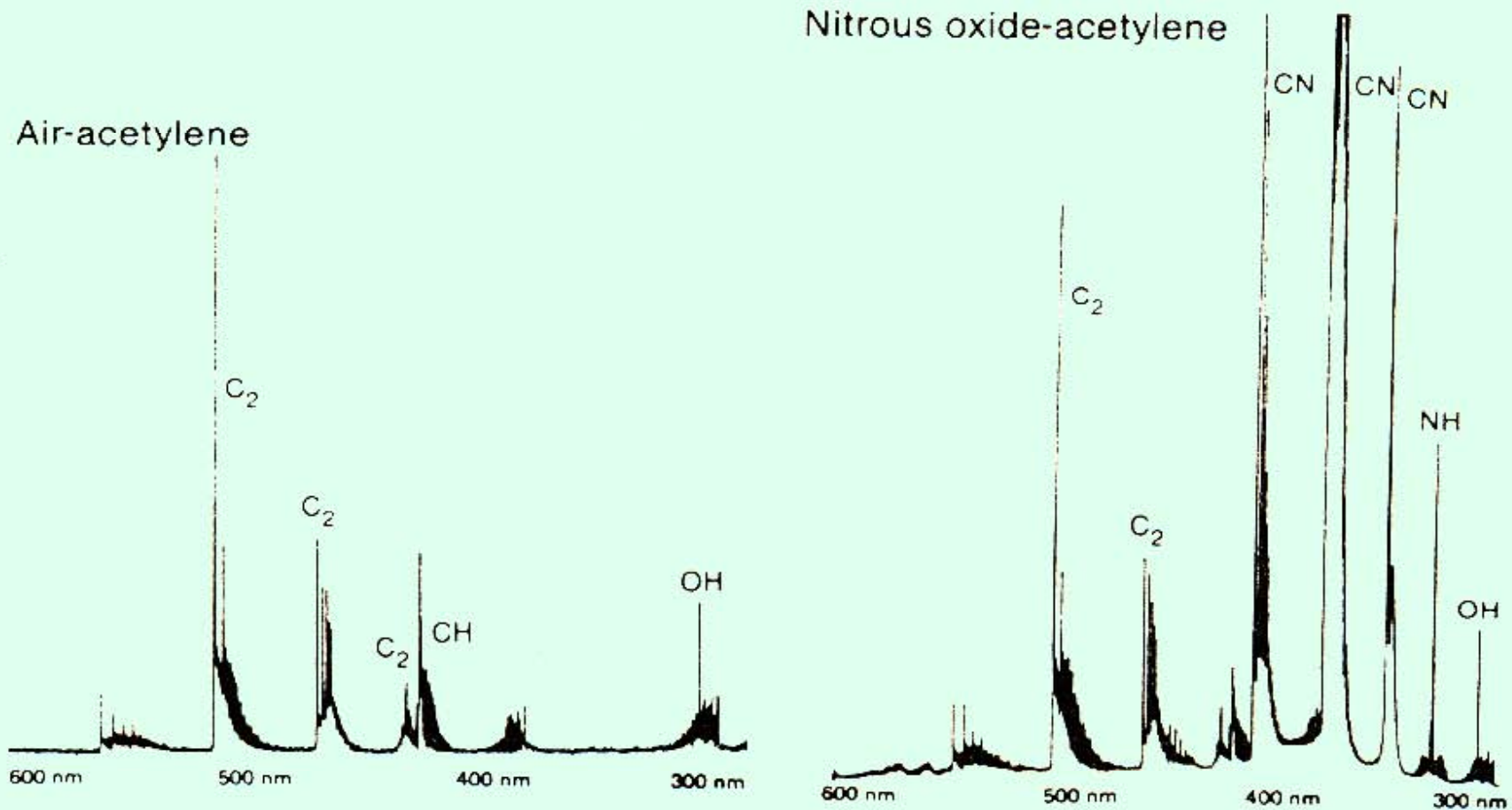
حدود آشکار سازی ($\mu\text{g/ml}$)	طول موج (nm)	عنصر
۰.۳/۰	۳/۳۰۹	Al
۷/۰	۷/۲۴۹	B
۰.۳/۰	۳/۳۱۳	Mo
۰.۶/۰	۶/۲۵۱	Si
۱۱/۰	۳/۲۸۶	Sn
۰.۵/۰	۳/۳۶۴	Ti
۰.۴/۰	۴/۳۱۸	V
۲/۱	۱/۲۵۵	W

مقایسه شعله هوا . استیلن با نیتروزاکسید . استیلن

مشخصات	شعله هوا . استیلن	شعله نیتروزاکسید . استیلن
طول شکاف مشعل	10 cm	5 cm
سوخت	استیلن	استیلن
اکسیدان	اکسیژن موجود در هوا	گاز نیتروزاکسید N_2O
درجه حرارت	کمتر	بیشتر
نوع شعله	احیاکننده ضعیف	احیاکننده قوی CN , NH

مقایسه طيف نشري

شعله هوا . استيلن با اكسيد نيترو . استيلن



مراحل و فرآیند تشکیل اتم

■ انتقال محلول (بوسیله لوله موئینه)

■ تزریق و پاشیدن محلول و تبدیل آن به ذرات ریز

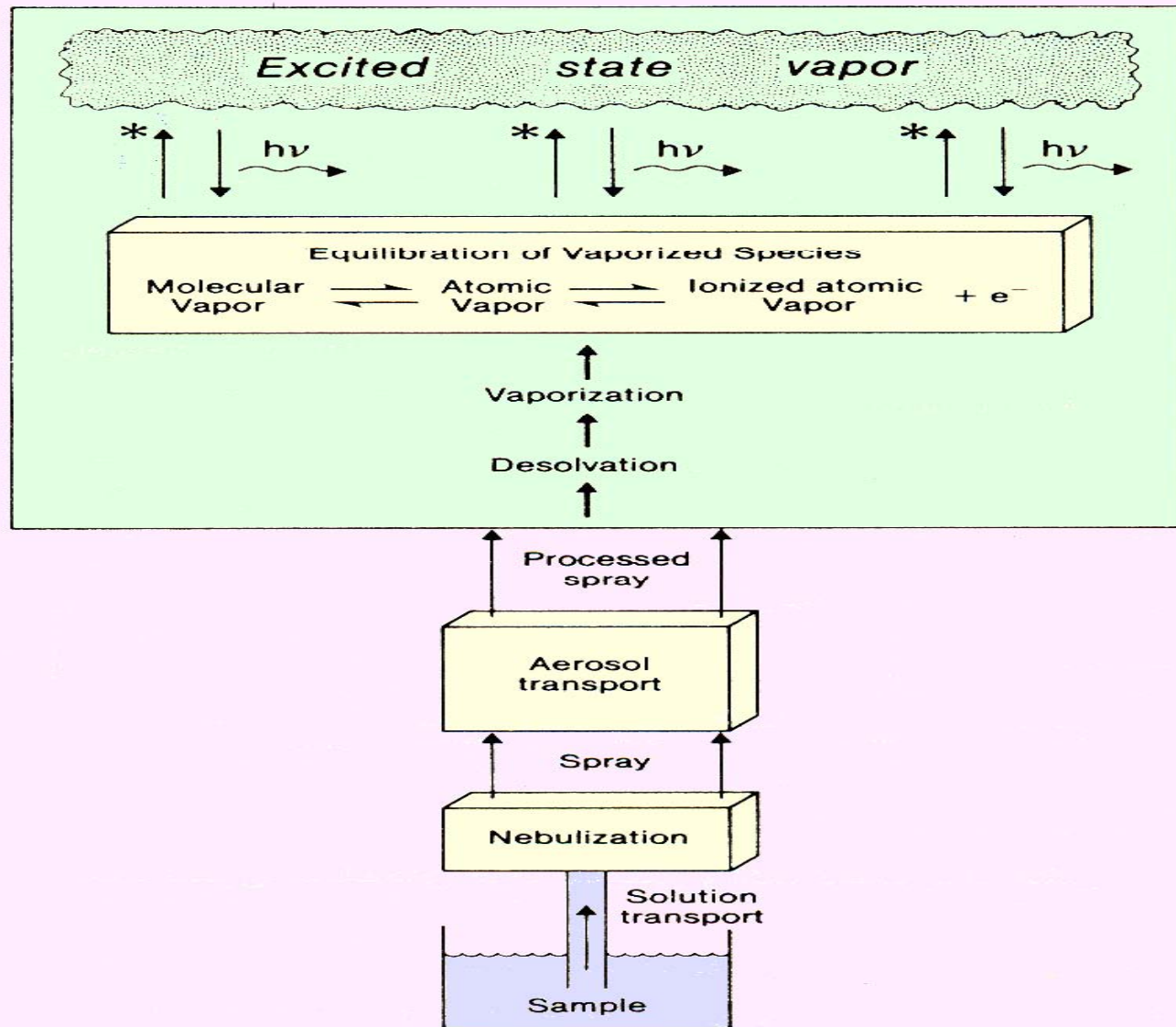
■ انتقال ذرات ریز

■ تبخیر و حذف حلال

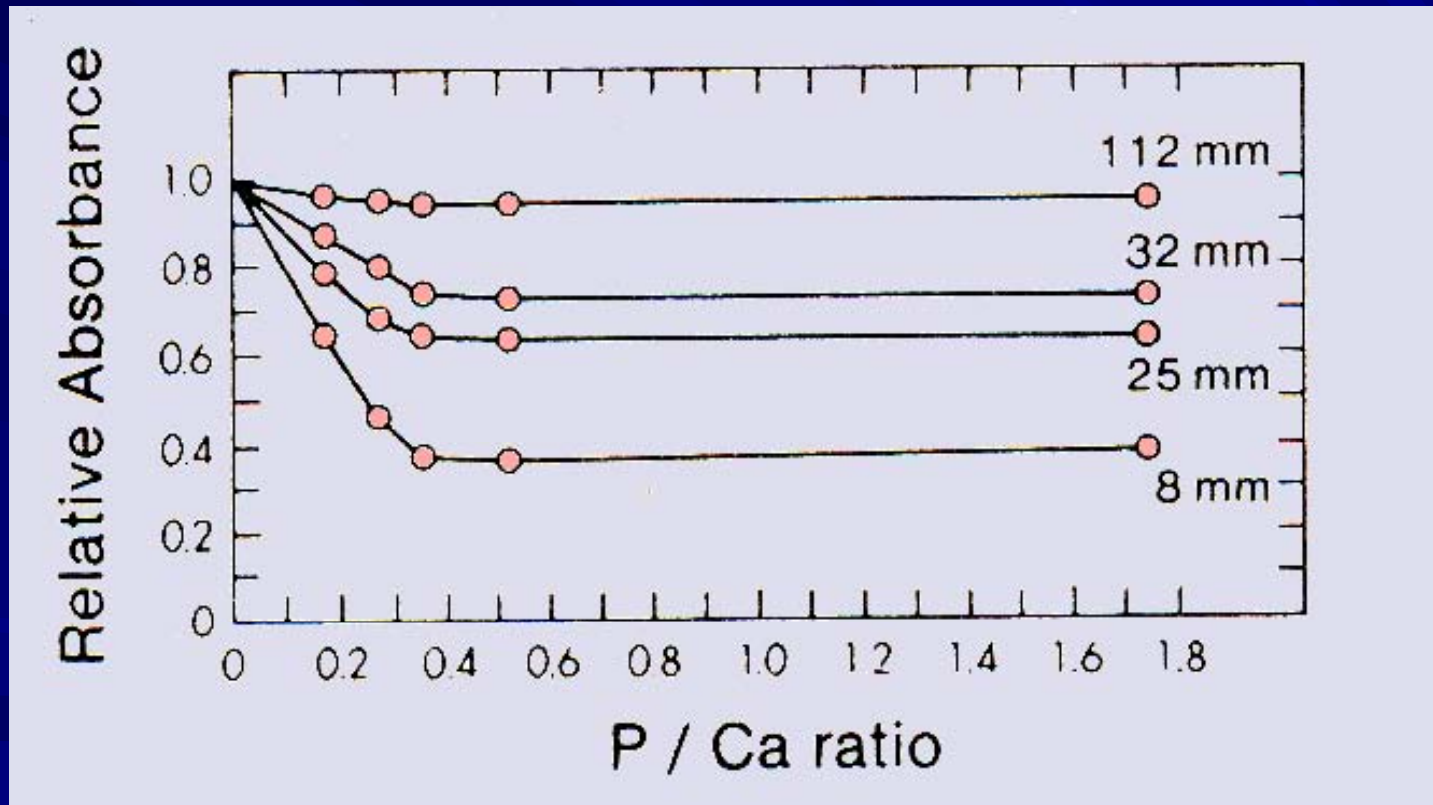
■ تعادل بین ذرات تبخیر شده

■ اندازه گیری نشر یا جذب

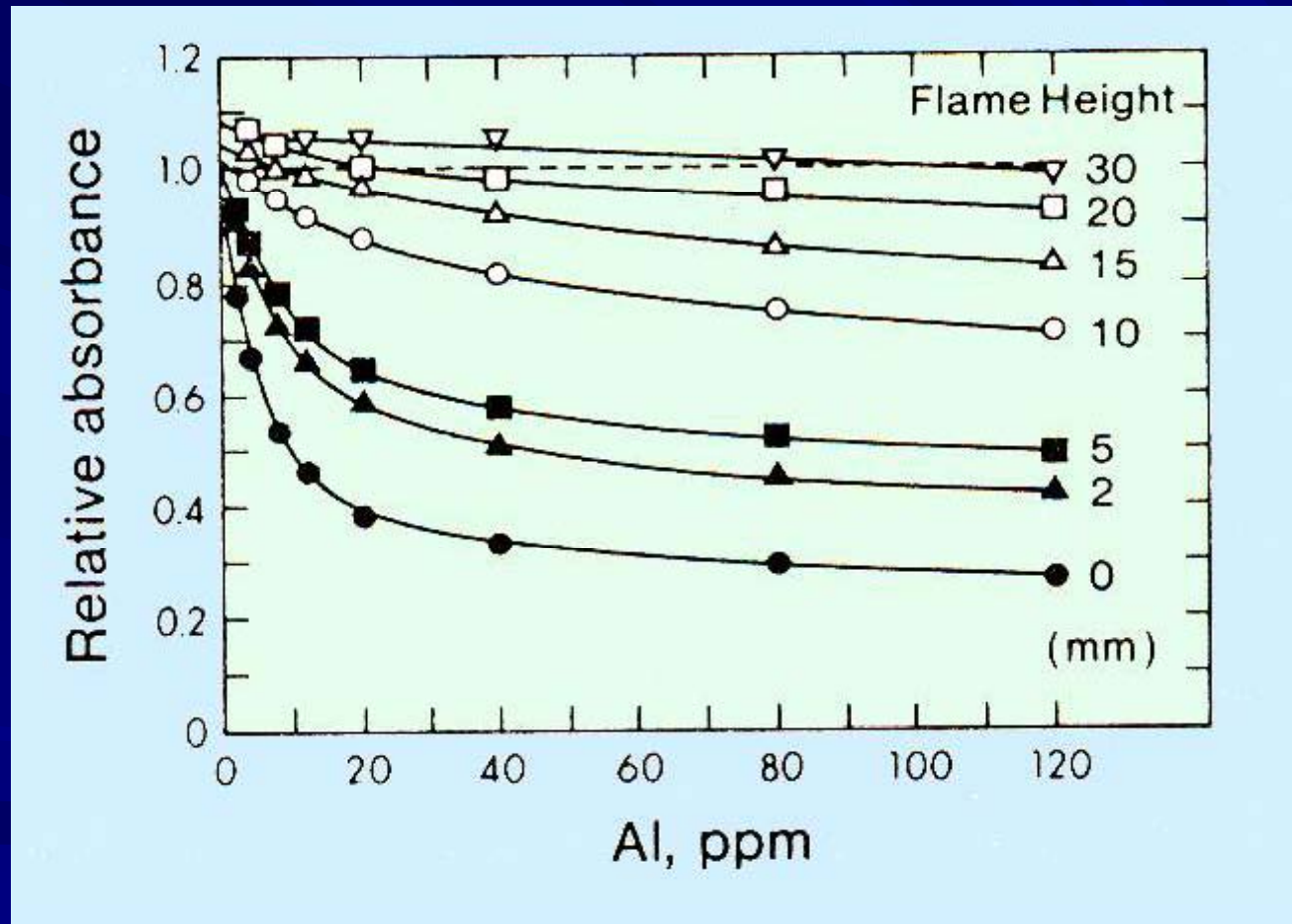
مراحل و فرآیند تشکیل اتم



تداخل تبخيري فسفات در علامت جذب اتمي كلسيم



تداخل تبخیری آلومینیوم در علامت جذب اتمی منیزیم



راههای رفع مشکل تداخلها

افزایش نمکهای
Sr و La

کاتیونهای رقابت کننده

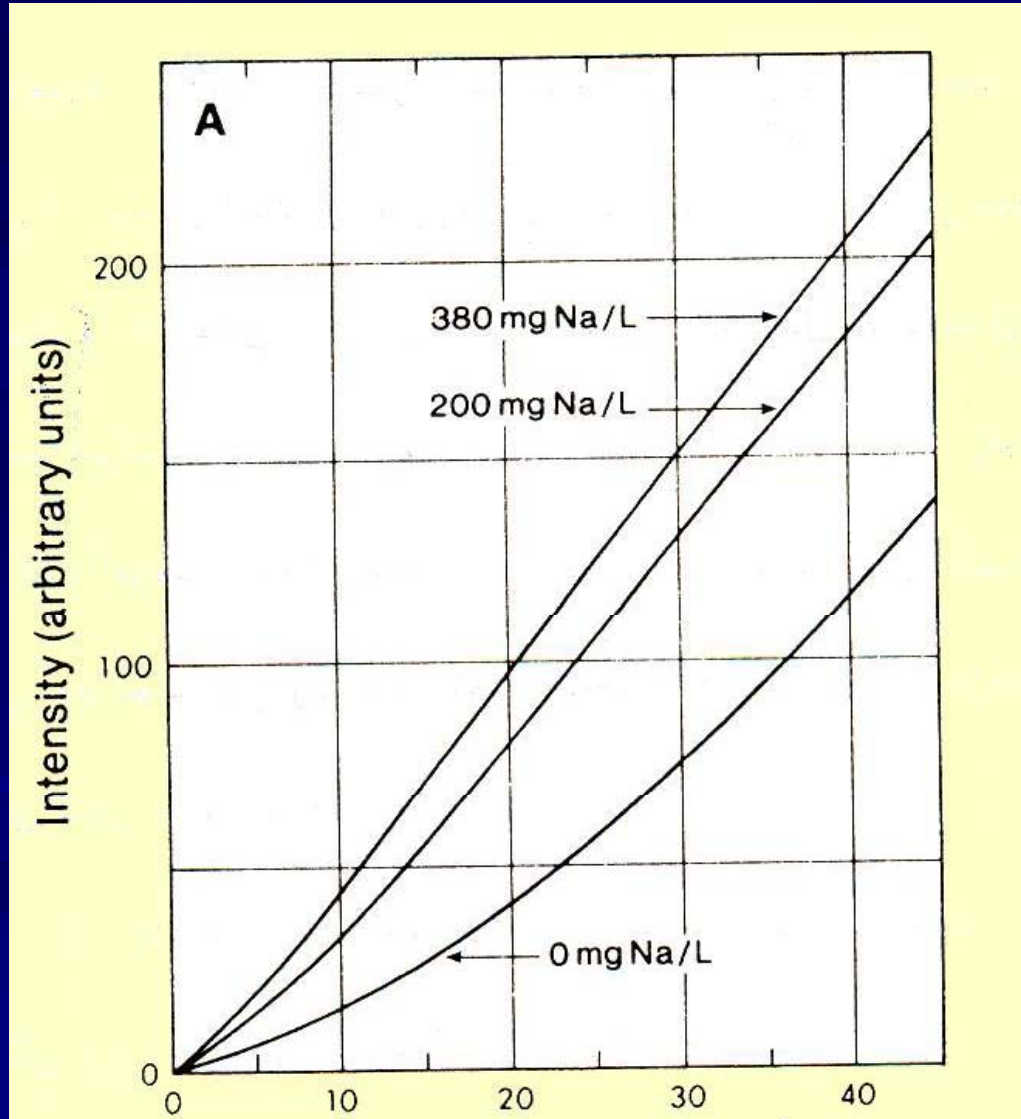
افزایش زمان تبخیر

تبخیر بیشتر
اکسیدهای دیرگداز

استفاده از شعله
اکسید نیترو. استیلن
بجای هوا. استیلن

افزایش درجه حرارت
محیط احیایی و جلوگیری
از تشکیل اکسیدهای فلزی

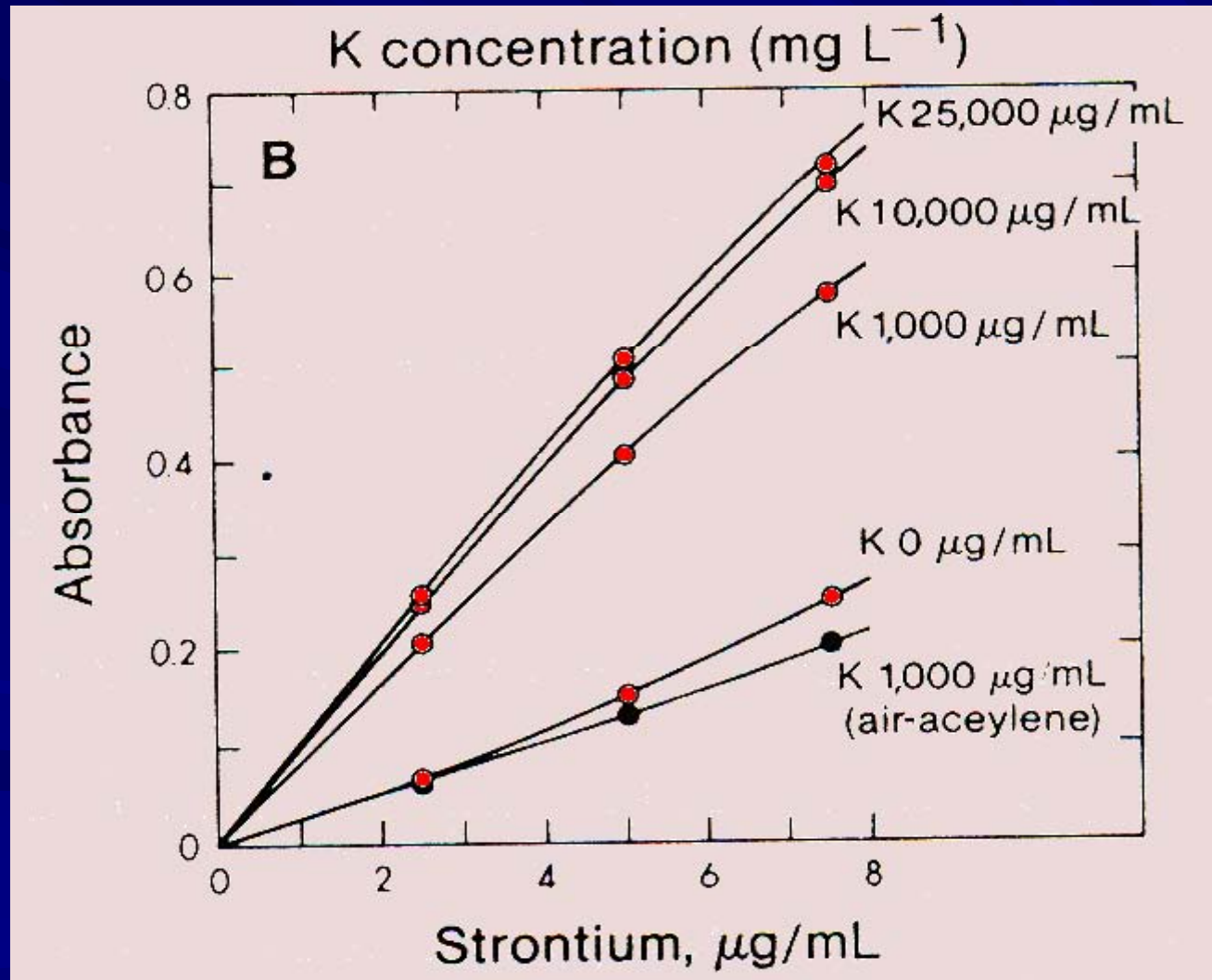
اثر تداخل یونی شدن سدیم بر نشر پتاسیم

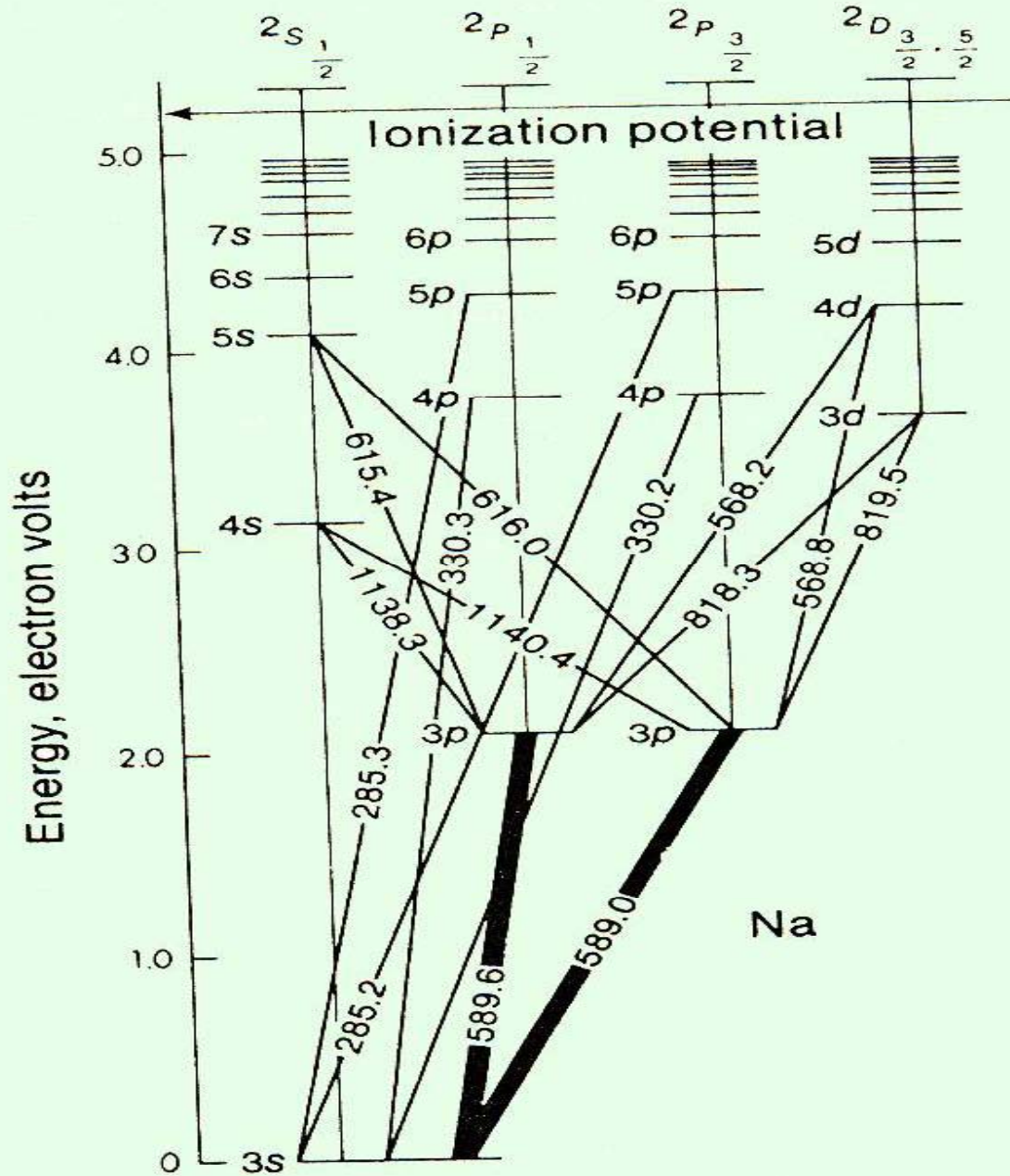


در اثر یونی شدن سدیم و افزایش غلظت الکترونیهای سرگردان در شعله، پتاسیم یونی نمی شود

اثر تداخل یونی شدن بتاسیم بر جذب استرونیسم

در شعله اکسید نیترو. استیلن





طیف سنجی نشری شعله ای

حالت‌های آماری سطوح انرژی الکترونی‌های برانگیخته

■ معادله ماکسول . بولتزمن

$$N_u / N_o = (g_u / g_o) e^{-(E_u - E_o) / KT}$$

g_u - سهم آماری حالت برانگیخته

g_o = سهم آماری حالت پایه

K = ثابت بولتزمن

E_u = انرژی حالت برانگیخته

E_o = انرژی حالت پایه

T = درجه حرارت کلوین

سهم آماری بیانگر احتمال توقف و حضور يك الكترون در يك سطح انرژی خاص است

■ ثابت جفت شدن راسل . ساندرز $g=2J+1$ $J=(L+S)$

$$S = \pm 1/2, \quad L \Rightarrow S=0, p=1, d=2, f=3$$

■ در طيف سنجي نسبت N_u / N_o عامل مهمی در وضوح و شکل طیفها است .

نمونه هایی از مقادیر N_u/N_o برای خطوط رزونانسی

N_u/N_o			g_u/g_o	انرژی تحریک ev	خطوط رزونانسی (nm)
4000 k	3000 k	2000 k			
2.98×10^{-2}	7.24×10^{-3}	4.44×10^{-4}	2	1.46	Cs 852.1
4.44×10^{-3}	5.88×10^{-4}	9.86×10^{-6}	2	2.11	Na 589.0
6.04×10^{-4}	3.69×10^{-5}	1.21×10^{-7}	2	2.93	Ca 422.7
1.48×10^{-6}	5.38×10^{-10}	7.29×10^{-15}	2	5.80	Zn 213.8

خط طیفی 228.8nm کادمیم ناشی از انتقال $^1S_0 \rightarrow ^1S_1$ است

نسبت N_u/N_o را در شعله هوا. استیلن (حرارت $2250^\circ C$) محاسبه کنید

$$g_u/g_o = (2J+1)/(2J+1) = (2(1)+1)/(2(0)+1) = 3/1$$

$$\nu = c/\lambda = 2.998 \times 10^{10} \text{ cm/sec} / 2.88 \times 10^{-5} \text{ cm}$$

$$= 1.310 \times 10^{-15} \text{ sec}^{-1}$$

$$E_u - E_o = h\nu = (6.626 \times 10^{-27} \text{ erg-sec})(1.310 \times 10^{-15} \text{ sec}^{-1})$$

$$E_u - E_o = 6.682 \times 10^{-12} \text{ erg}$$

$$N_u / N_o = (g_u / g_o) e^{-(E_u - E_o)/KT} = 4.5 \times 10^{-10}$$

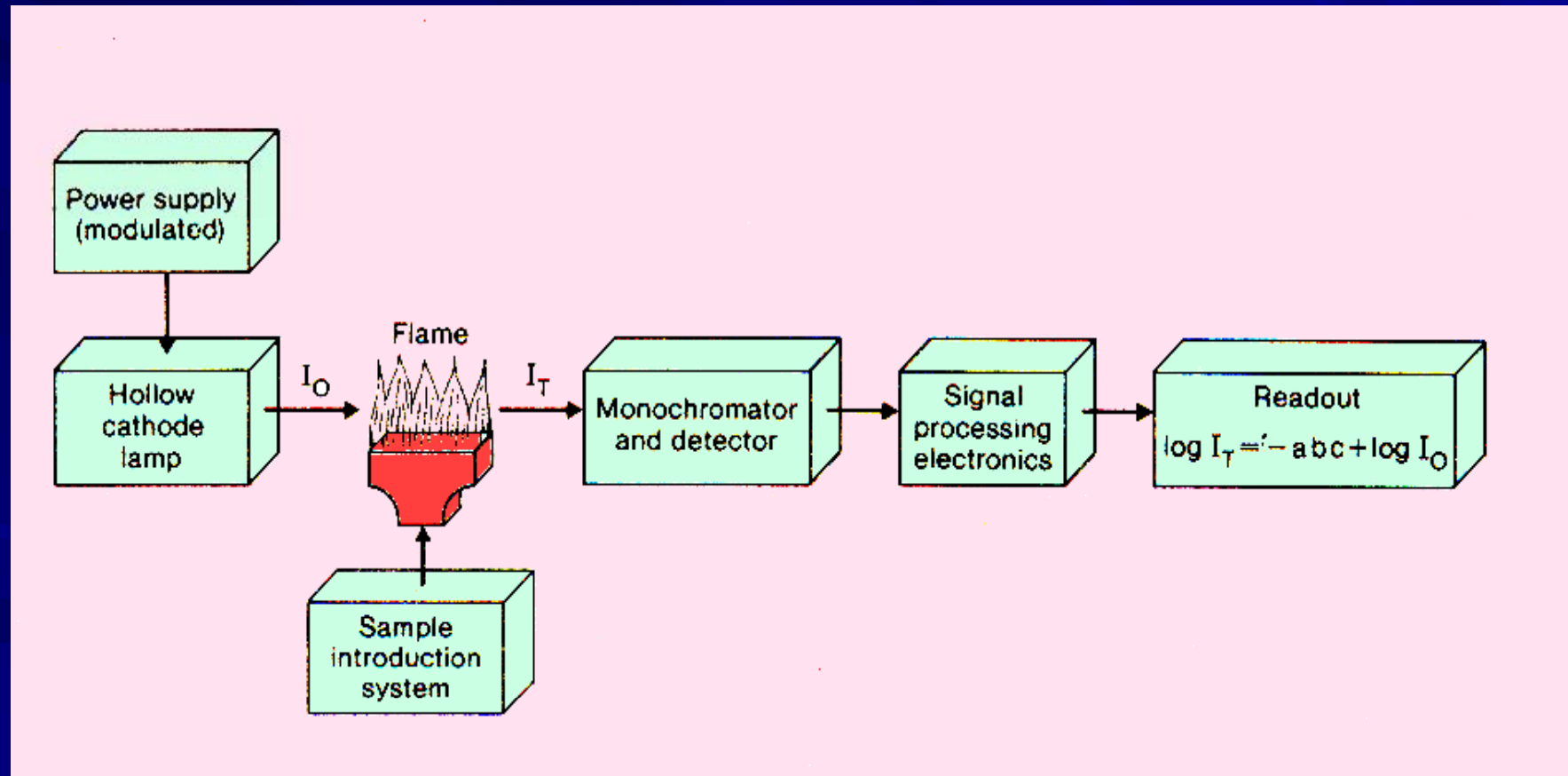
حدود آشکارسازی در طیف بینی نشری شعله ای اکسید نیترو. استیلن

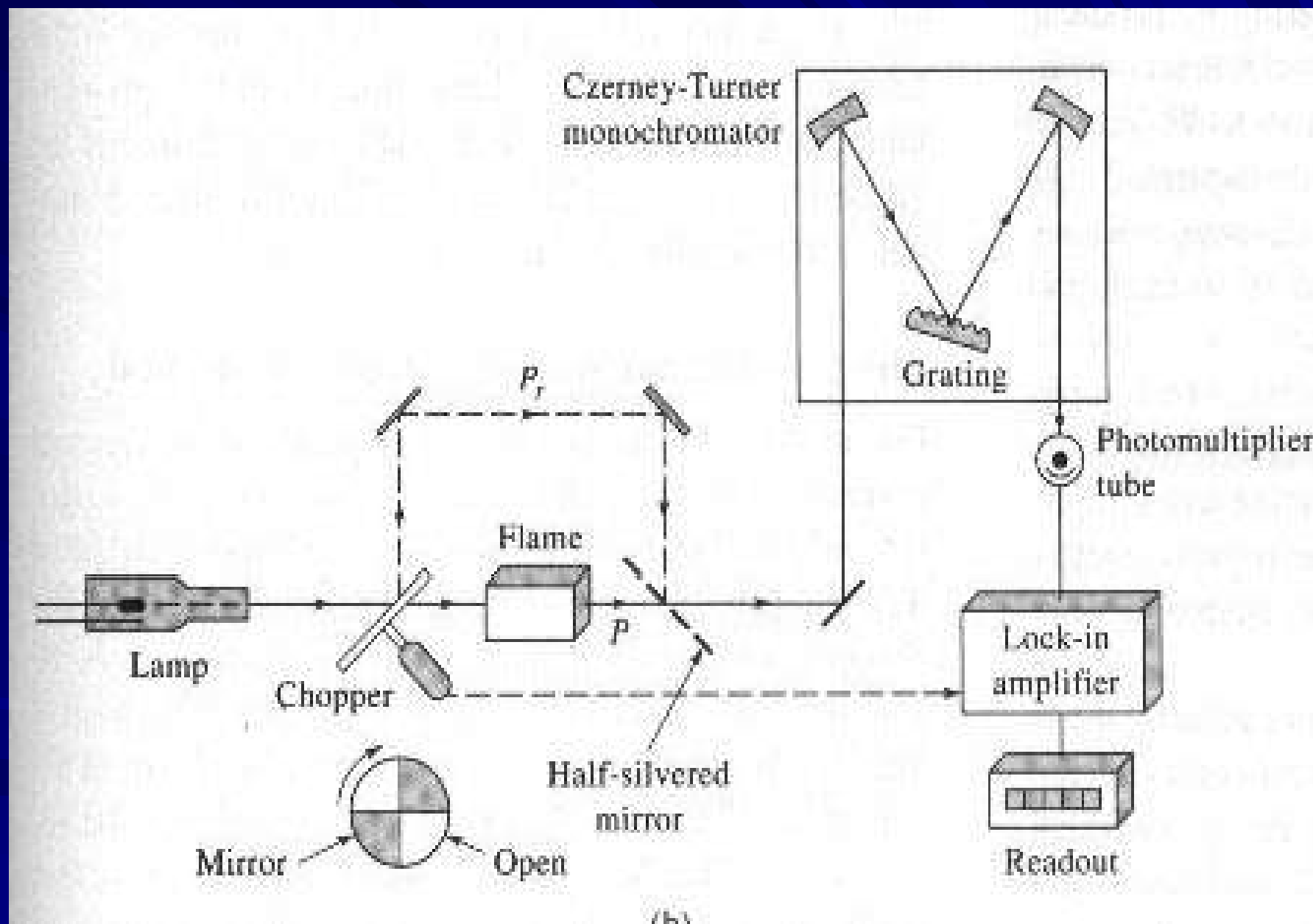
حدود آشکارسازی ($\mu\text{g/ml}$)	طول موج (nm)	عنصر	حدود آشکارسازی ($\mu\text{g/ml}$)	طول موج (nm)	عنصر
۰.۰۵/۰	۱/۲۸۵	Mg	۰.۲/۰	۱/۳۲۸	Ag
۰.۰۵/۰	۱/۴۰۳	Mn	۰.۰۵/۰	۱/۳۹۶	Al
۱/۰	۳/۳۹۰	Mo	۵/۰	۶/۲۶۷	Au
۰.۳/۰	۴/۳۴۱	Ni	۰.۰۱/۰	۵/۵۵۳	Ba
۲/۰	۷/۴۰۵	Pb	۲	۱/۳۲۶	Cd
۵/۰	۰/۲۸۴	Sn	۰.۵/۰	۳/۳۴۵	Co
۰.۰۰۱/۰	۷/۴۶۰	Sr	۰.۰۵/۰	۴/۴۲۵	Cr
۲/۰	۸/۳۹۹	Ti	۰.۱/۰	۴/۳۲۷	Cu
۰.۱/۰	۹/۴۳۷	V	۰.۵/۰	۹/۳۷۱	Fe
۵/۰	۸/۴۰۰	W	۰.۰۲/۰	۱/۴۵۱	In
۳	۱/۳۶۰	Zn	۰.۰۰۰۳/۰	۷/۶۷۰	Li

حدود آشکار سازی برای شعله هوا. استیلن

حدود آشکار سازی ($\mu\text{g/ml}$)	طول موج (nm)	عنصر
۰.۰۵/۰	۷/۴۲۲	Ca
۰.۰۰۵/۰	۴/۷۶۶	K
۰.۰۰۵/۰	۰/۵۸۹	Na
۰.۰۱/۰	۰/۷۸۰	Rb

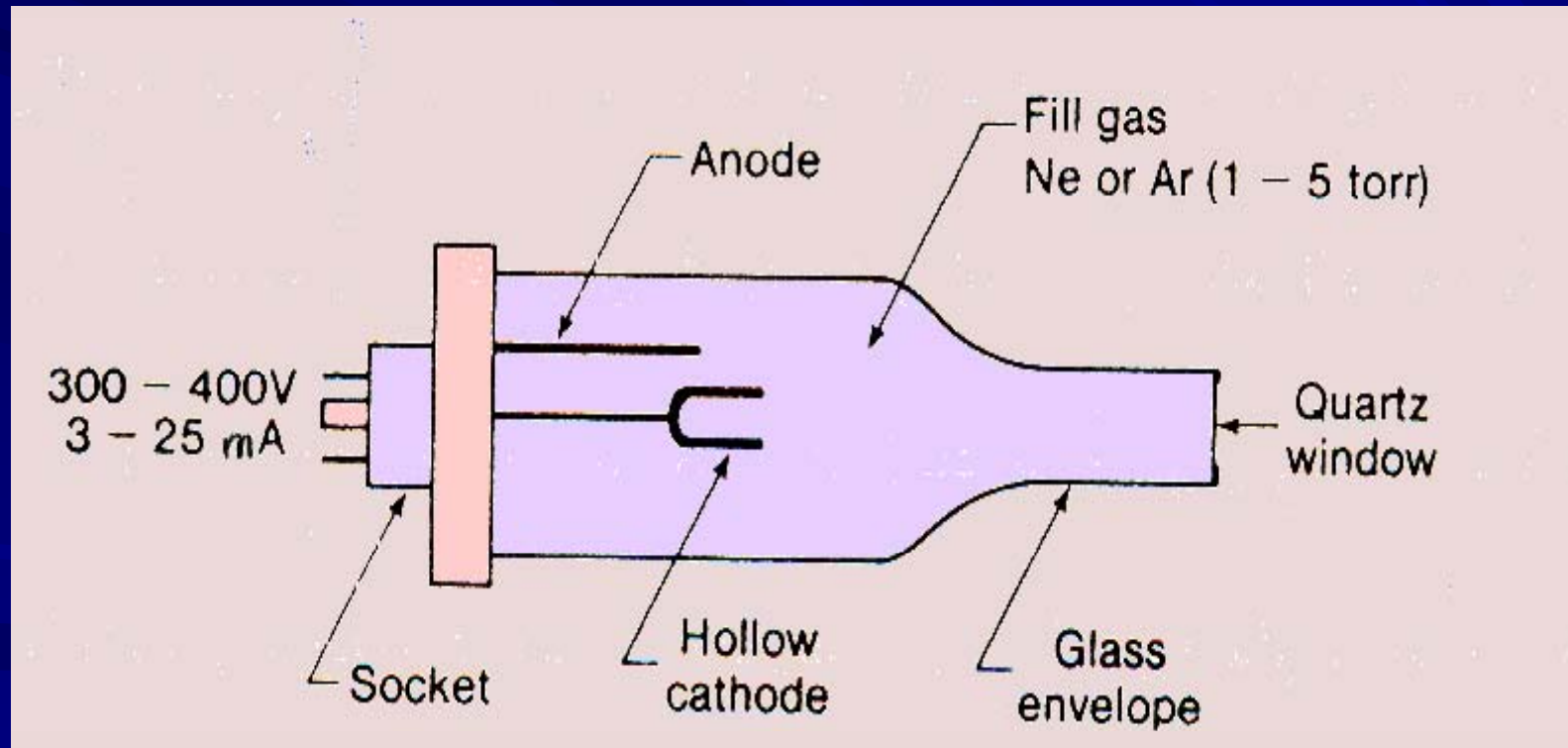
طیف سنجی جذب اتمی (AAS) Atomic Absorption Spectrometry





منبع:

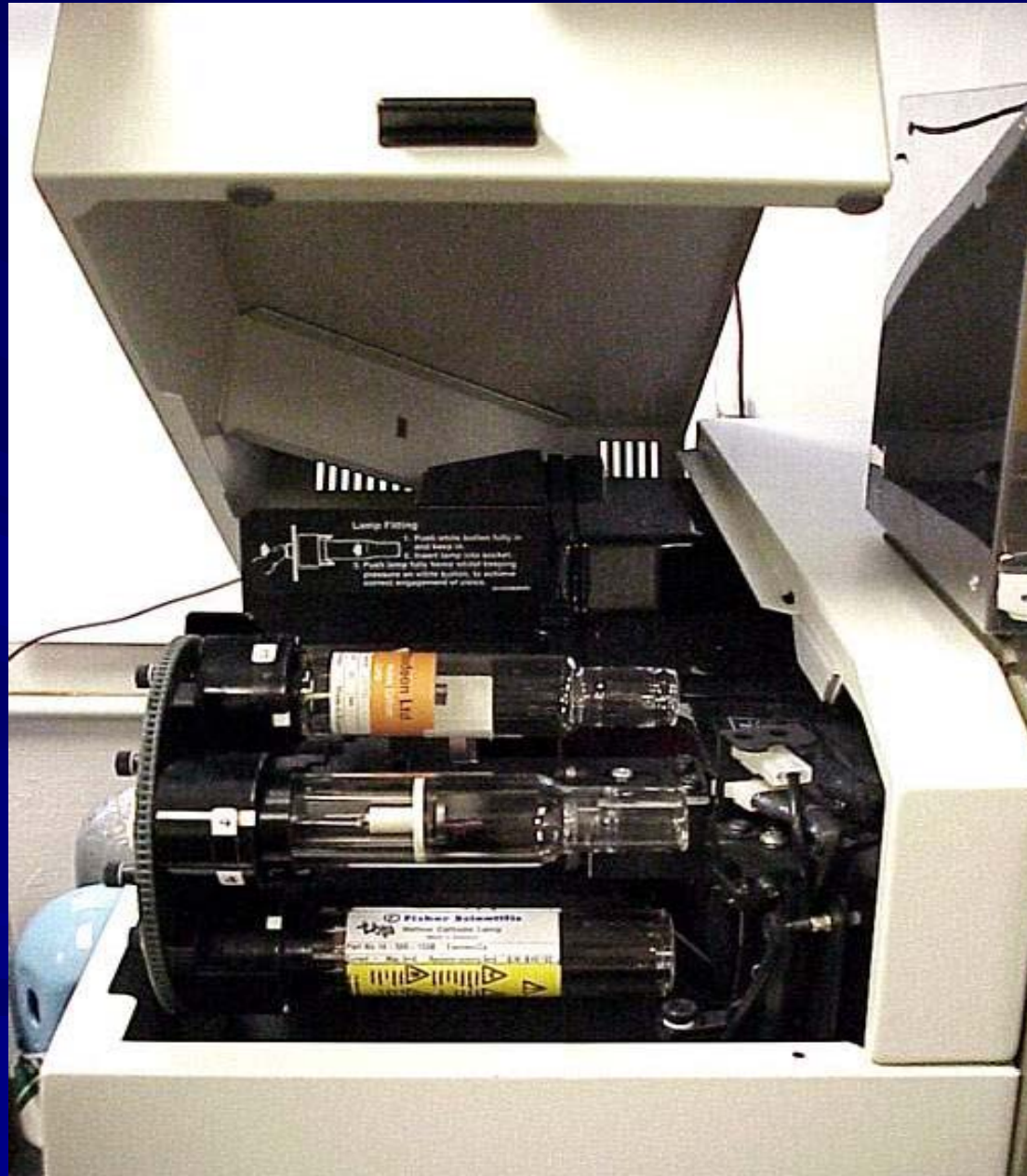
لامپ کاتدی تو خالی hollow cathode lamp



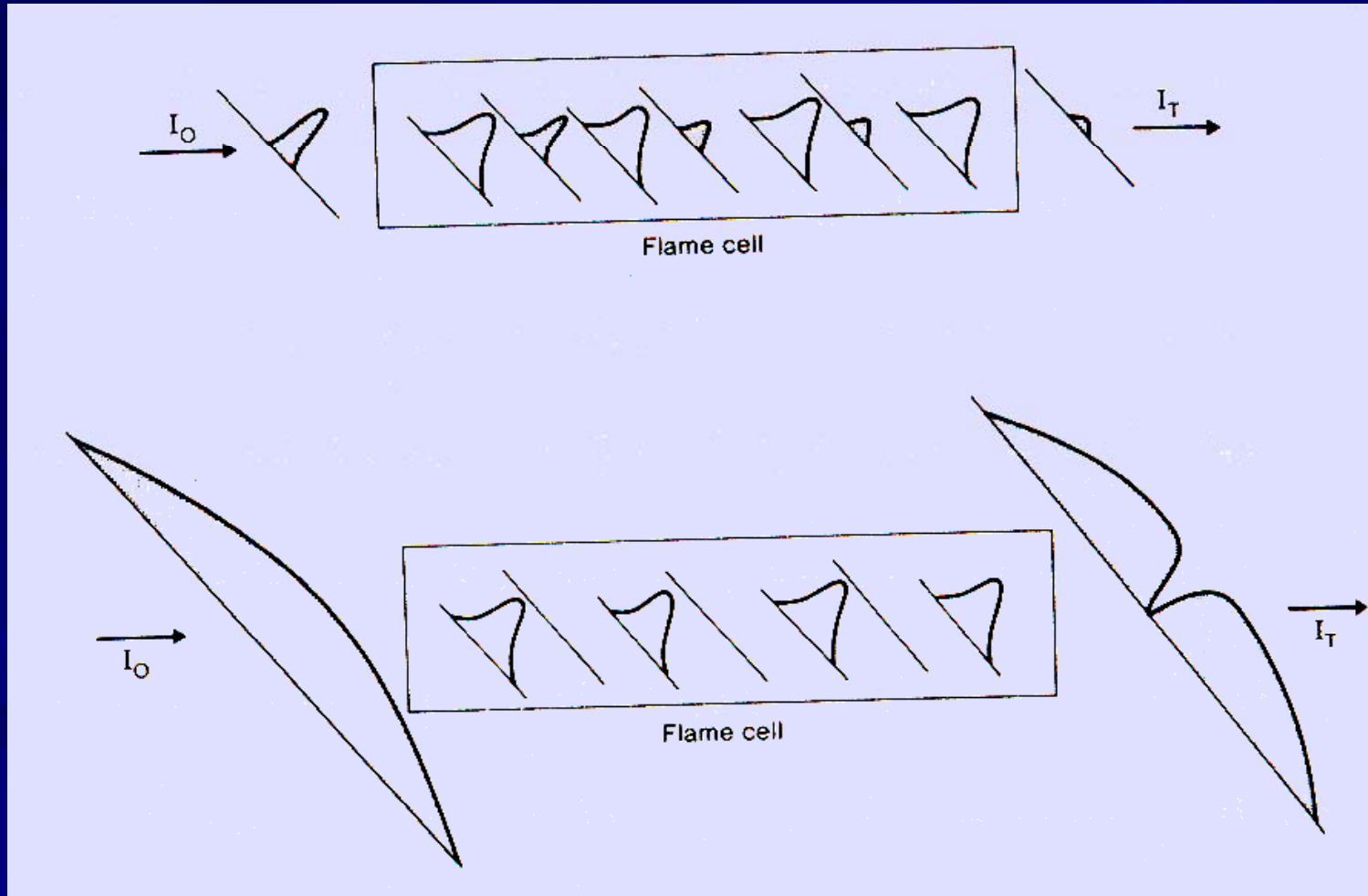
A hollow cathode lamp for Aluminum (Al)



فصل بنجم: طيف سنحي نشر شعله اي ، حذب اتمې و فلوئورسانس اتمې



اثر عرض نوار بر دقت اندازه گیری در طیف سنجی جذب اتمی



لامپهای تخلیه بدون الکتروود

■ مقدار کمی از عنصر مورد نظر یا نمک آن و یا ترکیبی از آنها همراه با مقدار کمی گاز بی اثر در یک حباب کوارتز قرار میگیرد

■ در اثر تابش امواج رادیو فرکانسی گاز بی اثر یونیزه و در حالت تحریک شده با اتمهای عنصر مورد نظر برخورد کرده و اتمهای فلز تحریک شده نشر می کنند

اندازه گیری به روش جذب اتمی

در بهترین شرایط از قانون بیر پیروی می کند

$$I_t = I_o (10^{-abc})$$

C = غلظت مولار

a = ضریب جذب

I_t = شدت تابش عبور شده

b = مسیر عبور نور

I_o = شدت تابش اولیه

ولی در عمل عواملی باعث می شوند که کاملاً مطابق با قانون بیر عملی نباشد.

$$I_t = I_o (10^{-abc}) + I_{au} + I_e - I_{ba} - I_s$$

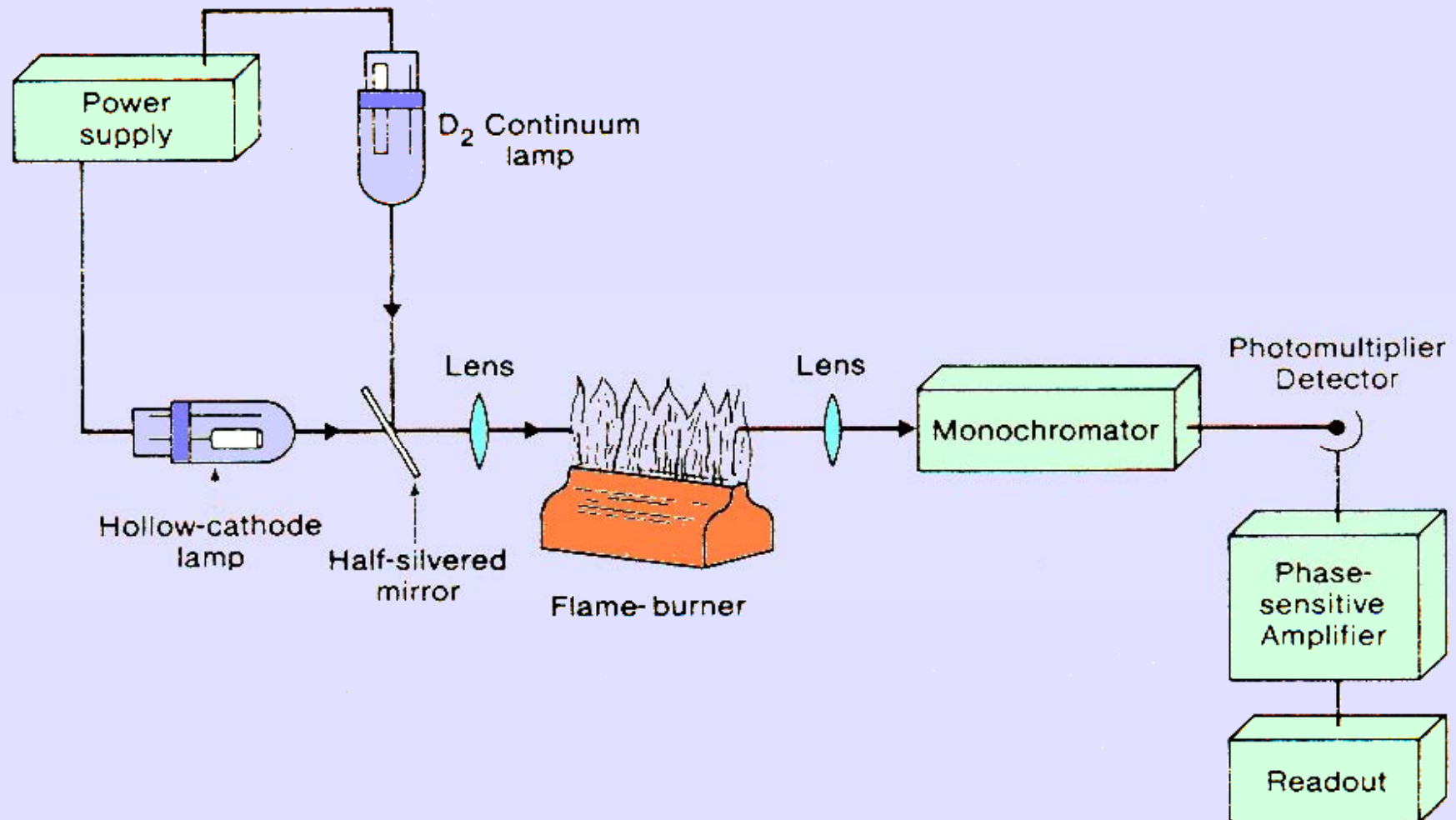
I_{au} = ناخالصی منبع

I_{ba} = جذب های زمینه ای

I_e = نشر اتمها در شعله

I_s = پراکنده شدن نور

تصحیح زمینه و حذف طیفهای زمینه ای



منحني تجزيه اي يا منحني كاليفراسيون (Calibration Curve)

$$\log(I_0 / I_t) = A = abc$$

$$\log I_t = -abc + \log I_0$$

با محلول شاهد (Blank) معادله ساده تر ميشود

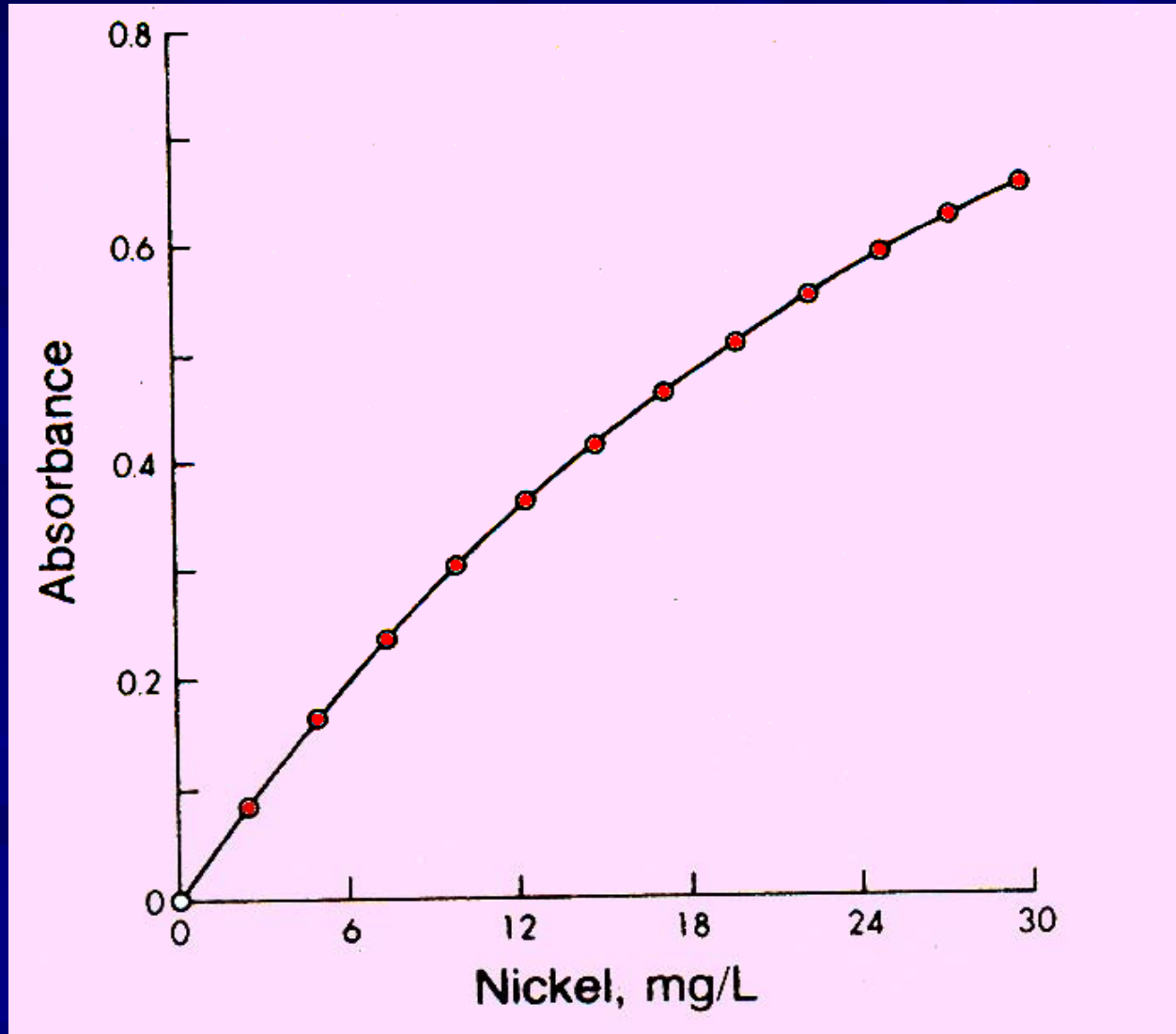
حساسيت (Sensitivity):

غلظتي که معادل ۱% جذب باشد (جذب 0.0044) معادل شیب ناحیه خطی منحني تجزيه اي است

حد آشکار سازي (Limit of Detection) يا LOD:

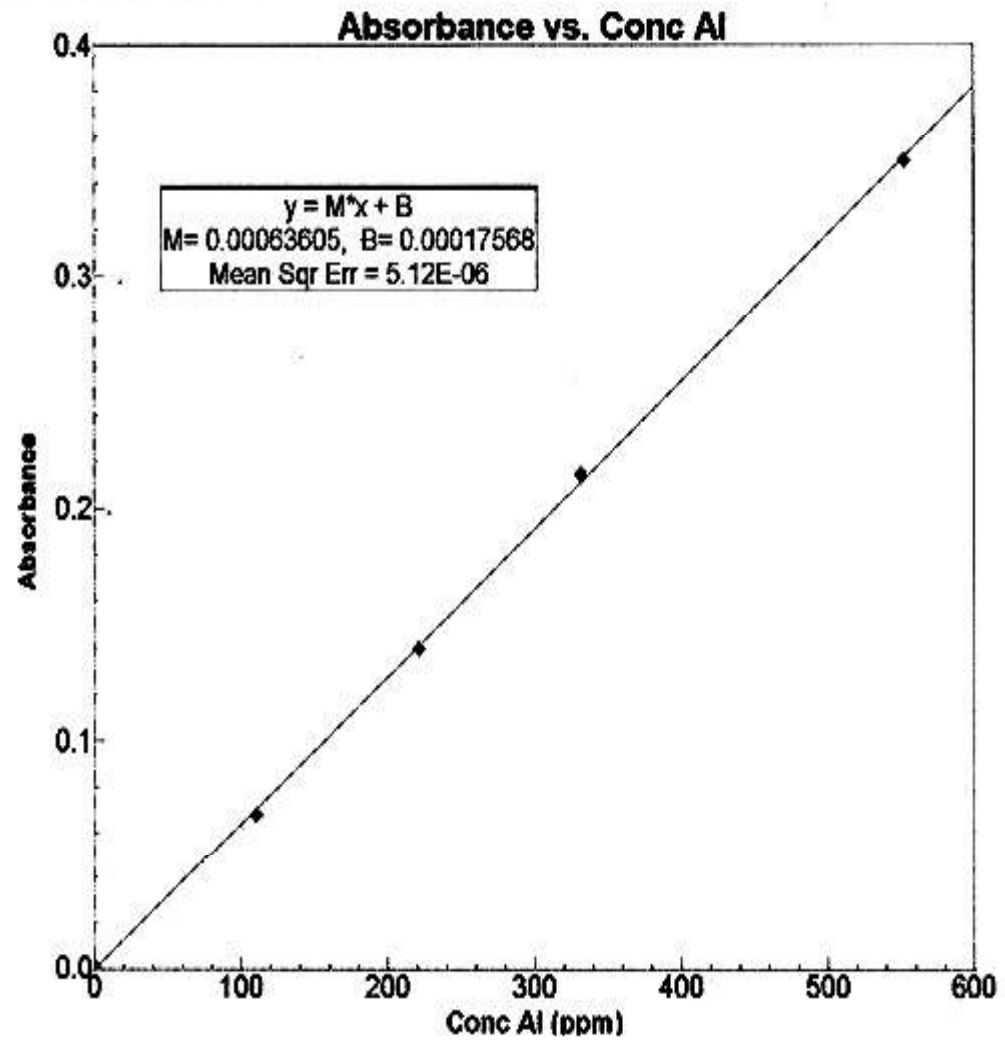
غلظتي از نمونه که علامت حاصل از آن دو يا سه برابر ریشه میانگين مربعي لرزشي (nois) است

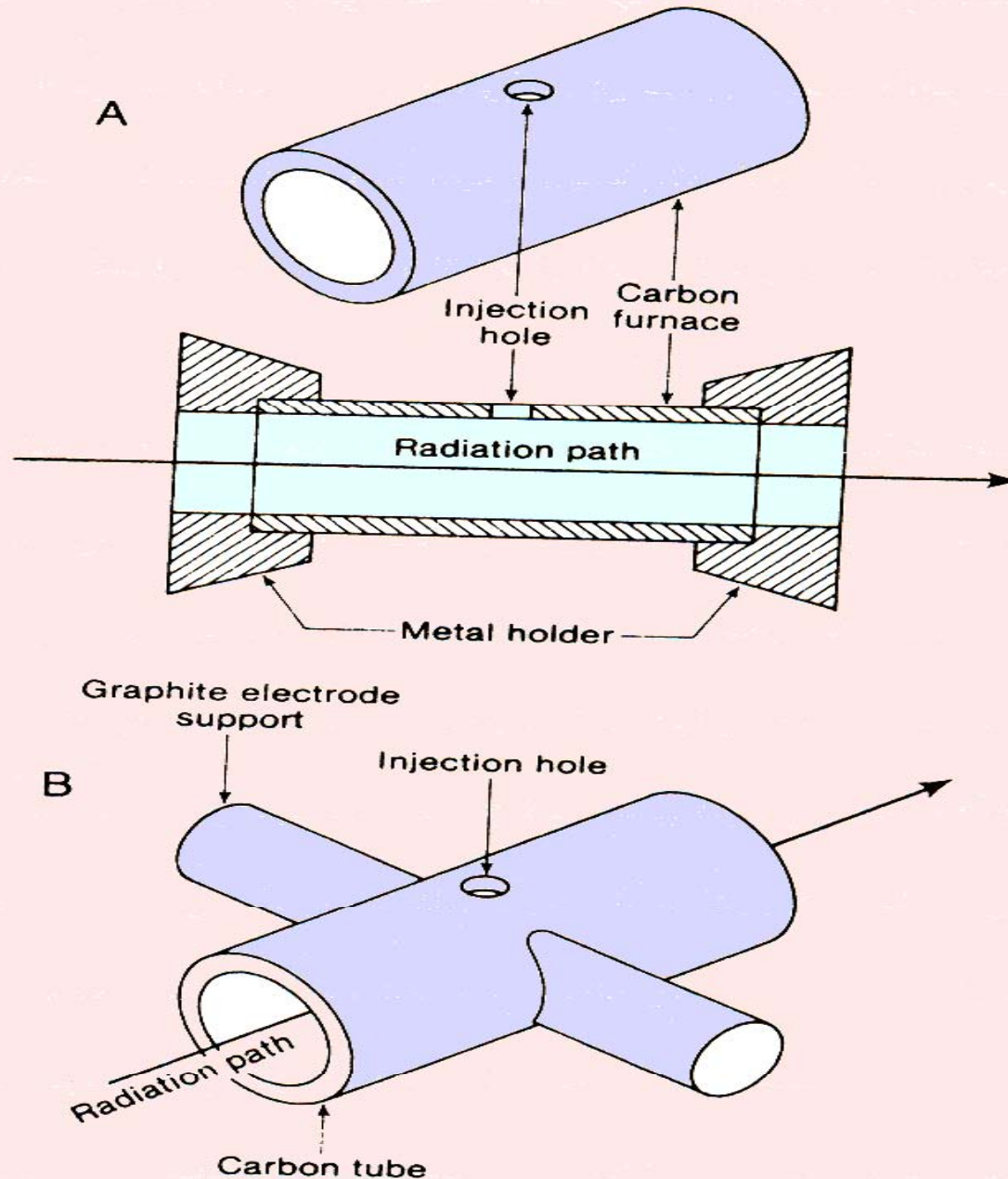
يك نمونه از منحنی تجزیه ای



Data Set 1: Data		
Row Num	Conc Al (ppm)	Absorbance ()
1	0.00	0.001
2	110.50	0.068
3	221.00	0.140
4	331.50	0.215
5	552.50	0.350
Number	5	5
Mean	243.10	0.155
Min	0.00	0.001
Max	552.50	0.350
Std Dev	212.55	0.135

Calibration Curve for the Determination of Aluminum by Atomic Absorption Spectroscopy





اتمی شدن الکترو حرارتی (Electrothermal) (atomizer)

■ بجای شعله از یک
وسیله معمولاً از کربن
که با عبور جریان
الکتریسیته گرم می
شود استفاده می شود

مقایسه حد آشکار سازی در سیستم شعله و کوره

نسبت حدود آشکار سازی شعله/الکتروحرارتی	حدود آشکار سازی ($\mu\text{g/l}$)		عنصر
	شعله	الکتروحرارتی	
۱۸۰	۹/۰	۰۰۵/۰	Ag
۳۰۰۰	۳۰	۰۱/۰	Al
۶۰	۶	۱/۰	Au
۲۰۰	۸	۰۴/۰	Ba
۲۰۰	۲۰	۱/۰	Bi
۱۷۰	۵/۰	۰۰۳/۰	Cd
۳۰۰	۶	۰۲/۰	Co
۲۰۰	۲	۰۱/۰	Cr
۵۰	۱	۰۲/۰	Cu
۱۵۰	۳	۰۲/۰	Fe
۱۰۰	۱	۰۱/۰	Mn
۱۵۰۰	۳۰	۰۲/۰	Mo
۴۰	۴	۱/۰	Ni
۲۰۰	۱۰	۰۵/۰	Pb
۲۰۰	۴۰	۲/۰	Pt
۶۰۰	۶۰	۱/۰	Si
۹۰	۹	۱/۰	Tl
۲۰۰	۴۰	۲/۰	V
۸۰۰	۸/۰	۰۰۱/۰	Zn

■ جنبه های عملی کار با اتم سازها

■ اندازه گیری علامتهای جذبی

■ کاربردهای طیف سنجی جذب اتمی

■ ملاحظات عمومی

■ استفاده از حلالهای آلی

طیف سنجی فلورئوسانس (*fluorescence spectroscopy*)

■ اساس این روش تحریک بخار اتمی توسط یک منبع تابش و اندازه گیری تابش نشر شده

■ حد تشخیص این روش از نشر اتمی و جذب اتمی بسیار کوچکتر است

250 $\mu\text{g/ml}$ اتم

■ مثلاً برای سرب 0.05 $\mu\text{g/ml}$

انواع فلوئورسانس :

حساس شده :

اتم در اثر برخورد بايك
اتم خارجي تحريك شده
برخورد و فعال مي شود
و سپس نشر مي كند

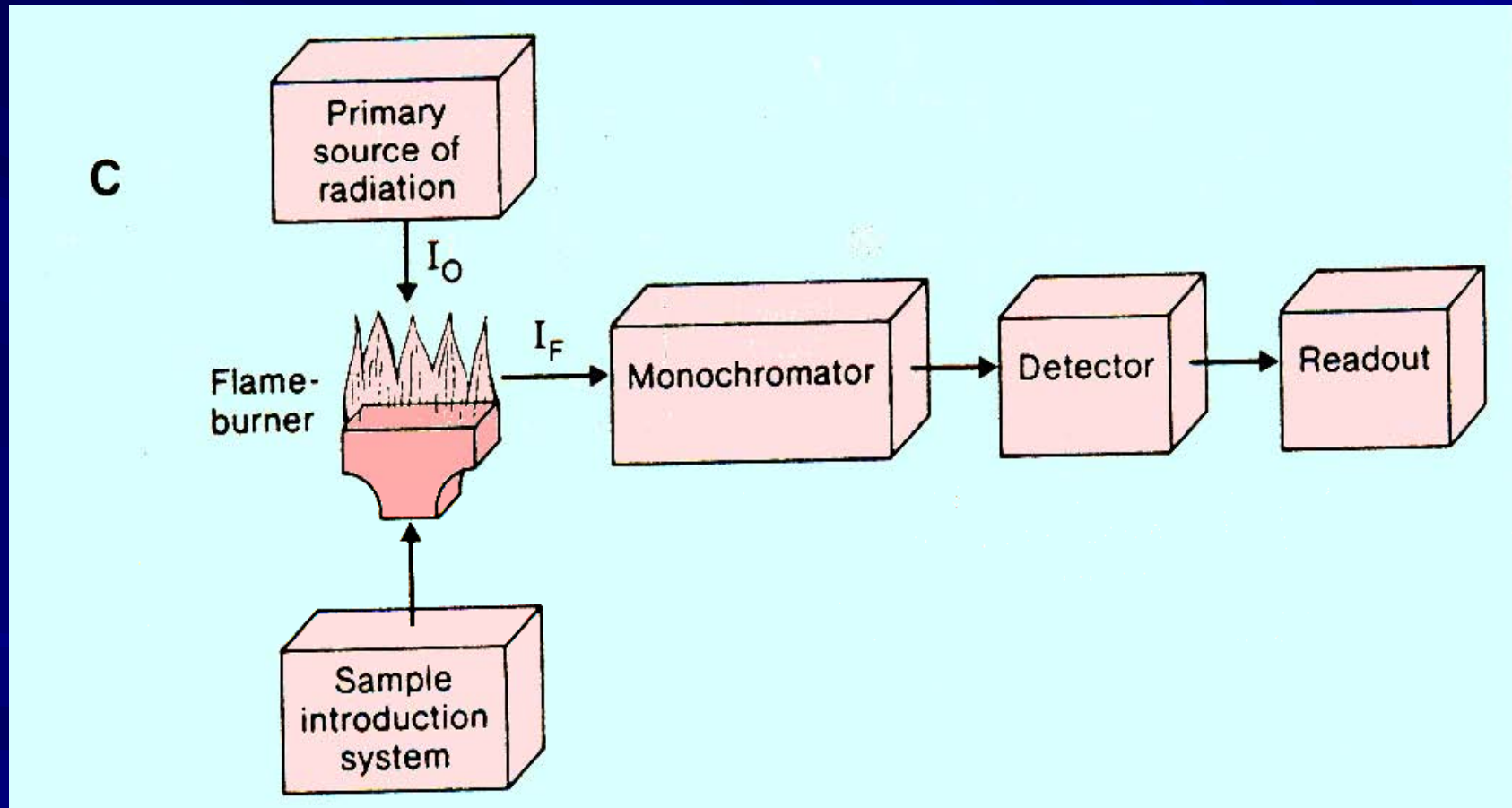
بدون رزونانس :

طول موج تحريك
و نشر متفاوت باشند

رزونانسي :

همان طول موج
جذب شده ، نشر شود

دستگاه فلوئورسانس اتمي



مقایسه حدود آشکار سازی با لیزر یا منبع معمولی پیوسته

منابع معمولی (پیوسته موج)		منابع پالسی			عنصر
پیوسته	خط	پیوسته	خط	لیزر	
۰.۰۶/۰	۰.۰۰۱/۰	۰.۲/۰	۰.۰۴/۰	---	Ag
۲/۰	۱/۰	---	۰.۷/۰	۰.۰۵/۰	Al
---	۲/۰	---	۰.۰۰۳/۰	۰.۰۵/۰	Ca
۰.۱/۰	۰.۰۰۰۰۱/۰	۰.۳/۰	۰.۰۴/۰	---	Cd
۰.۲/۰	۰.۰۵/۰	۱/۰	۰.۰۷/۰	۲/۰	Co
۰.۱/۰	۰.۵/۰	---	۰.۰۴/۰	۰.۲/۰	Cr
---	۰.۰۸/۰	---	۰.۰۸/۰	۳/۰	Fe
۰.۰۰۳/۰	۰.۰۱/۰	۰.۰۴/۰	۰.۰۱/۰	۰.۰۰۳/۰	Mg
۰.۰۴/۰	۰.۰۶/۰	۰.۳/۰	۰.۰۲/۰	۰.۱/۰	Mn
۲/۰	۵/۰	---	۰.۶/۰	۳/۰	Mo
---	۰.۰۳/۰	---	۰.۲/۰	۰.۵/۰	Ni
---	۰.۱/۰	---	۰.۷/۰	۰.۳/۰	Pb
---	۰.۳/۰	---	۰.۱/۰	۰.۱/۰	Sr
۹/۰	۴	---	---	۱/۰	Ti
---	۰.۰۸/۰	---	---	۰.۲/۰	Tl
۱/۰	۰.۷/۰	---	۲/۰	۵/۰	V
۰.۰۶/۰	۰.۰۰۰۰۱/۰	۱/۰	۰.۰۳/۰	---	Zn

فصل ششم:

طیف بینی رزونانس مغناطیس هسته (NMR) Nuclear magnetic Resonance

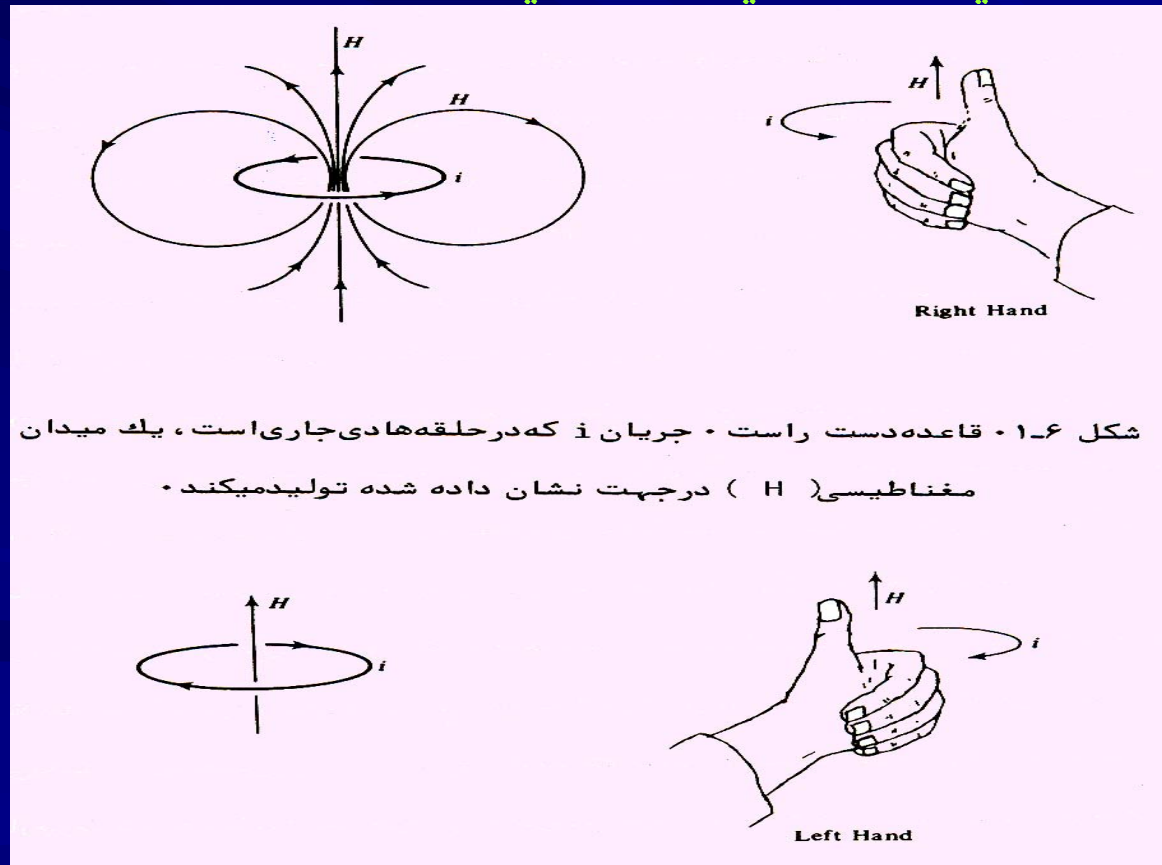
هدف کلی:

آشنائی با مبانی نظری ، دستگاهوری و کاربردها به ویژه برای هسته های ^1H و ^{13}C و روشهای FT-NMR

■ در این روش بعضی هسته ها تحت تأثیر یک میدان مغناطیسی قوی خارجی قرار می گیرند و در اثر تابش امواج رادیویی ، سطوح انرژی چرخشی آنها ارتقاء پیدا کرده و باعث اندازه گیری و شناسایی موقعیت آنها میشود. چون هسته هایی مثل ^1H و ^{13}C در تمامی ترکیبات آلی حضور دارند این روش برای شناسایی ساختمان مولکولها کاربرد زیادی دارد.

اصول الکترومغناطیس کلاسیک :

هسته اتمها باردار و چرخنده است بنابراین يك میدان مغناطیسی تولید میکند در نتیجه دارای گشتاور مغناطیسی یا دو قطبی مغناطیسی هستند



شکل ۱-۶ • قاعده دست راست • جریان i که در حلقه هادی جاری است، يك میدان مغناطیسی (H) در جهت نشان داده شده تولید میکند •

هسته ها میتوانند عددکوانتومی اسپین، I ، در مقادیر 0 ، $1/2$ ، 1 ، $3/2$ و ... داشته باشند

سه نوع هسته با توجه به مقادیر اسپین آنها وجود دارد

$$I > 1/2$$

(بار چرخنده غیر کروی)

مثل



$$I = 1/2$$

(هسته یا بار چرخنده کروی)، مهم هستند

مثل



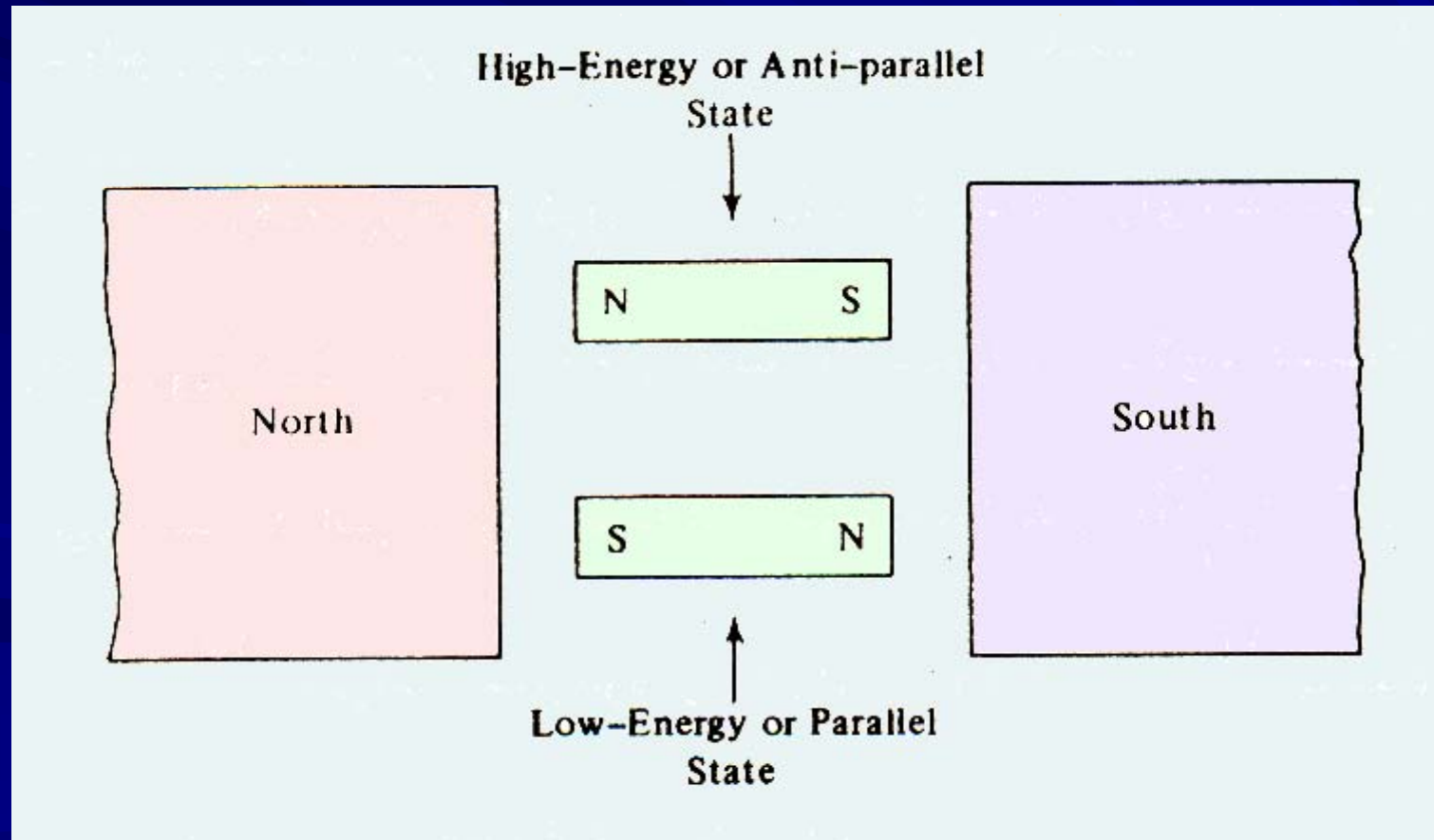
$$I = 0$$

(هسته یا بار ناچرخنده)، گشتاور مغناطیسی ندارند، پروتونها، نوترونهای آنها زوج است

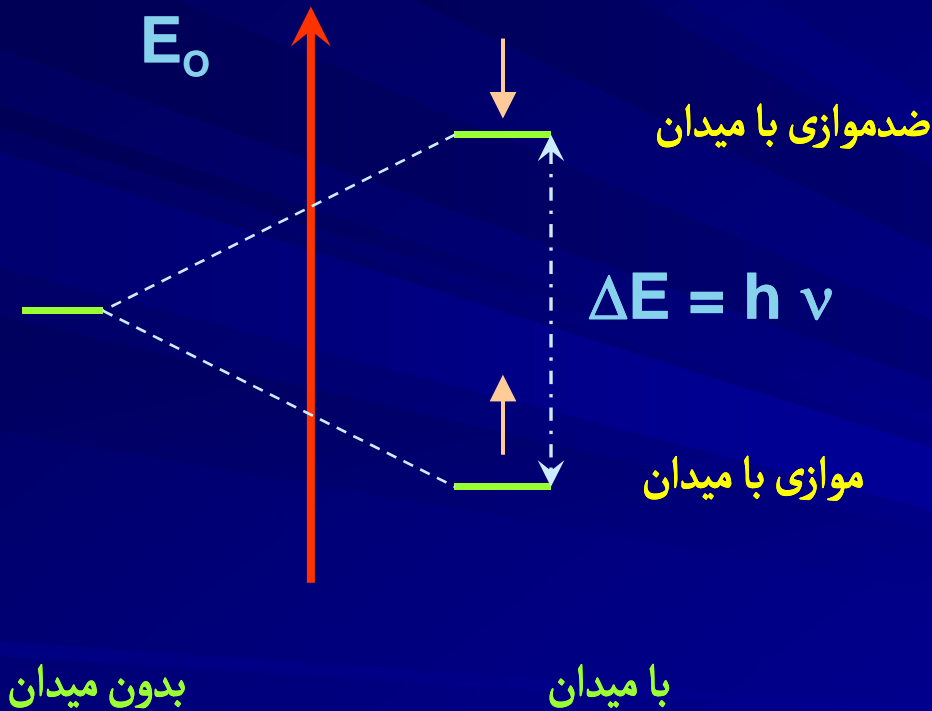


در NMR فعال نیستند

طبق قوانین کوانتومی یک هسته با اسپین I میتوان در یک میدان مغناطیسی یکنواخت $(2I+1)$ جهت گیری داشته باشد اگر $I = 1/2$ باشد $2(1/2)+1 = 2$ جهت گیری مجاز دارد.



تأثیر شدت میدان مغناطیسی به سطوح انرژی چرخشی هسته ^1H



$$\nu = \gamma H_0 / 2\pi$$

$H_0 =$ شدت میدان خارجی (گوس)

$\gamma =$ ثابت ژیرومغناطیسی

$$\Delta E \sim H_0 \sim \nu$$

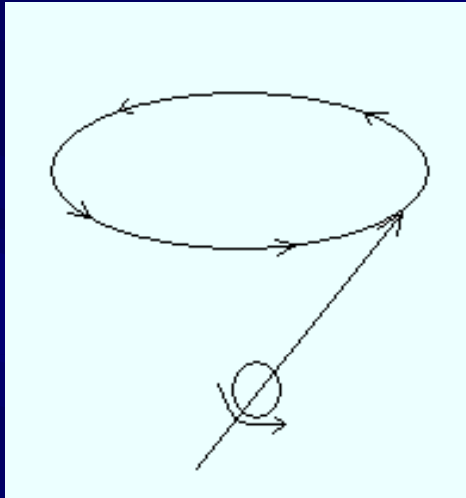
$$\gamma = \text{عدد ثابت} \times H_0$$

■ در عمل یا H_0 ثابت و γ متغیر است یا بر عکس γ ثابت و H_0 متغیر است

■ هسته ها بسته به موقعیتشان در میدان تعریف شده H_0 و در یک فرکانس خاص تابش رادیویی جذب انجام می دهند و به سطح انرژی بالاتر ارتقاء پیدا می کنند (رزونانس اتفاق می افتد)

■ مثلاً رزونانس هسته اتم هیدروژن یا پروتون در میدان 14092 در فرکانس 60 MHz میباشد

مکانیسم وقوع رزونانس

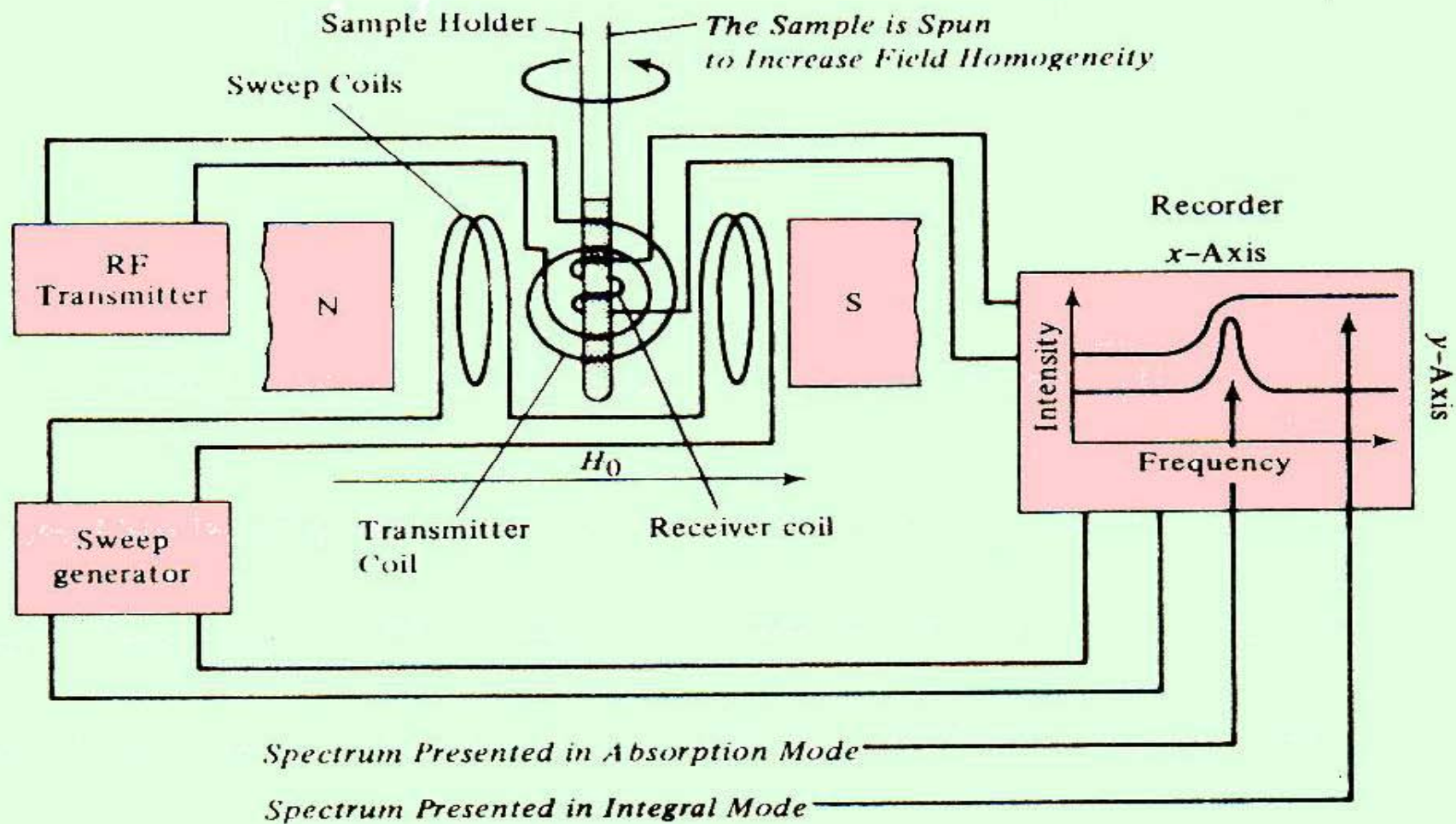


سرعت زاویه ای $\omega_0 = \gamma H_0$

حرکت تقدیمی $\omega_0 = 2\pi\nu$

■ چنانچه در این حالت هسته تحت تابش فرکانس رادیویی با فرکانس ν قرار گیرد ، جهت اسپین آن تغییر می کند و رزونانس اتفاق می افتد و به سطح انرژی بالاتر ارتقاء پیدا میکند .

ساختمان يك دستگاه طيف سنج NMR



طیف سنج NMR تبدیل فوریه $FT-NMR$

■ در این سیستم تمام فرکانسهای رادیویی همزمان و با شدت بالا در میدان ثابت H_0 با نمونه برخورد میکند و همه هسته ها همزمان رزونانس می کنند

■ با جمع آوری جریان القایی حاصل به عنوان تابعی از زمان یک طیف حوزه زمانی بدست می آید با تفسیر این طیف تداخلی و تبدیل آن به طیف حوزه فرکانسی از آن استفاده می شود

مزایای سیستم FT نسبت به سیستم معمولی طیف سنجی

■ افزایش حساسیت به عنوان تابعی از زمان

در FT حدود چند ثانیه و در سیستم معمولی حدود چند دقیقه است. به ازاء هر طیف حوزه فرکانسی حدود ۱۰۰ طیف FT تهیه میشود و طیف اصلی حاصل شده از مجموع جبری این صد طیف بدست می آید در این حالت لرزشها (noise) با جهت های اتفاقی حذف می شوند و پیکهای اصلی با هم جمع شده و باعث افزایش علامت و حساسیت طیف می گردد.

توزیع بولتزمن و فرآیندهای آسایش هسته ای

$$N_1/N_2 = e^{\Delta E/RT}$$

N_1 = جمعیت اسپینهای هسته ای در حالت پائینی

N_2 = جمعیت اسپینهای هسته ای در حالت بالائی

ΔE = شکاف انرژی

هر چه H_0 قویتر باشد ΔE بزرگتر در نتیجه اختلاف N_1 و N_2 بیشتر میشود و تشخیص پیکها و حساسیت آنها بیشتر می شود.

آسایش (*relaxation*):

فرآیند بازگشت غیرتابشی از حالت بالائی به حالت پائینی آسایش نامیده می شود

■ آسایش اسپین . شبکه :

انرژی بصورت انتقال به شبکه (بین مولکولی یا داخل مولکولی) دفع میشود (بصورت گرمائی) بیشتر در گازها و یا مایعات اتفاق می افتد

■ آسایش اسپین . اسپین :

انرژی بوسیله تبادل انرژی و انتقال به اسپینهای مجاور از دست داده شده (جامدات)

جابجائی شیمیائی (Chemical Shift):

برای ^1H

$$H_0 = 14092$$

بستگی به محیط شیمیائی اطراف آن هسته دارد

$$\nu = 60 \text{ MHz} \pm 1000 \text{ Hz}$$

هر چه تراکم الکترونی در فضای بین هسته و میدان خارجی بیشتر باشد آن هسته درمقابل میدان خارجی بیشتر محافظت و کمتر تحت تأثیر آن قرار می گیرد

جابجائی شیمیائی بصورت فاصله علامت طیفی پرتون مورد نظر نسبت به علامت طیفی یک استاندارد شناخته شده بر حسب Hz تعیین می شود

ماده استاندارد معمولاً تترا متیل سیلان (Me_4Si یا $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$) TMS

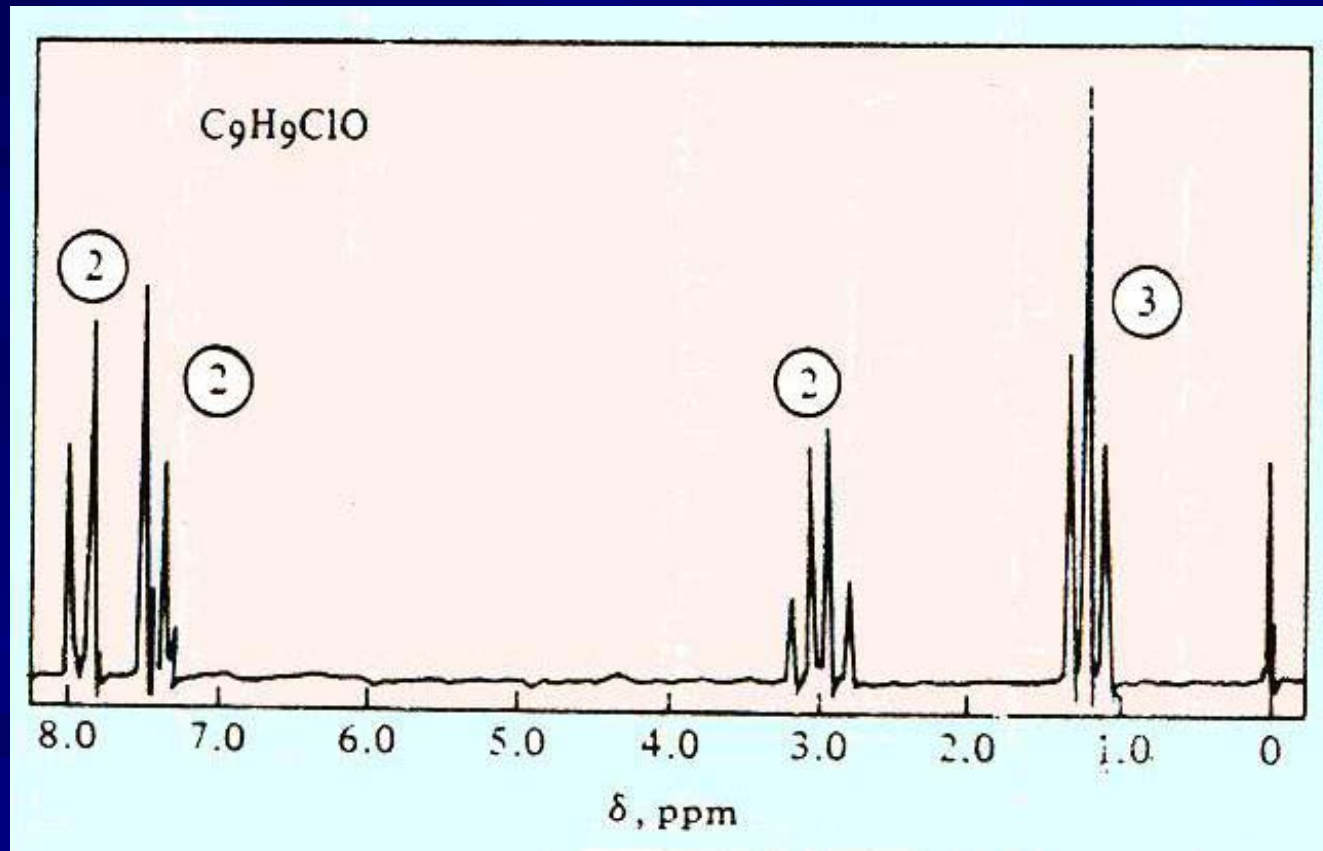
$$\text{جابجایی شیمیایی (ppm)} = \frac{\text{جابجایی شیمیایی (Hz) نسبت به TMS}}{\text{فرکانس طیف سنج بر حسب هرتز}} \times 10^6$$

مقیاس سیگما بین ۰ تا ۱۲ است

در مقیاس دیگری TMS ۱۰ در نظر گرفته شود $\tau = 10 - \sigma$

۴	۳	۲	۱	۰	مقیاس σ
	۶	۷	۸	۹	مقیاس τ ۱۰

شكل يك طيف NMR



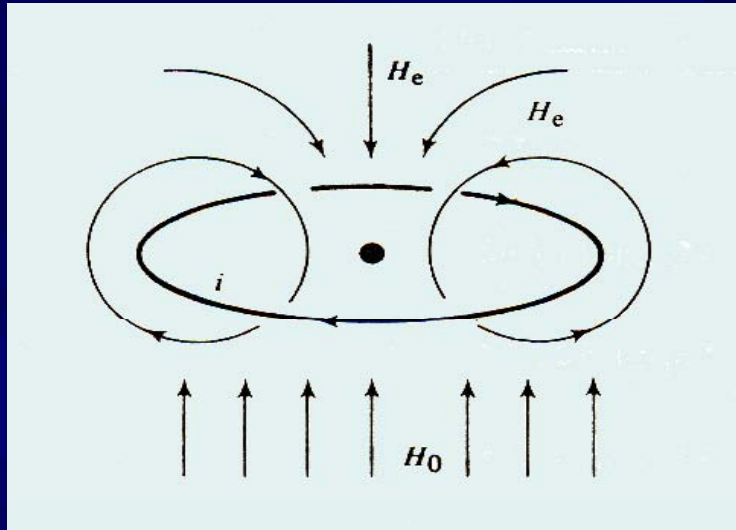
علتهای فیزیکی جابجایی شیمیایی

■ جابجایی شیمیایی به این دلیل اتفاق می افتد که فرکانس رزونانسی فقط و بطور مستقیم به H_0 بستگی ندارد بلکه به آن مقدار از میدان که بطور واقعی روی هسته رزونانس کننده تأثیر می گذارد بستگی دارد. زیرا عوامل متعددی باعث می شوند که هسته رزونانس کننده نسبت به شدت میدان خارجی محافظت گردد.

$H_n = H_0$ برای یک پروتون منفرد در میدان

$H_n = H_0 (1 - \sigma)$ برای یک پروتون در محیط واقعی مولکول

محافظت پروتون به وسیله الکترون در اتم هیدروژن



Shielding)

■ چون الکترون هم یک ذره باردار چرخنده است پس یک میدان مغناطیسی کوچکی با جهتی خلاف جهت میدان خارجی ایجاد می کند در نتیجه پروتون را بمقدار کمی از تأثیر میدان خارجی محافظت می کند

■ به همین ترتیب همواره میزان تأثیر میدان خارجی روی پروتون به تراکم ابر الکترونی اطراف آن بستگی دارد

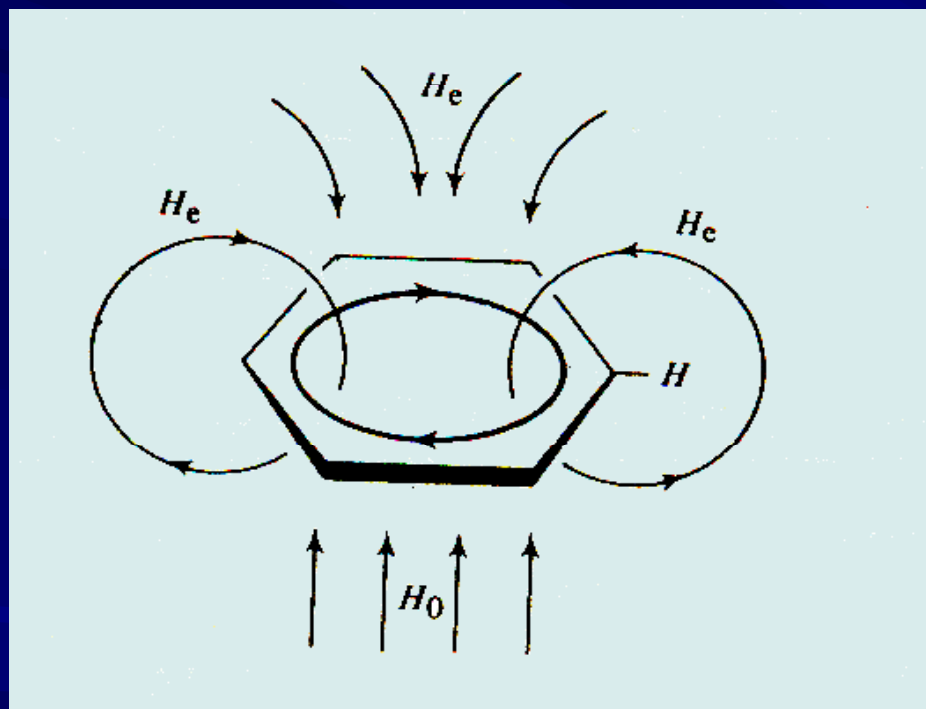
مثالهایی از جابجایی شیمیایی و تأثیر عوامل مختلف بر آن برای ^1H

ترکیب	$\delta \text{ } ^1\text{H}$ (ppm نسبت به TMS)
CH_4	۰/۲۳
CH_3Cl	۰/۵ (۲.۸۲ ppm پایین میدان تراز CH_4)
CH_2Cl_2	۵/۳۳ (۲.۲۸ ppm پایین میدان تراز CH_3Cl)
CHCl_3	۷/۲۴ (۱.۹۱ ppm پایین میدان تراز CH_2Cl_2)

مثالهایی از جابجایی شیمیایی و تأثیر عوامل مختلف بر آن برای ^{13}C

ترکیب	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm نسبت به TMS)
CH_4	-۲۱/۰
CH_3Cl	۸/۲۳ (۲۵.۹ ppm پایین میدان تراز CH_4)
CH_2Cl_2	۹/۵۲ (۲۹.۱ ppm پایین میدان تراز CH_3Cl)
CHCl_3	۳/۷۷ (۲۴.۴ ppm پایین میدان تراز CH_2Cl_2)

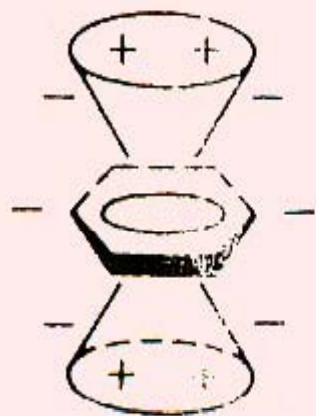
تأثیر الکترونها غیر مستقر در حلقه بنزنی



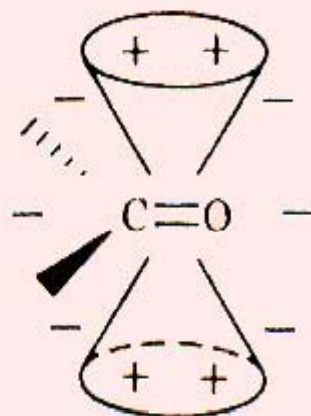
■ مولکول بنزن نسبت به میدان H جهت گیری می کند جریان حلقه یا حرکت الکترونهاي غير مستقر ایجاد می شود که باعث ایجاد يك میدان کمکی (He) می شود که باعث می شود پروتونهای اطراف حلقه با میدان خارجی سازگار شوند ولي حفاظت شوند و در میدان پائین تري رزونانس شوند ولي پروتونهای بالا و پائین حلقه برعکس عمل می کنند

مثالهای دیگری از محافظت شیمیایی

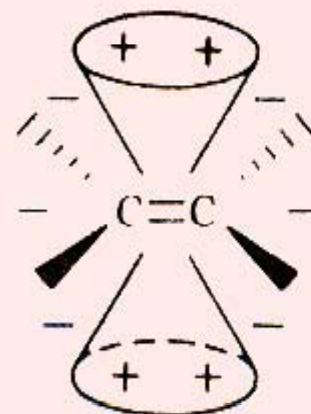
- فضاهایی که در آنها پروتونها محافظت می شوند (+)
- فضاهایی که در آنها پروتونها محافظت نمی شوند (-)



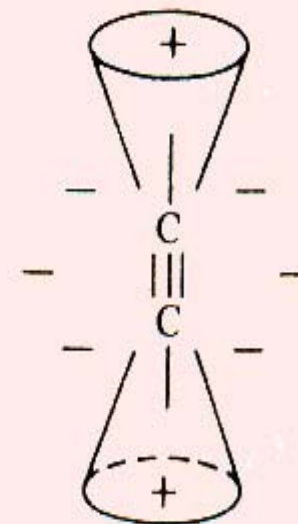
Aromatic Rings



Carbonyl



Double Bond



Acetylenes

میزان جابجائی شیمیائی پروتونهای مختلف در مقیاس σ (ppm)

پروتونهای آلیفاتیک (حلقه‌ای و ناحله‌ای به استثنای مشتقات سیکلوپروپان):

متیل (فقط استخلافهای H یا R روی کربنهای α و β) : ۰/۹

متیلن (فقط استخلافهای H یا R روی کربنهای α و β) : ۱/۲۵

متین (فقط استخلافهای H یا R روی کربنهای α و β) : ۱/۶

حضور استخلافهای الکترون کشنده روی کربن α (از قبیل هالوژنها، -OH، -OR -

R - CO - O - ، - NH₂ ، - NO₂) رزونانس پروتون را به میزان ۲-۴ ppm

به میدانهای پایین تر جابه‌جایی کند. گروههای کربونیل، C = C، و حلقه‌های

آروماتیک نیز همین اثر را دارند اما به میزان کمتر و در حدود ۱/۵ - ۰/۵ ppm

ادامه میزان جابجائی شیمیائی پروتونهای مختلف در مقیاس σ (ppm)

۲-۳

پروتونهای بنزیلی

۲/۳۴

پروتونهای متیل درتولوئن

۲-۳

پروتونهای استیلنی

۵-۷

پروتونهای اولفینی (تابعی است از نوع استخلافها)

۵/۳۰

پروتونهای اتیلن

۶-۹

پروتونهای آروماتیکی و هتروسیکلی

۷/۲۷

بنزن

۹-۱۰

پروتونهای الیدی

۱-۱۶

پروتونهای هیدروکسیلی و آمینو

کربنهای آلیفاتیک (حلقه‌ای و ناحله‌ای به استثنای مشتقات سیکلوپروپان) :

۵-۳۰ متیل (فقط استخلافهای H یا R روی کربنهای α و β)

۲۰-۴۵ متیلن (فقط استخلافهای H یا R روی کربنهای α و β)

۳۰-۶۰ متین (فقط استخلافهای H یا R روی کربنهای α و β)

کربنهای نوع چهارم (فقط استخلافهای H یا R روی کربنهای α و β) ۳۰-۵۰

۵۰-۶۰ $\text{CH}_3 - \text{O} -$

۱۵-۴۵ $\text{CH}_3 - \text{N}$

۷۵-۹۵ کربنهای استیلنی، $\text{C} \equiv \text{C}$

۱۰۵-۱۴۵ کربنهای اتیلنی، $\text{C} = \text{C}$

۱۱۰-۱۵۰ کربنهای آروماتیکی

۱۲۸ بنزن

۱۰۵-۱۶۵ کربنهای هتروآروماتیکی

کربنهای کربونیل، $\text{C} = \text{O}$

۱۸۵-۲۲۵ کتونها و الیدیدها

۱۶۰-۱۸۵ اسیدهها، استرها، و آمیدهها

میزان جابجائی

شیمیائی ^{13}C در

مقیاس σ (ppm)

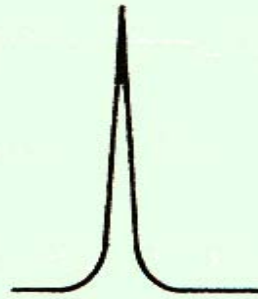
بستگی پدیده NMR به زمان

پدیده ای که بستگی به سرعت جابجائی دو یا چند پروتون دارد اگر سرعت جابجائی زیاد باشد تشخیص آنها برای دستگاه امکان پذیر است و می گویند دو پروتون در مقیاس زمانی NMR معادل هستند بیشتر مربوط به پروتونهای می شود که به کربنهای متصل هستند که قادر به چرخش با سرعت بالا حول پیوند خود میباشد و موقعیت پروتونها تغییر می کند

اثر سرعت
تعویض
بر شکل
ظاهری
طیفهای
NMR

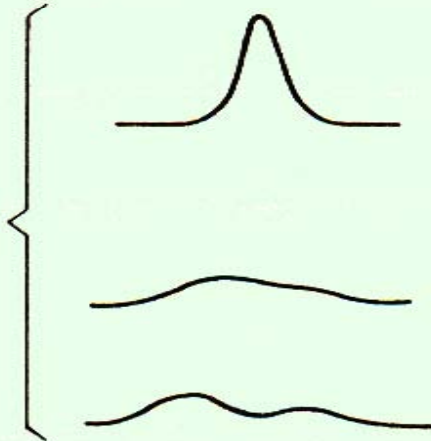
Fast Exchange
($k \gg \Delta\nu$)

A



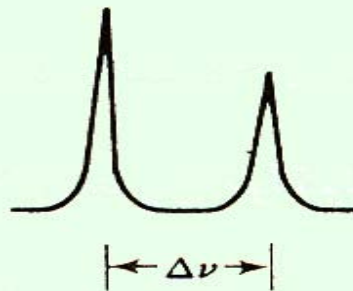
Intermediate
Exchange
($k \approx \Delta\nu$)

B



Slow Exchange
($k \ll \Delta\nu$)

C



مثالهایی برای چرخش حول پیوندها

۱- تبادل پروتونی :

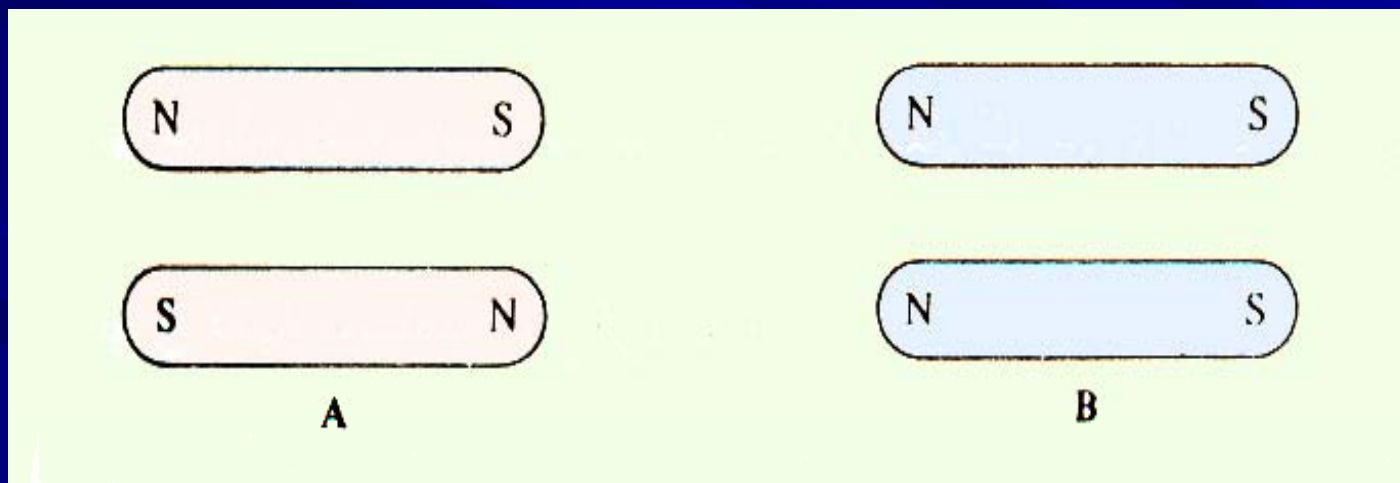
نمونه مخلوطی از آب و اتانول در حلال غیر پروتونی در درجه حرارت پائین دو پیک و در درجه حرارت بالا یک پیک برای OH دیده میشود.

۲- تغییرات کانفورماسیونی:

دما معمولاً طیف سیکلوهگزان یک پیک تیز در دمای 160°C - دو پیک دیده میشود مربوط به تبدیل فرم صندلی به قایقی است

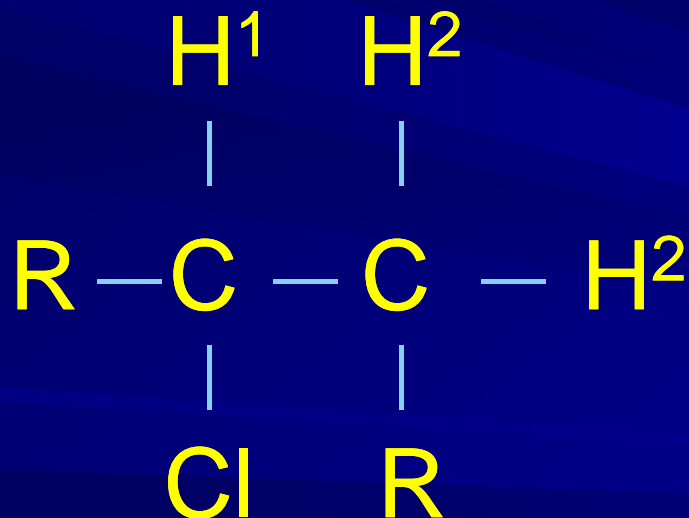
۳. چرخش حول پیوندهای تقریباً دوگانه :

در درجه حرارت پائین دو پیک در درجه حرارت بالا یک پیک دیده میشود



جفت شدن اسپین . اسپین (spin-spin coupling)

چنانچه پروتونها به کربنهای مجاور متصل باشند و آن پیوند بین کربن . کربن حول خود پیوند بچرخد پروتونهای تحت تأثیر میدانهای همدیگر قرار میگیرند و پیکها حالت چند شاخه می شوند



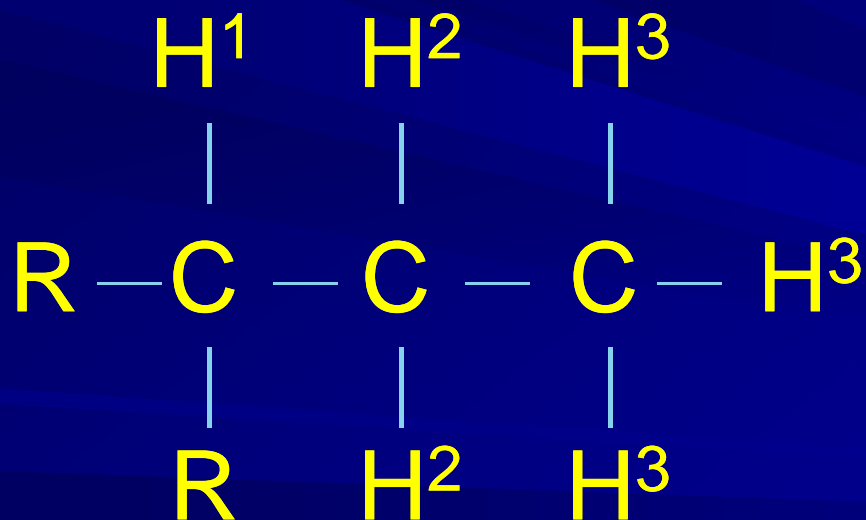
پیک پروتون های ۲ ، دو شاخه دیده میشود

پیک پروتون ۱ ، سه شاخه دیده میشود

■ پیک پروتونهایی ۳ ، سه شاخه دیده میشود

■ پیک پروتونهایی ۲ ، پنج شاخه دیده میشود

■ پیک پروتون ۱ ، سه شاخه دیده میشود



■ چنانچه بین پروتونها بیش از

سه پیوند باشد روی هم تأثیری ندارند

کاربردهای تجزیه ای NMR

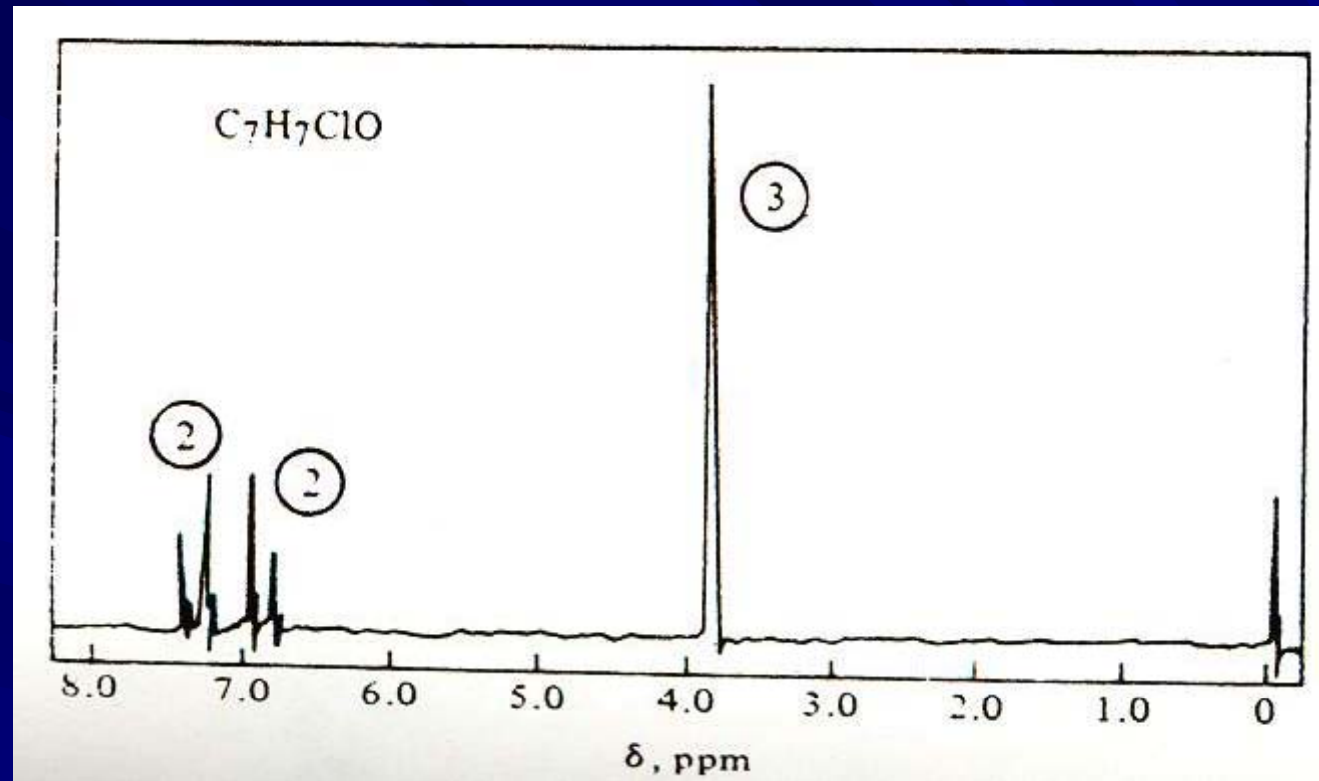
۱. در NMR نمونه تخریب نمی شود
۲. در مخلوطها امکان مطالعه روی اجزاء وجود دارد
۳. نتایج تجزیه کمی تا حد مطلوب قابل قبول است
۴. تجزیه کمی سریع و آسان است
۵. حساسیت کم است
۶. انتگراسیون علامتهای رزونانسی فقط نسبت فراوانی است
۷. با قرار دادن یک استاندارد میزان و تعداد پروتونها قابل اندازه گیری است

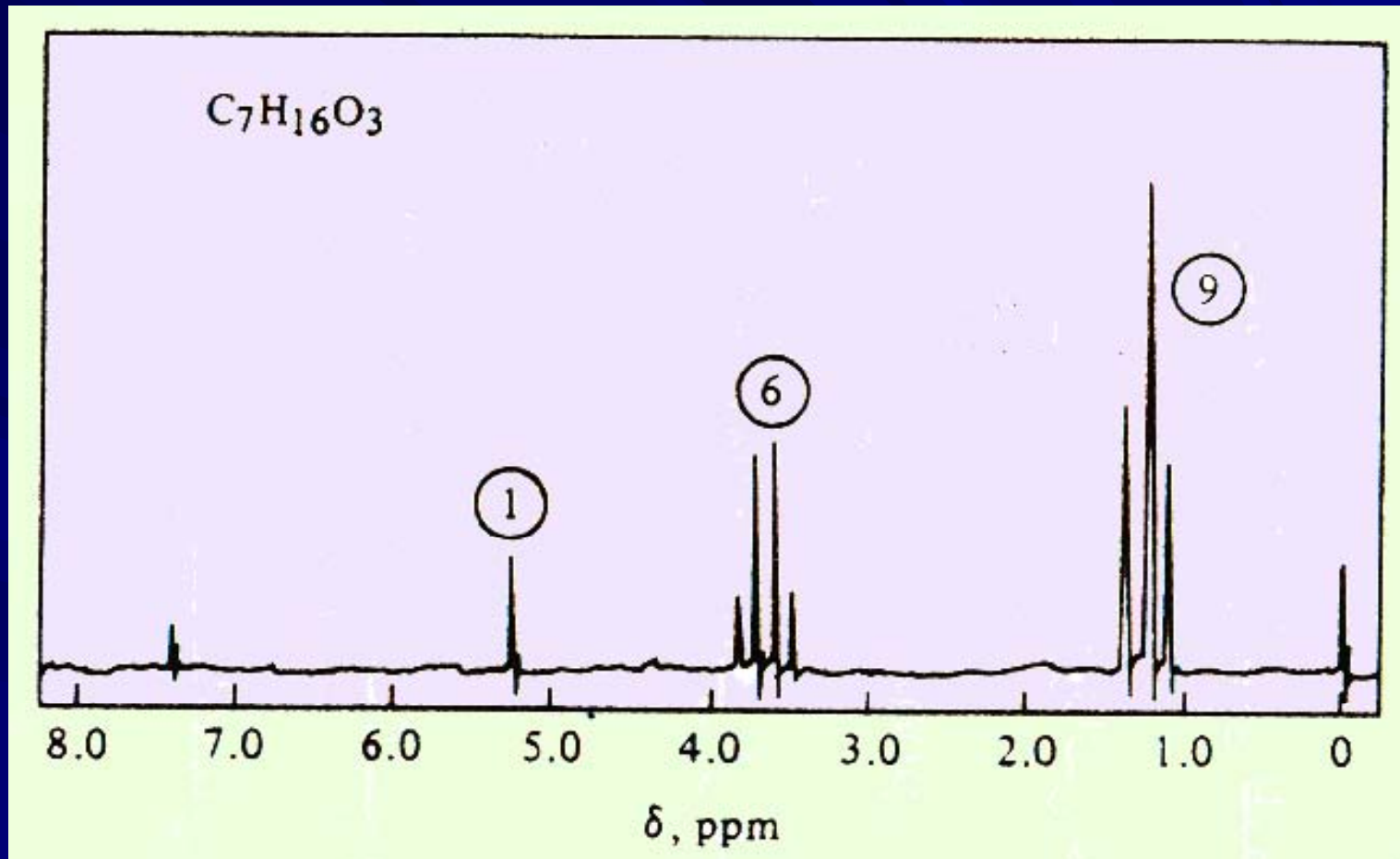
ملاحظات
تجربی و عملی

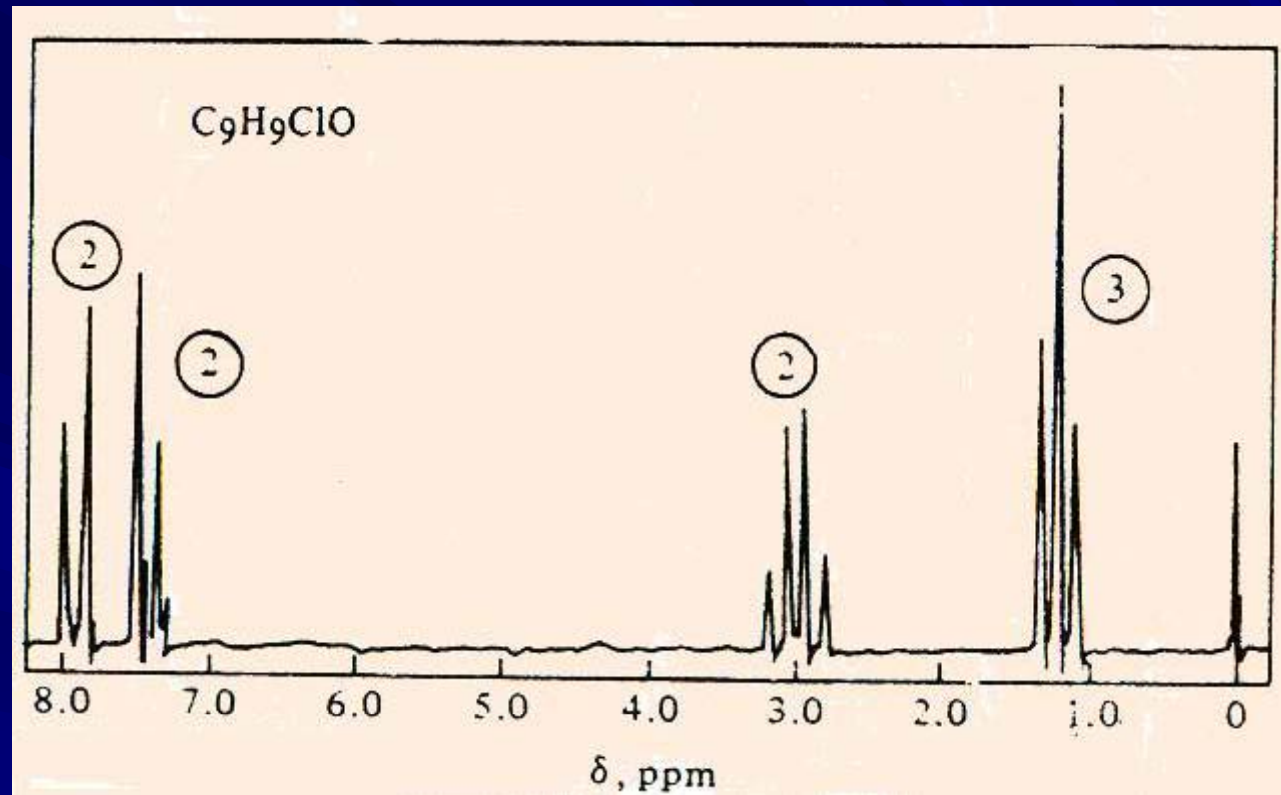
غلظت نمونه در حلال
و درجه حرارت بعضی
مواقع تعیین کننده است

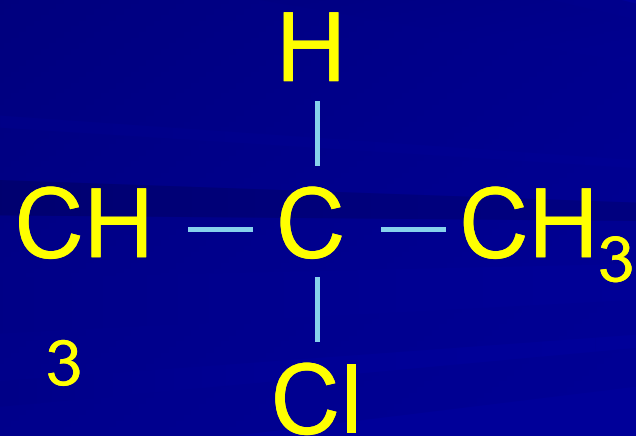
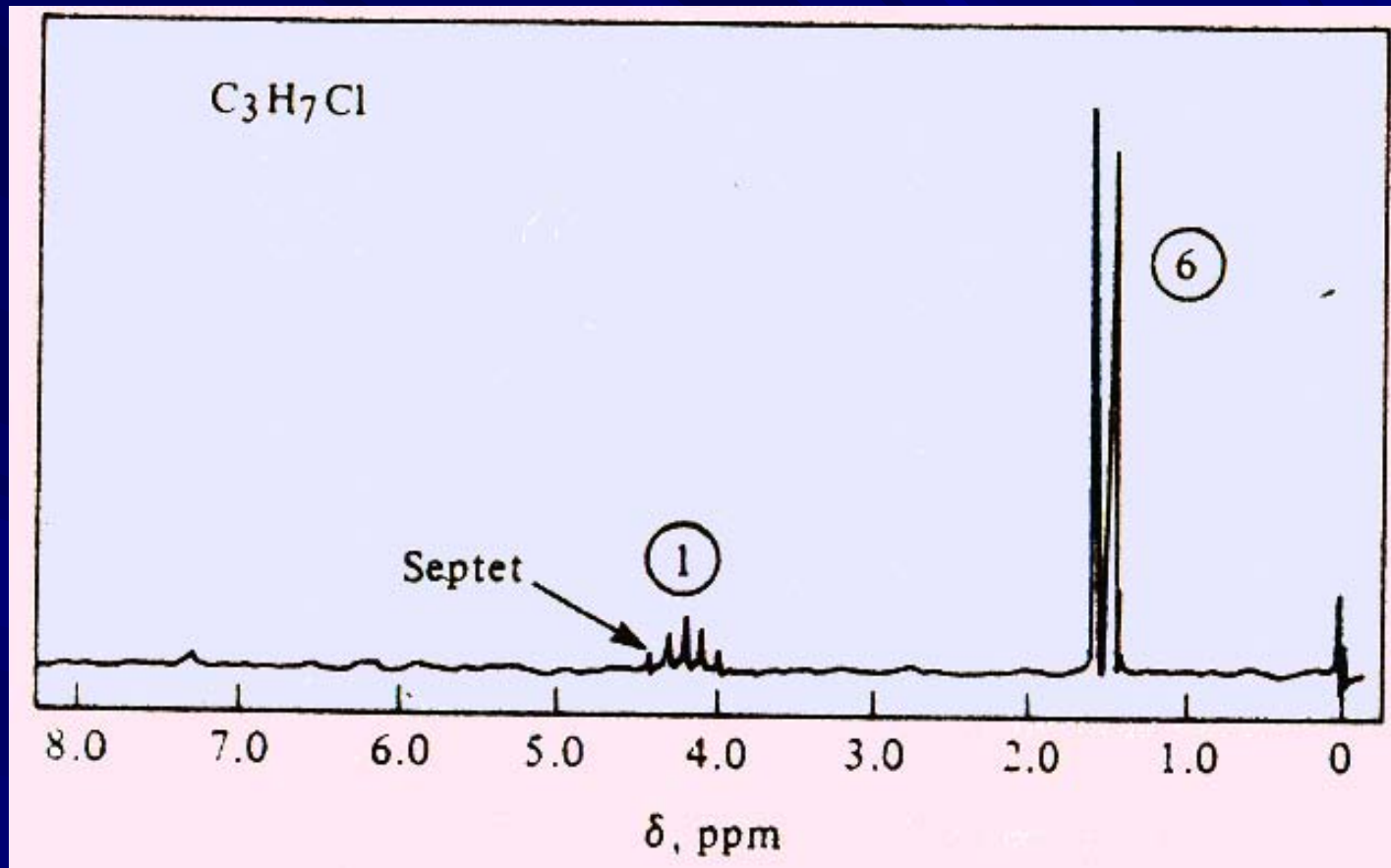
حلال میبایست فاقد
هیدروژن باشد
(حلالهای دو تره)

نمونه نیازی نیست
کاملاً خالص باشد









فصل هشتم

طیف سنجی جرمی

mass Spectrometry (MS)

هدف کلی:

آشنایی با دستگاهوری ، انواع طیف سنجهای جرمی ، کاربرد و تفسیر

طیفهای جرمی .

در این نوع طیف سنجی ابتدا مولکول شکسته شده و به تعدادی یون تبدیل می شود بعد این یونها بر اساس نسبت جرم به بار (m/z) تفکیک و اندازه گیری میشود.

کاربردهای روش
طیف سنجی جرمی:

تعیین جرم و فراوانی
ایزوتوپیهای عناصر
(از جمله ایزوتوپیهای
غیر رادیواکتیو)

تعیین دقیق جرم
مولکولی و جرم اتمی

تعیین ساختمان مولکول
و اجزاء تشکیل دهنده آن

دستگاه‌های
در طیف سنجی
جرمی

سیستم
آشکارساز و
ثبت کننده

سیستم
تفکیک کننده
یونها از نظر جرمی

سیستم
یونی کننده و
نگهداری یونها
برای مدت کوتاهی

سیستم
ورودی برای
تبخیر نمونه

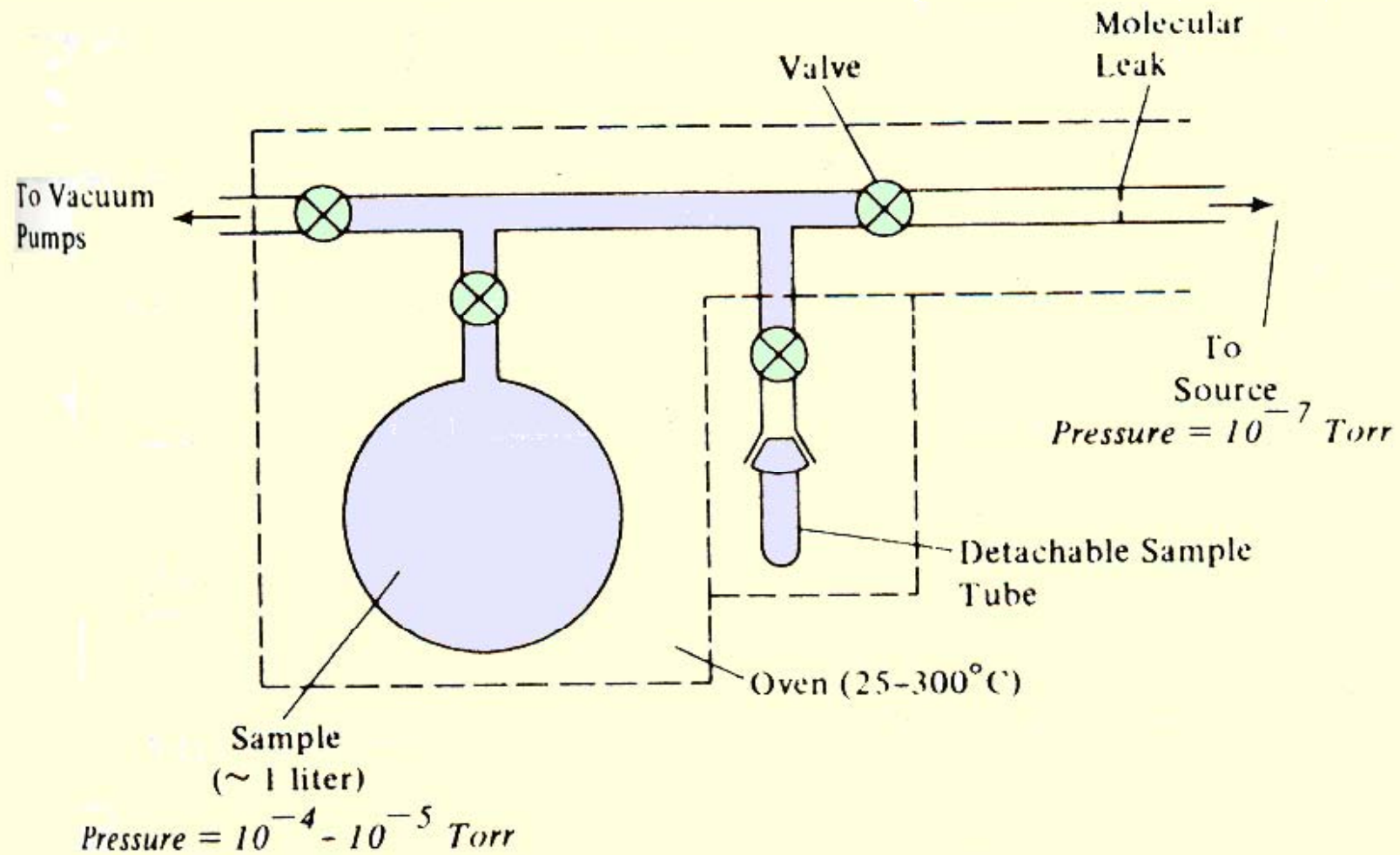
سیستم ورودی و تبخیر کننده

این سیستم با فشارهای کم 10^{-7} tor تا 10^{-4} و درجه حرارت بالاتر از 300°C نمونه های با وزن مولکولی بالا را تبخیر میکند

دو نوع سیستم ورودی وجود دارد:

۱. سیستم ورودی منقطع (ناپیوسته) (مواد فرارتر)
۲. سیستم ورودی مستقیم (جامدات تبخیر نشدنی)

سیستم ورودی منقطع (ناپیوسته)

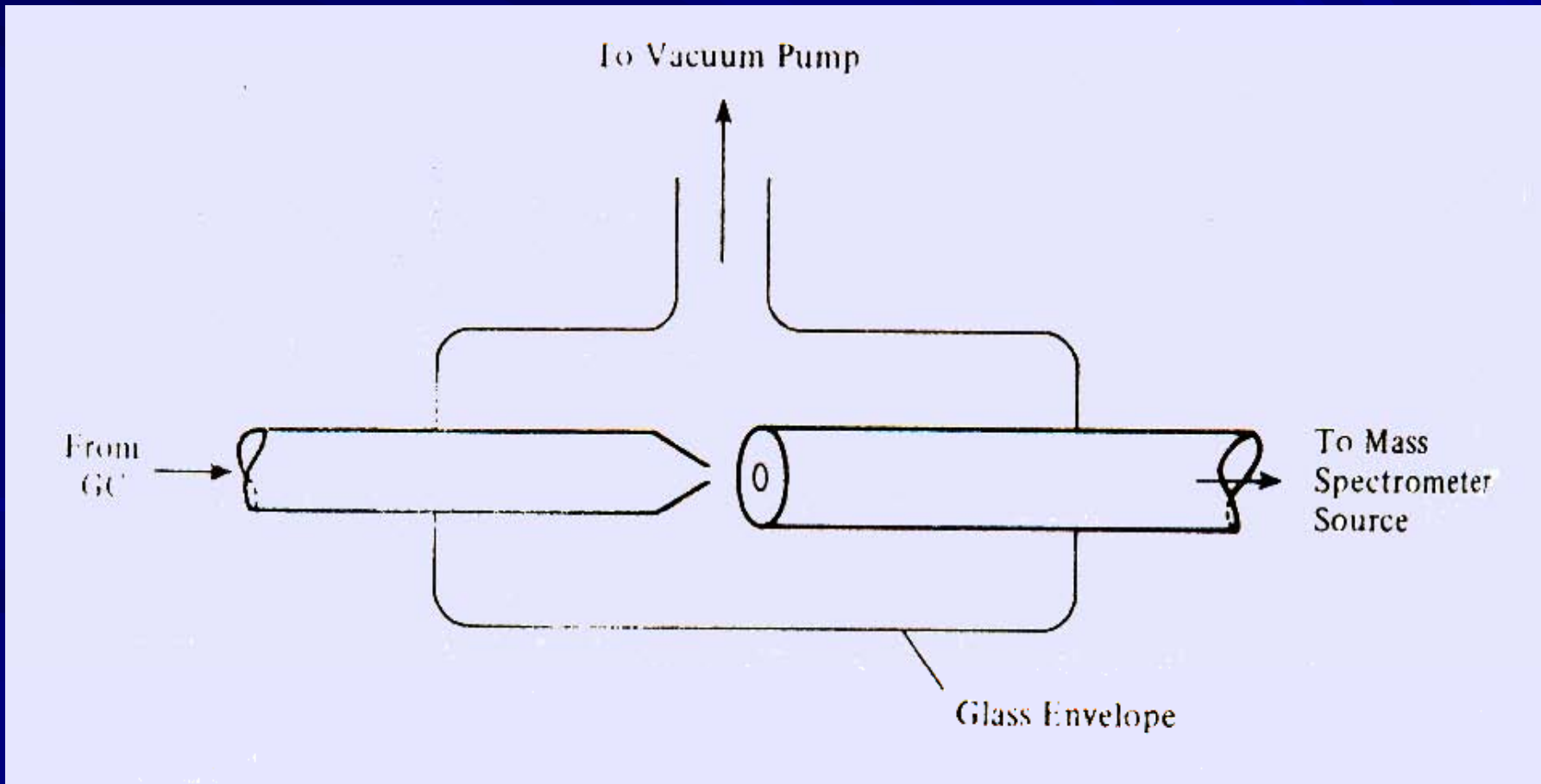


طیف سنج جرمی . کروماتوگراف گازی (GC-MS)

■ در این سیستم ابتدا اجزاء تشکیل دهنده توسط یک دستگاه گازکروماتوگراف (GC) جداسازی میگردد و بعد دسته های جدا شده به ترتیب وارد طیف سنج می شوند. مجموعه (GC-MS) ابزار تجزیه ای مناسبی برای مطالعه مخلوطها در صنایع نفت ، محیط زیست و زیست شیمی است .

سیستم جداکننده جت (jet separation)

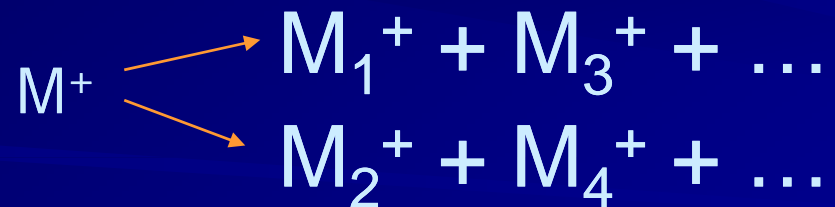
در دستگاه‌های (GC-MS)



منبع برخورد الکترونی یا منبع تشکیل یون (ion source)

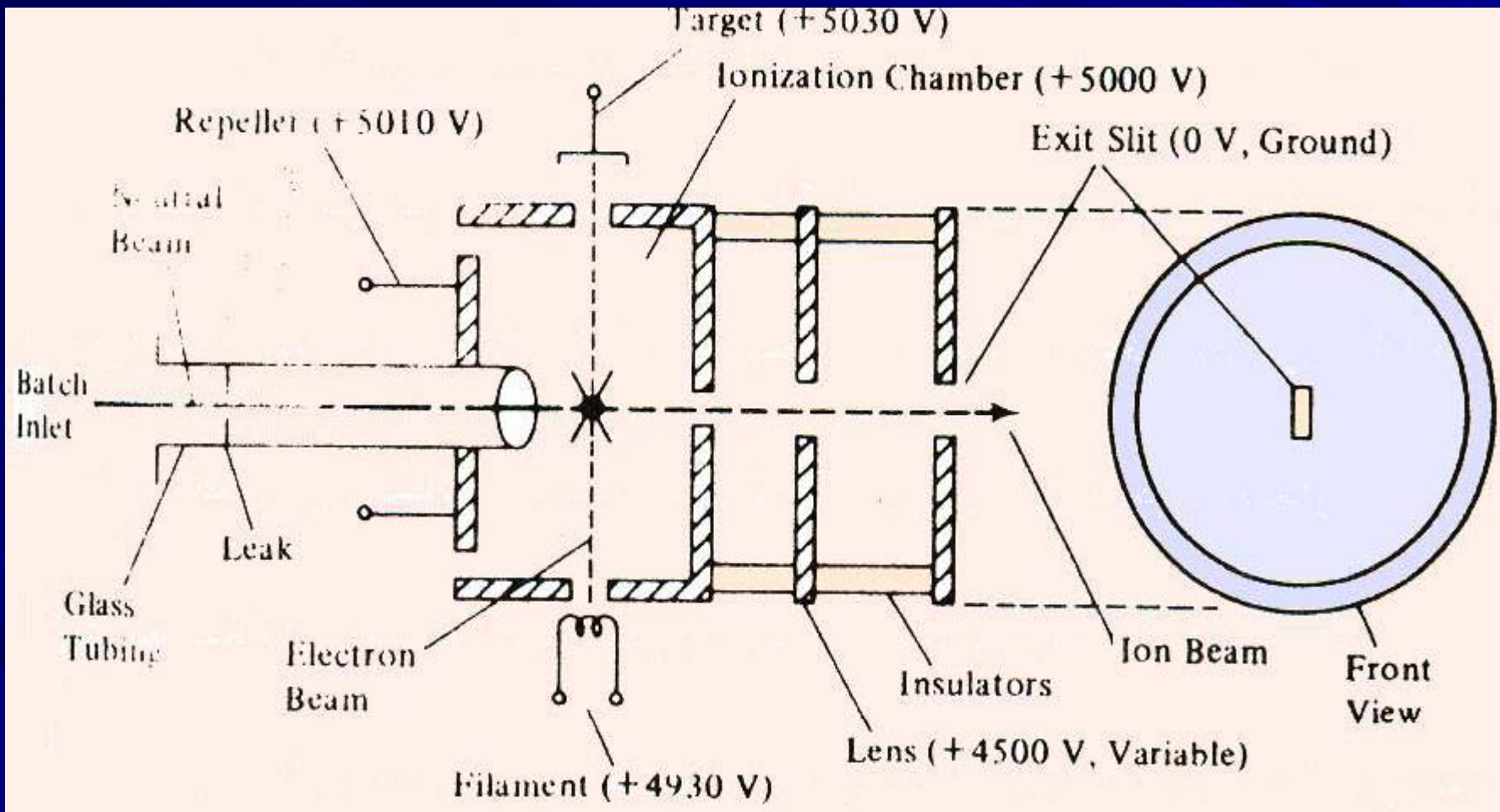
■ در این سیستم نمونه در زمان بسیار کوتاهی به کمک یک تفنگ الکترونی متلاشی و به اجزای کوچکتری تبدیل می شود

یون مولکولی (یون مادر) M^+ = مولکول مورد مطالعه $M =$

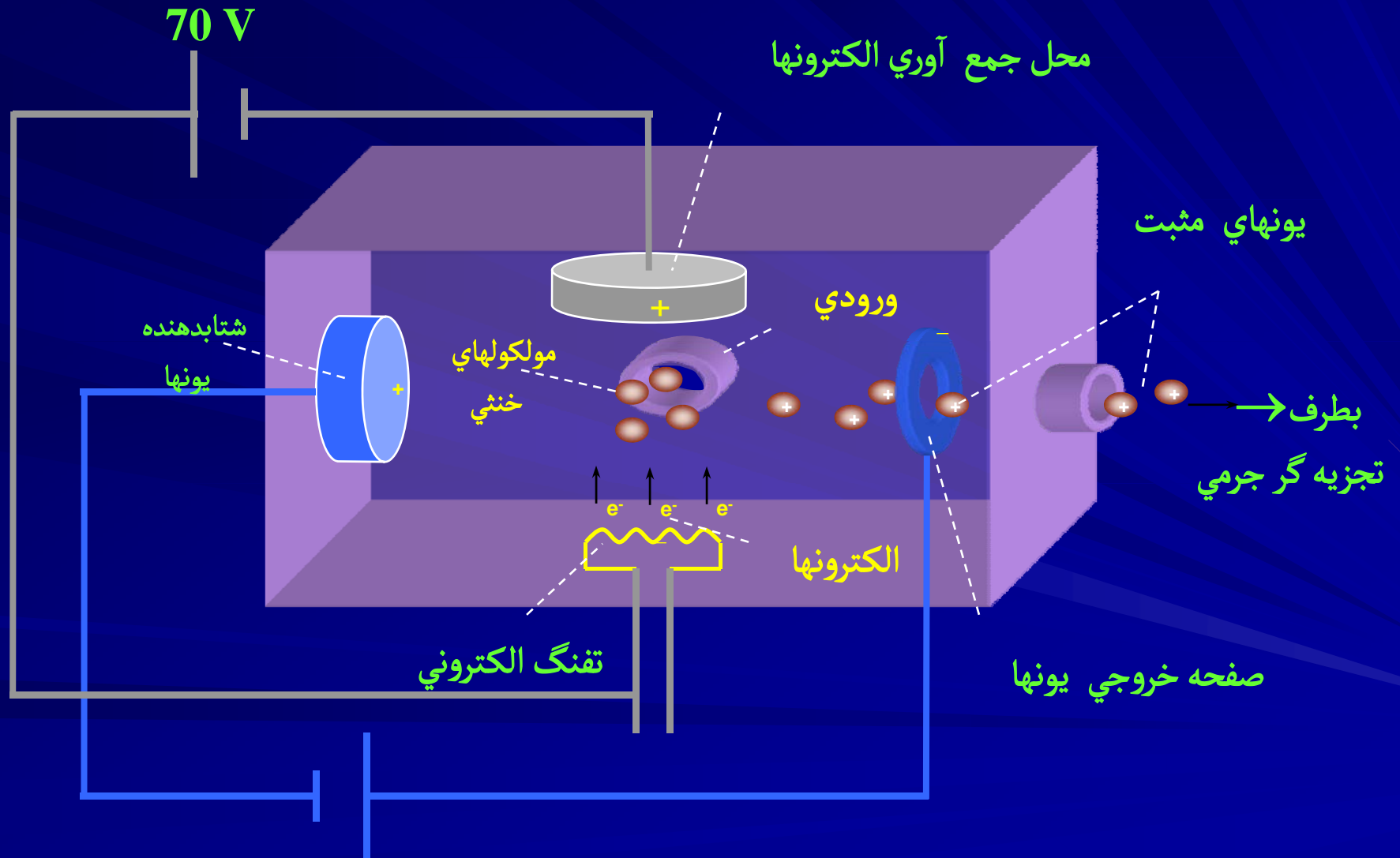


■ یون مادر در اثر انرژی زیاد ناپایدار بوده و خود به اجزای کوچکتر تبدیل میشود

منبع برخورد الکترونی و تفنگ یونی (ion gun)



منبع یونی برخورد الکترونی



پتانسیل یونی شدن تعدادی از مولکولهای آلی

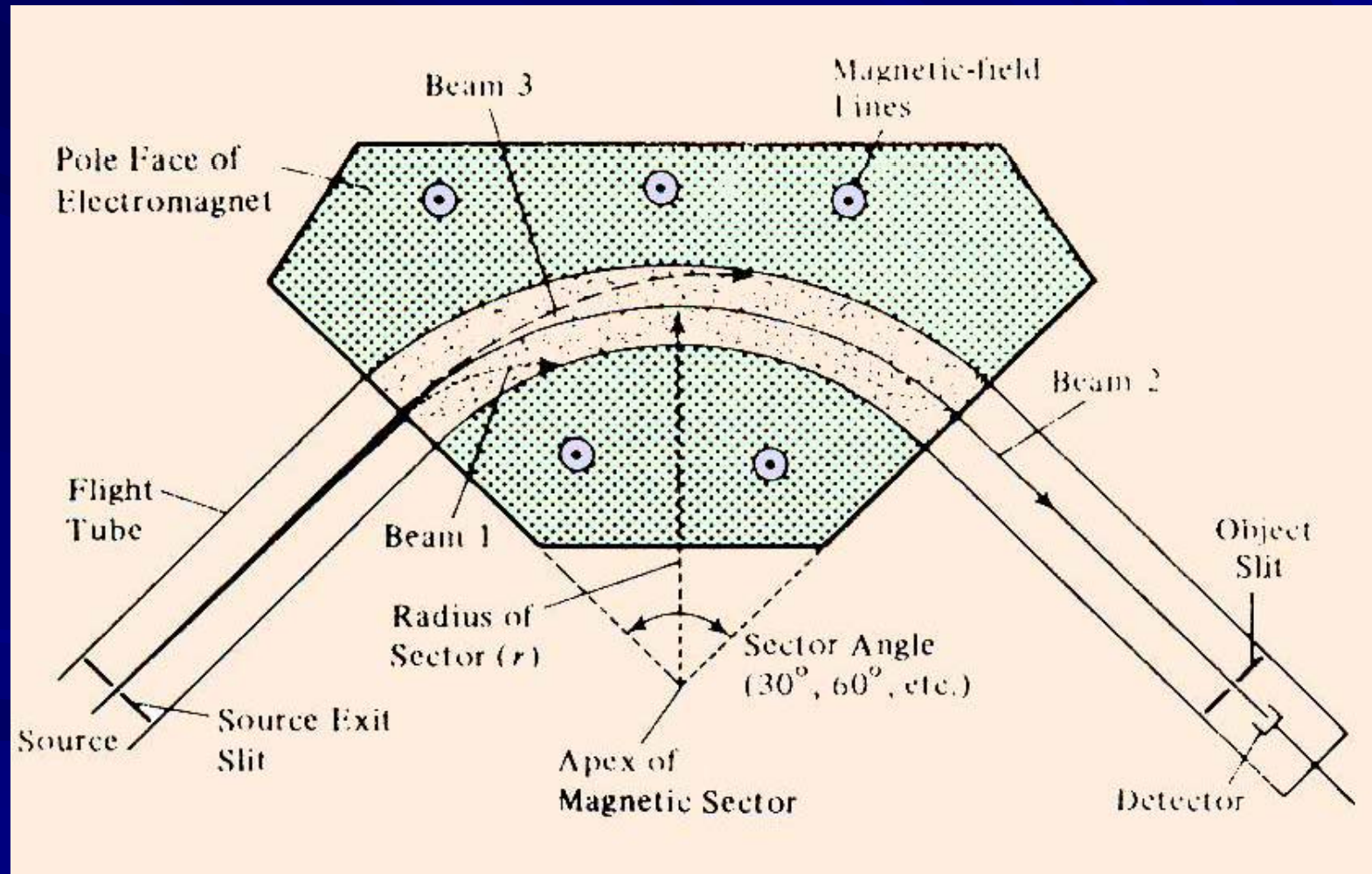
پتانسیل یونی شدن (eV)	ترکیب
۹۳/۱۲	متان
۱۷/۱۰	<i>n</i> -هگزان
۲۵/۹	بنزن
۱۲/۸	نفتالین
۸۴/۱۰	اتانول
۸۶/۸	ایتل آمین
۶۹/۹	استون
۳۵/۱۰	استیک اسید

منبع جرقه ای (Spark Source) , SS MS

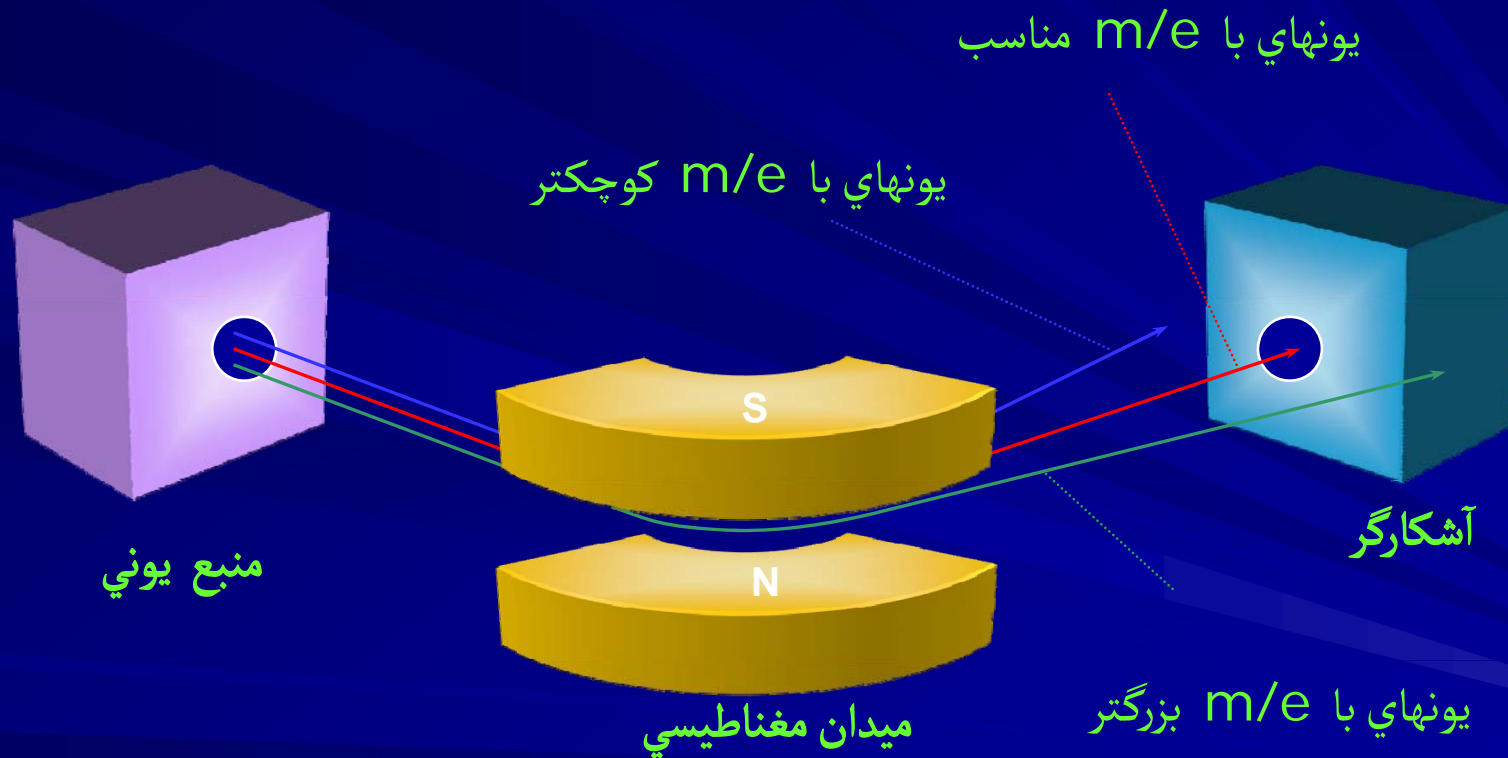
■ برای یونی کردن نمونه های دیرگداز و تبخیر نشدنی مثل آلیاژهای فلزی از منبع جرقه ای استفاده میشود.

■ به يك جفت الكتروود كه از جنس نمونه يا مخلوطي از نمونه و گرافيت ساخته شده است ولتاژي با قدرت 30V اعمال ميشود و در اثر ايجاد جرقه و حرارت زياد موضعي يونها توليد مي شود و شتاب داده مي شود .

تجزیه و تحلیل جرمي به کمک میدان مغناطيسي



تجزیه گر جرمی مغناطیسی



شتاب دهنده یونها

■ پس از اعمال میدان مغناطیسی بسته به شدت میدان m/z های معینی فقط موفق به عبور از مرکز لوله خمیده می گردند و بقیه به دیواره های داخلی و خارجی برخورد میکنند

■ انرژی جنبشی یونهای که از منبع خارج میشوند $mv^2/2 = Vq$

q = بار یون

V = شدت میدان

m = جرم یون

v = سرعت یون

اساس جدا شدن یونها

نیروی گریز از مرکز = نیروی جذب مرکز

$$mv^2/r = BqV$$

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

اختلاف

شعاع مسیر خمیده = r شدت میدان = B

پتانسیل شتاب دهنده یونها = V

سرعت یون = v

بار یون = Z

تمرین:

شعاع مسیر خمیده M به جرم ۱۰۰ را در میدان 12 کیلوگوسی با پتانسیل شتاب دهنده 6000V را حساب کنید

تسلا 1.2 = 12 کیلوگوس

$$m = 0.100 \text{ Kg} / 6.02 \times 10^{23} = 1.66 \times 10^{-25}$$

$$q = 1.6 \times 10^{-19} \text{ کولن (معادل بار الکترون)}$$

$$r = (2Vm/qB^2)^{1/2} = (2 \times 6000 \times 1.66 \times 10^{-25} / 1.6 \times 10^{-19} \times (1.2)^2)^{1/2} = 0.093 \text{ m} = 9.3 \text{ cm}$$

طیف سنجهای جرمی تمرکز یگانه (Single - focusing mass spectrometer)

■ به طیف سنجهایی گفته میشود که دارای یک میدان مغناطیسی برای تجزیه و تحلیل جرم یونها هستند این دستگاهها قدرت تفکیک بالایی در حد 5000 دارند

$$R = m/\Delta m$$

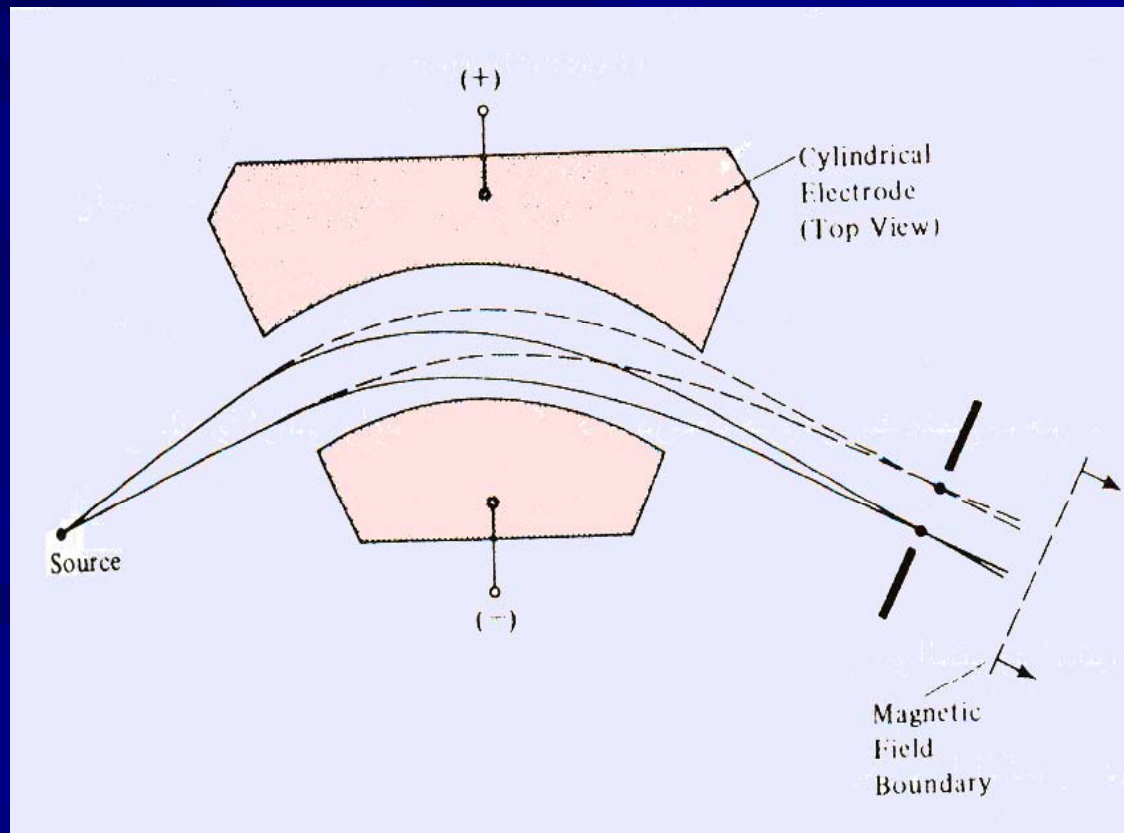
Δm = تفاوت جرم بین دو پیک مجزا (تفکیک شده)

m = جرم ظاهری که پیک مربوطه نشان میدهد

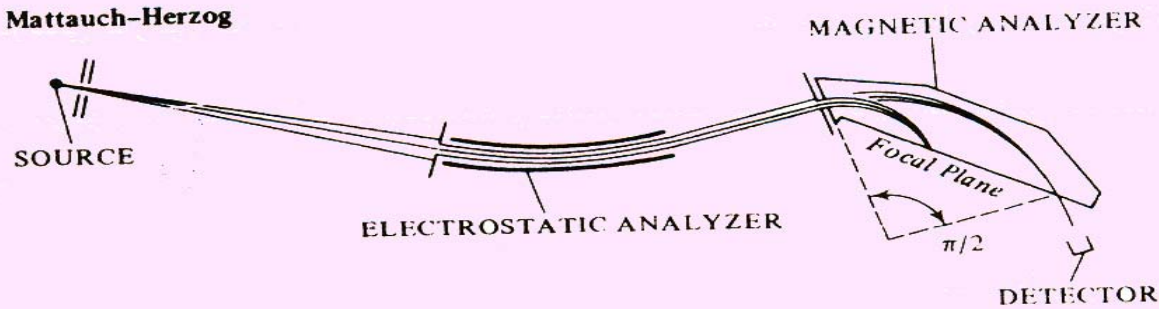
m/z = پیک ۵۰۰۰ را از

طیف سنجهای جرمی تمرکز دوگانه (double - focusing MS)

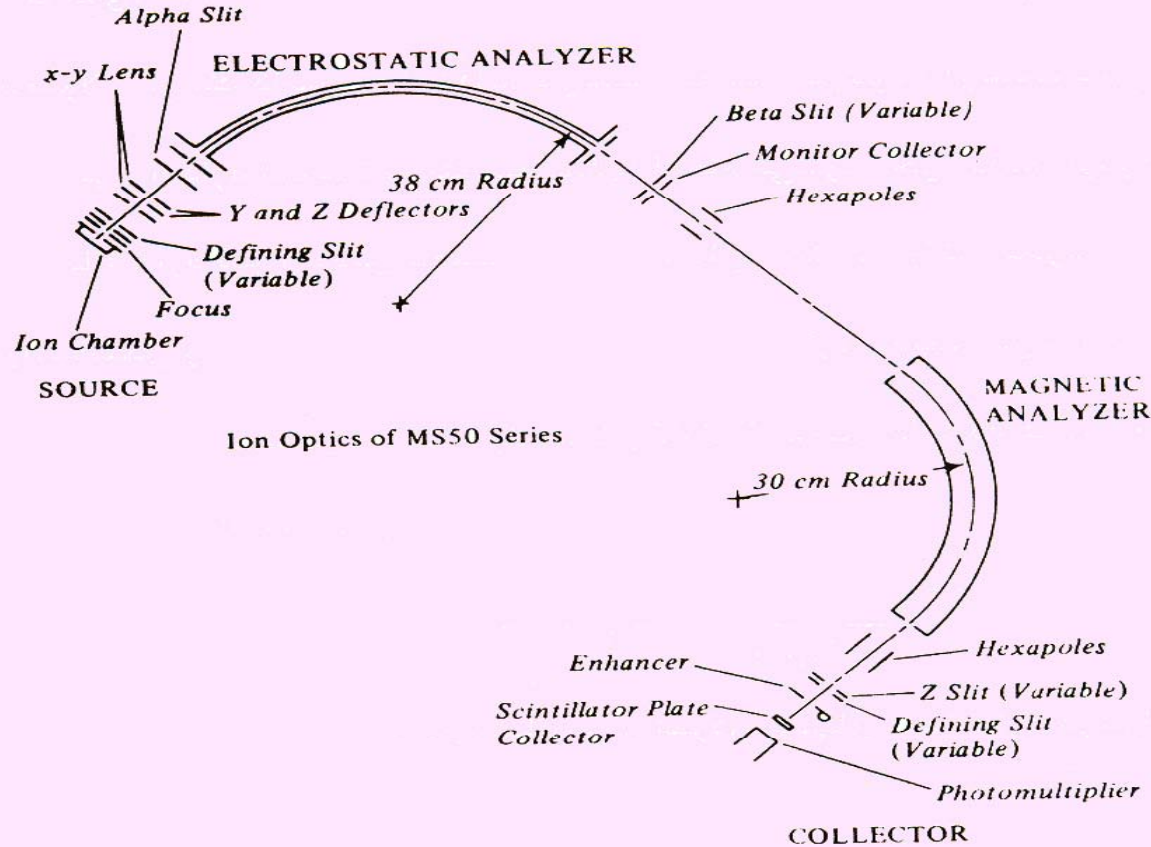
برای رفع اشکال زاویه خروجی و اختلاف سرعت یونها قبل از میدان مغناطیسی یک میدان الکتریکی بکار می رود .



Mattauch-Herzog



Nier-Johnson



دونمونه از
دستگاههای
تمرکز دوگانه

قدرت تفکیک دستگاههای طیف سنج جرمی با تمرکز دوگانه

■ در دستگاههای با تمرکز دوگانه چون یونها قبل از ورود به میدان مغناطیسی از نظر سرعت تفکیک شده اند قدرت تفکیک بالایی در حدود 150,000 دارند

■ این دستگاهها قادرند جرم مولکولی 600 را با دقت ± 0.0002 واحد جرم اندازه گیری کنند

تجزیه جرمی در سیستم زمان پرواز time - of - flight mass spectrometer (TOFMS)

این دستگاه تشکیل شده است از یک لوله بلند و مستقیم که یونها پس از تشکیل و شتاب دادن در طول این لوله رها میشوند و بر اساس جرمشان مسیر را آزادانه طی میکنند (پرواز میکنند) و در انتها به آشکارساز میرسند

روابط ریاضی سیستم زمان پرواز

$$V = (2vq/m)^{1/2} \quad , \quad t = L/v$$

$$t = L(1/V_1 - 1/V_2)$$

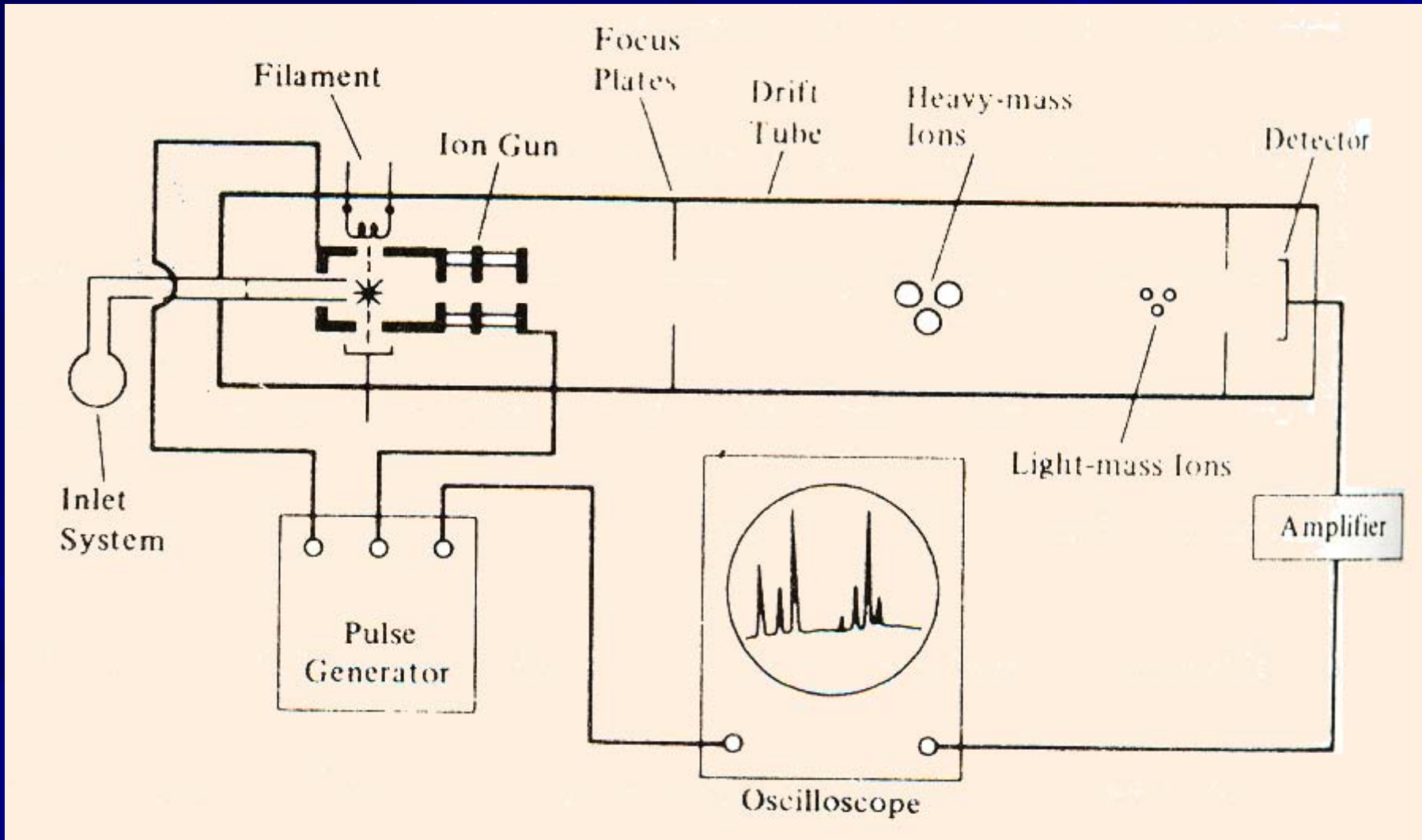
$$\Delta t = L ((\sqrt{m_1} - \sqrt{m_2}) / \sqrt{2vq})$$

■ اختلاف زمان طی کردن مسیر به جرم یونها بستگی دارد

مراحل مختلف پالسهایی ایجاد شده در سیستم زمان پرواز

۱. تفنگ الکترونی به مدت 10^{-9} ثانیه و تشکیل یک مجموعه یونی
۲. ولتاژ شتاب دهنده به مدت 10^{-4} ثانیه و یونها شتاب داد میشوند
۳. قطع برق برای مدت چند میلی ثانیه تا یونها آزادانه در مسیر پرواز کنند
۴. تفنگ الکترونی مجدداً برای مدت 10^{-9} ثانیه روشن میشود برای پالس بعدی

قسمتهای مختلف طیف سنجی جرمی زمان پرواز



تجزیه گرهایی جرمی چهار قطبی quadruple mass analyzer

■ در این سیستم یک مسیر پایدار در فضای بین میدانهای الکترومغناطیسی چهار قطبی ایجاد میشود که همواره یک دسته از یونها با نسبت m/z مساوی میتوانند از مرکز آن عبور کنند و بقیه با بدنه ها برخورد کرده و حذف میشوند

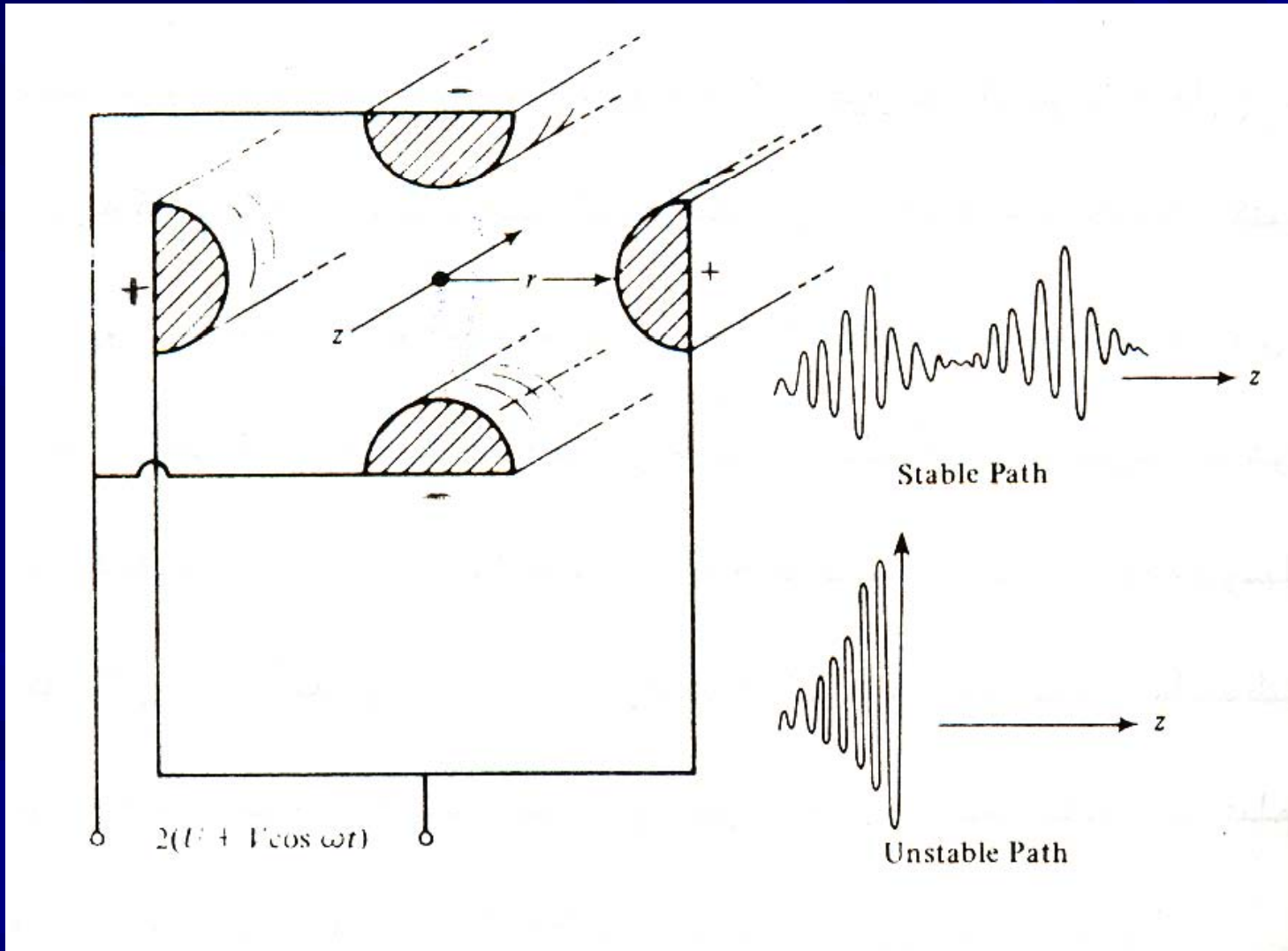
■ مزایا :

.مسیر به انرژی جنبشی یونها بستگی ندارد

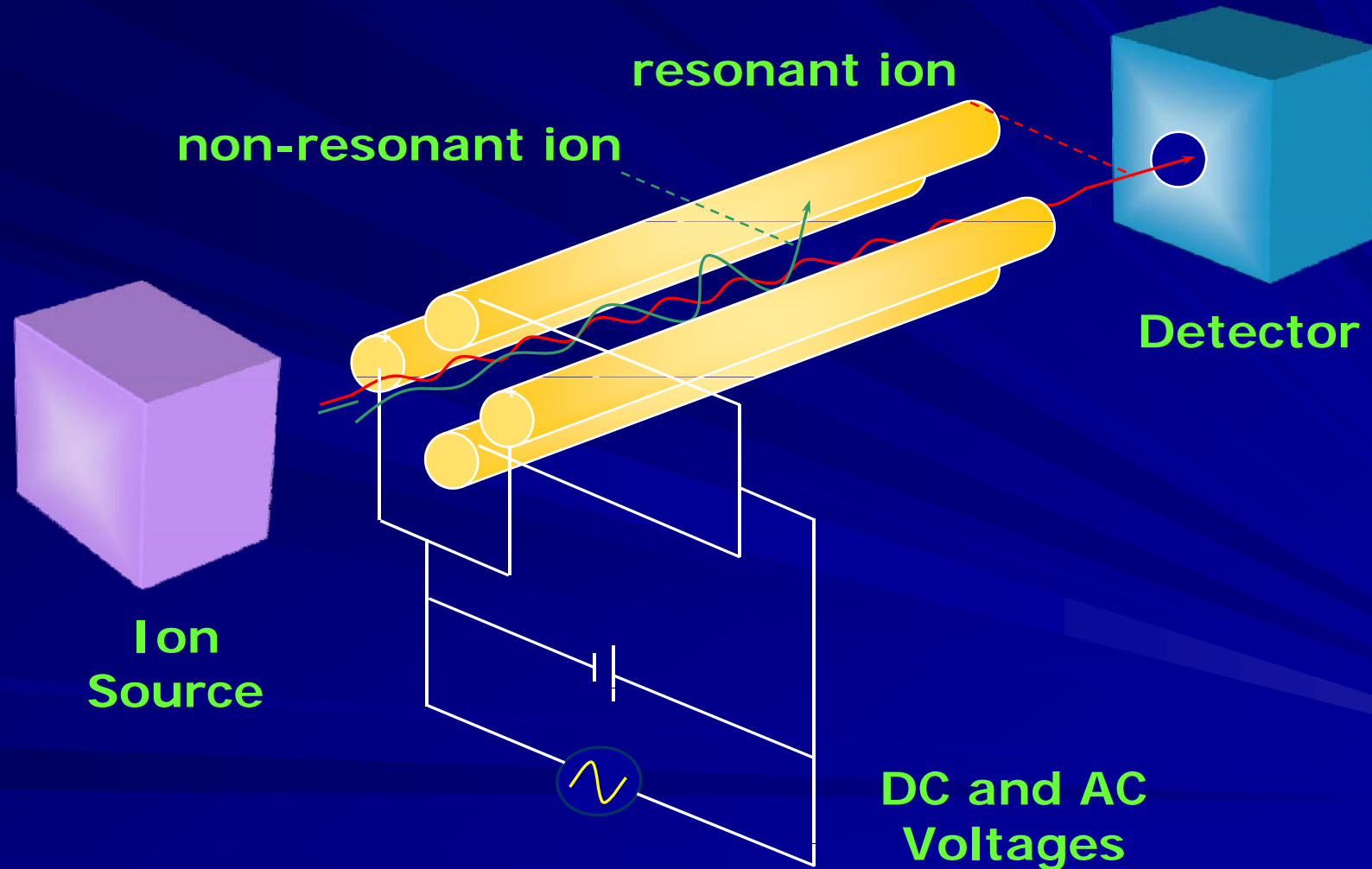
.ارزان و کوچک

.سرعت زیاد قدرت تفکیک 1400-1600 و تعیین جرمهایی تا 2000

تجزیه گر حریمی چهار قطبی



Quadrupole Ion Filter



تفسیر طیف جرمی

■ طیف جرمی شامل خطوط متعددی است که هر کدام بخشی از ساختمان مولکول را نشان میدهد

■ یک طیف جرمی منبع عظیمی از اطلاعات در مورد ساختمان یک مولکول است

■ هر مولکول الگویی تخریب منحصر به فردی دارد که به این وسیله شناخته میشود

■ الگویی طیفی مشاهده شده باید بدرستی و با مهارت تفسیر شود

تعیین یون مولکولی

■ یون مولکولی با از دست دادن فقط یک الکترون به یک کاتیون رادیکال تبدیل میشود

M^+ دارای بزرگترین جرم است (ایزوتوپها باید در نظر گرفته شوند)

$M^+ = 78$	C_6H_6	بنزن
$M^+ = 46$	C_2H_5OH	اتانول
$M^+ = 386$	$C_{27}H_{46}O$	کلسترول
$M^+ = 60$	$CH_3NHNHCH_3$	دی متیل هیدرازین
$M^+ = 31$	CH_3NH_2	متیل آمین
$M^+ = 79$	C_5H_5N	پیریدین

قسمتهای حذف شده از یون مولکولی باید منطبق بر ساختمان
مولکولی پیشنهادی باشند

تشکیل جزء:	حذف گروه:
M – 15	CH ₃
M – 16	O یا NH ₂
M – 17	NH ₃ یا OH
M – 18	H ₂ O
M – 19	F
M – 20	HF
M – 26	C ₂ H ₂

ترکیب عنصری یون مولکولی

■ کربن دارای دو ایزوتوپ ^{12}C نسبت 100% و ^{13}C به نسبت 1.1% از این نسبت
 میتوان به تعداد کربن موجود در قطعات مولکول پی برد

CH ₄	$M^+ = 16$	100%
	$M^{++} 1 = 17$	1.1%
C ₆ H ₆	$M^+ = 78$	100%
	$M^{++} 1 = 79$	6.6%

■ در حالت کلی $(M+1/M) \times 0.011 =$ تعداد کربن

فراواني ايزوتوبي بعضي عناصر

M + 2		M + 1		M		عنصر
درصد	جرم	درصد	جرم	درصد	جرم	
		۰.۱۵٪	۲	۱۰۰	۱	H
		۰.۸٪	۱۳	۱۰۰	۱۲	C
		۳۶٪	۱۵	۱۰۰	۱۴	N
۲۰٪	۱۸	۰.۴٪	۱۷	۱۰۰	۱۶	O
۴٪	۳۴	۸۰٪	۳۳	۱۰۰	۳۲	S
۵٪	۳۷			۱۰۰	۳۵	Cl
۰.۱٪	۸۱			۱۰۰	۷۹	Br

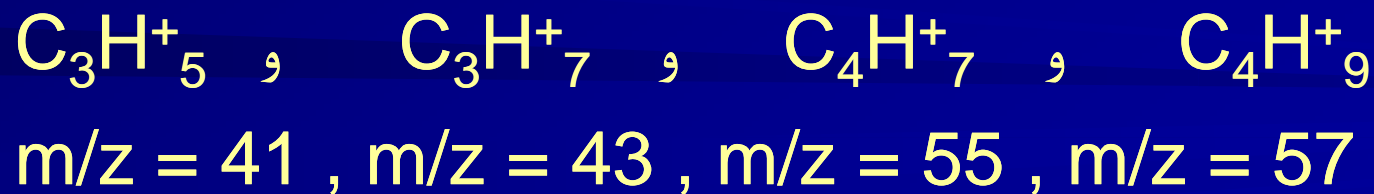
اجزاء یونی حاصل از واکنشهای شکستگی ساده

معمولاً هیدروکربنها در اثر شکسته شدن یک رادیکال آزاد از آنها جدا میشود

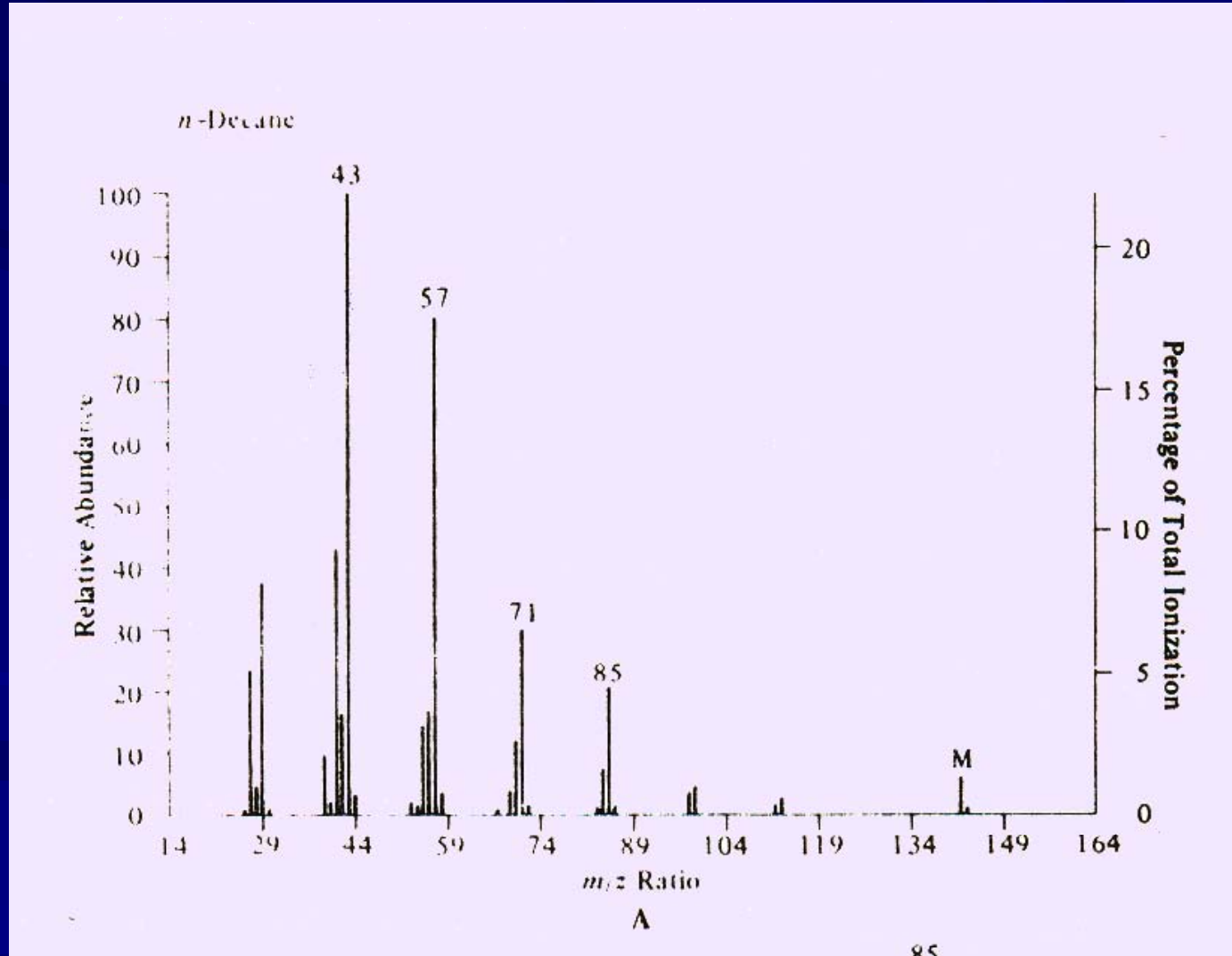


■ هیدروکربنهای شاخه دار بیشتر از محل شاخه ها شکسته میشوند

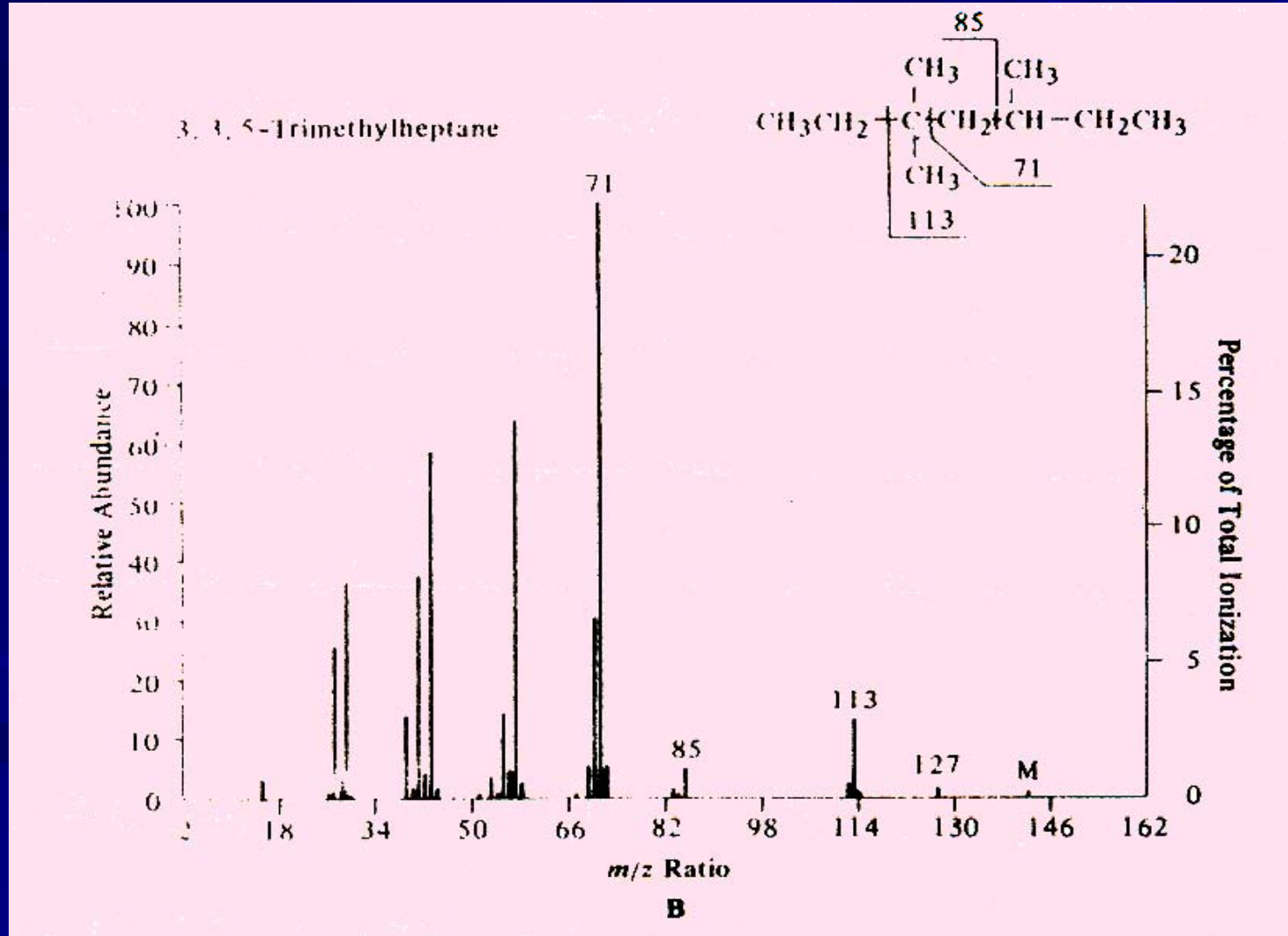
■ در هیدروکربنهای زنجیر مستقیم مشاهده میشود



طيف جرمي n-دكان



طیف جرمی ۳ و ۳ و ۵ تری متیل هپتان



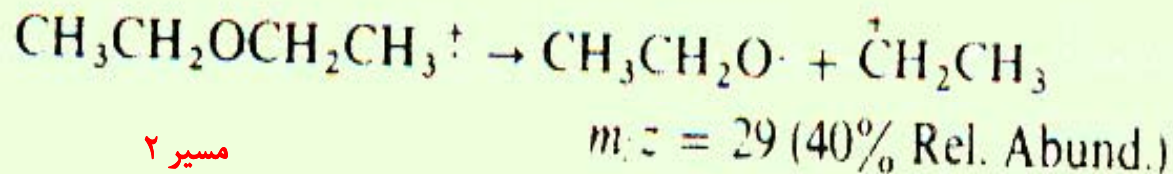
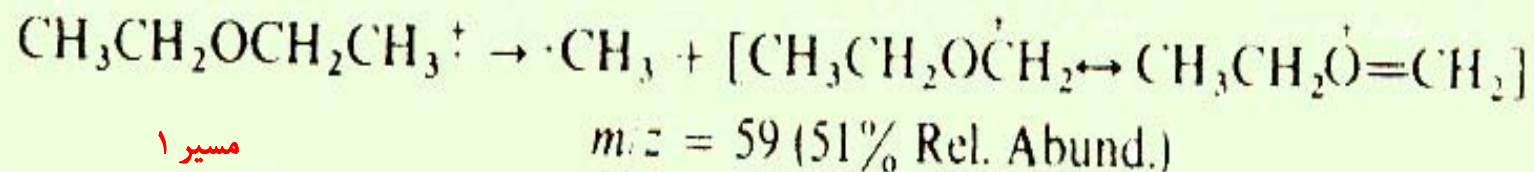
ترکیبات آلیفاتیک اشباع شده هترو اتم دار

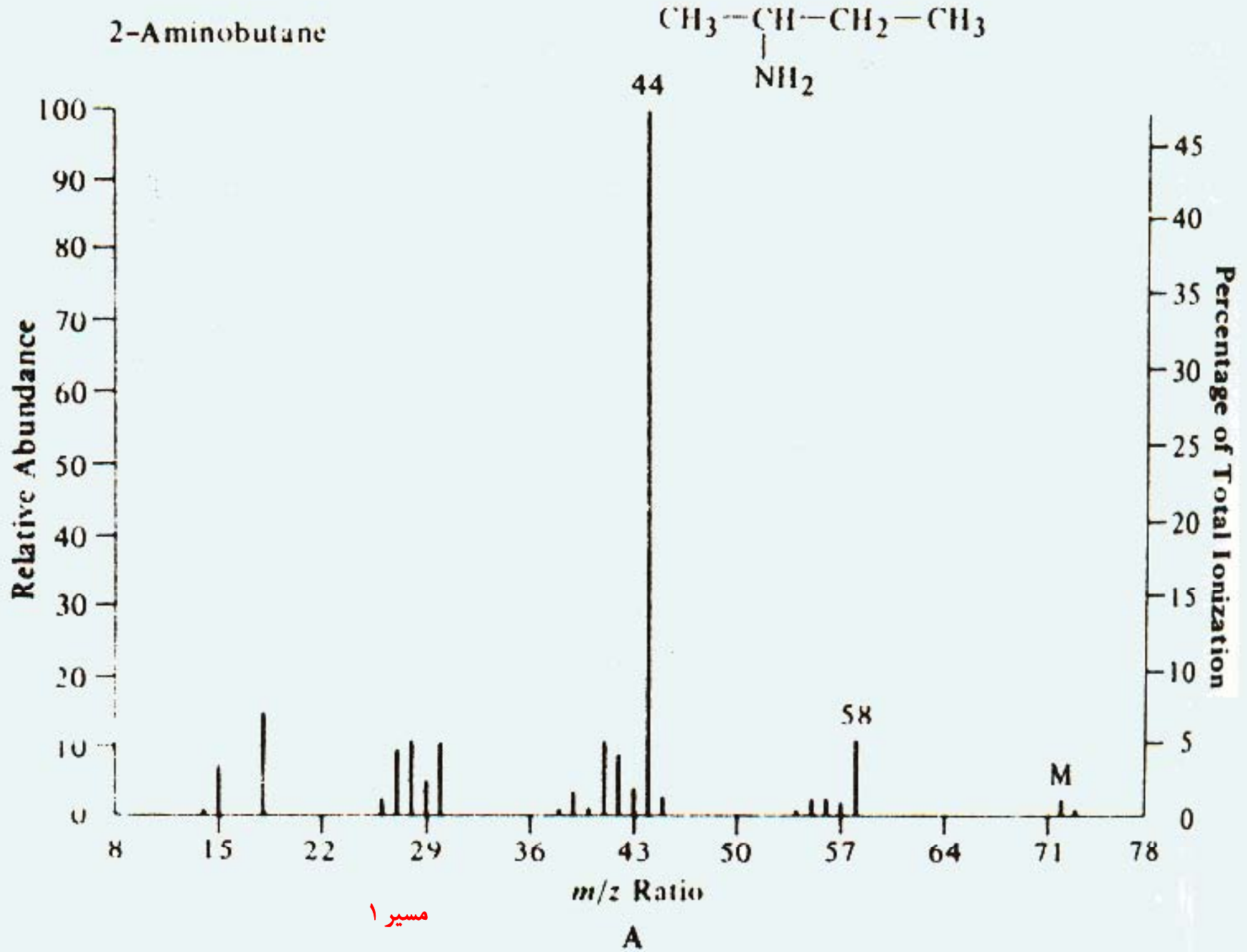
■ مثل الکلها ، اترها ، مرکاپتانها ، آمینها و هالیدها دو نوع شکستگی دارند

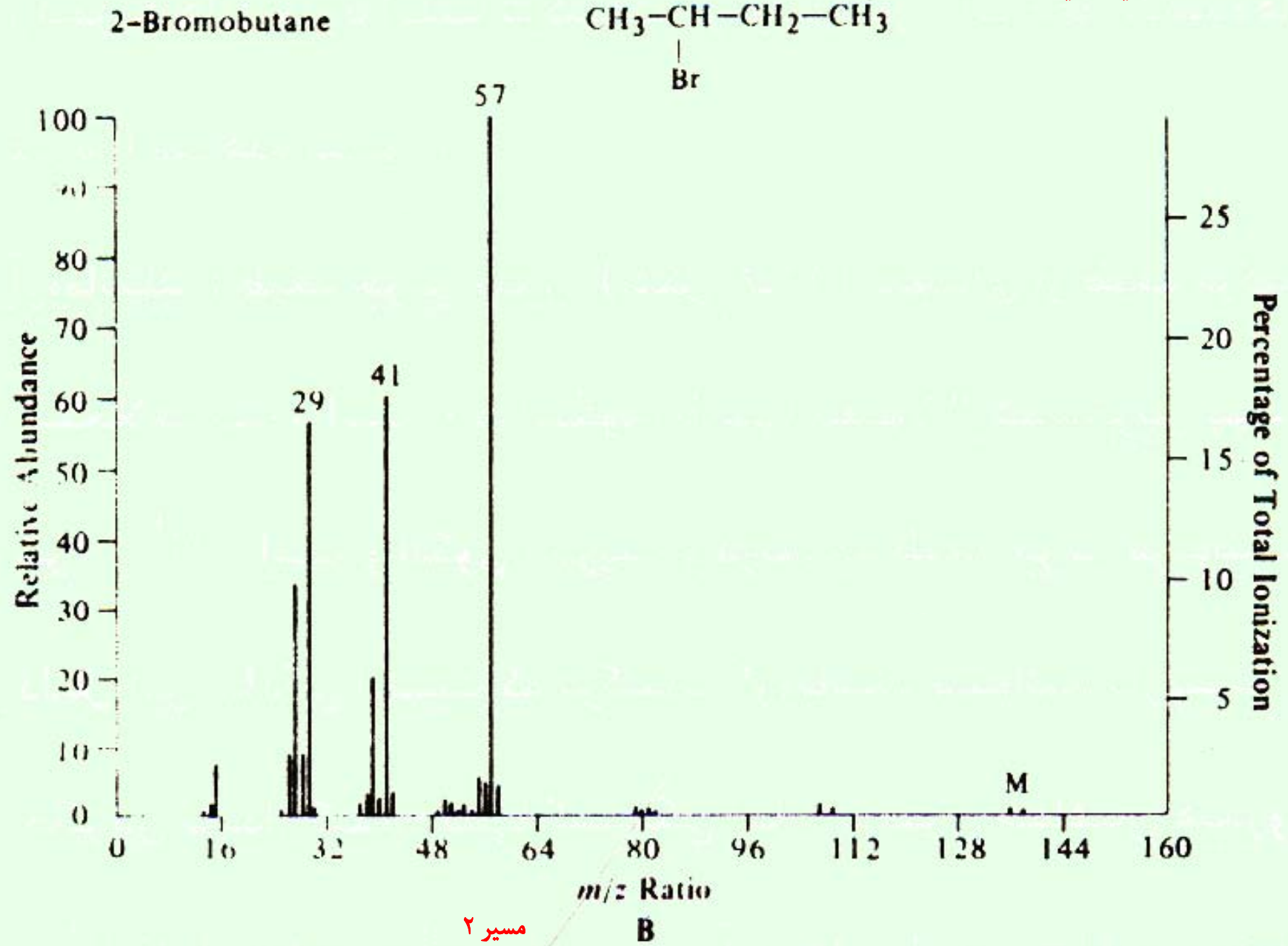
آمینهای آلیفاتیک بیشتر مسیر ۱

الکلها و اترها و ترکیبات گوگرد دار هر دو مسیر

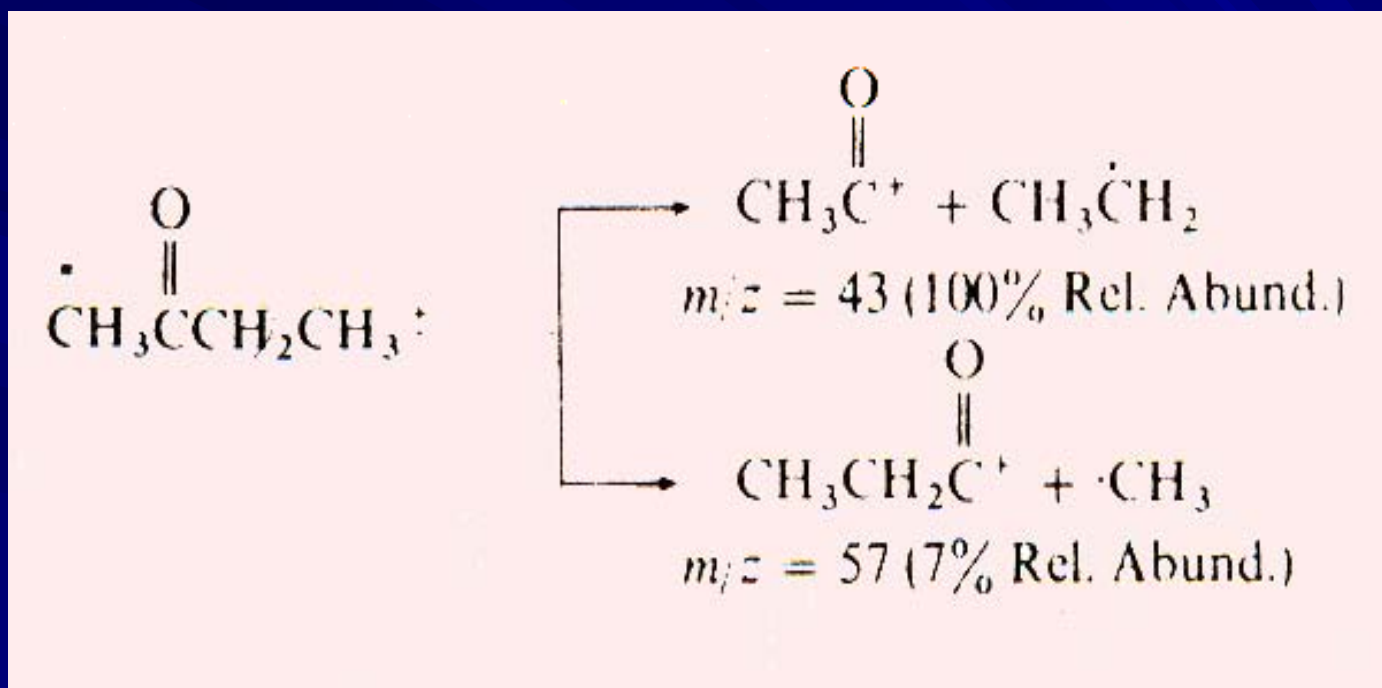
هالوژنها بیشتر مسیر ۲







چنانچه پیوند دوگانه بین هترو اتم و کربن باشد شکستگی بیشتر در
مجاورت آن کربن اتفاق می افتد

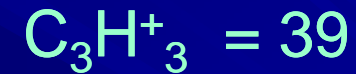
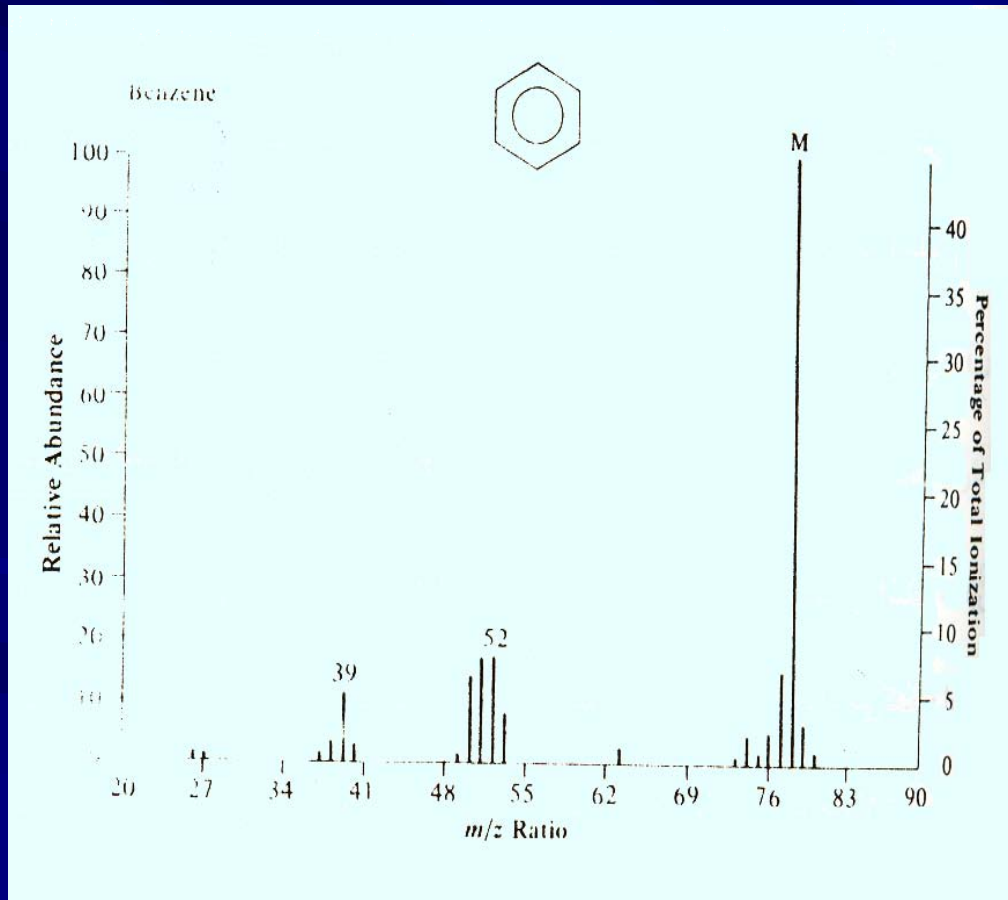


■ شکستگی بیشتر به سمت جدا کردن قطعه بزرگتر هیدروکربور است

طیف جرمی ترکیبات آروماتیک

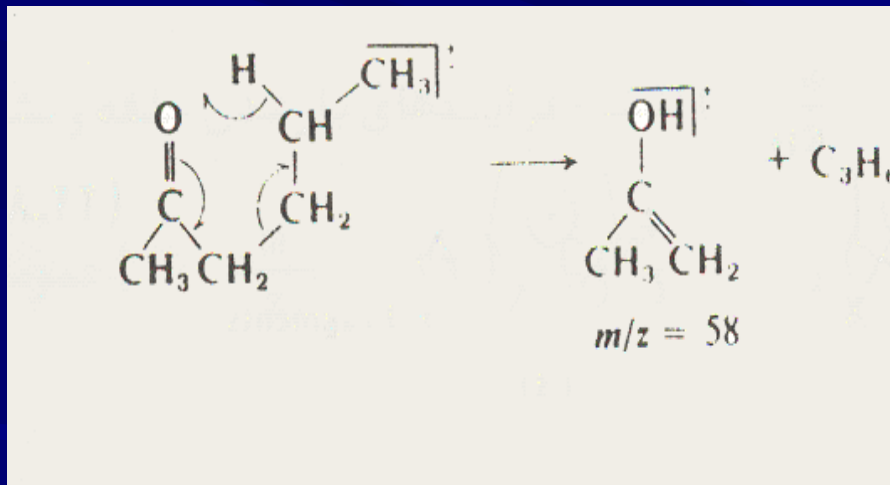
شدیدترین پیک مربوط به M^+ است و M^+-1

مثلاً در طیف مربوط به بنزن

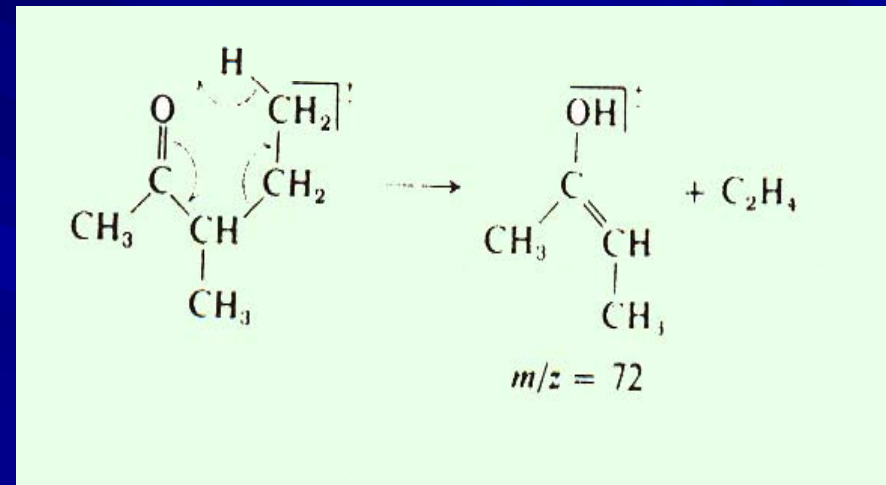


یونهای حاصل از نوآرایی یون M^+

در مواردی بعد از تشکیل یون مادر در ساختمان آن نوآرایی میشود. معمولاً یک مولکول خنثی از آن جدا میشود



۲- هگزانون



۳. متیل. ۲. پنتانون

کاربردهای طیف سنجی حریمی

۱. شناسایی ترکیبات و تعیین ساختمان آنها (مواد سمی، ترکیبات طبیعی، معطر، نفت و پتروشیمی)

۲. تجزیه و اندازه گیری مخلوطها (مثل ترکیبات نفتی و پتروشیمی به کمک GC)

۳. شناسایی و تجزیه دربیوشیمی (آلکالوئیدها، استروئیدها، لیپیدها، آمینو اسیدها و قندها)

۴. تعیین فراوانی ایزوتوپها (علامت گذاری ایزوتوپها برای مکانیسم واکنشها و مطالعات سینتیکی)

روشهای دیگر تبخیر و یون سازی

۱. طیف سنجی جرمی یونش شیمیایی (Chemical ionization MS) ■

۲. طیف سنجی جرمی یونش در میدان (Field ionization MS) ■

در مواردی که یون مولکولی در اثر برخورد الکترونی امکان پذیر نیست از این روشها استفاده میشود

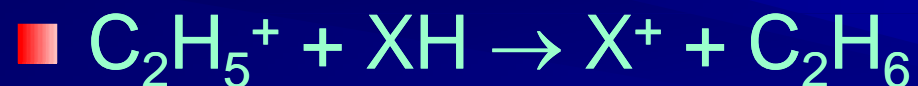
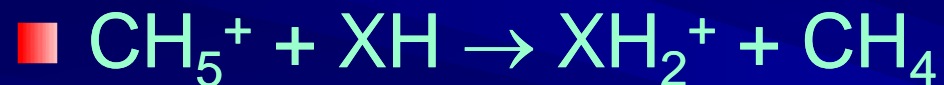
بجای پرتو الکترونی پر قدرت از یک واکنش شیمیایی یونی کننده استفاده میشود.

فرآیند یونش شیمیایی در طیف سنجی جرمی

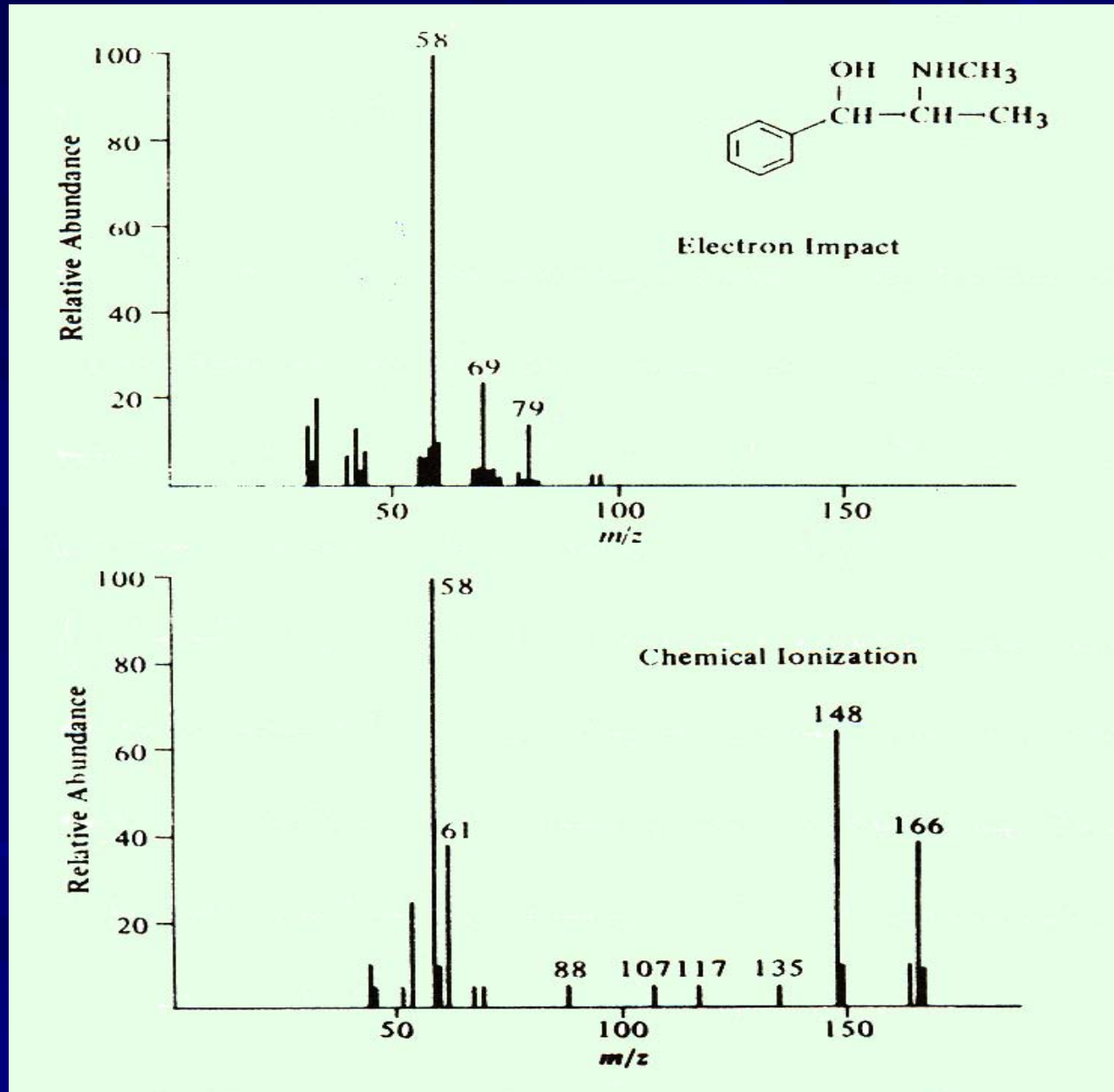
■ در طیف سنج



■ $\text{XH} =$ نمونه



■ یونهای X^+ و XH_2^+ با جرمهای M^{+1} و M^{-1} تجزیه و تخریب میشوند

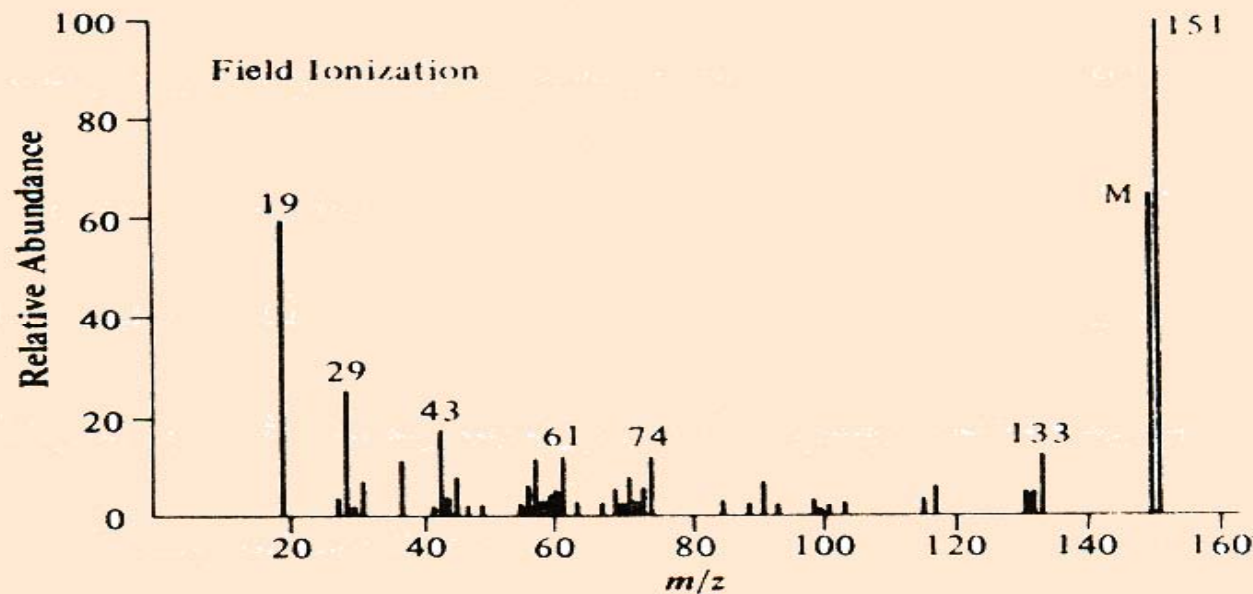
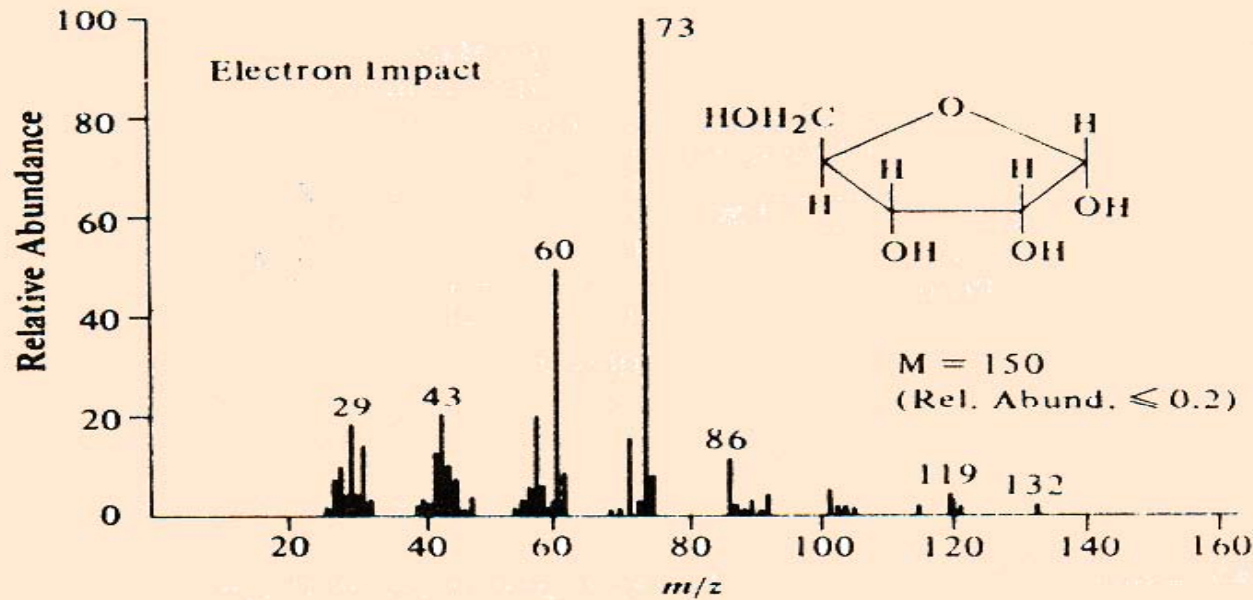


مقایسه
طیفهای جرمی
برخورد
الکترونی
و یونش
شیمیائی
افدرین

فرآیند سیستم یونش در میدان

■ در قسمت ورودی تفنگ یونی با ایجاد ولتاژ حدود 10^5 v/cm بین آند و کاتد و در فشار کم به مدت چند ساعت روی سطح آند ذرات و تارهای تیز کربن می نشینند

■ در این شرایط با اعمال میدان الکتریکی مولکولها روی این سطح فعال الکترون از دست میدهند و M^+ یا M^++1 بمقدار فراوان تشکیل می شوند ولی انرژی کافی برای شکسته شدن را ندارند



مقایسه
طیفهای جرمی
برخورد
الکترونی
و یونش در
میدان برای *D*-
ایبوز

فصل نهم:

کروماتوگرافی فاز جامد و فاز مایع

■ هدف کلی :

آشنائی با مبانی نظری و عملی انواع کروماتوگرافی ، دستگاهوری و کاربرد آنها

در روشهای کروماتوگرافی با روشهای فیزیکی و به وسیله توزیع متفاوت بین دو فاز ساکن و متحرك دو یا چند ترکیب در يك مخلوط از همدیگر جدا میشوند

انواع کروماتوگرافی بر اساس فاز ساکن و فاز متحرک

۱. کروماتوگرافی مایع (LC) Liquid Chromatography

فاز متحرک مایع است

۲. کروماتوگرافی گازی (GC) Gas Chromatography

فاز متحرک گاز است

۳. کروماتوگرافی گاز-جامد (GSC) Gas-Solid Chromatography

فاز ساکن جامد است

۴. کروماتوگرافی گاز-مایع (GLC) Gas-Liquid Chromatography

فاز متحرک مایع است

انواع دیگر کروماتوگرافی

۵- کروماتوگرافی با عملکرد بالا (HPLC)

High Performance Liquid Chromatography

۶- کروماتوگرافی مایع-مایع (LLC)

Liquid-Liquid Chromatography

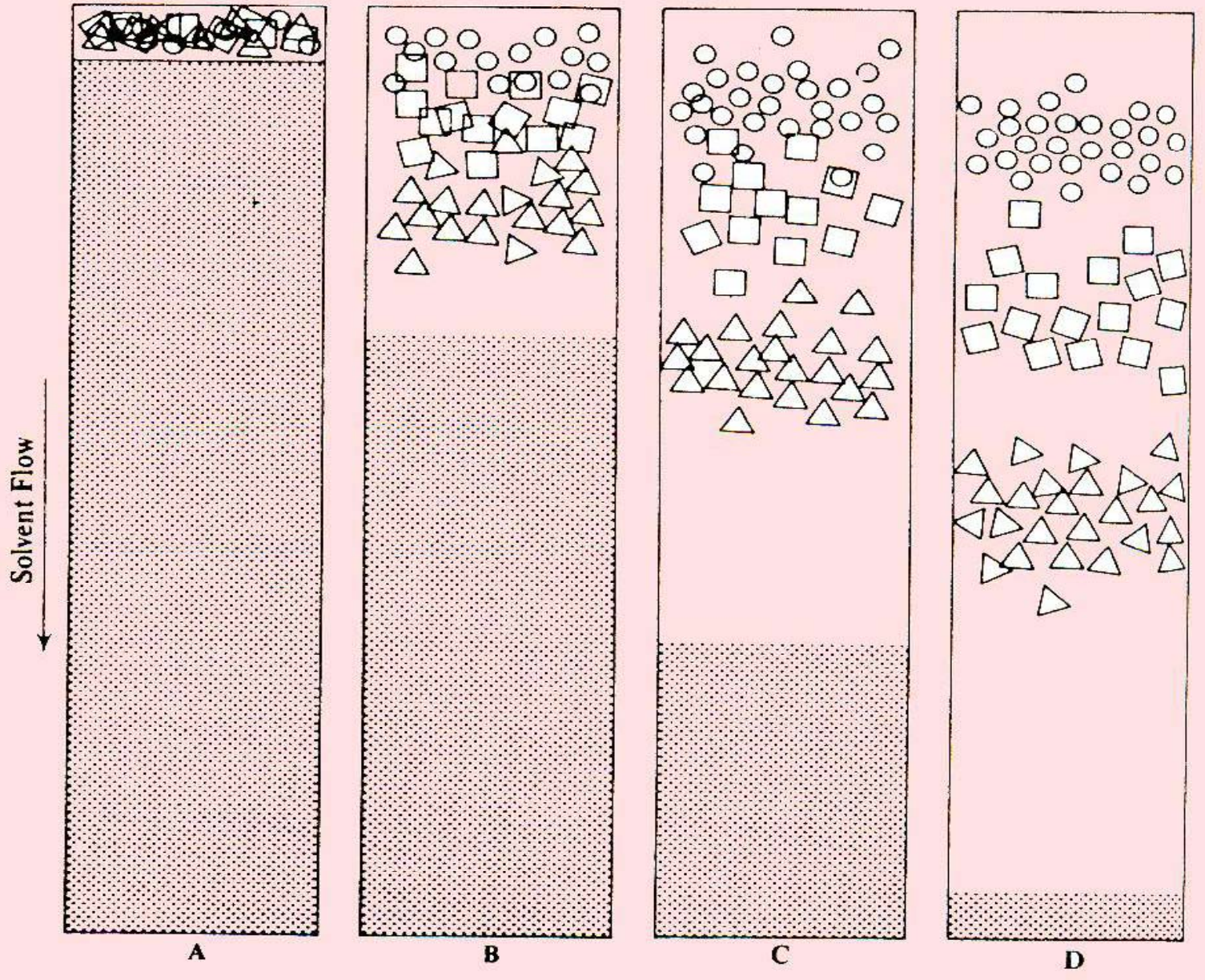
۷- کروماتوگرافی کاغذی (PC)

Paper Chromatography

۸- کروماتوگرافی لایه نازک (TLC)

Thin Layer Chromatography

اصول و مبانی کروماتوگرافی مایع



جداسازی
سه جزء
اصلي

Injector  **Detector**

Flow of Mobile Phase

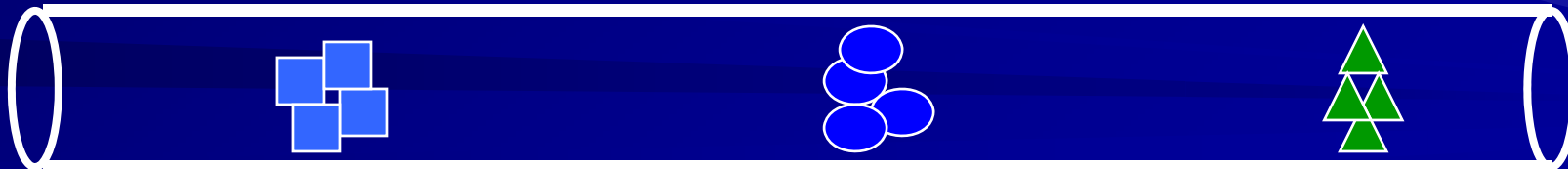
$T=0$



$T=10'$



$T=20'$



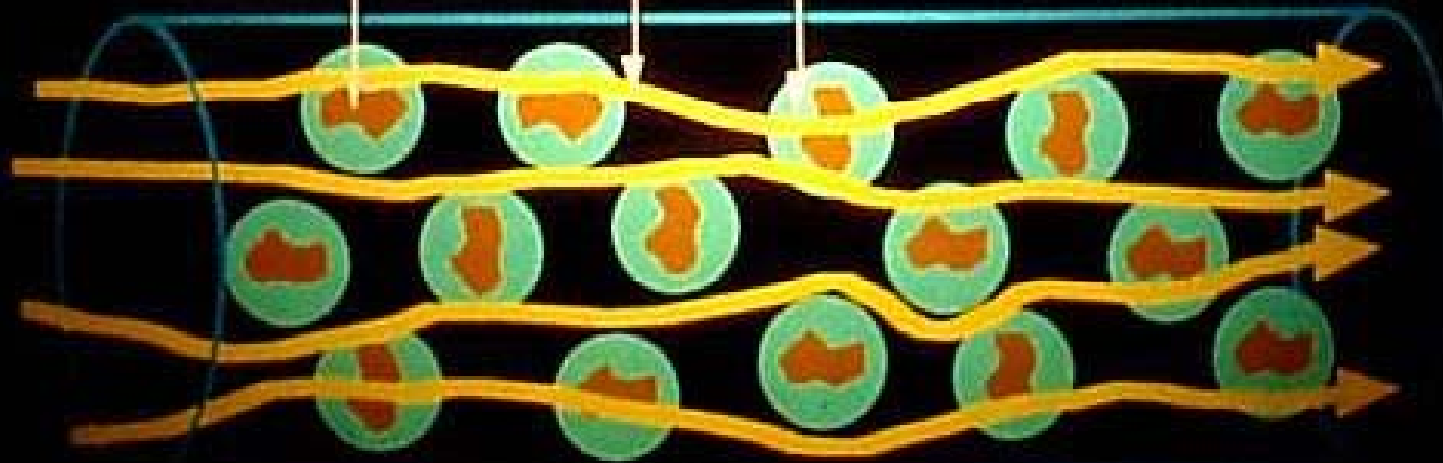
Most **Interaction with Stationary Phase** **Least**

GC COLUMN

MOBILE PHASE
(CARRIER GAS)

SOLID SUPPORT

LIQUID (STATIONARY) PHASE



هر جزء (X) ضمن حرکت در ستون بین دو فاز ساکن
Stationary Phase (S) و متحرك (m) mobile Phase تقسیم میشود

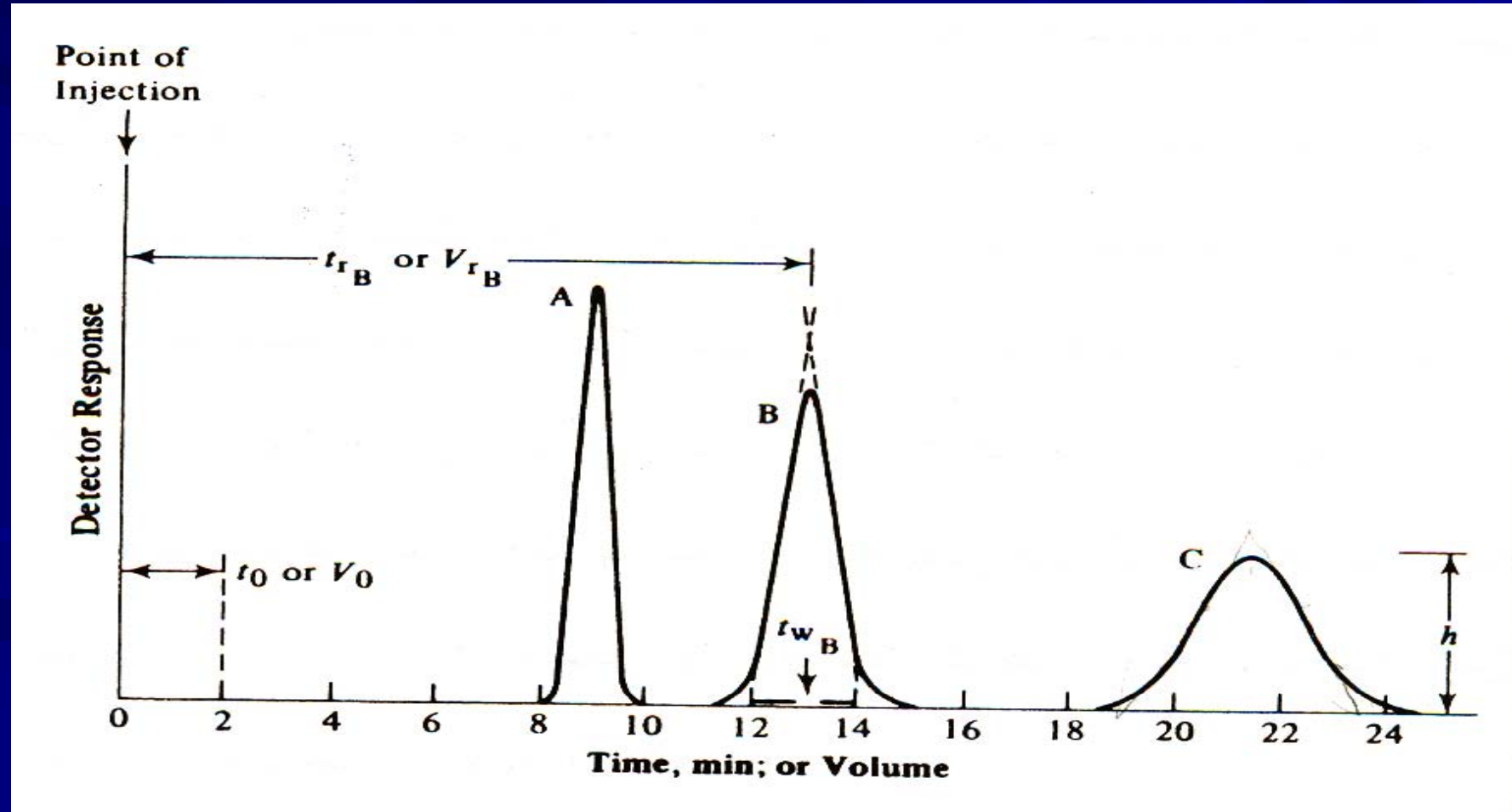
■ هر چه K_x بزرگتر باشد جزء X تمایل بیشتری به ماندن در فاز ساکن دارد و کندتر حرکت می کند و برعکس اگر K_x کوچک باشد جزء X بیشتر تمایل دارد در فاز متحرك باقی بماند و به همراه آن سریعتر حرکت کند در نتیجه سریعتر از ستون خارج شده و این پدیده باعث جداسازی اجزاء می شود

$$X_m \rightleftharpoons X_s , \quad K_x = [X]_s / [X]_m$$

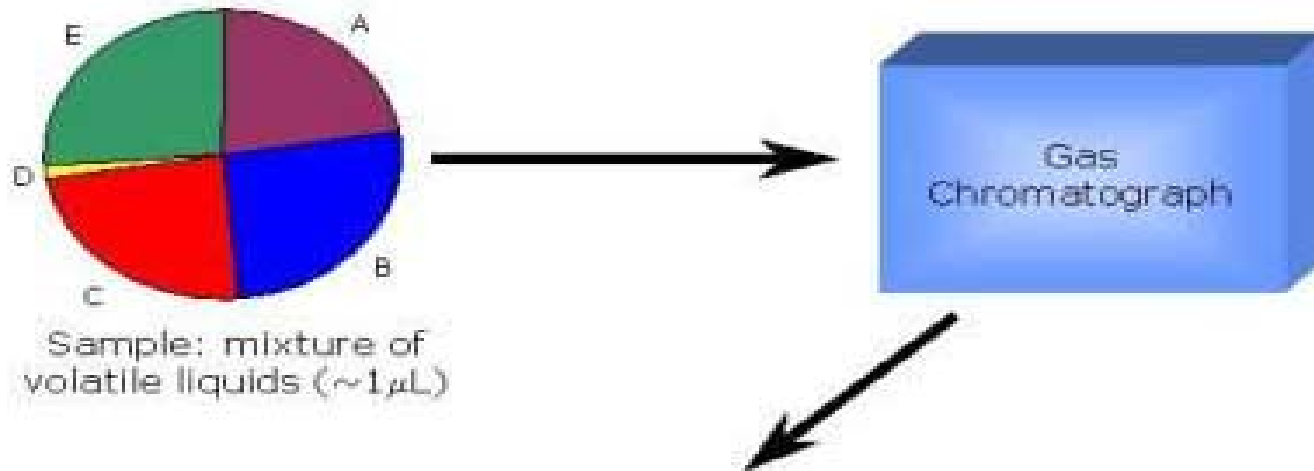
کروماتوگرام مربوط به سه جزء فرضی

کروماتوگرام:

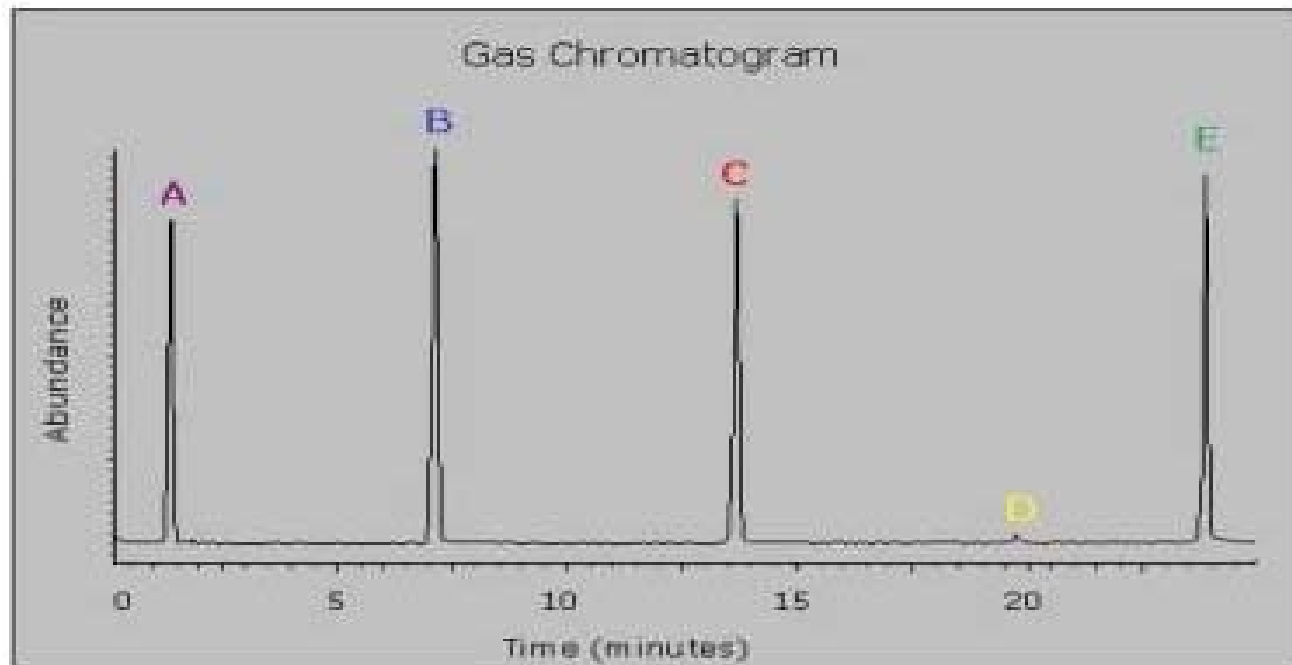
رسم تغییرات غلظت بر حسب حجم فاز متحرک یا زمان خروج



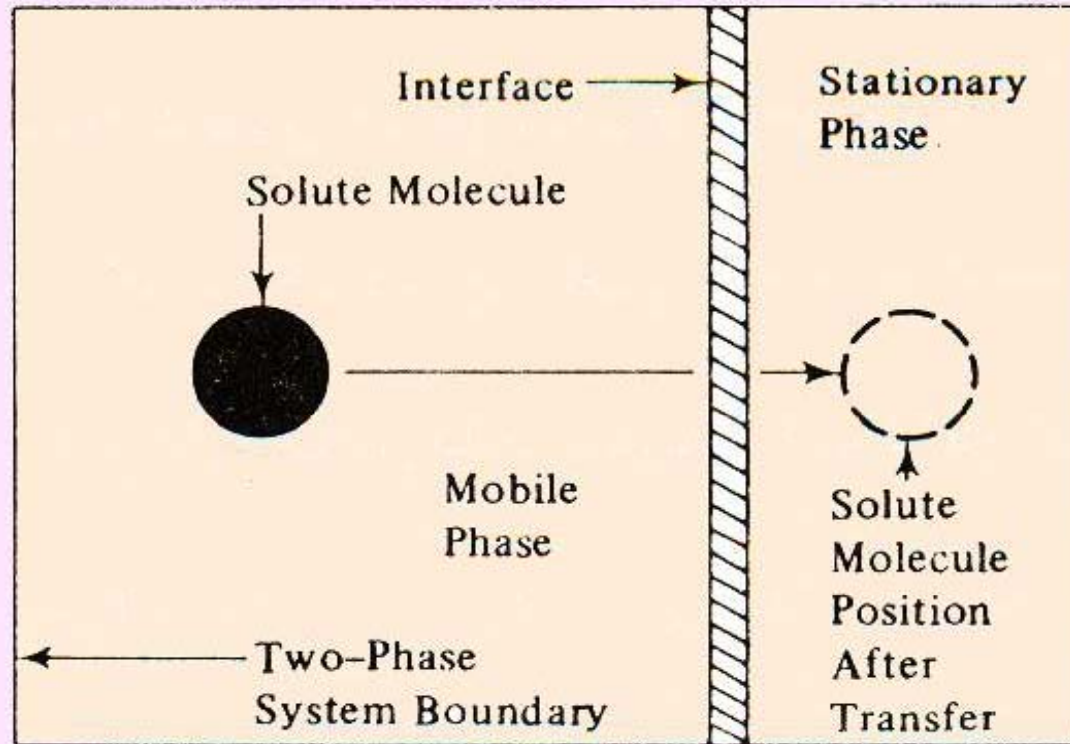
Gas Chromatography



Sample: mixture of volatile liquids (~1 μ L)



حالت عمومی انتقال گونه روی فاز ساکن

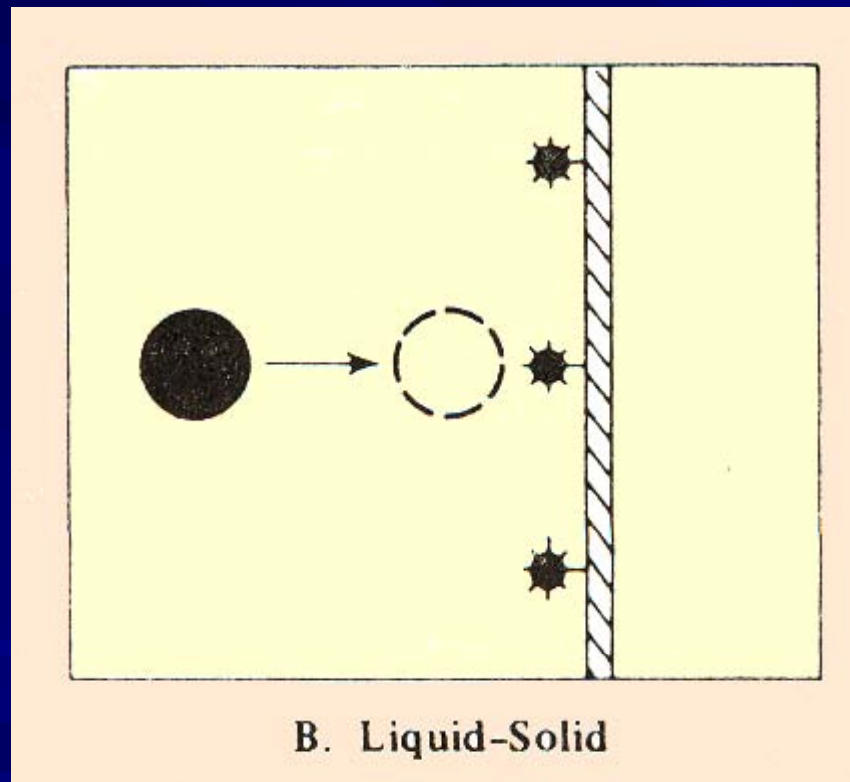


A. Transfer of Solute to a Generalized Stationary Phase

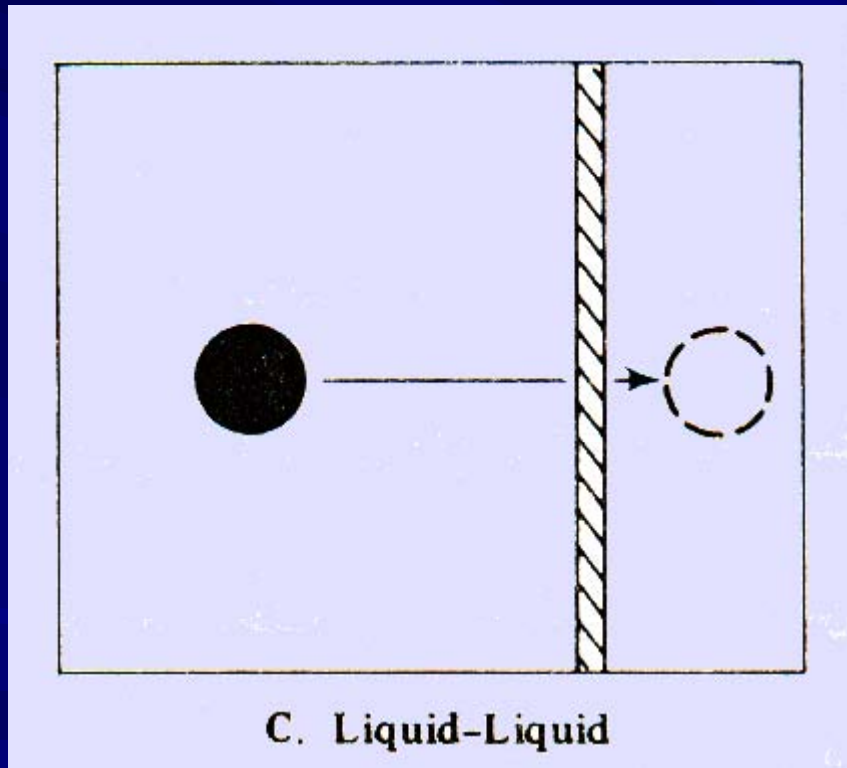
کروماتوگرافی جذبی (adsorption chromatography)

■ کروماتوگرافی جذبی یا کروماتوگرافی مایع جامد (LSC) بر اساس برهم کنش بین مولکولهای حل شده و نقاط مناسب و فعال روی سطح فاز جامد بوجود می آید

■ معمولاً نقاط فعال یونی هستند و ترکیبات قطبی ترا بیشتر جذب میکنند - مثل جداسازی الکلها و ترکیبات هیدروکربنی -

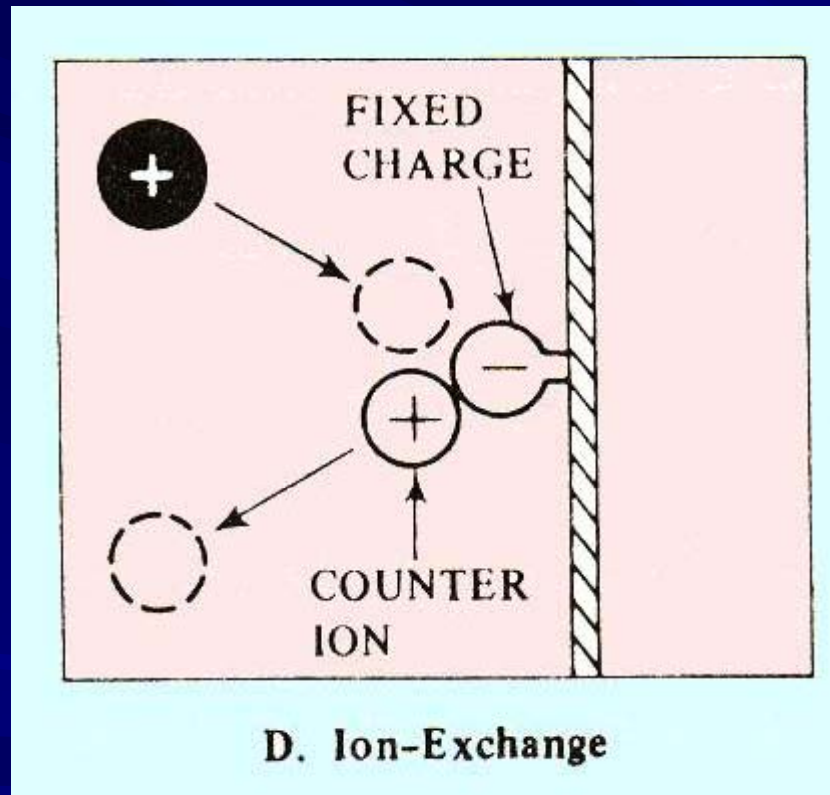


کروماتوگرافی تقسیمی *Partition Chromatography* یا کروماتوگرافی مایع-مایع (LLC)



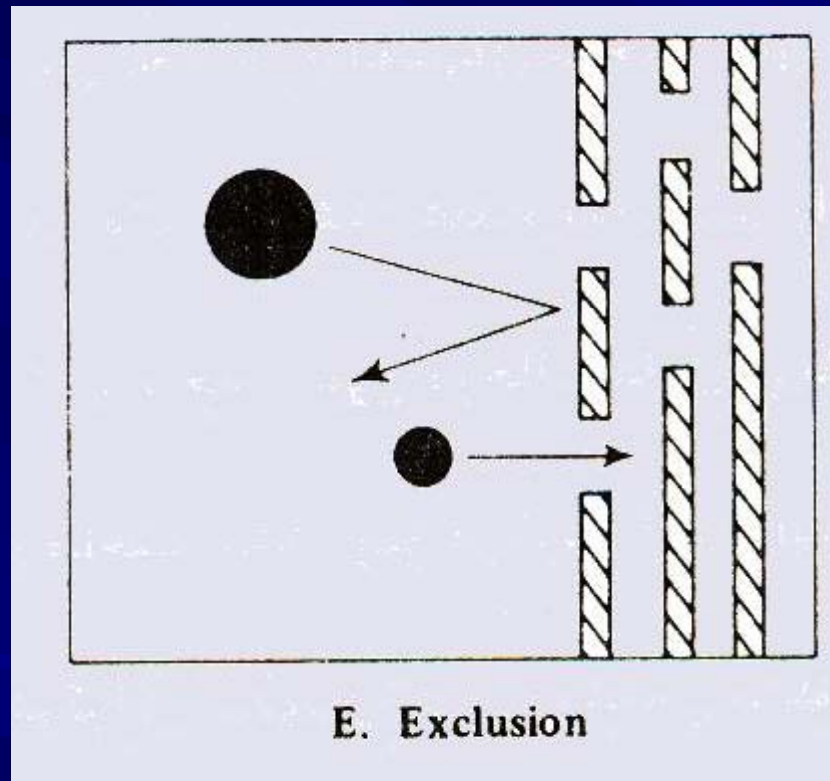
■ مولکولهای حل شده بر اساس قدرت انحلال نسبی بین دو مایع غیر قابل اختلاط (emissible phases) که فاز ساکن و متحرک را تشکیل میدهند توزیع می شوند .

کروماتوگرافی تعویض یونی ion exchange chromatography



جدا سازی بر اساس یونهای موجود
در فاز متحرک و یونهای جاذب
مخالف در فاز جامد انجام میشود

کروماتوگرافی طرد مولکولی Size-exclusion chromatography



بر اساس اندازه مولکولها جداسازی انجام میشود فاز ساکن از نظر شیمیایی بی اثر است . مولکولهای کوچکتر در منافذ گیر میکنند و مولکولهای بزرگتر سریعتر از ستون خارج میشوند

موارد استفاده کروماتوگرافی مایع

■ کروماتوگرافی مایع بیشتر برای جداسازی مواد آلی غیر فرار مورد استفاده قرار میگیرد. مانند ترکیبات یونی، پلیمرها و مواد بیولوژیکی.

■ روشهای مختلف کروماتوگرافی برای جدا کردن اجزاء مخلوط و بعد ارسال به یک دستگاه طیف سنج نیز کاربرد دارند.

مثل GC-MS یا LC-IR از این روشها برای تجزیه کمی نیز استفاده میشود

مبانی تئوری کروماتوگرافی

هدف: جداسازی اجزاء یک مخلوط در زمان نسبتاً کوتاه

$K'_x =$ تعداد کل مولکولهای X در فاز متحرک / تعداد کل مولکولهای X در فاز ساکن

$$(V_s/V_m)([X]_s/[X]_m) = (V_s/V_m)K_x$$

$K'_x =$ فاکتور ظرفیت $V_s =$ حجم فاز ساکن $V_m =$ حجم فاز متحرک

$$V_r = V_m(1 + K'_x) = V_m + V_s K'_x$$

$t_0 =$ زمان عبور حلال خالص $t_r =$ زمان بازداری $V_r =$ حجم بازداری

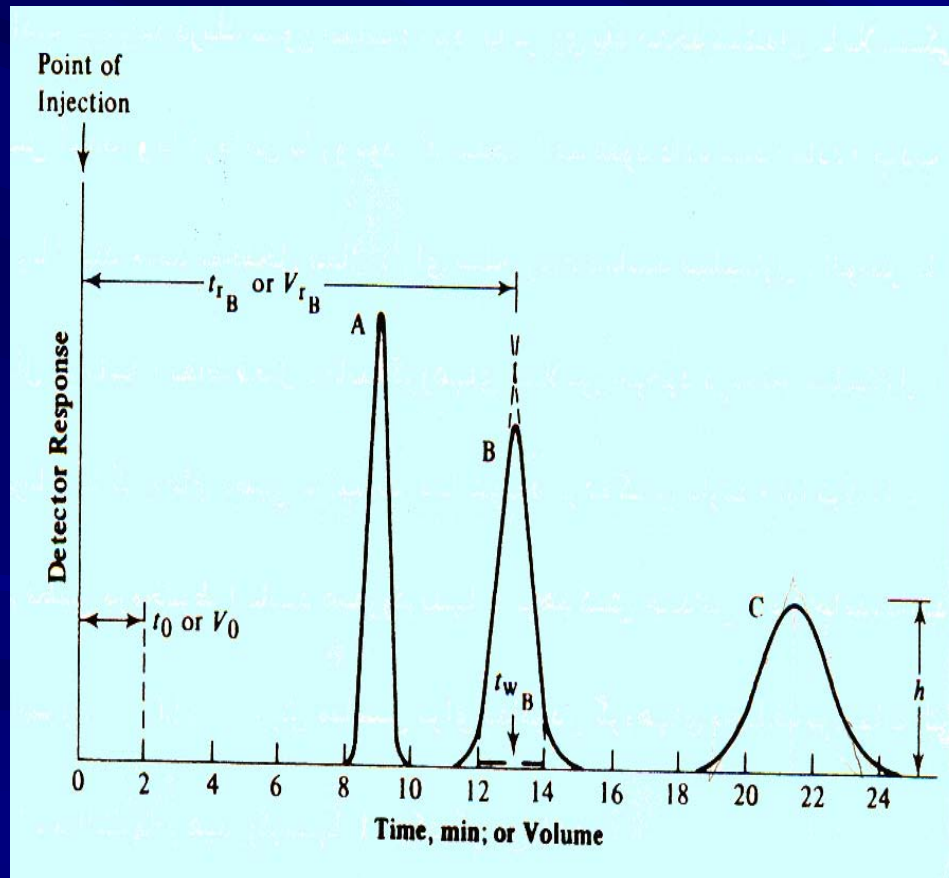
$$V_r = F t_r \quad V_m = F t_0$$

$F =$ سرعت حلال شوینده (ml/min)

$$K'_x = (t_r - t_0)/t_0$$

تمرین:

فاکتور ظرفیت را برای پیکهای B و C محاسبه کنید. به ازای سرعت جریان 2.0 ml/min حجم بازداري و مقدار K را برای پیک A محاسبه نمایید.



$$K'_x = (t_r - t_0) / t_0 = (13 - 2) / 2 = 5.5$$

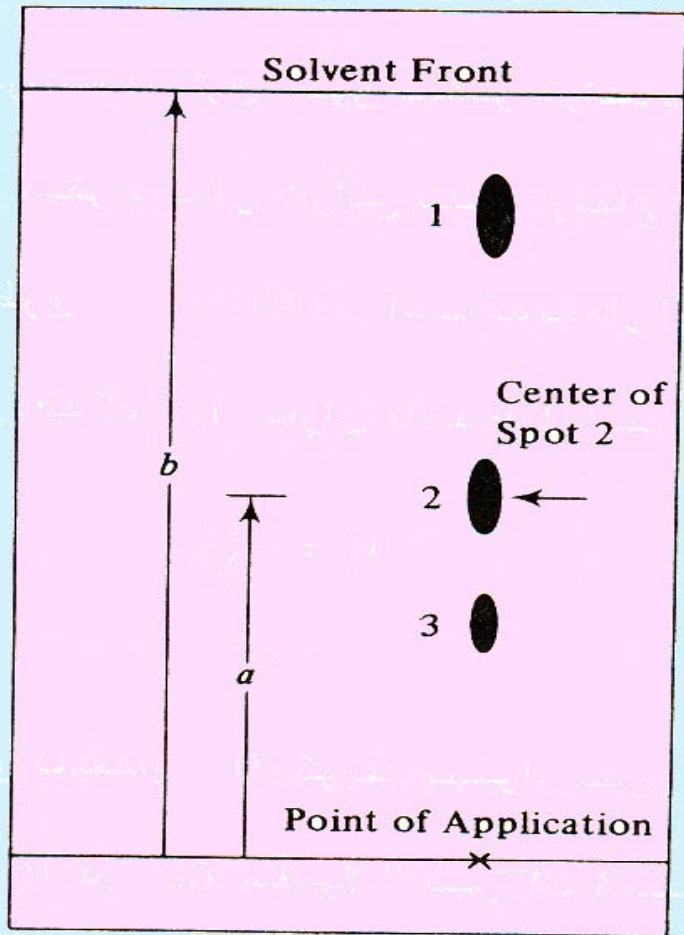
$$K'_c = (21.6 - 2) / 2 = 9.8$$

$$K'_A = (9.3 - 2) / 2 = 3.6$$

$$V_m = F t_0 = 2(2) = 4 \text{ ml}$$

$$V_r = V_m (1 + K'_A) = 4(1 + 3.6) = 18.6 \text{ ml}$$

در کروماتوگرام TLC و PC بجای حجم بازداری یا زمان بازداری از درجه بازداری R_f استفاده میشود



$$R_f = \frac{\text{مسافت طی شده توسط حلال}}{\text{مسافت طی شده توسط جزء مورد نظر}}$$

کارایی ستون

■ کارایی ستون به سرعت پهن شدن نوار در موقع حرکت ماده حل شده در ستون (عرض پیک کروماتوگرام) بستگی دارد و آن عبارت است از تعداد سطوح نظری در ستون (N) که از کروماتوگرام بدست می آید

$$N = 16 (t_r/t_w)^2$$

$$H = L/N$$

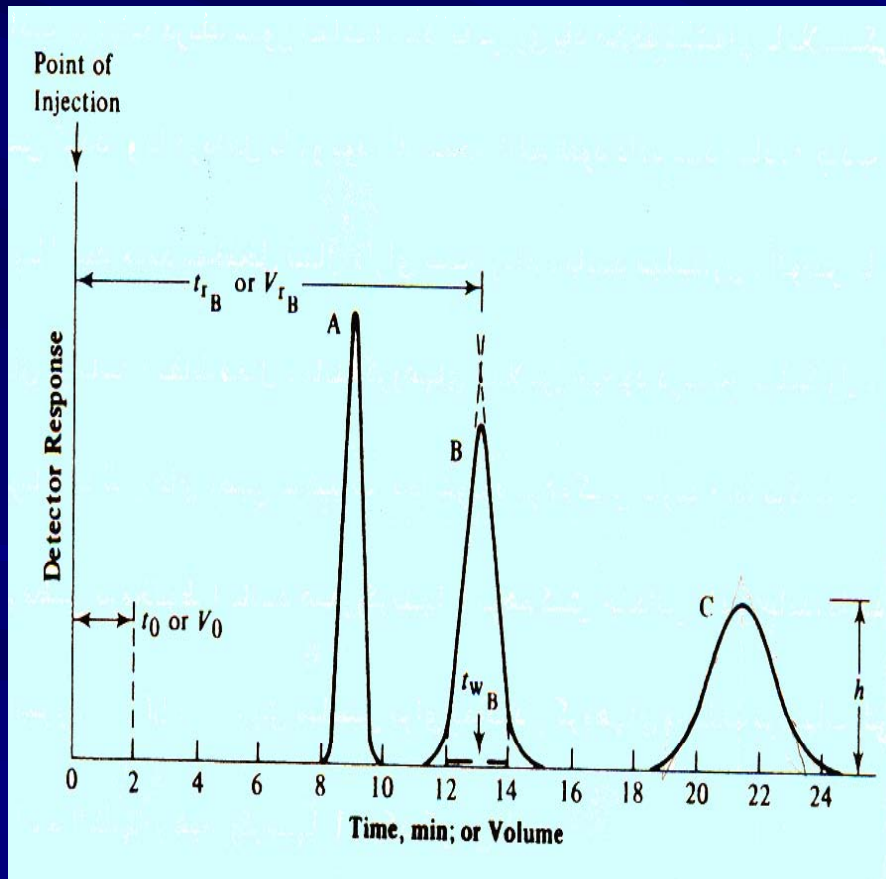
t_r = عرض پیک جزء مورد نظر بر حسب زمان

H = ارتفاع سطوح فرضی L = طول ستون

جداسازی بهتر \Rightarrow کارایی ستون بهتر \Rightarrow کوچکتر H \Rightarrow بزرگتر N

تمرین:

تعداد صفحات و سطوح نظری پیک C را محاسبه کنید. اگر طول ستون 25cm باشد مقدار H برای پیک C چند میلیمتر است. اگر طول ستون دو برابر شود در صورت ثابت بودن بقیه پارامترها پهنای پیک C چه تغییری میکند.



$$N = 16(t_r/t_w)^2 = 16(21.5/4.1)^2 = 440$$

$$H = L/N = 250/440 = 0.57\text{mm}$$

$$N = 16(t_r/t_w)^2 \Rightarrow L/H = 16(t_r/t_w)^2$$

$$t_w \sim \sqrt{L} \quad \sqrt{2} = 1.41 \quad t_w \text{ تغییر}$$

عوامل پهن شدن پیکها (عوامل بزرگ شدن H):

سرعت زیاد فاز متحرك

فضاها و حفره های خالی در لابلای فاز ساکن

حرکتهای گردابی و چرخشی فاز متحرك

مجموع عوامل مؤثر روی H و در نتیجه پهن شدن پیکها:

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

H_{ed} = انتقال جرم مربوط به فاز متحرك , H_{mp} = پخش گردابی

H_{ld} = پخش و نفوذ طولی ماده حل شده

H_{sm} = انتقال جرم مربوط به فاز متحرك بی حرکت شده

H_{sp} = انتقال جرم ماده حل شده به فاز ساکن

قدرت تفکیک در کروماتوگرافی (Resolution)

$$R = (t_{rB} - t_{rA}) / (t_{wA} + t_{wB})$$

t_r = زمان تأخیر برای هر جزء

t_w = عرض پیک هر جزء

$R \rightarrow 0$ پیکهای قابل تشخیص نیست

$R \sim 1$ حداقل جداسازی کمی

$R \sim 1.5$ جداسازی کامل

عامل گزینندگی (Selectivity factor) :
یا بازداري نسبي

$$\alpha = (t_{rB} - t_0) / (t_{rA} + t_0) = K'_B / K'_A$$

هر چه مقدار α به يك نزديكتر باشد جداسازي مشكلتر است 

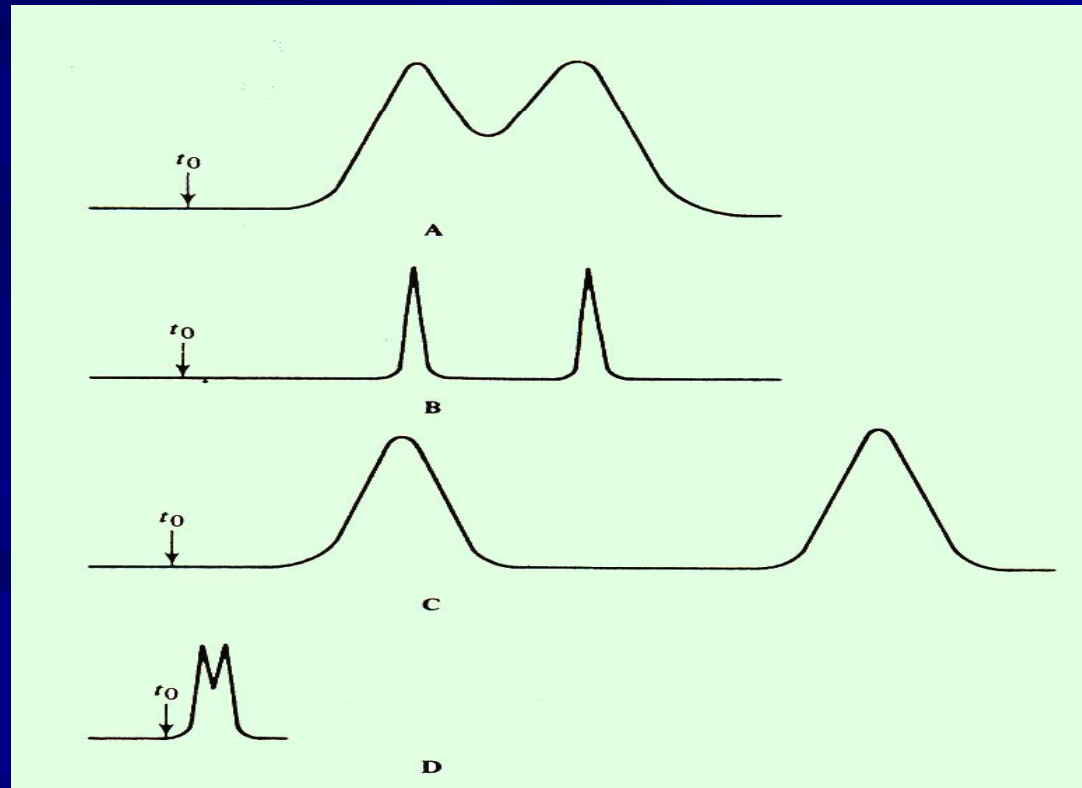
اثر گزینندگی ، کارایی و فاکتور ظرفیت بر قدرت تفکیک

(B) قدرت تفکیک خوب کارایی خوب ستون (B)

(A) قدرت تفکیک ضعیف

(D) قدرت تفکیک ضعیف فاکتور ظرفیت کم (D)

(C) قدرت تفکیک خوب گزینندگی خوب (C)



عوامل مؤثر بر قدرت تفکیک

$$R = \frac{1}{4} \sqrt{N} \left(\frac{\alpha - 1}{\alpha} \right) \left(\frac{K'}{1 + K'} \right) \quad \left| \begin{array}{l} N \rightarrow 0 \\ K' \rightarrow 0 \\ \alpha \rightarrow 1 \end{array} \right. \Rightarrow R \rightarrow 0$$

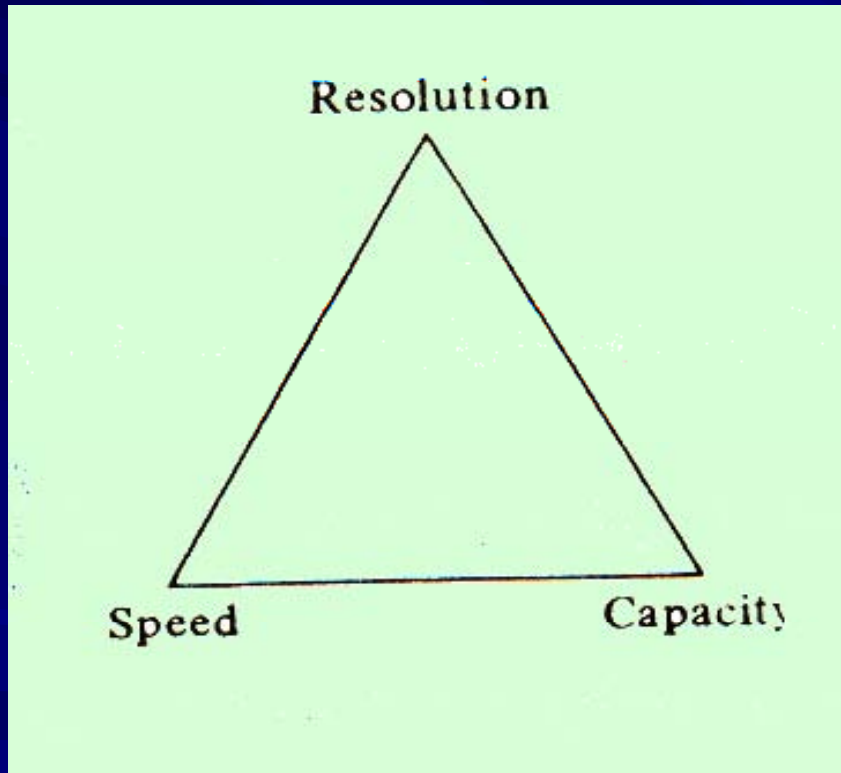
\downarrow \downarrow \downarrow
کارایی گزینندگی فاکتور ظرفیت

قدرت تفکیک از بین میرود

این سه عامل را میتوان طوری تنظیم کرد که شرایط بهینه حاصل شود. تمام عوامل را بطور همزمان نمیتوان در حد دلخواه بهبود بخشید

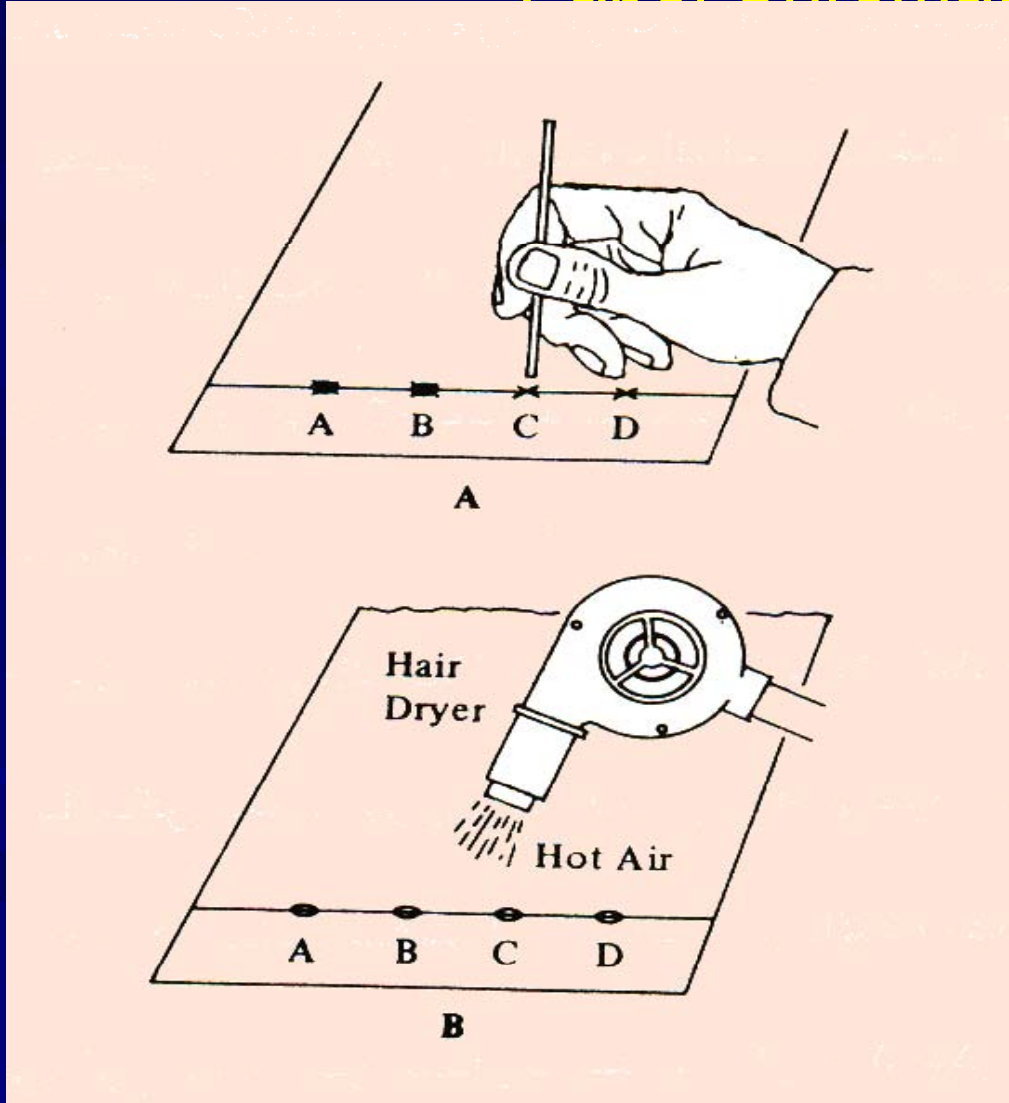
ظرفیت ستون برای پذیرش نمونه

■ ظرفیت فاز ساکن برای پذیرش نمونه در کارهای عملی عامل مهمی است که باید بهینه شود



■ ارتباط عوامل در کروماتوگرافی

کروماتوگرافي کاغذي Paper Chromatography

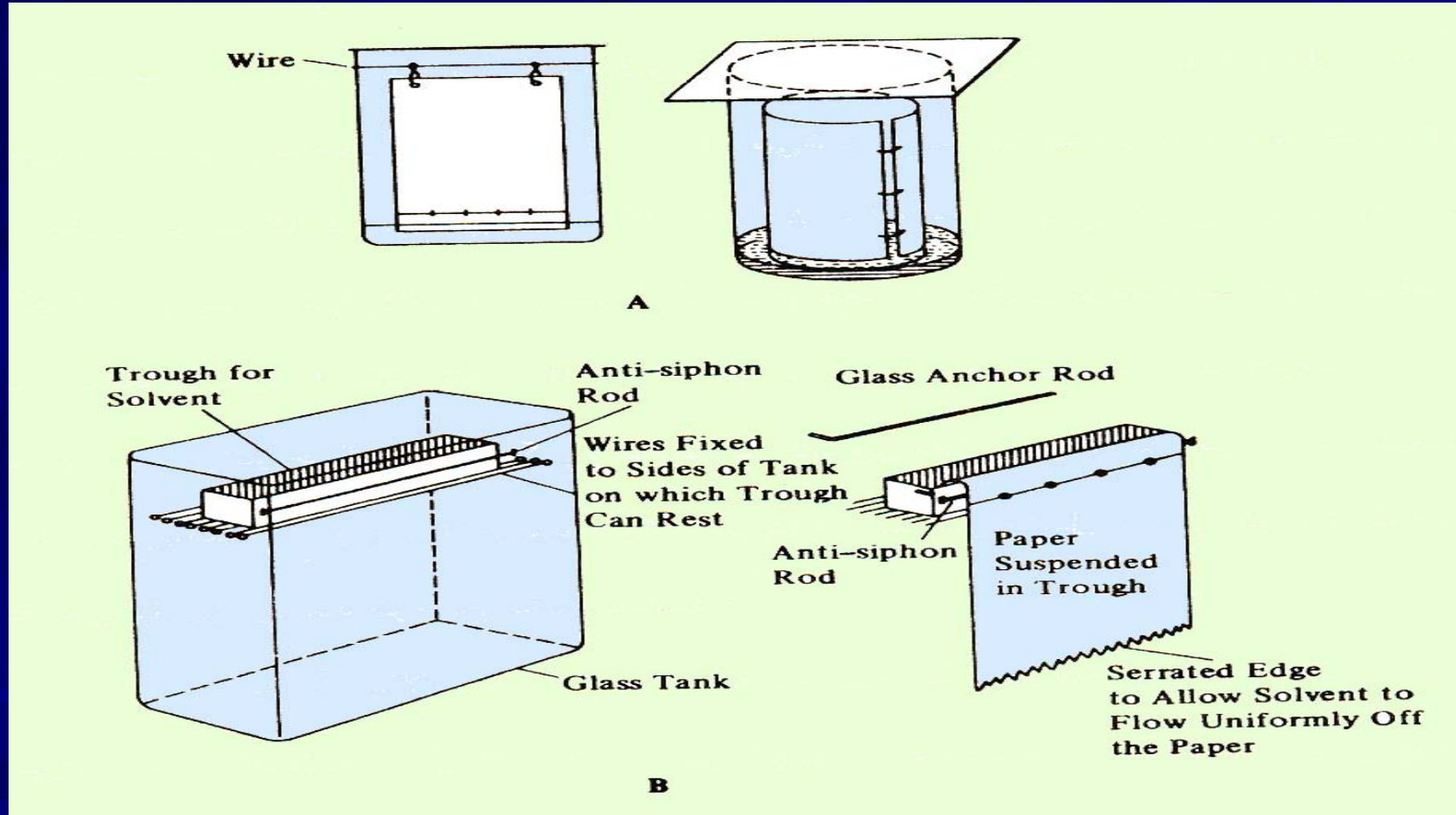


ابعاد کاغذ 5x20 cm
20x20 cm

قطر لکه حداکثر 2mm

وزن نمونه 10-50 μ g

انواع کروماتوگرافی کاغذی



B: روش پائین رونده

A: روش بالا رونده

آشکارسازی در PC

پس از جدا سازی و خشک شدن صفحه ترکیبات جدا شده به روشهای شیمیایی یا فیزیکی شناسایی می شوند

برای ترکیبات بی رنگ از سونهای رنگی شناخته شده استفاده می شود

بعضی از ترکیبات آلی غیر اشباع دارای خاصیت فلوروسانس هستند که به وسیله یک لامپ UV به سادگی قابل تشخیص هستند

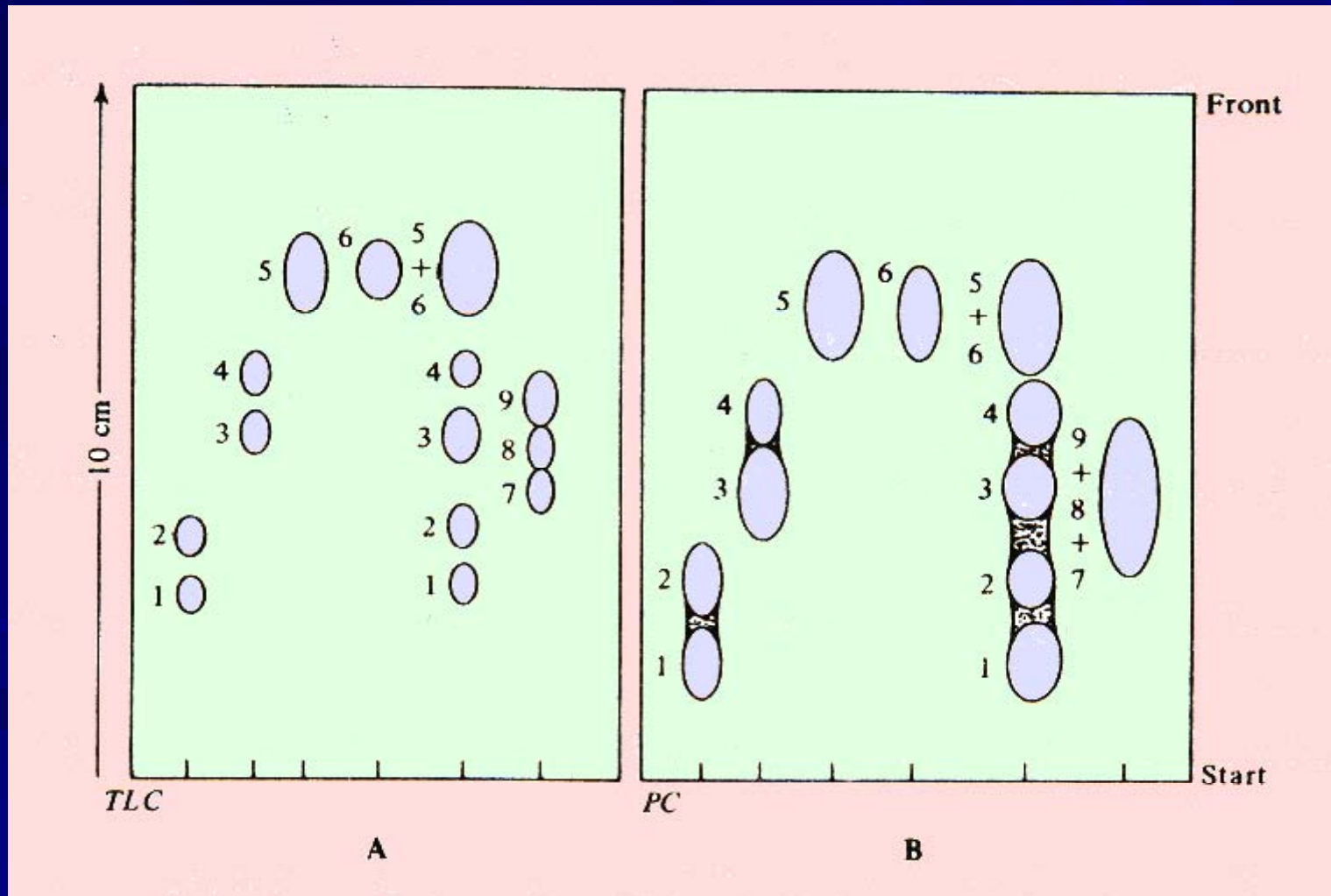
برای بعضی ترکیبات از یک ماده شاهد که مشابه نمونه است استفاده می شود

مسافت طی شده توسط ماده استاندارد X / مسافت طی شده توسط ترکیب مورد آزمایش $R_x =$

کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) Thin Layer Chromatography

- سطح صفحاتی از جنس شیشه ، آلومینیوم ، پلاستیک با یک پودر جامد متخلخل متشکل از ذرات ریز به قطر $5-40\mu\text{m}$ پوشیده می شود که فاز ساکن را تشکیل می دهد
- این مواد شامل سلیکاژل ، آلومین ، سلولز ، پلی آمید و رزینهای تعویض یونی هستند
- ضخامت لایه بین $0.2-0.3\text{ mm}$ برای کارهای تجزیه و $2-10\text{mm}$ برای کارهای کمی و تهیه ای

مقایسه TLC و PC برای جدا سازی مشابه (نوکلئوتیدها)



کروماتوگرافی ستونی مایع

■ کروماتوگرافی ستونی مایع معمولی که مایع براساس نیروی سقل از بالا به پائین حرکت می کند .

■ کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا (HPLC) یا کروماتوگرافی مایع با سرعت بالا (HSLC) در این روش قدرت تفکیک و حساسیت زیاد است و می توان جدا سازی و اندازه گیری را همزمان انجام داد .

■ در این سیستم طول ستون زیاد و عرض آن کم است . فاز متحرک با فشار بالا در ستون رانده می شود ذرات فاز ساکن بسیار ریز و فشرده هستند و این امر باعث ایجاد یک فشار معکوس می شود

فصل دهم:

کروماتوگرافی گازی (GC) Gas Chromatography

هدف کلی:

- آشنایی با مبانی نظری و عملی ، دستگاه هوری و کاربردهای کمی و کیفی .
- در این روش فاز متحرک بخار یا گاز است و فاز ساکن جامد یا مایعی است که بر بستر جامد قرار گرفته است

اصول و مبانی (GC)

$$V'_r = V_r - V_o$$

V'_r = حجم بازداري تنظيم شده يا حجم فاز شوينده

V_o = حجم بازداري فاز شوينده براي جزيي که در ستون توقيفي ندارد

V_r = حجم بازداري

$$t'_r = t_r - t_o$$

t'_r = زمان بازداري تنظيم شده يا زمان عبور فاز شوينده

t_o = زمان عبور فاز شوينده از ستون براي جزيي که در ستون توقيفي ندارد

t_r = حجم بازداري

$$V_r = t_r F_c$$

F_c = سرعت جريان تنظيم شده

در GC چون فاز متحرك گاز است و گاز نسبت به مایع تراکم پذیر است می بایست روی حجم تنظیم شده تصحیحی انجام شود تا حجم واقعی V_n به دست آید

$$V_n = J V'_r$$

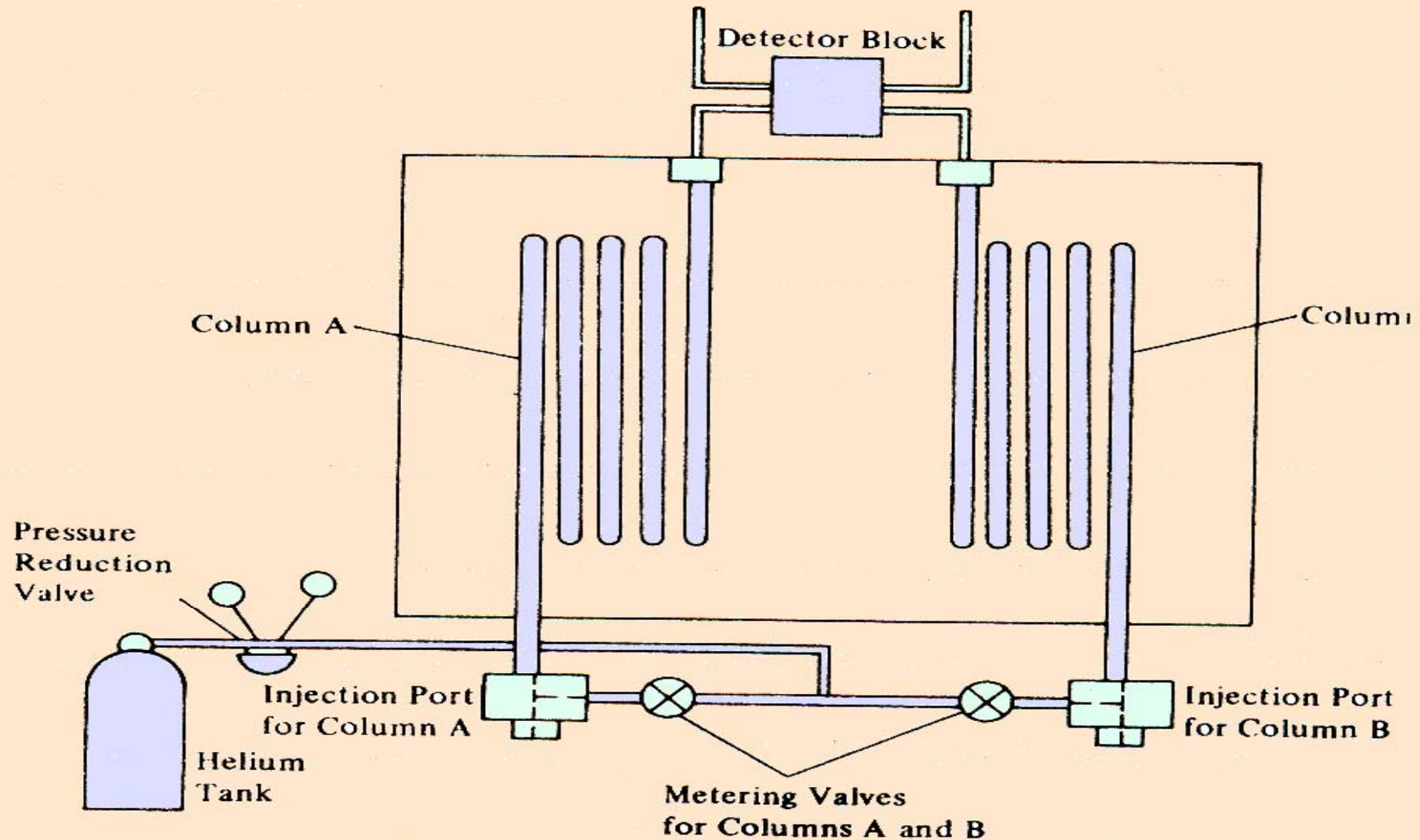
$$J = 3/2 [(P_i/P_o)^2 - 1 / (P_i/P_o)^3 - 1]$$

P_i = فشار ورودی

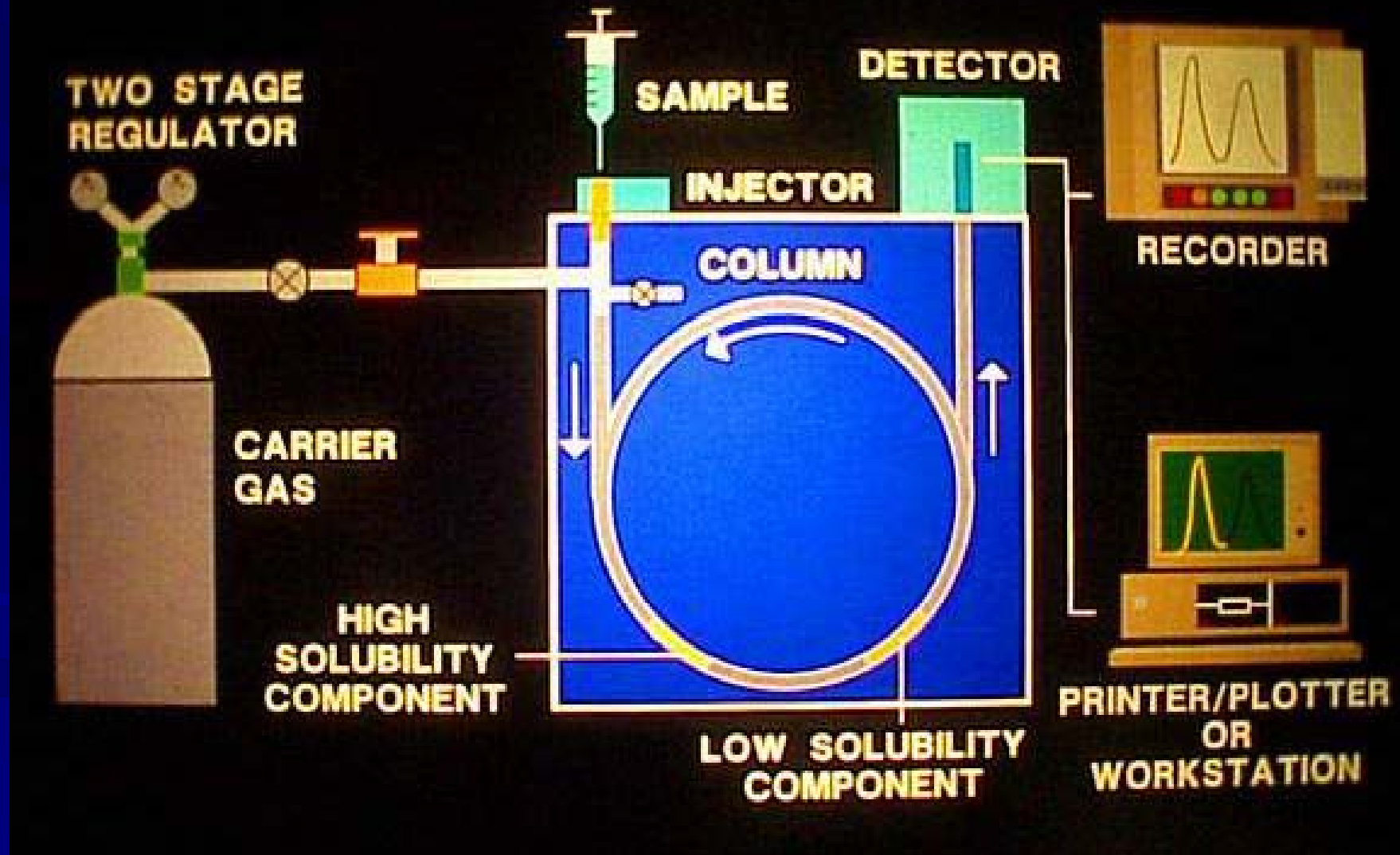
P_o = فشار خروجی

J = ضریب تصحیح

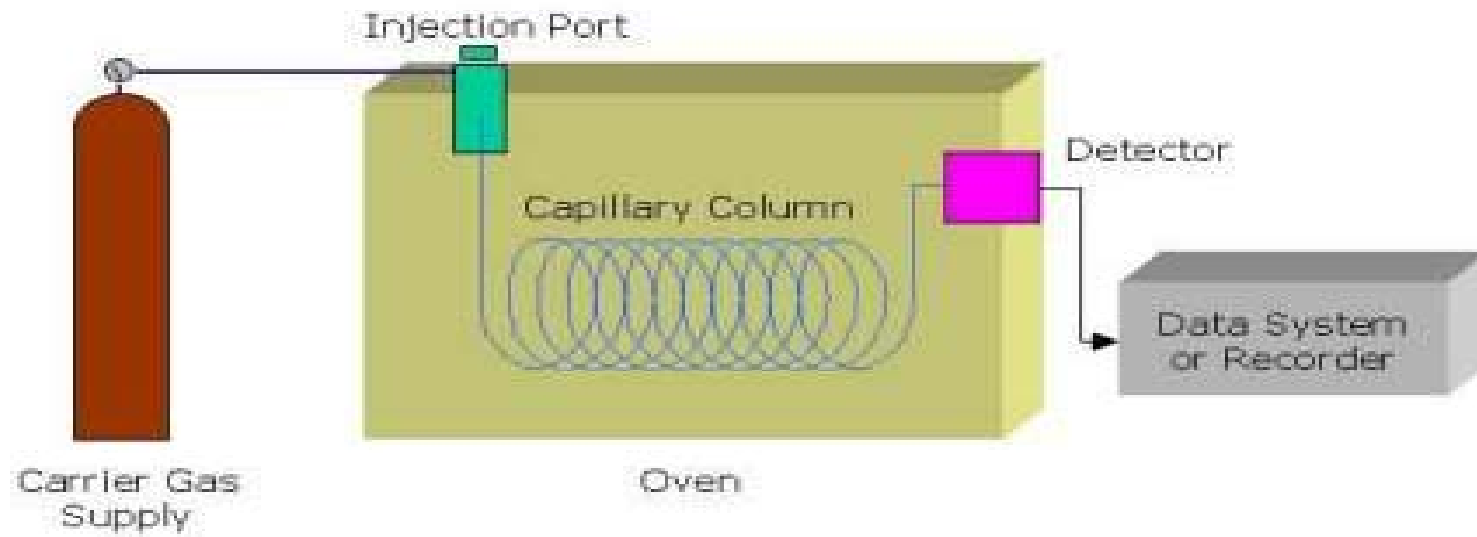
دستگاه هوری کروماتوگرافی گازی:

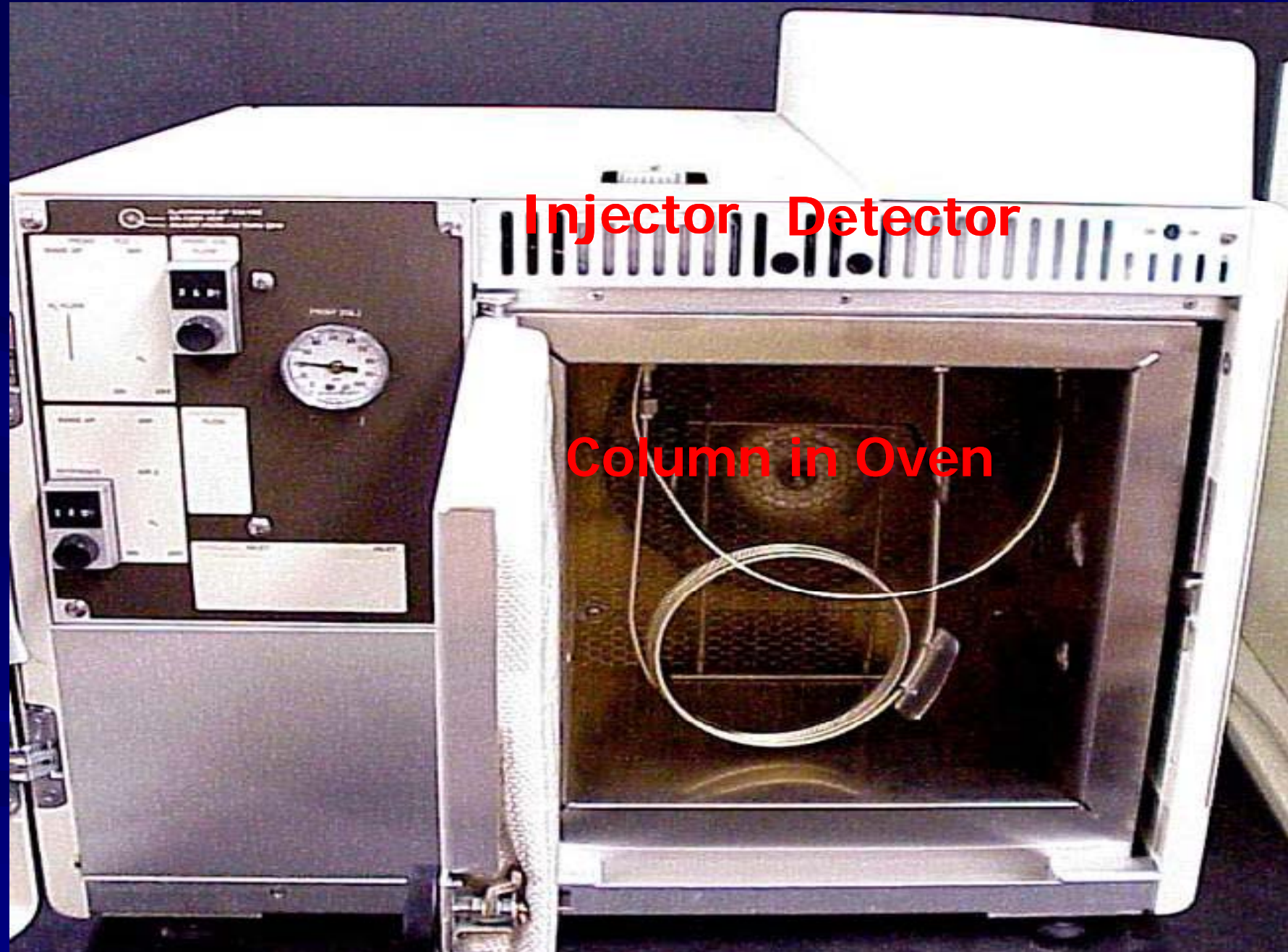


GC ANALYSIS



Gas Chromatograph





Injector Detector

Column in Oven

ستونهای کروماتوگرافی گازی:

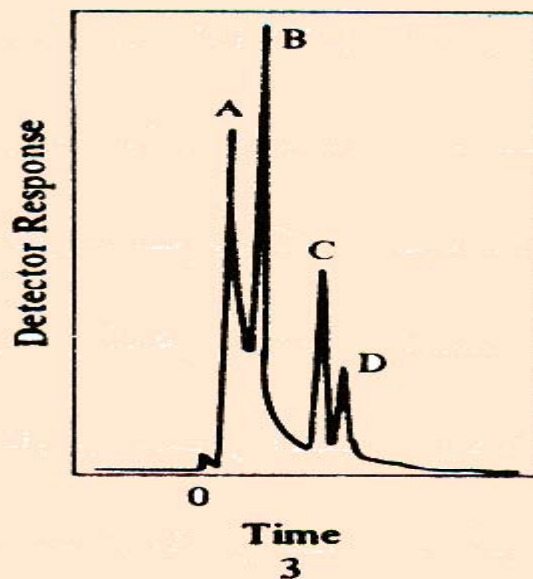
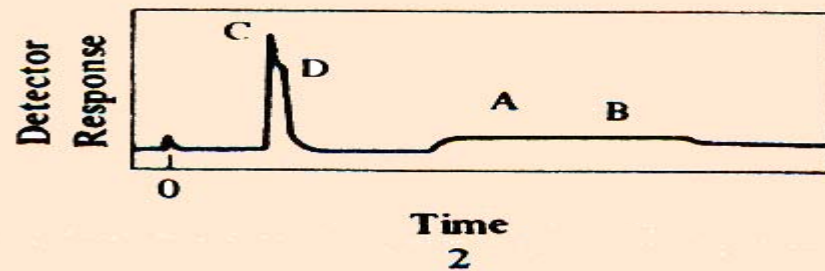
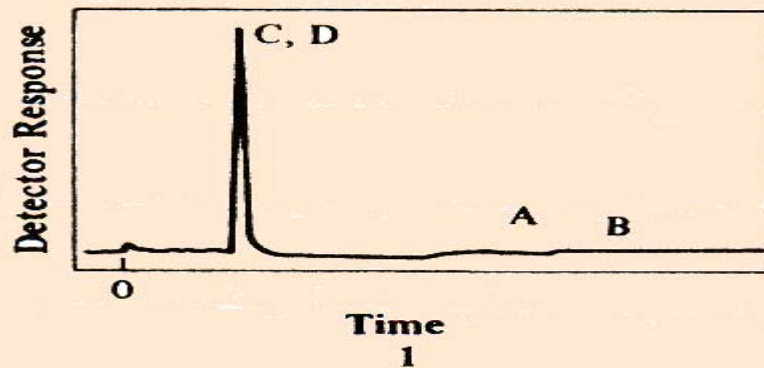
- جنس ستون : آلومنیوم ، مس ، فولاد زنگ نزن و شیشه یا کوارتز .
- فاز ساکن : ذرات جامد بی اثر با اندازه‌های مساوی از جنس دیاتومه دریایی .
- طول ستون : 25-100m و قطر داخلی 0.3-0.6 mm
- ستونهای کاپیلاری (مویینه) با حجم و قطر کمتر برای تجزیه مقادیر کم به کار می رود .

مواد پایه در ستونهای کروماتوگرافی گازی

این مواد باید پرمفد و سطح زیادی داشته باشند. معمولاً خاک دیاتومه دریایی که از اسکلت جلبکهای دریایی که متشکل از سیلیس آبدار بی شکل استفاده می شود

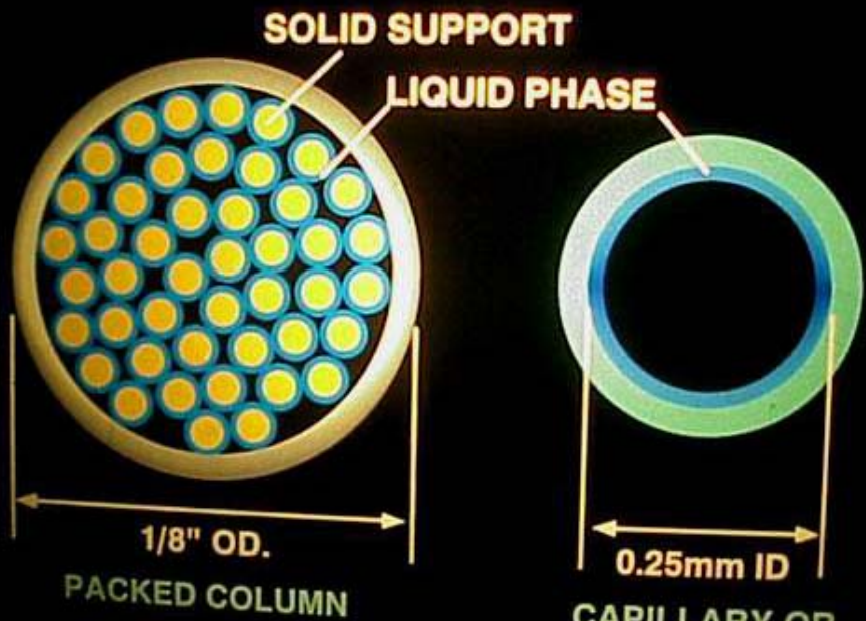
مایع فاز ساکن روی این مواد اندود می گردد و در مجموع فاز ساکن مایع را تشکیل می دهد

اگر اندود کامل نباشد بخشی از مواد پایه به صورت فاز جامد جاذب عمل می کنند



برای بهبود مرحله اندود قبل از
اندود کردن عملیات شستشو با
اسید سیلان دار کردن و غیره
انجام می شود.

PACKED AND CAPILLARY COLUMNS



PACKED COLUMN
1/8" OD.

CAPILLARY OR WCOT (WALLCOATED OPEN TUBULAR)
0.25mm ID

خواص مواد پایه دیاتومه ای

کروموزورب				
W	P	G	A	خواص
سفید	صورتی	سفید	صورتی	رنگ
گداخته- تکلیس شده	تکلیس شده	گداخته تکلیس شده	گداخته- تکلیس شده	نوع
				چگالی (g/cm ³) :
۰/۱۸	۰/۳۸	۰/۴۷	۰/۴۰	غیر فشرده
۰/۲۴	۰/۴۷	۰/۵۸	۰/۴۸	فشرده
۱/۰	۴/۰	۰/۵	۲/۷	سطح (m ² /g)
۰/۲۹	۱/۸۸	۰/۲۹	۱/۳	سطح (m ² /cm ³)
%۱۵	%۳۰	%۵	%۲۵	حداکثر فاز مایع قابل تحمل
۸/۵	۶/۵	۸/۵	۷/۱	pH
کمی مشکل	آسان	آسان	آسان	سهولت کار با آن

مشخصات تعدادی از موادی که بعنوان فاز ساکن به کار می رود

فاز ساکن	ساختار	حداکثر درجه حرارت (°C)	موارد استفاده
اسکووالن	۲ و ۶ و ۱۰ و ۱۵ و ۱۹ و ۲۳- هگزامتیل تتراکوزان	۱۵۰	هیدروکربنها، گازها
SE - 30	پلی دی متیل سیلوکسان	۳۵۰	گازها، هیدروکربنها، آلدییدها، کتونها
OV - 3	پلی فنیل متیل دی متیل سیلوکسان	۳۵۰	الکلها، اسیدهای چرب، استرها، آروماتیکها
OV - 7	پلی فنیل متیل دی متیل سیلوکسان	۳۵۰	آروماتیکها، هتروسیکلها
DC - 710	پلی متیل فنیل سیلوکسان	۳۰۰	آروماتیکها

فاز ساکن	ساختار	حداکثر درجه حرارت (°C)	موارد استفاده
OV - 22	پلی فنیل متیل دی فنیل سیلوکسان	۳۵۰	الکلها، آروماتیکها
OF - 1	پلی تری فلوئورو پروپیل متیل سیلوکسان	۲۵۰	الکلها، آمینو اسیدها، استروئیدها، ترکیبات نیتروژن دار
XE - 30	پلی سیانومتیل سیلوکسان	۲۷۵	مواد مخدر، الکاوییدها، ترکیبات هالوژن دار
کربوواکس 20M	پلی اتیلن گلی کول	۲۵۰	الکلها، استرها، حشره کشها، روغنهای اسانسی
- DEG آدیپات	دی اتیلن گلی کول آدیپات	۲۰۰	اسیدهای چرب، استرها، حشره کشها
- DEG سوسکینات	دی اتیلن گلی کول سوکسینات	۲۰۰	استروئیدها، آمینو اسیدها، الکلها
TCEP	تریس - سیانواتوکسی پروپان	۱۷۵	الکلها، استروئیدها، حشره کشها

تهیه ستون :

■ سه عامل مهم در تهیه ستونهای کروماتوگرافی گازی بکار می رود :

۱- آغشته کردن ماده پایه به فاز ساکن مایع .

۲- پر کردن ستون از این ماده پرکننده .

۳- آماده سازی ستون قبل از نصب در کروماتوگرافی و استفاده از آن

■ ستون مناسب ستونی است که در زمانی کوتاه ؛ بهترین نتایج از آن حاصل شود .

سیستم ورودی به ستون:

■ سیستم ورودی می بایست با دمای بالا باشد که به محض ورود نمونه ، به بخار تبدیل شود

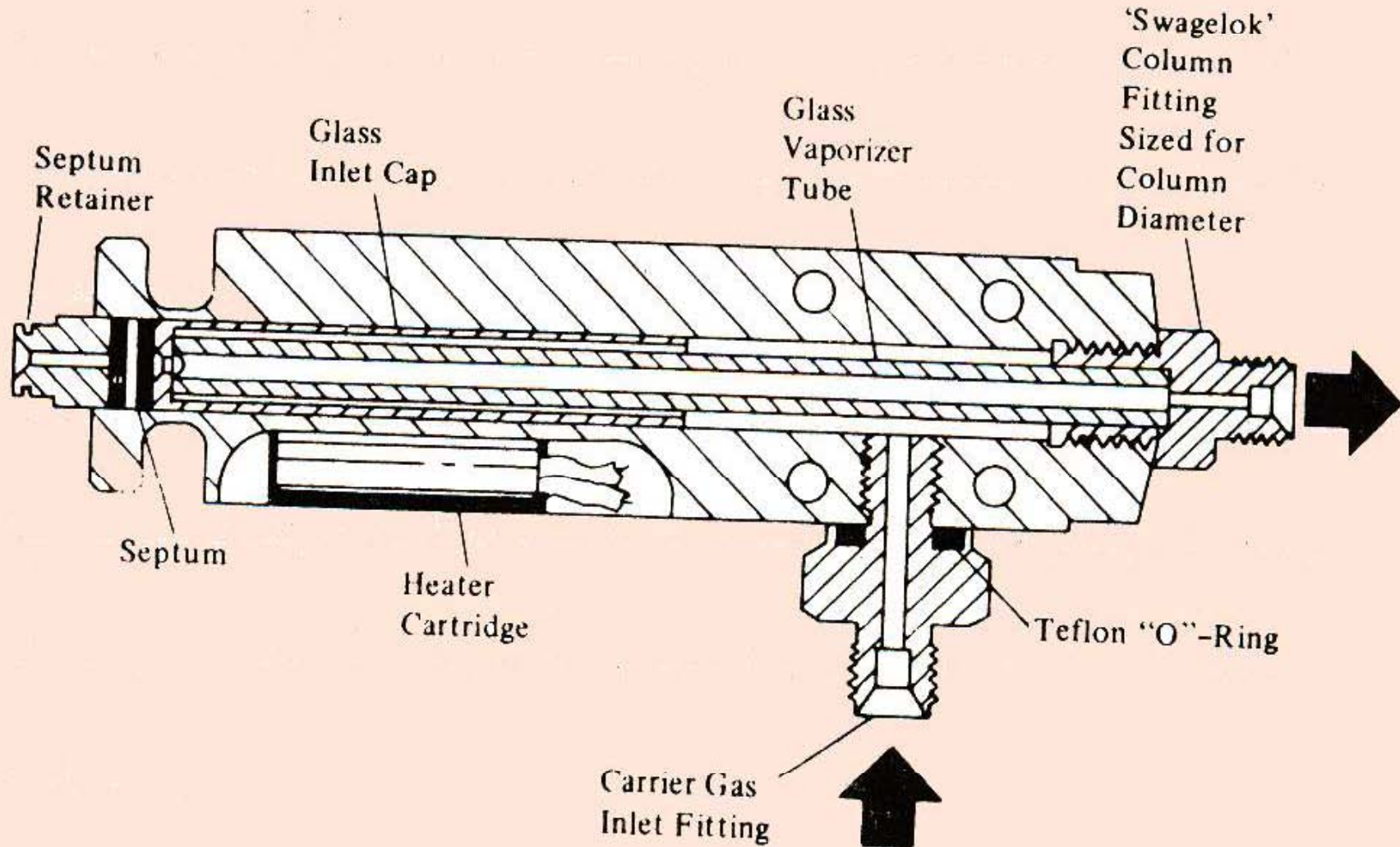
■ حجم نمونه در حد نانولیتتر که با سرنگهای میکرولیتر تزریق می شود

■ انواع سیستمهای ورودی:

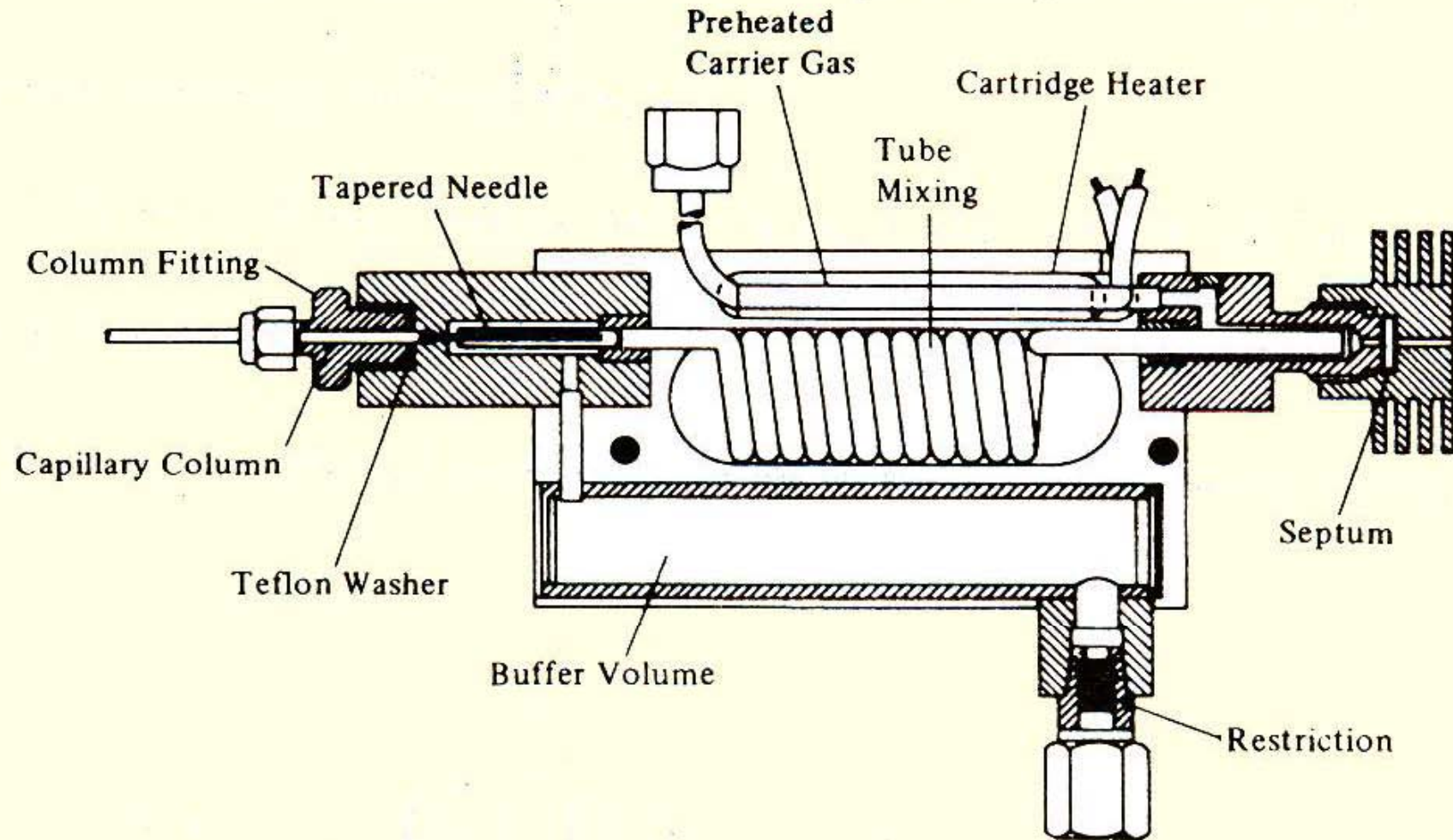
۱- سیستم ورودی یکجا تبخیر کننده

۲- سیستم ورودی شکافنده

سیستم ورودی بکجا تبخیر کننده



سیستم ورودی شکافنده



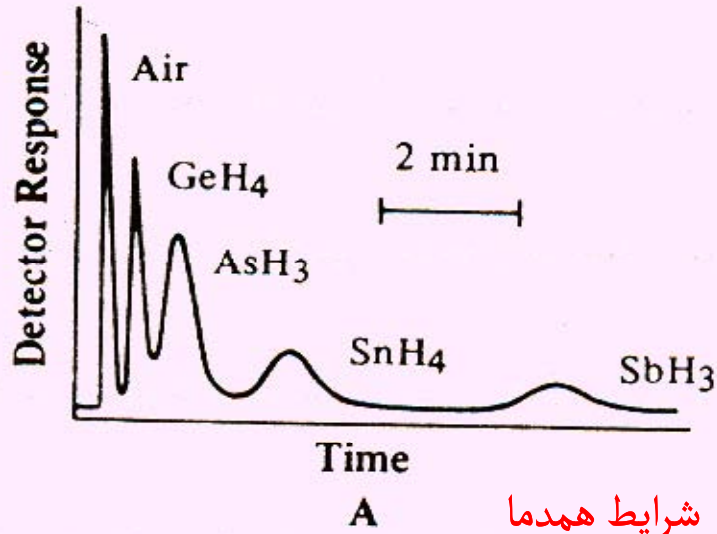
آشکارسازهای معمولی در کروماتوگرافی

آشکارساز هدایت گرمایی (TCD) Thermal Conductivity Detector

آشکارساز یونی شدن در اثر شعله (FID) Flame Ionization Detector

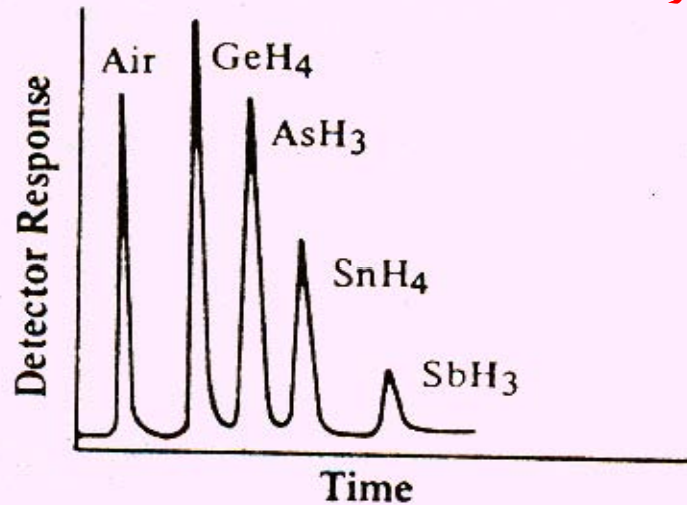
آشکارساز ربایش الکترون (ECD) Electron Capture Detector

تجزیه کیفی



شرایط همدم

شرایط مناسب برای ستون . مواد پرکننده .
فاز مایع . سرعت عبور گاز حاصل و برنامه
دمایی برای جداسازیهای خوب لازم است



B دمای برنامه ریزی شده

تأثیر دما و برنامه دمایی بر کیفیت
جداسازی

تجزیه کمی

- سطح زیر پیک متناسب با غلظت ترکیب مربوط به آن پیک است
- منحنی کالیبراسیون با مواد استاندارد بجای تعیین سطح زیر پیکها ضروری است
- تجزیه گازی خروجی از دودکشهای صنعتی جهت اندازه گیری مواد سمی و سرطان زا
- اندازه گیری مواد مخدر و مواد بیولوژیکی در خون و ادرار
- اندازه گیری داروها ، بعضی از سموم و مواد غذایی

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