

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



بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



نام درس: شیمی تجزیه دستگاهی
تعداد واحد درسی: سه واحد
منبع: کتاب شیمی تجزیه دستگاهی (جلد ۱ و ۲)
از انتشارات دانشگاه پیام نور
مترجم: دکتر سید احمد میرشکرایی-نادره رائی
تهیه کننده اسلاید: دکتر زرین اسحاقی

جلداول

- فصل اول : مقدمه ای بر روشهای طیف بینی
- فصل دوم: طیف بینی جذبی ماوراء بنفش و مرئی
- فصل سوم: طیف بینی زیر قرمز و رامان
- فصل چهارم: فلورسانس و فسفرانس ملکولی
- فصل پنجم: طیف سنجی نشر شعله ای, جذب اتمی و فلورسانس اتمی

جلد دوم

- فصل ششم : طیف بینی رزونانس مغناطیسی هسته
- فصل هفتم : طیف سنجی پرتو X
- فصل هشتم : طیف سنجی جرمی
- فصل نهم : کروماتوگرافی فاز جامد و مایع
- فصل دهم : کروماتوگرافی گازی

فصل اول

مقدمه ای بر روشهای طیف بینی

● هدف :

دانشجو ضمن آشنایی با محدوده طول موج و فرکانس تابشهای الکترومغناطیسی و کاربرد آنان ، بطور اجمالی مهمترین روشهای طیف بینی را از نقطه نظر محدوده انرژی و عملکرد، دستگاہوری کلی و کاربرد ها مرور می نماید.

مفهوم طیف بینی

- کلمه طیف بینی به معنای جداسازی، کشف و ثبت تغییرات انرژی هسته ها، اتمها، یونها و یا ملکولهاست.
- طیف بینی شاخه ای از علم فیزیک است که در همه روشهای آن از طریق اندازه گیری طیف ها، برهمکنش تشعشعات الکترومغناطیس با سطوح انرژی کوانتایی ماده مورد بررسی قرار می گیرد.

برهم کنش تابش با ماده و آثار و نتایج آن

تابش جذب شده

تغییرات انرژی مربوطه

- مرئی، ماوراء بنفش یا اشعه X
- زیر قرمز
- تغییرات انرژی
- گذارهای الکترونی، تغییرات چرخشی یا ارتعاشی
- ارتعاشات ملکولی همراه با تغییرات چرخشی
- تغییرات چرخشی
- فرکانس رادیویی
- زیر قرمز دور یا میکرو موج
- تغییرات حاصل بسیار ضعیف است و فقط در میدان مغناطیسی قوی قابل مشاهده است

تشعشعات الکترومغناطیس و ویژگی های آنان

EM radiation

Energy of photon = $h\nu$

h - Planck's constant

ν - frequency (sec⁻¹)

$$\lambda\nu = c$$

c - speed of light

Common λ units

$\mu\text{m} - 10^{-6} \text{ m}$

$\text{nm} - 10^{-9} \text{ m}$

$\text{\AA} - 10^{-10} \text{ m}$

As λ increases, the frequency and energy of the photon decreases.

انواع تشعشعات الكتر ومغناطيس

EM radiation

Type	wavelength	Interaction
γ	< 10 nm	nuclear emission
X-ray	< 10 nm	atomic ionization
UV	10-380 nm	electronic transitions
Vis	380-800 nm	electronic transitions
IR	800nm-100 μ m	bond interaction
Radio	meters	nuclear absorption

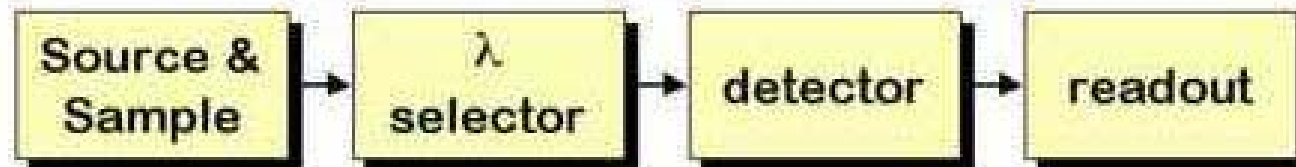
ساختمان دستگاههای طیف سنجی

اجزای اصلی یک طیف سنج

- منبع نور
 - انتخابگر طول موج
 - سل حاوی نمونه
 - Detector (آشکارساز)
 - Read out (ثبات و یا خروجی)
- آرایش این اجزاء در دستگاه تابع روش است.

آرایش اجزاء در روشهای نشری

Emission



With emission methods, the sample is an integral portion of the source. It is used to produce the EM radiation that will be measured.

آرایش اجزاء در روشهای جذبی

Absorbance

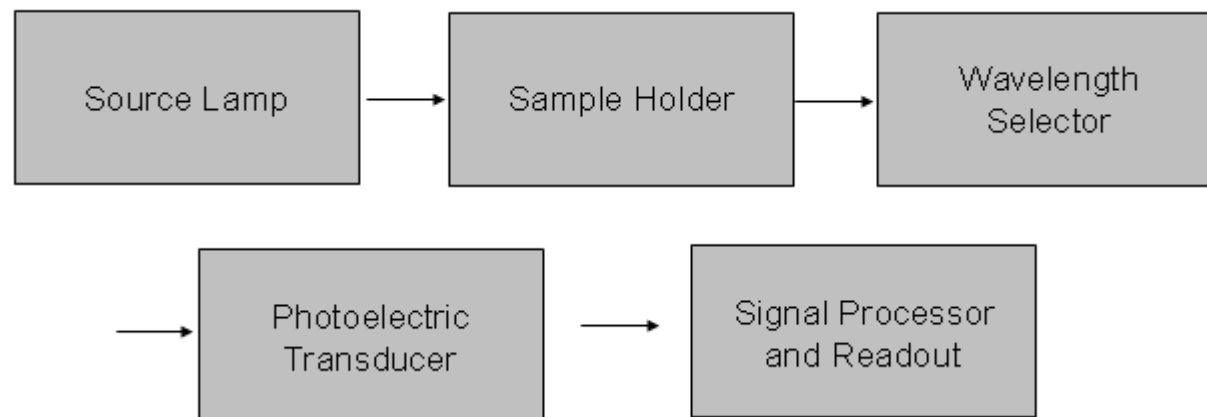


Common arrangement for UV-Vis



Common arrangement for IR

Component Configuration for Optical Absorption Spectroscopy

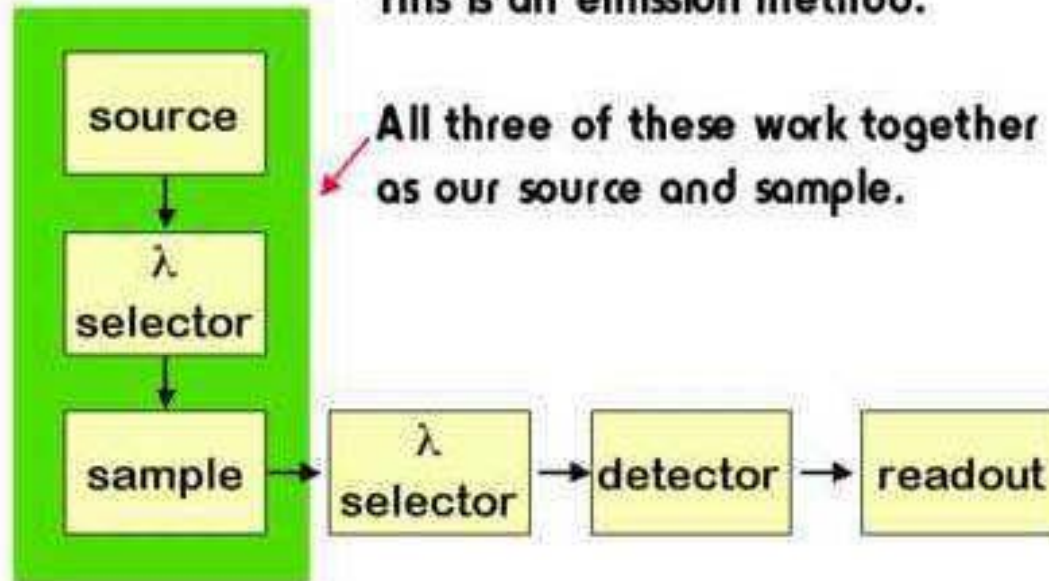


آرایش اجزاء در روشهای فلئورسانس

Fluorescence

This is an emission method.

All three of these work together as our source and sample.



اجزای اپتیکی

- شامل شکافها, آئینه ها, لنز ها و کنترل کننده ها

جنس لنزهای مورد استفاده در روشهای مختلف

- Visible** - ordinary glass or silica
- UV** - fused silica or quartz
- IR** - KCl, NaCl, IRTRAN

منابع - Sources

- در روشهای طیف سنجی بطور عمومی به محدوده وسیعی از طول موجها با شدت مشخص نیاز داریم لذا منبع نوری یکی از اجزای مهم سیستم است.

لامپ تنگستن, منبع نوری ناحیه مرئی

Visible source - W lamp

The tungsten lamp is similar to a normal light bulb.

λ range: 350-2200 nm

Useful in visible and near IR range.

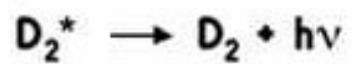


لامپ دوتریوم, منبع نوری ناحیه فرابنفش

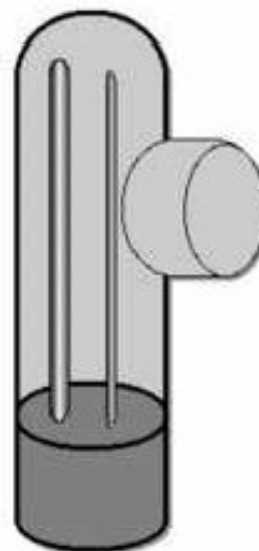
UV source

D₂ lamp

D₂ + electrical energy



λ range: 160-380 nm



منابع حرارتی ناحیه زیر قرمز

IR sources

All are essentially heater elements. IR radiation is produced by passing a current through the element.

Nernst glower - ZrO_2 /yttrium oxides
400 - 20,000 nm

NiChrome wire - 750 - 20,000 nm

Globar - SiC rod - 1200 - 40,000 nm

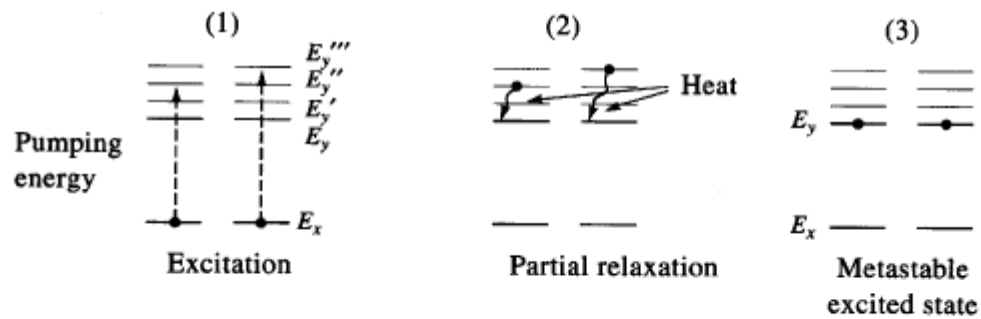
طبقه بندی منابع

- **منابع خطی:** این منابع طیف های خطی خاصی را تولید می نمایند. مهمترین منبع خطی **لیزر** است و در نواحی مختلف طیفی کاربرد دارد از جمله: UV-Vis , IR, Raman و روشهای FT.
- از **لیزر** زمانی که به شدت بالا و منابع خطی باریک نیاز داریم استفاده می شود.

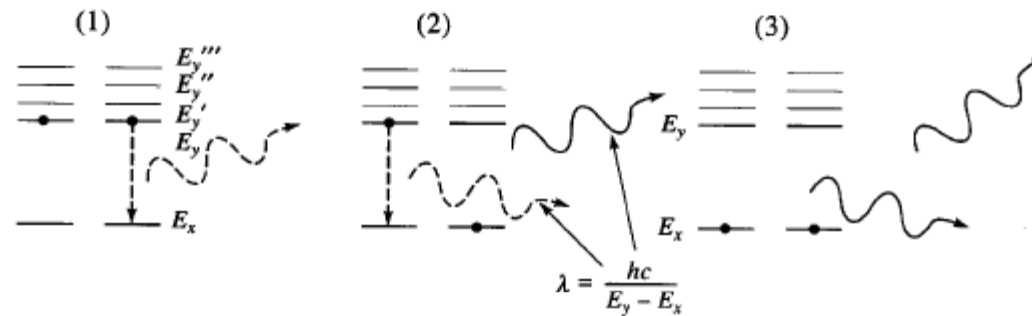
Laser

Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation

(a) pumping of excited state (b) stimulated emission to produce emission (Fig. 7-5)



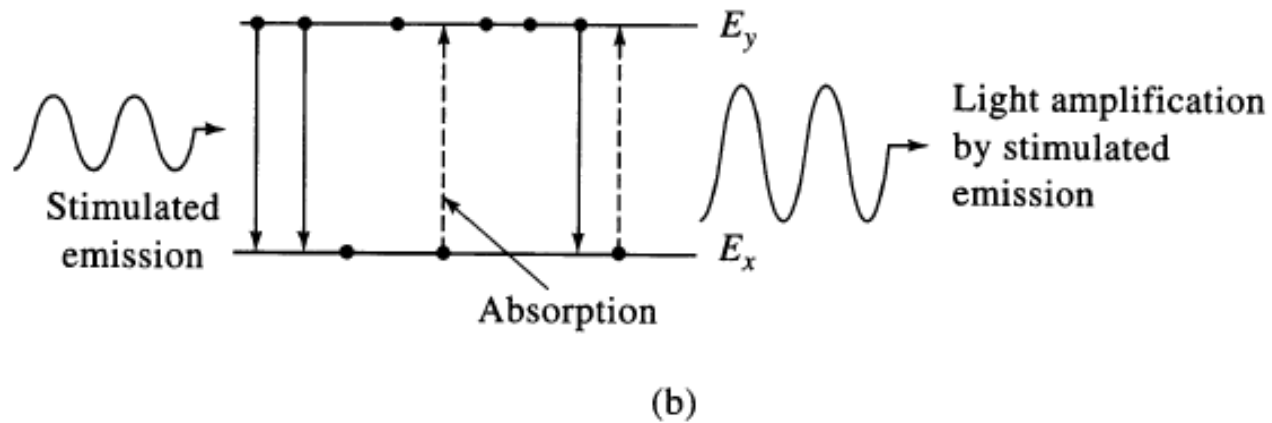
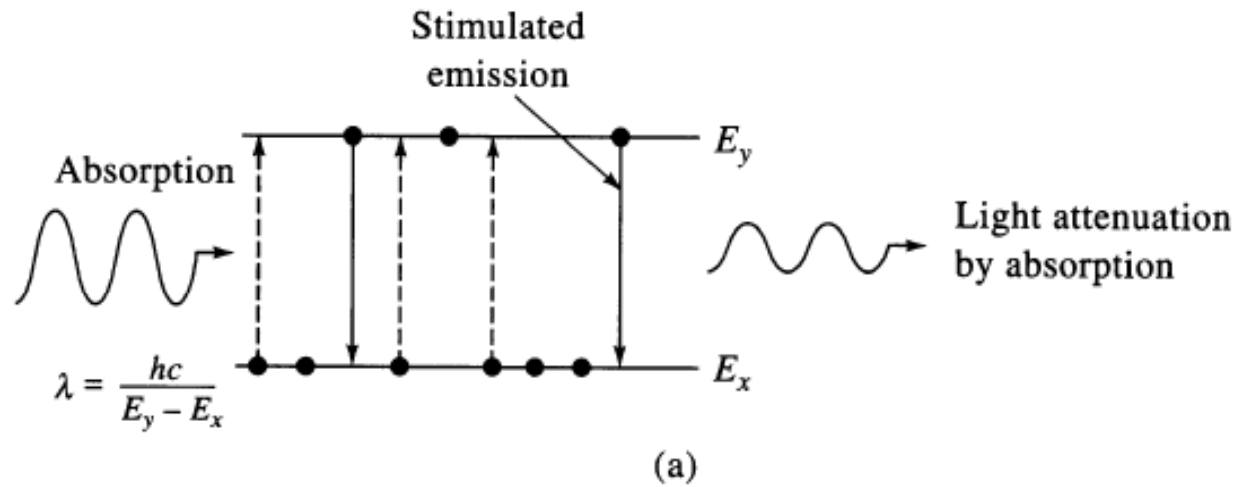
(a) Pumping (excitation by electrical, radiant, or chemical energy)



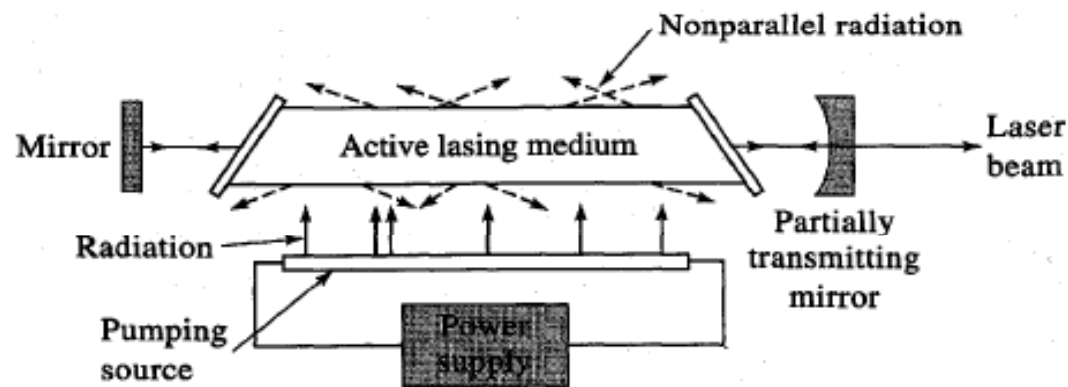
(b) Spontaneous emission

Z.ES II(III)

Population Inversion and Amplification:



Lasing medium can be solid (Nd:YAG, semiconductor diode laser AlGaAs), gas (noble gas Ar^+ , He/Ne, CO_2 , N_2) or liquid (dye)

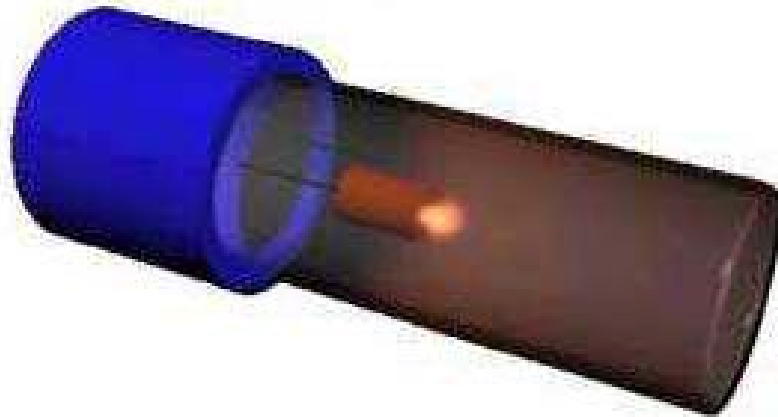


- Advantages •
- intense
 - monochromatic (line sources)
 - pulsed (10^{-15} - 10^{-6} s) or continuous wave (cw)
 - coherent
 - small beam divergence

لامپ کاتدی تو خالی-منبع خطی جذب اتمی

Hollow cathode lamp

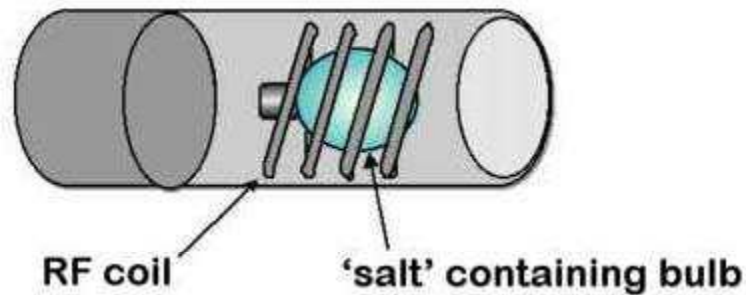
This source produces emission lines specific for the element used to construct the cathode.



لامپ تخلیه بدون الکترود - منبع خطی جذب اتمی

Electrodeless discharge lamp

Similar to a hollow cathode lamp in its use, it produces spectral lines by RF excitation of a metal salt - used for more volatile or non-conducting materials.



منابع پیوسته

Continuum sources produce broad range of λ 's (often blackbody)

Heated solid (Globalar, nichrome wire) (1-40 μm)

Tungsten lamp (300-3000 nm)

Quartz Tungsten Halogen (QTH) lamp (200-3000 nm)

high temperature (3500 K)

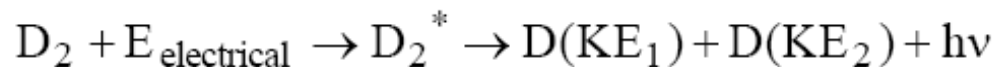
Evaporation $\text{W(s)} \rightarrow \text{W(g)}$

$\text{W(g)} + \text{I}_2(\text{g}) \rightarrow \text{WI}_2(\text{g})$

Redeposition $\text{WI}_2(\text{g}) + \text{W(s)} \rightarrow \text{W(s)} + \text{I}_2(\text{g})$

D_2 lamp or Hg/Xe arc-lamp - (160-400 nm)

electronic excitation



$$\text{KE}_1 + \text{KE}_2 + h\nu = E_{\text{electrical}} - \text{BDE}$$

bond dissociation energy

سل نمونه

Cell - Cuvttes

- این سل ها باید دارای ویژگی های زیر باشند
- جایگاه مناسبی برای نگهداری نمونه باشد
- در برابر طول موجهای مورد استفاده شفاف باشد
- دارای ابعاد ثابتی باشد (به عنوان مثال در روش UV/VIS از یک سانتی متر طول مسیر عبور نور استفاده می شود)

جنس سل ها در روشهای مختلف و محدوده طول موج مورد استفاده

Sample cells

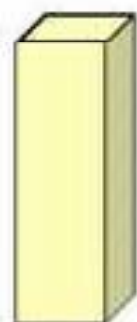
Cell materials

UV	quartz, fused silica
Visible	glass, plastic (UV cells can be used)
IR	KBr, NaCl crystals are most common

material	nm range
silica	150 - 3000
glass	375 - 2000
plastic	380 - 800

نمونه ای از سل های متداول

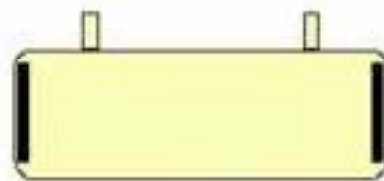
Sample cells



standard liquid cuvette



liquid sandwiched between two NaCl plates for IR

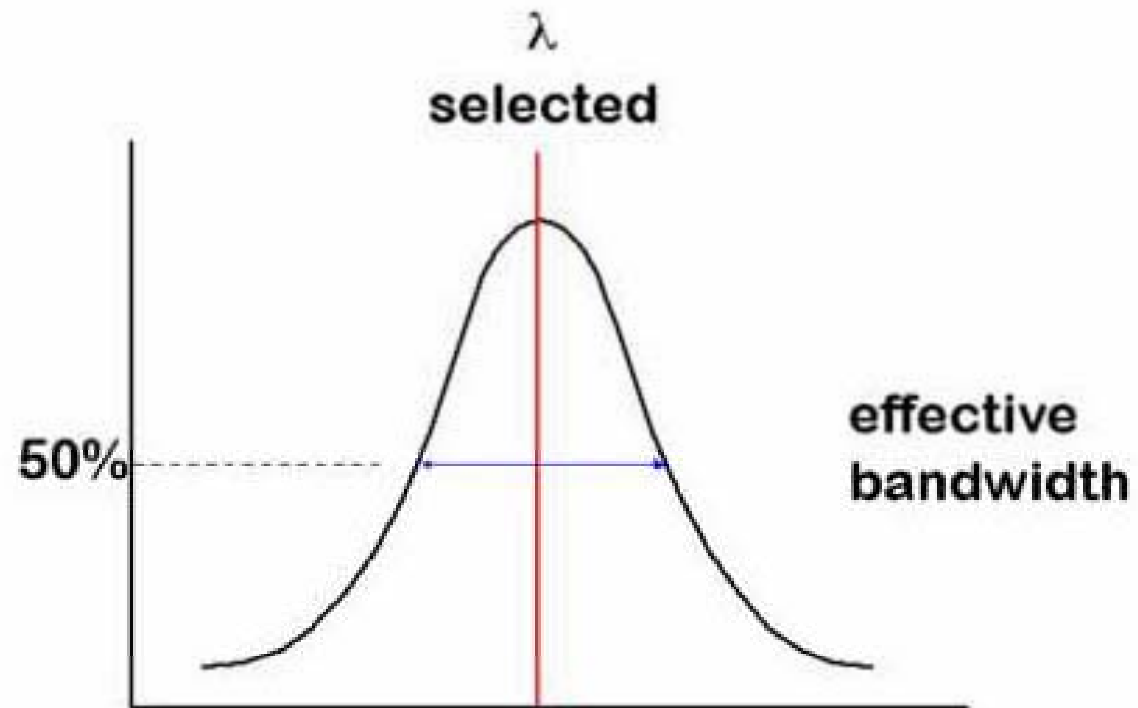


sample cell for gases

انتخابگر طول موج

وظیفه اصلی انتخابگر طول موج ، انتخاب یک طول موج معین از بین دسته شعاعهای منبع است که این طول موج خاص از داخل نمونه می گذرد و در زمان معینی به دتکتور می رسد .

Wavelength selectors

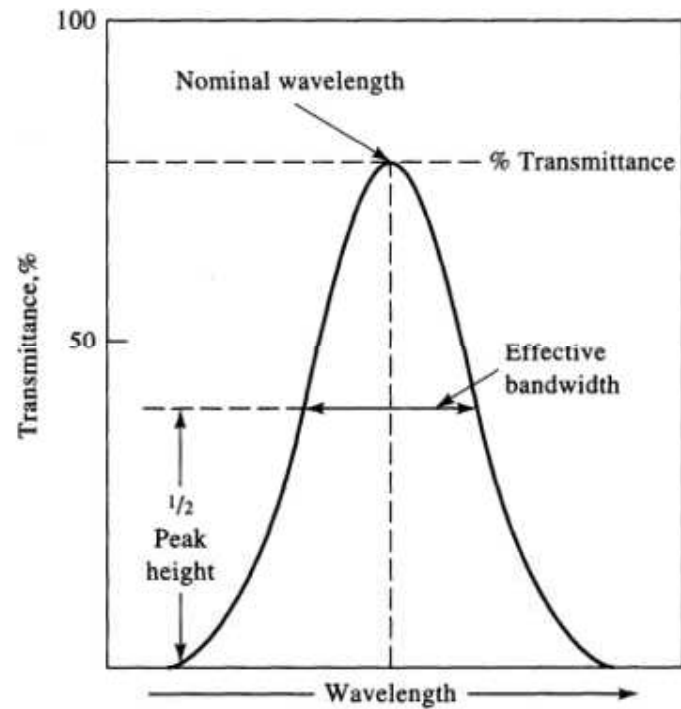


فیلتر ها

- ساده ترین ابزار انتخاب طول موج فیلتر است.
- هدف آن انتخاب یک محدوده باریک طول موج و اجازه عبور دادن به آن است.
- این فیلتر ها به دو دسته فیلترهای **جذبی** و **تداخلي** تقسیم می شوند.

فیلتر جذبی

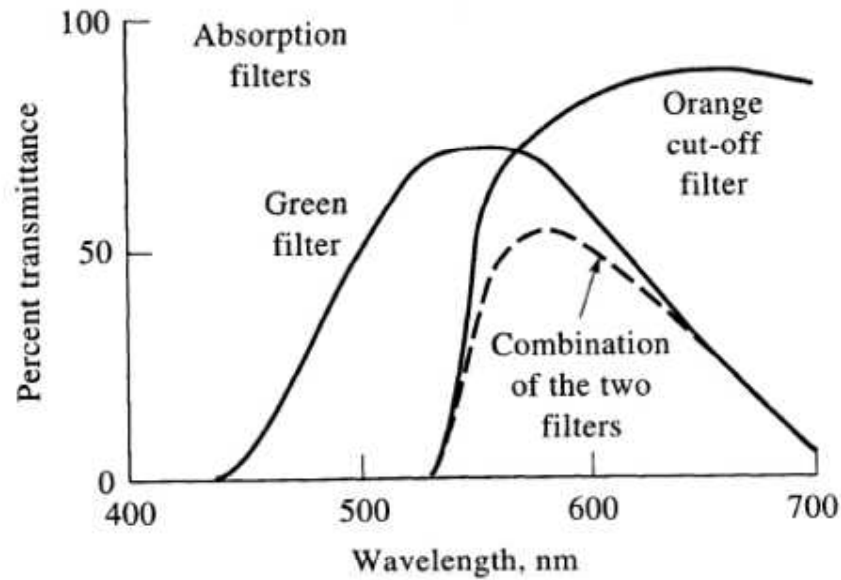
Ideal Output:



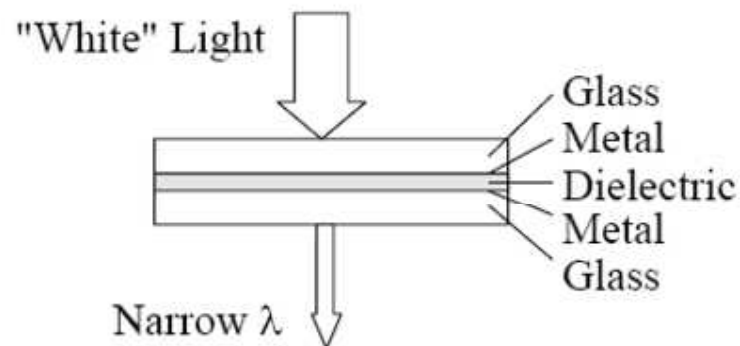
Filters:

Absorption filter - colored glass or dye between two glass plates

فیلتر تداخلی



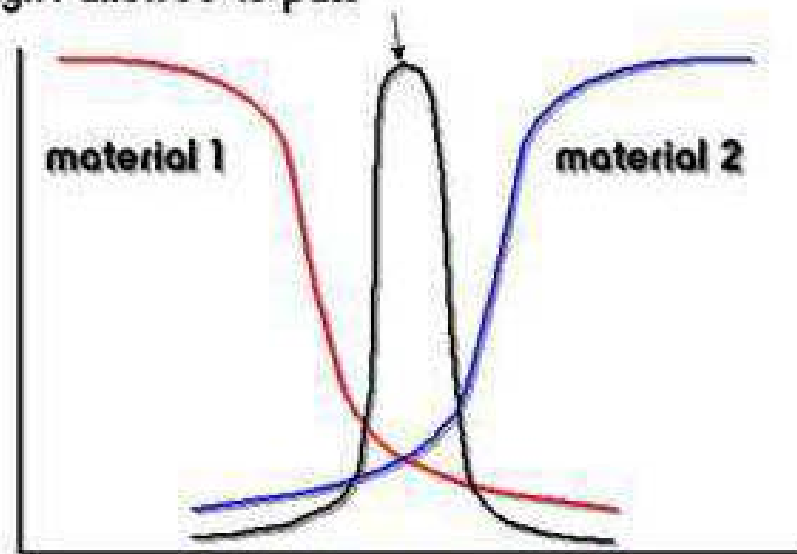
Interference (Fabry-Perot) filter - two thin sheets of metal sandwiched between glass plates, separated by transparent material



Wavelength selectors

Absorbance filters

light allowed to pass

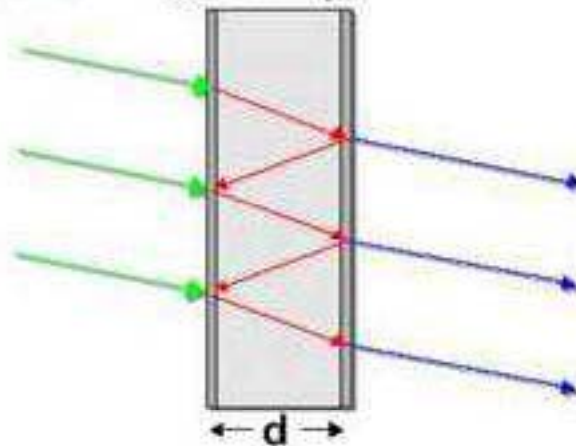


Colored glass plates are used to absorb the λ that are of no interest.

Wavelength selectors

Interference filters

Thin coating of
 CaF_2 or MgF_2



$$\lambda_{\text{MAX}} = \frac{2 d n}{N}$$

where:
 d = thickness
 n = refractive
index
 N = order

مونوکر و ماتور

- یک جایگزین مناسب برای فیلتر ها که توانایی جداسازی و انتخاب طول موجهای خاصی را با دقت بالا دارد.

منشور

- یکی از عوامل تفرق نور در مونوکروماتور ها منشور است. این وسیله طول موجهای متفاوت را تحت زوایای مختلف متفرق می سازد.

Visible - quartz

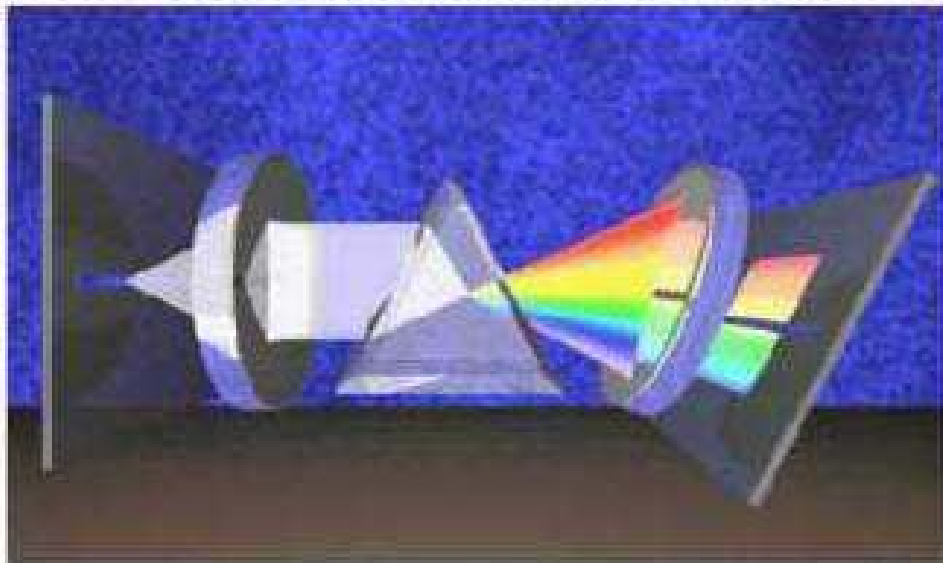
UV - N/A

IR - NaCl, KCl

Not commonly used in modern instruments.

Wavelength selectors

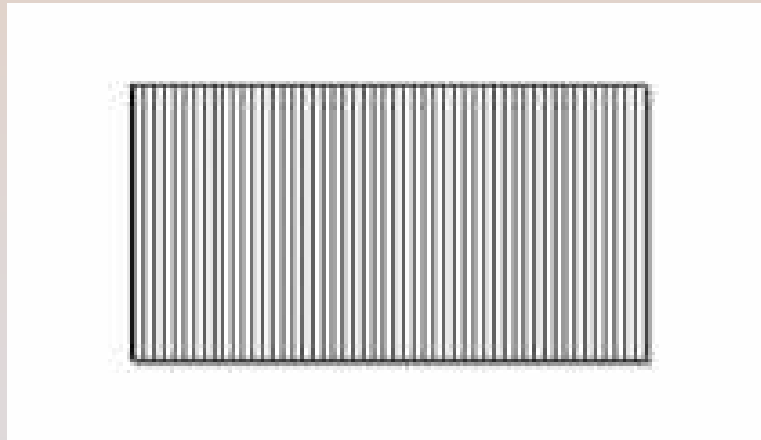
Bandwidth is a function of the exit slit width.



Changing the position of the prism will change the λ that will pass through the exit slit.

شکاف - Grating

- عامل تفرق در مونوکروماتور است.
- تشکیل شده از صفحات براق در ابعاد کوچک که شکافهایی بصورت موازی روی آن حک شده است.



Wavelength selectors

Gratings

These are ranked by the number of lines or grooves/mm.

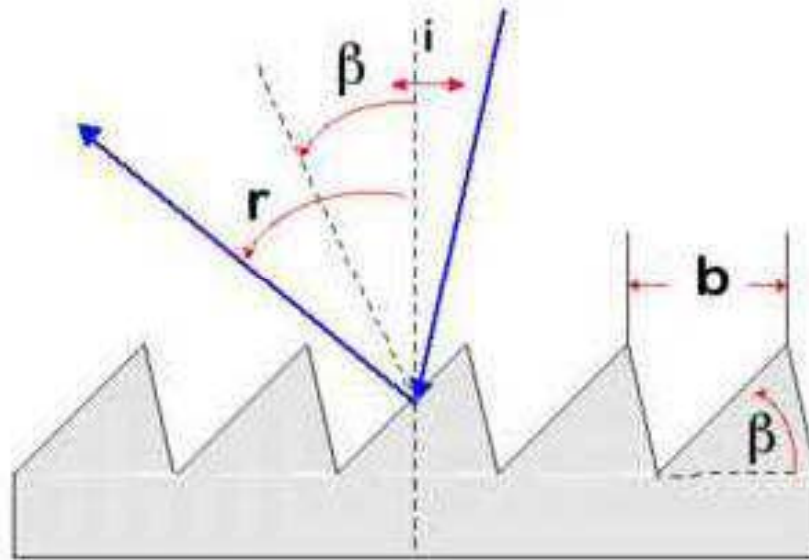
UV/Vis 300 - 2000 lines/mm

IR 10 - 200 lines/mm

Closer lines will give a better dispersion and result in increased resolution being possible.

Wavelength selectors

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



i - incident angle
of light beam

r - reflective angle
of light beam

d - distance between
lines

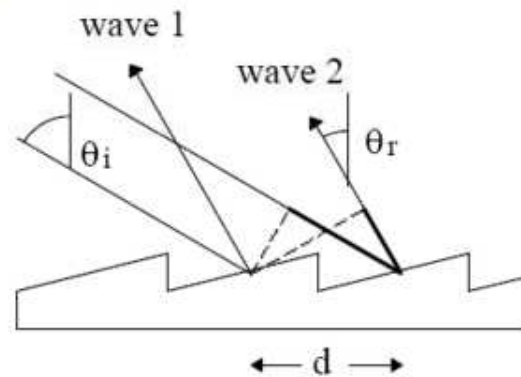
n - order of
reflection

λ - wavelength

شکاف های تفرقی

Diffraction Grating (most modern instruments)

Echellette grating:



Extra pathlength traveled by wave 2 *must* be $n\lambda$ for constructive interference

$$n\lambda = d(\sin \theta_i + \sin \theta_r)$$

Closely-spaced parallel lines (for UV 1000-2000/mm, for IR 10-200/mm)

مثال

Example:

For $\theta_i=30^\circ$, $\theta_r=45^\circ$ and grating ruled at 2000 lines/mm (blazes)

$$\begin{aligned}n\lambda &= d(\sin \theta_i + \sin \theta_r) \\ &= \frac{1 \text{ mm}}{2000} (\sin 30^\circ + \sin 45^\circ) \\ &= 6.03 \times 10^{-7} \text{ m or } 603 \text{ nm}\end{aligned}$$

$$\text{or } = \frac{603 \text{ nm}}{2} = 301.5 \text{ nm} \quad (\text{2nd order})$$

$$\text{or } = \frac{603 \text{ nm}}{3} = 201 \text{ nm} \quad (\text{3rd order}) \dots$$

Problem: Higher order diffraction gives different λ 's at same angle?

Solution: Filters to reduce multiple order intensity

Quality of Monochromators:

(1) Spectral purity

scattered or stray light in exit beam

Use entrance and exit windows, dust and light-tight housing, coat interior with light absorbing paint

(2) Dispersion

ability to separate small wavelength differences

Linear dispersion or reciprocal linear dispersion - variation in λ across the focal plane

$$D = \frac{dy}{d\lambda} \quad D^{-1} = \frac{d\lambda}{dy} = \frac{d}{nF}$$

(F is focal length). D^{-1} has units nm/mm etc.

(3) Light gathering

light collection efficiency

f /number

$$f = \frac{F_{\text{collimating mirror}}}{\text{dia}_{\text{collimating mirror}}}$$

عرض شکاف طیفی

(4) Spectral bandwidth

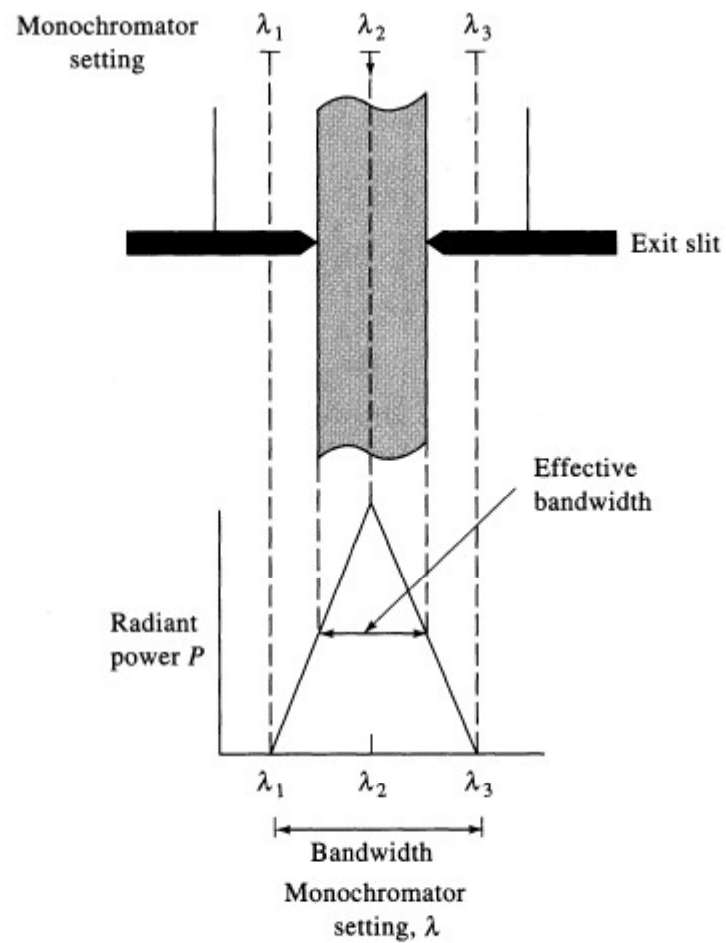
range of wavelengths exiting the monochromator

Related to dispersion and entrance/exit slit widths

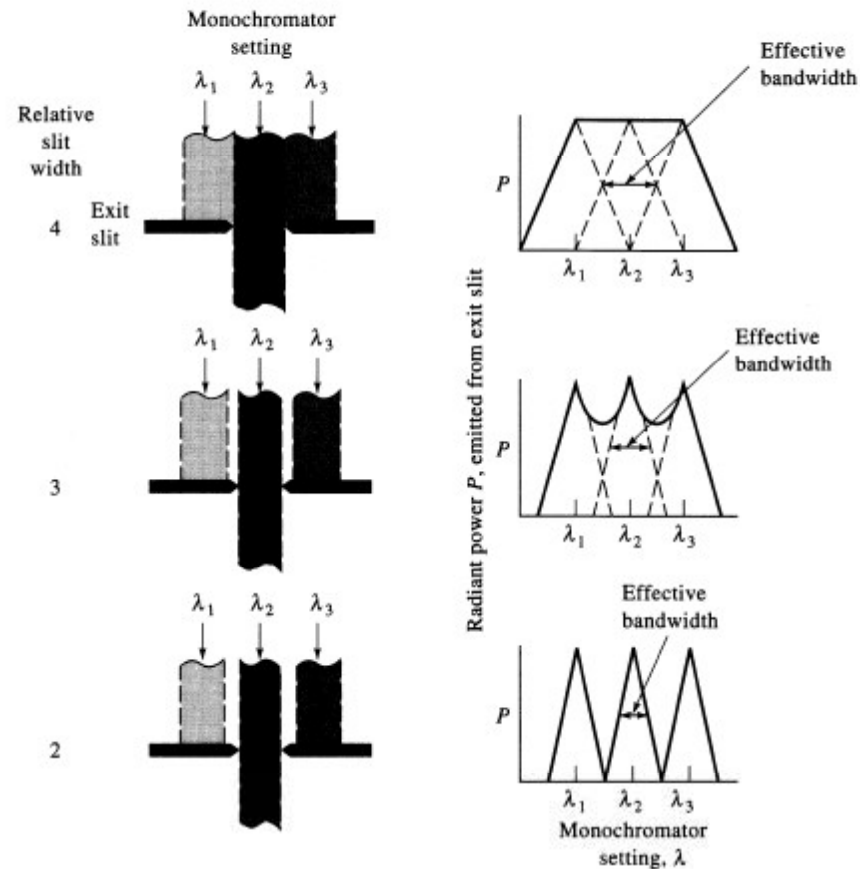
$$\text{Effective bandwidth} = \frac{\text{bandwidth}}{2} = \frac{\Delta\lambda}{\Delta y} = D^{-1}$$

اثر عرض شکاف

Effect of slit width:



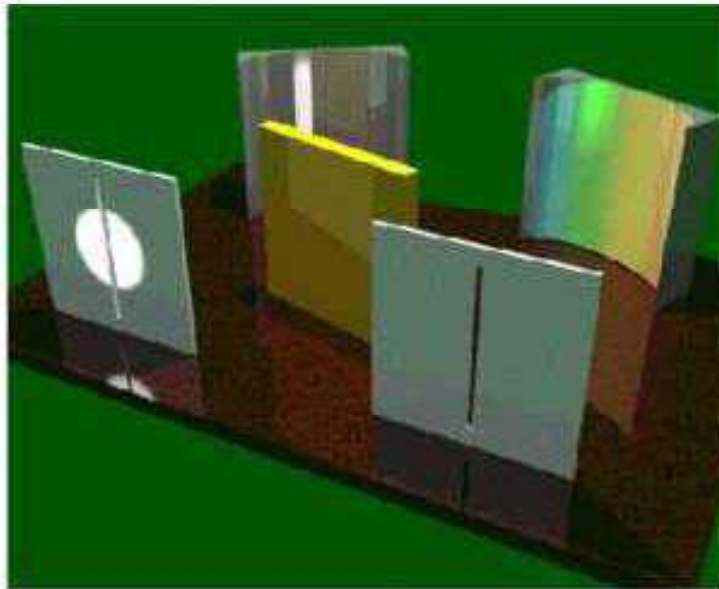
اثر عرض شکاف



Complete *resolution* of two features only possible when slit is adjusted to produce effective bandwidth half (or less) of difference between λ 's

Wavelength selectors

As with a prism, we still need the proper lenses and slits in order for a grating to work as a monochromator.



دتکتور (آشکار ساز)

- وظیفه دتکتور تبدیل پاسخ سیستم به یک سیگنال قابل تشخیص می باشد.
- بر حسب نور تابیده شده به نمونه نوع دتکتور و نحوه عملکرد آن متفاوت است.

Detectors

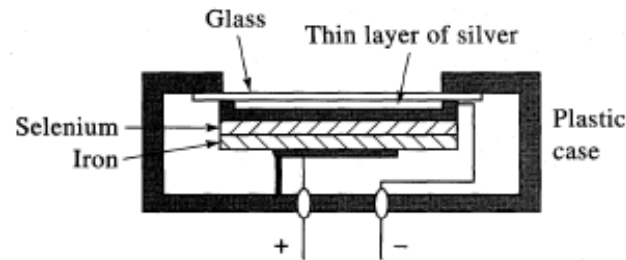
Common detectors

detector type	λ range nm	property measured	typical use
Phototube	150-1000	current	UV
Photomultiplier	150-1000	current	UV/Vis
Solid state	350 - 3000	varies	varies
Thermocouples	600-20,000	current	IR
Thermistors	600-20,000	resistance	IR

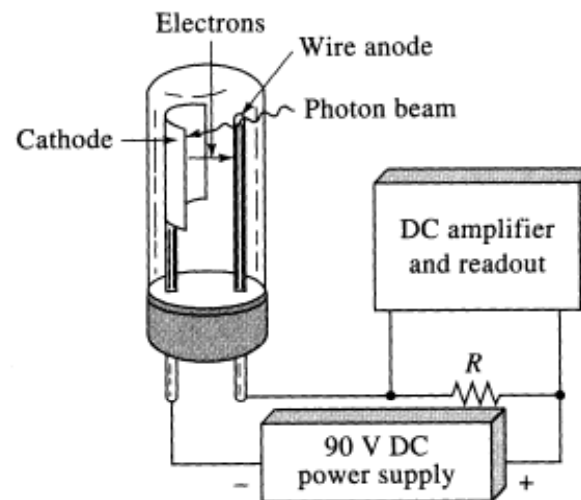
دتکتورهای فوتونی

Photon Transducers:

(A) **Photovoltaic cells** - metal-semiconductor-metal sandwiches that produce **voltage when irradiated** (350-750 nm)



(B) **Phototube** - electrons produced by **irradiation of cathode** travel to anode. λ response depends on cathode material (200-1000 nm)



دتکتورهای حرارتی - IR-

(E) Thermal detectors - sensitive to IR ($\lambda > 750$ nm)

thermocouples - junction thermometer

bolometers - resistance thermometer

pyroelectric devices - piezoelectric effect

In many cases, dark current reduced by cooling transducer (250 K to 1.5 K) - reduces thermal excitation of electrons.

ساختمان یک فوتولوله خلاء- دتکتور ناحیه UV/VIS (PT)

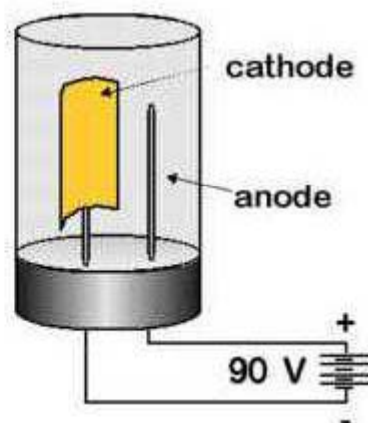
Detectors

Phototube Works via the photoelectric effect.

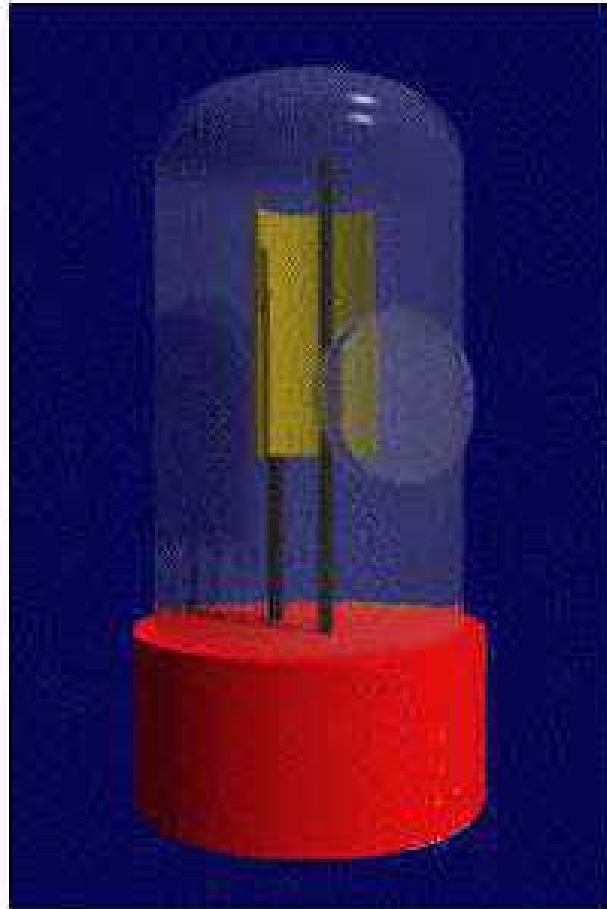
A photon hits the cathode which is covered with a photoemissive surface.

You get a current that is proportional to the intensity of the photons.

Tubes are subject to a small 'dark current' due to thermal effects.



Phototube

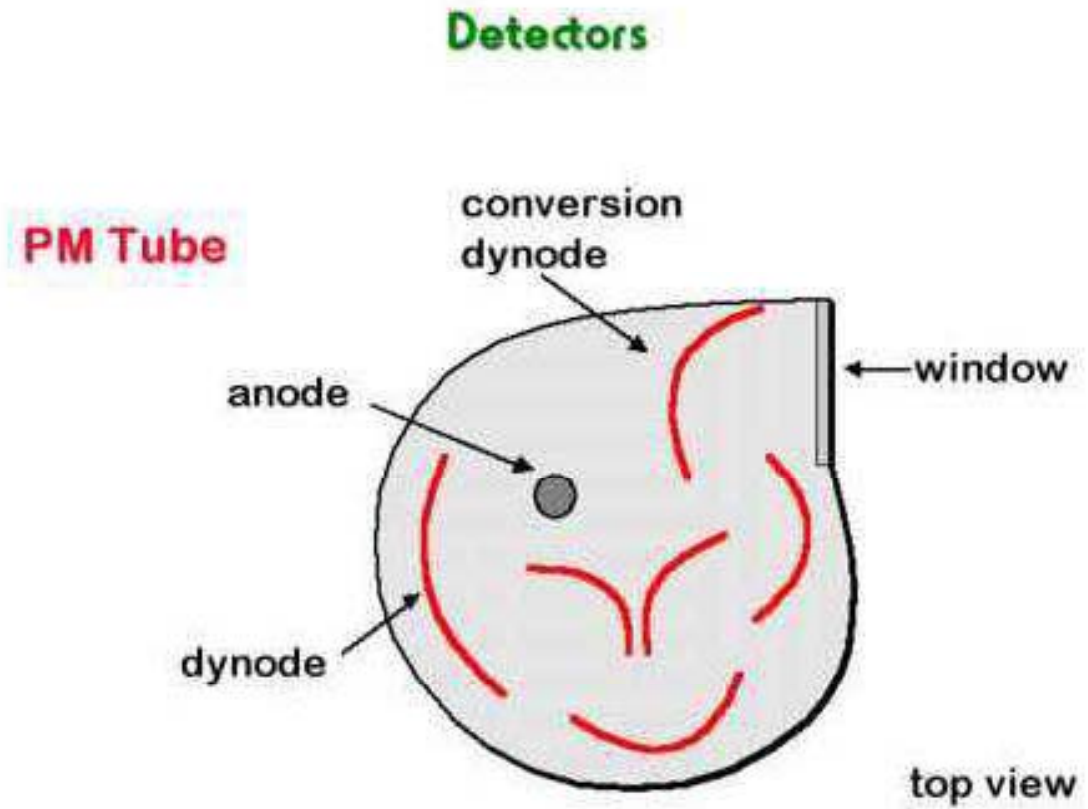


2.ES IIaym

فتو تکثیر کننده خلاء-Photomultiplier Tube

- این دتکتور نیز مانند فتو لوله خلاء در دستگاههای UV/VIS بکار می رود که مزیت تقویت همزمان نور را به کمک (دای نود ها) نیز دارا است.

فتو تکثیر کننده خلاء



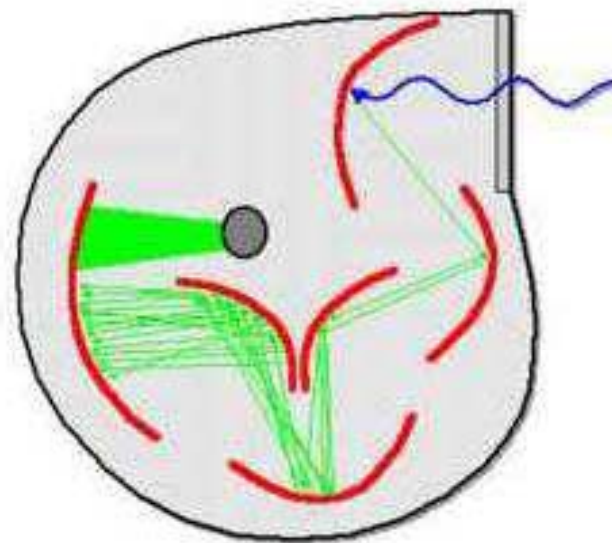
Detectors

PM Tube

A single electron is ejected at the conversion dynode.

Subsequent dynodes are $\sim 90\text{V}$ more positive which results in the e^- being accelerated and ejecting additional electrons.

Amplifications of 10^6 - 10^7 are obtained.



دتكٲور فتو داػوػ

Detectors

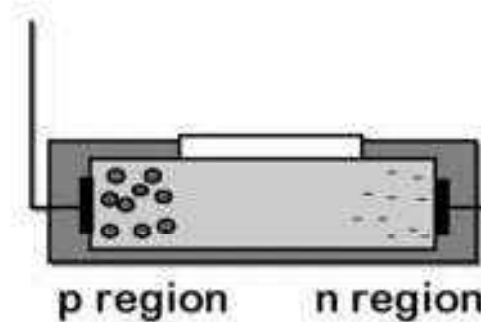
Solid state - photodiodes

When a potential is applied to a doped Si crystal, we can obtain two regions

n - electron rich

p - + hole rich

Once established, no current flows.



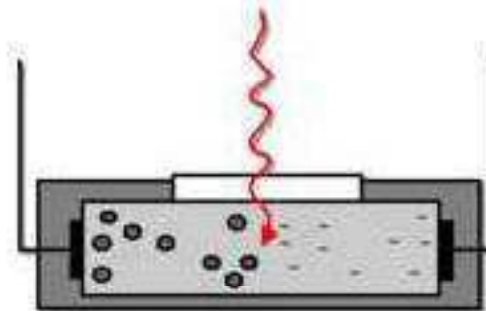
Detectors

Photodiodes

When exposed to light, this disturbs things and allows a current to flow.

The current is proportional to the amount of light.

A photodiode is more sensitive than a phototube and costs less than a PM tube.

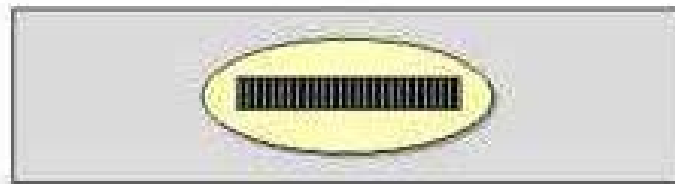


Detectors

Photodiode array

A series of photodiodes that are spaced at regular intervals on an IC chip.

This type of detector can measure several wavelengths at once.



دتکتور های حرارتی ناحیه مادون قرمز

Detectors

IR (heat) detectors.

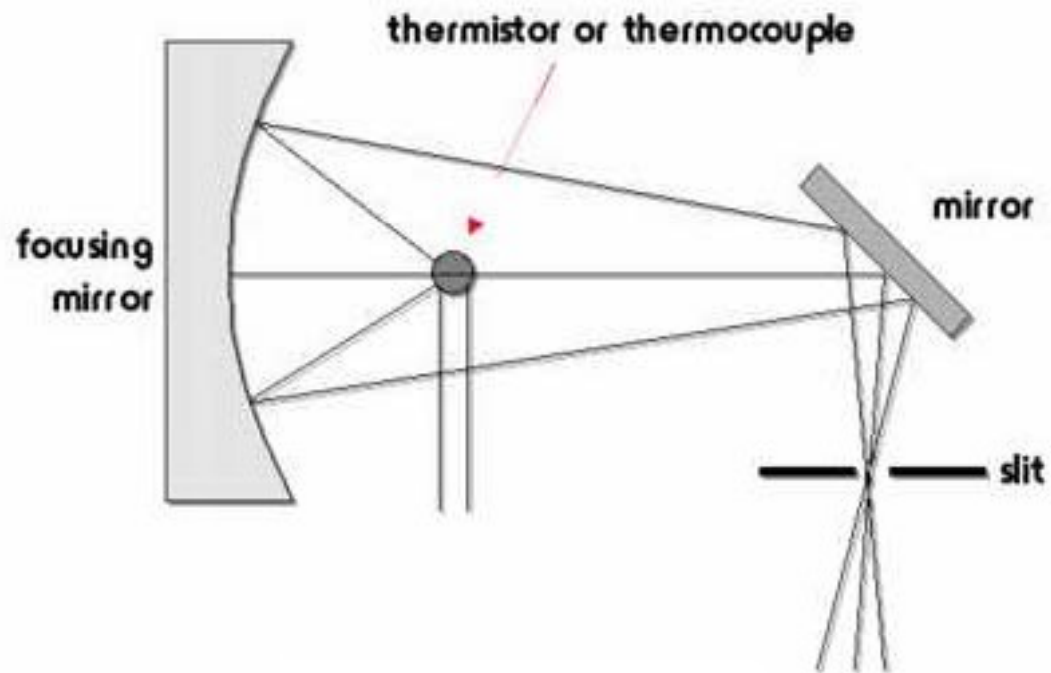
Thermocouple

Two dissimilar metals are welded together.
You get a potential difference E_{cell} that is
temperature dependent.

Thermistor

Resistance changes as a function of
temperature.

Detectors



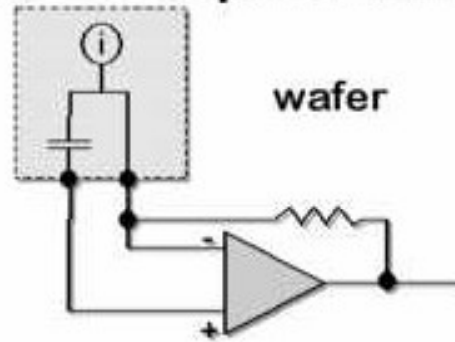
دتکتور پیروالکتریک

Detectors

Pyroelectric

Barium titanate or triglycine sulfate crystal sandwiched between two electrodes.

A temperature dependent voltage develops



دتكٲور Golay

Detectors

Golay detector.

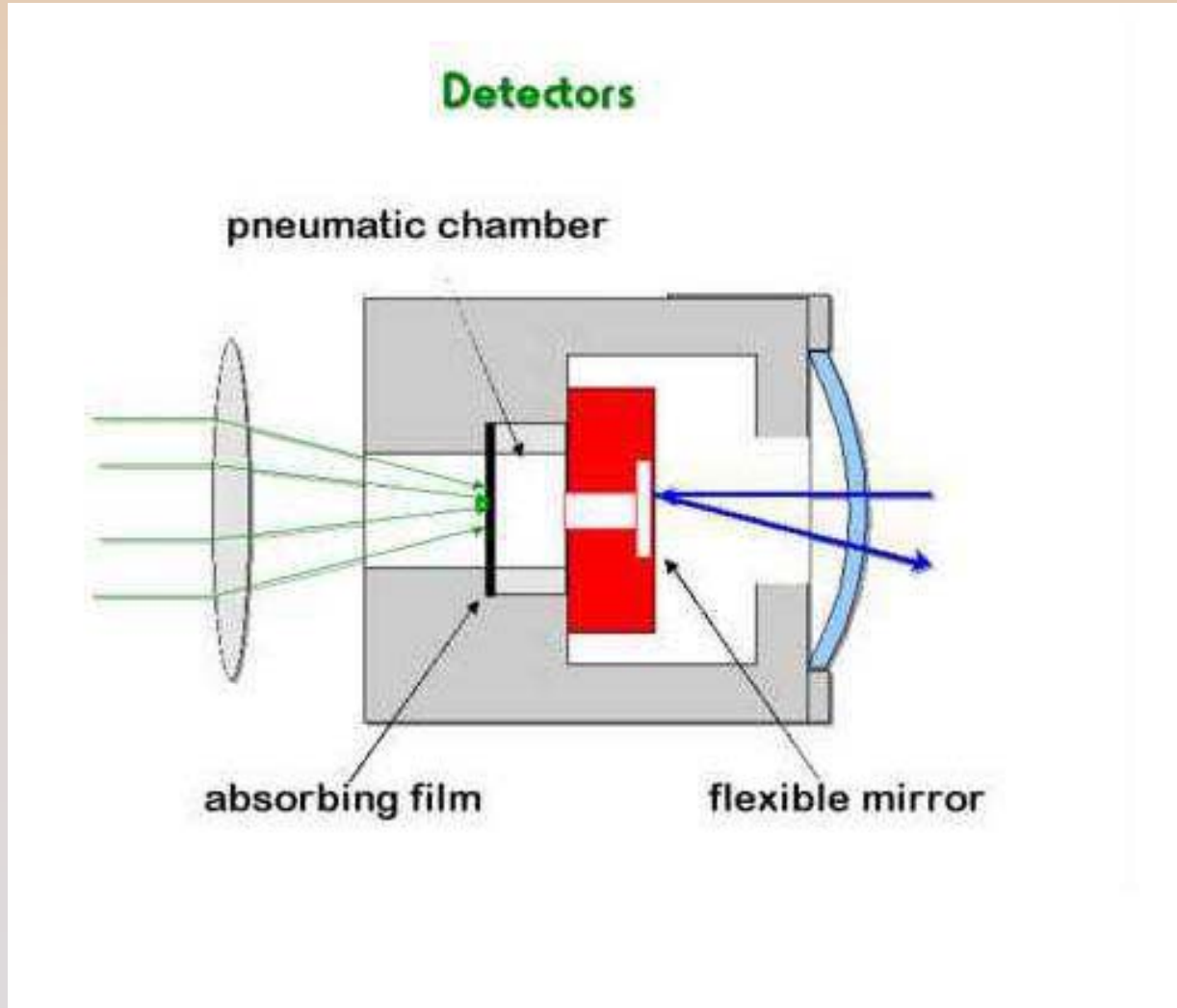
A pneumatic detector - Xe filled chamber

Heat causes a pressure change.

The Xe expands which causes a flexible mirror to distort.

This moves the position of a beam of light.

ساختمان یک دتکتور پنوماتیک



پارامترهای مهم در تجزیه دستگاهی

- حساسیت - Sensitivity
- حد تشخیص - Detection Limit
- محدوده دینامیکی - Dynamic Range
- انتخاب پذیری - Selectivity
- نسبت علامت به لرزش - Signal to Noise Ratio

حساسیت

- دو عامل تعیین کننده حساسیت است.

1. شیب منحنی کالیبراسیون

2. دقت (تکرارپذیری دستگاه)

Calibration Sensitivity

$$S = mc + S_{bl}$$

where S : Measured signal; c : Concentration

S_{bl} : Instrumental signal for a blank; m : Slope

Calibration sensitivity = m

Analytical Sensitivity

$$\gamma = m / s_S$$

where

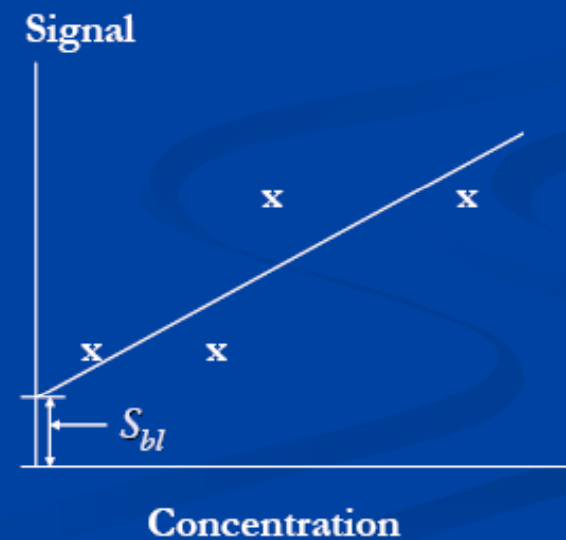
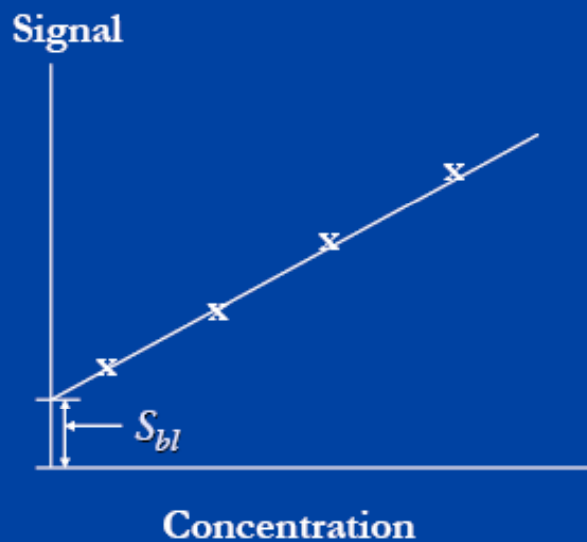
m : slope of the calibration curve

s_S : standard deviation of the measurement

■ Sensitivity

A measure of the ability of an analytical method to discriminate between small differences in analyte concentration

■ *Calibration sensitivity ($S = mc + S_{bl}$)*

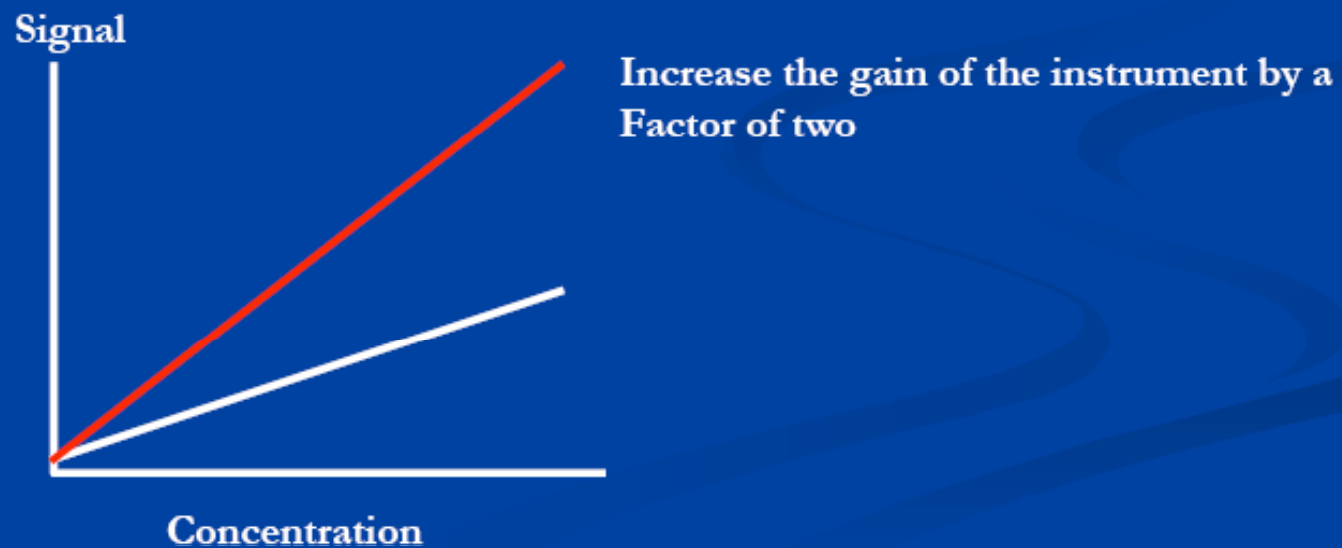


- **Sensitivity**

- *Analytical sensitivity ($\gamma = m/s_s$)*

m – slope; s_s – standard deviation of the measurement

Relative insensitive to amplification factors



حد تشخیص

- حداقل مقداری از نمونه که می تواند با یک سطح اطمینان مشخص توسط دستگاه اندازه گیری شود.

Detection Limit

Minimum conc. that can be detected at a known confidence level

The minimum distinguishable analytical signal

$$S_m = \bar{S}_{bl} + k s_{bl}$$

If $k = 3$ the confidence level of detection is
~ 95% in most cases.

Detection limit:
$$c_m = \frac{S_m - \bar{S}_{bl}}{m}$$

■ Detection limit (Limit of detection, LOD)

The analyte concentration giving a signal equal the blank signal, S_{bl} , plus three times standard deviation of the blank, s_{bl}

$$S_m = S_{bl} + ks_{bl}$$

Analytical Signal

Blank signal

Standard deviation of the Blank signal

Convert signal response, S_m , to analyte concentration

محدوده دینامیکی (خطی)

- ناحیه ای از منحنی کالیبراسیون که در آن تغییرات سیگنال تجزیه ای در برابر تغییرات غلظت استاندارد خطی است.
- فقط در این ناحیه اندازه گیری غلظت نمونه های مجهول معتبر است.

■ Dynamic Range

Lowest concentration (LOQ) to the concentration where the calibration curve departure from linearity (limit of linearity, LOL)

$$S_m = S_{bl} + ks_{bl}$$

Analytical Signal

Blank signal

Standard deviation of the Blank signal

Convert signal response, S_m , to analyte concentration

Dynamic Range

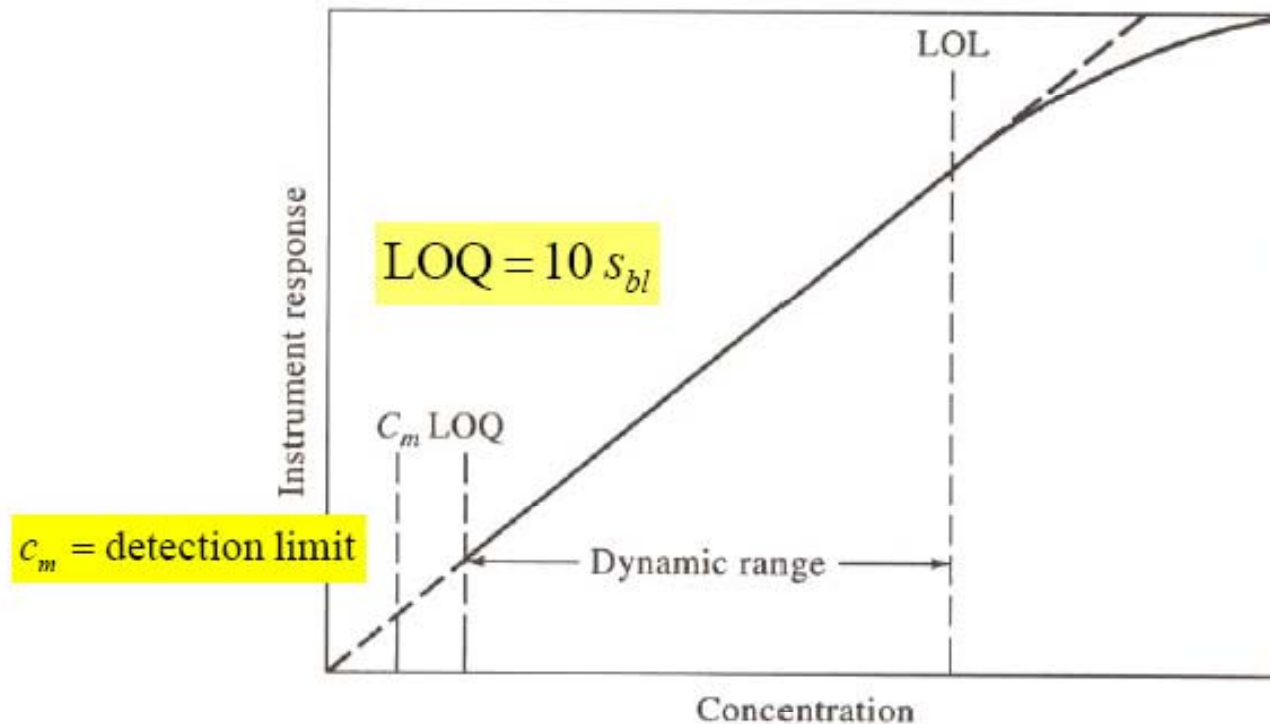


Figure 1-7 Useful range of an analytical method. LOQ = limit of quantitative measurement; LOL = limit of linear response.

انتخاب پذیری

- توانایی یک دستگاه یا روش برای انتخاب ، تشخیص و اندازه گیری گونه مورد نظر (آنالیت) از بین گونه های موجود در محیط آزمایش (ماتریکس).

■ Selectivity

The degree to which the method is free from interference by other species contained in the sample matrix

$$S = m_A c_A + m_B c_B + m_C c_C + S_{bl}$$

The selectivity coefficient for B with respect to A

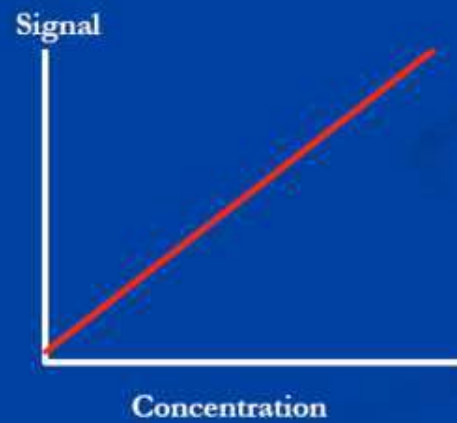
$$k_{B,A} = m_B / m_A$$

.....
*Note: this is the selectivity of an analytical **detection** technique*

روشهای کالیبراسیون

■ Calibration Methods

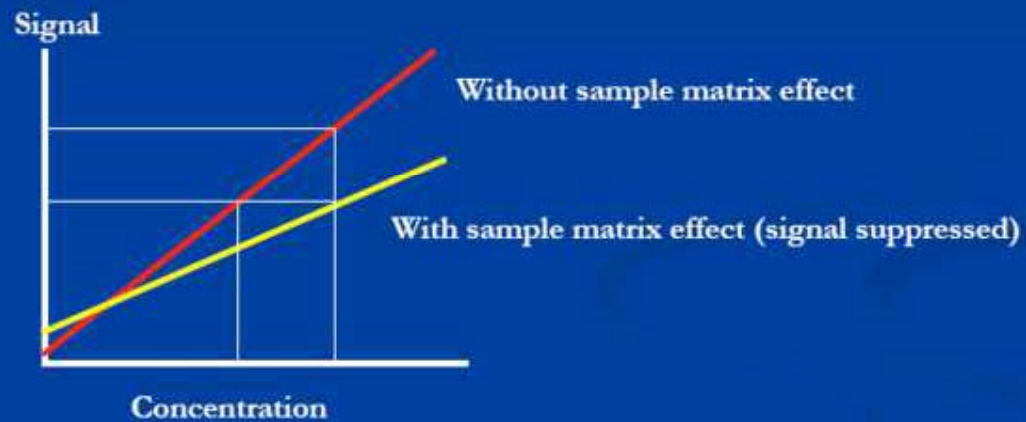
■ Calibration Curve



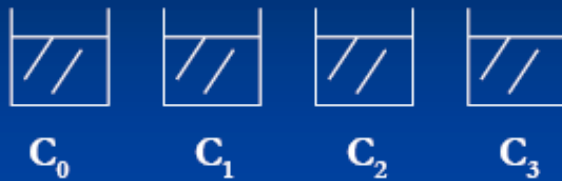
روش افزایش استاندارد

■ Calibration Methods

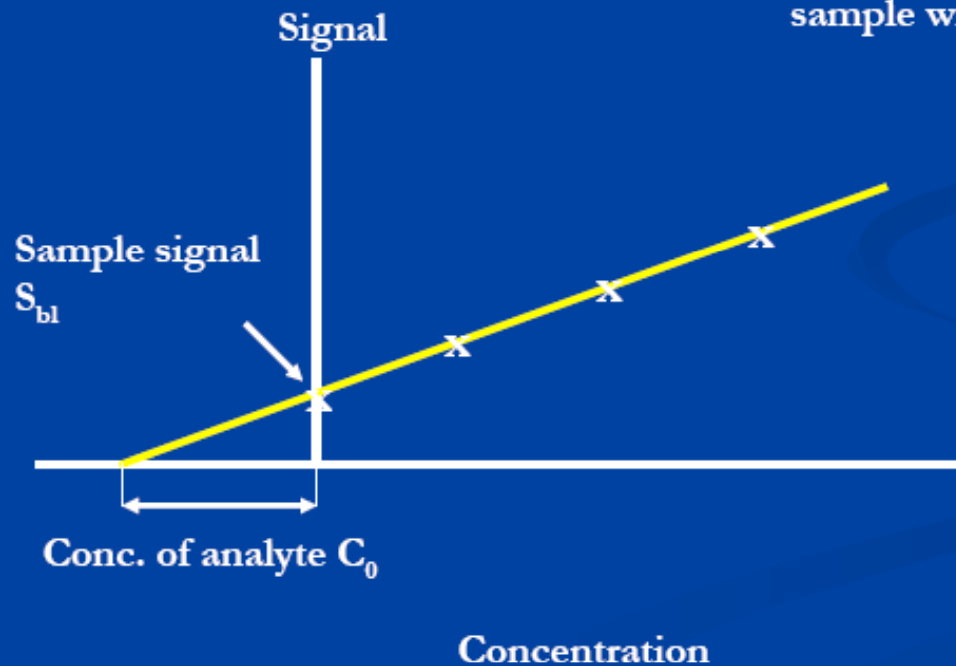
■ Standard Addition



■ Standard Addition



C_1 , C_2 , and C_3 are the concentrations of analyte after spiked with standard, with counting the amount of analyte in the original sample solution. C_0 is the concentrations of analyte in sample without spiking



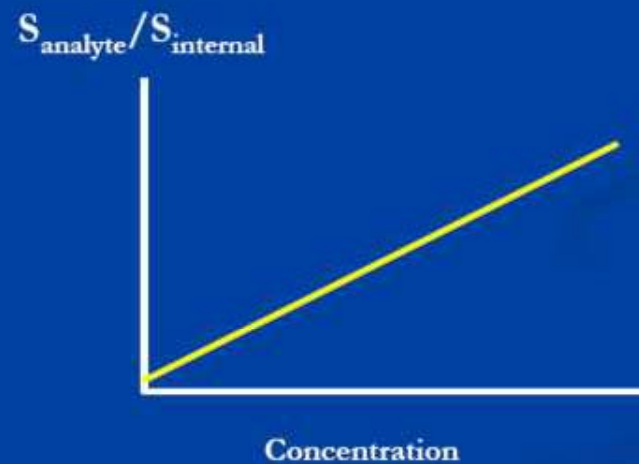
$$S = mC + S_{bl}$$

$$C_0 = S_{bl}/m$$

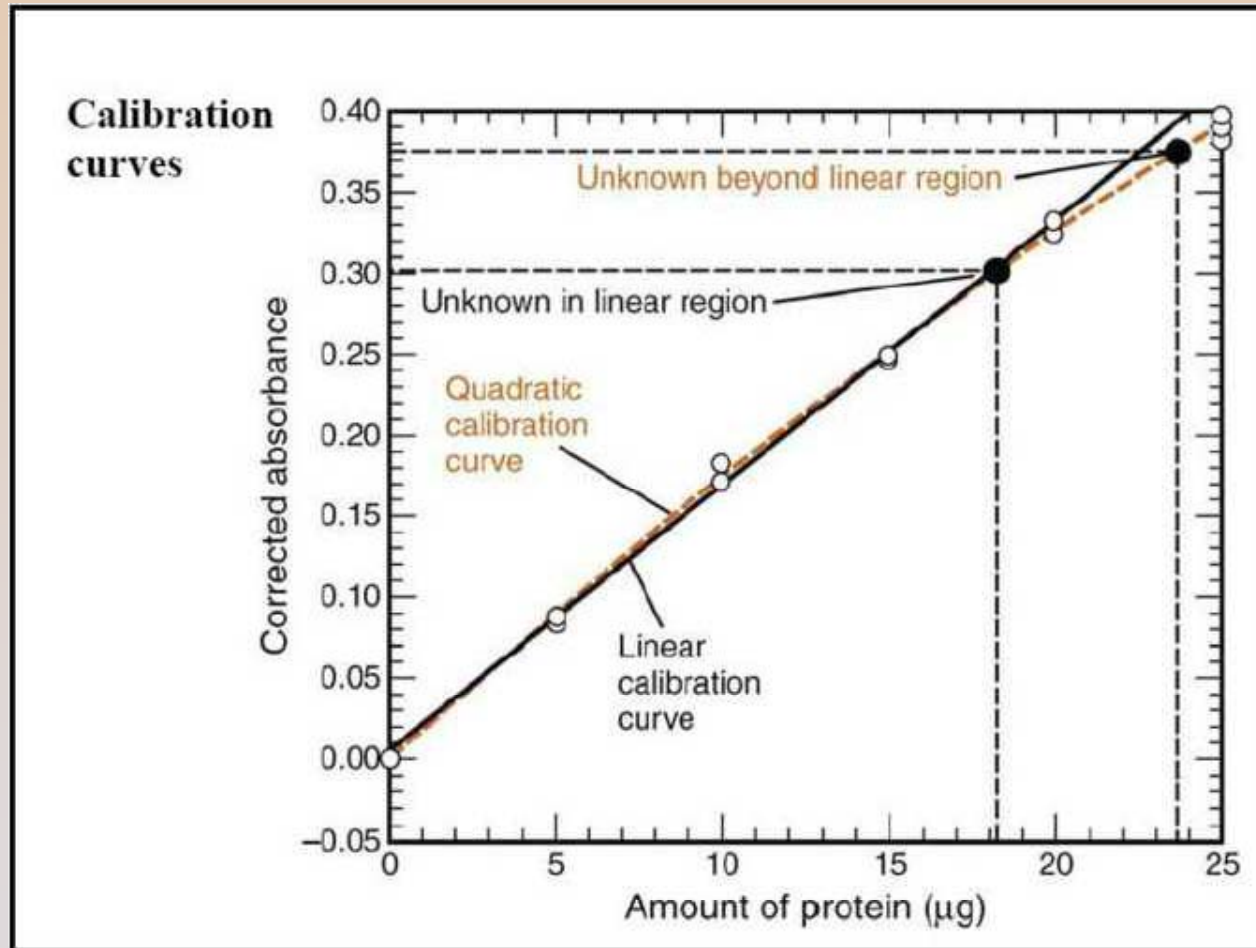
روش استاندارد داخلی

■ Internal Standard

Add a substance in a constant amount to all samples and, blanks, and calibration standard in an analysis



مثالی از یک منحنی کالیبراسیون برای اندازه گیری پروتئین بر اساس میزان جذب آن



فصل دوم

طیف بینی جذبی ماوراء بنفش و مرئی

هدف:

در این فصل دانشجو ضمن آشنایی کامل با روش طیف بینی جذبی ماوراء بنفش و مرئی , مکانیسم, ویژگی های دستگاهی و کاربردهای آنها در تجزیه کیفی و کمی را می آموزد.

انواع برهمکنشهای تشعشعات الکترومغناطیس با ماده

- دو نوع از این برهمکنشها اساس روشهایی است که مورد بحث قرار خواهیم داد.

1. **جذب** : نور توسط یک اتم ، یون و یا ملکول جذب شده و آن را به سطوح بالاتر انرژی می برد.

2. **نشر** : آزاد شدن فوتون توسط یک اتم ، یون و یا یک ملکول آن را به سطوح پایین تر انرژی می راند.

فرایند جذب

- نور فقط زمانی توسط ماده جذب می شود که انرژی آن متناسب با برخی از سطوح انرژی ماده باشد.
- تغییراتی که در اثر جذب انرژی در ماده می تواند رخ دهد عبارت اند از:

1. الکترونیکی

2. ارتعاشی

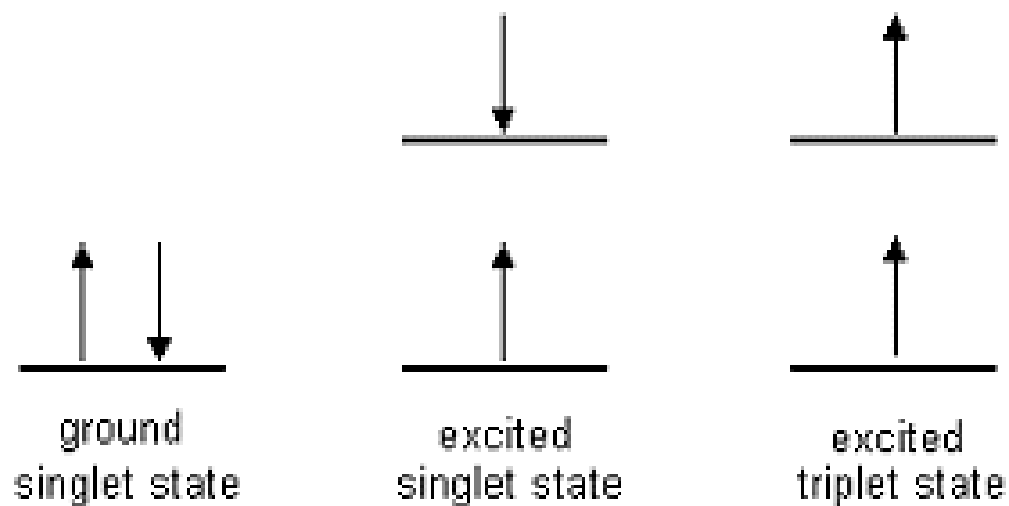
3. چرخشی

که دو فرایند تغییرات الکترونیکی و ارتعاشی ماده مورد بحث قرار خواهد گرفت.

آرایش های الکترونی یکتایی و سه تایی

Singlet state: All electrons in the molecule are spin-paired

Triplet state: One set of electron spins is unpaired



فرایند جذب در سطوح الکترونیکی

The absorption process

Electronic

Changes in the distribution of electrons about atoms or molecules.

Molecular



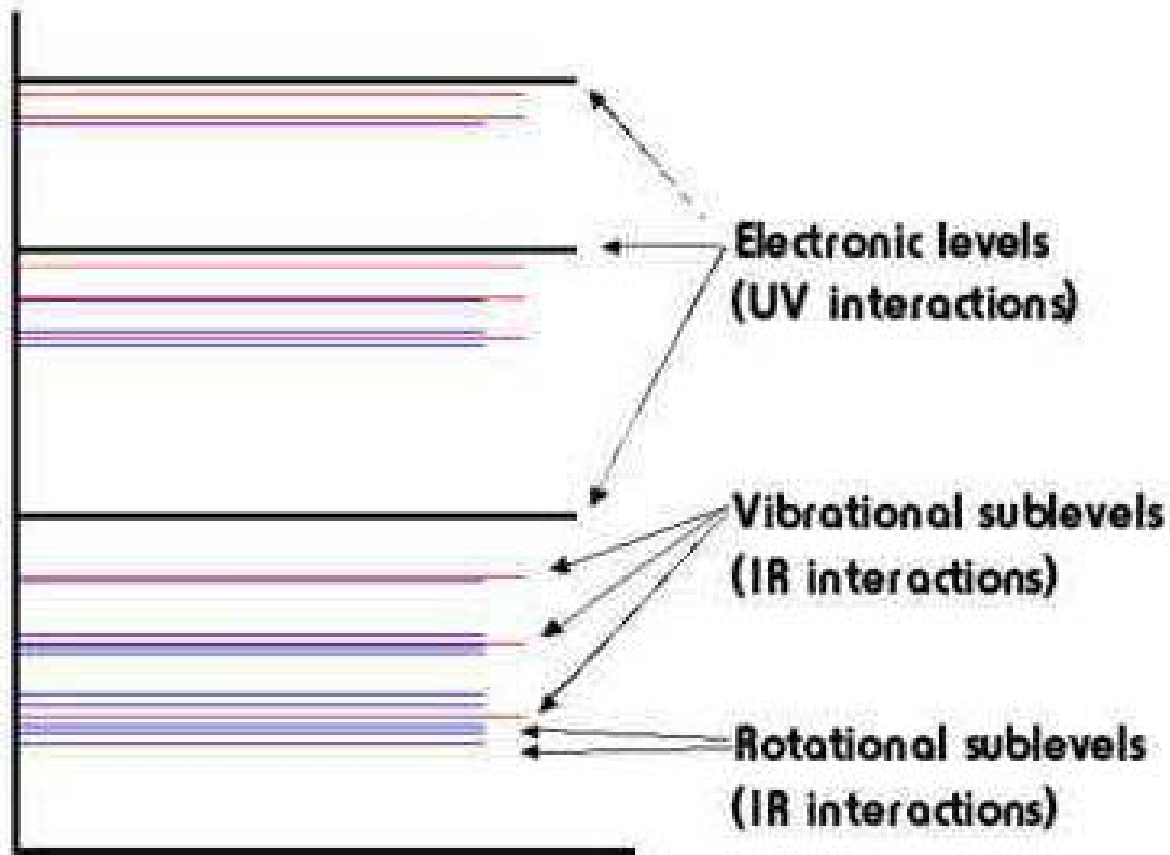
Atomic



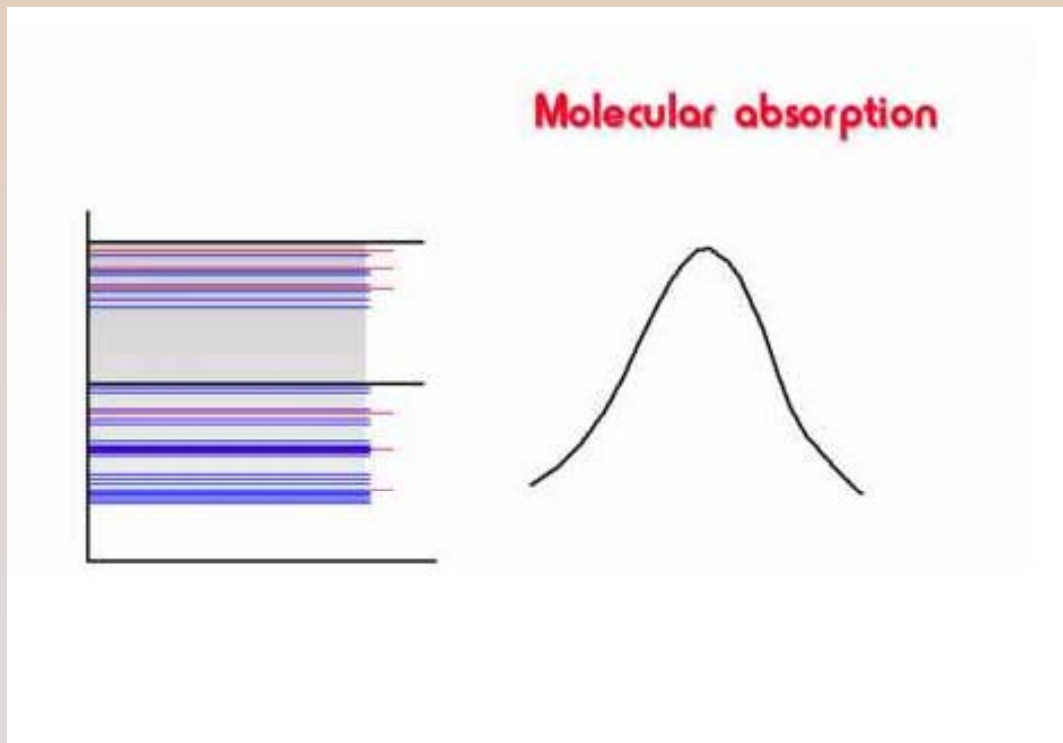
فرایند جذب

- جذب نور یک فرایند پیچیده است.
- هر سطح انرژی الکترونی تشکیل شده از یک سری سطوح ارتعاشی.
- به همین ترتیب هر سطح ارتعاشی تشکیل شده از یک سری سطوح انرژی چرخشی.

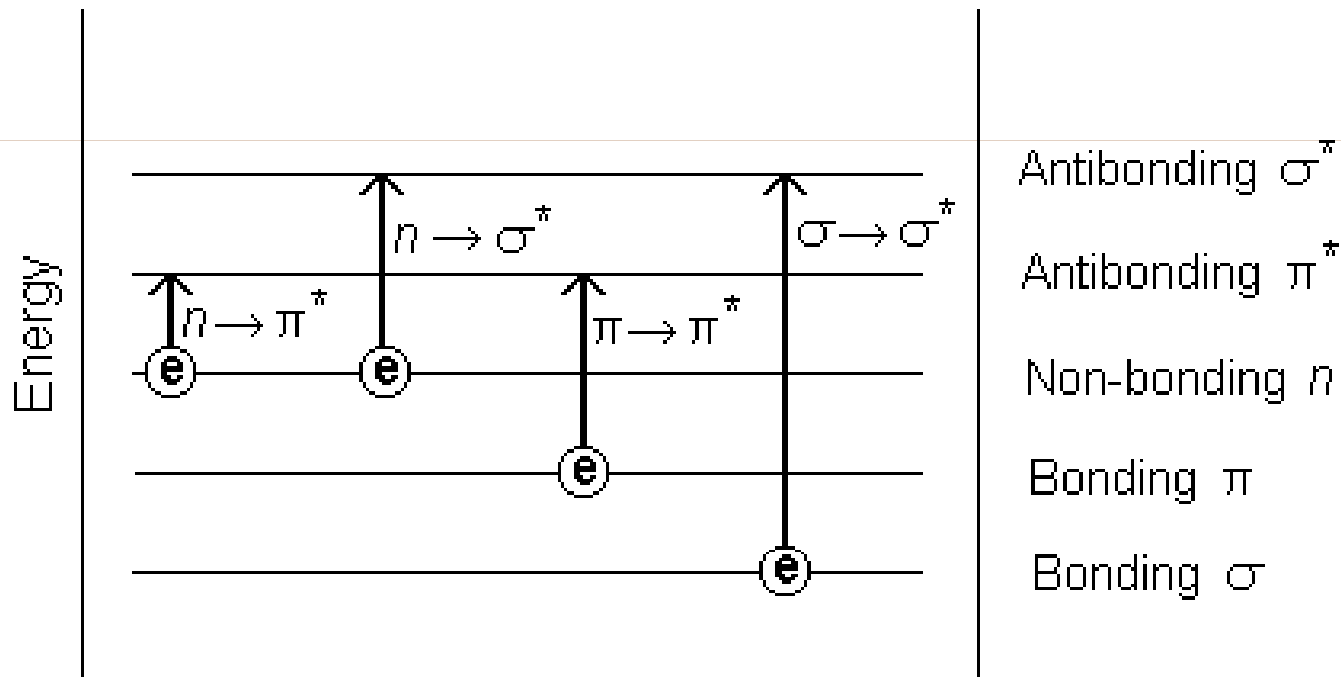
The absorption process



در ملکولها , مانده تنها سطوح الکترونی بلکه همراه آنان سطوح ارتعاشی و چرخشی را نیز شاهد هستیم. علاوه بر آن برهمکنش بین ملکول با ملکولهای دیگر و با حلال نیز اثراتی به جای میگذارند. این عوامل باعث ایجاد طیف های ملکولی پیوسته می گردد.

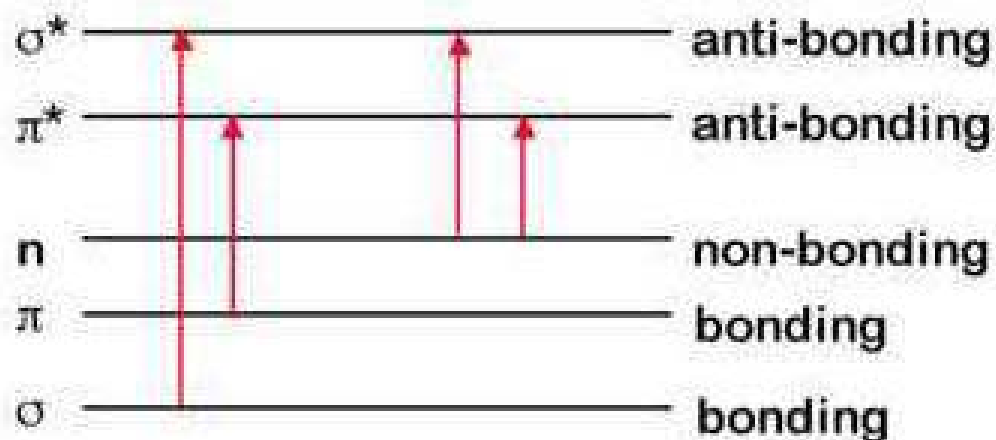


سطوح انرژی ملکولی

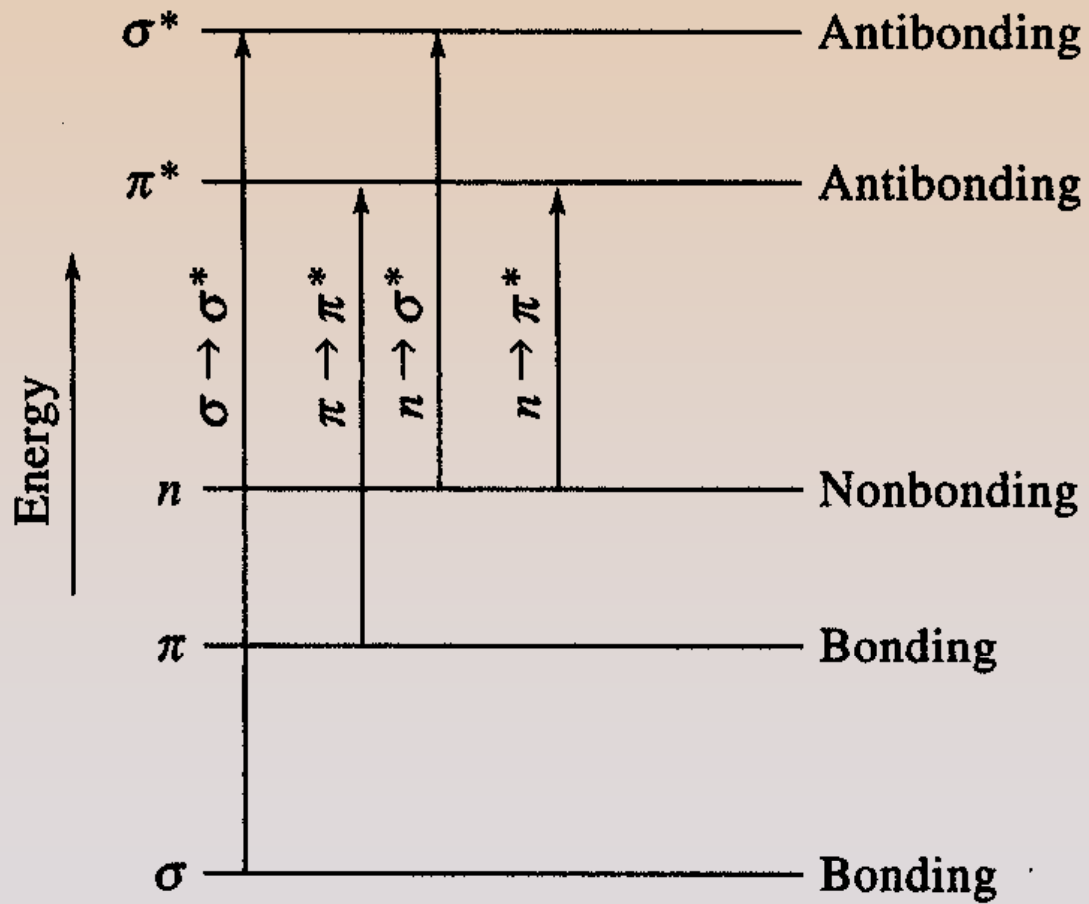


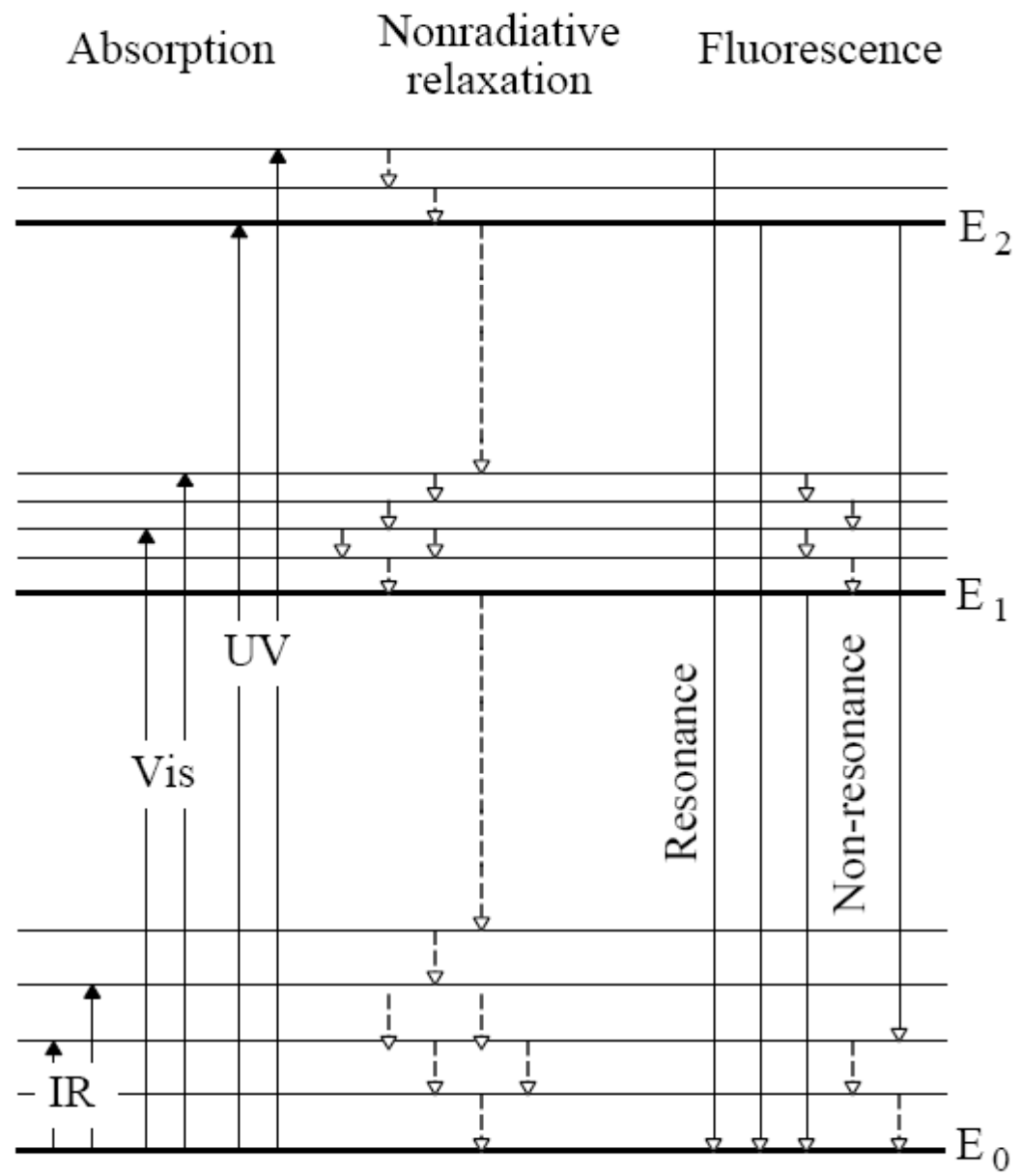
UV/Vis absorption

UV/Vis absorption by organic compounds requires that the energy absorbed corresponds to a jump from a populated orbital to an unpopulated one.



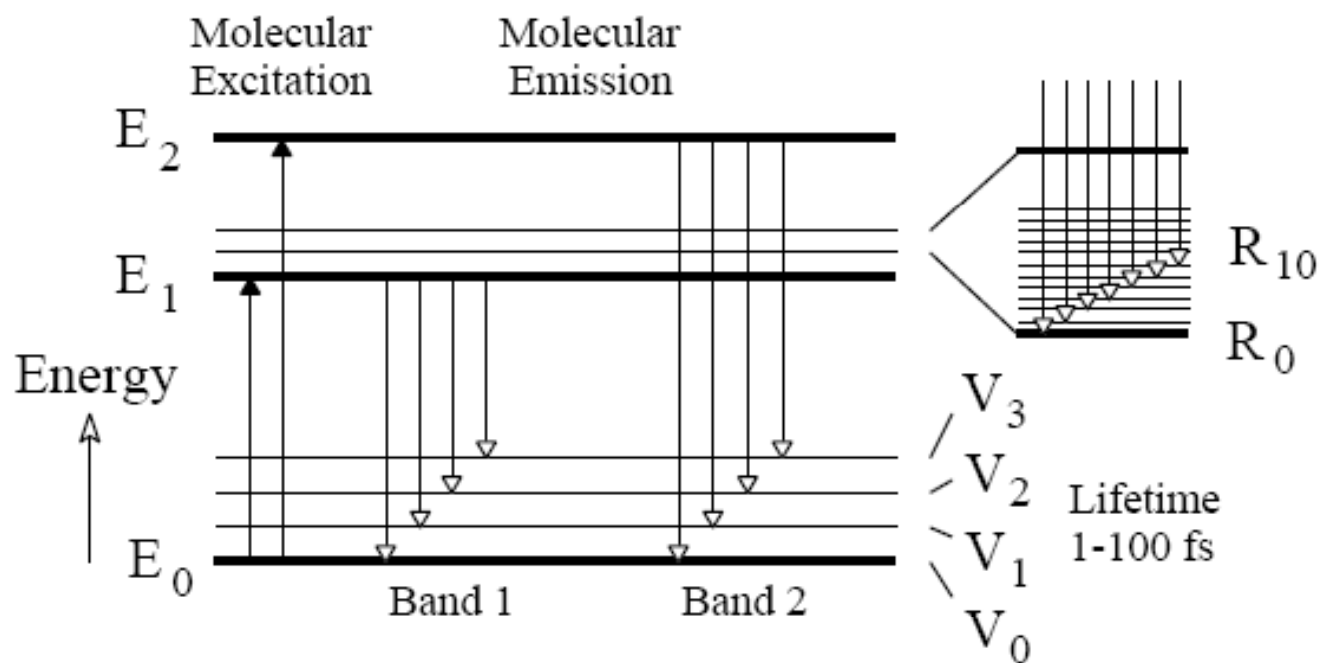
انواع انتقالات





2.2.3 Energy

Molecule:



vibrational and rotational transitions - **band** emission spectra

قوانین گزینش در اسپکتروفتومتری UV/VIS

Franck-Condon Principle: Electronic excitation occurs so rapidly that the nuclei do not have time to change their positions or their momenta during the transition.

Allowed Transitions: $\sigma \longrightarrow \sigma^*$; $\pi \longrightarrow \pi^*$

Forbidden Transitions: $\sigma \longrightarrow \pi^*$; $\pi \longrightarrow \sigma^*$; $n \longrightarrow \pi^*$;
 $n \longrightarrow \sigma^*$;

Molar Absorptivities: $n \longrightarrow \pi^* = 10 - 100 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$
 $\pi \longrightarrow \pi^* = 1000 - 10,000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$

انواع انتقالات بین سطوح انرژی ملکولی

- به انرژی زیادی نیاز دارد- در ناحیه UV خلاء رخ می دهد. $200 \text{ nm} <$



- در ملکولهایی که الکترون غیر پیوندی دارند مشاهده می شود. معمولاً در ناحیه $250\text{-}150 \text{ nm}$ رخ می دهد.



- جذب مواد آلی در این ناحیه است. در محدوده $700 - 200 \text{ nm}$ انجام می شود و مهمترین نوع انتقال در طیف سنجی UV/VIS است.

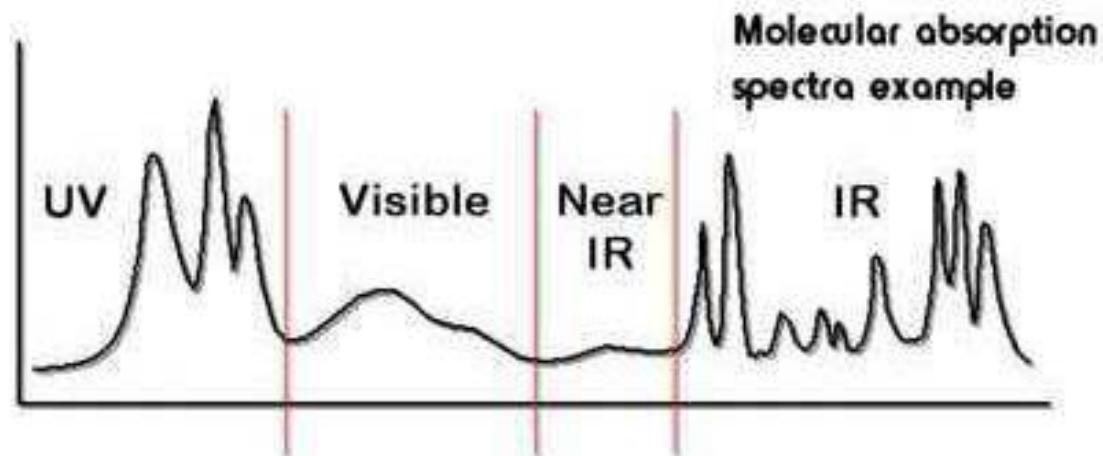


جذب ملکولی در نواحی فراابنفش، مرئی و مادون قرمز از اهمیت خاصی برخوردار است. با تغییر دادن طول موج می توانیم رد پای این تغییرات (طیف) را مشاهده کنیم.

طیف جذبی ملکولی در نواحی مختلف

Spectra

With UV, Vis, IR - absorption occurs over a range. By scanning and measuring absorption over a range of wavelengths, we can produce a spectrum.



طیف جذبی

- به دلیل تفاوت‌های دستگاهی می‌توانیم طیف جذبی نواحی UV و VIS را با یک دستگاه بدست آوریم اما طیف IR توسط سیستم دیگری قابل دستیابی است. اطلاعات بدست آمده از هر دستگاه نیز متفاوتند.

UV/VIS: انتقالات الکترونی

IR: برهمکنش بین پیوند ها

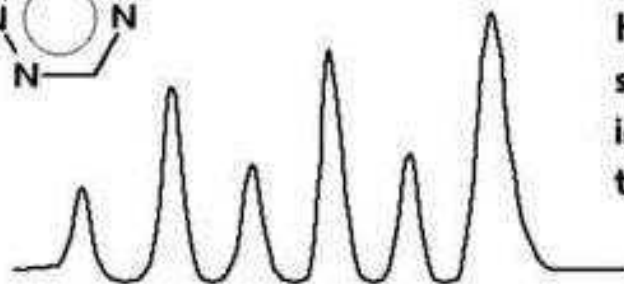
اثر حلال

Solvent effect

Our choice of solvent can affect the appearance of a spectrum - can result in band broadening.

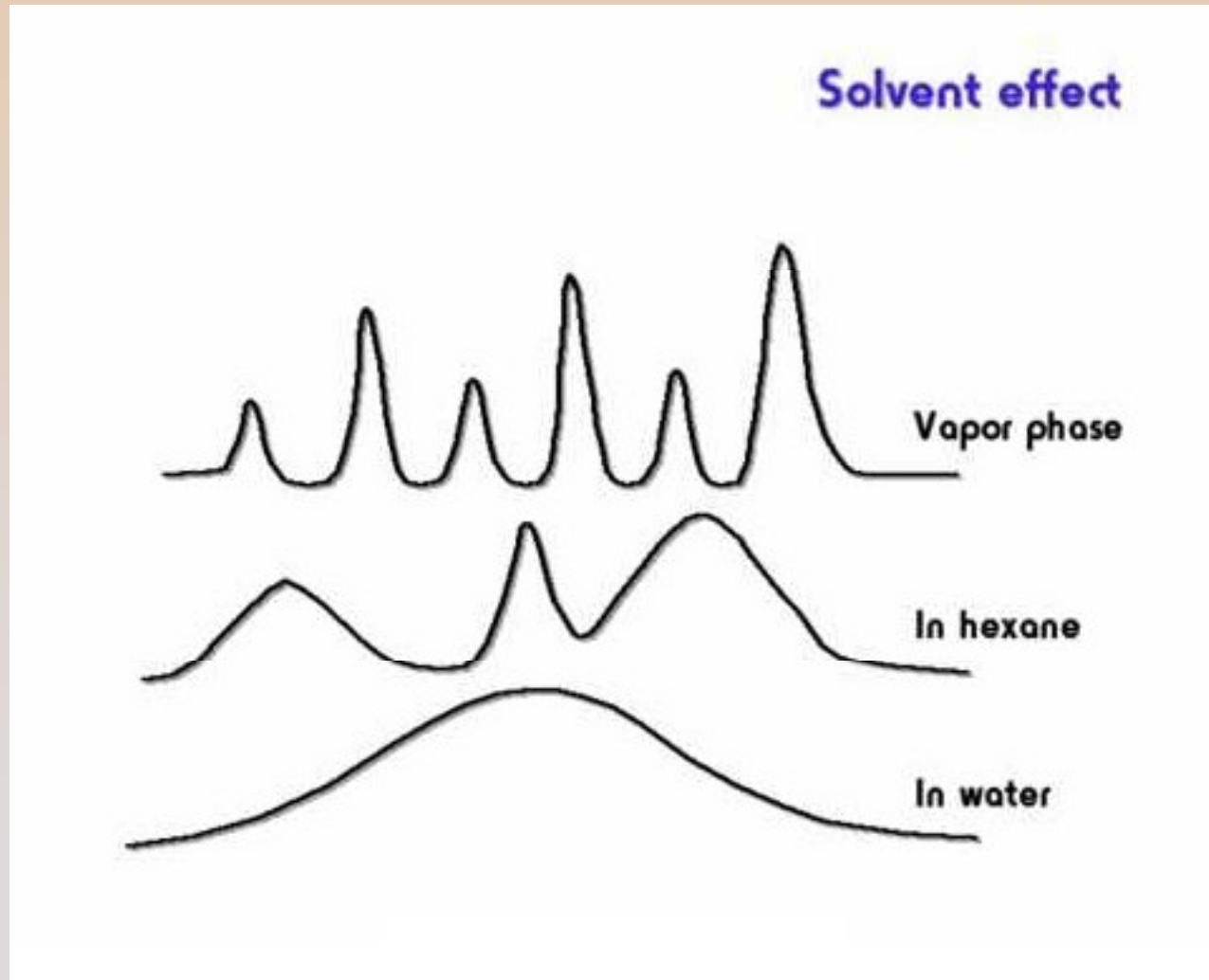
Example

Vapor phase spectrum



Here we have no solvent and minimal interaction between the molecules

اثر حلال



اثر پلاریته حلال بر انتقالات الکترونی

- $n \rightarrow \pi^*$:

- افزایش پلاریته حلال منجر به شیفت به سمت طول موجهای کوتاهتر می شود زیرا حلالیت الکترونهاى غیر پیوندی افزایش می یابد.

- **blue shift** یا **hypsochromic shift**.

- $\pi \rightarrow \pi^*$:

- افزایش پلاریته حلال منجر به شیفت به سمت طول موجهای بلندتر می شود زیرا اربیتال تهیجی π^* سطح انرژی خود را کاهش می دهد و تفاوت سطوح انرژی π و π^* کم می شود.

- **red Shift** یا **bathochromic**.

اثر کونژوگه شدن بر انتقالات $\pi \rightarrow \pi^*$

TABLE 14-3 Effect of Multichromophores on Absorption

Compound	Type	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	ϵ_{\max}
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	Olefin	184	~10,000
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	Diolefin (unconjugated)	185	~20,000
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$	Diolefin (conjugated)	217	21,000
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$	Triolefin (conjugated)	250	—
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_3$	Ketone	282	27
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_3$	Unsaturated ketone (unconjugated)	278	30
$\text{CH}_2=\text{CH}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_3$	α,β -Unsaturated ketone (conjugated)	324	24
		219	3,600

اثر کونژوگه شدن بر انتقالات $\pi \rightarrow \pi^*$

1. این انتقالات به سمت طول موجهای بلندتر شیفت می یابد.
2. مقادیر ϵ افزایش می یابد.
3. انتقالات $n \rightarrow \pi^*$ نیز به سمت طول موجهای بلندتر شیفت می یابد.

انتقالات $\pi \rightarrow \pi^*$ آروماتیک

- آکسوکروم ها (Auxochrome): گروه های عاملی که خود به تنهایی در UV جذب ندارند اما باعث شیفت پیک های آروماتیک می شوند.

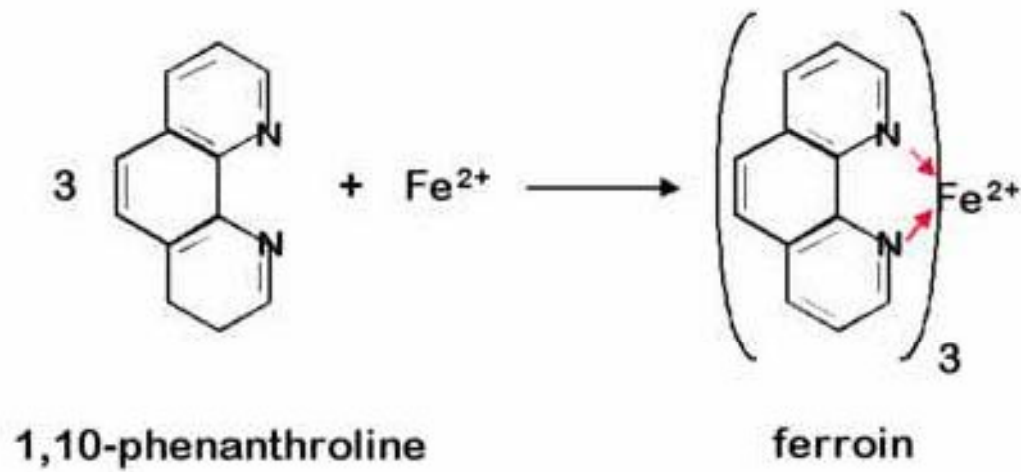
TABLE 14-4 Absorption Characteristics of Aromatic Compounds

Compound		E ₂ Band		B Band	
		$\lambda_{\max}(\text{nm})$	ϵ_{\max}	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	ϵ_{\max}
Benzene	C_6H_6	204	7,900	256	200
Toluene	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	207	7,000	261	300
<i>m</i> -Xylene	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	—	—	263	300
Chlorobenzene	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	210	7,600	265	240
Phenol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	211	6,200	270	1,450
Phenolate ion	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$	235	9,400	287	2,600
Aniline	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	230	8,600	280	1,430
Anilinium ion	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$	203	7,500	254	160
Thiophenol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$	236	10,000	269	700
Naphthalene	C_{10}H_8	286	9,300	312	289
Styrene	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$	244	12,000	282	450

کمپلکس انتقال بار

UV/Vis absorption

Charge transfer complexes



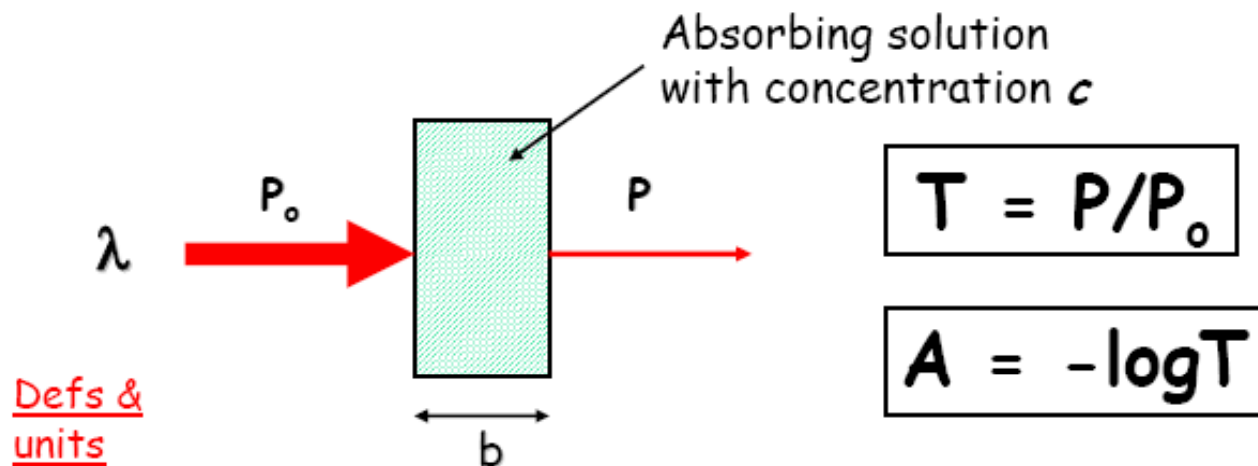
اندازه گیری کمی

قانون اساسی که جذب بر آن پایه تفسیر می شود
قانون **Beer & Lambert** نام دارد.

- این قانون بیان می دارد که مقدار نور جذب شده توسط محلول یک تابع نمایی از غلظت و طول مسیر عبور نور در داخل محلول است.

(Absorption) Spectrophotometry

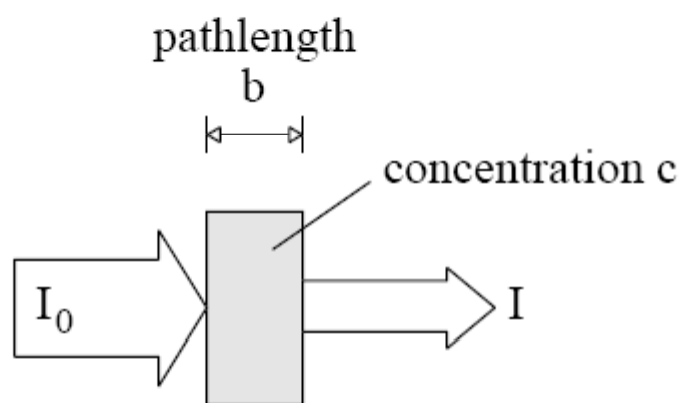
- General Stuff:



- Qualitative: Spectrum (a plot of A vs. λ) is characteristic of a specific species
- Quantitative: Absorbance at a particular λ can be related to the amount of absorbing species

Optical Spectroscopy and Instrumentation (Chapter 7)

(IR, visible and UV)



Transmittance $T = \frac{I}{I_0}$

Percent Transmittance $\%T = \frac{I}{I_0} \times 100\%$

Absorbance $A = -\log T$
 $= -\log \frac{I}{I_0}$
 $= \log \frac{I_0}{I}$

$$- \frac{dP}{dN} = K P$$

• که در اینجا:

$P =$ شدت نور

$N =$ تعداد گونه های جذب کننده در طول مسیر نور

$K =$ ثابت احتمال جذب

Quantitative Analysis

$$\int_{P_0}^P \frac{dP}{P} = -K \int_{N_0}^N dN$$

$$\ln \frac{P}{P_0} = -K N$$

- از آنجایی که N به هر دو پارامتر غلظت (c) و طول مسیر عبور نور (b) وابسته است پس:

$$KN = k' \cdot b \cdot c$$

با احتساب ضریب تبدیل لگاریتم طبیعی به پایه ده k' به a (ضریب جذب) تبدیل می شود. نهایتاً:

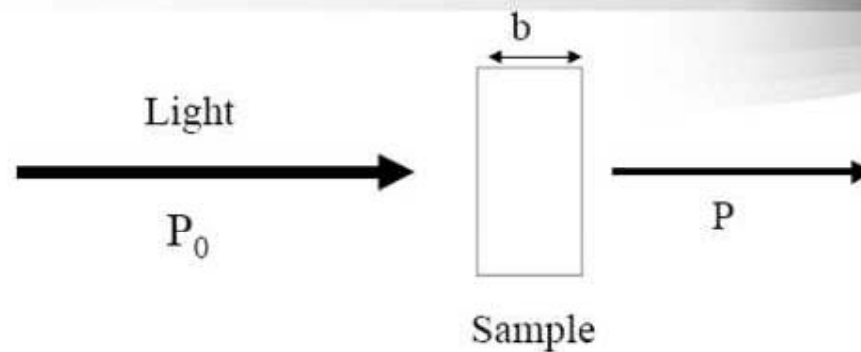
$$\text{Absorbance} = A = \text{Log } P^\circ / P = a \cdot b \cdot c$$

اگر غلظت بر حسب ملاریته بیان شود، به جای ضریب جذب از ضریب جذب ملاری ϵ استفاده می شود.

$$A = \text{Log } P^\circ / P = \epsilon \cdot b \cdot c$$

مفاهيم انتقال و جذب

Transmission and Absorbance



- Transmittance- fraction of the light transmitted by the solution (often %)

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

Absorbance (A)

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

- Absorbance is the crucial quantity, due to **Beer's law** (or the **Beer-Lambert law**)
(See Box 19-1)

$$A = \epsilon bc$$

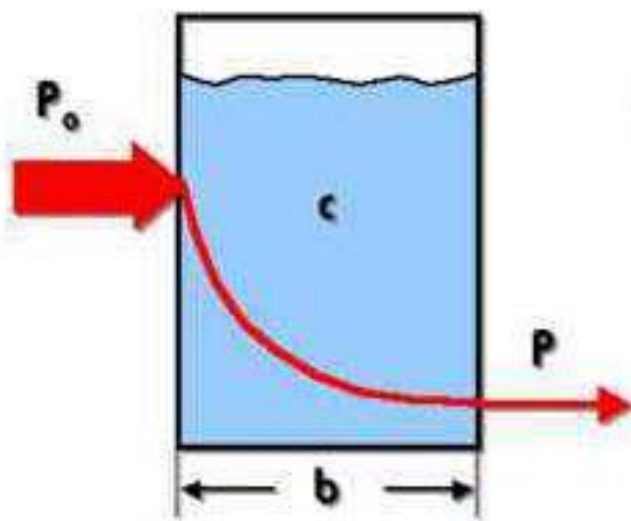
Molar Absorptivity (ϵ)

Path Length (b)

Concentration (c)

Quantitative Analysis

$\frac{P}{P_0}$ is a measure of the light that passes through the solution - transmitted

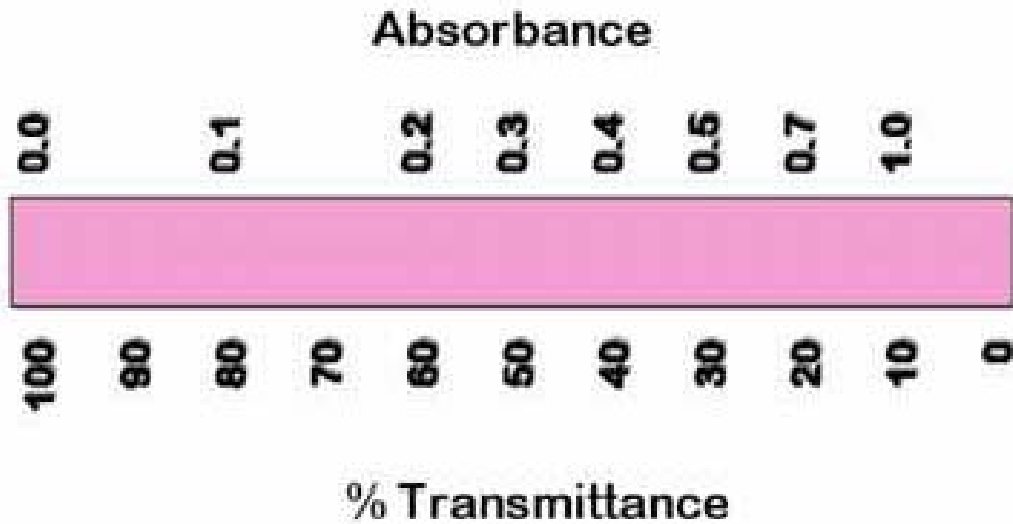


$\frac{P}{P_0}$ is also called the transmittance (T)

$-\log(T) = A$
A - absorbance

$$A = abc$$

Absorbance vs. Transmittance



مثال: محلولی دارای درصد عبور 89% است. جذب آن را در طول موج 400 نانومتر حساب کنید.

$$\%T = T \times 100 \text{ so:}$$

$$T = 89 / 100 = 0.89$$

$$A = -\log(T) = -\log(0.89) \\ = 0.051$$

مثال: محلولی دارای 4.5 ppm ماده رنگی است. جذب آن در طول موج 530 نانومتر برابر 0.3 گزارش شده (در سلولی به طول 2.0 سانتی متر) ضریب جذب محلول را حساب کنید.

$$A = abc$$

where:

A = absorbance

b = cell pathlength

a = absorbtivity

c = concentration

$$a = \frac{A}{b c} = \frac{0.30 \text{ abs}}{(2.00 \text{ cm})(4.5 \text{ ppm})}$$
$$= 0.033 \text{ abs cm}^{-1} \text{ ppm}^{-1}$$

Note the units of a in this case are

abs cm⁻¹ ppm⁻¹. This is a function of how the problem is set up.

مثال: محلولی از $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2^{+2}$ دارای جذب 0.2 در طول موج 530 می باشد. (در سلولی به طول 1.0 سانتی متر) ضریب جذب محلول 10 گزارش شده است. غلظت محلول را حساب کنید.

$$A = abc$$

$$\text{Where: } A = 0.20, a = 10, b = 1\text{cm}$$

$$c = A / (ab) = 0.020 \text{ M}$$

مثال: جذب یک محلول پرمیگنات مجهول در طول
موج 525 نانومتر برابر 0.5 گزارش شده. در حالی که
جذب محلول پرمیگنات 0.0001 ملار 0.2 گزارش
شده است. غلظت محلول مجهول را محاسبه کنید.

In this example, the cell path is not known but does not matter - **it is the same for both.**

$$\frac{A_{\text{unknown}}}{A_{\text{known}}} = \frac{\epsilon b c_{\text{unknown}}}{\epsilon b c_{\text{known}}}$$

$$\frac{A_{\text{unknown}}}{A_{\text{known}}} = \frac{c_{\text{unknown}}}{c_{\text{known}}}$$

Our unknown concentration can be found by:

$$c_{\text{unknown}} = \frac{A_{\text{unknown}}}{A_{\text{known}}} c_{\text{known}}$$

$$\begin{aligned} c_{\text{unknown}} &= (0.500/0.200) \times 1.0 \times 10^{-4} \text{ M} \\ &= 2.5 \times 10^{-4} \text{ M} \end{aligned}$$

This assumes that you are in the 'linear range' for the method.

مروری بر معادلات مربوط به جذب

$$-\log \frac{P}{P_0} = abc$$

$$\log \frac{P_0}{P} = abc$$

$$-\log(T) = abc$$

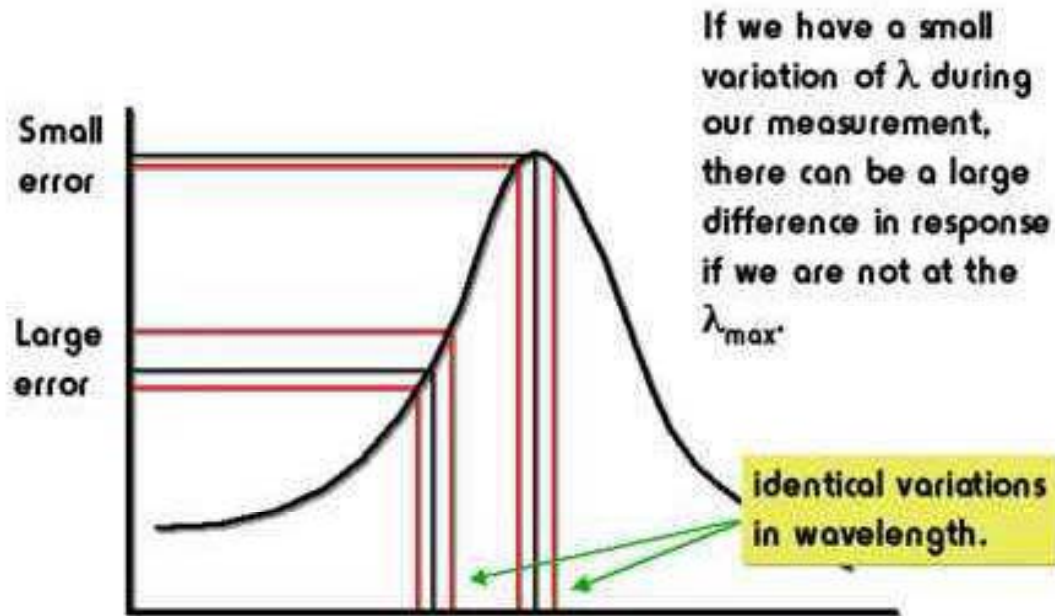
$$-\log(T) = A$$

$$A = abc$$

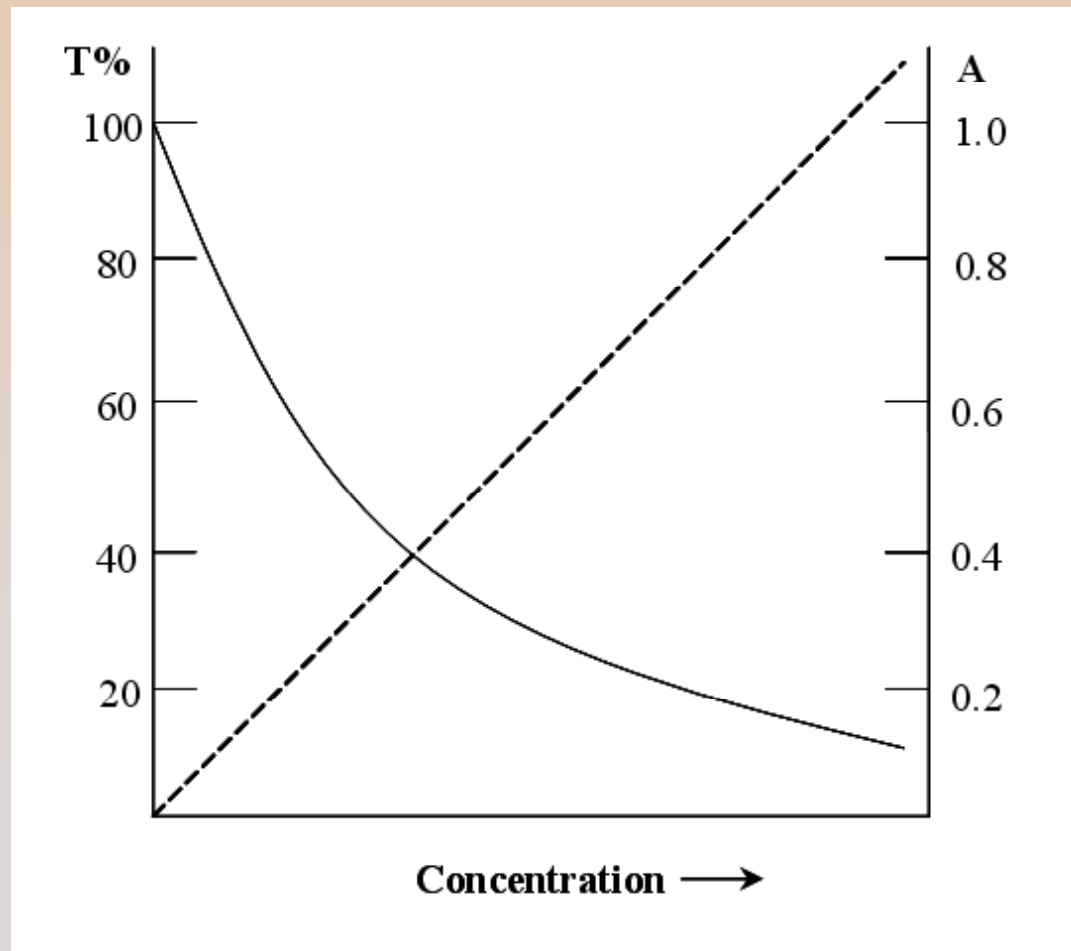
$$A = \epsilon bc$$

کمترین خطا در اندازه گیری جذب مربوط به طول موج
ماکزیمم جذب محلول است

Measuring absorbance



منحنی های جذب و عبور بر حسب غلظت در طول موج و سلول معین

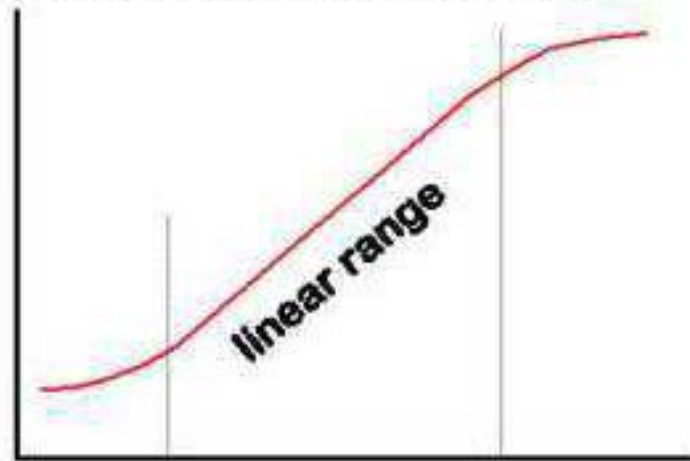


انحرافات از قانون بیر-لامبرت

Measuring absorbance

Deviations from the relationship.

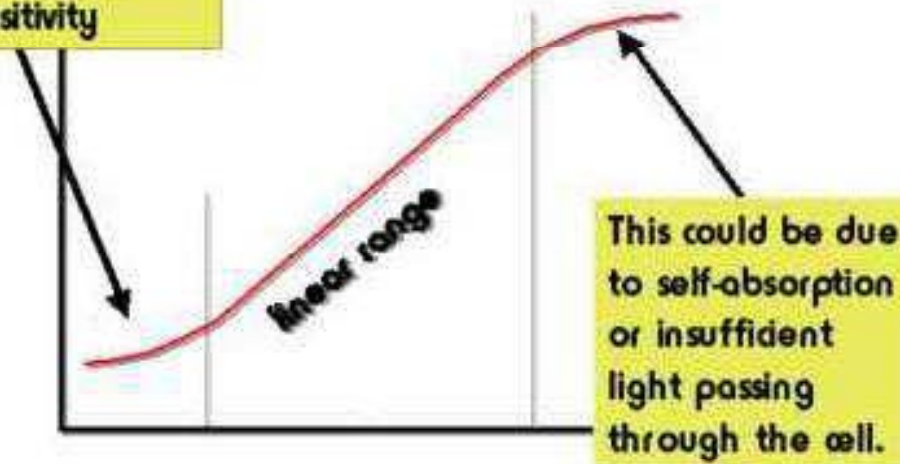
Most absorbing species will only give a linear response over a certain range.



Your method should only be used in this range.

Measuring absorbance

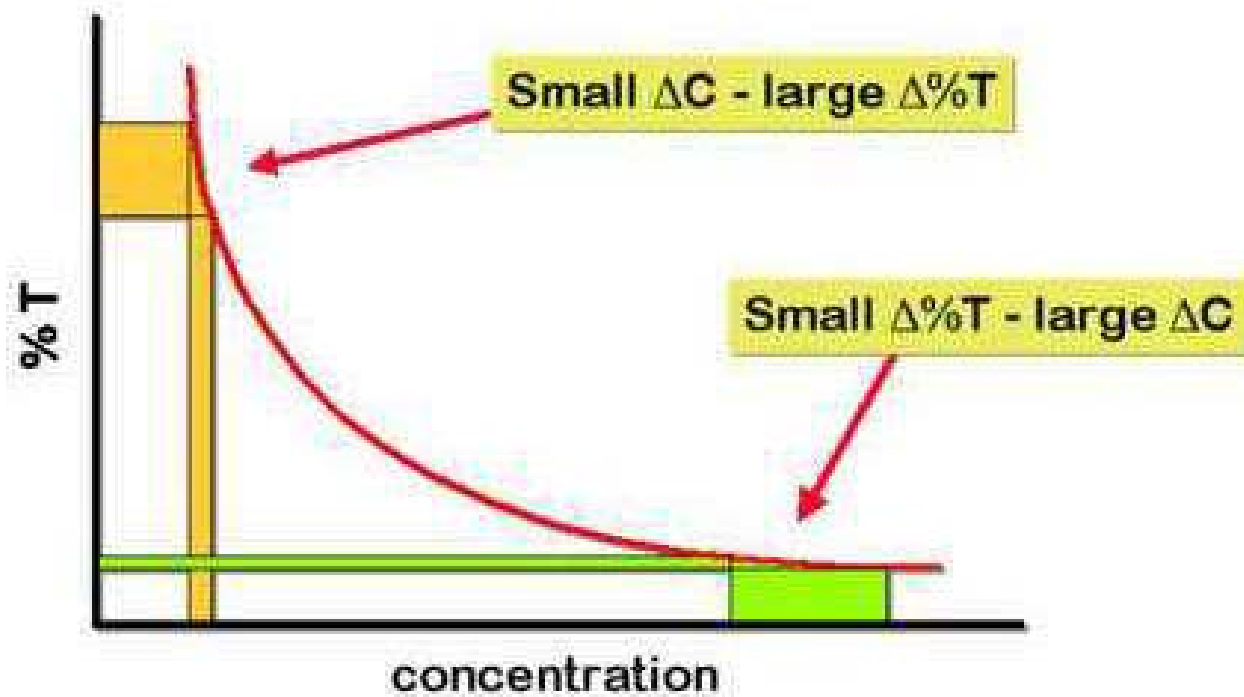
This response could be due to background, interference, or a lack of sensitivity



علل غیر خطی شدن منحنی بیر-لامبرت در غلظت های کم و زیاد

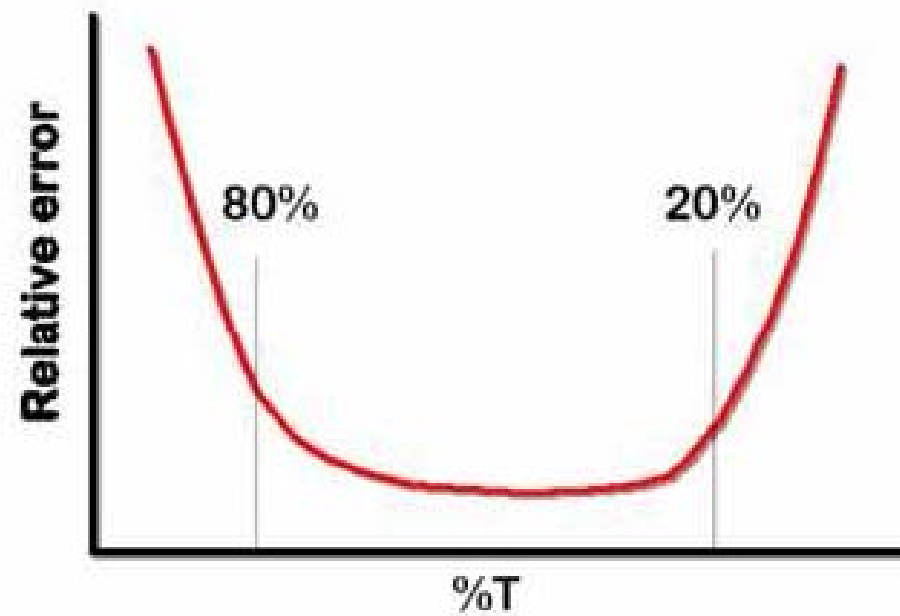
- در غلظت های کم: تغییرات کوچک در غلظت منجر به تغییرات بزرگ در $T\%$ می شود.
- در غلظت های زیاد: به دلیل برهمکنش های بین ملکولها (فرض ایده آل بودن محلول دیگر صادق نیست) تغییرات $T\%$ بسیار کم می شود.
- در ناحیه بین $20-80\%T$ کمترین میزان خطا مشاهده می شود.

Measuring absorbance



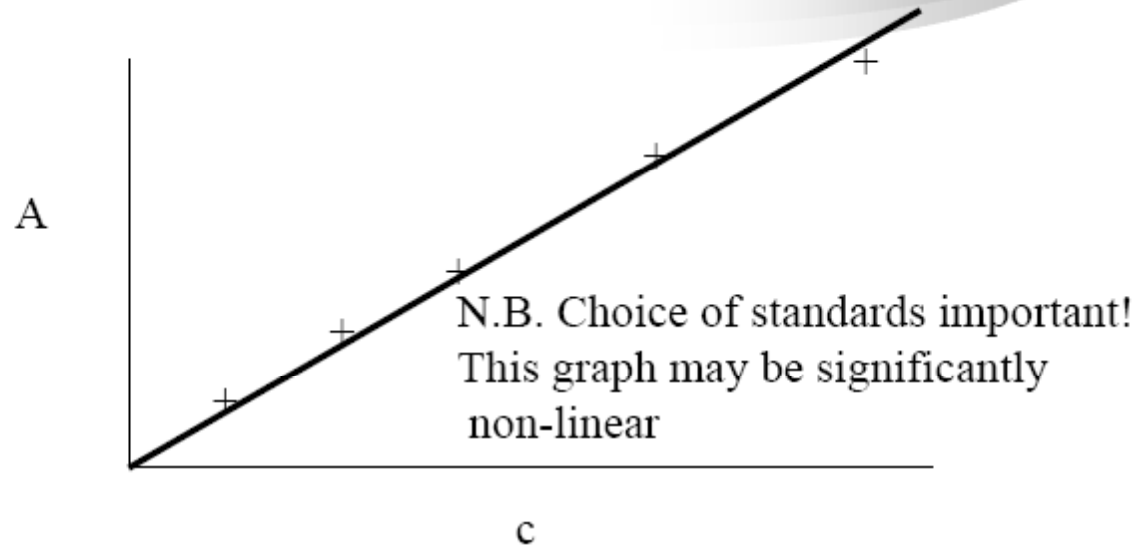
Measuring absorbance.

Relative error vs. %T



منحنی قانون بیر

UV-Vis Beer's Law



انحرافات قانون بیر-لامبرت

- این انحرافات بطور کلی به سه دسته تقسیم می شود.
- انحرافات حقیقی
- انحرافات دستگاهی
- انحرافات شیمیایی

انحرافات حقیقی

- این انحرافات فقط در سیستم هایی رخ می دهد که به علت بالا بودن غلظت گونه های جذب کننده ضریب شکست تغییر می کند و ضریب جذب ملاری تابع ضریب شکست است.

- $\epsilon = n / (n^2 + 2)^2$

انحرافات دستگاهی

- منابع انحراف
- تشعشعات چندفام (پلی کروماتیک)
- نورهای سرگردان
- عرض شکاف طیف نورسنج

انحرافات دستگاہی

Physical effects - stray light, polychromatic radiation or noise

$$A_{\lambda_1} = -\log T_{\lambda_1} = \varepsilon_{\lambda_1} bc$$

$$= \log \left(\frac{I_0}{I} \right)_{\lambda_1}$$

$$I_{\lambda_1} = I_{0\lambda_1} 10^{-\varepsilon_{\lambda_1} bc}$$

$$I_{\lambda_2} = I_{0\lambda_2} 10^{-\varepsilon_{\lambda_2} bc}$$

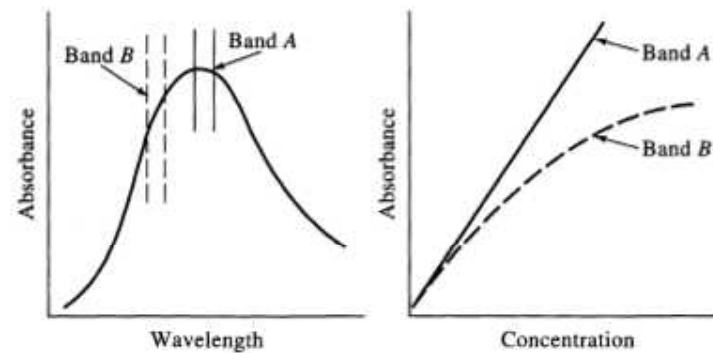
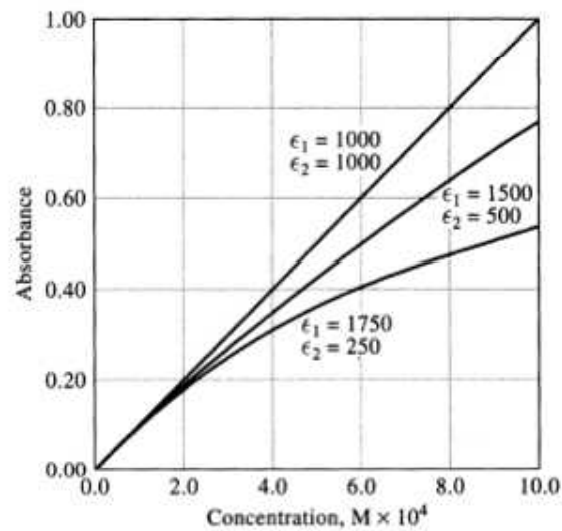
$$A_{\bar{\lambda}} = \left(\frac{I_{0\lambda_1} + I_{0\lambda_2}}{I_{\lambda_1} + I_{\lambda_2}} \right)$$

$$= \left(\frac{I_{0\lambda_1} + I_{0\lambda_2}}{I_{0\lambda_1} 10^{-\varepsilon_{\lambda_1} bc} + I_{0\lambda_2} 10^{-\varepsilon_{\lambda_2} bc}} \right)$$

$$A_{\bar{\lambda}} = \log(I_{0\lambda_1} + I_{0\lambda_2}) - \log(I_{0\lambda_1} 10^{-\varepsilon_{\lambda_1} bc} + I_{0\lambda_2} 10^{-\varepsilon_{\lambda_2} bc})$$

نتیجه انحراف از قانون Beer غیر خطی شدن منحنی کالیبراسیون است.

→ non-linear calibration curve



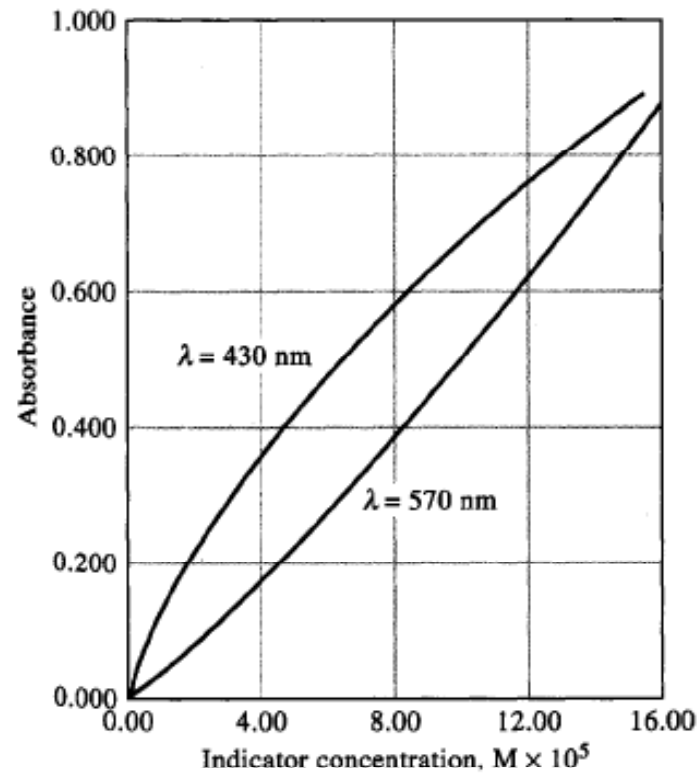
انحرافات شیمیایی

- تعادلات غیر متقارن
- $HA + H_2O = H_3O^+ + A^-$
- اسید ضعیف مورد بررسی در طول موج (1) جذب دارد
لیکن این اسید در تعادلی درگیر است که منجر به تشکیل
آنیون اسید می شود و آنیون در طول موج (1) جذب ندارد.
- نقش pH در اینگونه تعادلات برای کاهش دادن انحرافات
بسیار حیاتی است.

انحرافات شیمیایی

Limitations of Beer's Law

- (1) **Chemical effects** - analyte associates, dissociates or reacts to give molecule with different ϵ



محاسبه خطا

- Not straightforward due to log relationship between *absorbance (and concentration)* and what is actually measured (*transmittance*):

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

$$dA = \epsilon b dc = -0.434 \frac{dT}{T}$$

Dividing

$$\frac{dc}{c} = \frac{0.434 dT}{T \log(T)}$$

So, the RSD with respect to concentration varies as:

$$\frac{s_C}{c} = \frac{0.434 s_T}{T \log(T)}$$

اندازه گیری همزمان چند عنصری

- اگر ما دو یا تعداد بیشتری گونه های جاذب نور در یک طول موج مشخص داشته باشیم ، جذب کل مجموع جذب اجزاء است و این بیان قانون جمع پذیری جذب است.

$$A_T = a_1 b_1 c_1 + a_2 b_2 c_2$$

Since they are in the same sampling cell, then:

$$A_T = (a_1 c_1 + a_2 c_2) b$$

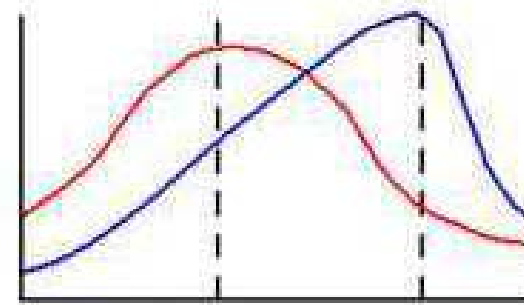
مثال

Two metal complexes (X & Y) demonstrate at least some absorption over the entire visible range.

A mixture was measured at two λ using a 1 cm cell and the following data was obtained.

$$A_{\lambda,1} = 0.533 \quad A_{\lambda,2} = 0.590$$

Determine the concentration of each species.



	ϵ_1	ϵ_2
X	3.55×10^3	5.64×10^2
Y	2.96×10^3	1.45×10^4

At λ_1

$$0.533 = (3.55 \times 10^3) C_x + (2.96 \times 10^3) C_y$$

or

$$C_x = \frac{0.533 - 2.96 \times 10^3 C_y}{3.55 \times 10^3}$$

At λ_2

$$0.590 = (5.64 \times 10^2) C_x + (1.45 \times 10^4) C_y$$

Substituting for C_x in this expression gives:

$$0.590 = \frac{5.64 \times 10^2 (0.533 - 2.96 \times 10^3 C_y)}{3.55 \times 10^3} + 1.45 \times 10^4 C_y$$

Solving for C_y shows that $C_y = 3.60 \times 10^{-5} \text{ M}$

And

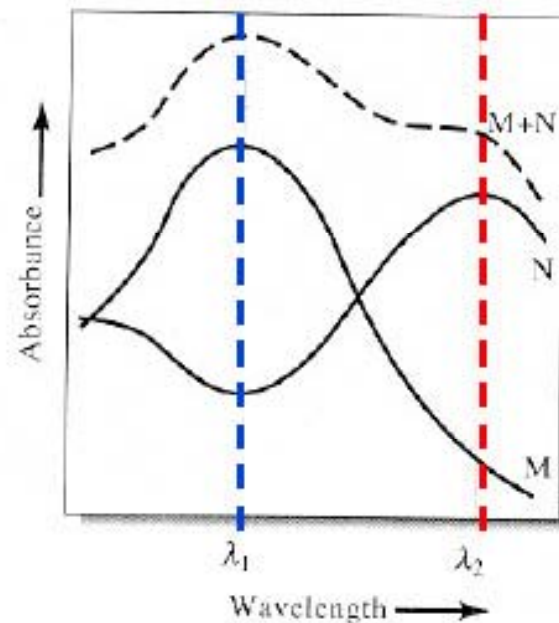
$$C_x = \frac{0.533 - (2.96 \times 10^3)(3.60 \times 10^{-5})}{3.55 \times 10^3}$$

$$= 1.20 \times 10^{-4} \text{ M}$$

Two or three species can be determined with this approach. Beyond that, the errors tend to become too great.

انتخاب طول موجهای ماکزیمم در اندازه گیری چند جزئی

Choose $\lambda_{\max 1}$ for M and $\lambda_{\max 2}$ for N



$$\text{So: } A_{T1} = A_{M1} + A_{N1} = \epsilon_{M1} b c_M + \epsilon_{N1} b c_N$$

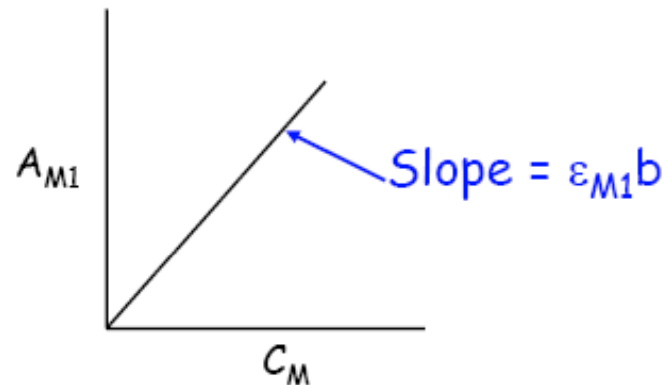
$$A_{T2} = A_{M2} + A_{N2} = \epsilon_{M2} b c_M + \epsilon_{N2} b c_N$$

⇒ Only c_M and c_N are unknowns. Obtain ϵb -values experimentally

اندازه گیری مقادیر ضریب جذب ملاری و طول مسیر عبور نور (شیب منحنی بیر-لامبرت)

Measure ϵb -values

- Generate 4 Beer's Law plots for M and N at λ_1 and λ_2



3. Measure A_{T1} and A_{T2} for mixture
 - Now we have A_{T1} , A_{T2} , $\epsilon_{M1}b$, $\epsilon_{N1}b$, $\epsilon_{M2}b$ and $\epsilon_{N2}b$
4. Solve simultaneous equations for c_M and c_N

UV/Vis absorption

$n \rightarrow \sigma^*$ transitions

Examples

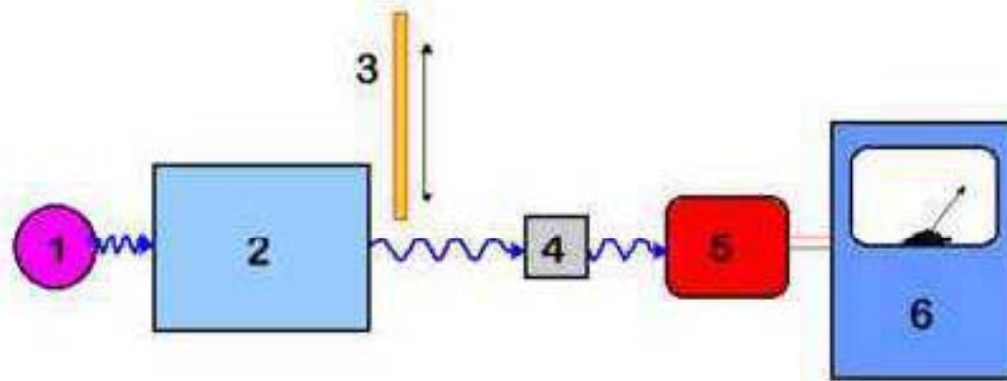
	λ_{max} nm	ϵ_{max}
H_2O	167	1480
CH_3OH	184	150
CH_3Cl	215	140
CH_2NH_2	227	600

دستگاه‌های

- تک پرتوی (Single Beam)
- دو پرتوی (Double Beam)
- چند کاناله (Multichanel)

اسپکٹروفوٹومٹر تک پرتوی

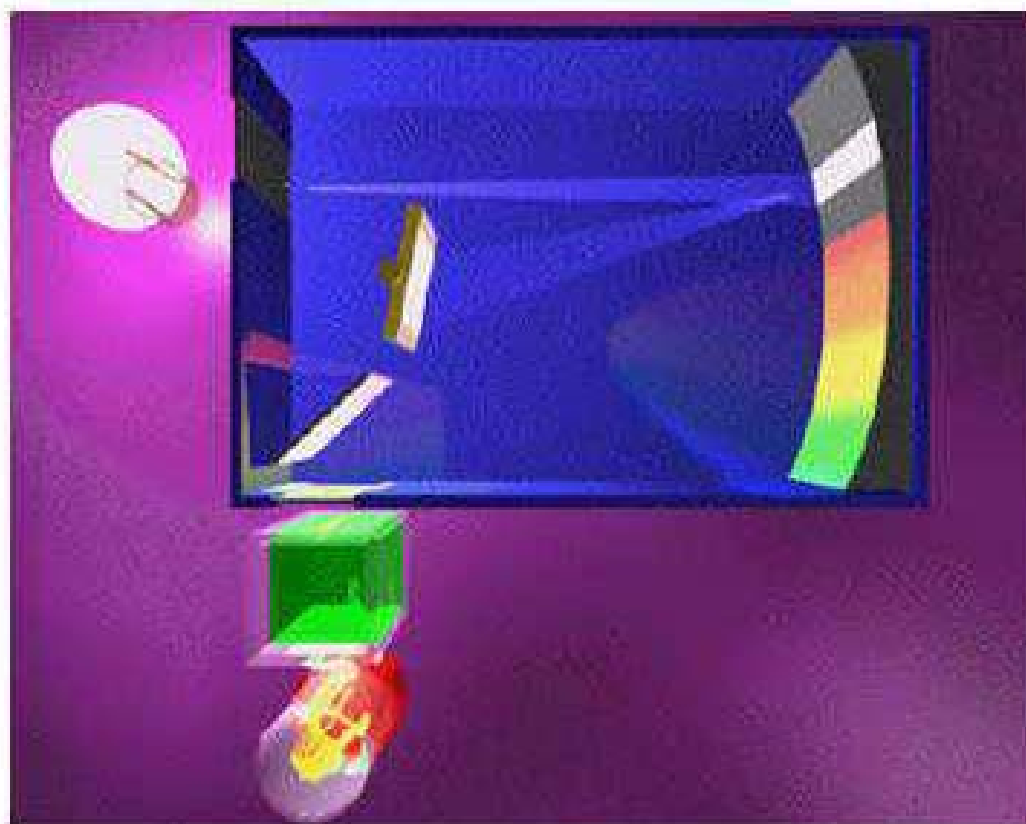
Single beam spectrophotometer



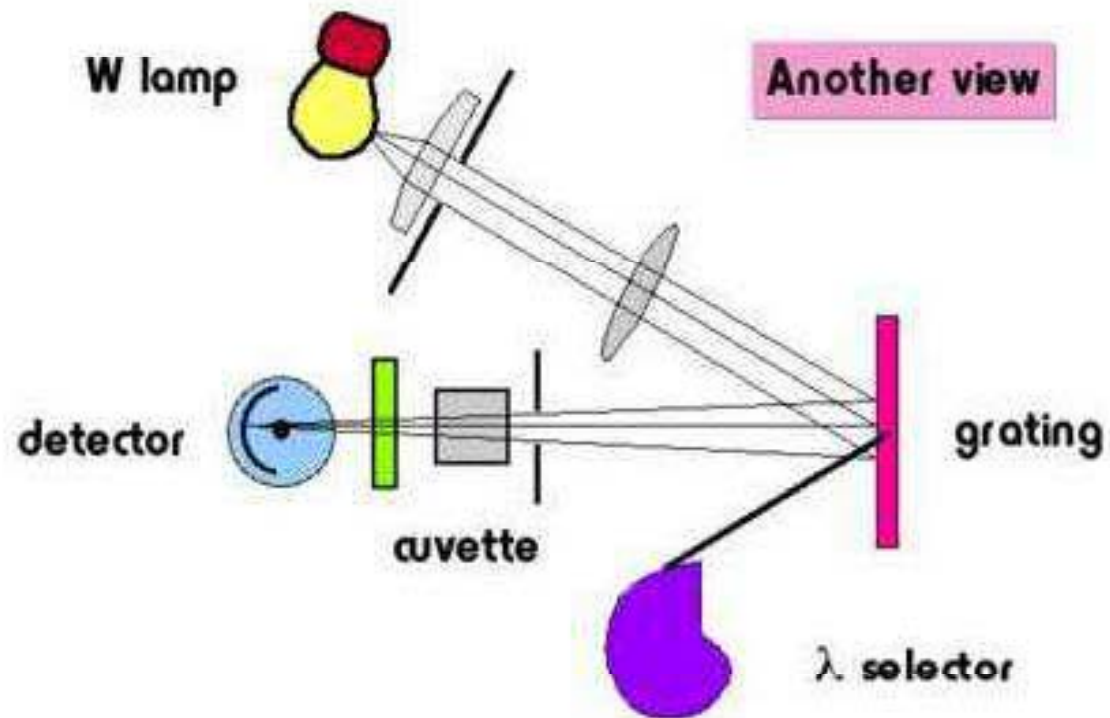
- 1 - light source
- 2 - wavelength selector
- 3 - shutter

- 4 - sample cell
- 5 - detector
- 6 - readout

Single beam spectrophotometer



Single beam spectrophotometer



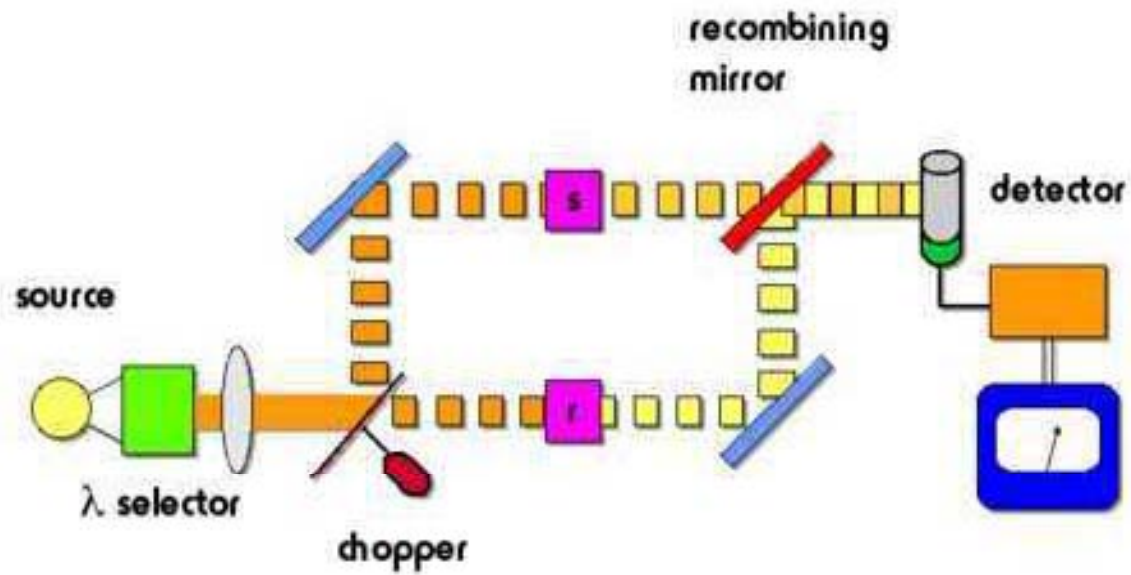
اسپکتر و فوتومتر دو پرتوی زمانی

- نیمی از تشعشع از داخل نمونه و نیم دیگر از داخل محلول شاهد (Blank) عبور می کند.
- نسبت نمونه به شاهد توسط یک دتکتور اندازه گیری می شود.

اسپکٹروفوٹومتر دو پرتوی

Double beam spectrophotometer

DB in time.



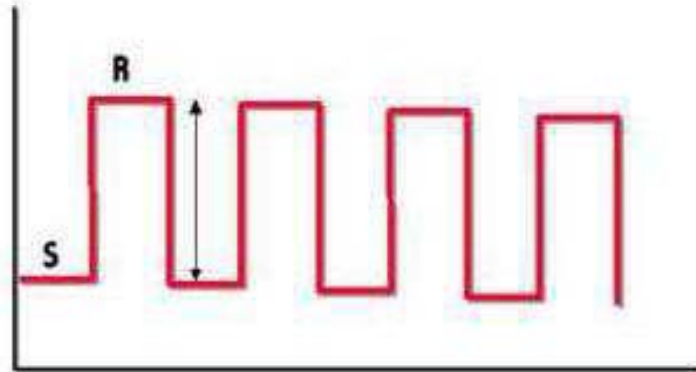
Double beam spectrophotometer



اسپکٹروفوٹومٹر دو پرتوی زمانی

Double beam spectrophotometer

This approach will account for variations in detector and source response since it is the ratio that is measured.



Noise spikes are also reduced by using a 'lock-in' amp that only measures a signal with the right frequency - based on our chopper.

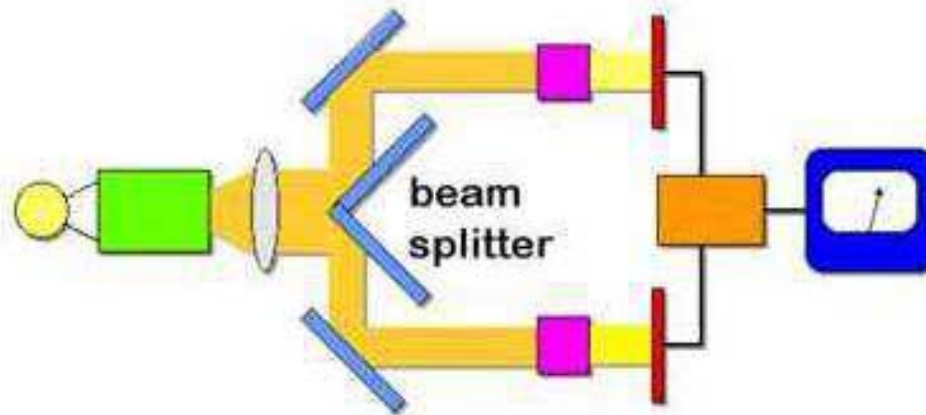
اسپکتر و فوتومتر دو پرتوی فضایی

- نیمی از تشعشع از داخل نمونه و نیم دیگر از داخل محلول شاهد (Blank) عبور می کند.
- سیگنال نمونه و سیگنال شاهد هر یک به یک دتکتور جداگانه رفته و اندازه گیری می شوند.

اسپکٹروفوٹومتر دو پرتوی فضایی

Double beam spectrophotometer

Double beam in space.



اسپکتروفوتومتر تک پرتوی روبشی

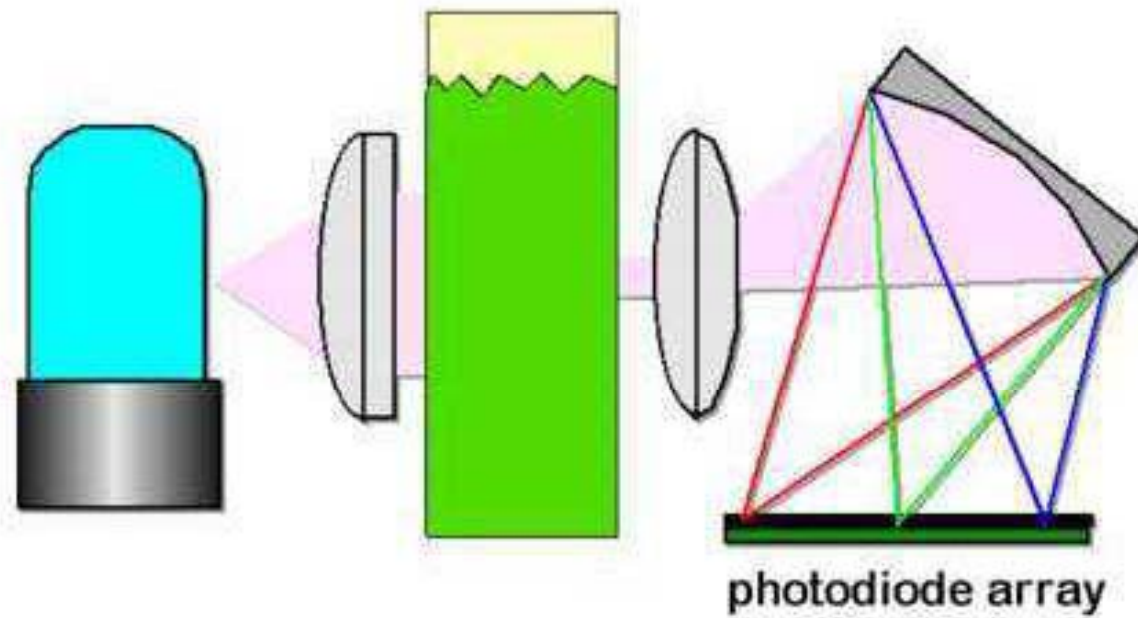
Single Beam Scanning Spectrophotometer

- به کمک تکنیکهای کامپیوتری قابل اجراست.
- اطلاعات مربوط به شاهد در حافظه وجود دارد.
- روبش های بعدی با این اطلاعات مقایسه و تصحیح می شوند.

اسپکتر و فوتومترهای چند کاناله

- یکی از مشکلات اسپکتر و فوتومترهای روبشی زمان لازم برای یک روبش کامل ناحیه طیفی است که گاهی چندین دقیقه طول می کشد و ممکن است نمونه در این فاصله تجزیه شود و یا حلال فرار تبخیر شود.
- در سیستم های چند کاناله می توان برای هر ناحیه کوچک طیفی از یک کانال استفاده نمود و بطور همزمان اندازه گیری را انجام داد.

Multichannel spectrophotometers



مزایای آرایش فتودایودی

- آرایش فتودایودی قادر به اندازه گیری همزمان محدوده وسیعی از طول موج است.
- قدرت تفکیک 1 nm قابل دستیابی است.
- تمامی طیف در زمانی کمتر از یک ثانیه اندازه گیری می شود.

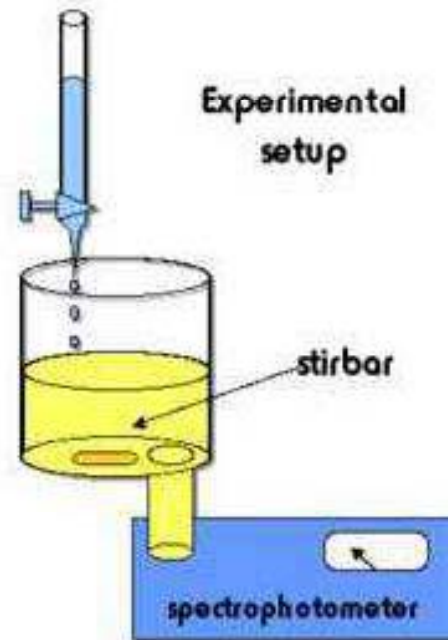
تیتراسیونهای اسپکتروفتومتری

Spectrophotometric titrations

The absorbance of a solution can be monitored during a titration.

In this example, stirring will cause the solution to circulate in the cuvette and the response can be measured.

You could also use a pump or simply transfer a sample at known intervals.



منحنی تیتراسیون اسپکتروفوتومتری

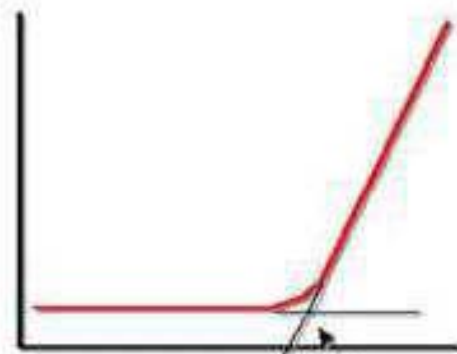
Spectrophotometric Titrations

- Use spectrophotometer as detector instead of eye or potentiometer
- Use special titration cell
 1. Set wavelength to λ_{\max} of absorbing species
 2. Plot A (**volume corrected!**) vs Volume of titrant

منحنی تیتراسیون اسپکتروفتومتری

Spectrophotometric titrations

The type of titration curve you obtain is dependent on the reaction involved.

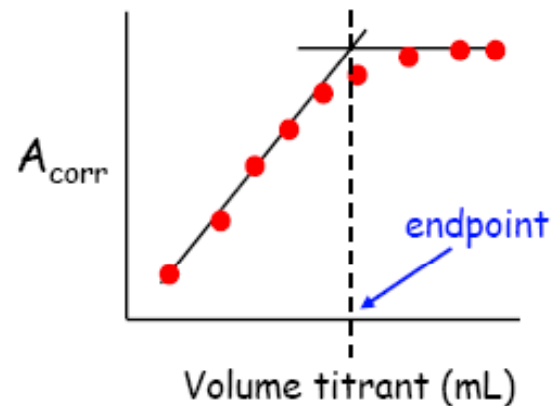


In this example

- the sample does not absorb at the measured wavelength
- the titrant will absorb

equivalence point

مثال: منحنی تیتراسیون در شرایطی که فقط محصول جذب دارد



But, we don't measure A_{corr}

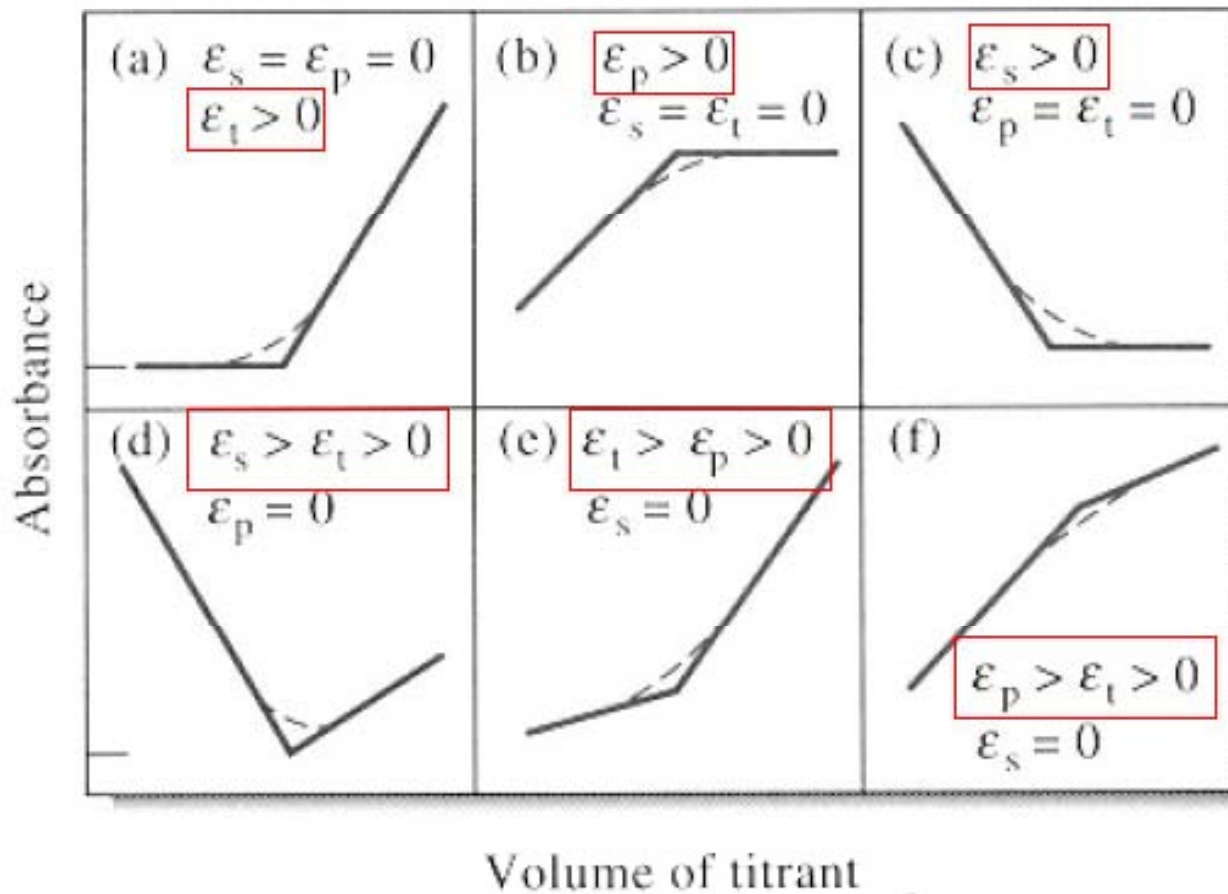
$$A_{\text{corr}} = A_{\text{obs}} \left(\frac{V_s + V_{\text{add}}}{V_s} \right)$$

A_{obs} = observed absorbance

V_s = (initial) sample volume

V_{add} = volume of titrant added (in total from beginning of titration)

انواع منحنی های تیتراسیون



تمرین: فرم منحنی های زیر را توجیه کنید

Spectrophotometric titrations



Determine what would cause these types of titration curves.

فصل سوم

طیف بینی زیر قرمز و رامان

اهداف:

- در این فصل دانشجو باید با روشهای طیف بینی IR و Raman آشنا شده و مبانی نظری , دستگاہوری و کاربردهای این دو روش را بشناسد.

انواع ارتعاشات یک ملکول با توجه به عوامل زیر تعیین می شوند:

- تعداد اتم ها
- نوع اتم ها
- پیوند بین اتم ها
- اسپکتروسکوپی جذبی IR ابزاری است قدرتمند برای شناسایی مواد آلی و معدنی

نواحی طیفی IR

Region	Wavelength Range, μm	Wavenumber Range, cm^{-1}	Frequency Range, Hz
Near	0.78-2.5	12,800-4,000	$3.8\text{E}14 - 1.2\text{E}14$
Middle	2.5-50	4,000-200	$1.2\text{E}14-6.0\text{E}12$
Far	50-1,000	200-10	$6.0\text{E}12-3.0\text{E}11$
Most used	2.5-15	4,000-670	$1.2\text{E}14-2.0\text{E}13$

ویژگی های روش طیف سنجی IR

- تشعشعات زیر قرمز انرژی کافی برای انتقالات الکترونی را ندارند.
- برای اینکه یک ملکول بتواند تشعشعات IR را جذب کند باید در ضمن ارتعاش (یا چرخش) ممان دوقطبی آن تغییر کند.
- اگر فرکانس یک تشعشع الکترومغناطیسی برابر فرکانس ارتعاش یک ملکول باشد، انتقال انرژی رخ می دهد که منجر به جذب تشعشع توسط ملکول می گردد.

انواع ارتعاشات ملکولی

- ارتعاشات کششی

باعث ایجاد تغییرات پیوسته در فواصل بین اتمی در طول محور پیوند اتمی می گردد.

- ارتعاشات خمشی

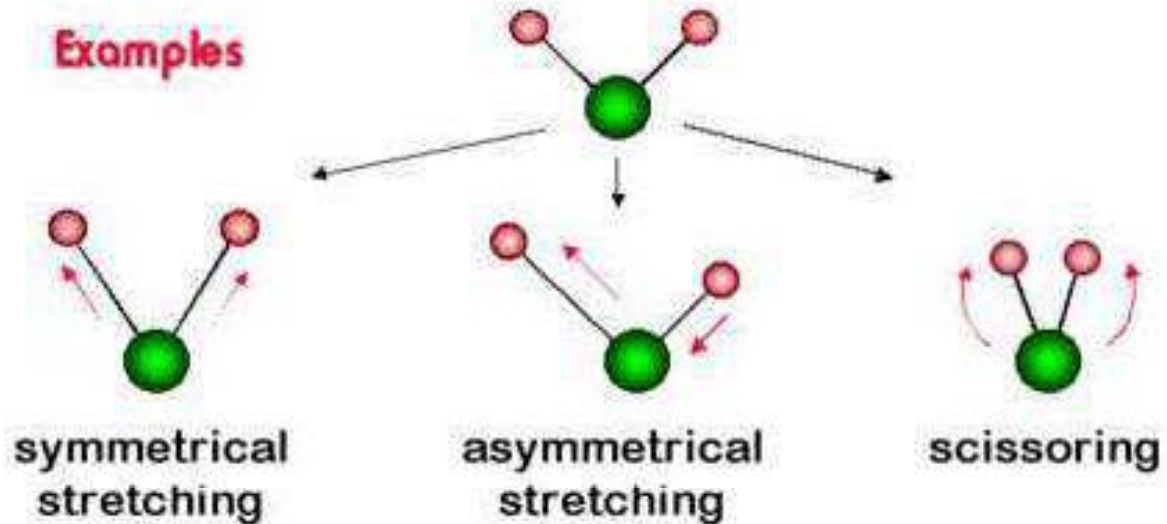
باعث تغییر در زاویه بین پیوندها می گردد. انواع آن عبارتند از:

- Scissoring
- Rocking
- Wagging
- Twisting

IR absorption

Each molecule can have a large number of vibrations that it can undergo.

Examples



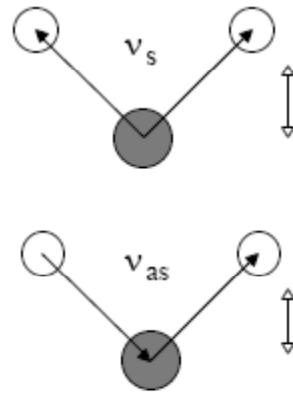
انواع ارتعاشات ملکولی

Stretch

change in bond length

symmetric

asymmetric



Bend

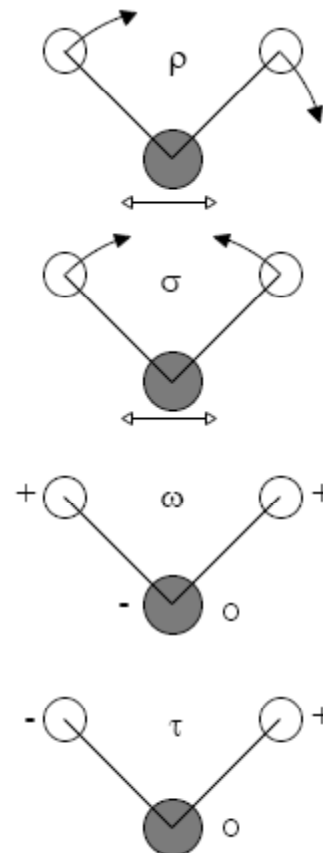
change in bond angle

scissoring

wagging

rocking

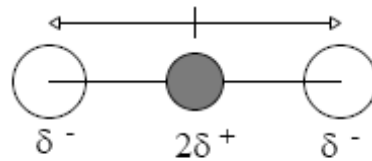
twisting/torsion



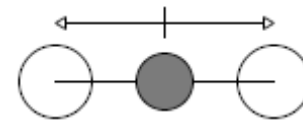
شیوه های ارتعاشی فعال و غیر فعال در IR

Only some modes may be IR active:

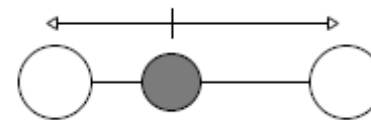
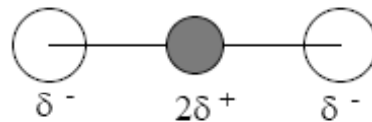
Example CO₂



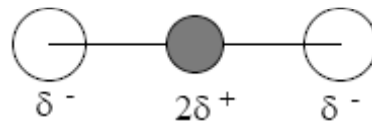
O=C=O linear



No net dipole moment change



Net dipole moment change



ν_s not IR active

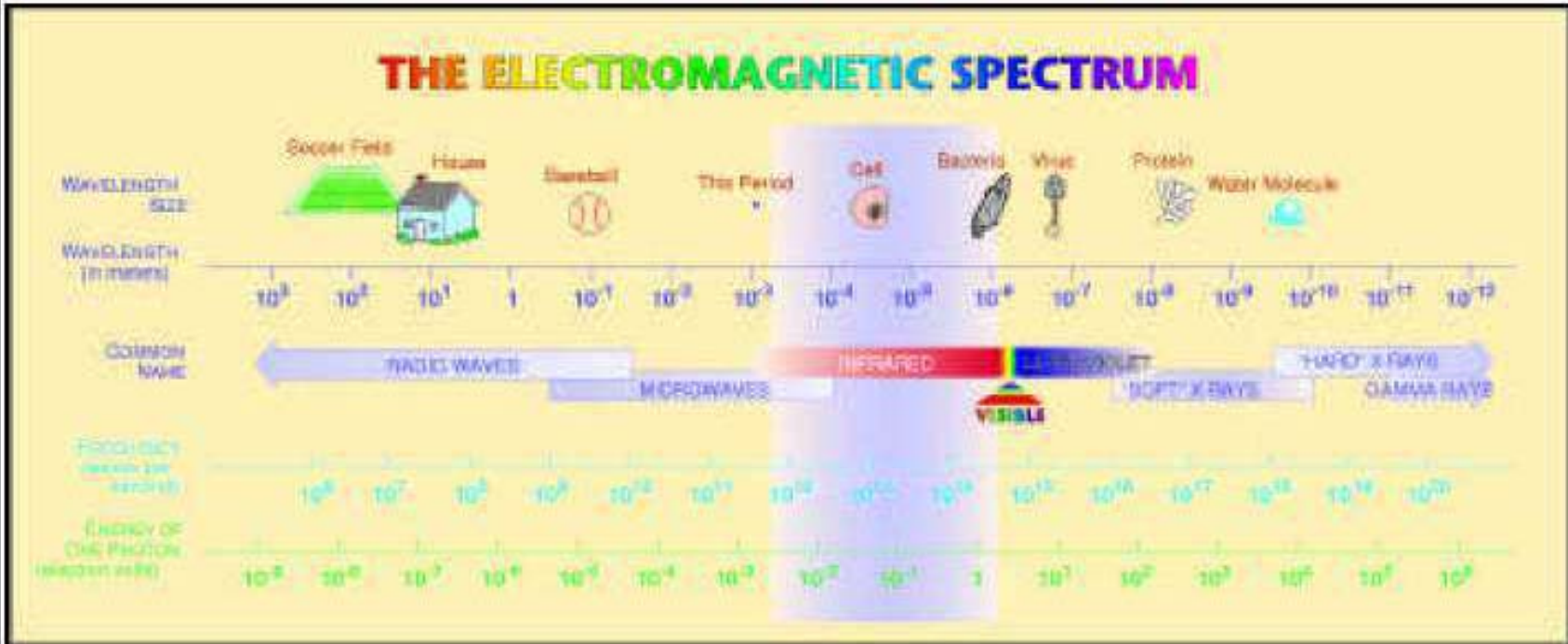


ν_{as} , bend IR active



ERNEST ORLANDO LAWRENCE
BERKELEY NATIONAL LABORATORY

The Infrared Part of the EM Spectrum



IR units: wavenumbers (cm^{-1}),

10 micron wavelength = 1000 cm^{-1}

1 eV $\approx 8100 \text{ cm}^{-1}$

1 THz $\approx 33 \text{ cm}^{-1}$

300 Kelvin $\approx 210 \text{ cm}^{-1}$

Near-IR: $4000 - 14000 \text{ cm}^{-1}$

Mid-IR: $500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$

Far-IR: $5 - 500 \text{ cm}^{-1}$

IR covers $\sim 1 \text{ meV}$ to 1 eV

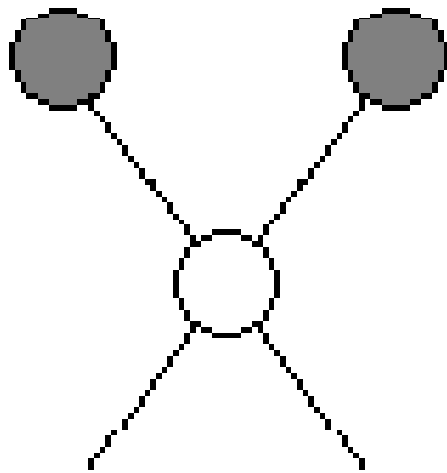
IR absorption

The real strength of IR is its ability to identify functional groups.

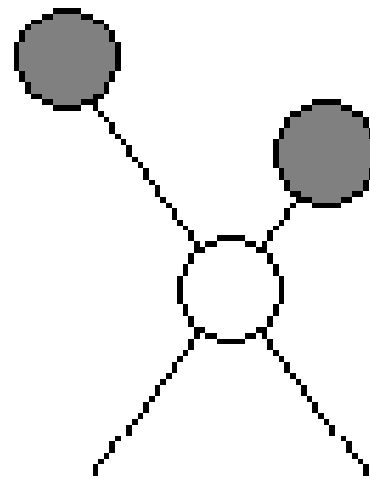
Functional Group	wavenumber (cm ⁻¹)	wavelength (μm)
C-H, aliphatic	3000-2850	3.3-3.5
C-H, aromatic	3150-3000	3.2-3.3
O-H	3600-3000	2.8-3.3
C=O, aldehyde/ketone	1740-1660	5.7-6.0
-CH ₂ Cl	1300-1200	7.6-8.2
	850-890	13.2-14

ارتعاشات کششی

Stretching vibrations



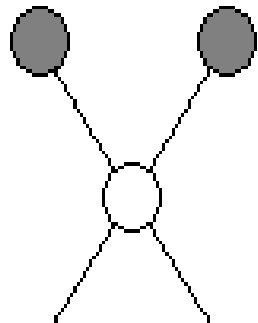
Symmetric



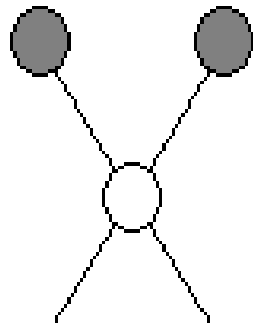
Asymmetric

ارتعاشات خمشی

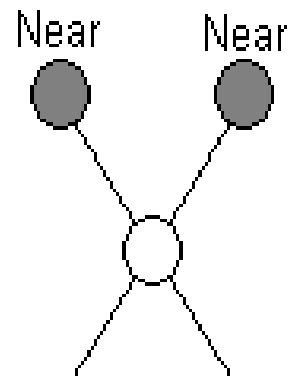
Bending vibrations



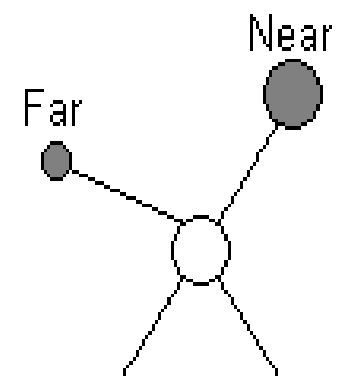
In-plane rocking



In-plane scissoring

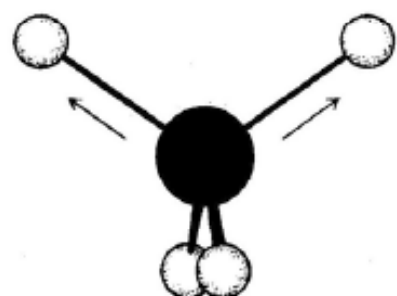


Out-of-plane wagging

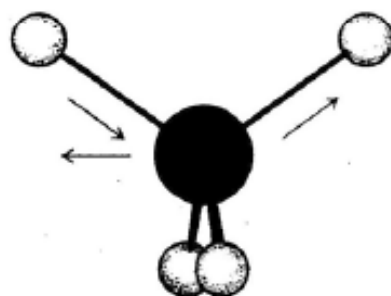


Out-of-plane twisting

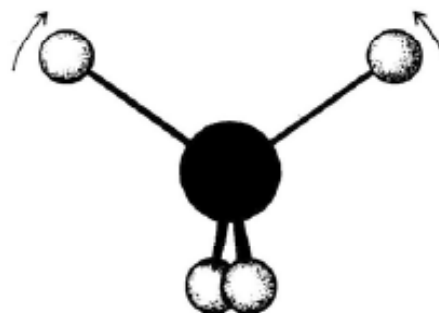
Molecular stretching and bending motions in the infrared



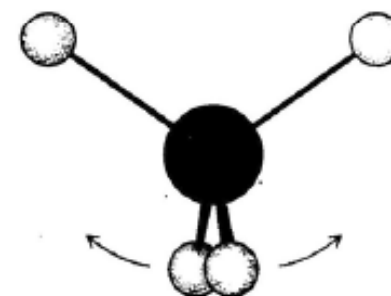
Symmetric stretching



Antisymmetric stretching

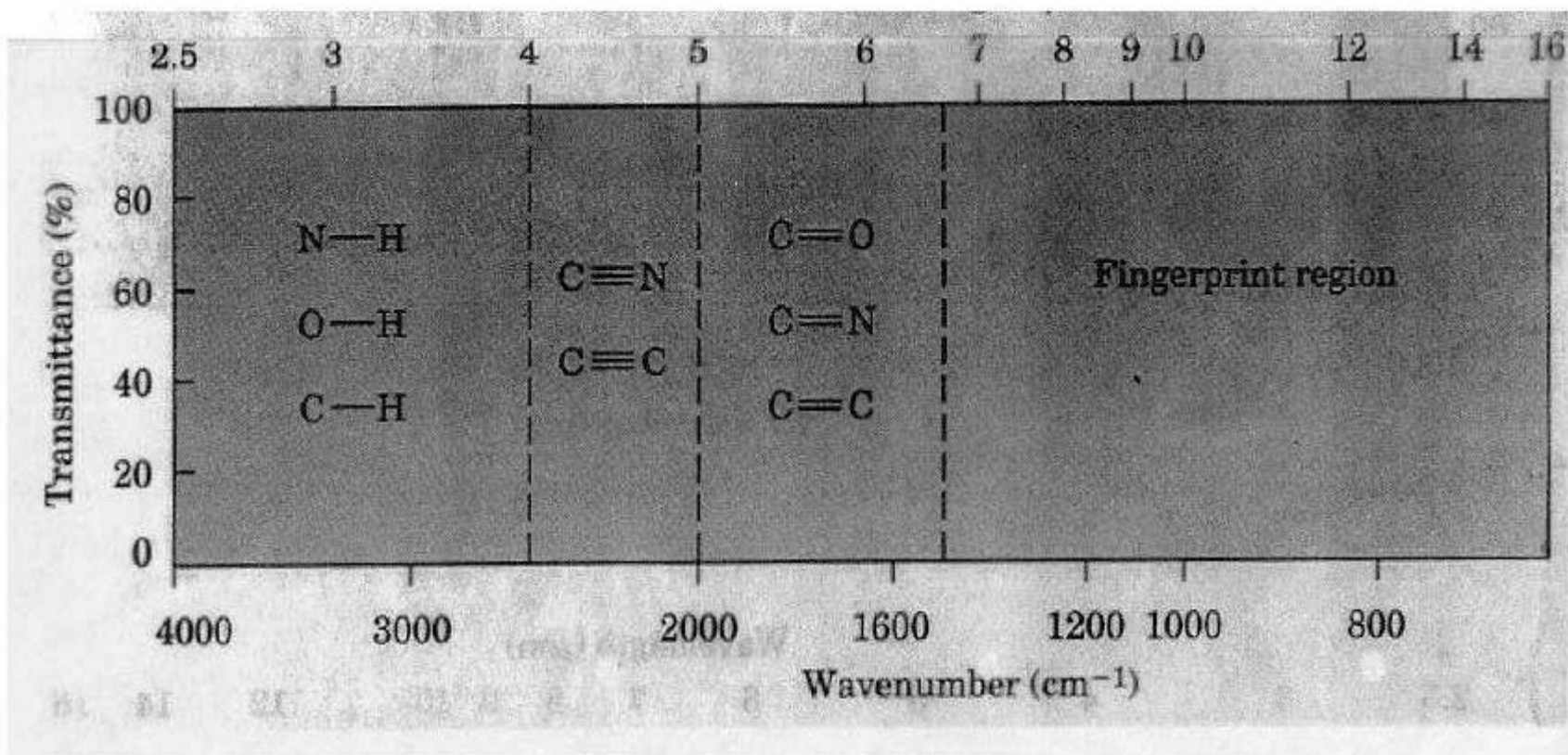


In-plane bending



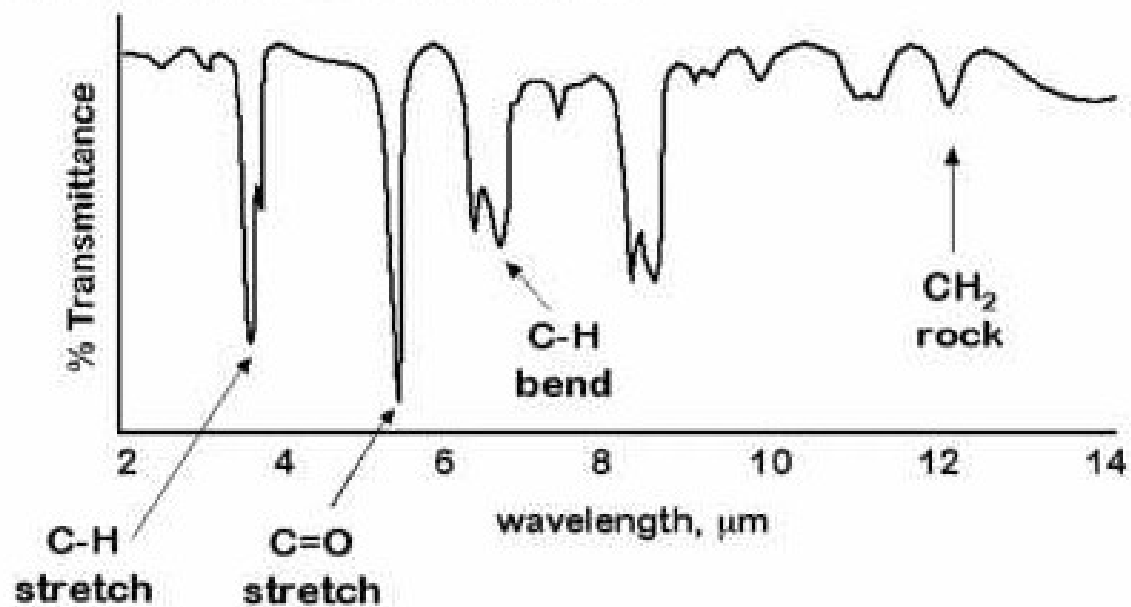
Out-of-plane bending

Key Functional Groups by Region of the IR Spectrum

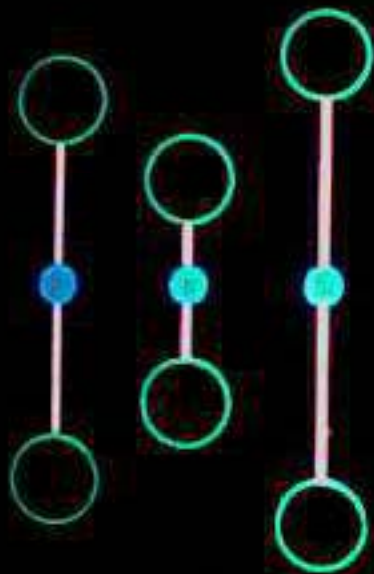


IR absorption

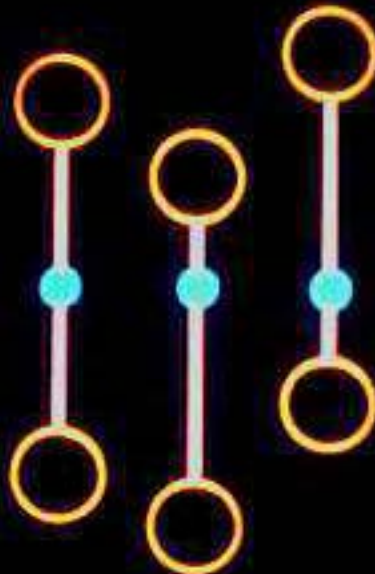
Due to the large number of vibrational states, IR spectra can be very complex.



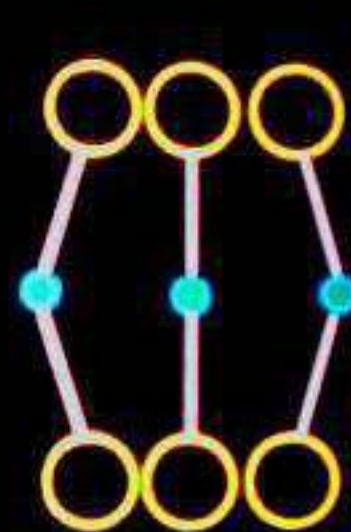
CARBON DIOXIDE VIBRATIONS



(A)
SYM.
STRETCH

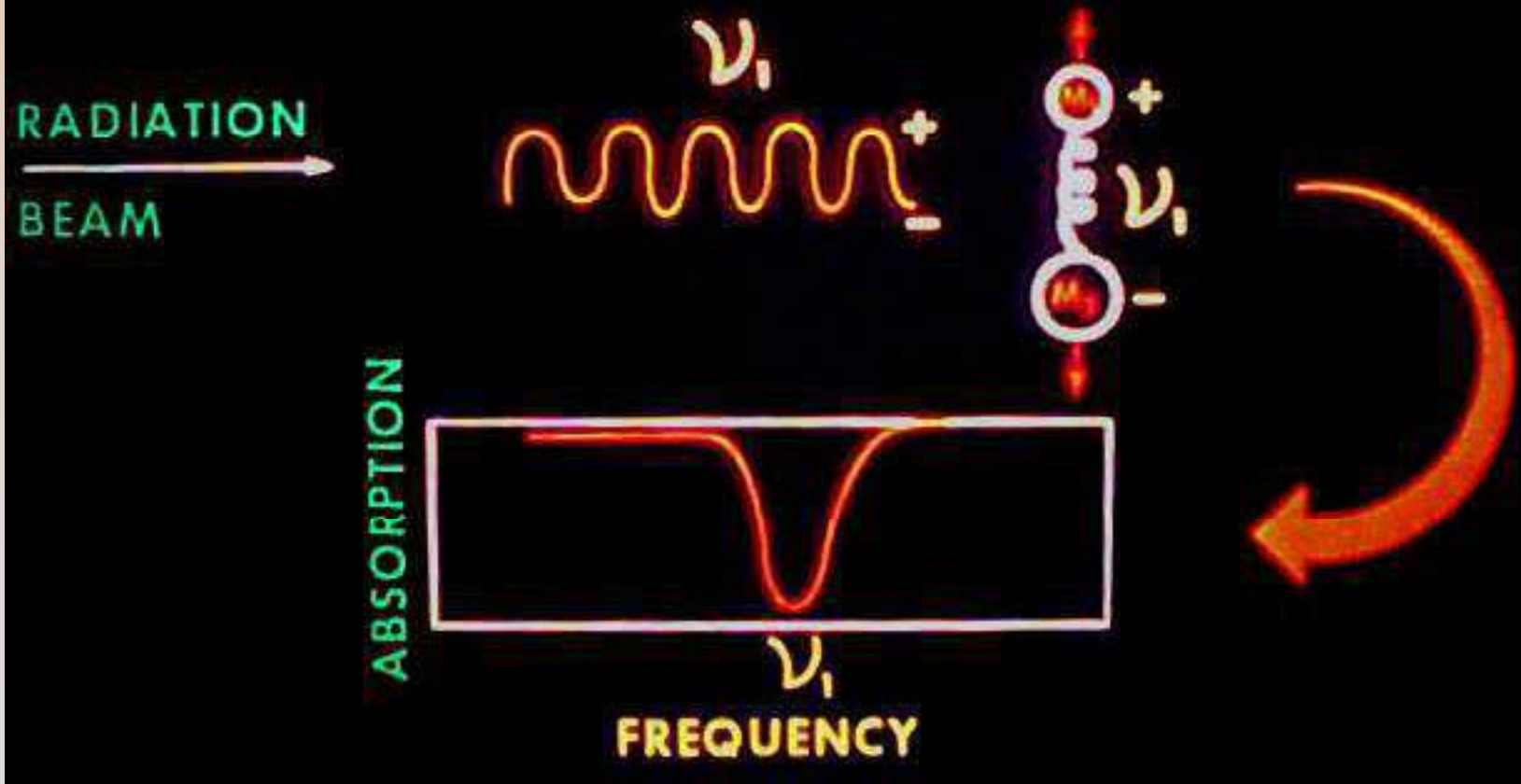


(B)
ASYM.
STRETCH



(C)
BENDING
(2)

THE ABSORPTION PROCESS



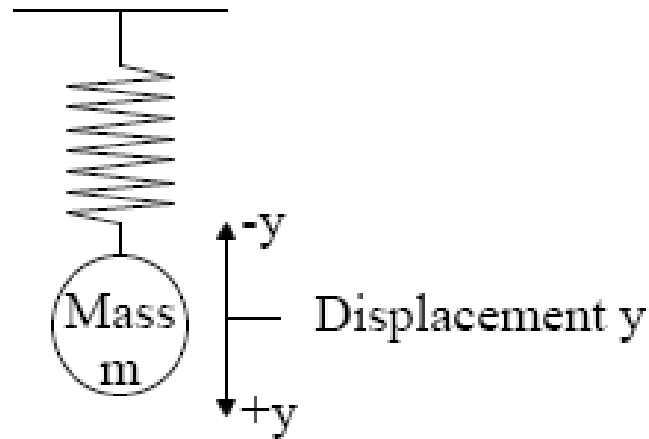
نوسانگر هارمونیک

- مدلی است که بر اساس آن ارتعاشات کششی آنها نیز توجیه می شود.
- ارتعاش یک وزنه که به یک فنر آویزان بوده و از یک سمت حرکت آن مهار شده از قانون زیر (Huck's Law) پیروی می کند.

$$F = -ky$$

قانون هوك

Classical vibrational motion:



Force required to displace m is

$$F = -k \cdot y$$

Hooke's Law

spring constant (N/m)

فرکانس ارتعاش

$$v_m = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$$

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

$$v_m = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k(m_1 + m_2)}{m_1 m_2}}$$

$$\bar{v} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = 5.3 \times 10^{-12} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

تعداد ارتعاشات

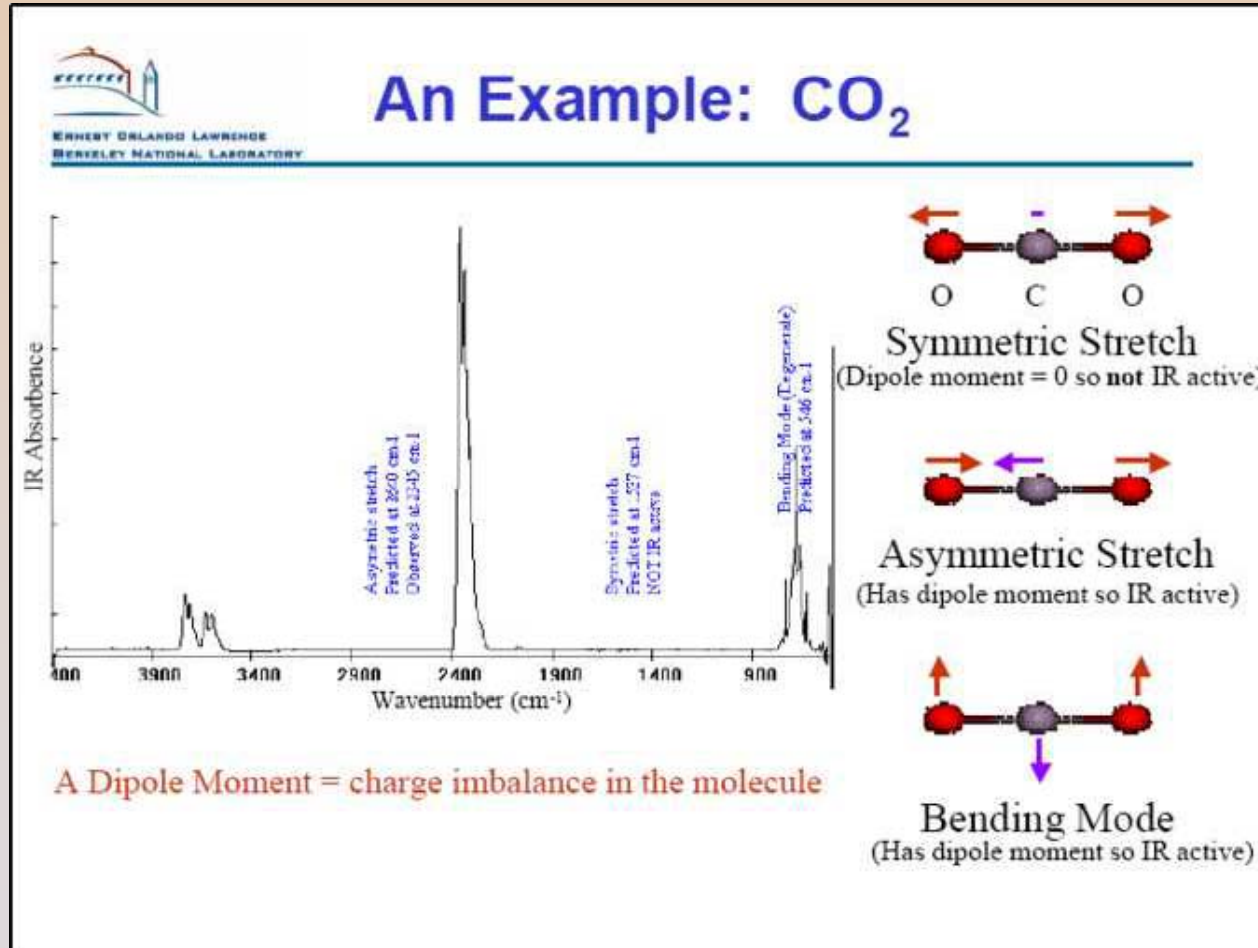
- ملکولهای خطی: تعداد ارتعاشات ممکن از قانون زیر پیروی می کند که در آن N تعداد اتم های موجود در ملکول است.

$3N-5$

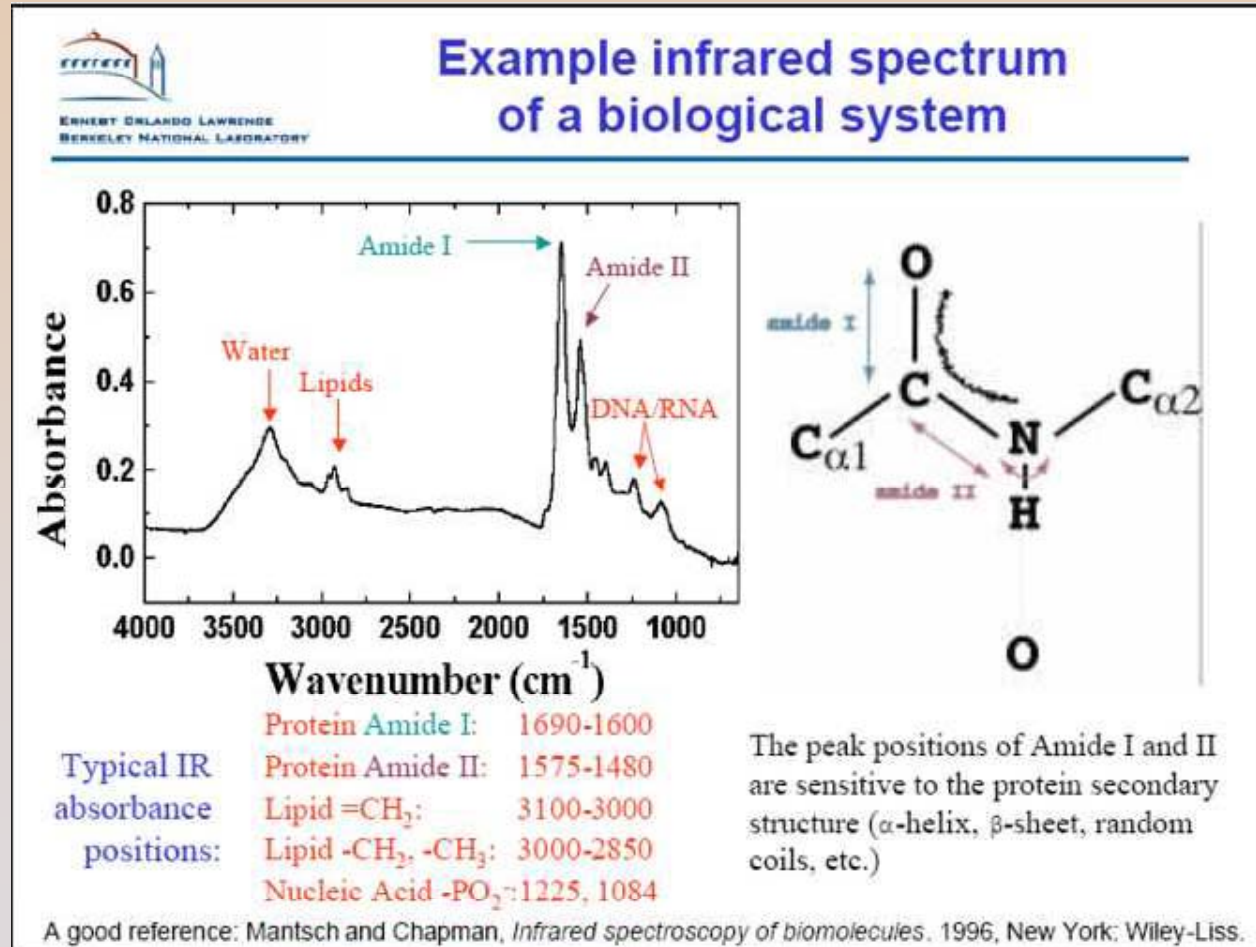
- ملکولهای چند اتمی غیر خطی: تعداد ارتعاشات ممکن از قانون زیر پیروی می کند:

$3N-6$

مثال: پیک های ارتعاشی ملکول CO₂

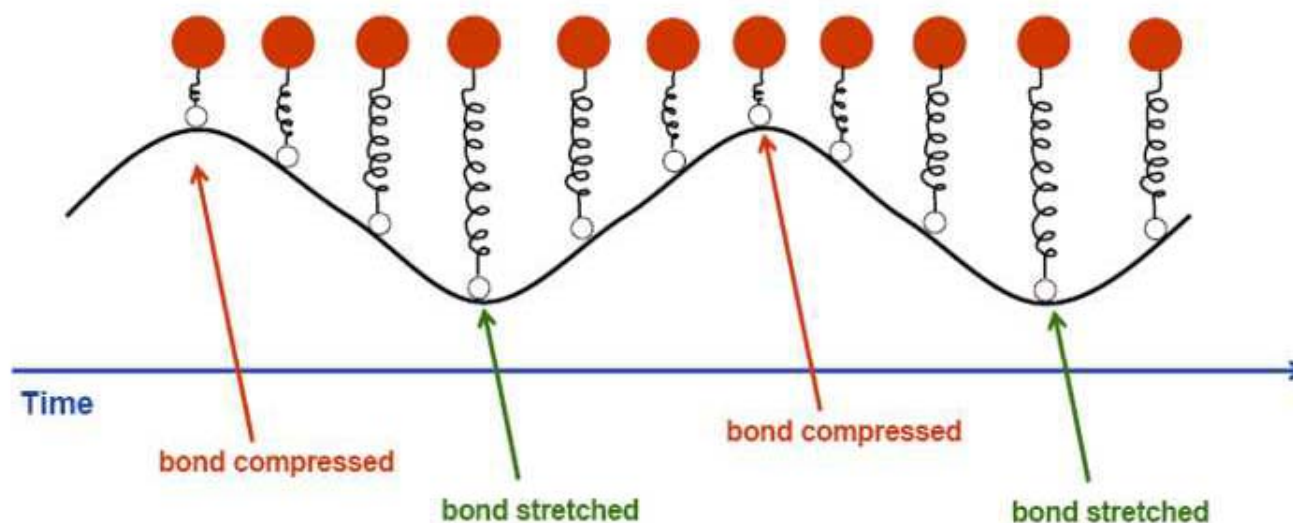


مثال: پیک های ارتعاشی یک ملکول بیولوژیکی



نحوه ارتعاش پیوند O-H

Consider a typical O-H bond (like the one in 2-butanol). The bond length is not fixed, but rather expands and contracts (stretches) over time. It's like the atoms are connected by a spring which vibrates with a characteristic ν :



Time required for one cycle = $1/\nu$

The periodic vibration of a bond over time describes a wave motion

A wave of electromagnetic radiation can transfer its energy to the vibrational motion of a molecule only if there is an exact match between the frequency of the radiation and the frequency of the vibration.

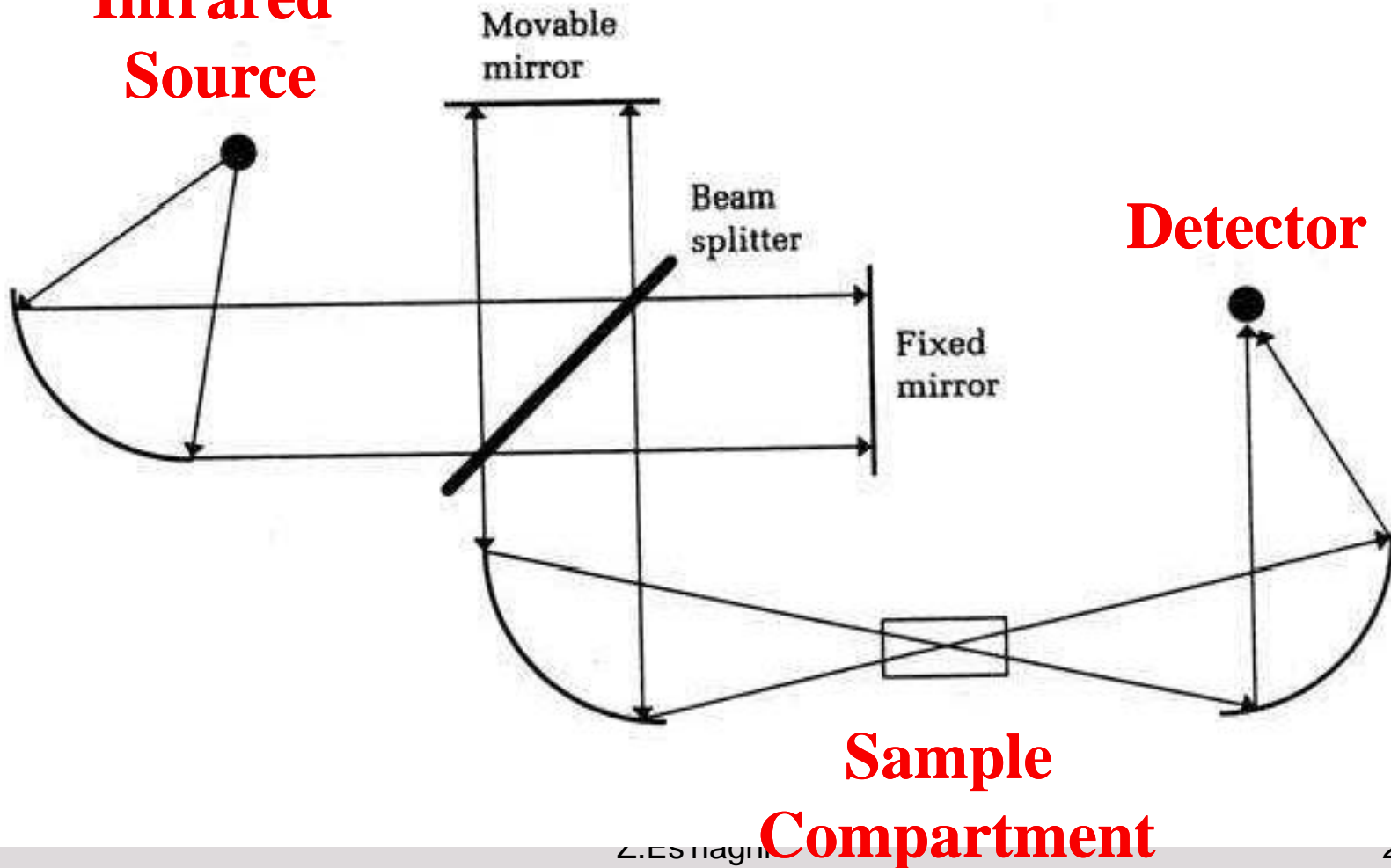
When energy is absorbed in this way, the result is an increase in the amplitude of the vibration.

IR منابع

- **Inert solid** electrically heated to 1500-2200K
- **Nernst Glower**
 - Rare earth oxides formed into a cylinder
 - Formed into a resistive heating element, 1200-2200K
- **Globar Source**
 - Silicon carbide rod, also electrically heated, 1300-1500K
 - Greater output than Nernst Glower below 5 μm
- **Tungsten Filament Lamp**
 - Used in near-IR region of 4,000-12,800 cm^{-1}
- **Infrared lasers**

شماتیک یک دستگاه IR پاشنده

Infrared Source



سل IR- مخصوص جامدات شفاف



سل IR- مخصوص مایعات



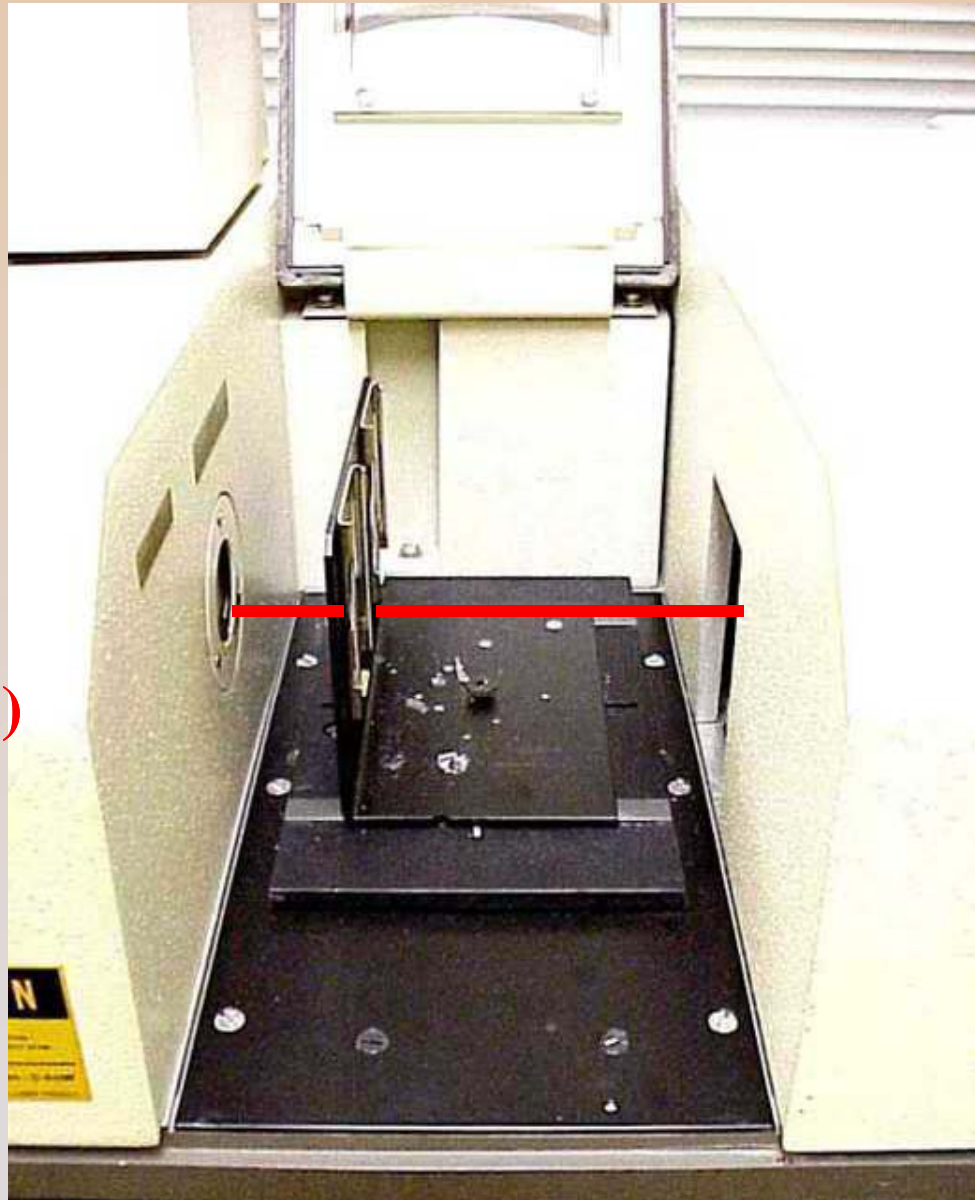
سل IR - مخصوص مایعات



سل IR - مخصوص مایعات



Light Path
(shown by red line)

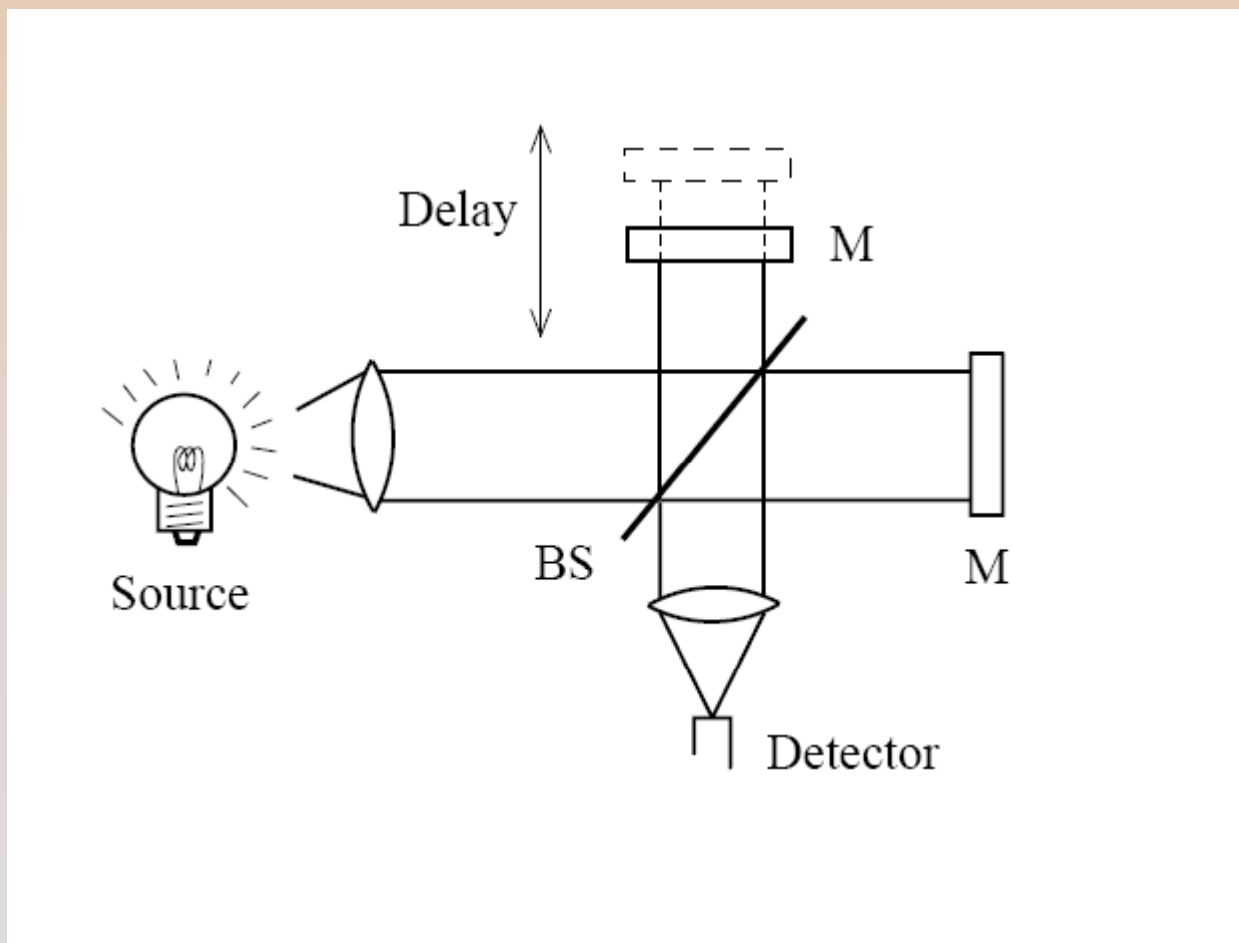


Z.Es'haghi

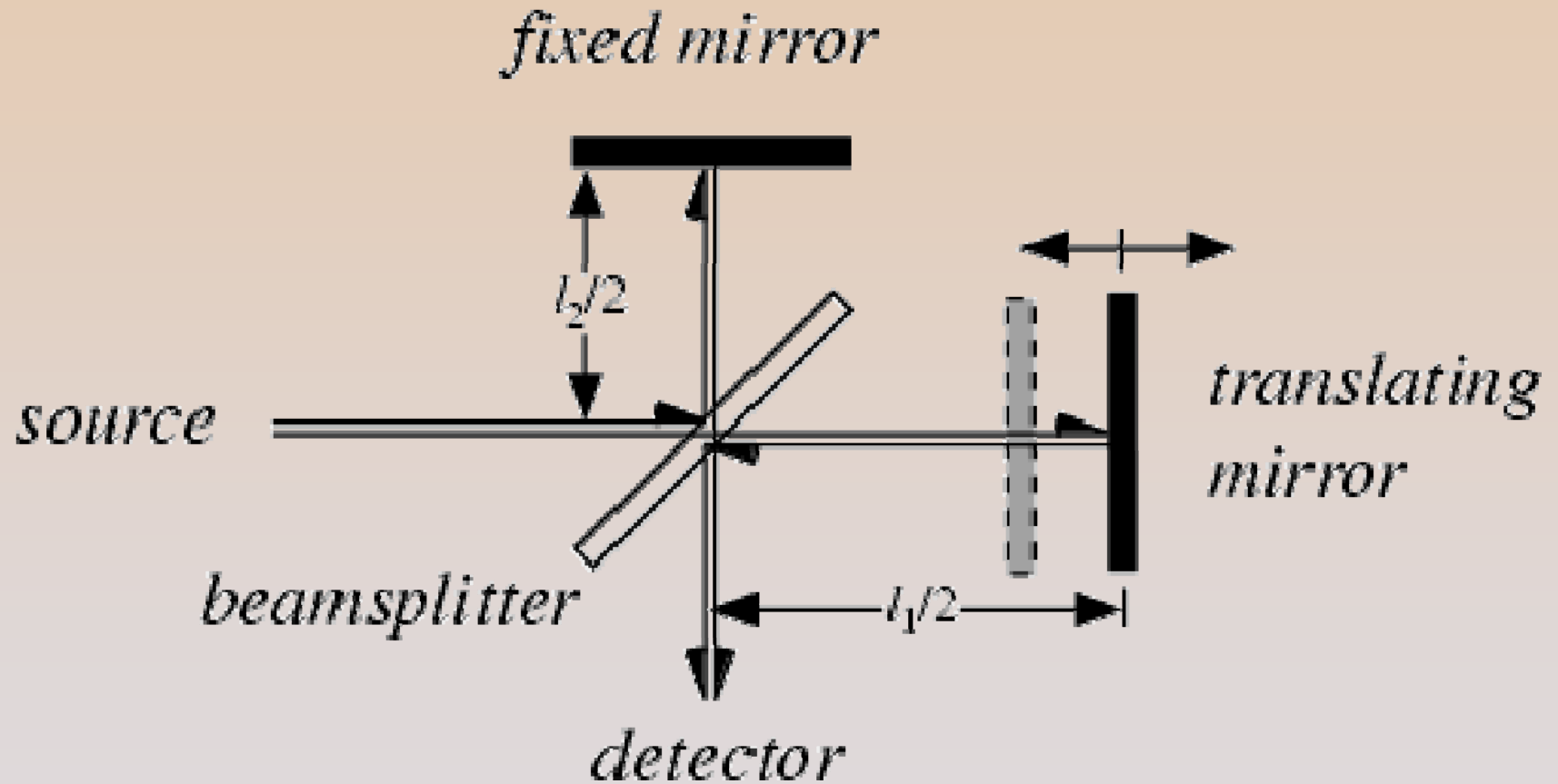
206

FT-IR - تداخل سنج مایکلسون

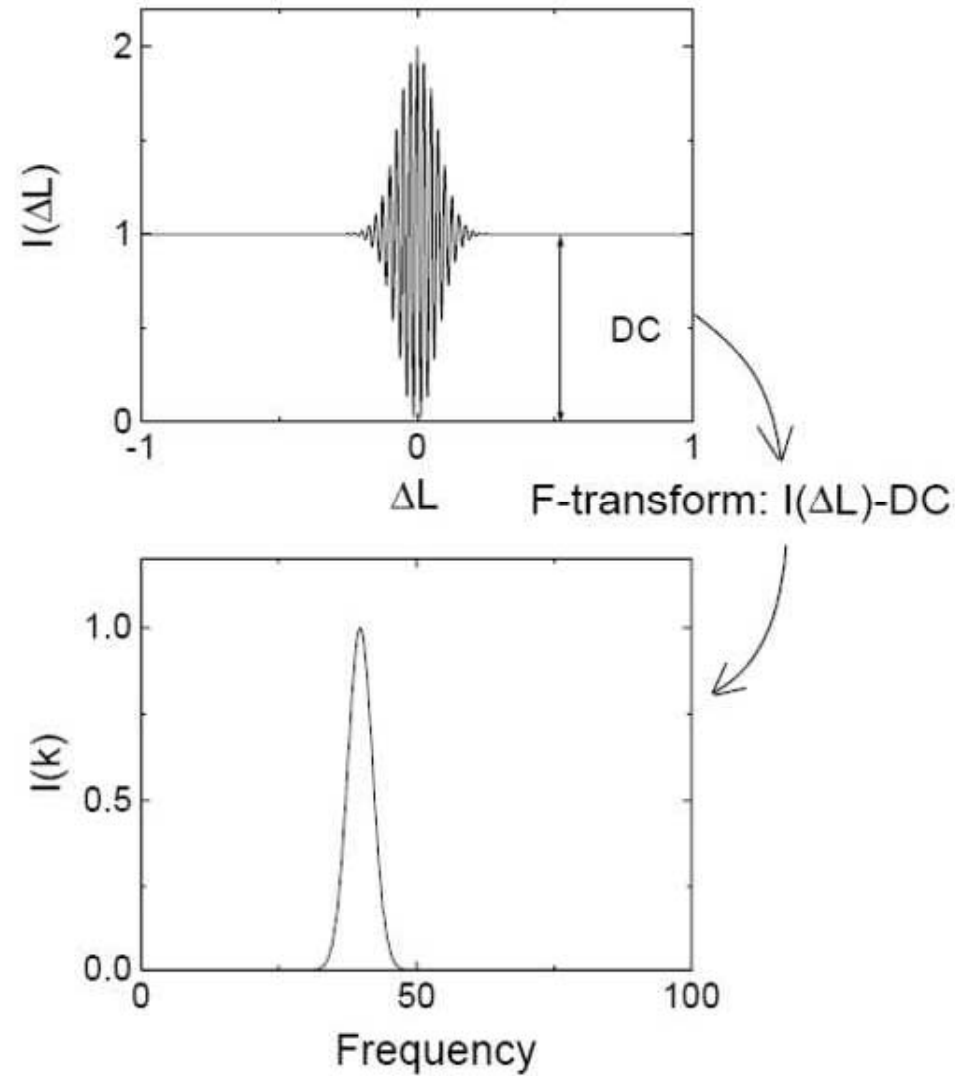
Michelson Interferometer



Interferometer



طیف های قلمرو زمان و فرکانس



اسپکتروسکوپی رامان

- پدیده رامان پراکندگی غیر الاستیک نور در اثر برخورد با ملکولهایی با ابعاد کوچکتر از طول موج نور برخوردی است.
- با توجه به این که آب (برعکس روش IR) در رامان مزاحمتی ایجاد نمی کند این روش برای بررسی مواد بیولوژیکی کاربرد گسترده ای دارد.





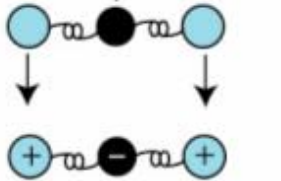

قانون انتخاب در رامان

- اگر ملکولی در ضمن ارتعاش قطبش پذیری (اختلال آرایش الکترونی ملکول در اثر برخورد فوتون) آن تغییر کند آن ملکول تابش تکفام را پراکنده می سازد و خطوط رامان تولید می کند.
- توزیع بار در ملکول ممکن است به گونه ای باشد که ممان دوقطبی آن در ضمن ارتعاش تغییر کند ولی قطبش پذیری آن تغییری نکند و یا بالعکس. لذا دو روش رامان و IR مکمل یکدیگرند.

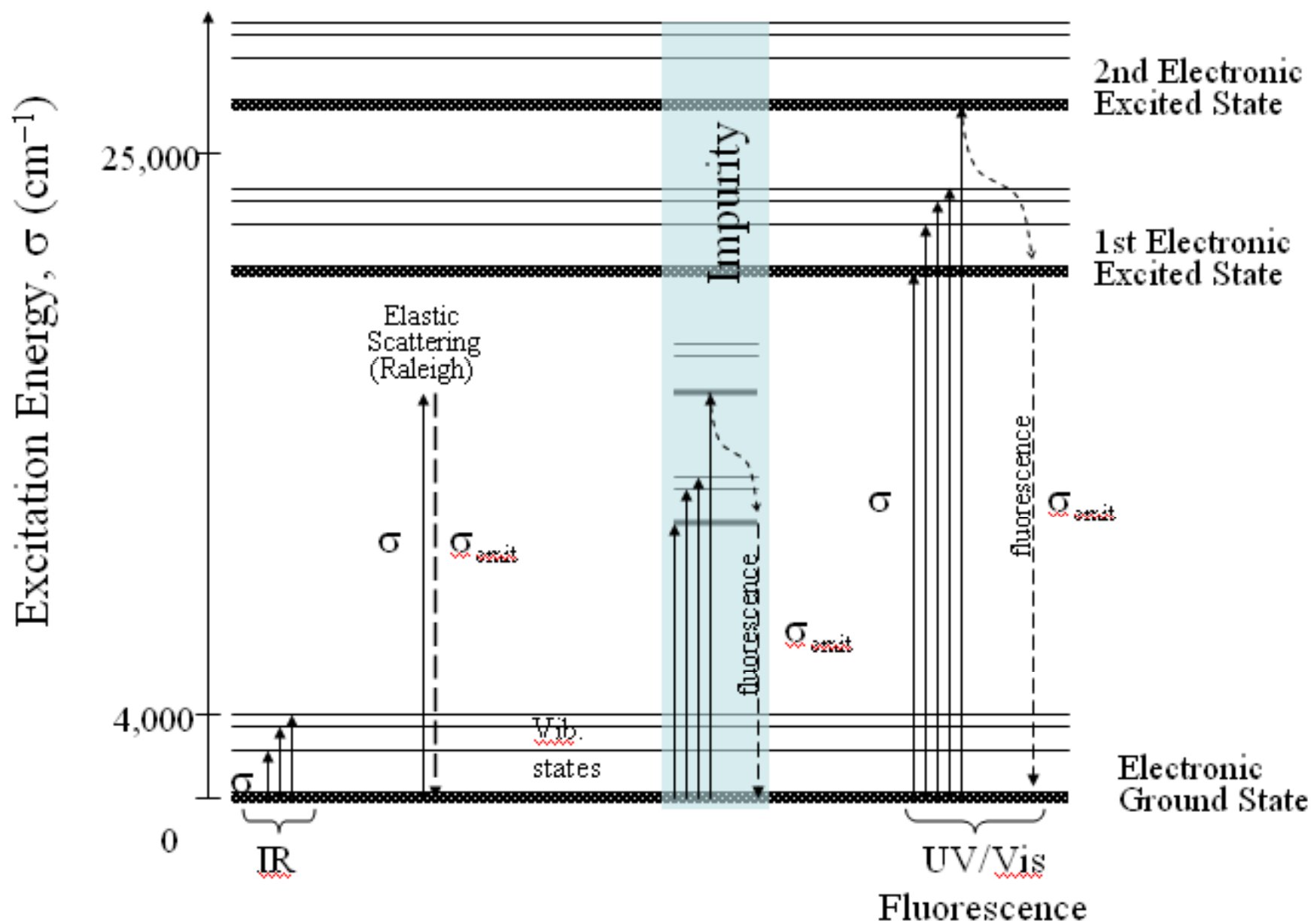
قانون انتخاب در رامان

Rule of thumb:

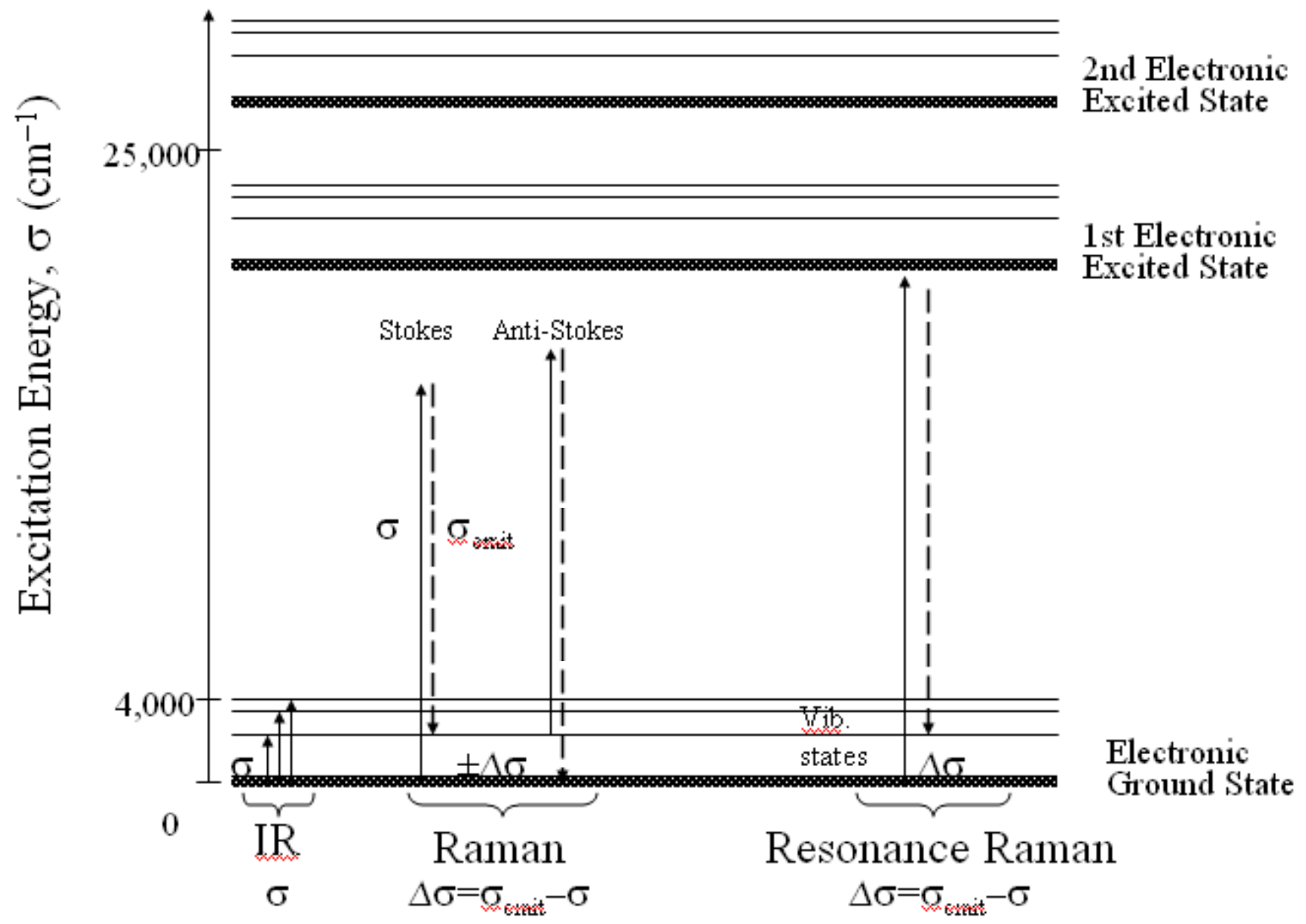
symmetric=Raman active, asymmetric=IR active

CO ₂	H ₂ O
 <p>Raman: 1335 cm⁻¹</p>	 <p>Raman + IR: 3657 cm⁻¹</p>
 <p>IR: 2349 cm⁻¹</p>	 <p>Raman + IR: 3756 cm⁻¹</p>
 <p>IR: 667 cm⁻¹</p>	 <p>Raman + IR: 1594 cm⁻¹</p>

Main Optical Transitions: Absorption, Scattering, and Fluorescence



Raman Spectroscopy: Absorption, Scattering, and Fluorescence



فصل چہارم

فلوئور سانس و فسفر سانس ملکولی

هدف:

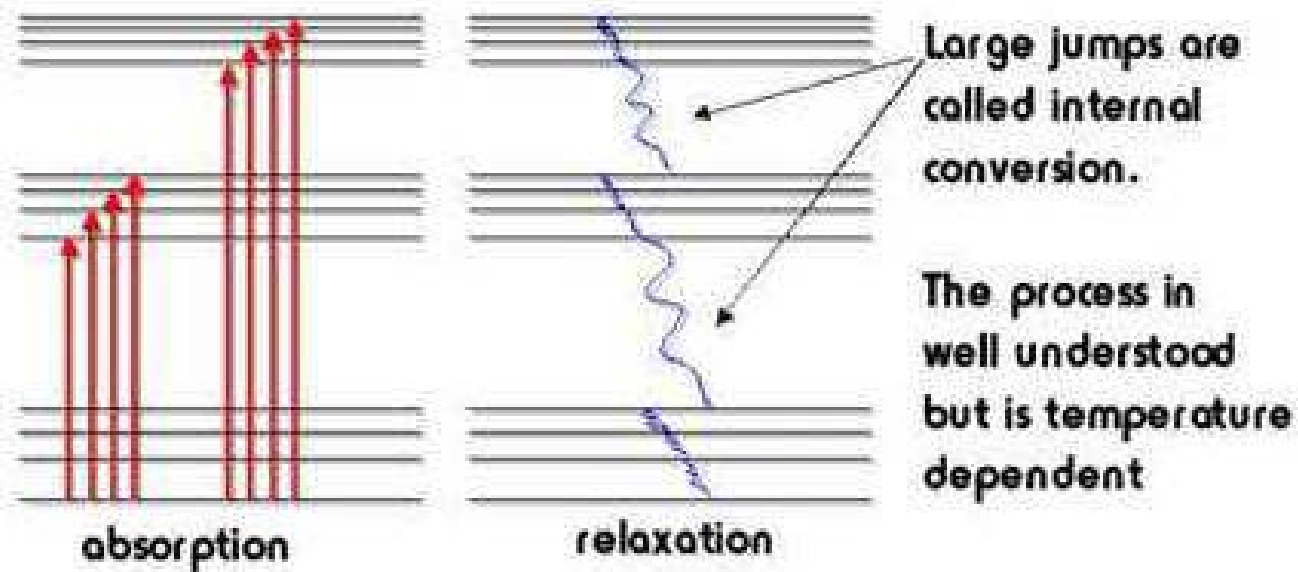
- در این فصل دانشجو فرایندهای فلورسانس و فسفرسانس ملکولی را شناخته و از نقطه نظر مبانی , دستگاہوری و کاربردها با هر دو روش آشنا می شود.

پدیده لومینسانس

- پس از این که یک ملکول انرژی جذب کرد باید استراحت نموده و به سطح انرژی پایه خود برگردد.
- گاه این استراحت به صورت ارتعاشی انجام شده و ملکول انرژی اضافی خود را به صورت حرارتی هدر می دهد.
- در برخی موارد این عمل تخلیه انرژی بصورت نشر نور انجام می شود (لومینسانس).
- این پدیده به دو فرم **فلوئورسانس** و **فسفرسانس** انجام می شود.

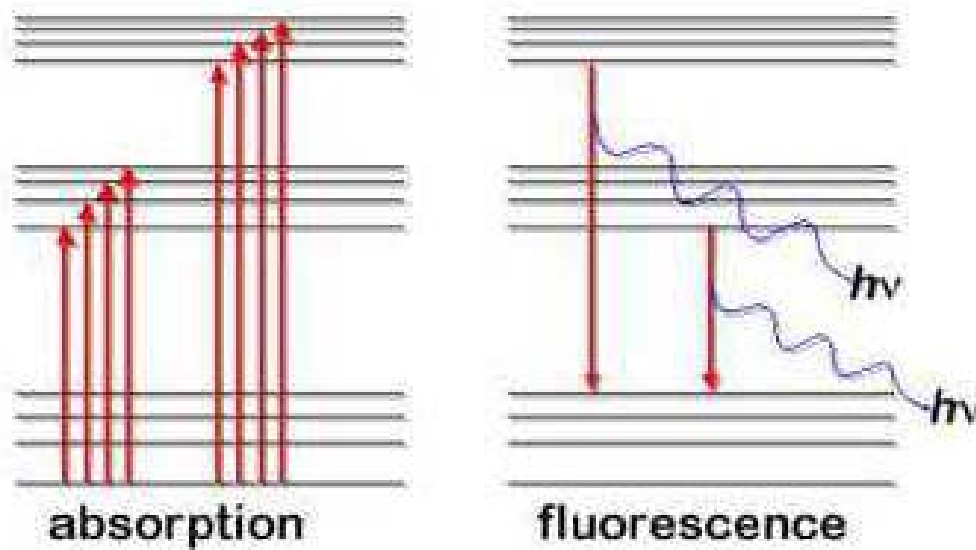
Molecular fluorescence

Normal relaxation process



Molecular fluorescence

Fluorescence process



بهره کوانتومی فلورسانس

- درصدی از ملکولهایی که انرژی جذب نموده و آن را به صورت فلئورسانس نشر داده اند.

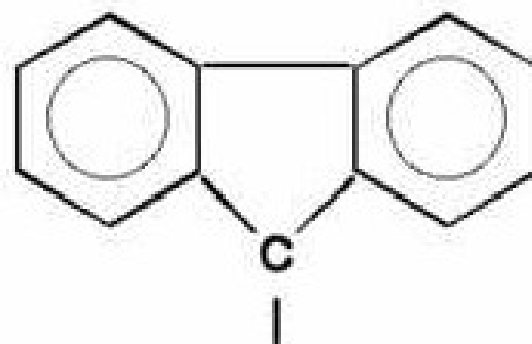
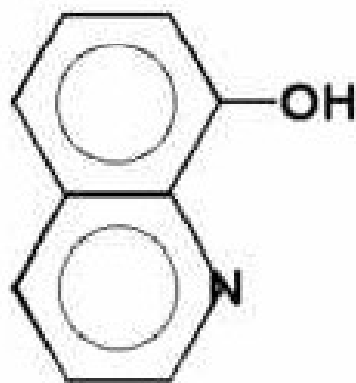
$$Q = \frac{\text{rate of fluorescent relaxation}}{\text{total relaxation rate}}$$

طیف های فلئورسانس

- این طیف ها تصویر آئینه ای طیف های جذبی هستند.
- انرژی فلئورسانس همیشه کمتر است زیرا بخشی از انرژی به صورت ارتعاشات حرارتی تلف می شود.
- همه ملکولها این پدیده را نشان نمی دهند.
- حلقه های آروماتیک در این میان بیشترین راندمان را دارند.
- پیوندهای دوگانه کونژوگه نیز تا حدی فلئورسانس قوی از خود ظاهر می سازند.

Fluorescent ligands or tags

8-hydroxyquinoline



fluorene

اثر دما

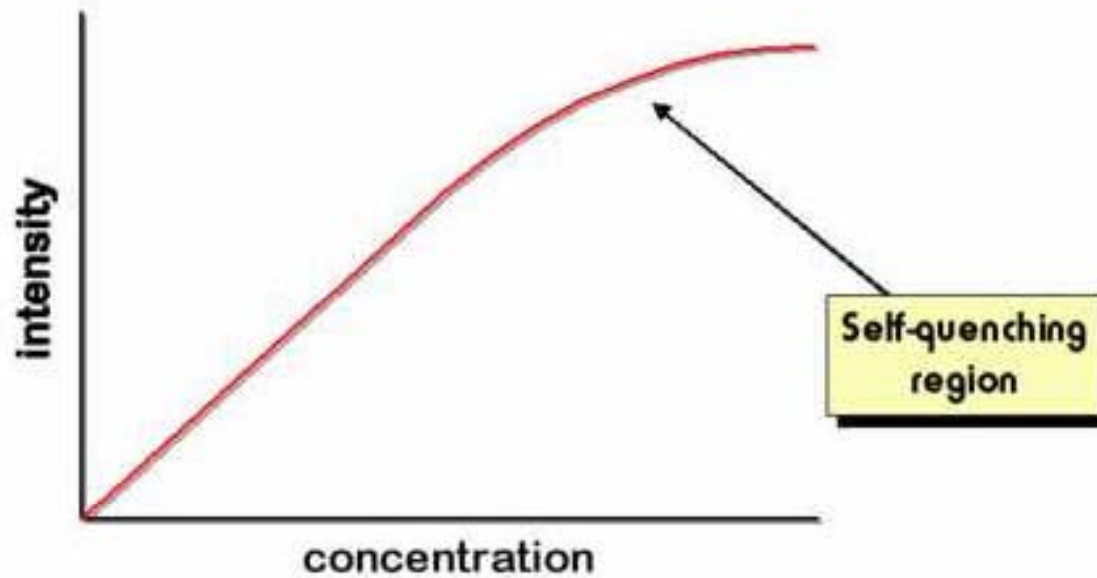
- افزایش دما باعث کاهش فلئورسانس می شود.
- با بالا رفتن دما برخورد با ملکولهای حلال افزایش می یابد در نتیجه استراحتهای ارتعاشی زیاد می شود.

اثر حلال

- با افزایش ویسکوزیته حلال فلئورسانس زیاد می شود.
- ملکولهای حلال با ویسکوزیته بالا کندتر حرکت کرده و در نتیجه برخوردهای ملکولی کمتر است.

Fluorescent methods

Calibration curves are often linear over a 10^6 range.



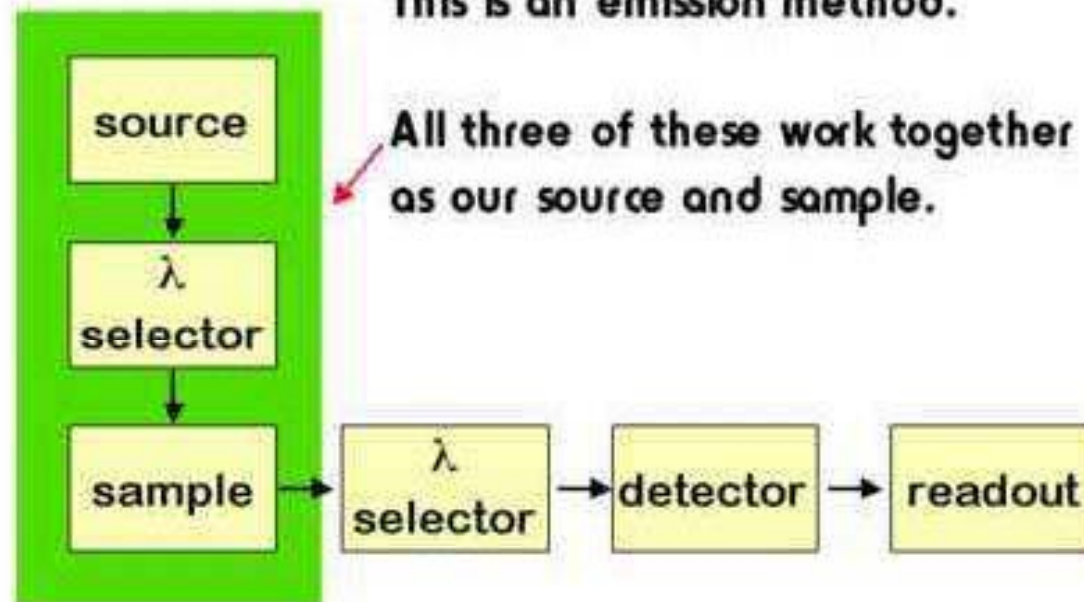
اثر غلظت

- در غلظت های بالا احتمال اینکه فوتون جذب شده توسط دیگر ملکولها جذب شود زیاد است
- (پدیده خودجذبی , Self quenching)
- سایر گونه های موجود در محلول هم ممکن است فوتونهای نشری را جذب کنند.
- (Colored Matrix یا Matrix Effect)

Fluorescence

This is an emission method.

All three of these work together as our source and sample.

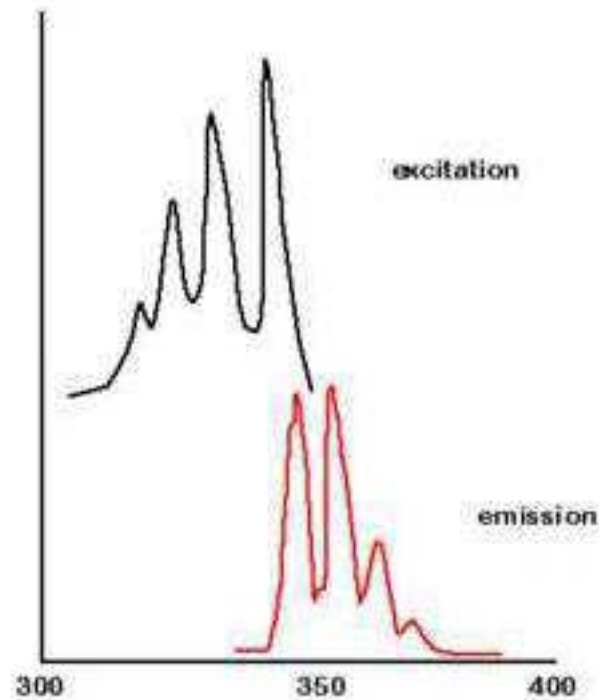


طيف فلئورسانس

Remember that the top spectra is absorption and the bottom is emission.

Now we not only need to deal with the λ_{max} for absorption but the emission λ_{max} .

Fluorescence spectra



فصل پنجم

طیف سنجی نشر شعله ای , جذب اتمی و
فلوئورسانس اتمی

هدف:

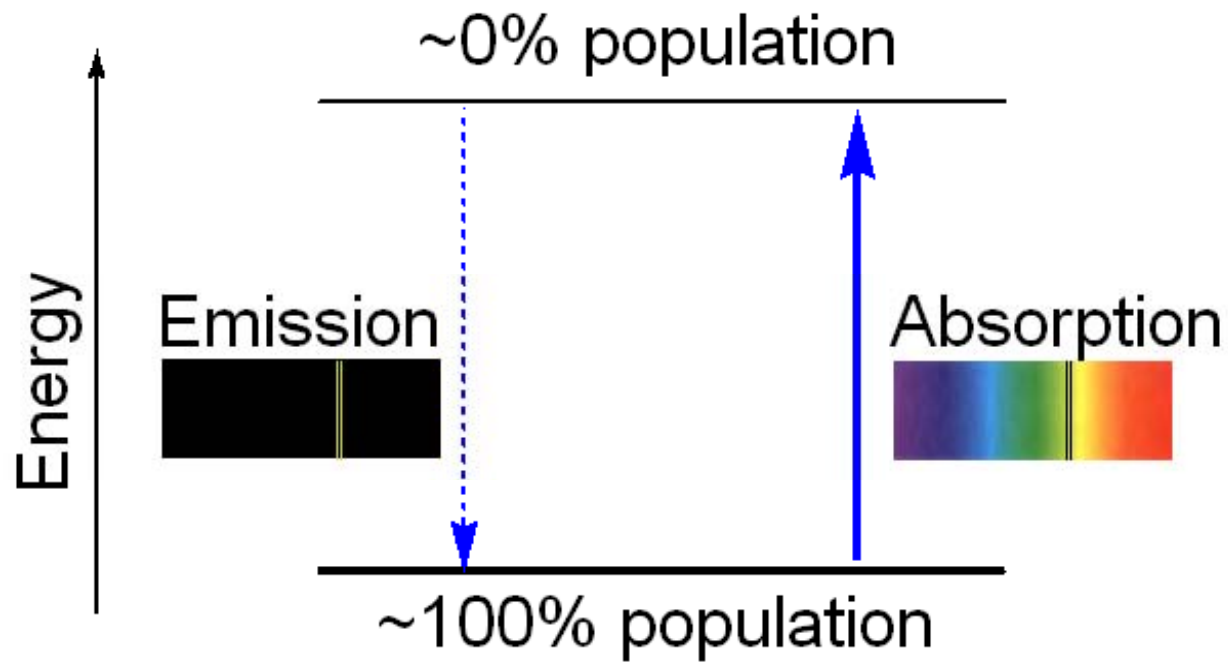
- دانشجو باید در این فصل با مبانی نظری ، دستگاہوری و کاربرد روشهای طیف سنجی نشر شعله ای ، جذب اتمی و فلورسانس اتمی آشنا شود.

اسپکتروسکوپی اتمی - ملاحظات عمومی

- در این روشها پدیده جذب ، نشر و فلورسانس اتمی مورد بحث قرار می گیرد.
- در این متدها با اتم های آزاد سروکار داریم.
- طیف های مشاهده شده خطی می باشند.
- خطوط طیفی مشخصی برای آنالیز عنصری (کمی و کیفی) مورد استفاده قرار می گیرند.
- طیف های اتمی از خطوط باریک تشکیل شده اند.
- دو عامل مهم پهن شوندهگی خطوط : پهن شوندهگی داپلر و فشاری است.

اسپیکٹروسکوپی اتمی

Atomic spectroscopy



تابع توزيع بولتزمن

Boltzmann distribution

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

Atomic energy Molecular energy

Atom	Wavelength	N_j/N_0 at 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}

نشر اتمی

- تکنیکهای نشر اتمی بر مبنای نوع منبع تهییج طبقه بندی می شوند.
- فتومتری شعله ای (Flame photometry)
- فلورئورسانس اتمی (Atomic Fluorescence)
- تهییج الکتریکی , قوس و جرقه (Arc & Spark)
- نشر پلاسما (Plasma Emission)

برخی از خطوط مشخص نشری اتم ها

Atomic emission

Qualitative analysis

Methods rely on the presence of specific emission lines.

Element	Major emission line, Å
Ag	3281
Cu	3248
Hg	2537
K	3447
Zn	3345

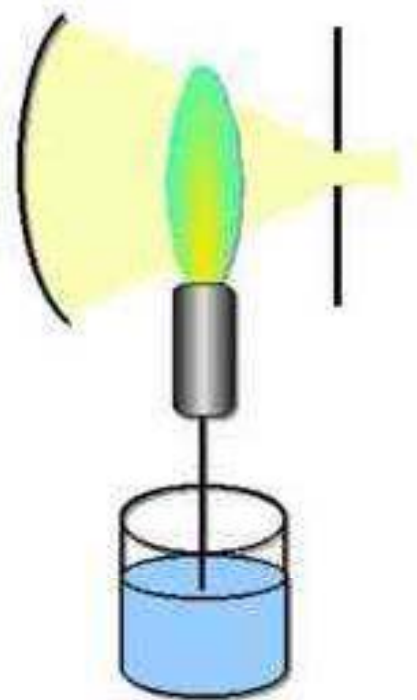
منبع تهییج شعله ای

Excitation Sources

Flames

This approach works best for Group IA and IIA elements because they are easier to ionize.

Samples are introduced via aspiration into the flame so must be liquids or gases.



دمای انواع شعله (بر حسب نوع سوخت و اکسیدانت)

Excitation sources

Flame excitation

This method of excitation is of relative low temperature:

Air/H ₂	2100°C
O ₂ /H ₂	2700°C
N ₂ O/C ₂ H ₂	3050°C

This results in only a very small percentage of the atoms being ionized (<1%). One option is to go to higher T - Plasma emission.

منبع تهیج پلاسمایی

Excitation Sources

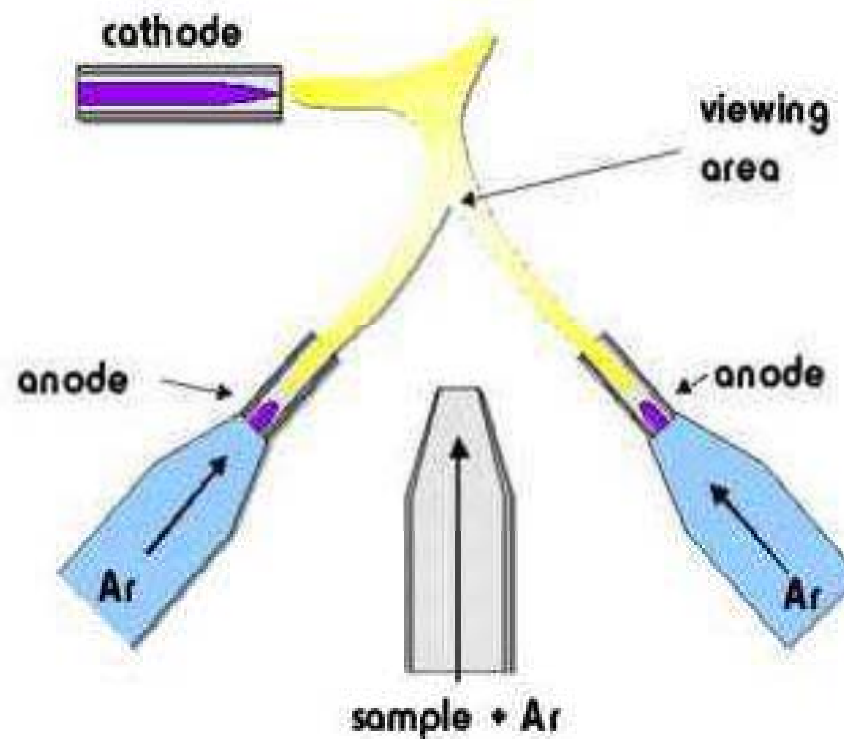


**Inductively coupled
plasma source
(ICP)**

پلاسمای DC

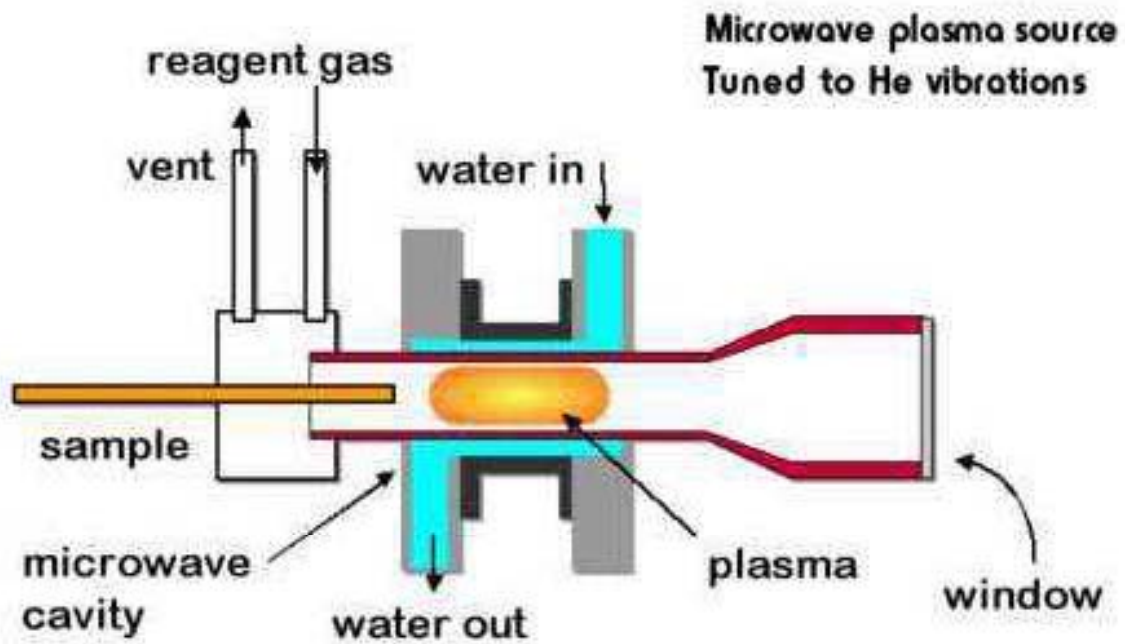
Excitation Sources

Three
electrode
DC plasma
source



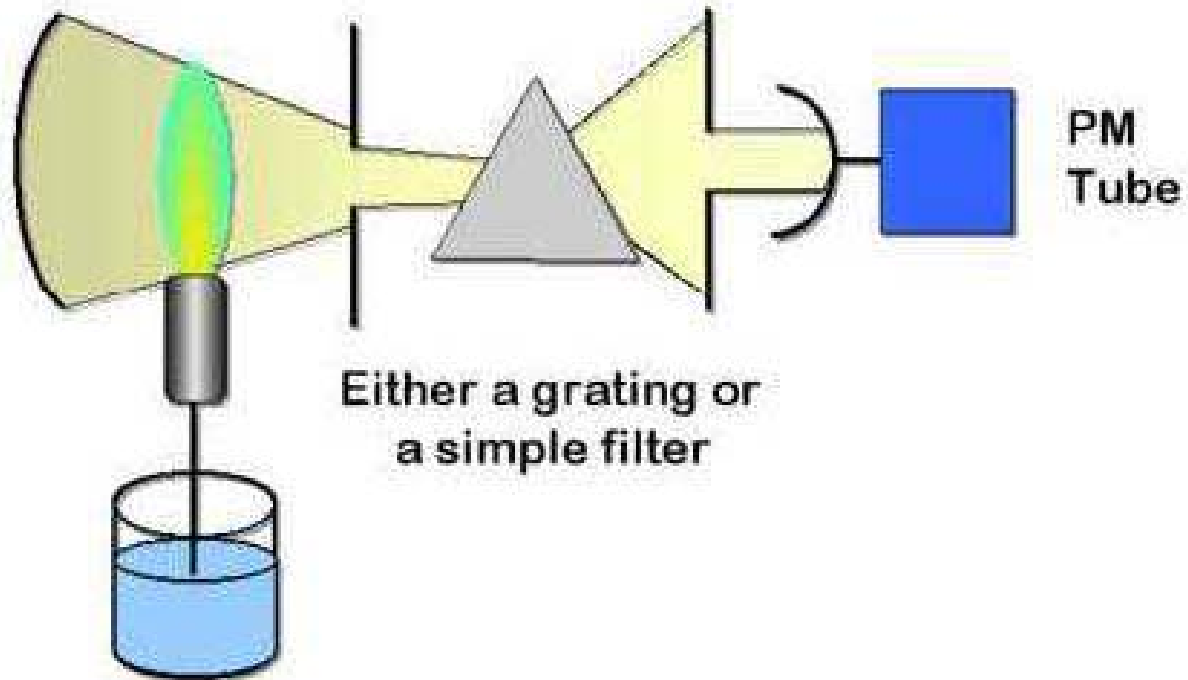
پلاسمای میکروویو

Excitation Sources

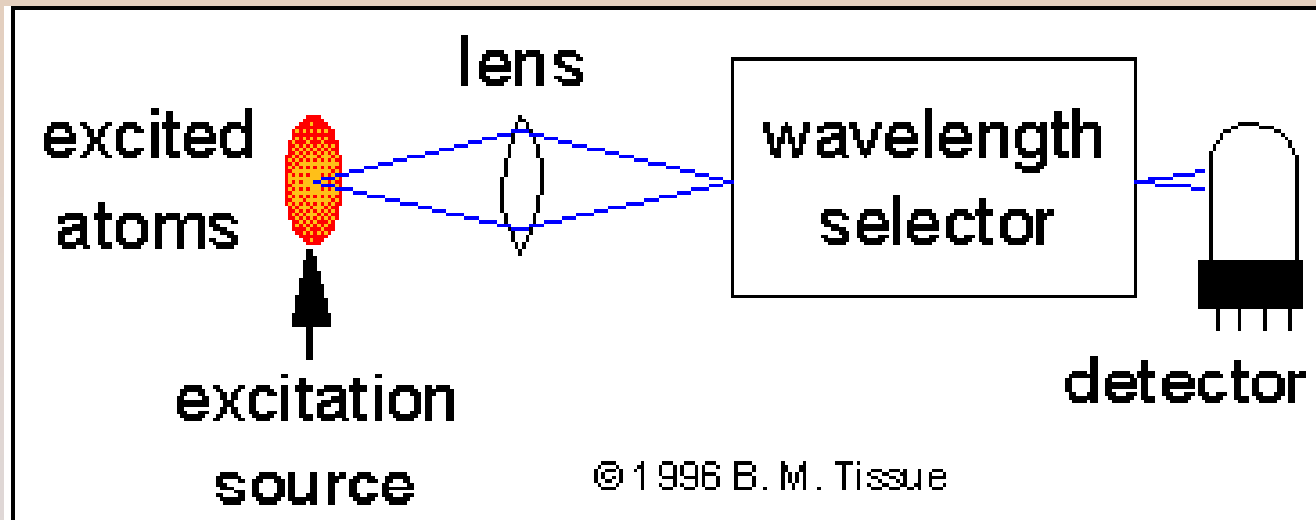


دتكورفتو لوله خلاء

Flame photometer



شمای یک سیستم نشر اتمی

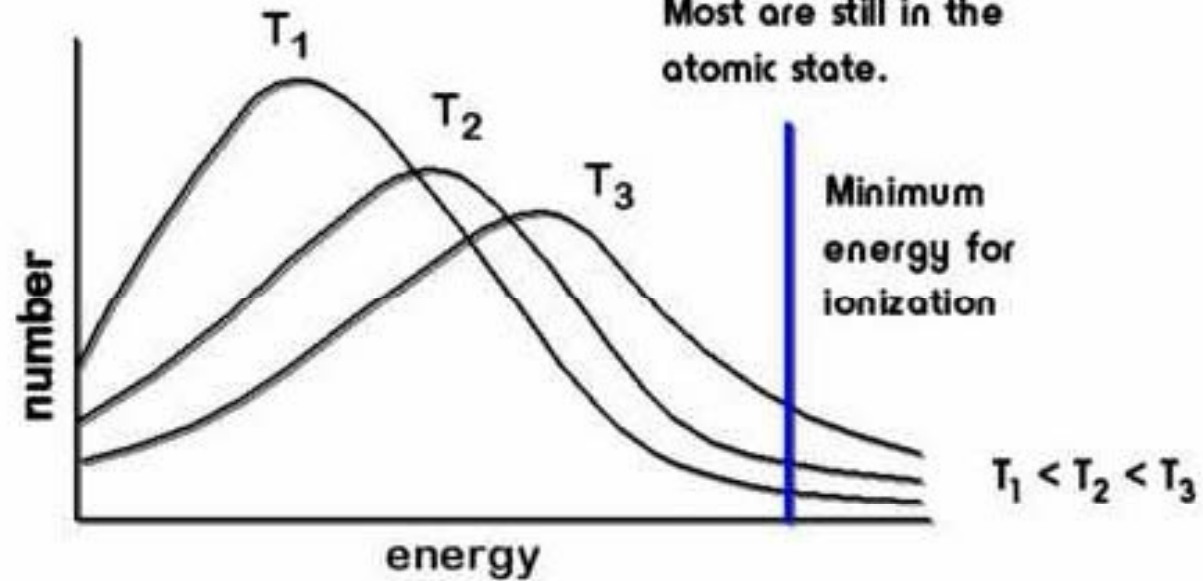


جذب اتمی

- یک تکنیک تجزیه کمی بر اساس جذب نور توسط اتمهای آزاد عناصر است.
- قانون بیر و لامبرت در اینجا نیز صادق است.

Atomic absorption

As the temperature increases,
more atoms are excited.
Most are still in the
atomic state.



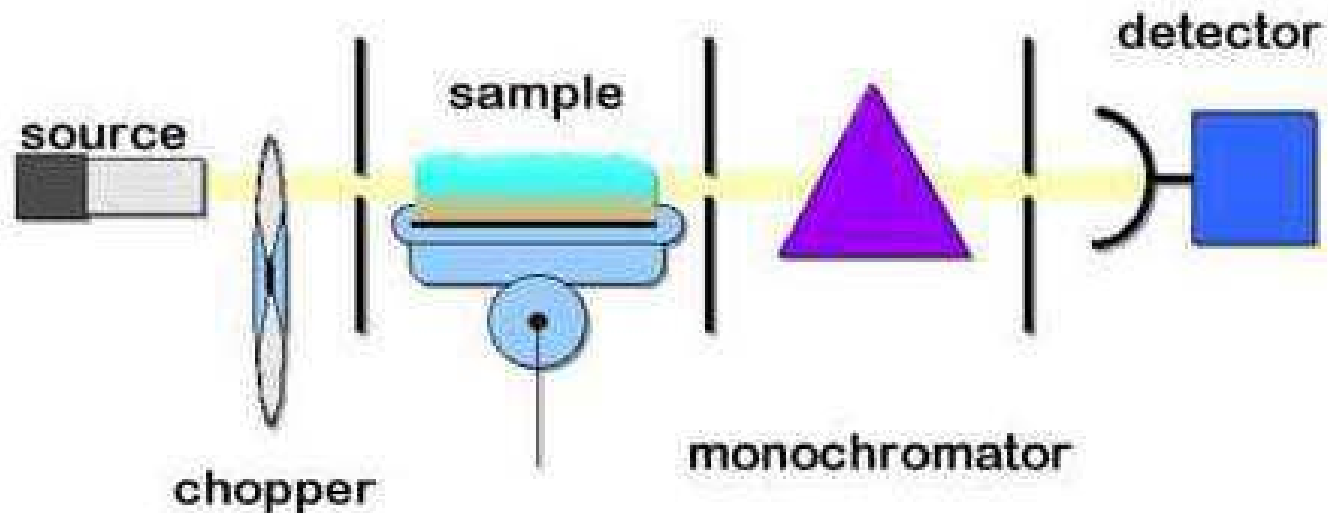
مقایسه جذب اتمی با نشر اتمی

- مزایای جذب اتمی نسبت به نشر اتمی
- مزاحمت های کمتر
- کمتر به دما وابسته است.
- حساسیت و صحت روش بهتر است (حدتشخیص ppb و با $\pm 2\%$ صحت).
- معایب جذب اتمی نسبت به نشر اتمی
- فقط برای عناصر فلزی کاربرد دارد و بقیه عناصر به سرعت اکسیده می شوند.
- فقط برای تجزیه کمی مناسب است.

دستگاه‌آوری

Atomic absorption equipment

In its simplest form, an AA resembles a single beam spectrophotometer.

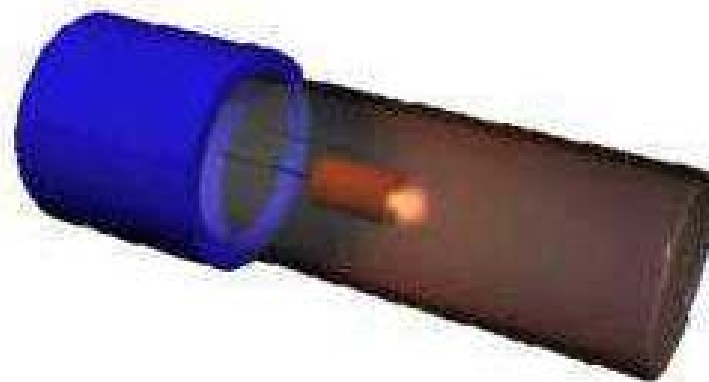


منابع جذب اتمی

- منبع جذب اتمی باید منبعی انتخابی و خطی باشد تا از مزاحمت های زمینه تا حد ممکن جلوگیری شود.
- دو منبع مهم روش:
- لامپ کاتدی توخالی
- (Hollow Cathode Lamp , HCL)
- لامپ تخلیه بدون الکترود
- (Electrodless Discharged Lamp , EDL)

Hollow cathode lamp

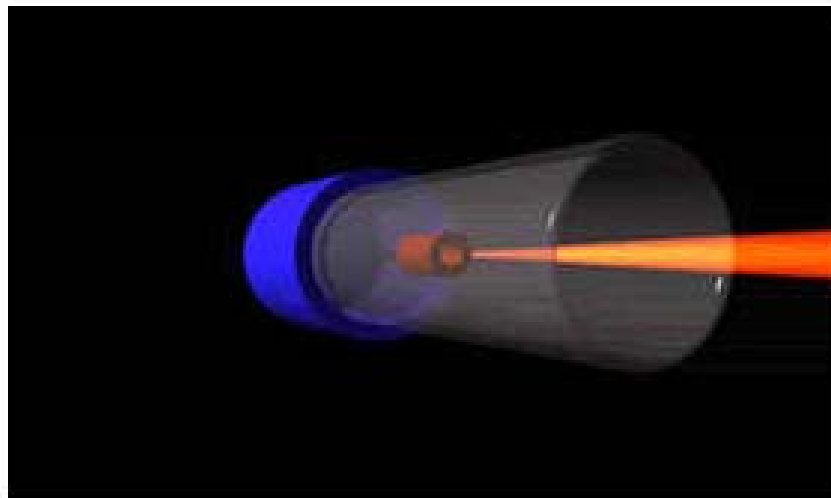
This source produces emission lines specific for the element used to construct the cathode.



The cathode must be capable of conducting a current for it to work.

Hollow cathode lamp

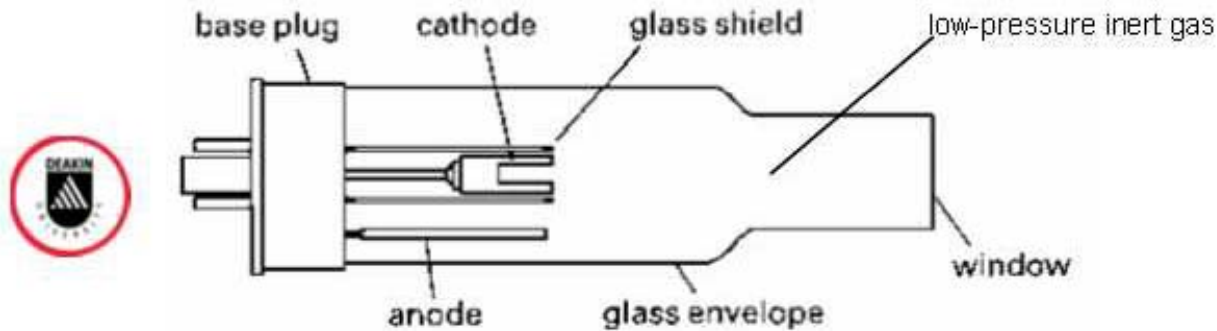
This source produces emission lines specific for the element used to construct the cathode.



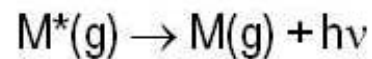
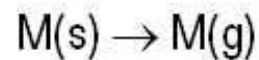
The cathode must be capable of conducting a current.

اساس کار هالوکاتد لامپ

Hollow cathode lamp



Electron and ionic impact on cathode



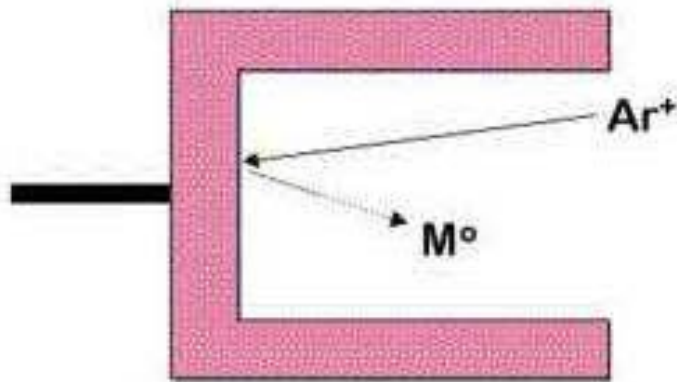
The black "getter" spot



Thin lay of cathode material

Hollow cathode lamp

The lamp is filled with an inert gas like argon or neon.
When a potential is applied, it causes the gas to become excited and it is driven towards the cathode.



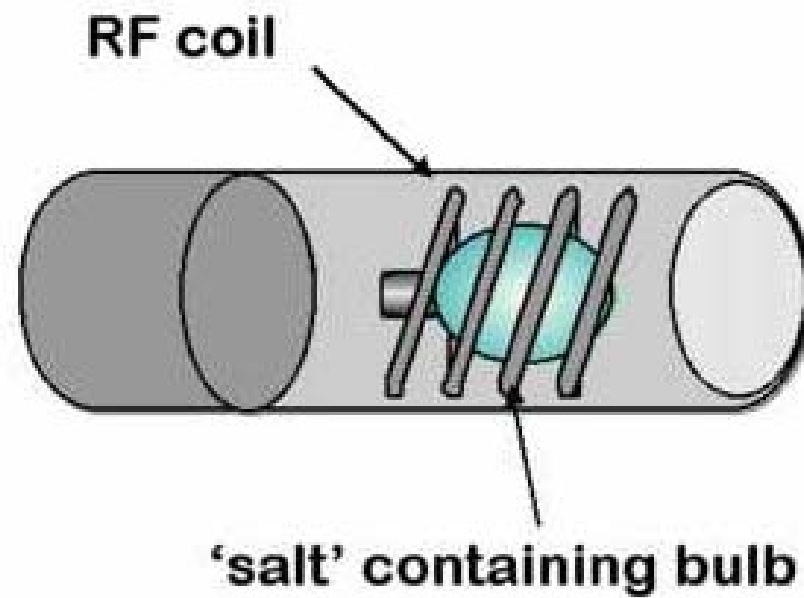
Metal atoms are then sputtered off the surface of the cathode.

Hollow cathode lamp

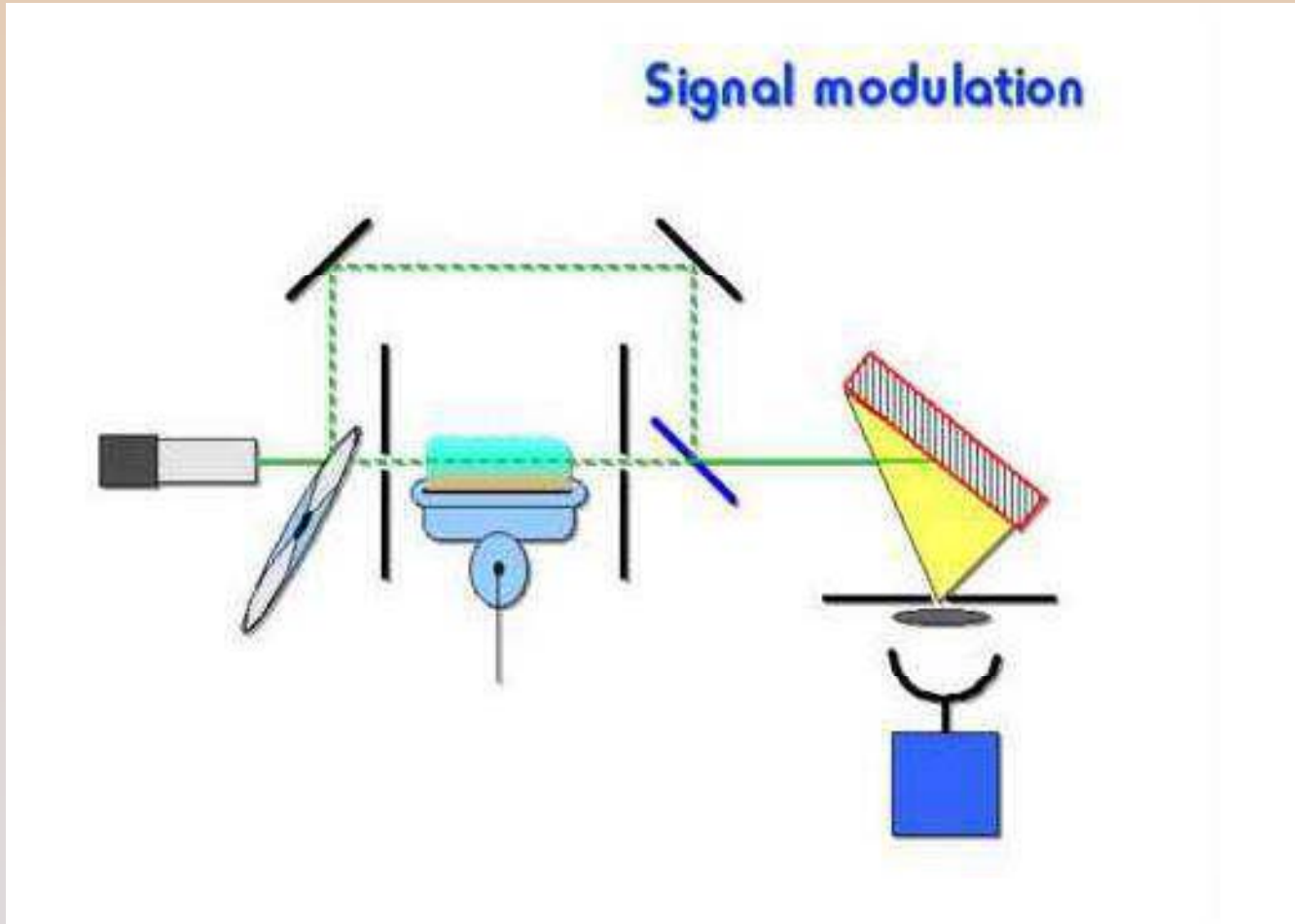
Repeated bombardment of the metal atom by the gas causes it to be excited. It ultimately relaxes, producing specific atomic emission lines.



Electrodeless discharge lamp



روش مدوله کردن سیگنال



منابع اتمی کردن

- منابع شعله ای
- منابع غیر شعله ای

منبع شعله ای

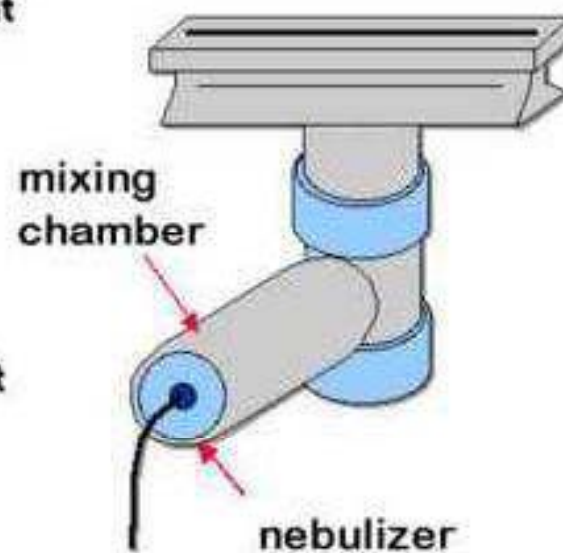
Flame atomization

A flame atomizer will usually have a long, narrow burner head that serves as a sample path (b).

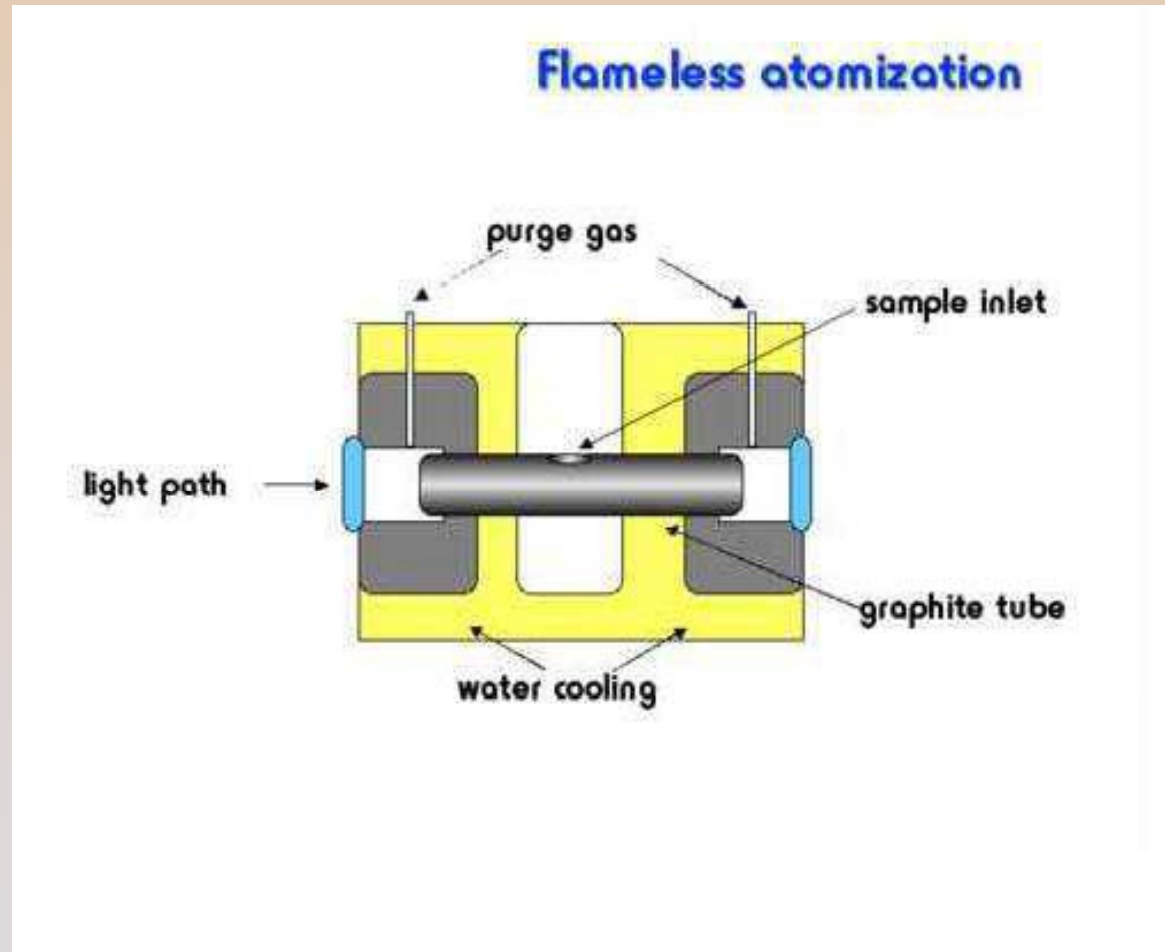
Sample is introduced via aspiration.

The nebulizer controls sample flow, producing a mist.

The mixing chamber assures that the sample mixes with the oxidant and fuel prior to entry into the flame.



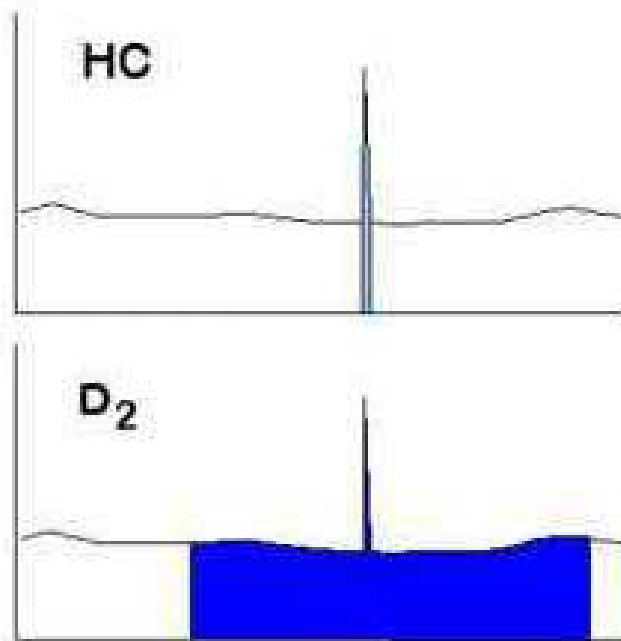
اتمی کننده غیر شعله ای



روش های تصحیح زمینه

- مدوله کردن سیگنال برای حذف طیف های زمینه توسط چاپر یک راه ساده است اما کافی نیست.
- راه های مفید دیگری وجود دارد از جمله استفاده از لامپ دوتریم (D2).

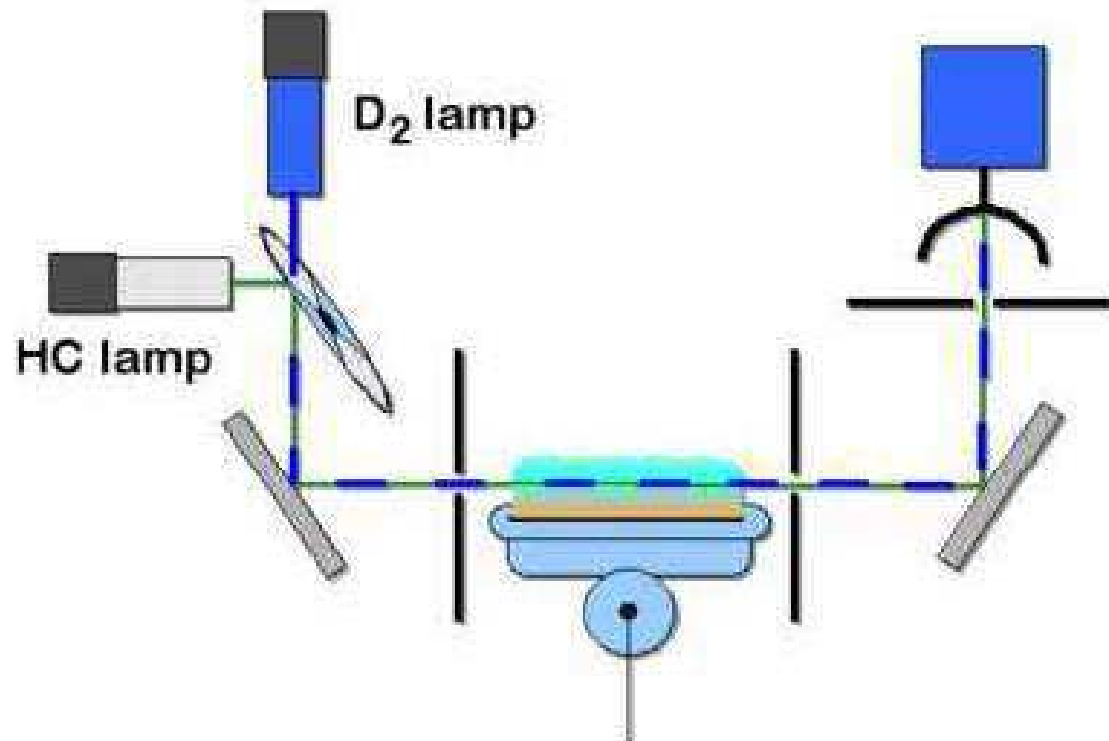
Background correction



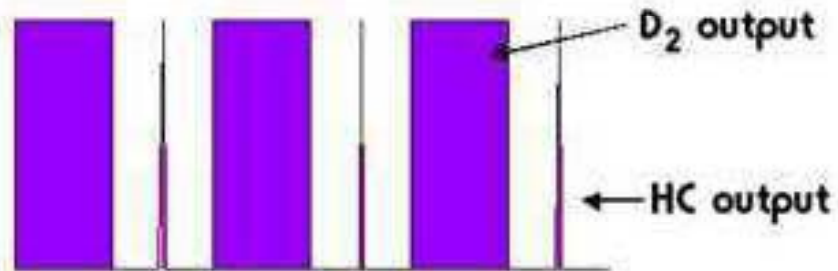
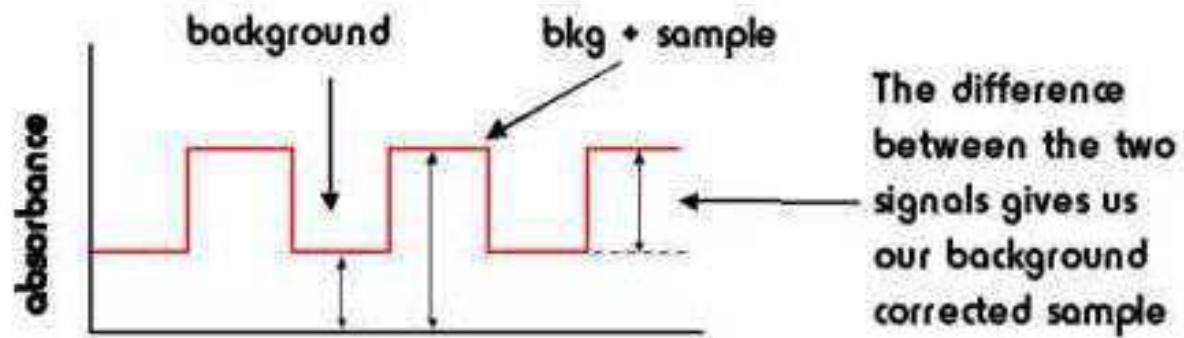
With the HC, we measure absorption of our element and background over a very narrow bandwidth.

With the D_2 lamp, we measure absorption over a much larger bandwidth. Because the elemental line is so narrow, we mostly measure background.

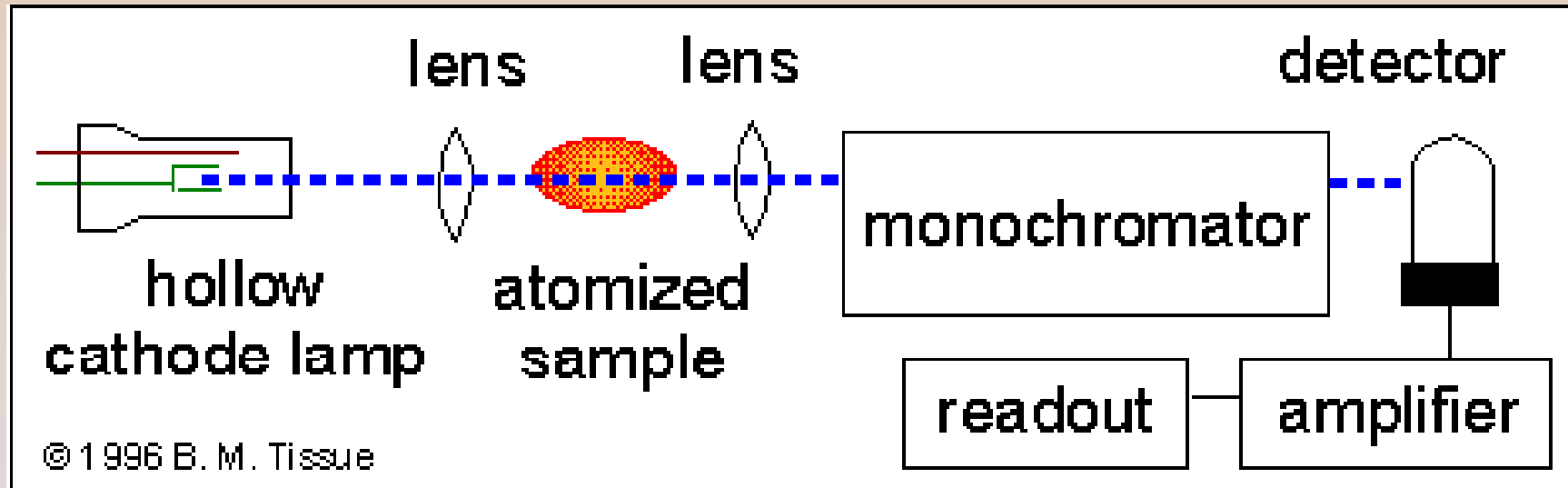
Background correction



Background correction



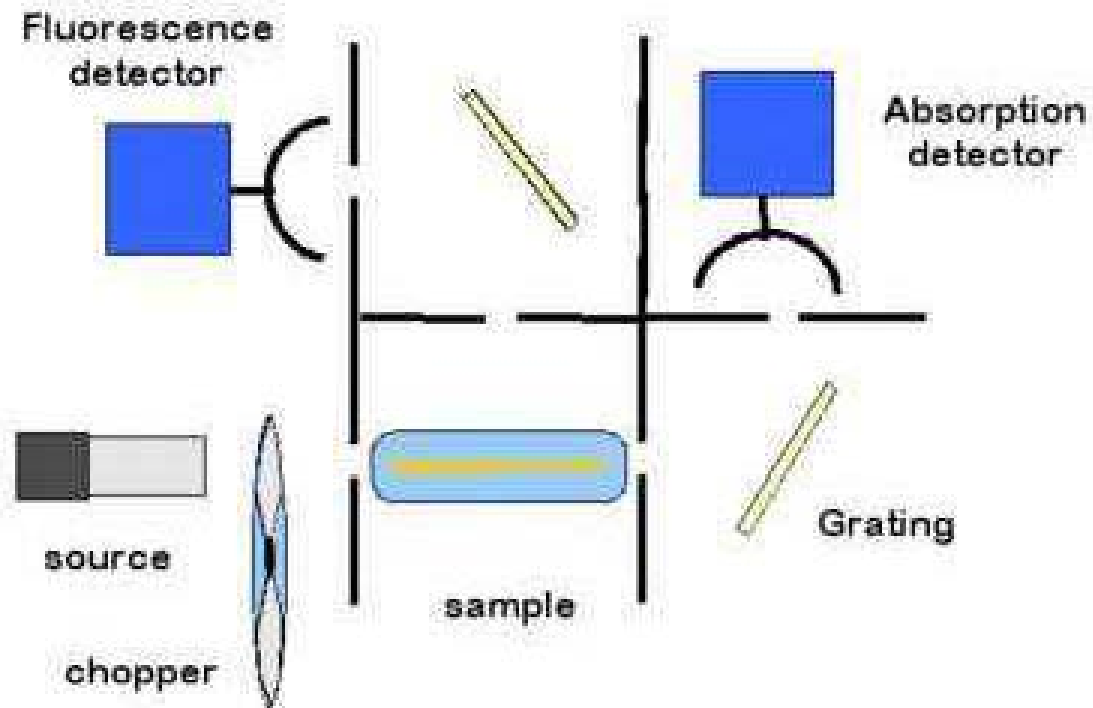
شمای یک سیستم جذب اتمی



فلوئورسانس اتمی

- لامپ HCL در زاویه 90 درجه نسبت به دتکتور قرار می گیرد.
- همه اتم هایی که خاصیت فلوئورسانس از خود نشان می دهند اندازه گیری می شوند.

Atomic fluorescence



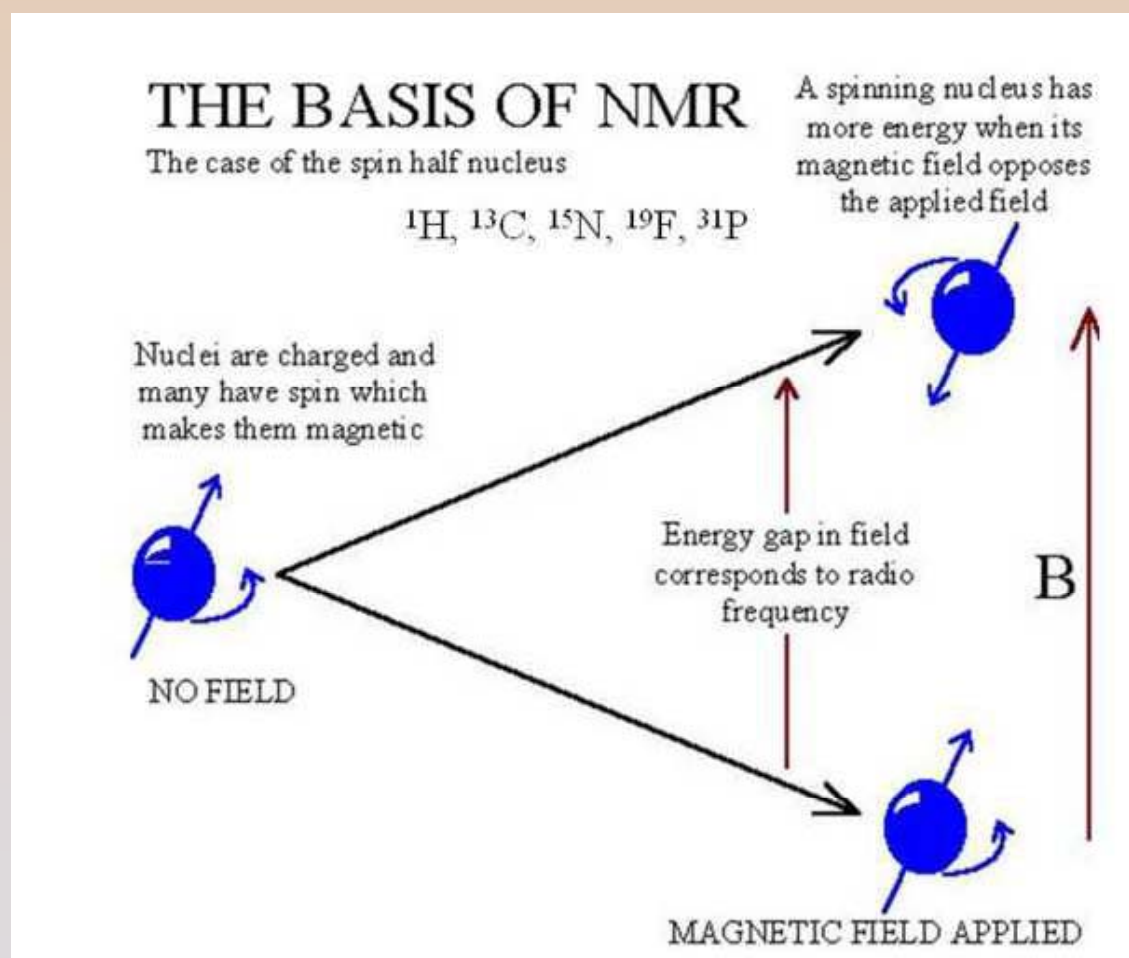
فصل ششم

طیف بینی رزونانس مغناطیسی هسته

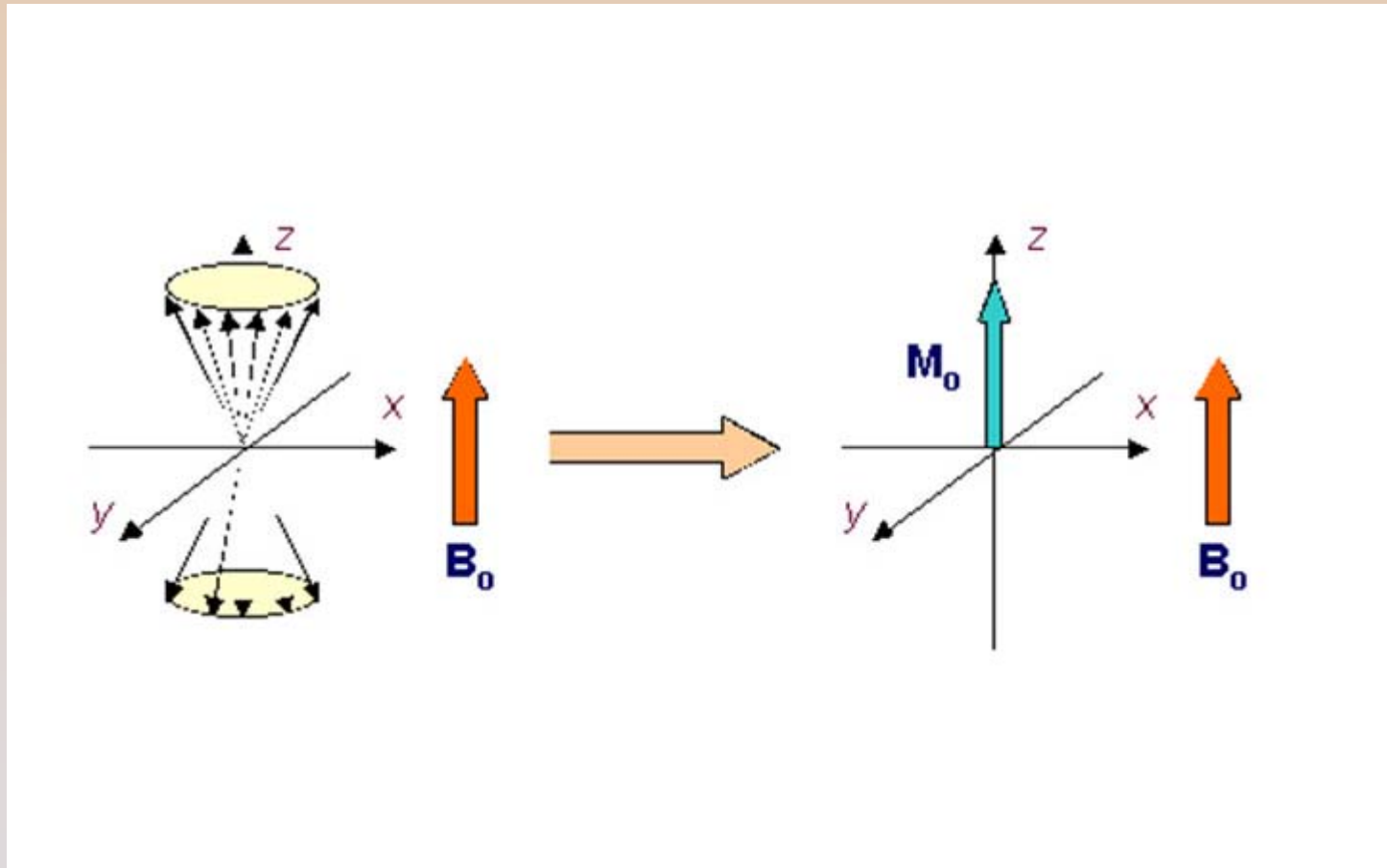
هدف

- در این فصل باید دانشجو با مبانی نظری، دستگاهوری و کاربردهای روشهای طیف بینی مغناطیسی هسته ای انواع هسته ها به ویژه پروتون و کربن سیزده آشنا شده و در مورد روش های FT-NMR اطلاعاتی بدست آورد.

اساس روش **NMR**: هسته ها نیز بار دارند و مانند یک مغناطیس کوچک در داخل میدانهای مغناطیسی به سطوح مختلف انرژی شکافته می شوند



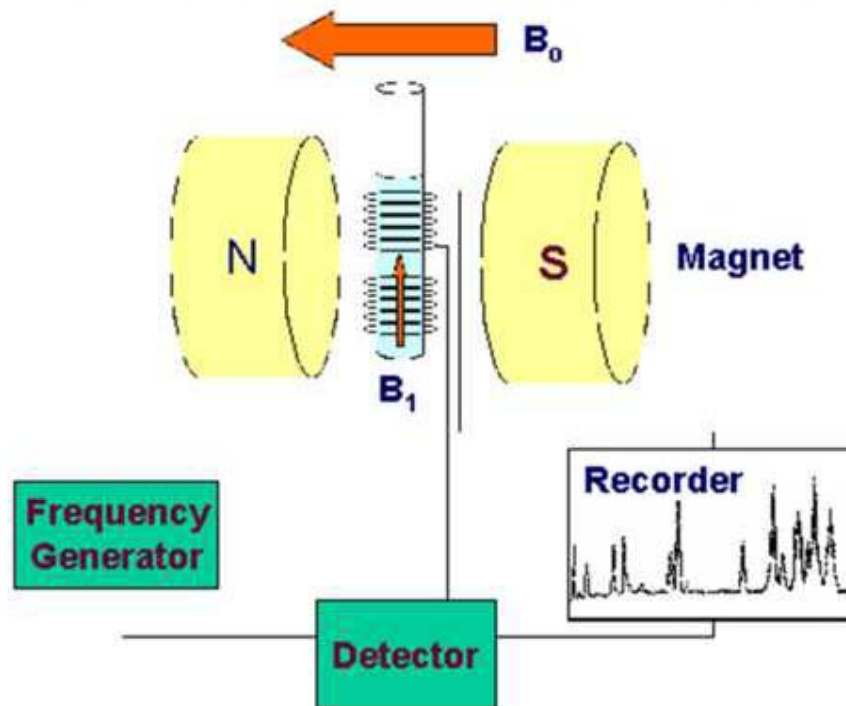
یک سطح از سطوح انرژی هسته دارای جمعیت بیشتری است لذا یک بردار خالص Magnetization در راستای میدان اصلی (B^0) مشاهده می شود.



هر دستگاه NMR دارای سه جزء اصلی عمود بر یکدیگر است. هسته مغناطیسی اصلی، پیچه فرستنده (منبع تهیج) و پیچه گیرنده (دتکتور)

NMR Instrumentation CW Continuous Wave

- An NMR machine is basically a big and expensive FM radio.



چه هسته هایی در NMR فعالند؟

- اگر شماره نوترونها و پروتونها هر دو زوج باشد عدد اسپین هسته **صفر** است و آن هسته غیر فعال است.
- **مثال:** $I = 0$ (^{12}C , ^{16}O)
- اگر مجموع تعداد نوترونها به اضافه پروتونها فرد باشد عدد اسپین هسته $n/2$ ($1/2, 3/2, 5/2, \dots$) است و آن هسته فعال است.
- **مثال:** $I = \text{half integer}$ (^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{31}P)

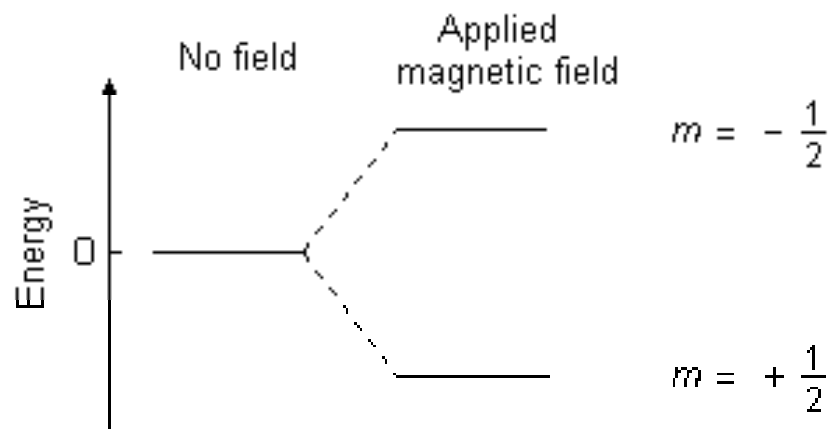
- اگر تعداد نوترونها و تعداد پروتونها هر دو فرد باشد عدد اسپین هسته n (1 و 2 و 3 و) است و آن هسته فعال است. اینگونه هسته ها گرچه قادر به جذب / نشر تشعشع الکترومغناطیسی هستند اما چون پیکهای حاصل پهن است در شیمی کاربرد چندانی ندارند. به این هسته ها هسته های دارای چهار قطبی مغناطیسی (Quadrupole) گویند.

- مثال:

- $I = \text{whole integer (14N, 2H, 10B)}$

- مکانیک کوانتومی به ما می گوید که اگر هسته ای دارای عدد اسپین I باشد در داخل میدان مغناطیسی به $(2I+1)$ سطح شکافته خواهد شد.
- لذا هسته ای با عدد اسپین $1/2$ دو جهت یابی در داخل میدان خواهد داشت. سطوح اسپین هسته ها یا عدد کوانتم مغناطیسی هسته (m) برابر است با: $m = I, (I - 1), (I - 2), \dots, -I$

Energy levels for a nucleus with spin quantum number $1/2$



پارامتر مهم دیگر ممان مغناطیسی است ، μ

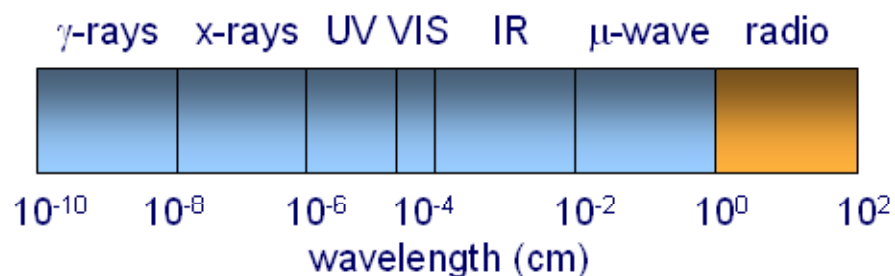
$$\vec{\mu} = \gamma \mathbf{I} h / 2\pi$$

- h is the Planck constant
- γ is the gyromagnetic ratio, and it depends on the nature of each nuclei.

روابط بین فرکانس و انرژی

$$\left. \begin{aligned} \Delta E &= h \nu \\ \Delta E &= \gamma h B_0 / 2\pi \end{aligned} \right\} \nu = \gamma B_0 / 2\pi$$

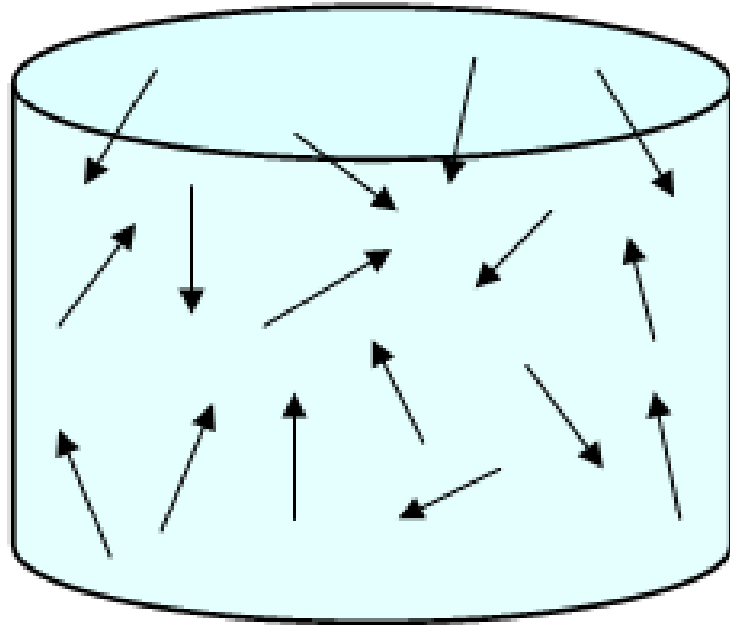
- For ^1H in normal magnets (2.35 - 18.6 T), this frequency is in the 100-800 MHz range. For ^{13}C , 1/4 of that...



- To explain certain aspects of NMR, we need to refer to circular motion. Hz are not the best units to do so. We define the *precession* or *Larmor* frequency, ω :

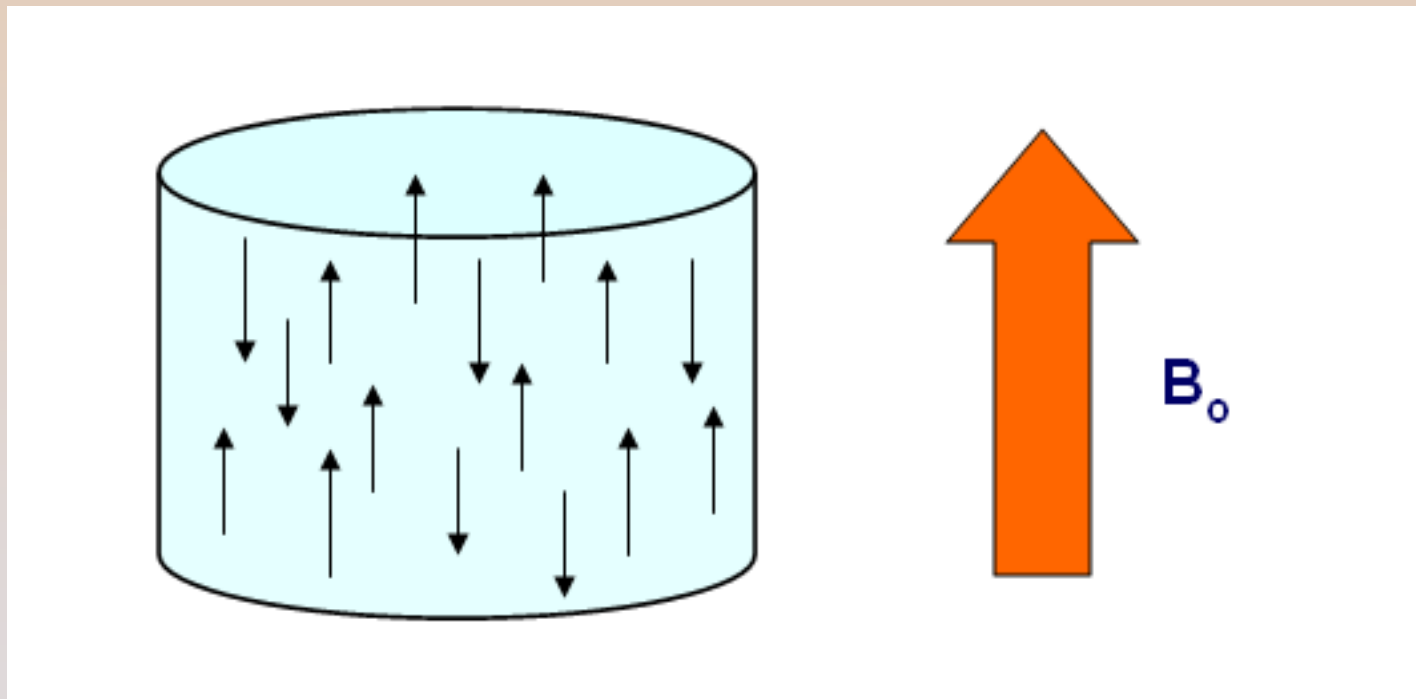
$$\omega = 2\pi\nu \Rightarrow \omega_0 = \gamma B_0 \text{ (radians)}$$

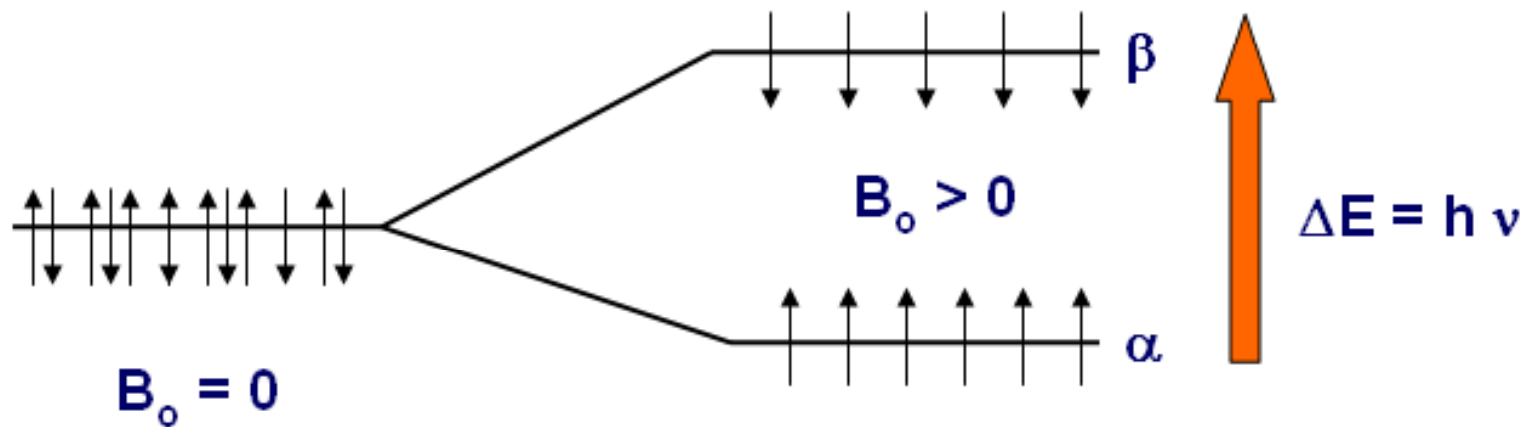
اثر میدان مغناطیسی بر $l=1/2$



$$\uparrow = \gamma h / 4\pi$$

اثر میدان مغناطیسی بر $I=1/2$

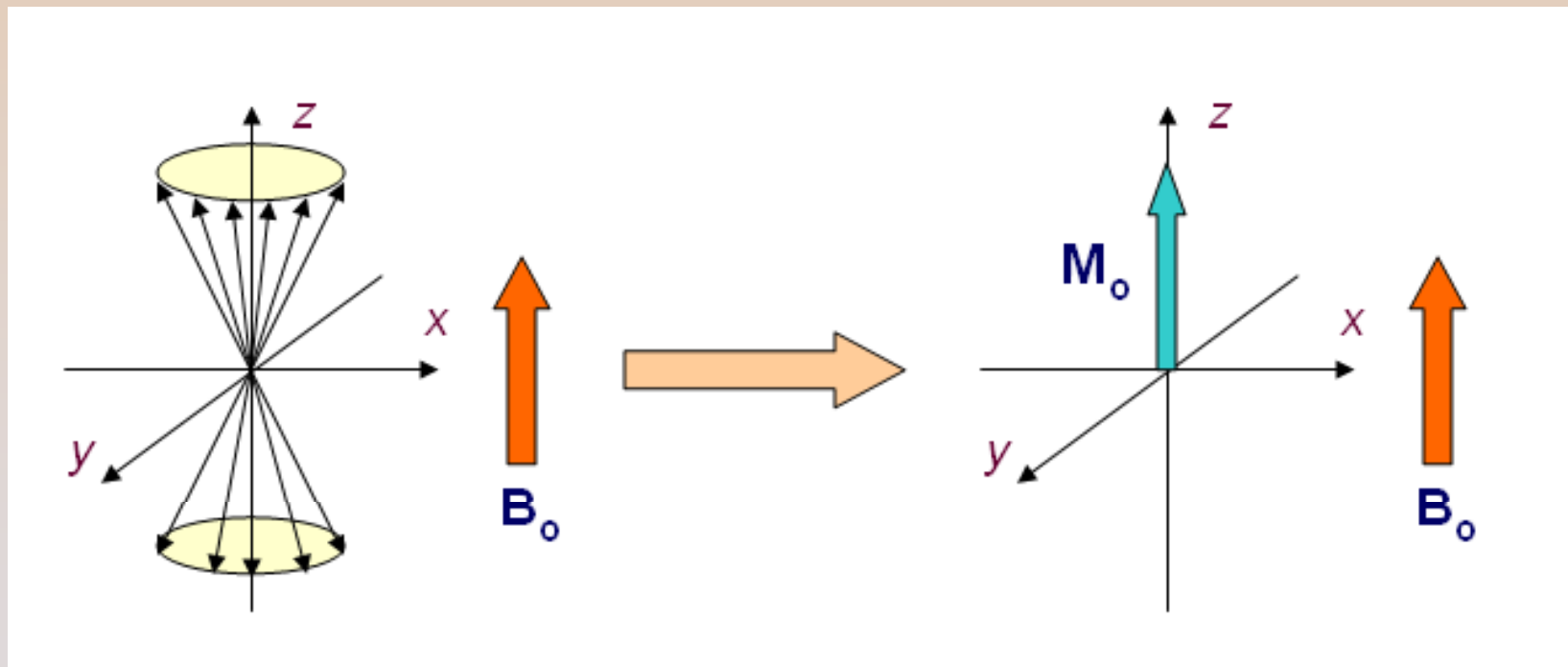


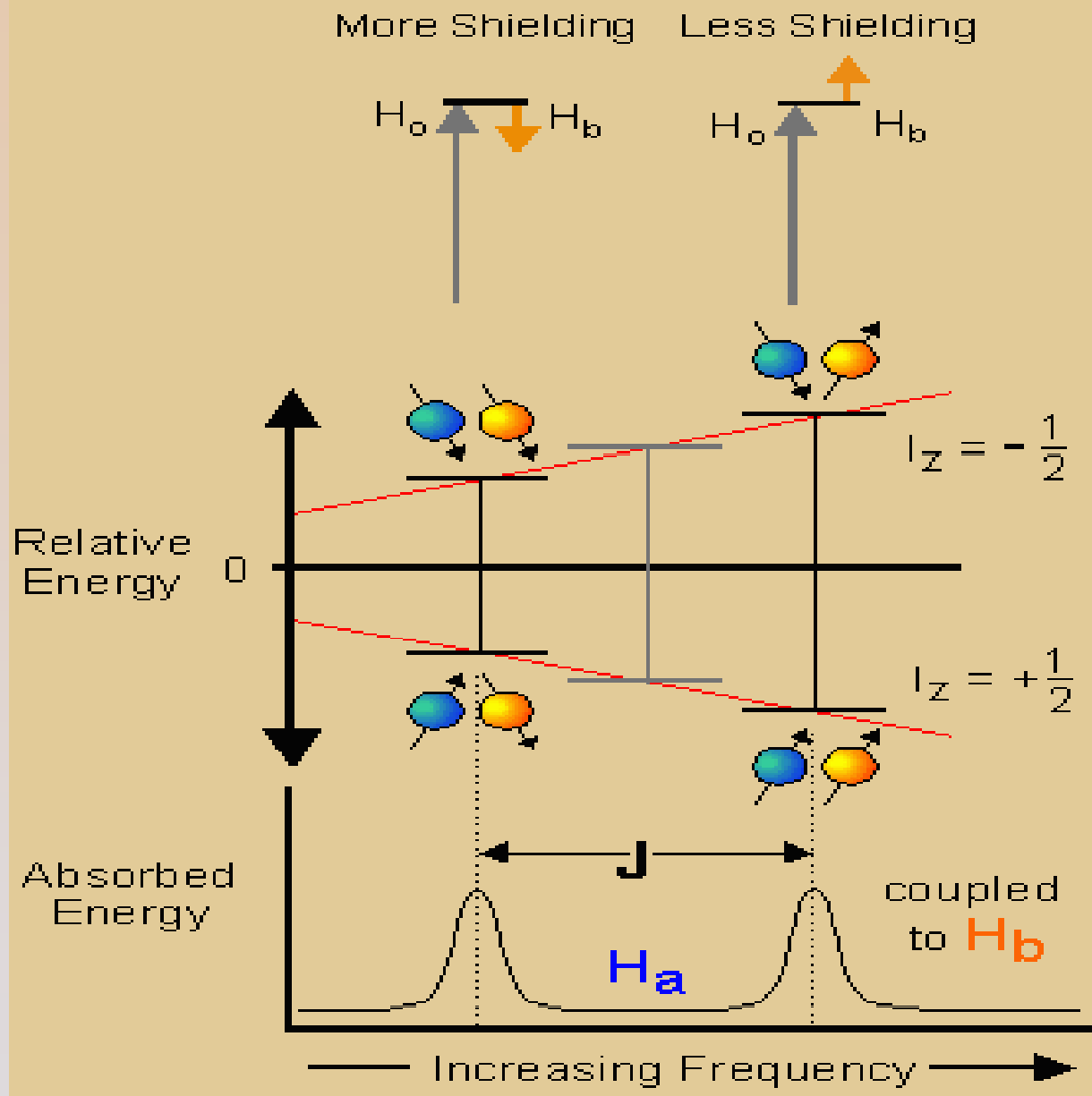


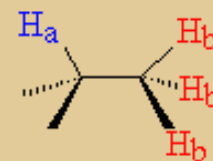
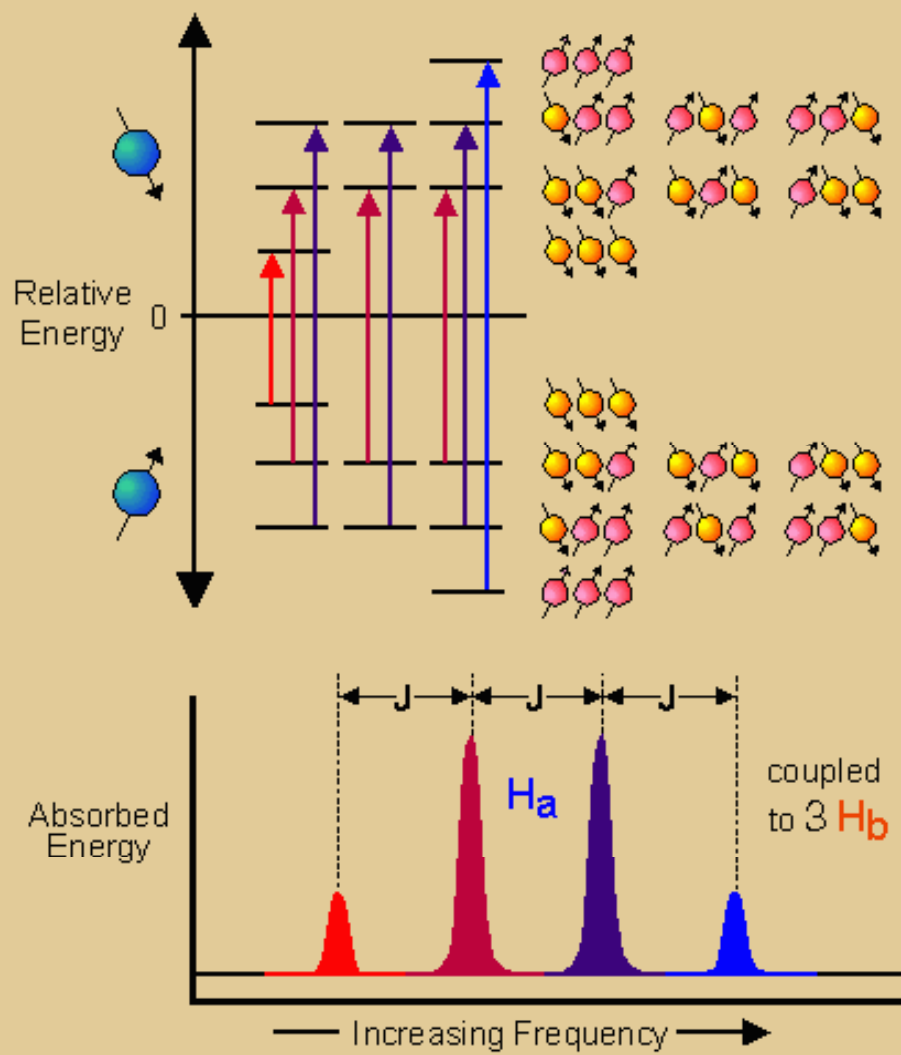
- Each level has a different **population** (N), and the difference between the two is related to the energy difference by the Boltzmann distribution:

$$N_{\alpha} / N_{\beta} = e^{\Delta E / kT}$$

بزرگی بردار M^o به تفاوت جمعیت سطوح انرژی هسته وابسته است.





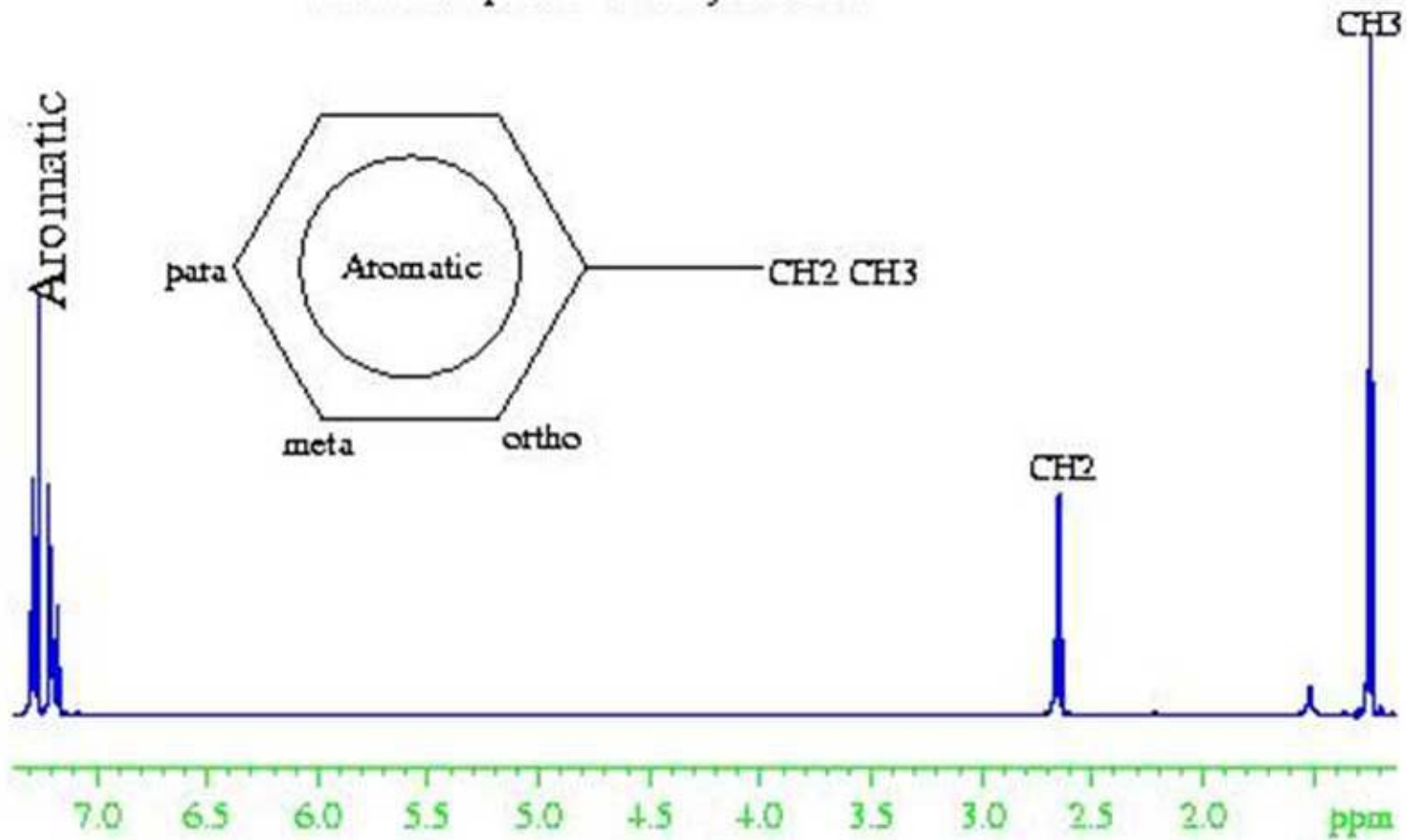


شیفت شیمیایی

- فرکانس رزونانس واقعی هسته به محیط شیمیایی و الکترونی وابسته است و لذا هسته های مشابه با محیط شیمیایی متفاوت دارای فرکانسهای رزونانس متفاوتند. این پدیده را شیفت شیمیایی گویند (بر حسب ppm محاسبه می شود).

مثال

¹H NMR Spectrum of Ethylbenzene



- شیفیت شیمیایی نسبت به یک رفرنس یا ماده استاندارد سنجیده می شود .

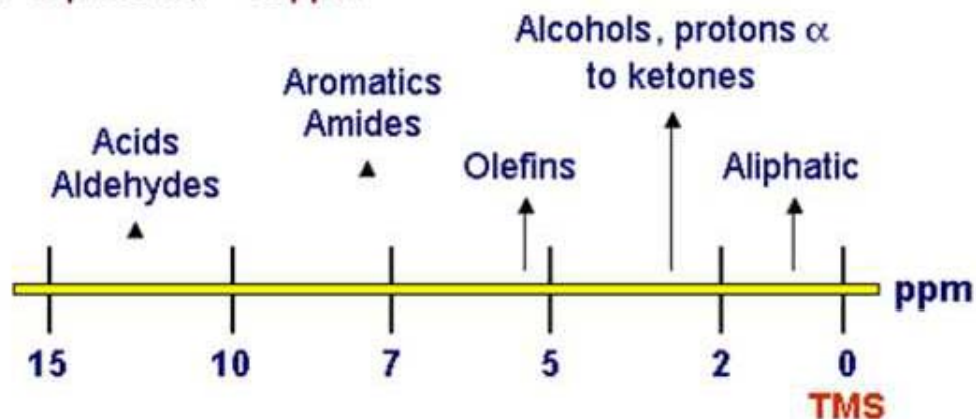
$$\sigma = (\omega - \omega_{\text{ref}}) / \omega_{\text{ref}} * 10^6$$

- استاندارد عمومی برای NMR پروتون و کربن سیزده ، TMS است .

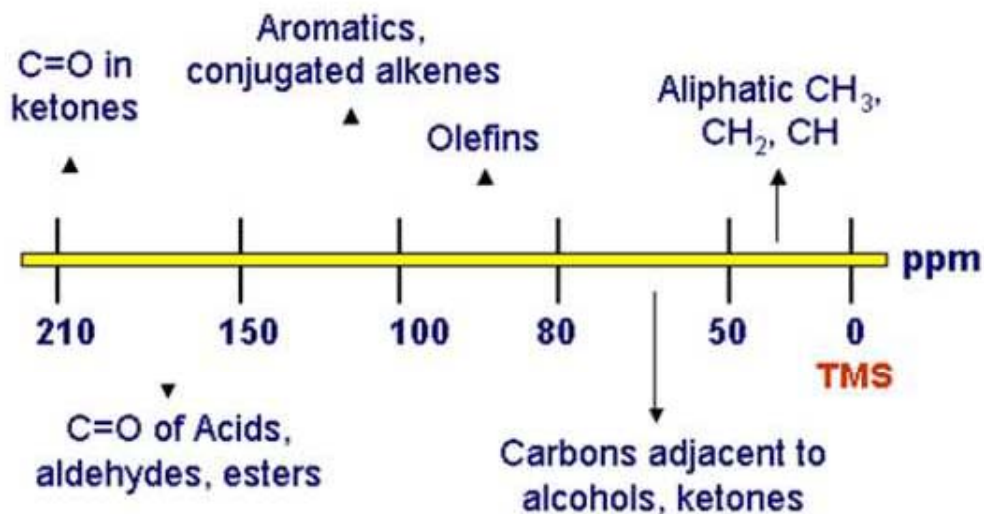


محدوده شیفت شیمیایی برای اتم های مختلف متفاوت است.

- For protons, ~ 15 ppm:

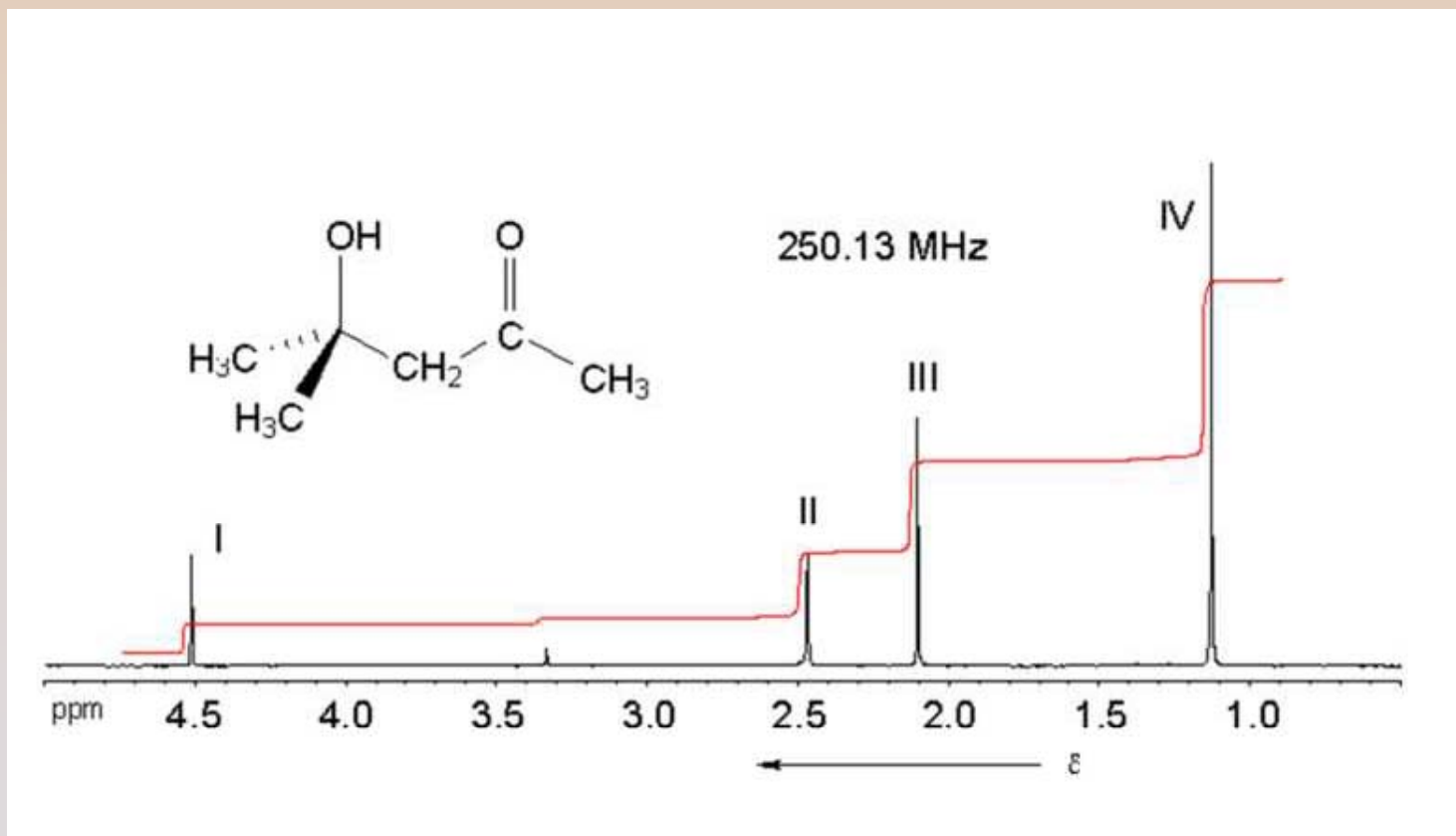


- For carbon, ~ 220 ppm:



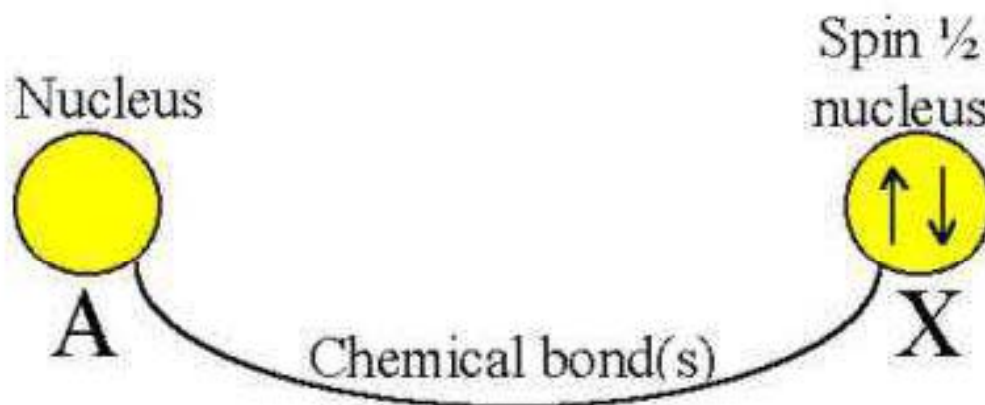
NMR یک روش کمی نیز می باشد.

- شدت پیک ها و یا ارتفاع آنان متناسب با تعداد پروتونهای آن است.

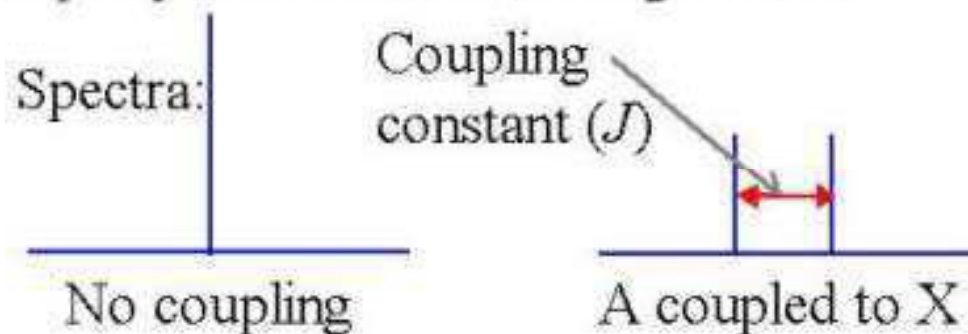


جفت شدن اسپین - اسپین

- فرکانس رزونانس یک هسته فعال تحت تاثیر هسته های فعال همسایه است و سیگنال آن تحت تاثیر هسته هایی که تا فاصله سه پیوند از آن قرار دارند چند شاخه می شود. فاصله بین شاخه ها را ثابت کوپلاژ **J** (جفت شدن) گویند و **J** بر عکس شیفیت شیمیایی به قدرت میدان مغناطیسی وابسته نیست و تابع فرکانس طیف سنج نمی باشد بلکه فقط به ارتباط های الکترونیکی و فضایی بین پروتونهای برهم کنش کننده بستگی دارد.



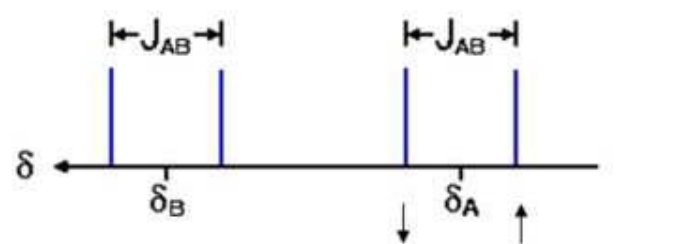
The resonant frequency of A is dependent on the alignment of X. A's signal is split into two equal parts because X is about equally divided between alignments.



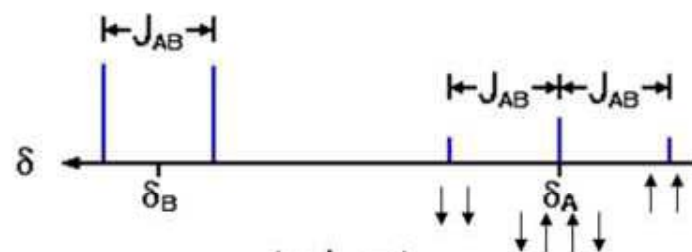
تعداد شاخه ها از قانون زیر تبعیت می کند.

$$\text{تعداد شاخه ها} = (n+1)$$

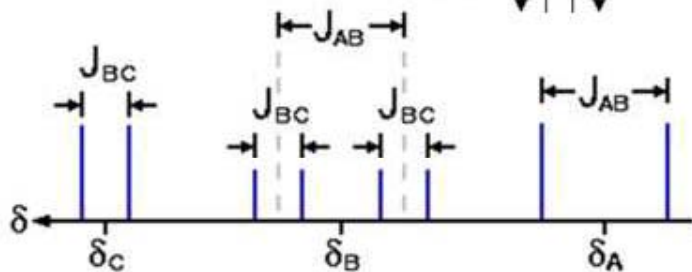
n تعداد هسته های فعال همسایه است.



A - B

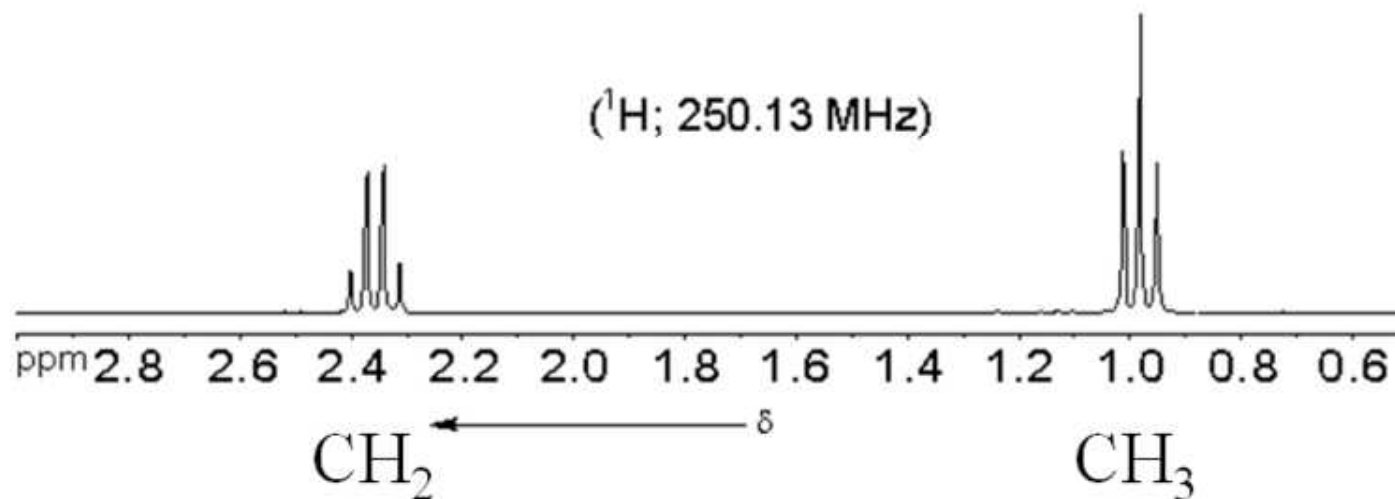


B - A - B



C - B - A

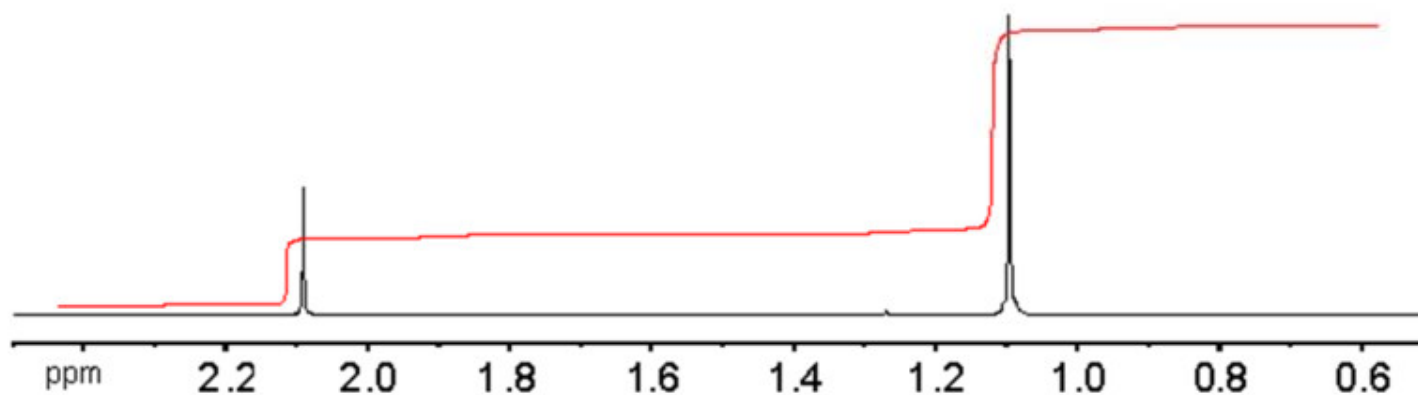
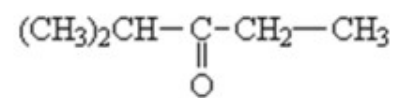
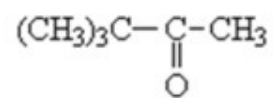
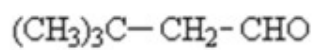
مثال



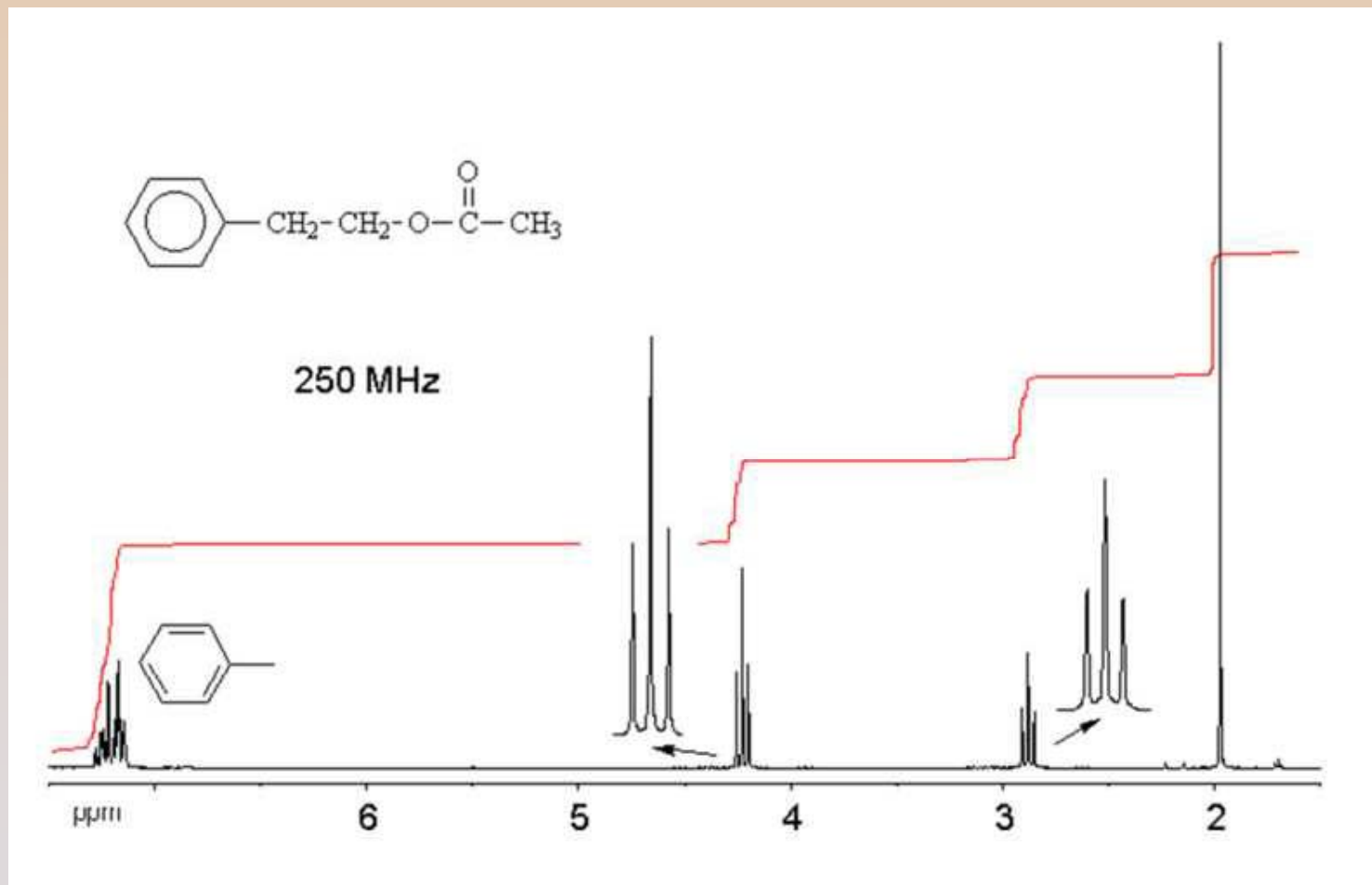
No spin-spin coupling is observed if:

1. protons are *separated by four or more single bonds, i.e.,*
2. **H-C-C-C-H**
3. *protons are equivalent, i.e., within a CH_3 or CH_2 group*

پرسش: پیک زیر متعلق به کدام ماده است؟



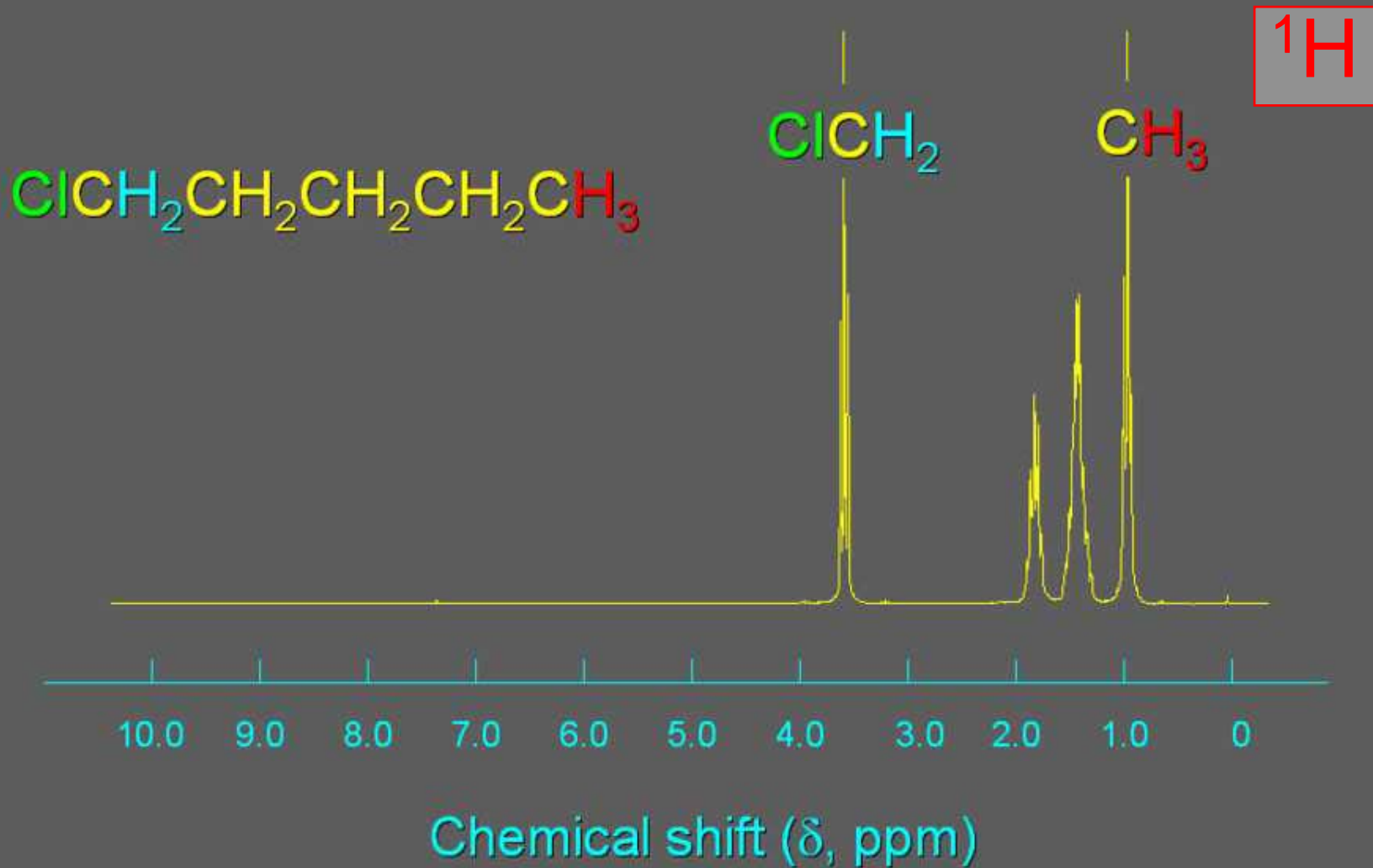
پرسش: سیگنالهای مربوط به هر یک از پروتونها را مشخص کنید.



^1H and ^{13}C NMR

- مقایسه NMR کربن و پروتون:
- هر دو اطلاعاتی در مورد هسته هایی که به لحاظ شیمیایی هم ارز نیستند در اختیار می گذارند.
- هر دو در مورد محیط اطراف هسته اطلاعاتی بدست می دهند.
- سیگنالهای ^{13}C حدود ده هزار بار ضعیف تر از سیگنالهای پروتون است.
- درصد فراوانی ^{13}C فقط 1.1% است.
- سیگنالهای ^{13}C در محدوده وسیع تری توزیع می شوند لذا شناسایی آنها ساده تر است.

مثال: NMR پروتون

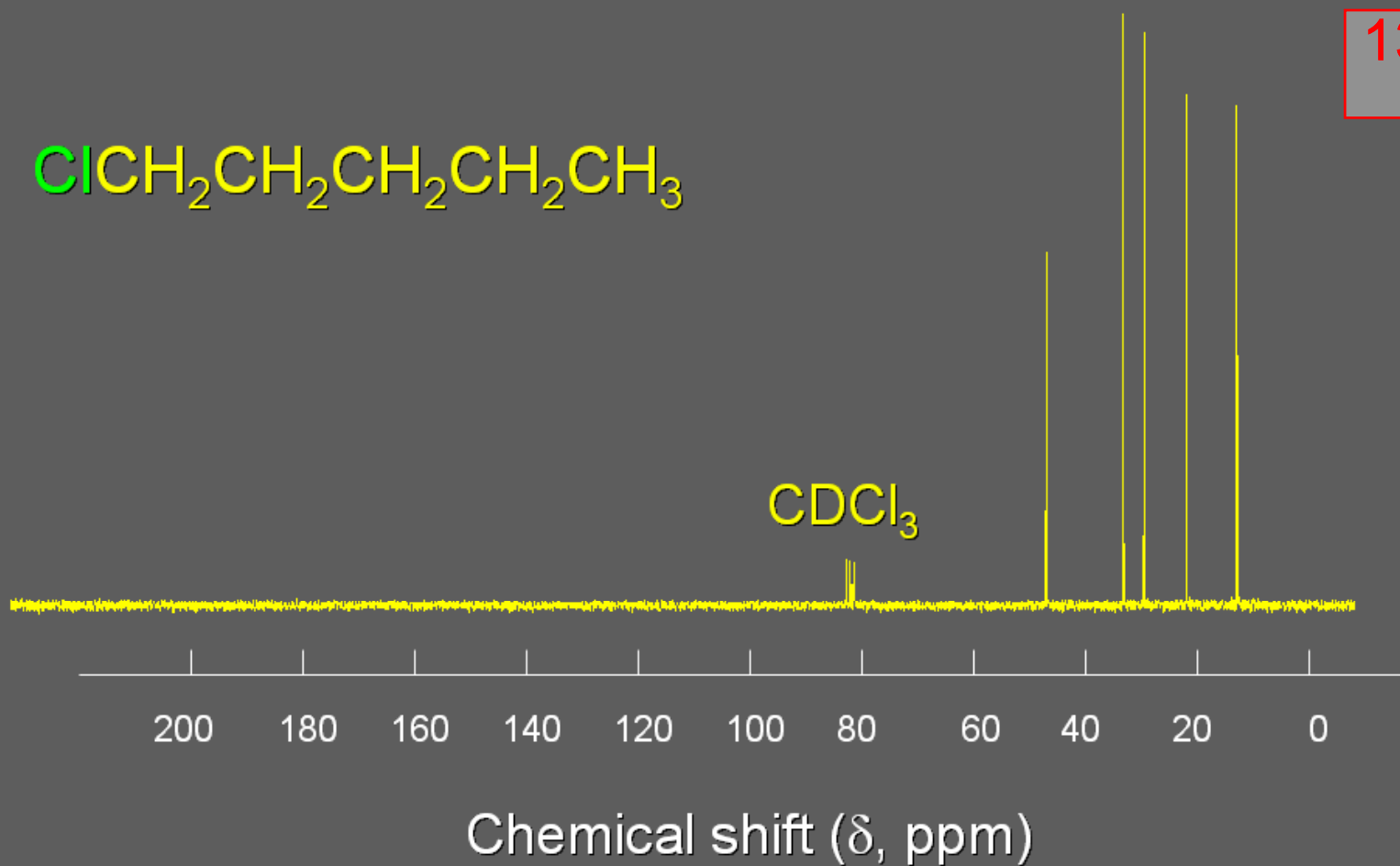


مثال: NMR کربن



^{13}C

CDCl_3



فصل هشتم

طیف سنجی جرمی

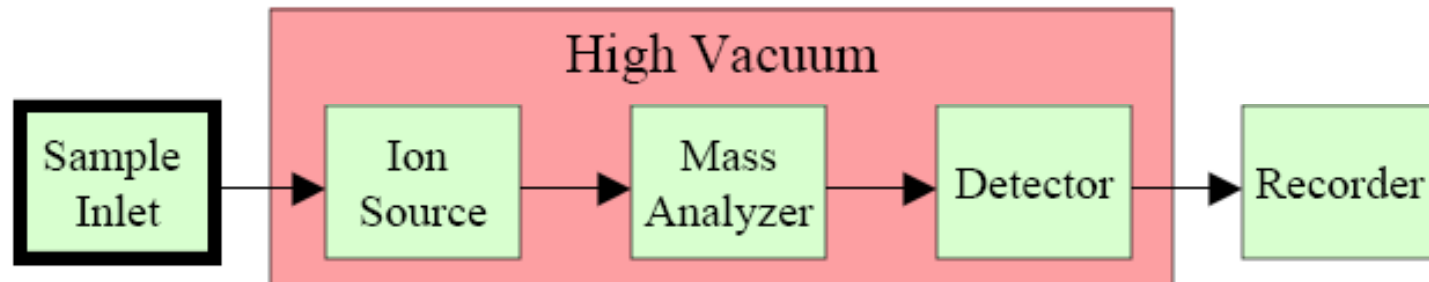
هدف

- در این فصل دانشجو باید ضمن آشنایی با دستگاهوری و انواع طیف سنجهای جرمی کاربردهای این نوع طیف سنجی را بیاموزد و روشهای تفسیر طیف های جرمی را فراگیرد.

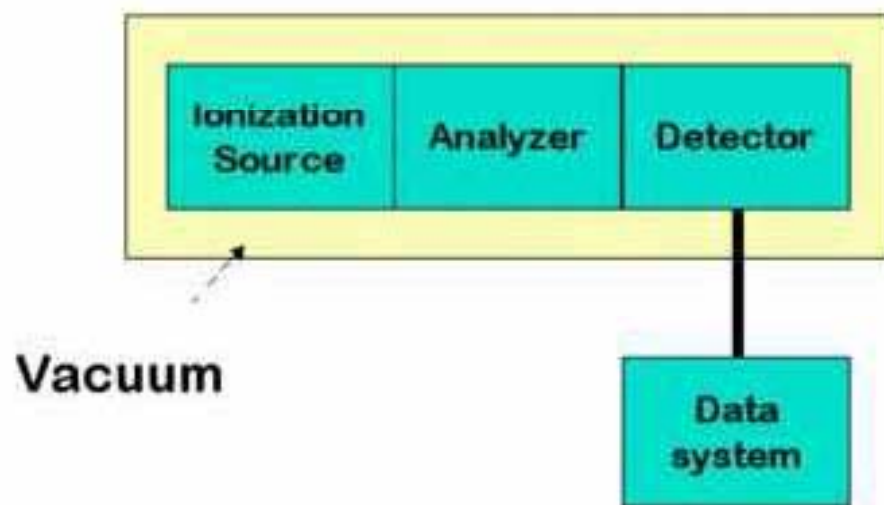
طیف سنجی جرمی

- روشی است قدرتمند برای شناسایی مواد .
- از طریق تهیه قطعات یونی از ملکول مادر و سپس شناسایی آن قطعات و طرح های تشکیل آن قطعات ، اطلاعات ساختمانی ارزشمندی ارائه می دهد.
- روش شناسایی کیفی است که با روش های دیگر نیز قابل ادغام است از جمله روش GC-Mass و یا LC- Mass که از کاربردی ترین روشهای تجزیه ای محسوب می شوند.

SAMPLE INTRODUCTION



MS block diagram



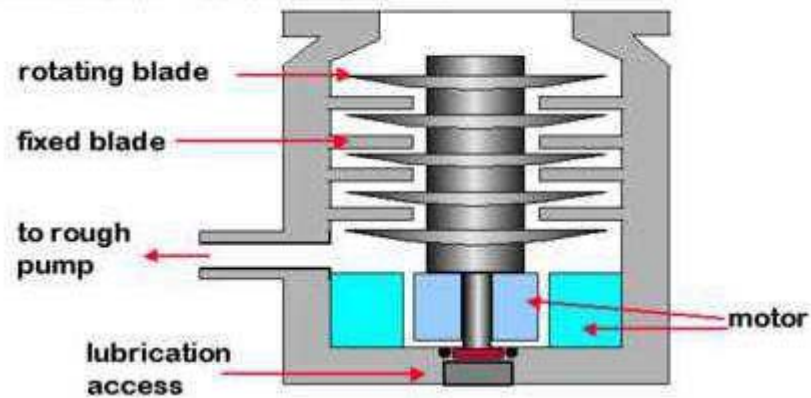
ملاحظات کلی

- این روش باید تحت شرایط خلاء اجرا شود .
- علت اصلی افزایش "متوسط مسیر آزاد" است .
متوسط فاصله ای که یونها و ملکولها طی میکنند قبل از این که با گونه دیگری برخورد نمایند .
- هر چه "متوسط مسیر آزاد" بیشتر باشد تکرارپذیری تولید قطعات و حساسیت روش بیشتر است .
- به دلیل ضرورت حفظ وکنترل شرایط فشار و دما, این دستگاه گران قیمت است

یک نوع پمپ خلاء

Turbomolecular pump

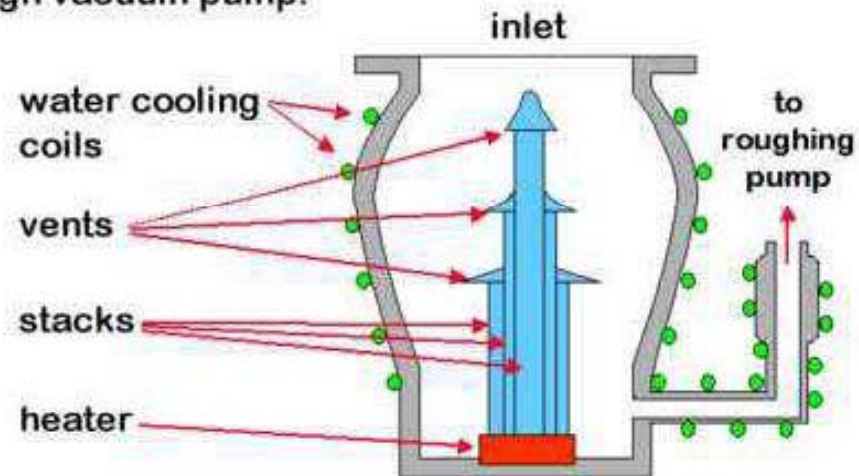
A turbomolecular pump relies on a series of blades or airfoils that spin at 30,000 - 90,000 RPM. This tends to deflect gas molecules down and out the outlet.



پمپ دیفوزیونی کنترول فشار

Oil diffusion pump

A diffusion pump is another commonly used type of high vacuum pump.



سیستم ورودی مستقیم

Batch 2.2: *Direct Ionization Direct Inlet*

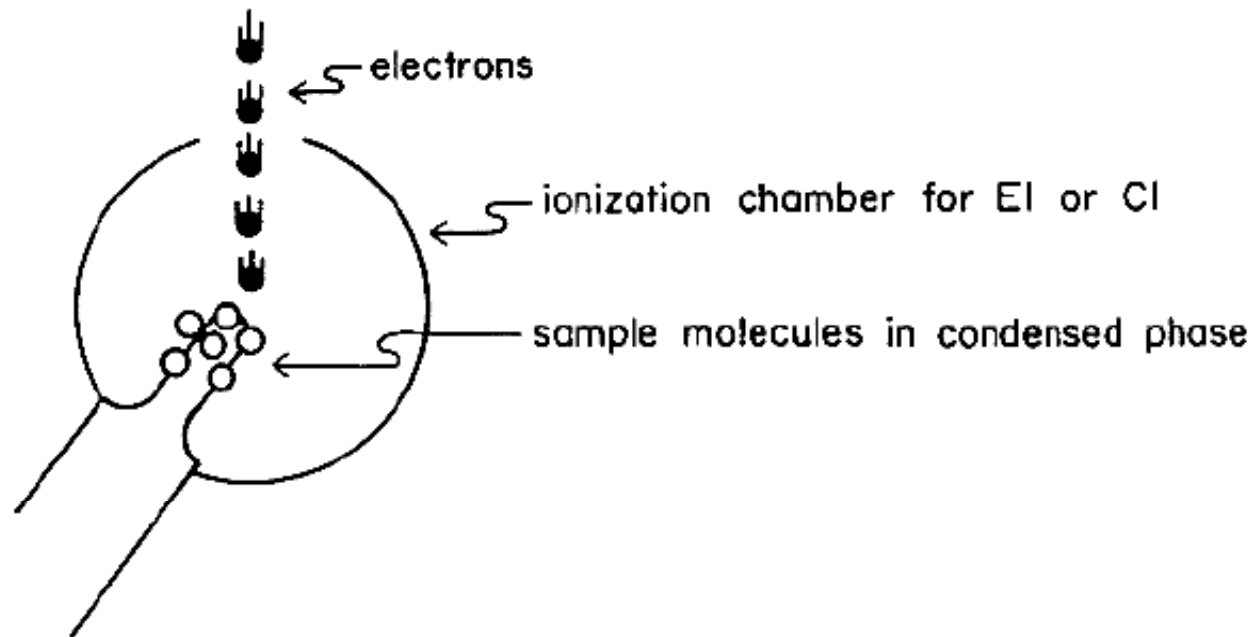
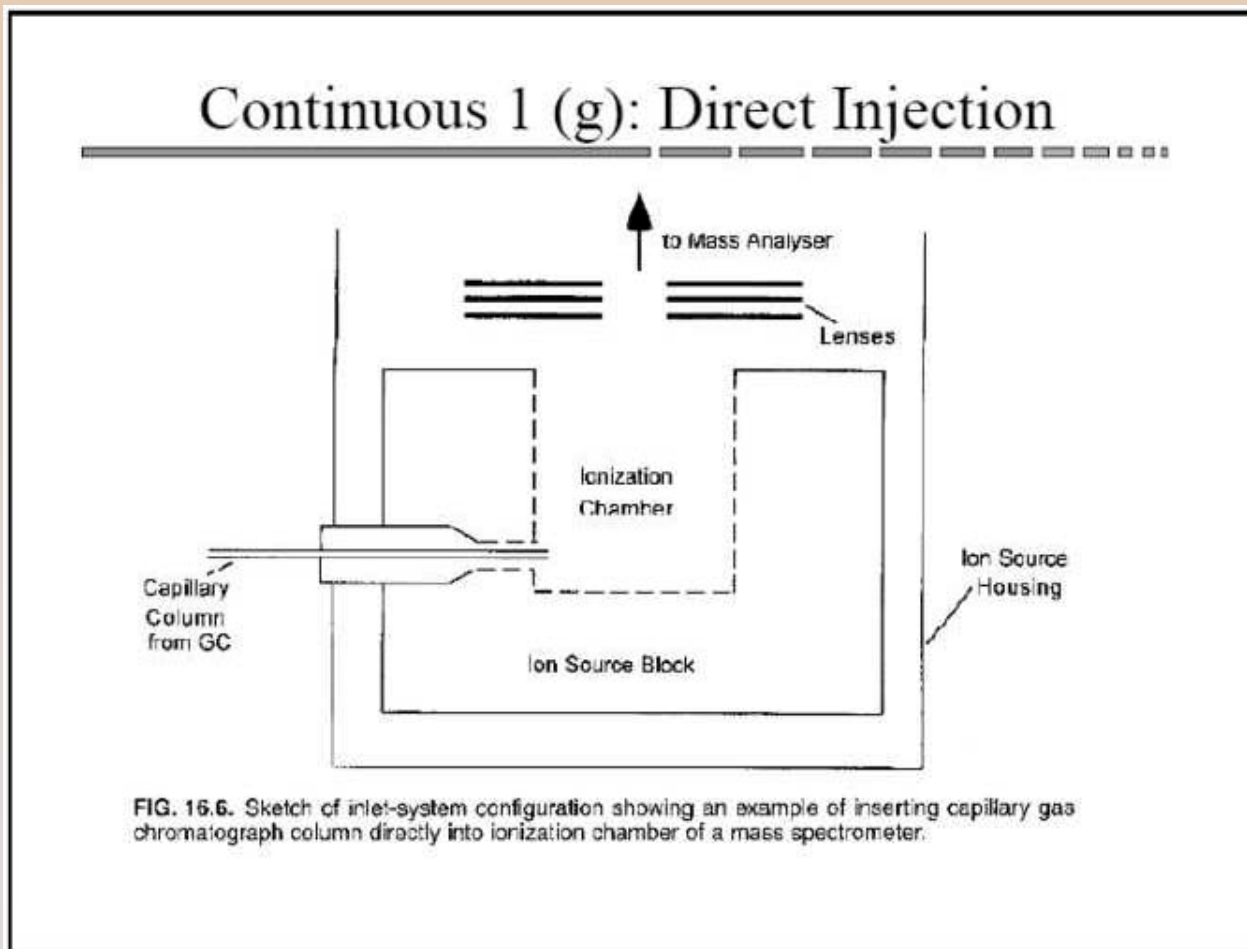


FIG. 6.4. Sketch illustrating that in direct-exposure ionization (direct EI or CI), the sample in the condensed phase is placed directly into the ionizing medium. DICI is especially useful in analyses of nonvolatile samples.

نوع دیگری از سیستم ورودی مستقیم



سیستم ورودی جت جداکننده

Continuous 2 (g): Jet-Orifice Separator

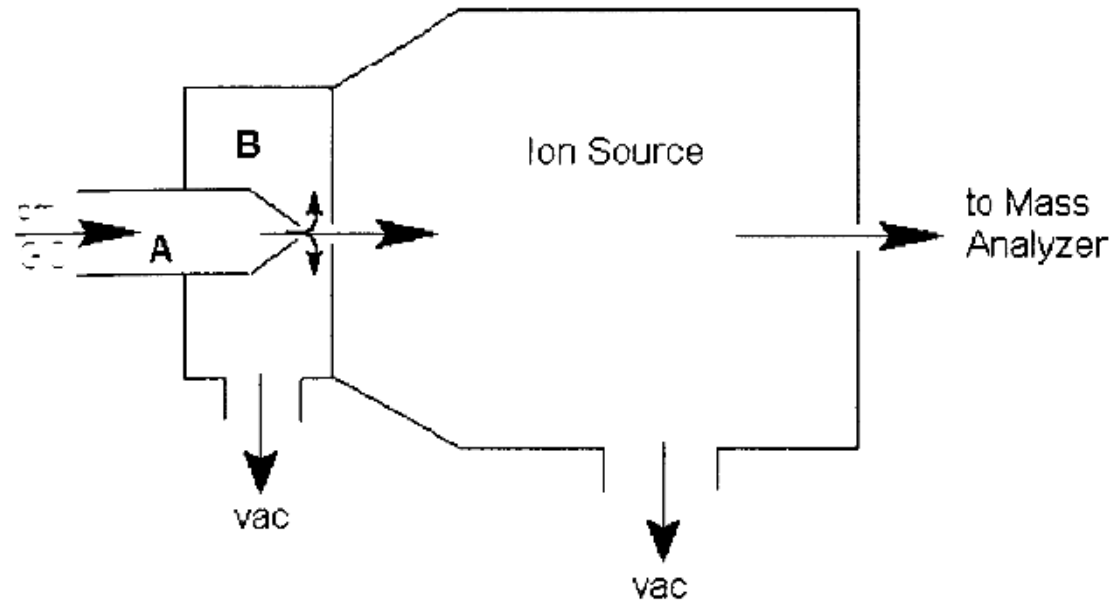


FIG. 16.8. Schematic diagram of jet-orifice separator for GC-MS.

From Watson

سیستم ورودی باز

Continuous 3 (g): Open-Split w/ Purge Gas

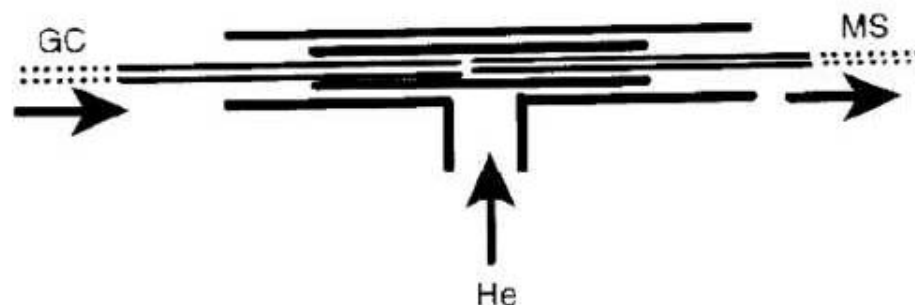


Figure 4.2
Open-split coupling. The helium current protects the eluent from air oxidation

انواع روشهای یونیزاسیون

Ionization

A number of ionization techniques exist.



Electron impact (EI)

Chemical ionization (CI)

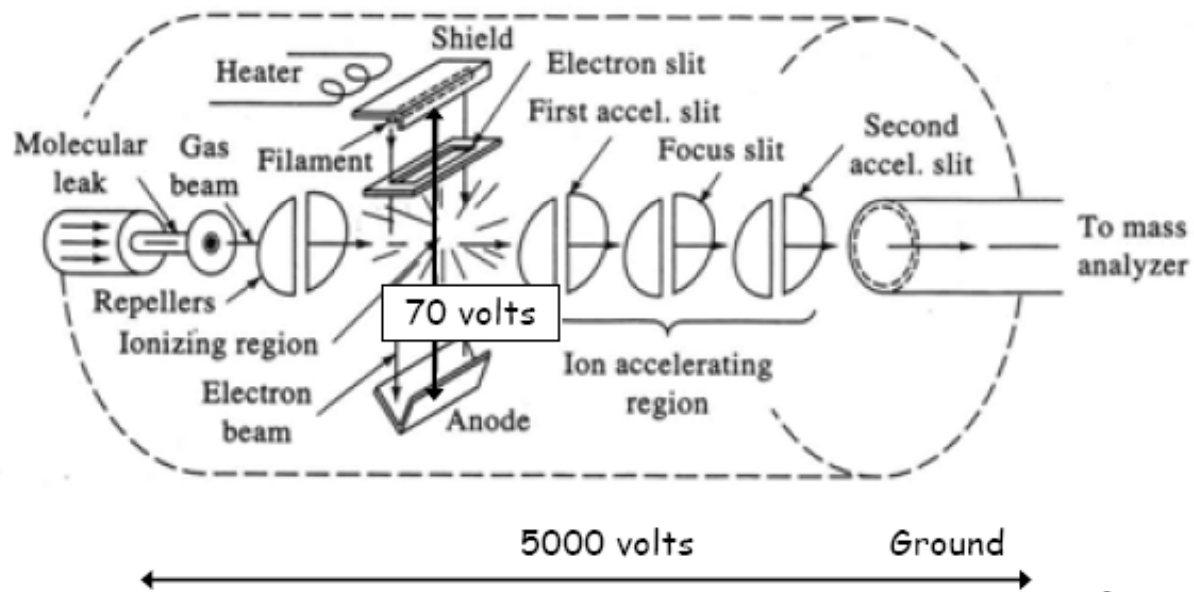
Fast atom bombardment (FAB)

Field ionization

Plasma desorption

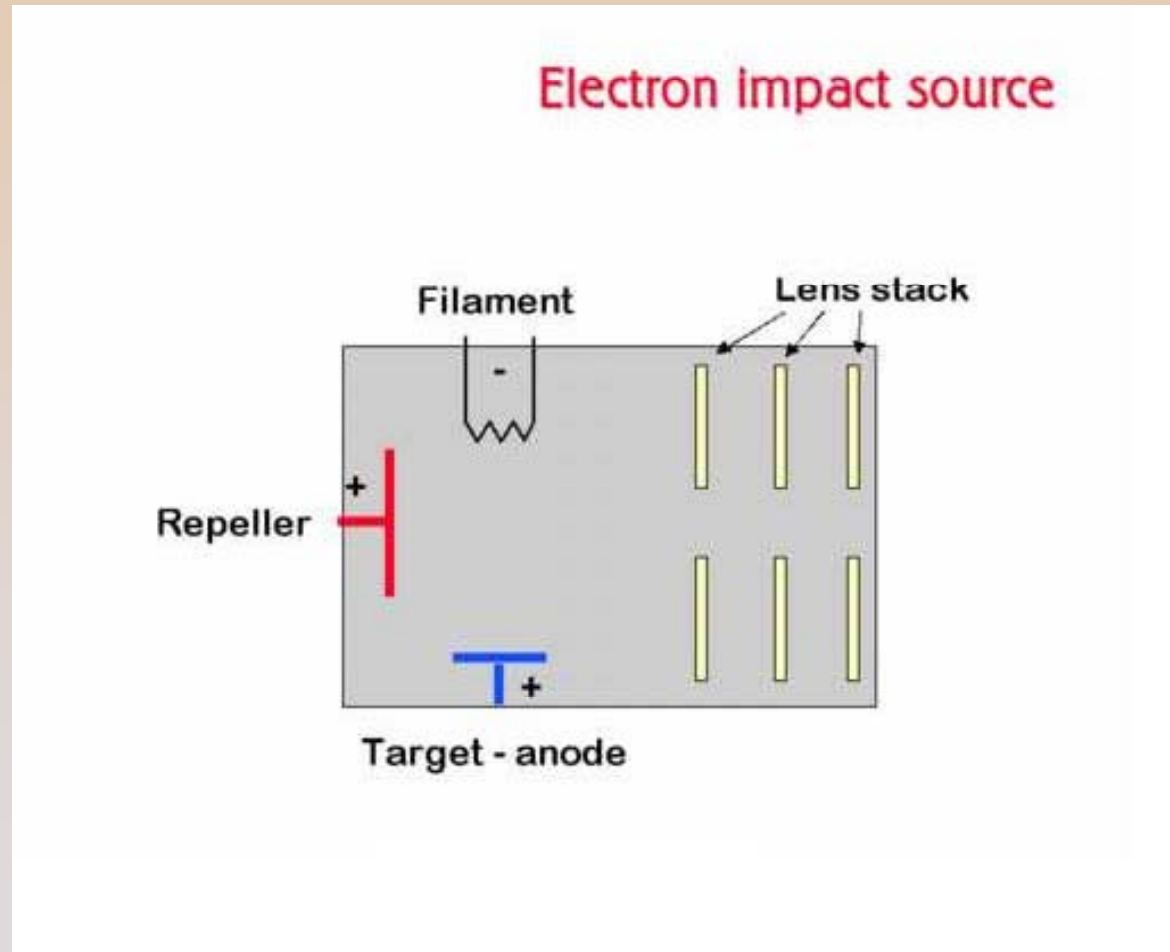
منبع برخورد الكترون

Electron Impact Ion Source



2

اصول روش برخورد الكترون



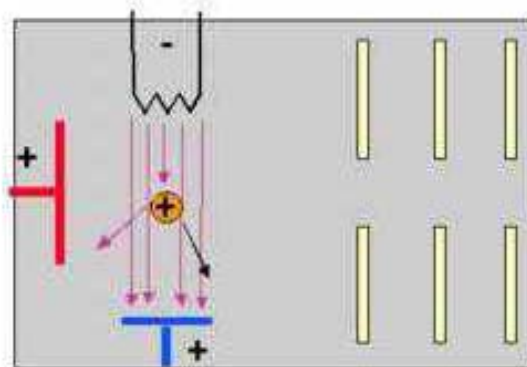
زمانی که ملکول نمونه وارد منبع میشود با جریانی از الکترونهاى پر قدرت برخورد کرده و یونیزه مى شود.

Electron impact source

When a sample molecule enters the source, it passes through the electron beam and is ionized.

The repeller insures that the ion is rapidly pushed out of the source, towards the lens stack.

Any negative ions are pulled into the repeller.



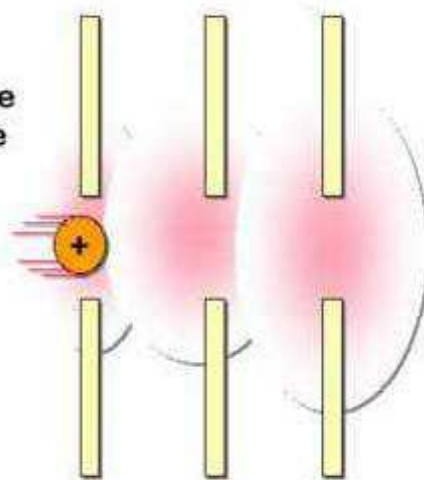
یونهای تشکیل شده برای حرکت به سمت اولین لنز دارای پتانسیل منفی شتاب گرفته و مرتباً به سمت لنزهای منفی تر هدایت می شوند تا نهایتاً با سرعت زیاد و فشار کم وارد بخش تجزیه گر جرم شوند.

Electron impact source

As an ion accelerates towards the first lens, it comes under the influence of the next, more negative lens. It passes the first lens and accelerates towards the next.

By the final lens, it is traveling so fast that it simply passes directly into the analyzer.

- constant KE



تجزیه گر جرم

- در این بخش قطعات یونی تولید شده در منبع یونش شناسایی می شوند.
- عموماً همه یونها به یک سطح از انرژی سینتیک دست می یابند ($\frac{1}{2} mv^2$).

انواع تجزیه گرهای جرم

Mass analyzers

Types of mass analyzers

- Magnetic
- Electrostatic
- Time of Flight
- Quadrupole Mass Filter
- Quadrupole ion storage (ion trap)

We'll look at the Quadrupole Mass Filter - it is commonly used in GC/MS systems.

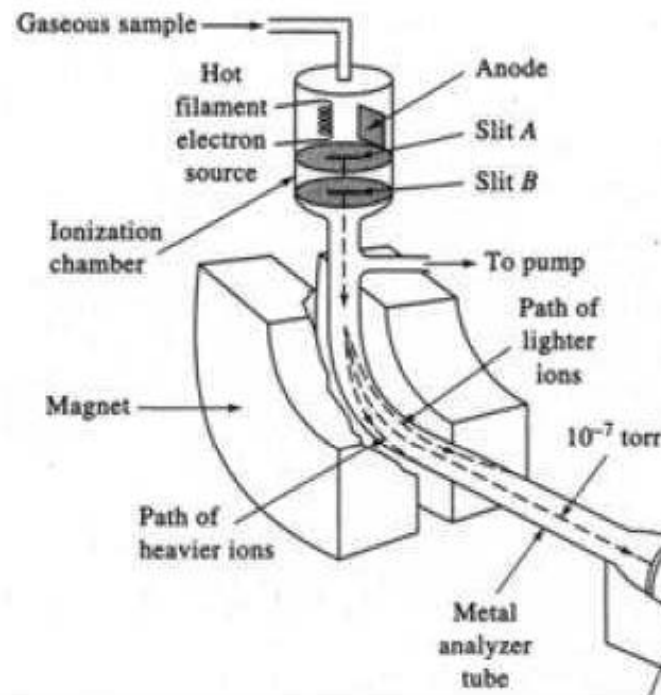
تجزیه گر بخش مغناطیسی

Magnetic Sector Analyzers

- Ions moving in magnetic field will have a force exerted on them
- Radius of curvature will vary with m/z :

$$\frac{m}{z} = \frac{B^2 r^2}{2V}$$

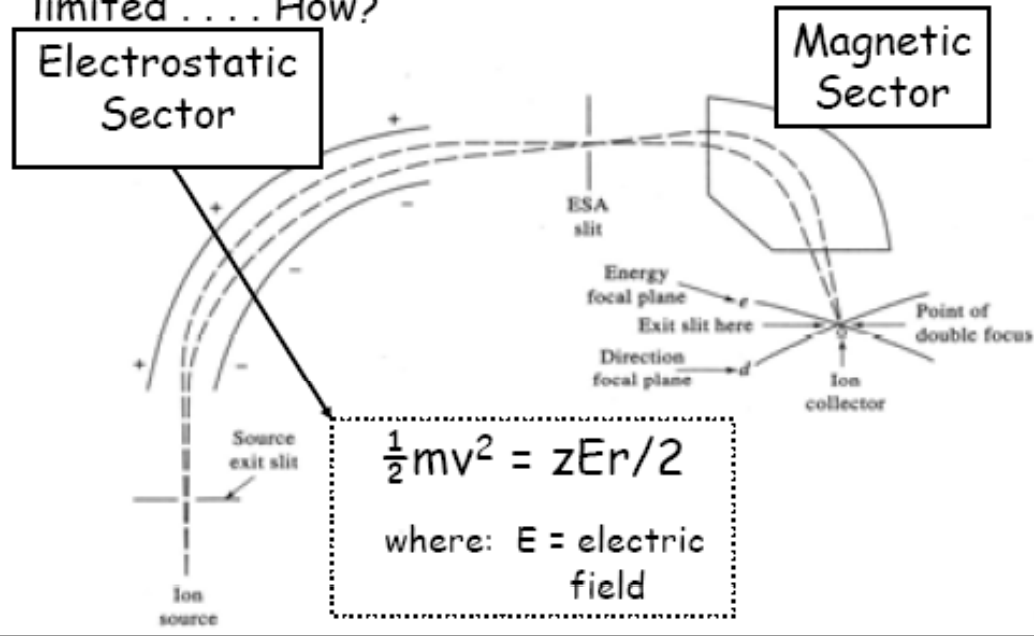
Where: B = magfield
 V = accel. potential
 r = radius of sector



تجزیه گرتمرکز دوگانه

Double-Focusing Analyzers

- Resolution can be improved if the K.E. of the ions is limited How?



9

تجزیه گر زمان پرواز

Time-of-Flight (TOF) Mass Analyzers

■ Simple concept:

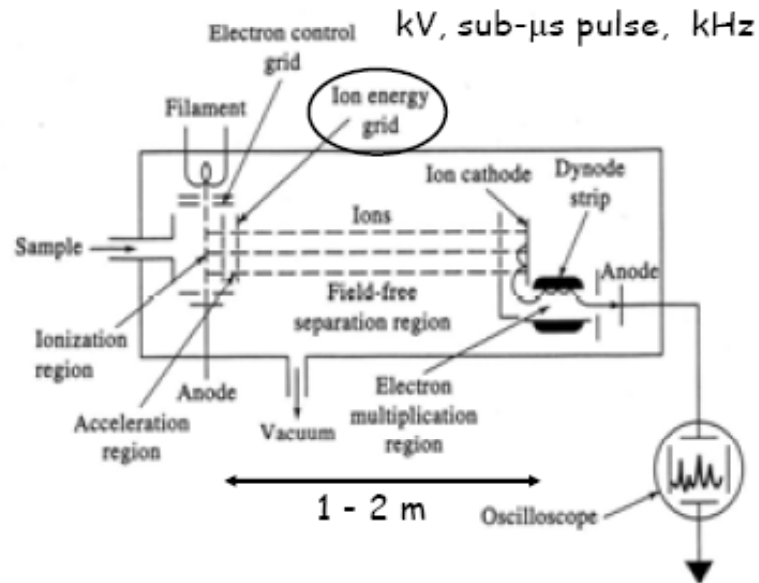
- ✓ Accelerate all ions to same K.E.
- ✓ Velocities of ions will vary with their masses:

$$v = (2eV/m)^{\frac{1}{2}}$$

cm/sec

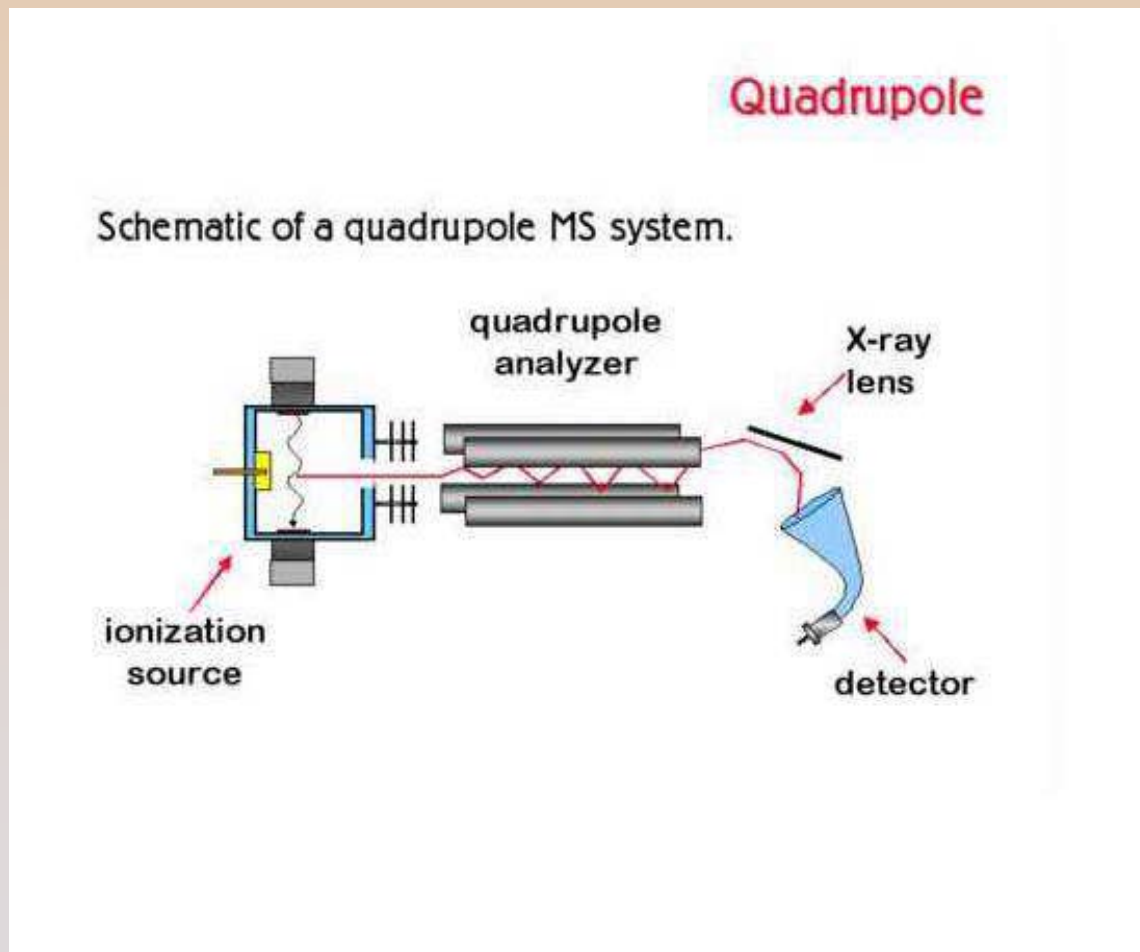
mass/ion
(grams)

$$1.60 \times 10^{-12} \text{ erg/V}$$

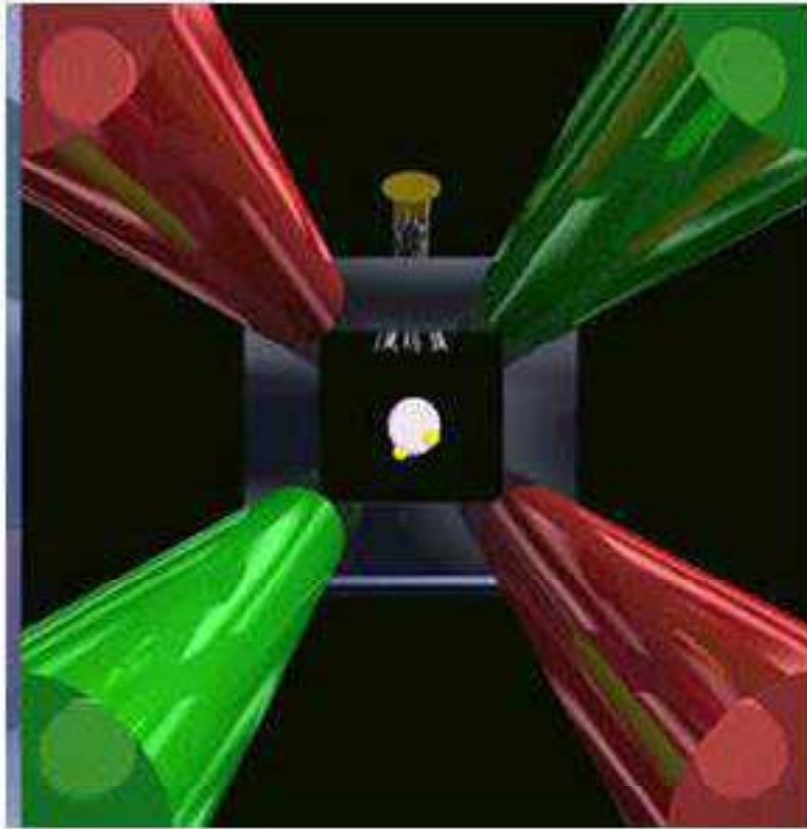


11

تجزیه گر چهار قطبی



Quadrupole

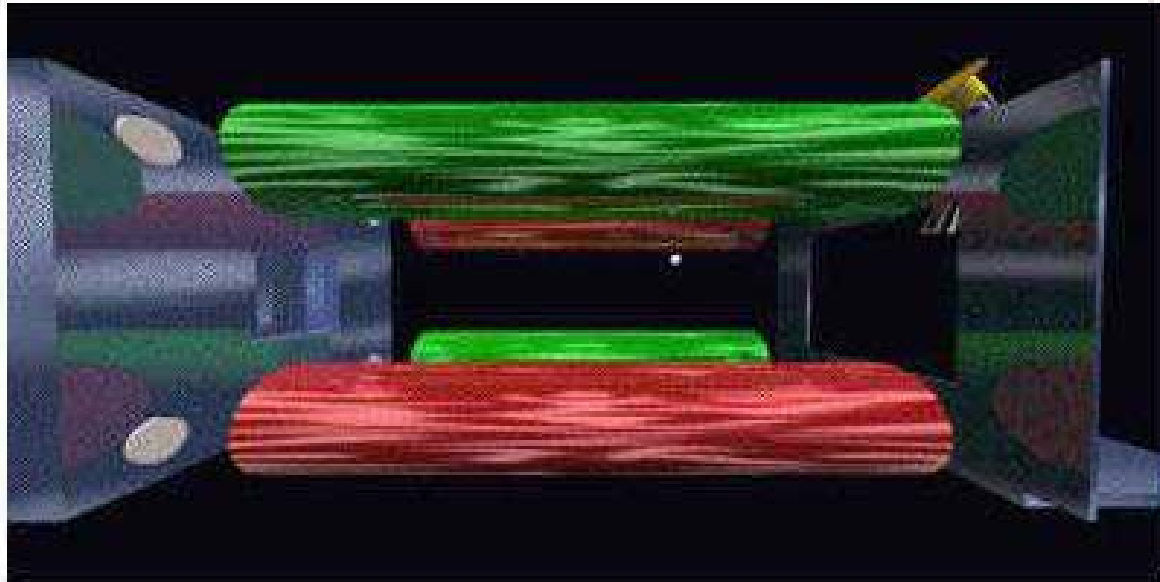


Ions are produced and accelerated.

They enter a region with four poles.

The potential of the poles varies resulting in ions of a specific mass reaching the detector.

Quadrupole

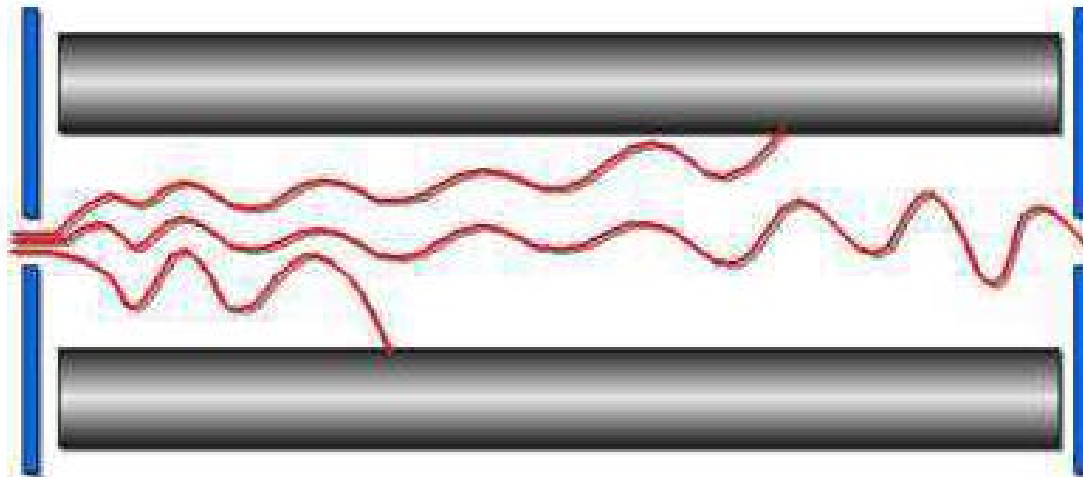


This type of analyzer is the most commonly used for GC/MS work. A large number of spectra are available for comparison to your unknowns.

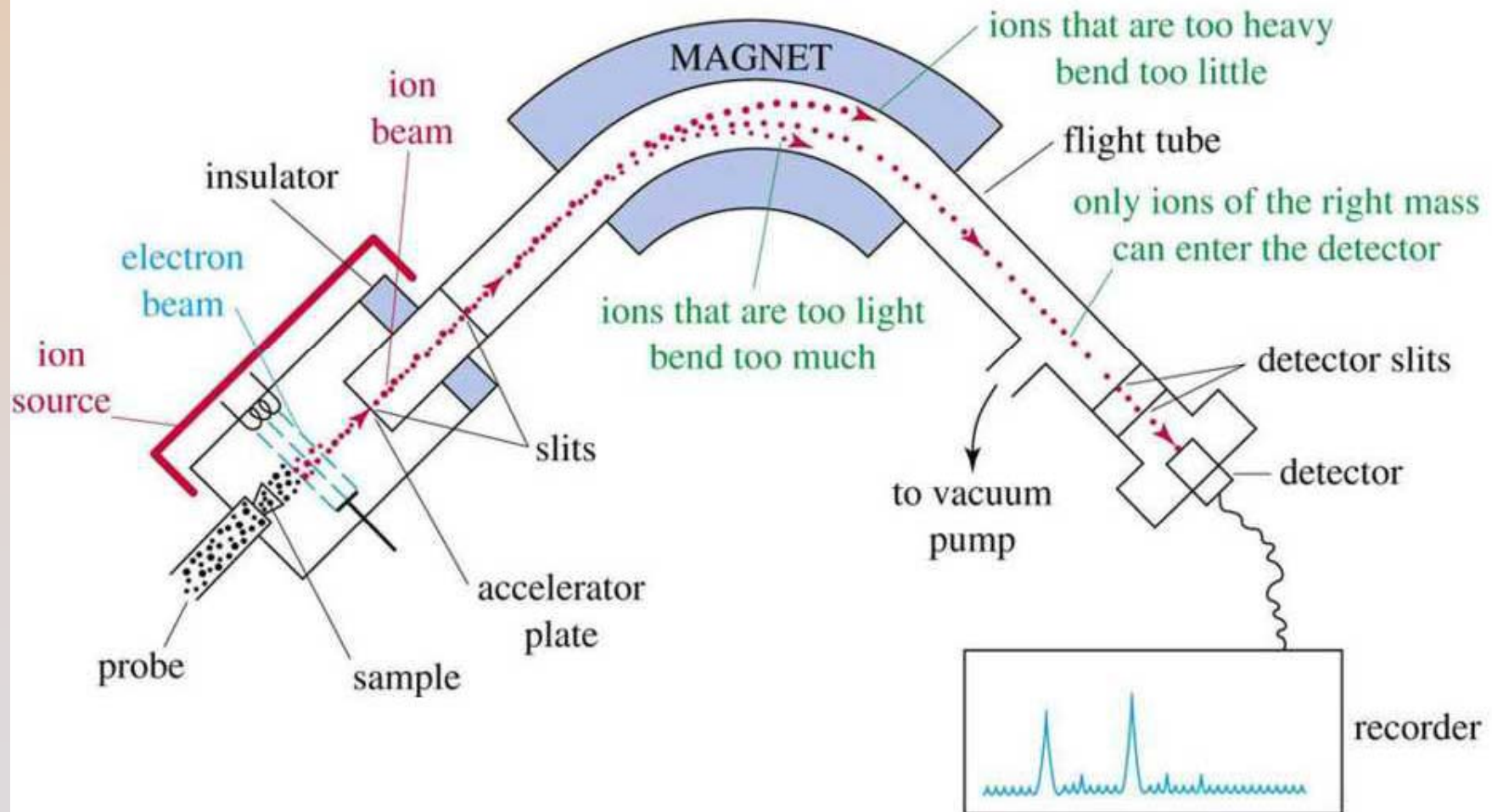
Quadrupole

At any set of conditions, only ions of a specific M/Z can successfully travel through the entire filter.

Others are drawn into the rods.

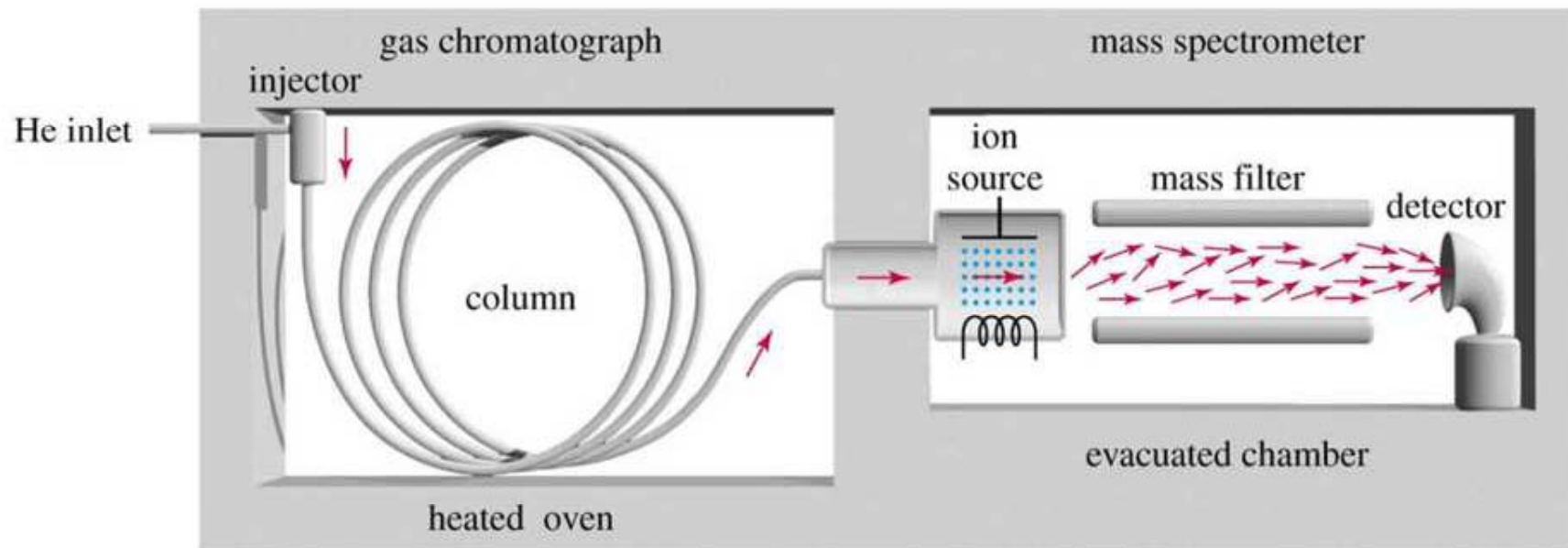


اسپیکٹرومٹر جرمی



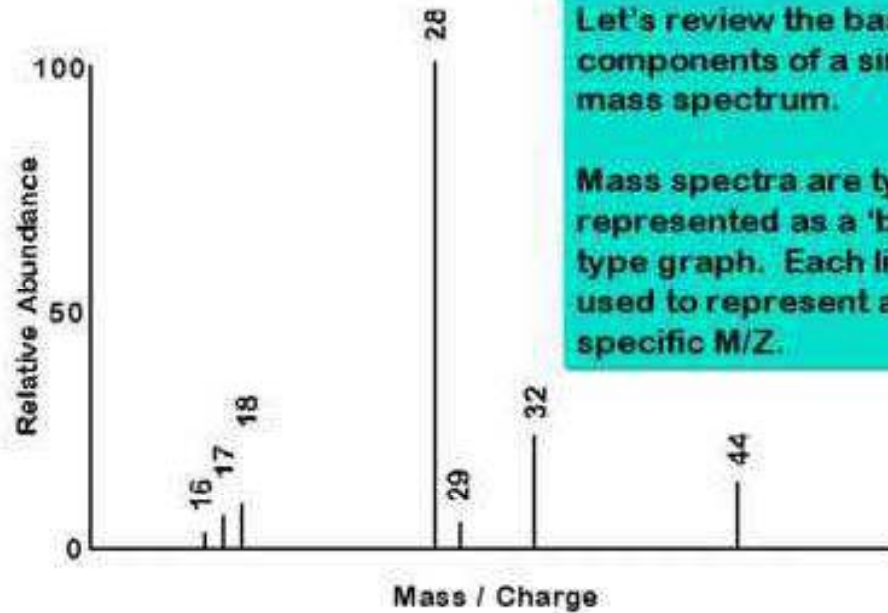
GC-MS

A mixture of compounds is separated by gas chromatography, then identified by mass spectrometry.



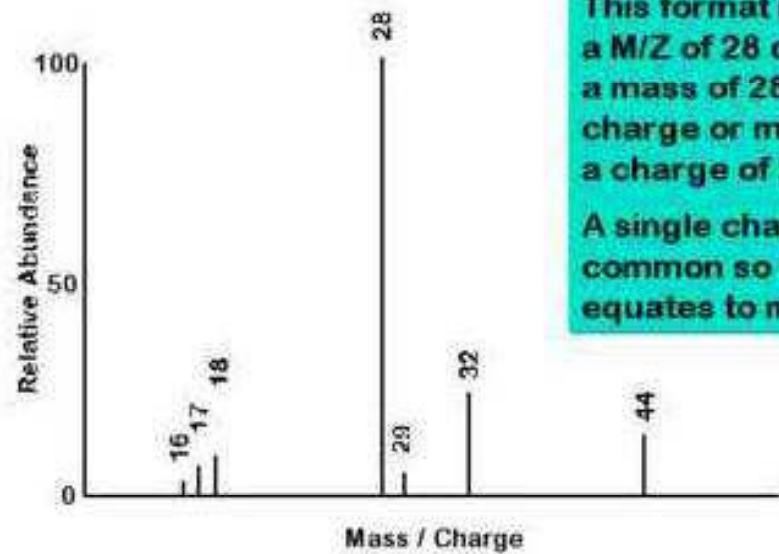
یک طیف جرمی چیست؟

What is a mass spectrum



یک طیف جرمی ساده

A simple mass spectrum



X axis - Mass / Charge - (M/Z)

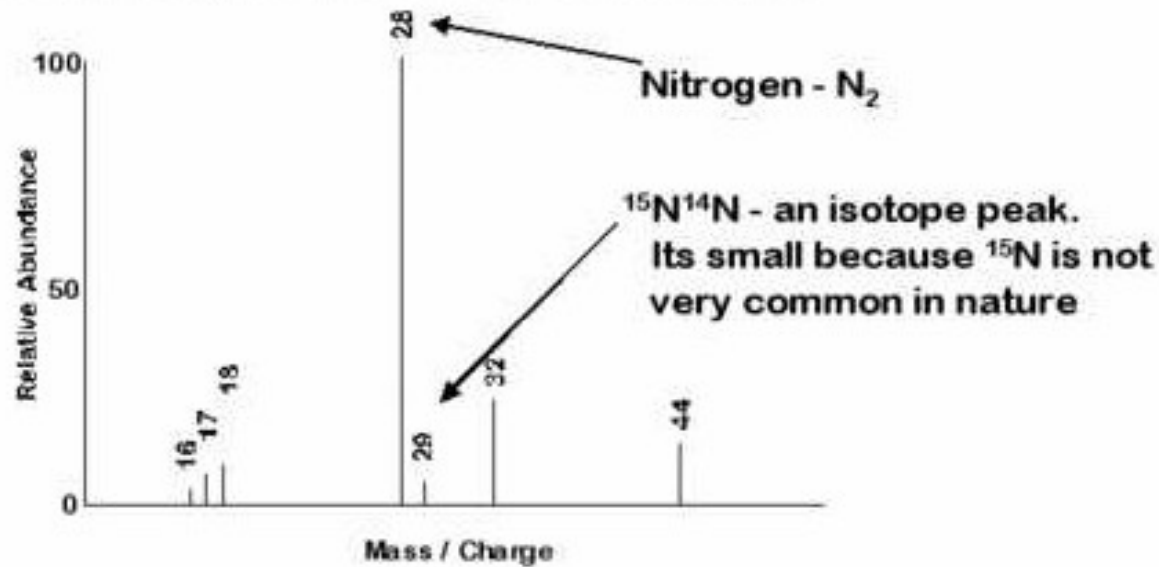
This format is used because a M/Z of 28 can represent a mass of 28 with a single charge or might be 56 with a charge of 2,

A single charge is the most common so the X axis best equates to mass.

A simple mass spectrum

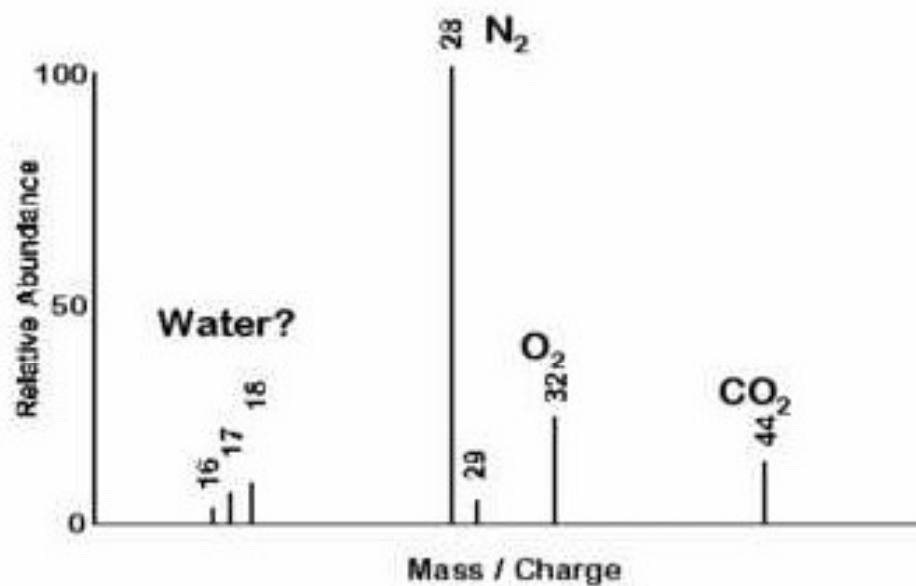
The masses in this example should look familiar.

This is a spectrum for air - a mixture.



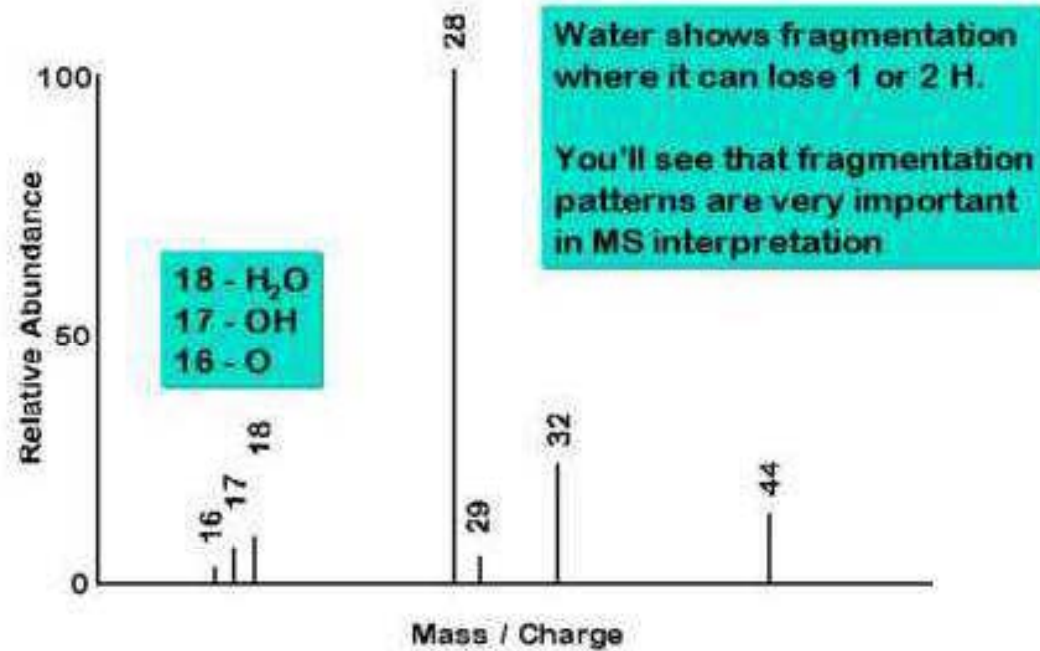
A simple mass spectrum

Well we know what most of the lines are due to but what could 16 and 17 be from?



یک طرح قطعه قطعه شدن

Fragmentation pattern



یکی از مهمترین جنبه های کاربردی این روش توانایی شناسایی ایزوتوپهاست.

Isotope classes

A+1

Two isotopes. Examples. C and N

A+2

At least two isotopes with the highest mass isotope being +2 from the lowest mass isotope. Examples. O, S, Cl, Br.

In organic MS, the most abundant isotopes are also the lowest mass.

نحوه تشخیص یون ملکولی

- با شناسایی این قطعه جرم مولکولی نمونه تعیین می شود.
- بزرگترین جرم را در بین یونها دارد (به استثنای ایزوتوپها).
 - یک یون با تعداد الکترونها فرد است.
 - با بقیه قسمت های طیف همخوانی دارد.

فرض می کنیم که داده های زیر از طیف جرمی بدست آمده است.

Working with the molecular ion

Lets assume that you have obtained the following mass spectral data:

m/e	abund	m/e	abund
26	3472	41	14044
27	20593	42	7575
28	48287	43	27536
29	79823	44	31440
39	14675	45	1026

Which line would be the molecular ion?

نحوه تشخیص یون ملکولی

- بهترین حدس جرم 44 است. چرا؟
- $m/z = 44$ در مقایسه با 43 خیلی بزرگتر است.
- $m/z = 45$ در مقایسه با 44 خیلی کوچکتر است.
- فراموش نکنیم که اغلب عناصر با ایزوتوپیهای خود همراهند.
- جرمهای بزرگتر از یون ملکولی امکان حضور دارند.

Atomic masses and isotope

	Mass	RB	Mass	RB	Mass	RB	Class
H	1.0078	100					A
C	12.0000	100	13.0034	1.1			A+1
N	14.0031	100	15.0001	0.37			A+1
O	15.9949	100	17.9992	0.2			A+2
F	18.9984	100					A
S	31.9720	100	32.9715	0.8	33.9679	4.4	A+2
Cl	34.9989	100	36.9659	32.5			A+2
Br	78.9183	100	80.9163	98			A+2

RB = relative abundance

نحوه استفاده از فراوانی ایزوتوپها

Using isotopic abundances

How did I know there were three carbons?

No, I didn't just make it up.

The key to using the A+1 and A+2 lines is the known abundances of naturally occurring isotopes.

In our simple example, all that was present was H and C so let's consider them first.

Carbon - an A+1 element

When we normalize to the molecular ion, the A+1 element can help us determine the number of carbons in our compound.

Roughly speaking, for every 100 carbons we measure, one of them will be a ^{13}C .

When normalized to the molecular ion, this equates to an increase in the A+1 peak of 1.1 for every carbon.

Carbon - an A+1 element

As the number of carbons increase, the probability of there being a ^{13}C also goes up. This is an additive process.

For our propane example

$\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	1.1
$\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	1.1
$\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	<u>1.1</u>
total	3.3

For hydrocarbons, the intensity of the A+1 line tells us the # carbon.

^2H has too small of an intensity to be seen.

Other A+1 elements will also contribute to the intensity of this line.

Carbon - an A+1 element

There is also the chance that a molecule might contain more than one ^{13}C .

The probability of this happening is pretty rare -
 $\#C \cdot (1.1)^2 = 0.000364\%$ for 3 C

Your instrument will not be able to see this. It's less intense than the contribution from deuterium.

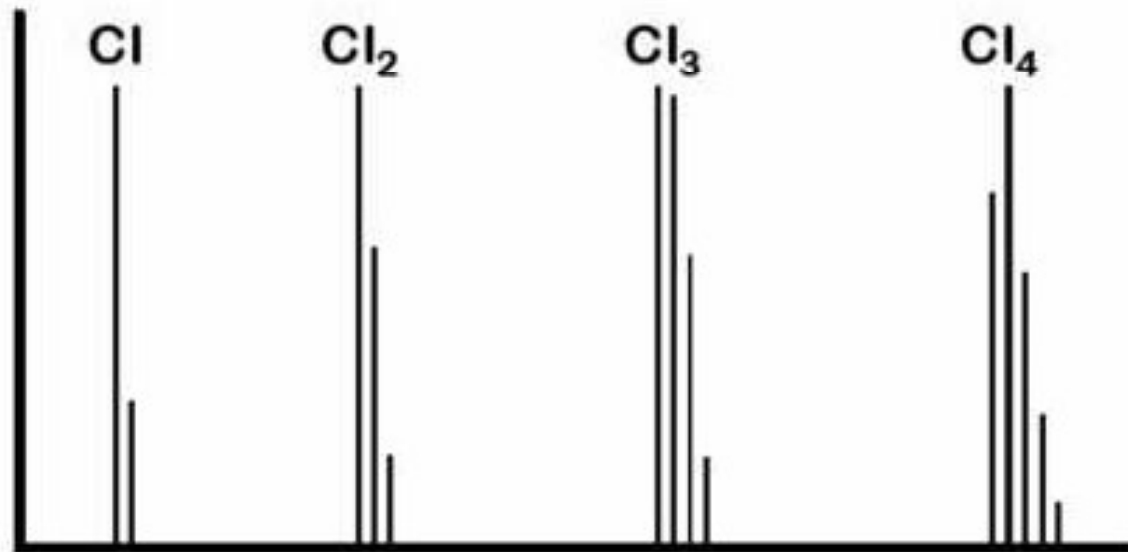
The A+2 elements

Chlorine and bromine are both common in organic compounds.

They also produce very characteristic patterns due to the relatively high abundance of their isotopes.

Let's look at some of their patterns. You need to be able to identify them if you ever plan on finding the molecular ion of a brominated or chlorinated compound.

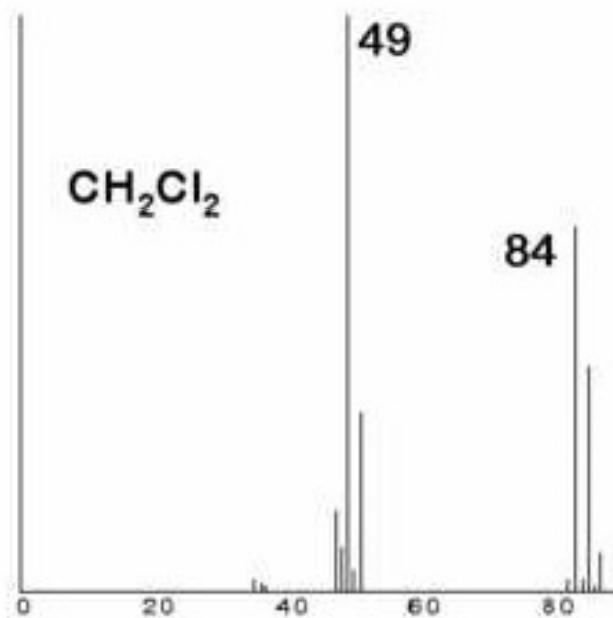
Chlorine



By the time you have 4 chlorine, the A+2 line is significantly larger than the A line.

Another example

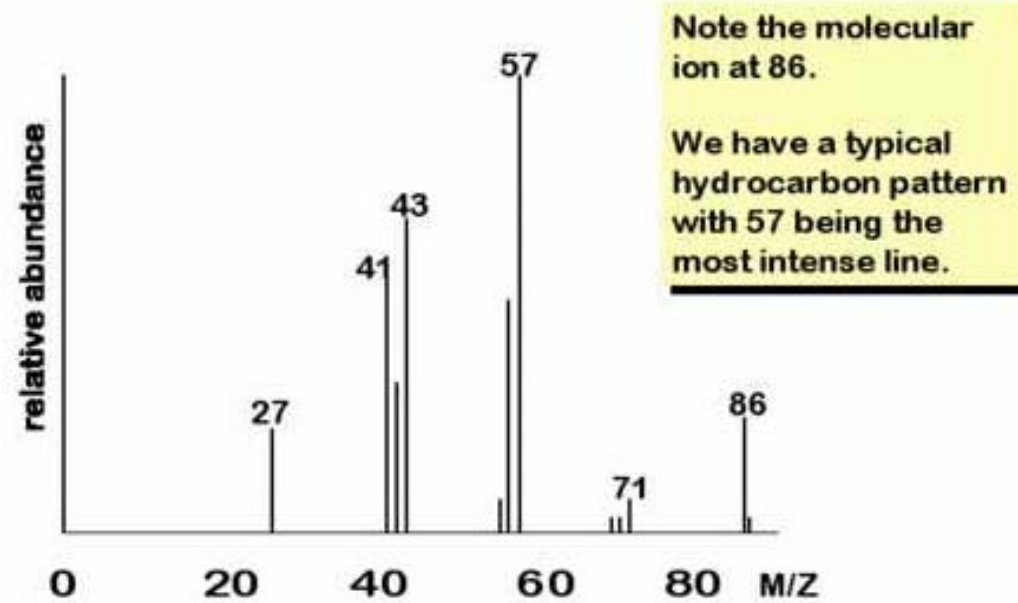
Dichloromethane - a common GC/MS solvent



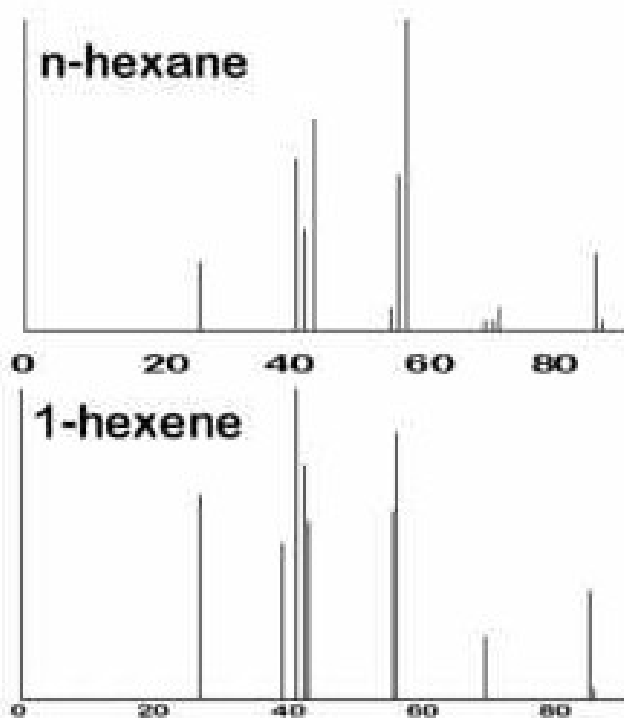
Note the Cl₂
pattern at 84
and the Cl
pattern at 49

مثال

n-hexane



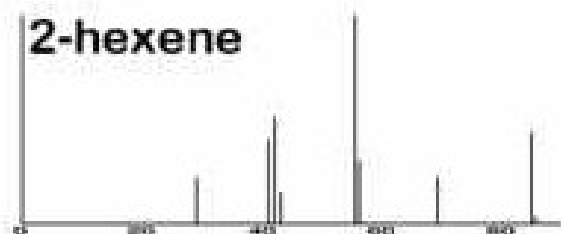
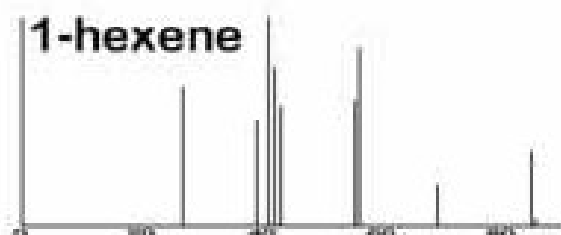
n-hexane vs. 1-hexene



Note how the molecular ion for 1-hexene (at 84) is more intense.

Also, in each cluster, the $C_n H_{2n-1}$ and $C_n H_{2n}$ ions are of increased intensity.

All three hexenes



Here you can see that there is not a large difference regardless of where the double bond is.

The tendency for the double bond to migrate during ionization tends to make the spectra look quite similar.

برخی از قانونمندی های مفید

Some other helpful tools

Some simple tools can be used to help interpret your spectra.

The odd electron rules. Used to confirm if a spectral line **could** be due to a molecular ion.

The nitrogen rule Helpful if an odd number of N are present.

Logical losses. Do the other lines make sense based on your molecular ion?

قانون الکترونیهای فرد

- یونیزاسیون نمونه منجر به تشکیل یون و از دست رفتن یک الکترون می شود.
- گونه ای که تشکیل می شود یک یون-رادیکال است.



- ملکول اصلی دارای تعداد الکترونیهای زوج است اما یون ملکولی تعداد الکترونیهای فرد دارد.

قانون نیتروژن

- در مواد آلی ارتباطی بین ظرفیت و جرم ایزوتوپیهای اکثر عناصر وجود دارد.
- عناصر زوج دارای ظرفیت زوج هستند.
- عناصر فرد دارای ظرفیت فرد هستند.
- حال فرض می کنیم که فقط عناصر H, C, O, N و هالوژنها در مواد وجود دارند.

- ماده ای که فقط دارای C, H, O و یا X است جرم ملکولی زوج خواهد داشت.
- ترکیبی که دارای تعداد نیتروژن فرد باشد دارای جرم ملکولی فرد خواهد بود.
- ترکیبی که دارای تعداد نیتروژن زوج باشد دارای جرم ملکولی زوج خواهد بود.
- حال اگر یون مادر فرد باشد به نیتروژن‌ها توجه کنید.

قانون کاهش جرمی منطقی

- عموماً قطعه های خنثی با جرم ملکولی کم جدا می شوند.

Logical losses

Only a limited number of neutral fragments of low mass are commonly lost.

1	H	27	C ₂ H ₃
15	CH ₃	29	C ₂ H ₅ or CHO
16	NH ₂	31	OCH ₃ or CH ₂ OH
17	OH	35	Cl
19	F	43	OC ₂ H ₅ or COOH
26	CN	46	NO ₂

These are for a single bond cleavage - radical losses

Logical losses

We can also have **neutral losses**. It requires that at least two bonds are broken so they are less common.

2	H ₂	27	HCN	36	HCl
17	NH ₃	28	CO/C ₂ H ₂	44	CO ₂
18	H ₂ O	30	CH ₂ O	74	C ₃ H ₆ O ₂
20	HF	34	H ₂ S	80	HBr

We can use these 'bases' to help piecing together

مثال

Logical losses example

Lets see how logical losses can help.

First, here is the information needed for the parent ion.

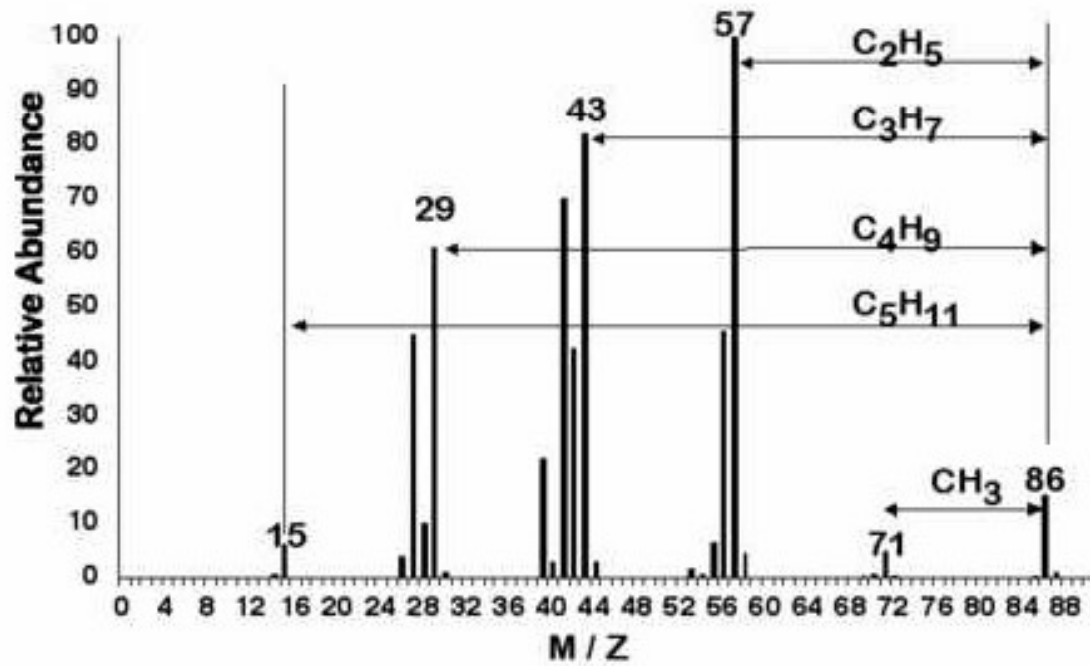
M/e	Rel. Abund
57	100.00
84	0.10
85	0.40
86	15.51
87	1.00

86 appears to be the parent ion.

It's even numbered so we either have no N or an even number.

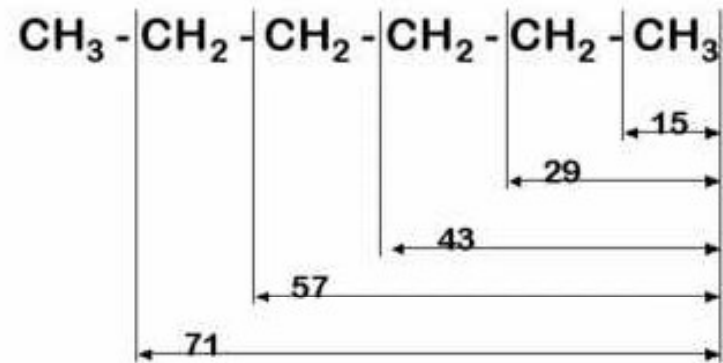
مثال

Logical losses example



مثال

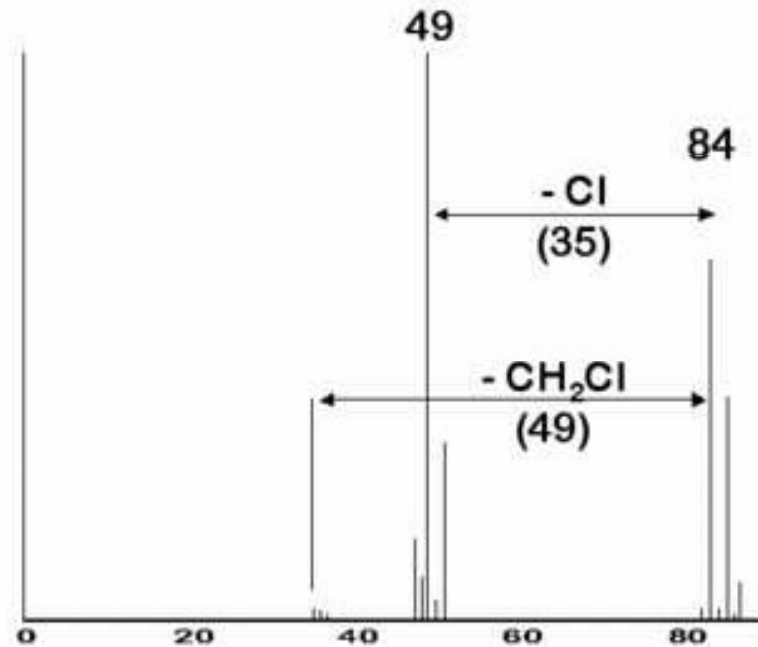
Logical losses example



So n-hexane appears to be the likely material.
Mass, elements, lines and losses all make sense.

مثال

Another logical loss example - CH_2Cl_2



You can also see how we have a Cl_2 pattern at 84 and a Cl pattern at 49

This also confirms the loss of a Cl.

فصل نهم

کروماتوگرافی فاز جامد و فاز مایع

هدف

- در این فصل دانشجو با مبانی نظری و عملی کروماتوگرافی ، انواع روشهای کروماتوگرافی فاز جامد و فاز مایع ، دستگاهوری و کاربردهای روش آشنا می شود.

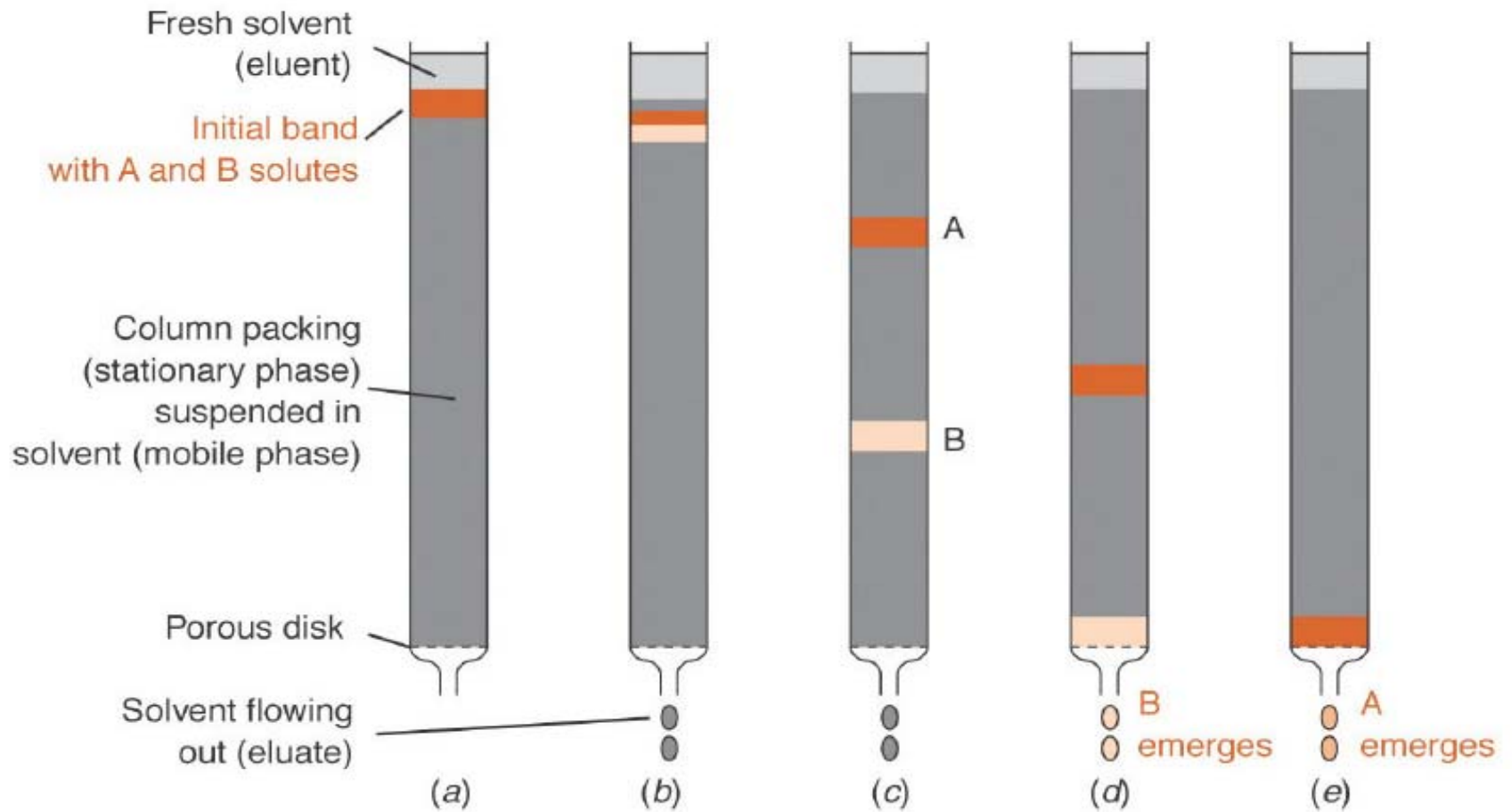
کروماتوگرافی

- کروماتوگرافی یعنی کروما(رنگ)+ گرافی (نوشتن) است.
- در این روش فرایند جداسازی بر اساس برهمکنش بین یک یا چند گونه حل شونده با دو فاز انجام می شود.
- فاز متحرک , یک گاز یا مایع است که از روی ستون یا بستر کروماتوگرافی عبور می کند.
- فاز ساکن , یک مایع یا جامد است که حرکت نمی کند.
- اجزاء نمونه توسط فاز متحرک از روی بستر فاز ساکن عبور داده می شوند.

پدیده شویش (Elution)

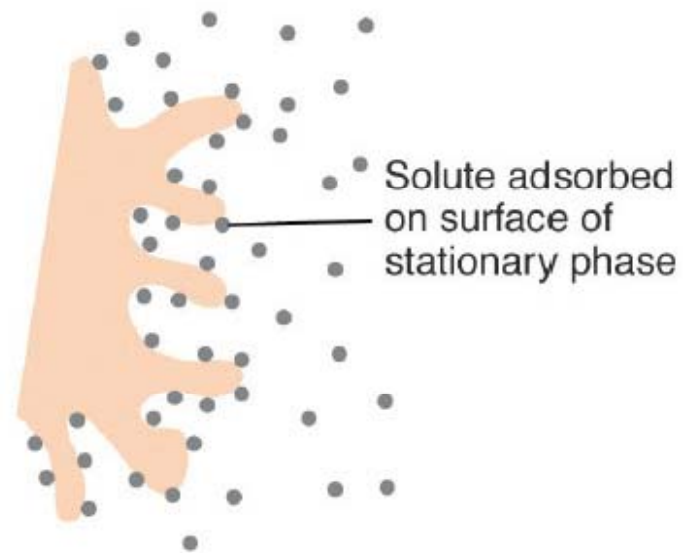
- یک حل شونده بین دو فاز به صورت تعادلی توزیع می شود.
- جداسازی بر اساس بازداری نسبی نمونه انجام می شود.
- هر چه طول ستون بیشتر باشد جداسازی بهتر انجام می شود.

فرایند جداسازی



کروماتوگرافی جذبی

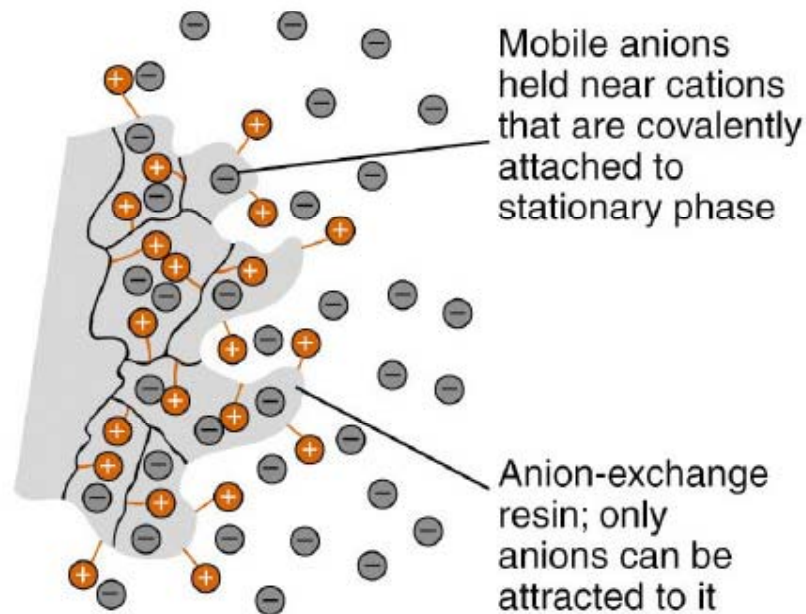
Adsorption Chromatography



Adsorption chromatography

یون کروماتوگرافی

Ion Chromatography



کروماتوگرافی اندازه - طردی

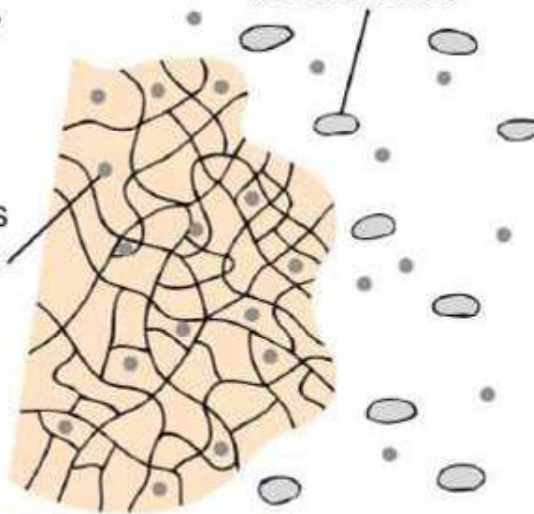
Size-Exclusion

Mobile anions
bind near cations
that are covalently
attached to
stationary phase

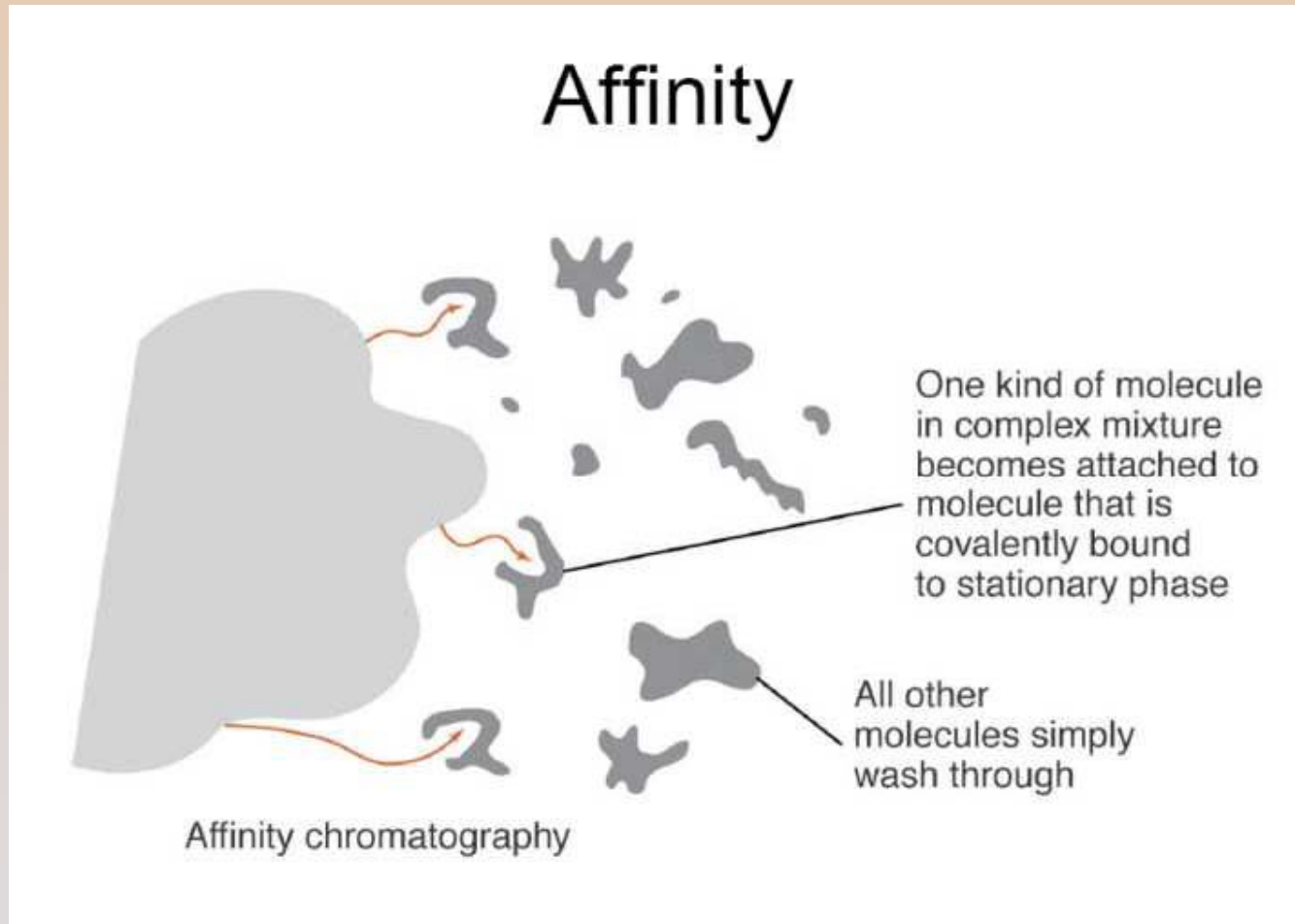
Small molecules
penetrate pores
of particles

Ion-exchange
resin; only
anions can be
attracted to it

Large molecules
are excluded



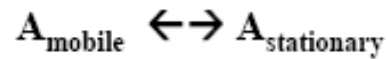
کروماتوگرافی تمایلی



مفهوم توزیع و ضریب توزیع و فاکتور بازداری (فاکتور ظرفیتی)

Partitioning

Partitioning



partitioning of analyte A

each analyte will have some equilibrium partitioning between the mobile and stationary phase, analogous to the partition coefficient used in solvent extraction.

Distribution Constant (partition coefficient)

$$K = \frac{C_S}{C_M}$$

C_s : concentration of analyte in stationary phase

C_M : concentration of analyte in mobile phase

Retention Factor (capacity factor)

$$k' = \frac{\text{moles}_A(\text{stationary})}{\text{moles}_A(\text{mobile})} = \frac{C_S V_S}{C_M V_M} = K \frac{V_S}{V_M}$$

مفهوم بازداری، t_M (زمان بازداری حلال فاز متحرک)، t_R (زمان
بازداری نمونه)، t'_R زمان بازداری تصحیح شده

Retention

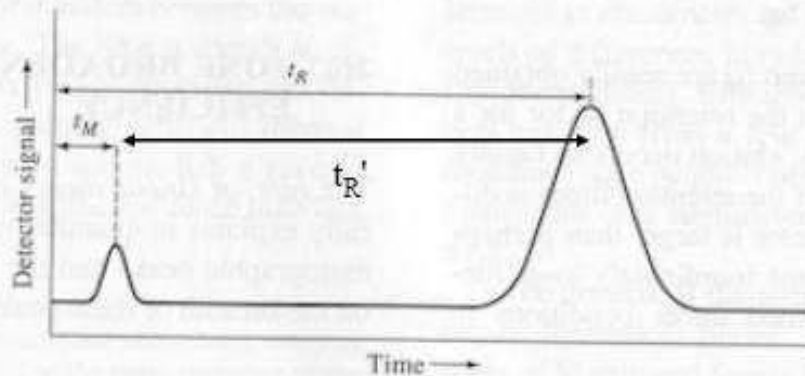


Figure 26-4 A typical chromatogram for a two-component mixture. The small peak on the left represents a species that is not retained on the column and so reaches the detector almost immediately after elution is started. Thus its retention time t_M is approximately equal to the time required for a molecule of the mobile phase to pass through the column.

t_M = time for mobile phase (unretained component) to travel from injector to detector

t_R = time for retained analyte to travel from injector to detector.

$t'_R = t_R - t_M$ = adjusted retention time

ضریب انتخاب پذیری

Selectivity

Selectivity in analytical separations is achieved through selecting proper conditions such that two (or more) analytes have differential retention (and thus Δv_R and Δt_R). Selectivity is achieved through differential affinity for the stationary phase, ie- $K_A \neq K_B$. Thus the selectivity coefficient for analyte B with respect to analyte A is defined as:

$$\alpha = \frac{K_B}{K_A} \quad \alpha = \text{selectivity coefficient}$$

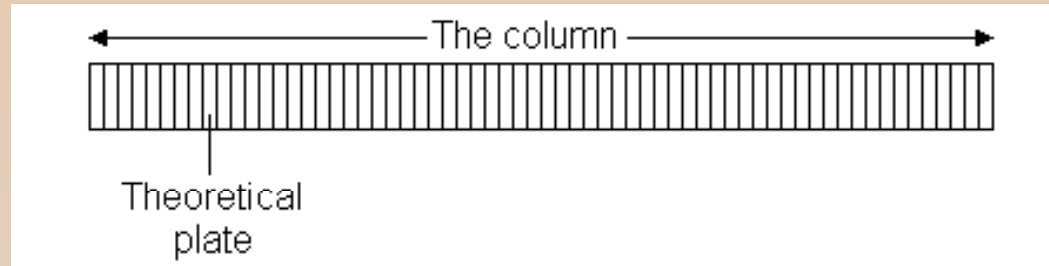
Where “B” is the more strongly retained component (longer retention time). Thus α is defined such that it is always greater than 1.0

It is easy to show the following:

$$\alpha = \frac{k'_B}{k'_A} = \frac{t_{R,B} - t_M}{t_{R,A} - t_M} = \frac{t'_B}{t'_A}$$

Thus, we get selectivity coefficient from chromatogram!

کارایی عبارت است از تعداد سطوح نظری در ستون, N



$$N = \frac{t_R^2}{\sigma_t^2}$$

$$N = \frac{16t_R^2}{W^2}$$

$$N = \frac{5.54t_R^2}{W_{1/2}^2}$$

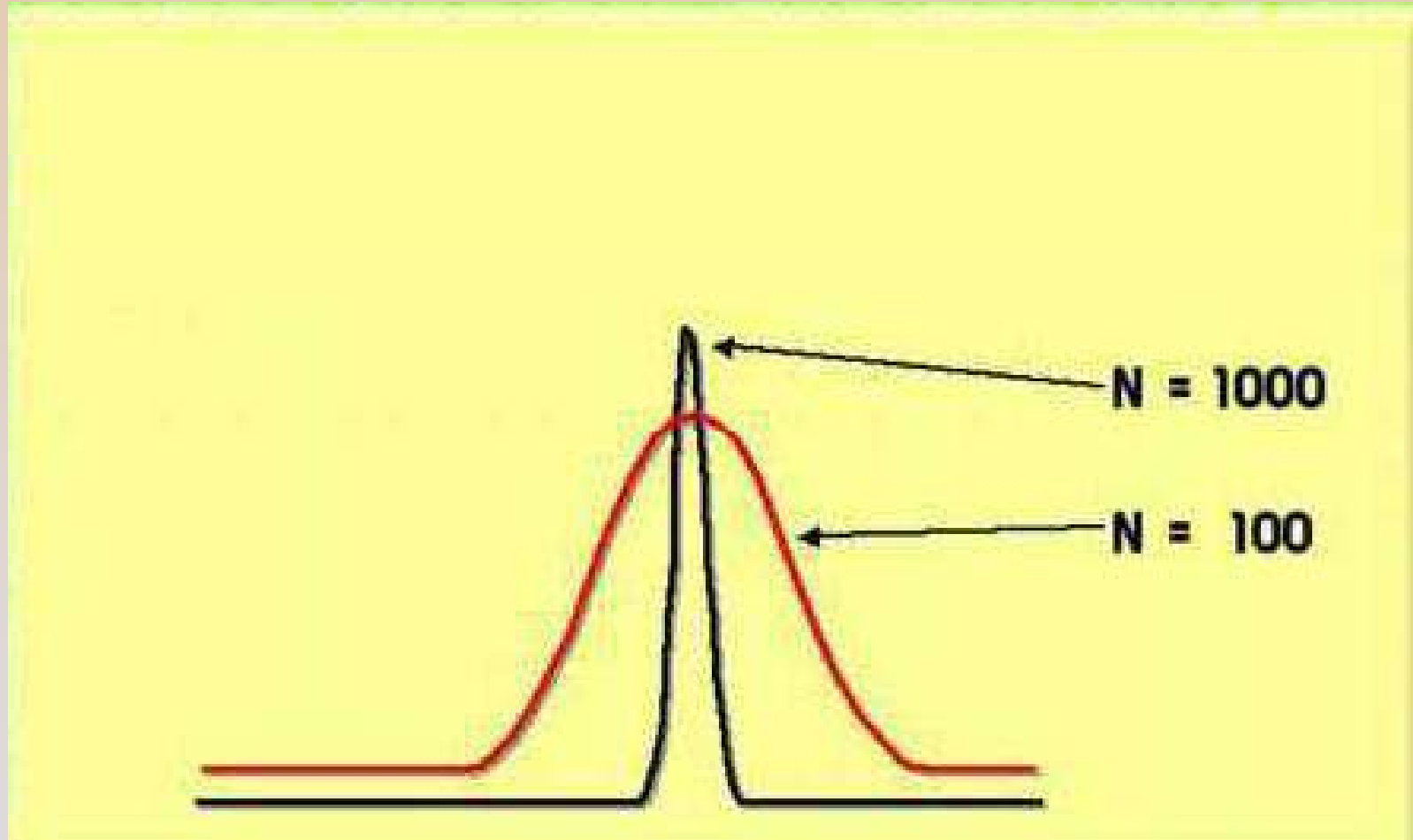
W = width of peak at the baseline as measured by the tangent to the slope of the gaussian curve at the inflection points (ie- calculus can show that $W=4\sigma$)

$W_{1/2}$ = width of peak at half peak height

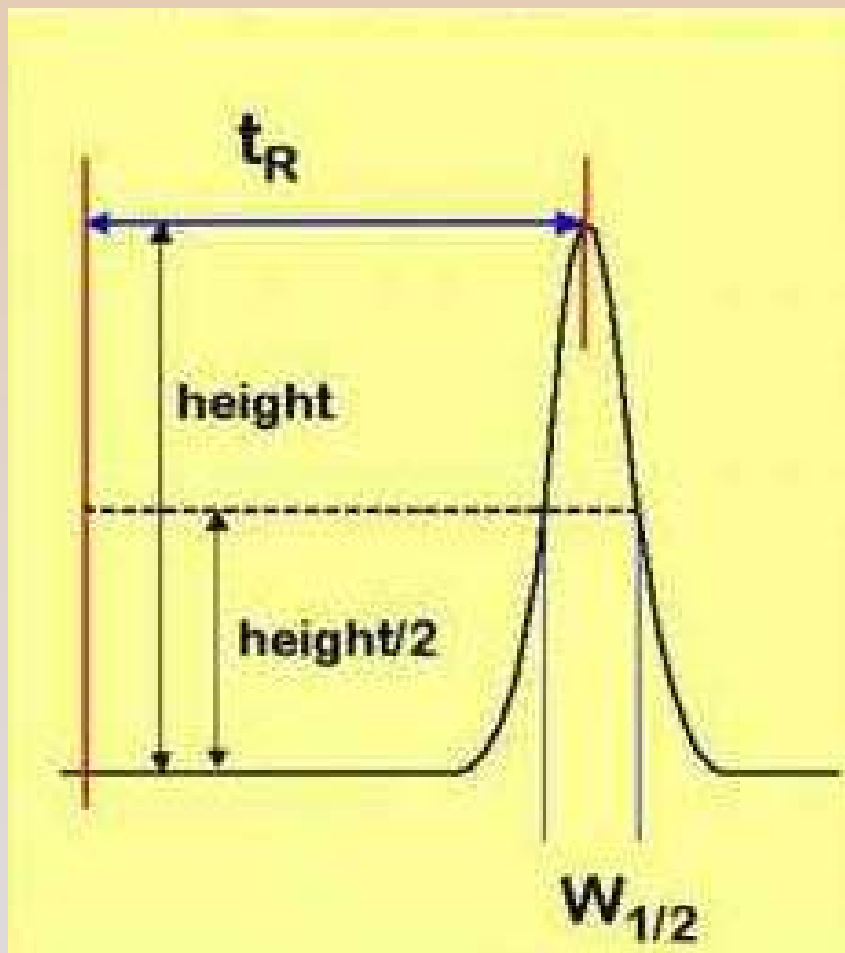
N is a dimensionless quantity. $100 < N < 2 \times 10^6$

Both N and H can be quoted but must be quoted for a specific analyte and set of conditions

اثر تعداد بشقابک های فرضی (سطوح نظری) بر پهن شوندگی کروماتوگرام

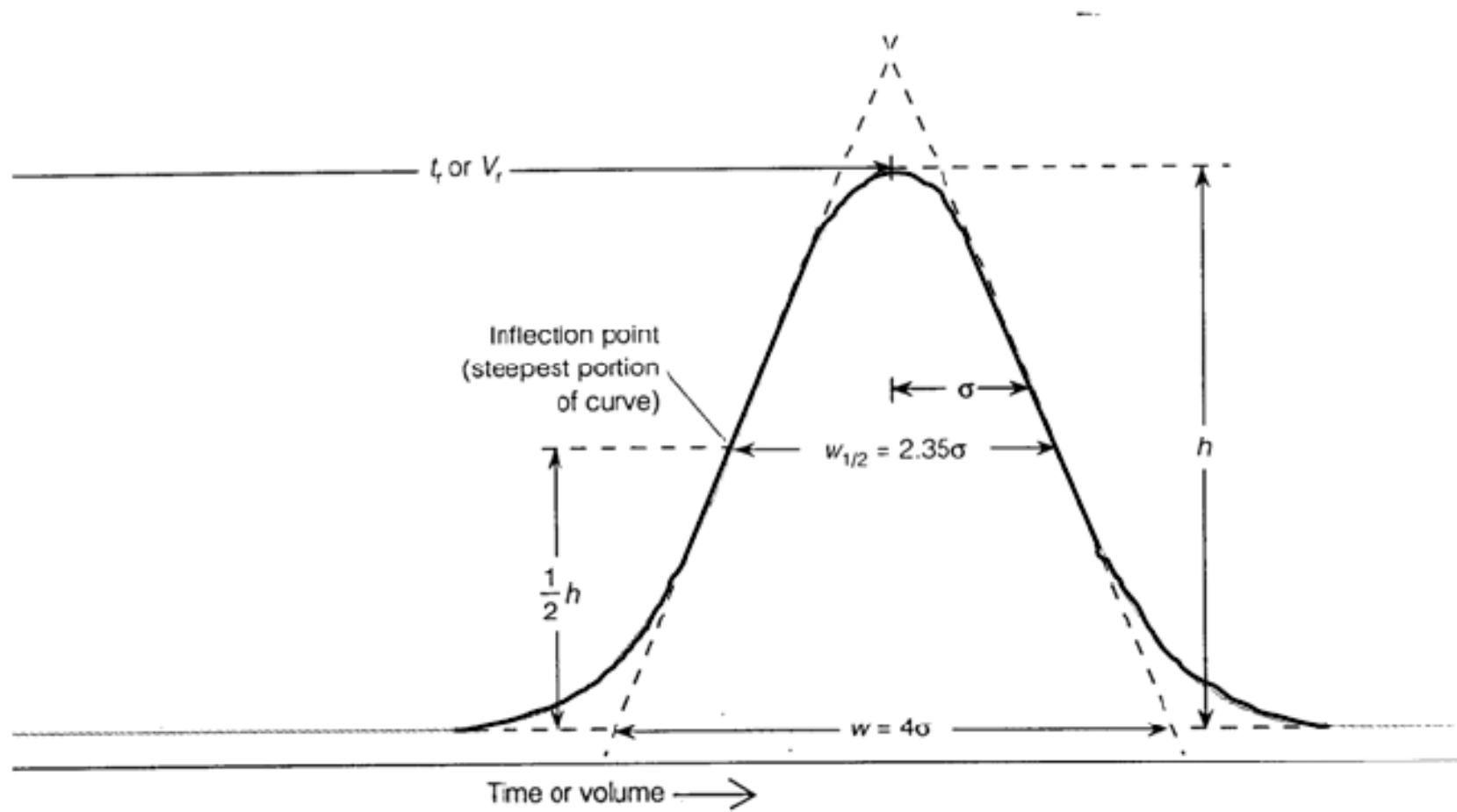


اندازه گیری عرض پیک در نیمه ارتفاع از دقت بیشتری برخوردار است



$$N = 5.54 \left(\frac{t_R}{W_{1/2}} \right)^2$$

کروماتوگرام



عوامل موثر در پهن شونده گی گروماتوگرام و معادله ون دیمتر

Band broadening in chromatography

$$H = \frac{\sigma_{peak}^2}{x}$$

Why do peaks disperse?

- kinetic factors
- thermodynamic factors

Van Deemter Equation

$$H = A + \frac{B}{u} + Cu \quad u = \text{flow rate}$$

A = Eddy diffusion coefficient

B = Longitudinal diffusion coefficient

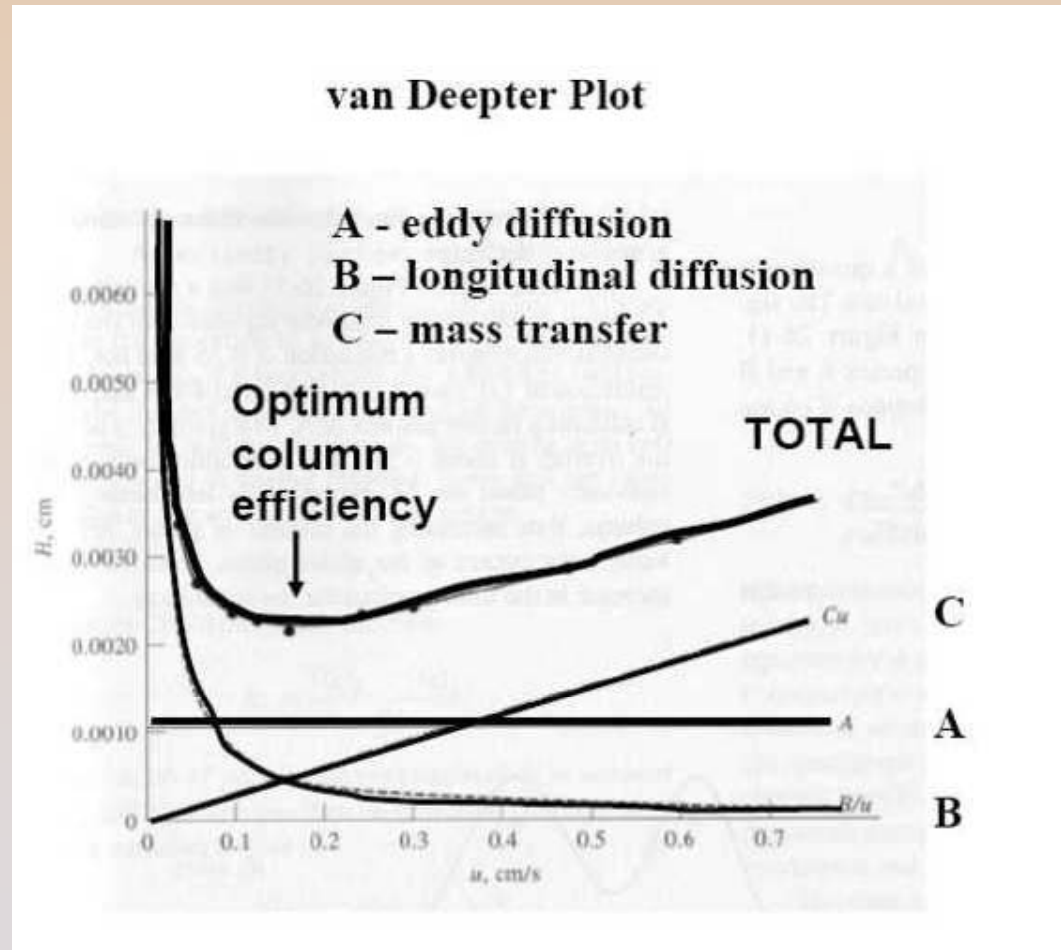
C = Mass transfer coefficient

$(C_s + C_m)\mu$ $C_s = \text{stationary phase mass transfer}$

$C_m = \text{mobile phase mass transfer}$

منحنی ون-دیمتر

(بستگی گرانیوزی فاز متحرک به ارتفاع سطوح تئوری، H)



قدرت تفکیک (Resolution)

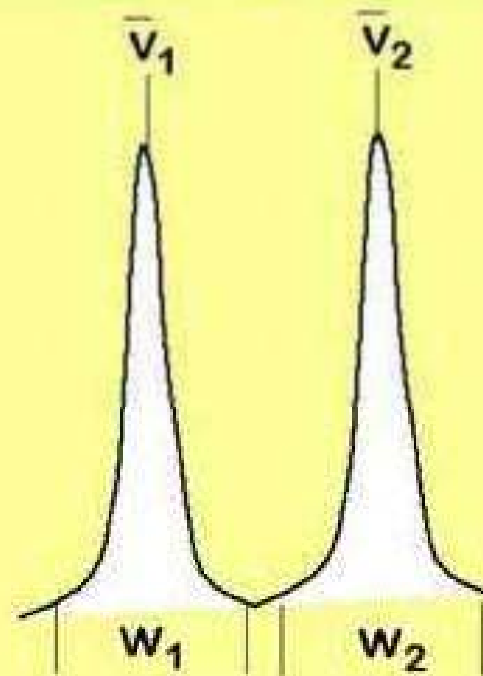
- دانستن این که چگونه یک ستون می تواند دو پیک همسایه را از یکدیگر جدا کند.

$$R_s = \frac{\bar{v}_2 - \bar{v}_1}{(w_2 + w_1)/2}$$

since $w = 4\bar{v} / N^{1/2}$

$$R_s = \frac{\sqrt{N}}{2} \frac{\bar{v}_2 - \bar{v}_1}{\bar{v}_2 + \bar{v}_1}$$

Note: times or any representative unit can be used in place of v and w terms.



قدرت تفکیک و عوامل وابسته به آن

Resolution

For 2 adjacent peaks, A & B:

$$R_s = \frac{\Delta t_R}{\bar{W}} = \frac{t_{R,B} - t_{R,A}}{\left(\frac{W_A + W_B}{2} \right)} = \frac{2(t_{R,B} - t_{R,A})}{W_A + W_B}$$

مثال

Example

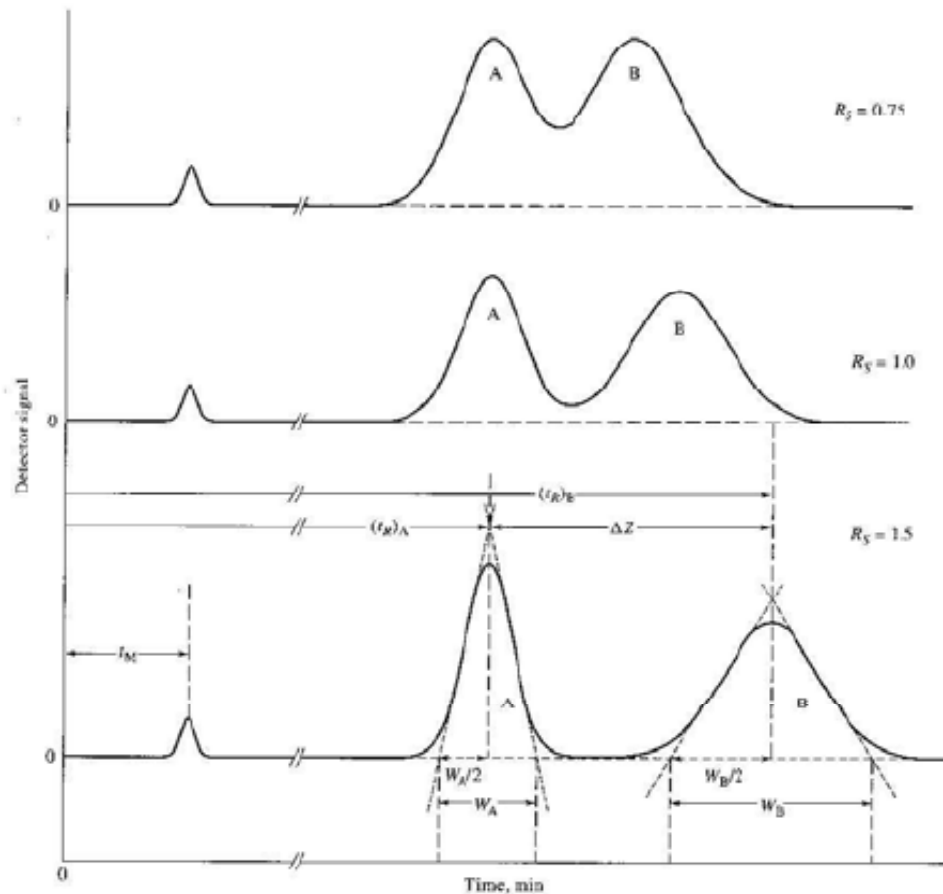


Figure 26-11 Separations at three resolutions. Here, $R_s = 2\Delta Z / (W_A + W_B)$.

Chromatogram C

$$t_{R,B} = 13.4 \text{ cm}$$

$$t_{R,A} = 8.1 \text{ cm}$$

$$W_A = 1.8 \text{ cm}$$

$$W_B = 3.75 \text{ cm}$$

$$R_s = \frac{2(t_{R,B} - t_{R,A})}{W_A + W_B}$$

$$= \frac{2(13.4 - 8.1)}{1.8 + 3.75}$$

$$= 1.9$$

Usually one needs $R_s > 0.5$ to identify presence of 2nd peak, $R_s > 1.5$ to quantify the 2nd peak

برخی دیگر از روابط مفید در کروماتوگرافی

$$R_s = \frac{t_{R,B} - t_{R,A}}{W}$$

$$R_s = \frac{t_{R,B} - t_{R,A}}{4t_{R,B}} \sqrt{N}$$

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

$$N = 16 \frac{t_R^2}{W^2} \Rightarrow W = \frac{4t_R}{\sqrt{N}}$$

$$\alpha = \frac{t_{R,B} - t_M}{t_{R,A} - t_M} = \frac{k'_B}{k'_A} = \frac{K_B}{K_A}$$

If the peaks are very close (not well resolved necessarily),
then $\alpha \sim 1$

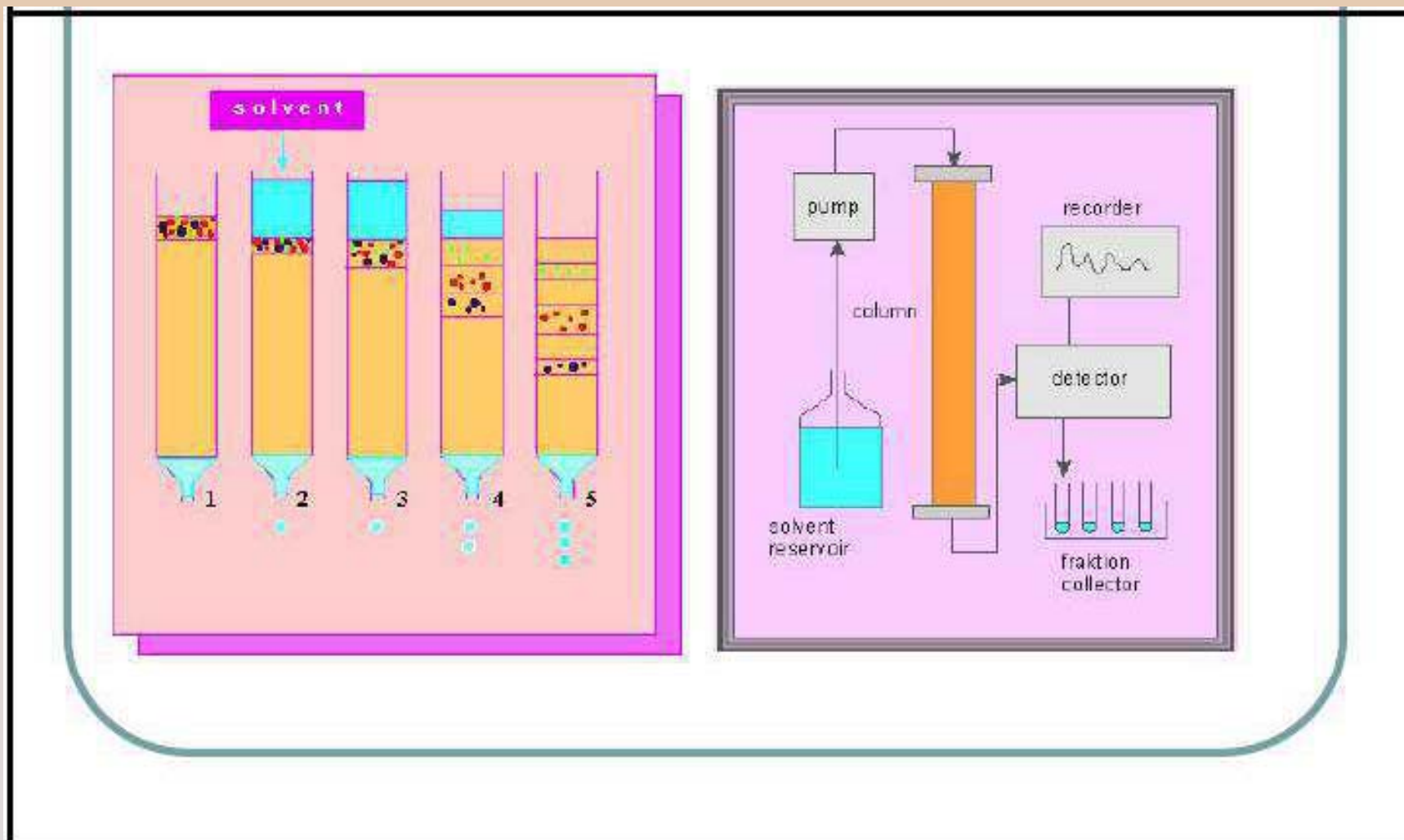
سه فاکتور مهم در قدرت تفکیک

$$R_s = \frac{\sqrt{N}}{4} (\alpha - 1) \frac{k'_B}{(1 + k'_B)}$$

1 2 3

کروماتوگرافی مایعی

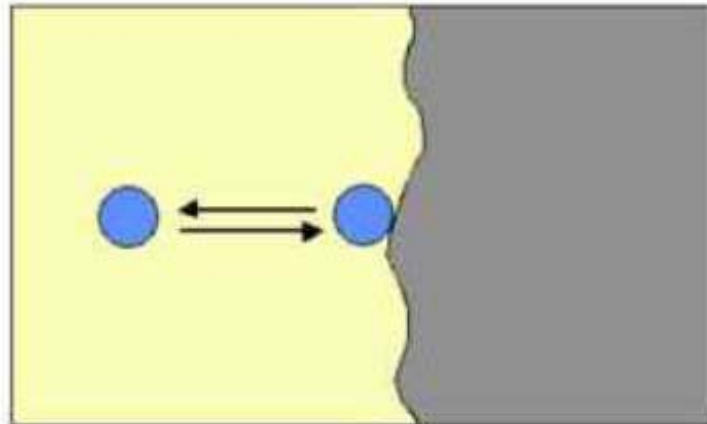
- کروماتوگرافی جذبی (Adsorption Chromatography)
- کروماتوگرافی تقسیمی (Partition Chromatography)
- کروماتوگرافی تعویض یونی (Ion-exchange Chromatography)
- کروماتوگرافی اندازه-طردي (Size Exclusion Chromatography)



کروماتوگرافی جذبی - مکانیسم جذب سطحی

Adsorption chromatography

The stationary phase is a solid. Separation is due to a series of adsorption/desorption steps.



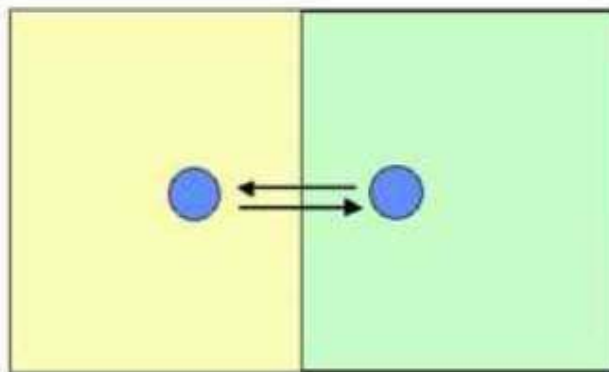
مکانیسم جذب سطحی

- غالباً از سیلیکا و یا آلومینا به عنوان فاز ساکن استفاده می شود.
- حلال و حل شونده از طریق جایگاه های قطبی فاز ساکن جذب آن می شوند.
- جداسازی بر اساس تفاوت قطبیت حل شونده ها رخ می دهد.

کروماتوگرافی تقسیمی- اساس جداسازی تقسیم آنالیت بین دو فاز مایع و تفاوت حلالیت آن در دو فاز است.

Partition chromatography

Separation is based on solute partitioning between two liquid phases.
(relative solubility)



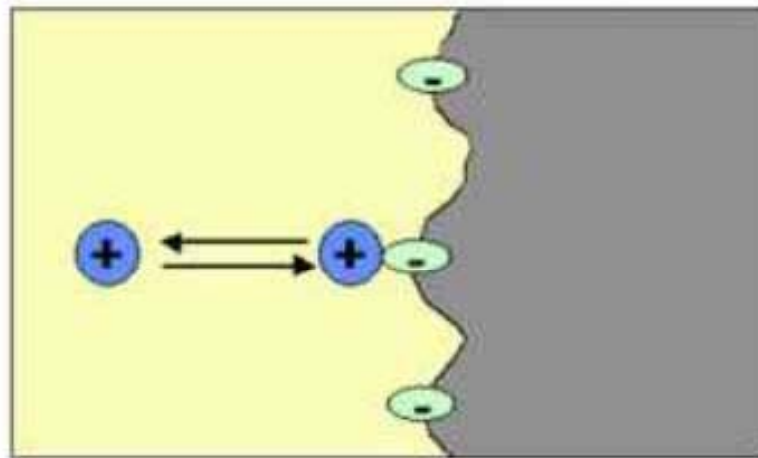
کروماتوگرافی تقسیمی

- دوروش عملکردی مهم:
- فاز نرمال (Normal Phase)
فاز ساکن پلار و فاز متحرک غیر-پلار
- فاز معکوس (Reverse Phase)
فاز ساکن غیر-پلار و فاز متحرک پلار

کروماتوگرافی تعویض یونی

Ion exchange chromatography

The stationary phase has an ionically charged surface, opposite that of the eluents.



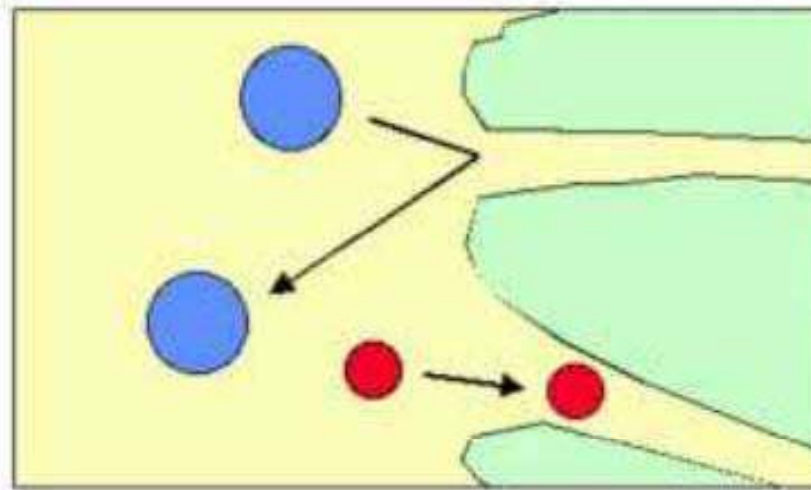
کروماتوگرافی تعویض یونی

- در این شیوه از رزین های ضعیف به عنوان فاز ساکن و برای تعویض یون استفاده می شود و در واقع فاز ساکن یک تعویض کننده یون است که بار آن مخالف بار آنالیت است.

کروماتوگرافی اندازہ-طردي

Size exclusion chromatography

Separation is based on molecular size. Stationary phase is a material of controlled pore size. Also called gel permeation.



کروماتوگرافی اندازه-طرردی

- فاز ساکن ماده ای است با اندازه حفره های کنترل شده و جداسازی بر اساس اندازه ملکول آنالیت انجام می شود.
- این روش ژل کروماتوگرافی (نفوذ در ژل یا صافی ژلی) نیز نامیده می شود.
- گونه های بزرگتر سریعتر خارج می شوند زیرا نمی توانند به داخل حفرات نفوذ کنند.
- برای ملکولهای بزرگ مانند پلیمر ها و پروتئین ها کاربرد دارد.

فاز نرمال یا فاز معکوس؟

- نحوه انتخاب فاز مورد نظر، بطور کلی:
- اگر نمونه غیر قابل حل در آب و یا غیر قطبی است از فاز نرمال استفاده می شود.
- اگر نمونه قابل حل در آب و یا غیر قابل حل اما قطبی است از فاز معکوس استفاده می شود.
- این موارد قطعی و غیر قابل تغییر نیست و فقط تجربه (روش سعی و خطا) صحت آن را تایید خواهد کرد.

مشخصات برخی از حلال های متداول در HPLC

Solvent strength and polarity index

Solvent	ϵ°	P	viscosity	RI	UV cutoff
n-pentane	0.00	-0.0	0.23	1.36	210
CCl_4	0.18	1.6	0.97	1.47	265
toluene	0.29	2.4	0.59	1.50	285
ethyl ether	0.38	2.8	0.32	1.35	220
THF	0.45	4.0		1.41	220
MEK	0.51	4.7		1.38	330
acetonitrile	0.65	5.8	0.37	1.34	210
methanol	0.95	5.1	0.60	1.33	210

ϵ° is for alumina.

شویش گرا دیانی

- تغییرات قطبیت حلال می توتند تاثیر به سزایی در بازداری و قدرت تفکیک داشته باشد.
- این روش با مخلوط کردن حلالها در طول فرایند جداسازی انجام می شود.

مزایای شویش گرا دیانی

- زمان کل آنالیز کاهش می یابد.
- رزولوشن (قدرت تفکیک) افزایش می یابد.
- پیک های با شکل مناسب تر حاصل می شود.
- حساسیت افزایش می یابد.

ستونهای کروماتوگرافی مایع

- با کاهش قطر ذرات پرکننده ستون کارایی و همچنین متقابلاً فشار لازم برای عبور آنالیت و فاز متحرک افزایش می یابند.
- عموماً قطر ذرات در مقاصد تجزیه ای به قرار زیر است:

Common diameters for analytical work

diameter	plates
10 μm	5000
5 μm	9000
3 μm	15,000

All are for a 15 cm x 4.6 mm id column

فازهای ساکن در کروماتوگرافی مایعی

- عموماً فاز های ساکن تشکیل شده اند از پنج دسته زیر:
- سیلیکا یا آلومینا (فازهای جذبی)
- فازهای پیوند یافته به سیلیکا یا آلومینا
- ژلها
- رزین های پلی آمیدها
- شیشه یا سیلیکا با حفره های کنترل شده

فازهای جذبی

- **آلومینا:** اغلب با فازهای متحرک هگزان, کلروفرم و 2- پروپانول بکار می رود
- کاربرد: به عنوان مثال, آمین ها
- **سیلیکا:** اغلب با فازهای متحرک هگزان, کلروفرم و 2- پروپانول بکار می رود
- کاربرد: به عنوان مثال, اتر ها, استر ها, ویتامینهای قابل حل در چربی, پورفیرین ها

فازهای تقسیمی

- فاز نرمال: مواد قطبی پیوند یافته با ذرات پرکننده.
- فاز معکوس: مواد غیرقطبی پیوند یافته با ذرات پرکننده.
- فاز مخلوط: ترکیبی از دو مورد بالا

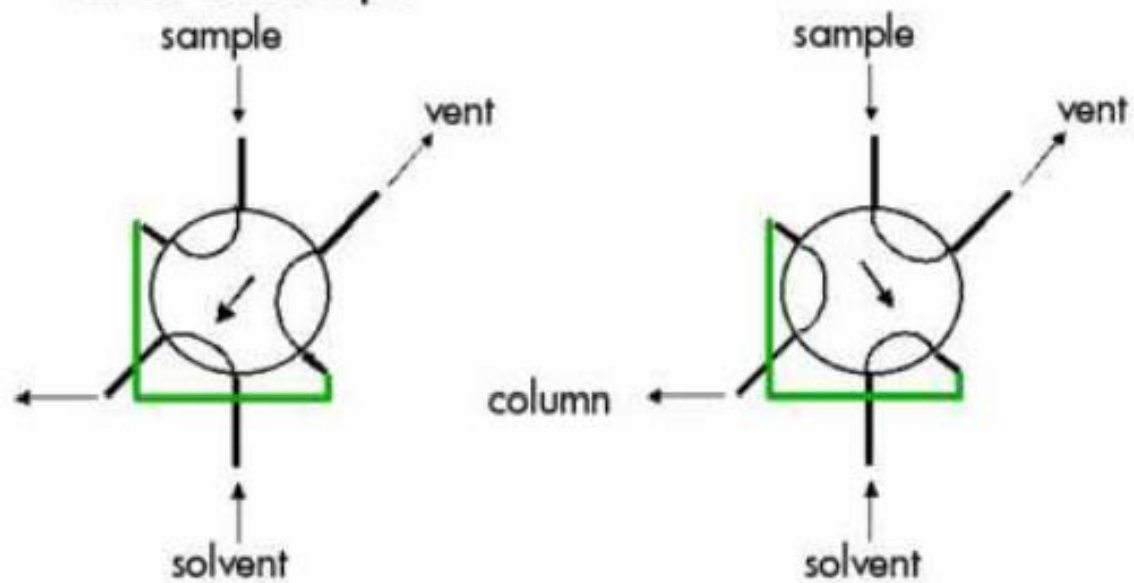
فازهای تعویض یون

Strong cation	- sulfonic acid group
Strong anionic	- quaternary amine
Weak anion	- primary amine
Weak cation	- COOH

سیستم تزریق

Injection systems

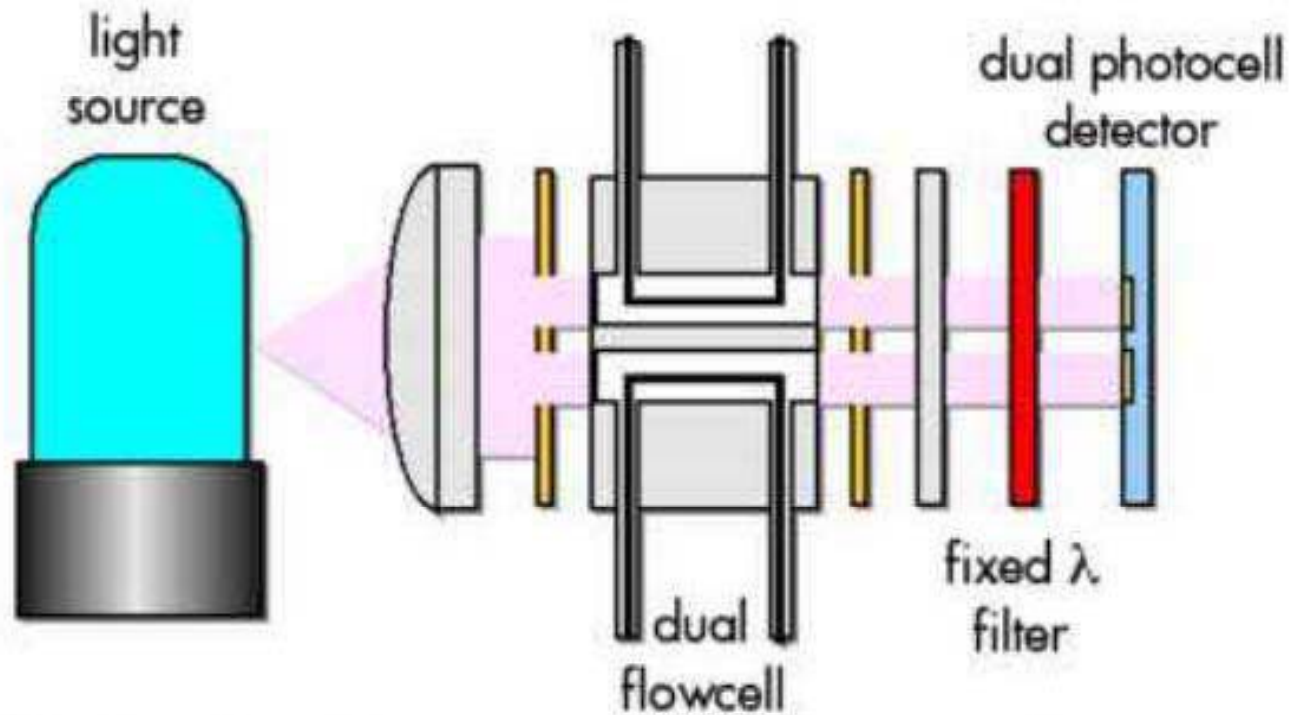
A very common approach is the use of sampling valves and loops.



دتکتورهای HPLC

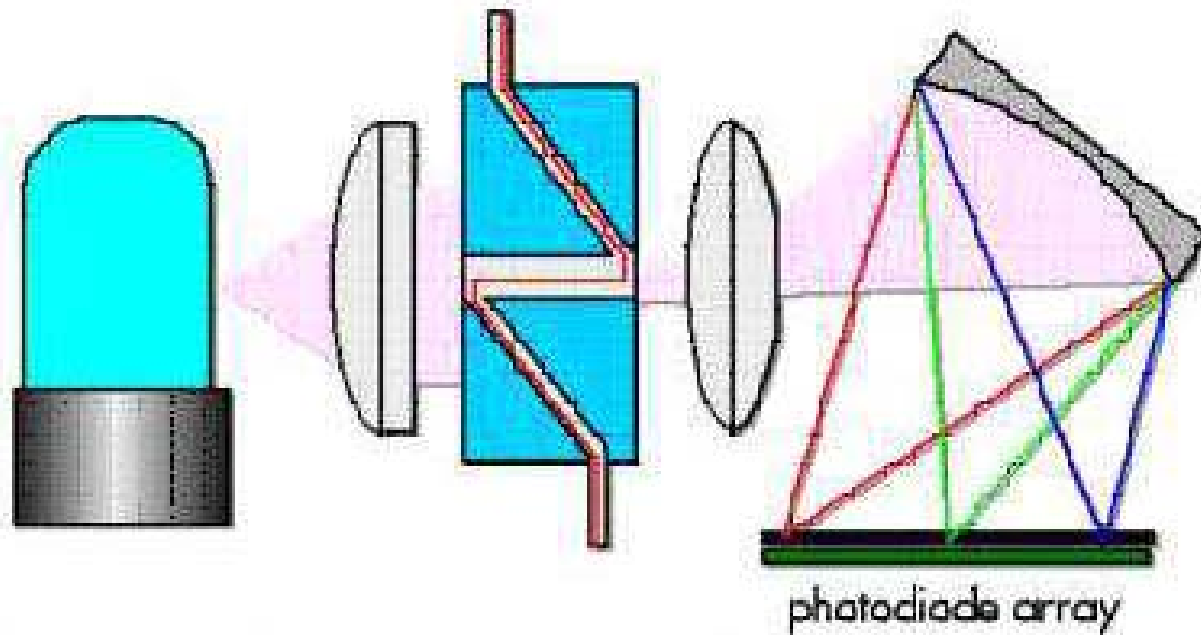
متداول ترین دتکتور UV/VIS است

UV/Vis detector - filter type



If the filter is replaced by a monochromator, you end up with a variable wavelength UV/Vis system

Photodiode array detector



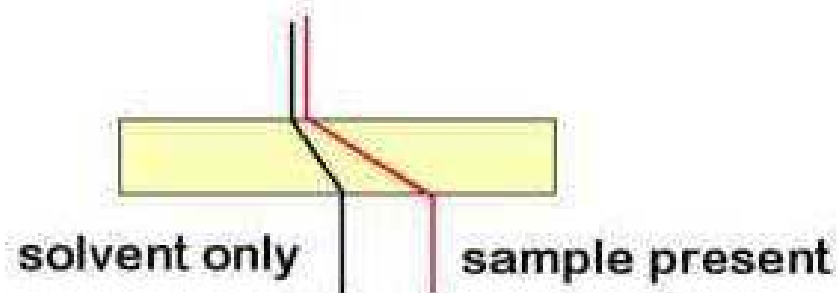
The photodiode array allow you to simultaneously monitor a range of λ . or obtain complete spectra.

دتكور ضرب شكت

Refractive index detector

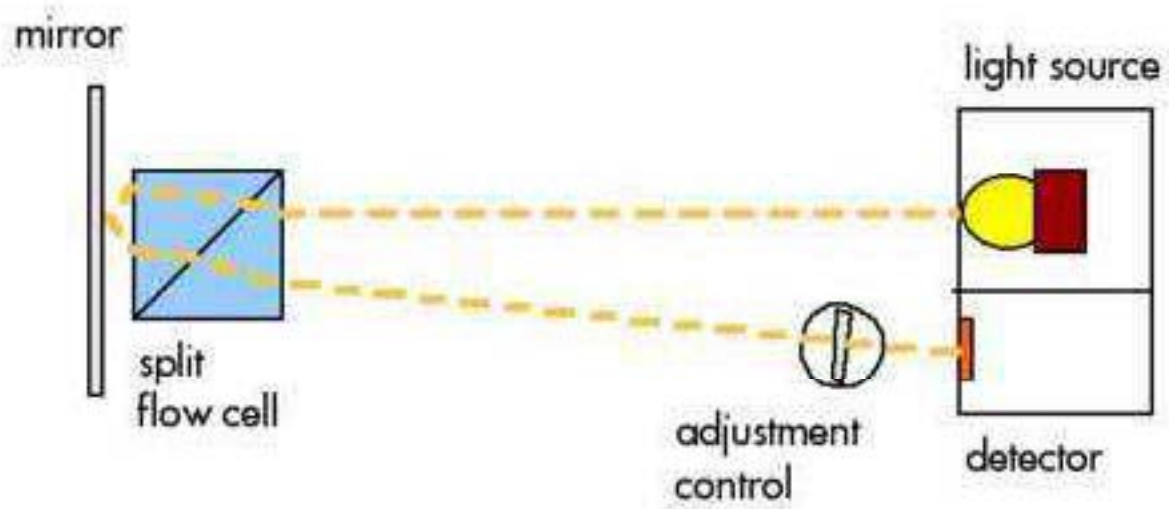
Bulk property detector - general purpose.

Based on refraction of light as it passes from one media to another. Presence of a solute changes the refractive index of the solvent.



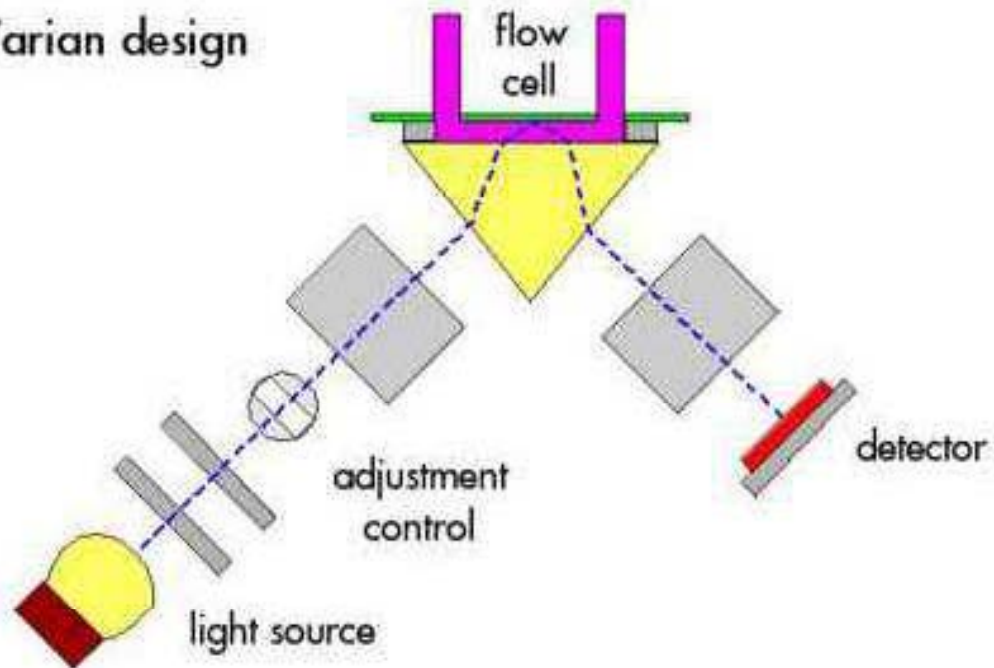
Refractive index detector

Waters design



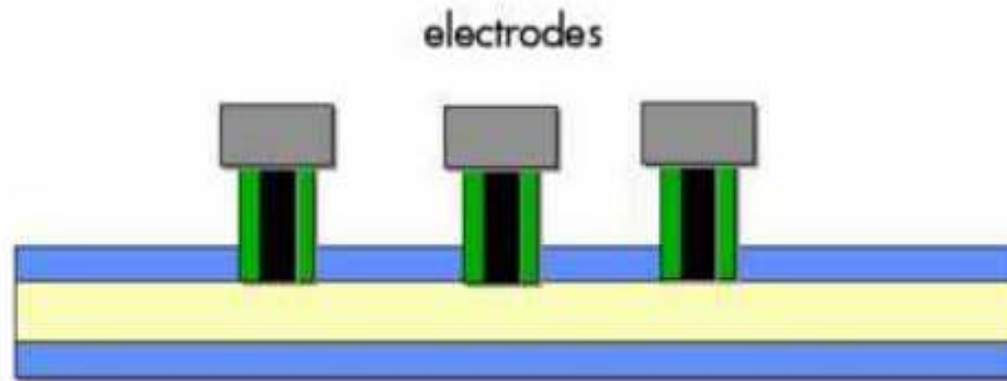
Refractive index detector

Varian design



یک نوع دتکتور الکتروشیمیایی

Amperometric detectors



Several electrodes and combinations can be used. Allows for some interesting data.

فصل دهم

کروماتوگرافی گازی

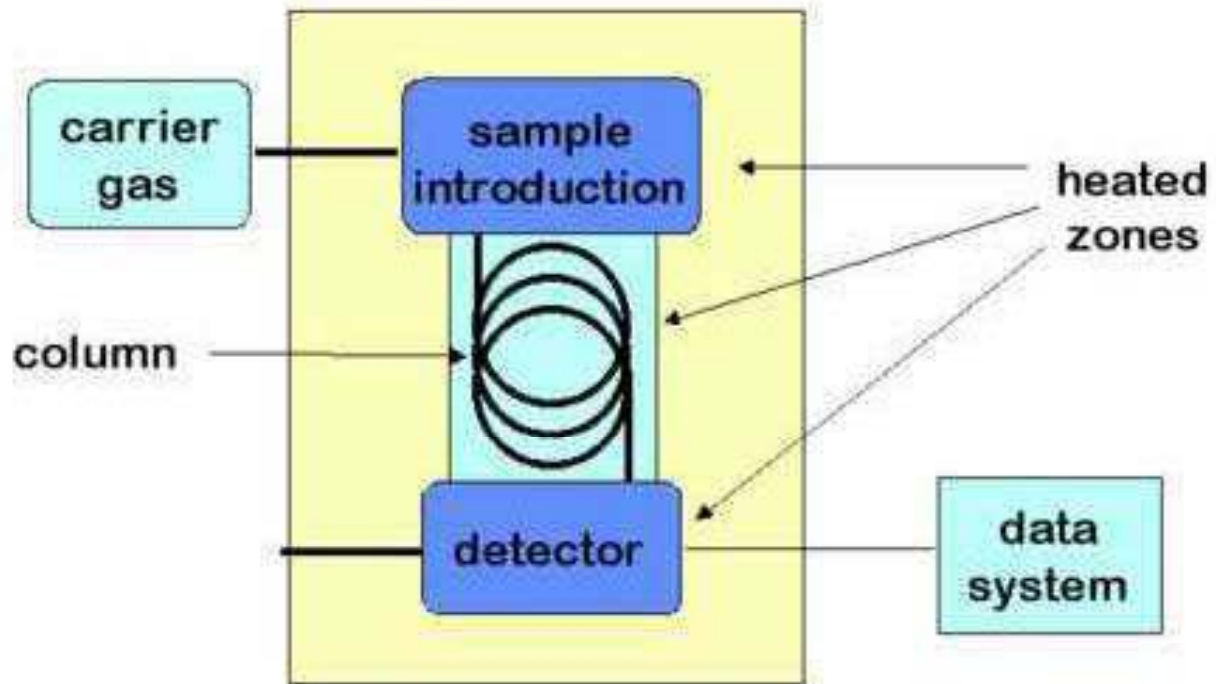
هدف

- در این فصل دانشجو با مبانی نظری و عملی کوماتوگرافی گازی آشنا شده و دستگاہوری، کاربرد های کیفی و کمی روش را می آموزد.

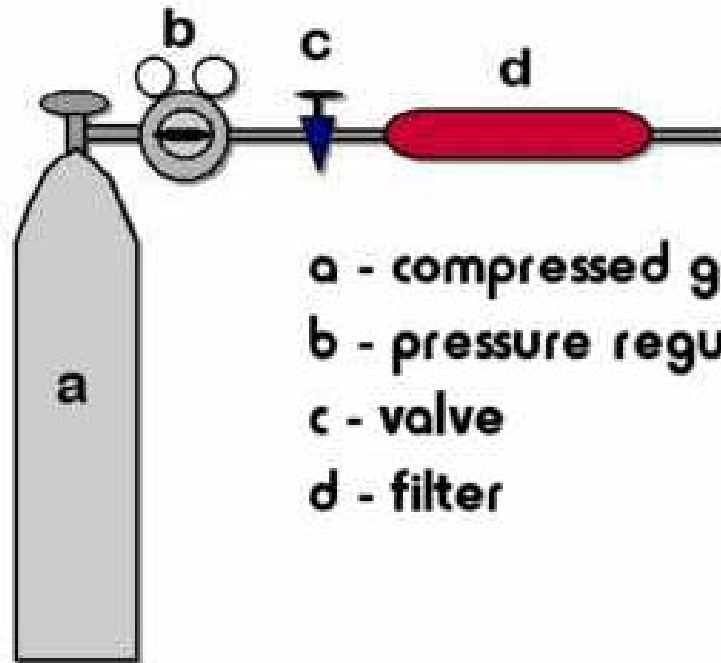
کروماتوگرافی گازی

- روشهای متداول کروماتوگرافی گازی عبارتند از:
- **Gas Liquid Chromatography (GLC)**
- **Gas Solid Chromatography (GSC)**
- **GLC** بر اساس کروماتوگرافی تقسیمی عمل می کند.
- **GSC** بر اساس کروماتوگرافی جذبی عمل می کند.

Schematic of a packed column gas chromatograph

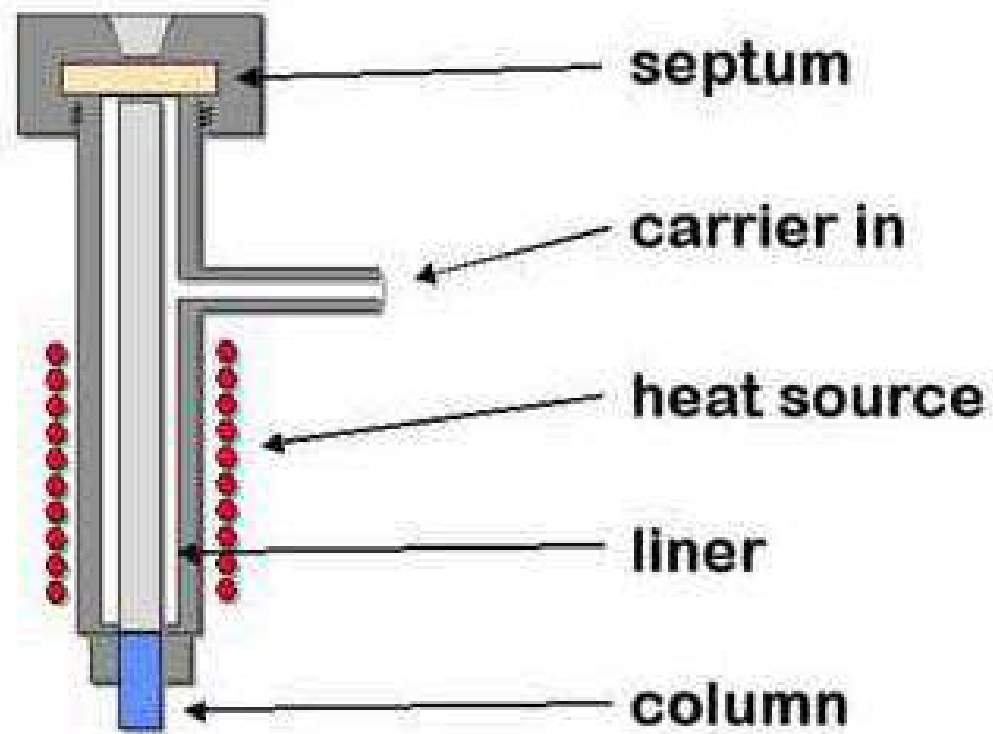


Flow control



- a - compressed gas cylinder
- b - pressure regulator
- c - valve
- d - filter

Injection port

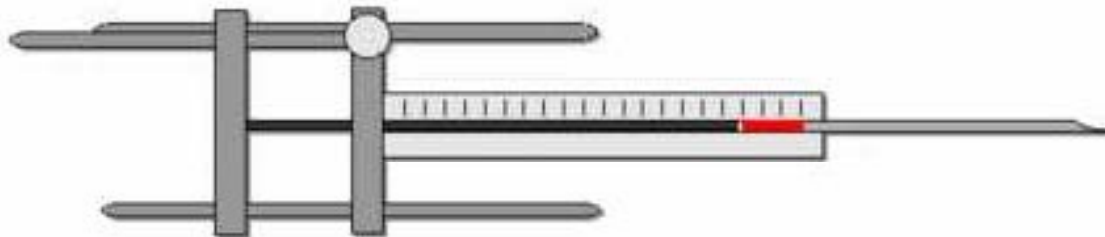


سرنگ GC

Syringes

Syringes are used to introduce a known volume of a liquid or gas samples .

Adapters can be used to help control the volume injected.



انواع ستونهای GC

Types of columns

Conventional

1/8-1/4" OD, stainless steel or glass tube

6 - 20 feet in length

Preparative

> 1/4"

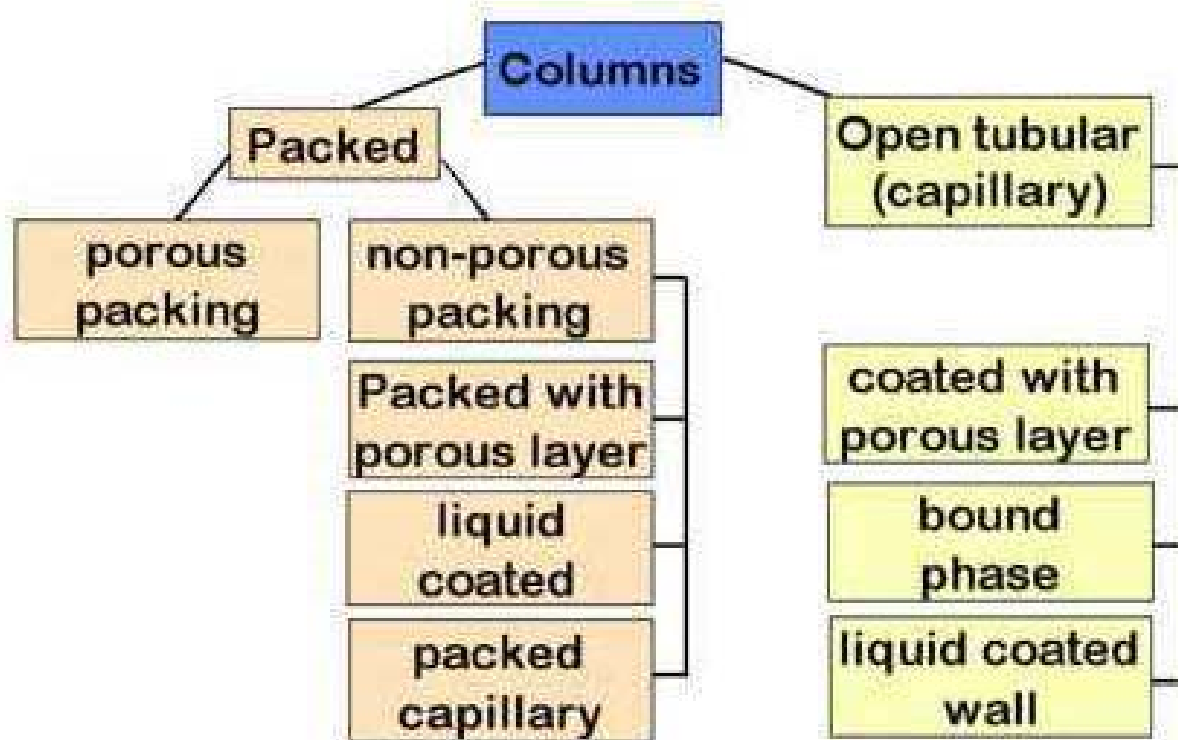
>10 feet in length

Capillary

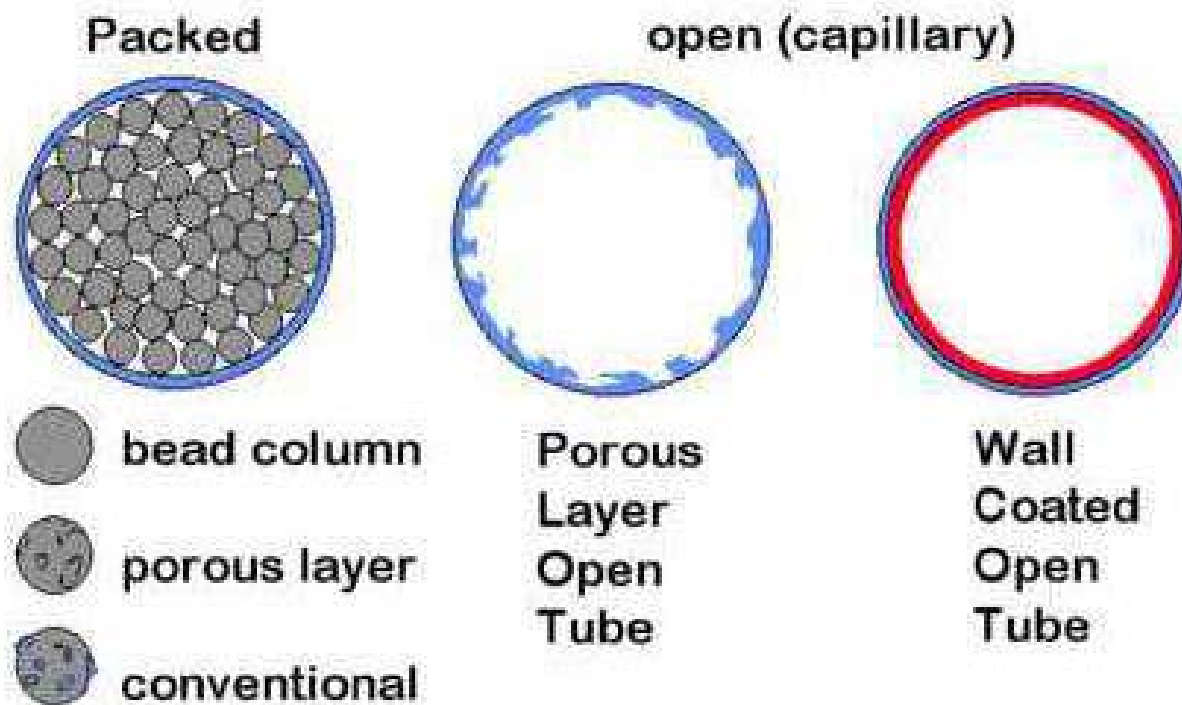
0.1 - 0.5 mm ID

10 - 100 meters in length

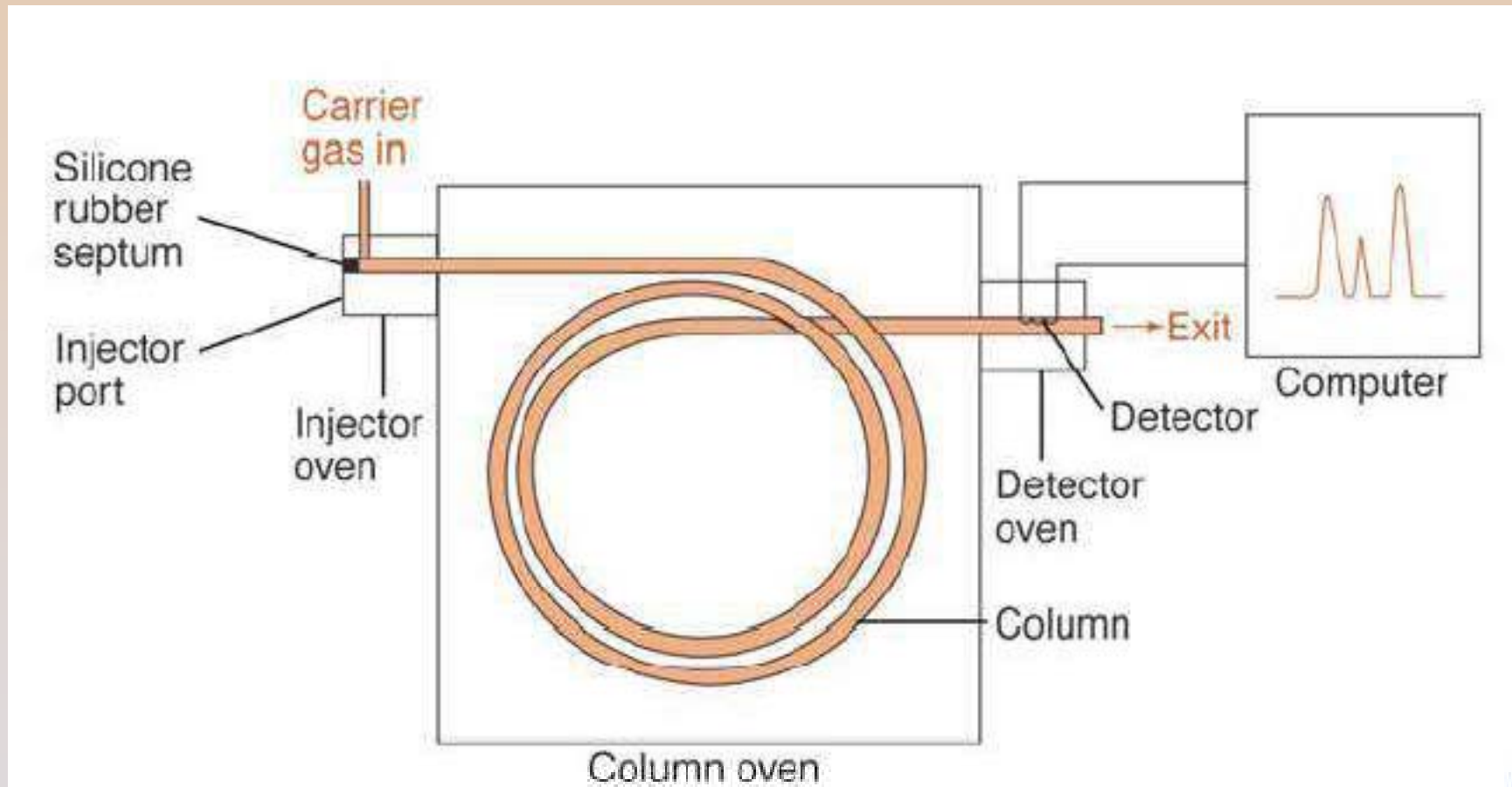
Types of columns

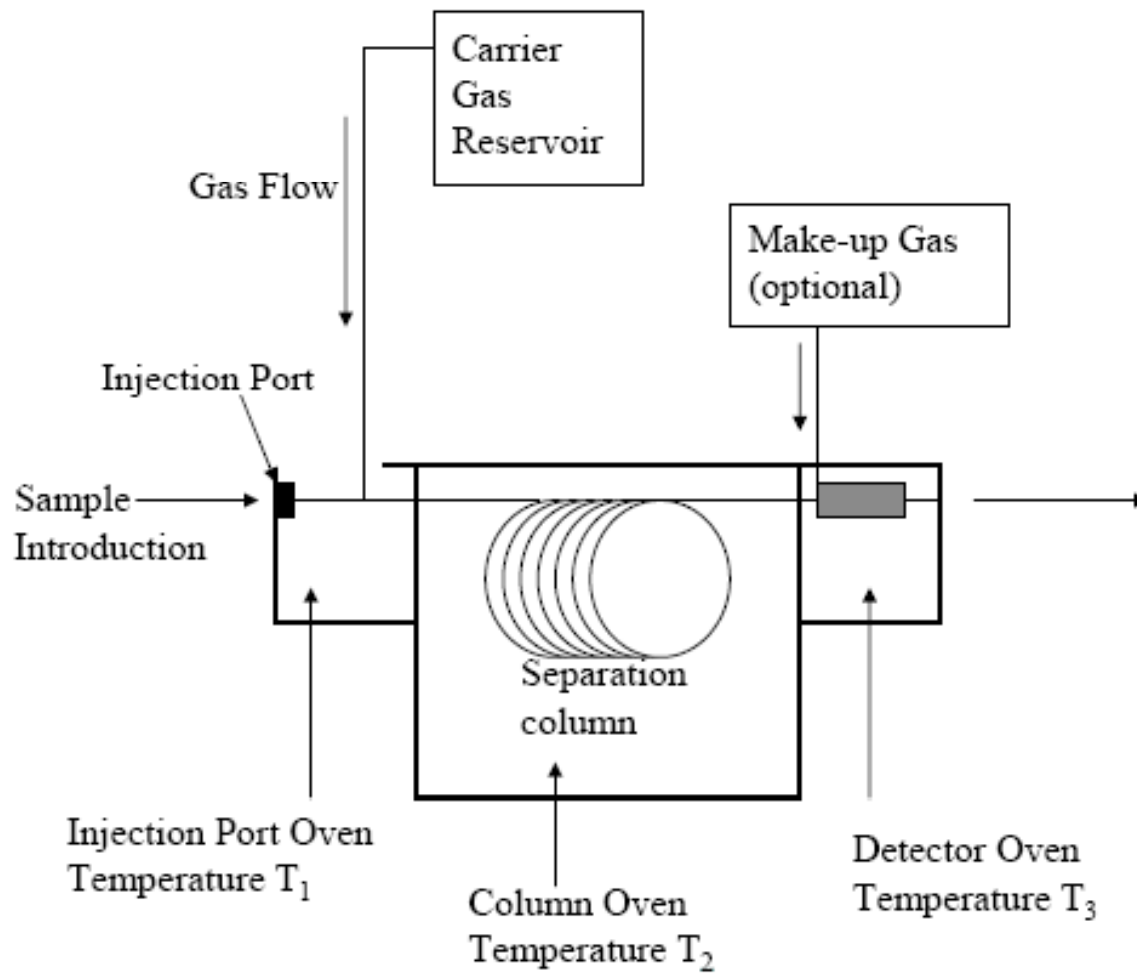


Types of columns

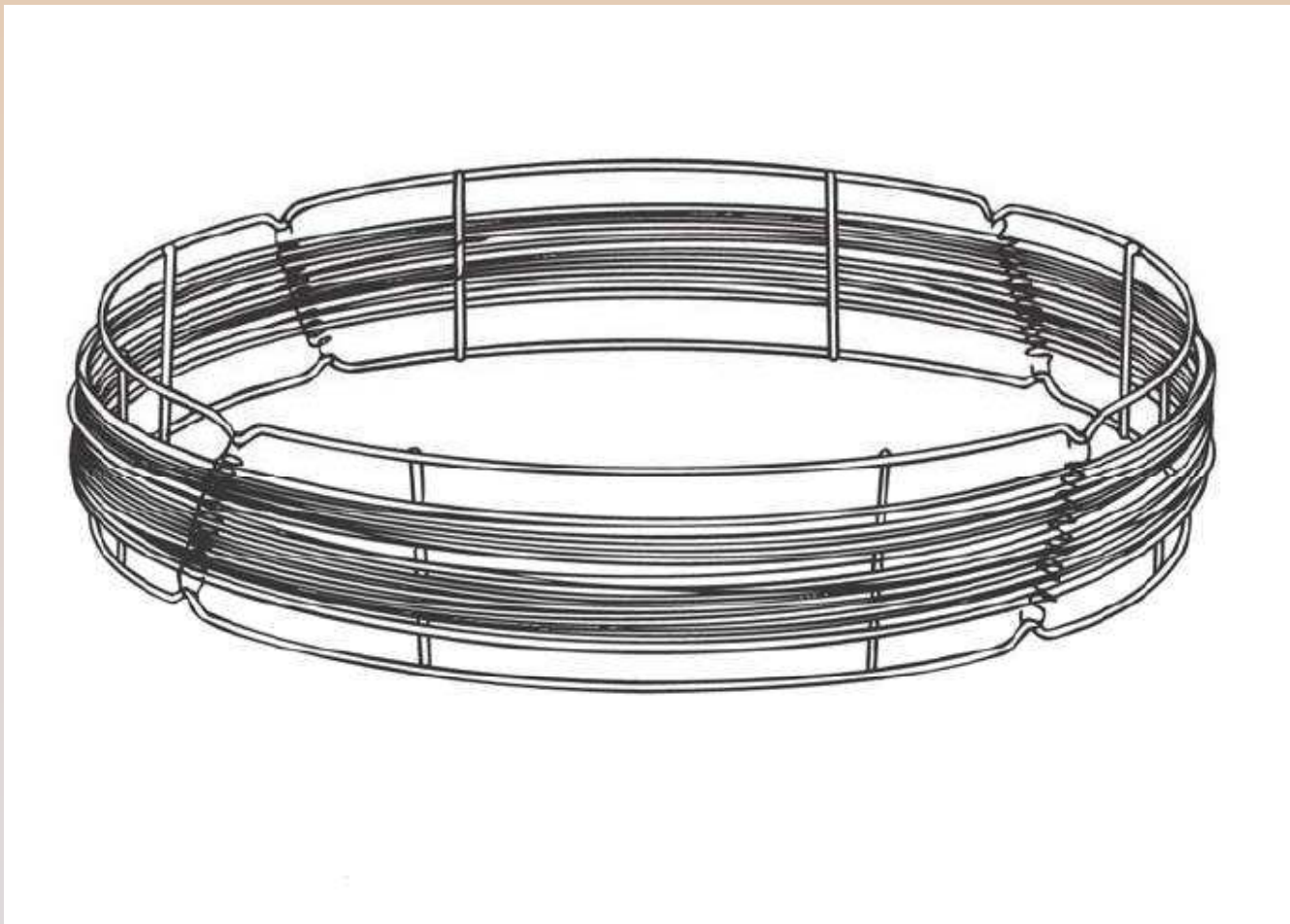


ساختمان یک دستگاه گاز کروماتوگراف

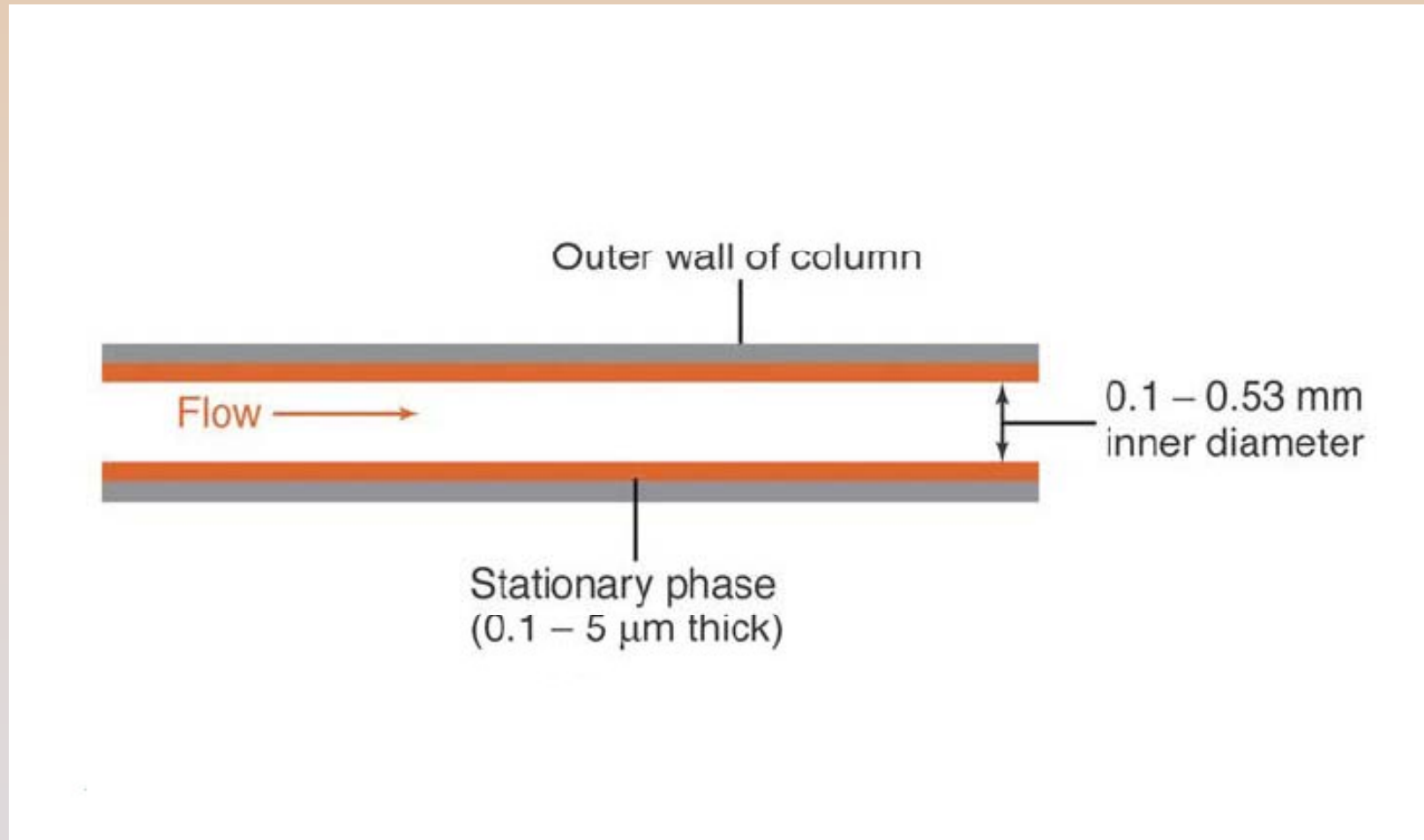




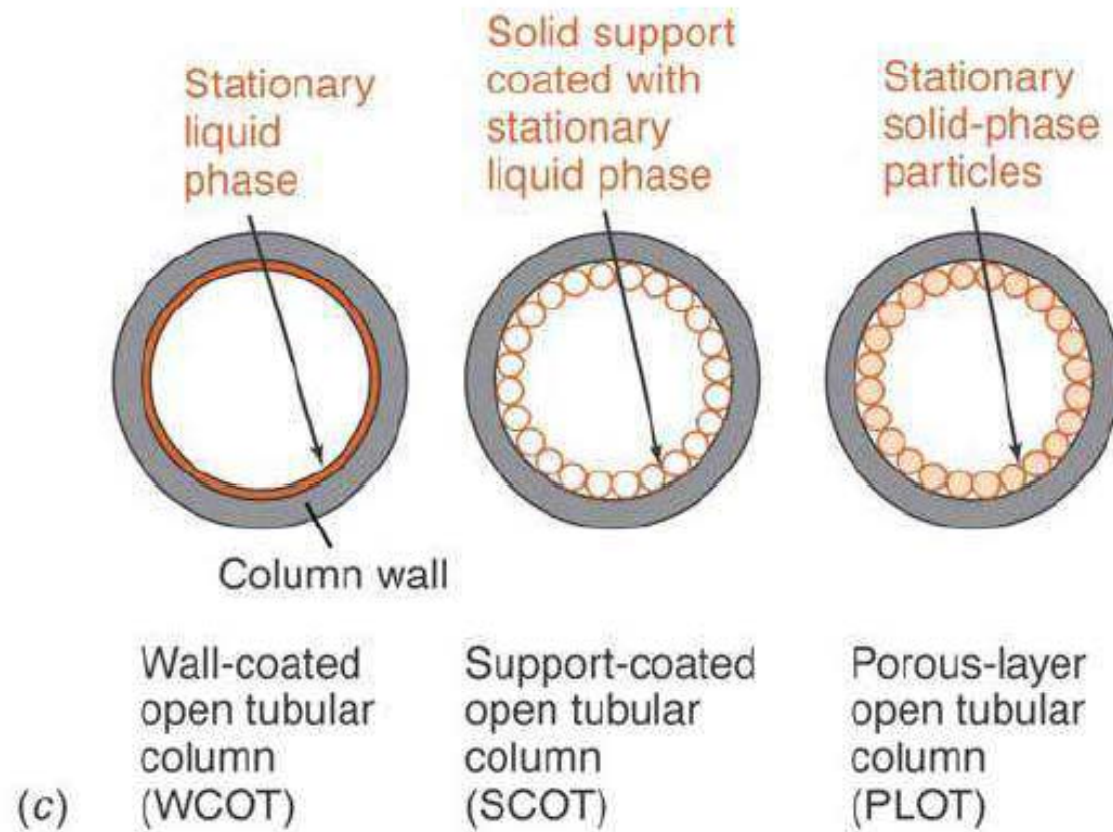
یک ستون موئینه



ساختمان یک ستون موئینه



انواع ستونهای مویینه



عوامل پهن شونده در GC

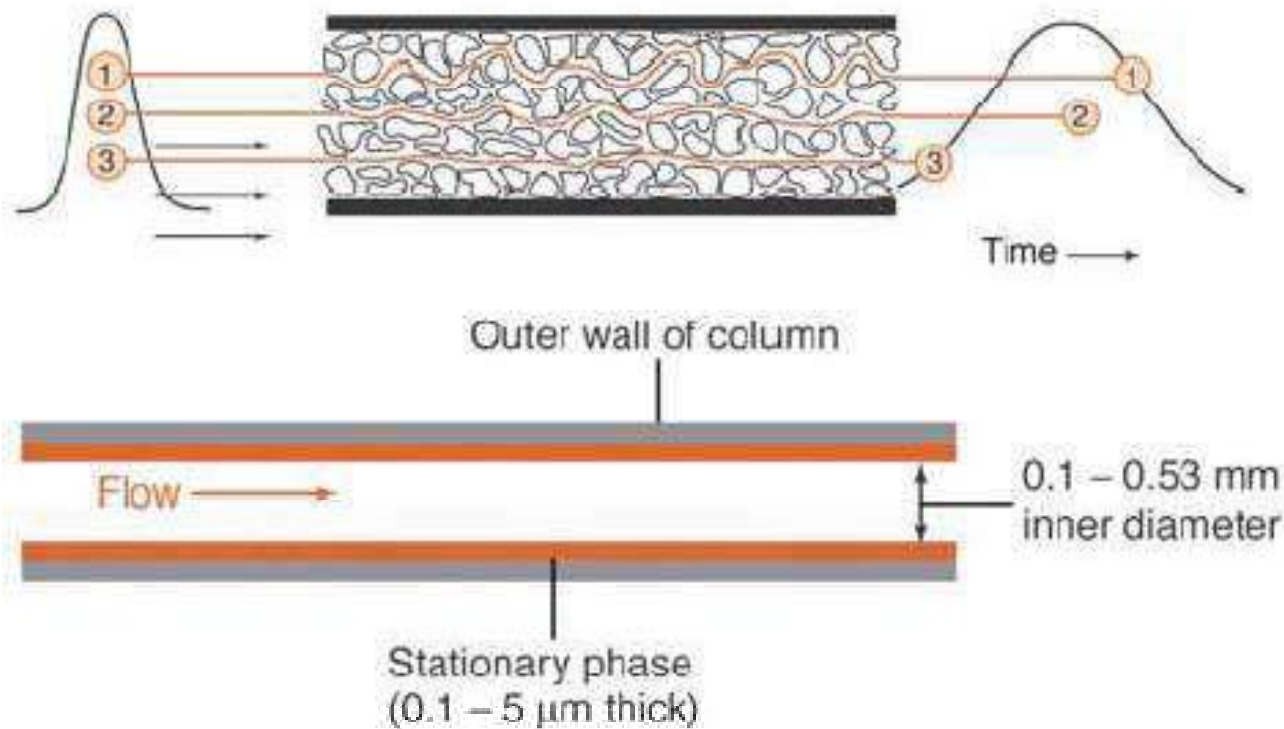
- $H = A + B/u + Cu$
- Which of the above affects H the most in GC?
 - B/u effects!
 - Diffusion coefficients are large in the gas phase.

$$\sigma = \sqrt{2D \frac{L}{u}}$$

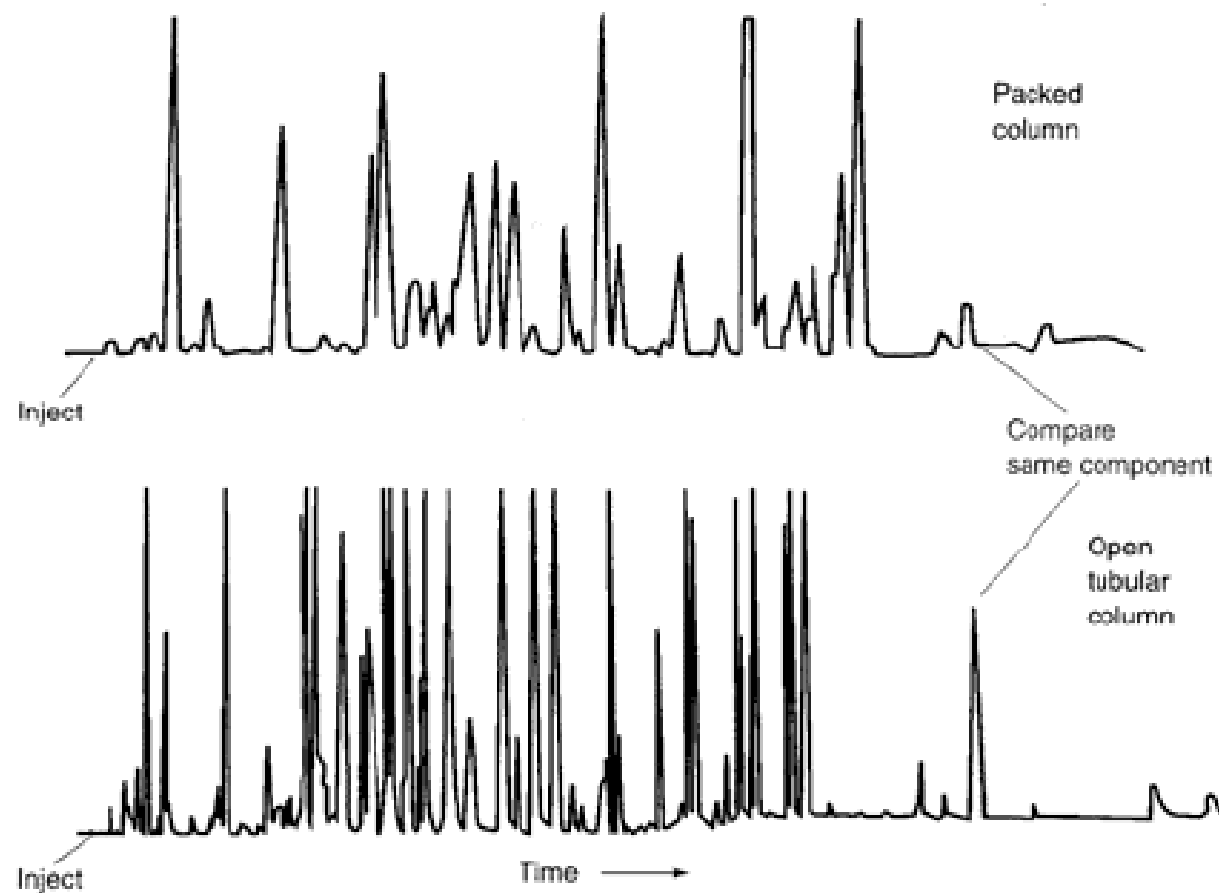
- Simply increasing the flow rate partially addresses the B/u effects in GC

در GC با ستون لوله ای باز عامل پهن شونده نفوذ Eddy وجود ندارد.

- No "A" term, straight path.



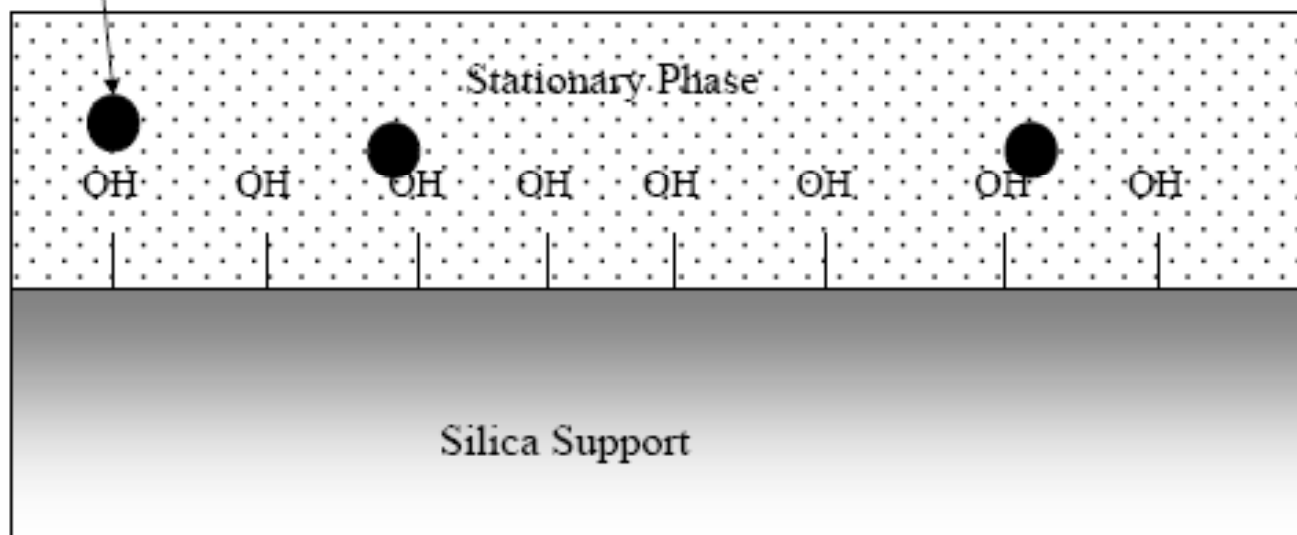
مقایسه پیک های مربوط به یک ستون موئینه با یک ستون پر شده معمولی



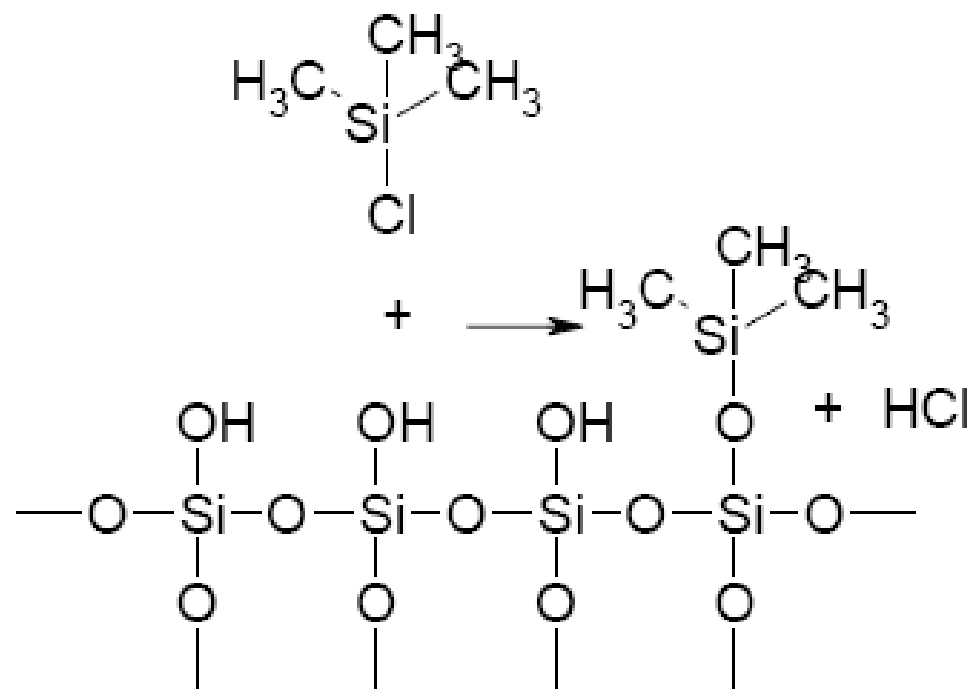
مزاحمت بستر های سیلیکاتی فعال در بدام انداختن ملکولهای آنالیت

Trapped polar solute

Mobile Phase

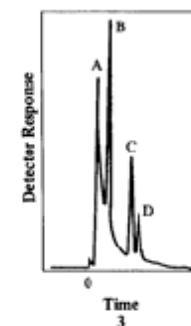
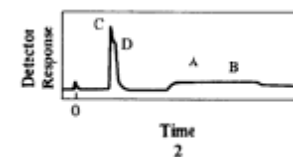
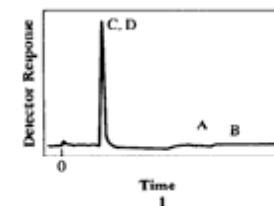


اصلاح و کاهش قطبیت سطح بستر با افزایش تری الکیل کلروسیلان- سیلانولایز کردن بستر سیلیکا



اثرات غیر فعالسازی بستر بر کیفیت جداسازی

- A = EtOH
 - B = methylethyl ketone
 - C = benzene
 - D = cyclohexane
-
- Chromatogram 1 = unmodified
-
- Chromatogram 2 = silinazied



انتخاب ستون در GC

Phase polarity examples.

Non-polar - methyl silicone

Best for non-polar compounds

Intermediate - methyl silicone/phenyl
silicone: 20-50% phenyl

Best for mixed samples

Polar - Carbowax 20M

Best for polar compounds



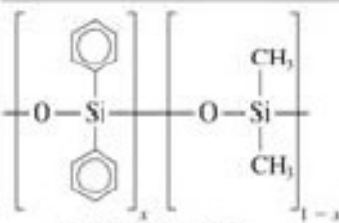
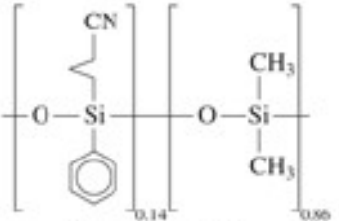
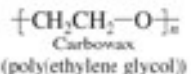
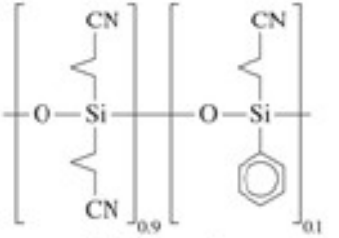
Column Selection

Internal diameter

As diameter increases, the pressure requirements are reduced. The sample capacity increases and resolution decreases.

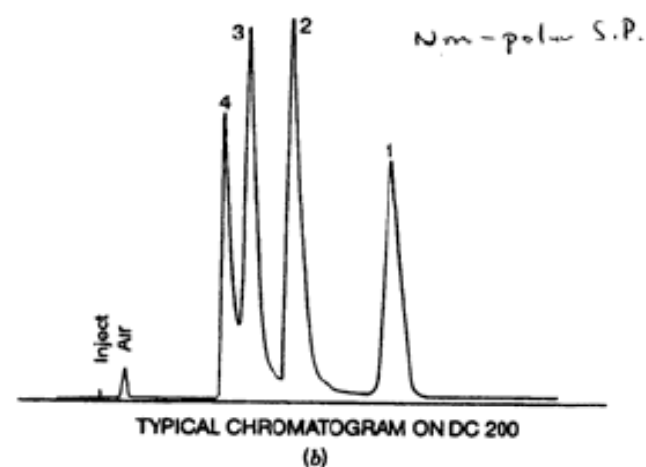
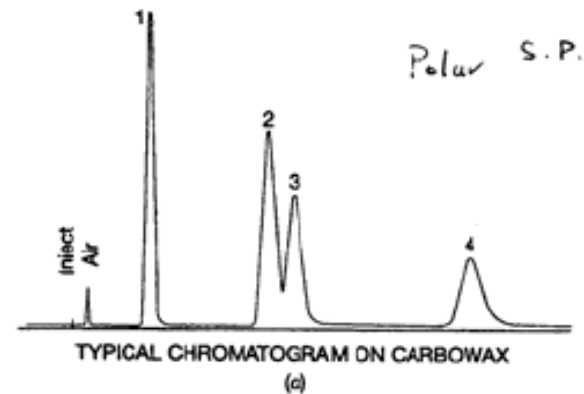
Diameter	plates / m	capacity, ng/peak
0.2 - 0.25mm	4000-5000	5 - 100
0.32	3000	400 - 500
0.53	1600	1000 - 15,000
2 mm packed	2000	20,000

فازهای ساکن مایع

Structure	Polarity	Temperature range (°C)
 <p>(Diphenyl)_{0.ₓ}(dimethyl)_{1₋ₓ} polysiloxane</p>	<p>$x = 0$ Nonpolar $x = 0.05$ Nonpolar $x = 0.35$ Intermediate polarity $x = 0.65$ Intermediate polarity</p>	<p>$-60^{\circ} - 320^{\circ}$ $-60^{\circ} - 320^{\circ}$ $0^{\circ} - 300^{\circ}$ $50^{\circ} - 370^{\circ}$</p>
 <p>(Cyanopropylphenyl)_{0.14}(dimethyl)_{0.86} polysiloxane</p>	Intermediate polarity	$-20^{\circ} - 280^{\circ}$
 <p>Carbowax (poly(ethylene glycol))</p>	Strongly polar	$40^{\circ} - 250^{\circ}$
 <p>(Biscyanopropyl)_{0.9}(cyanopropylphenyl)_{0.1} polysiloxane</p>	Strongly polar	$0^{\circ} - 275^{\circ}$

اثر قطبیت فاز ساکن بر جداسازی

- #1 n-heptane
 - #2 tetrahydrofuran
 - #3 2-butanone
 - #4 n-propanol
- We can reason this order by considering the polarity of the analytes and of the s.p.
 - In GC the s.p. characteristics have the largest effect on the order of elution.

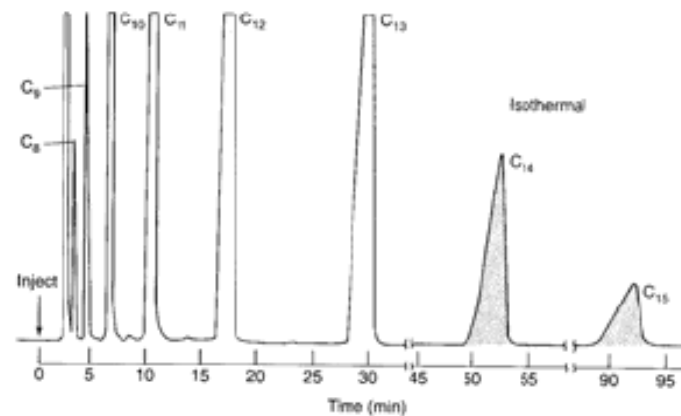


دمای ستون – روش برنامه ریزی دمایی

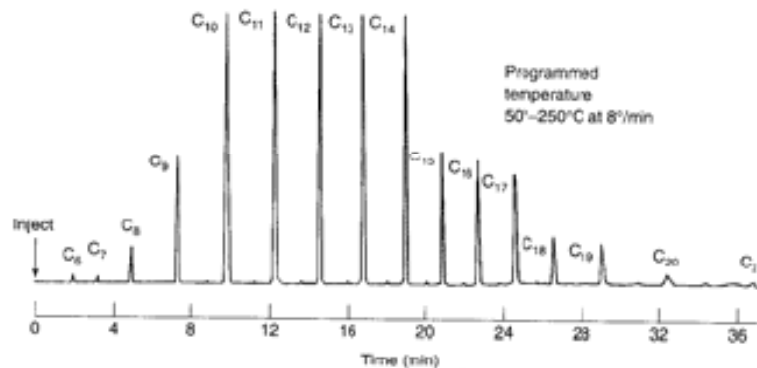
- جداسازی با دمای ثابت ستون (Isothermal) روش مناسبی برای نمونه های ساده است.
- اما اگر نمونه آزمایشی مخلوط پیچیده ای از چند جزء باشد استفاده از روش برنامه ریزی دمایی الزامی است.
- در این روش به کمک بالا بردن دما با شیب مناسب می توان پیک هایی را که در هم روی دارند از هم سوا کرد. یا به عبارتی رزولوشن را بهبود بخشید.

مقایسه دو روش Isothermal & T Programming

- The more volatile cpds elute very close together under isothermal conditions (upper).



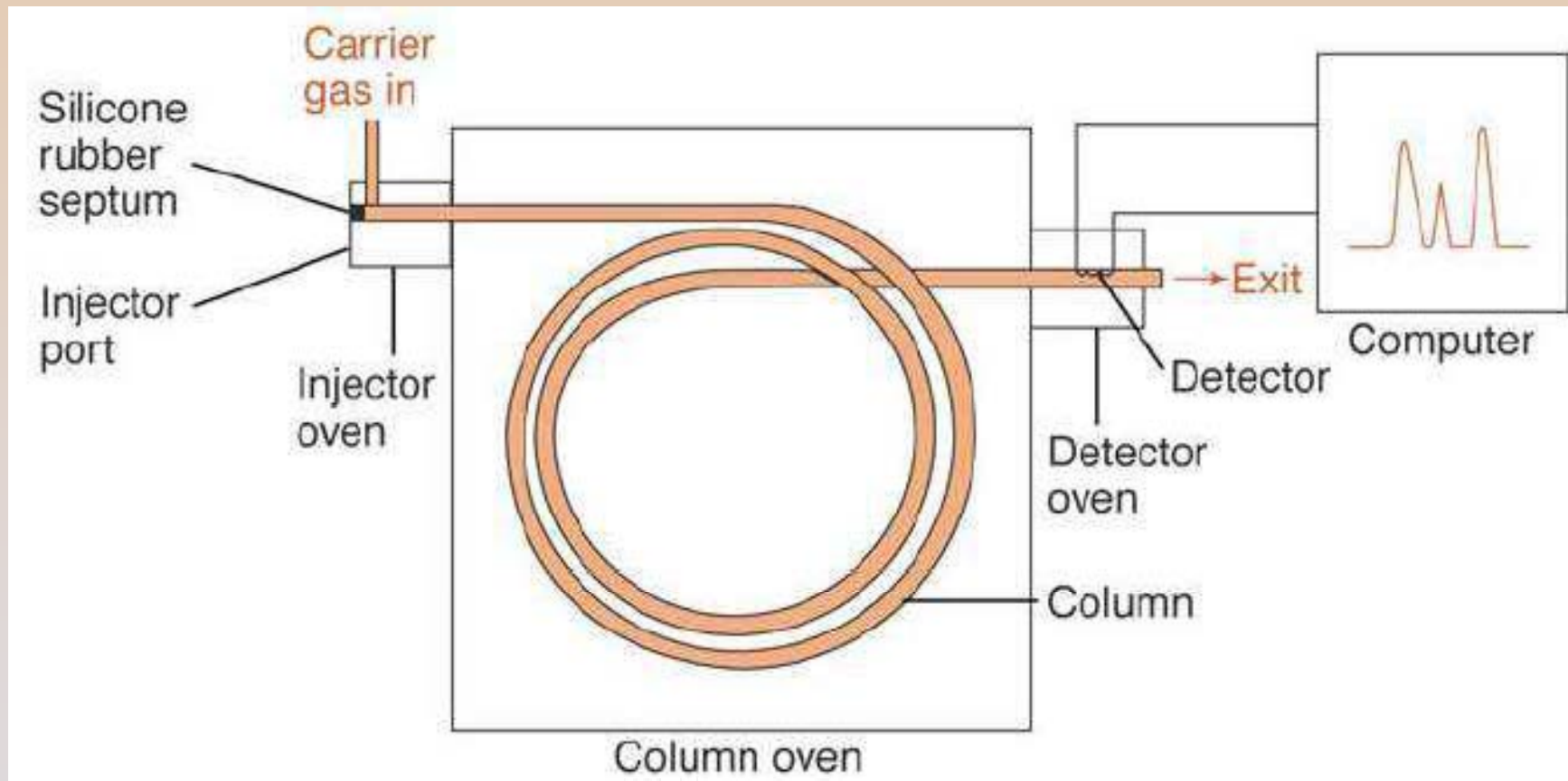
- Ramping T from 50 to 250 °C at 8 °C/min separates out those volatile cpds (lower).



ویژگی های گاز حامل (فاز متحرک)

- O_2 is usually avoided since it will oxidize the s.p.
- 3 most common gases N_2 , H_2 , He.
- Each have very different H_{min} characteristics.
- The lighter gases He and H_2 require faster analysis flow rates 20-50 cm/min.
 - Diffusion in He and H_2 causes more band-broadening in m.p.
 - Greater MT effects decrease band-broadening at faster flow rates
 - $H = A + B/u + Cu$
- N_2 H_{min} occurs at about 10 cm/min.

نحوه تزریق نمونه

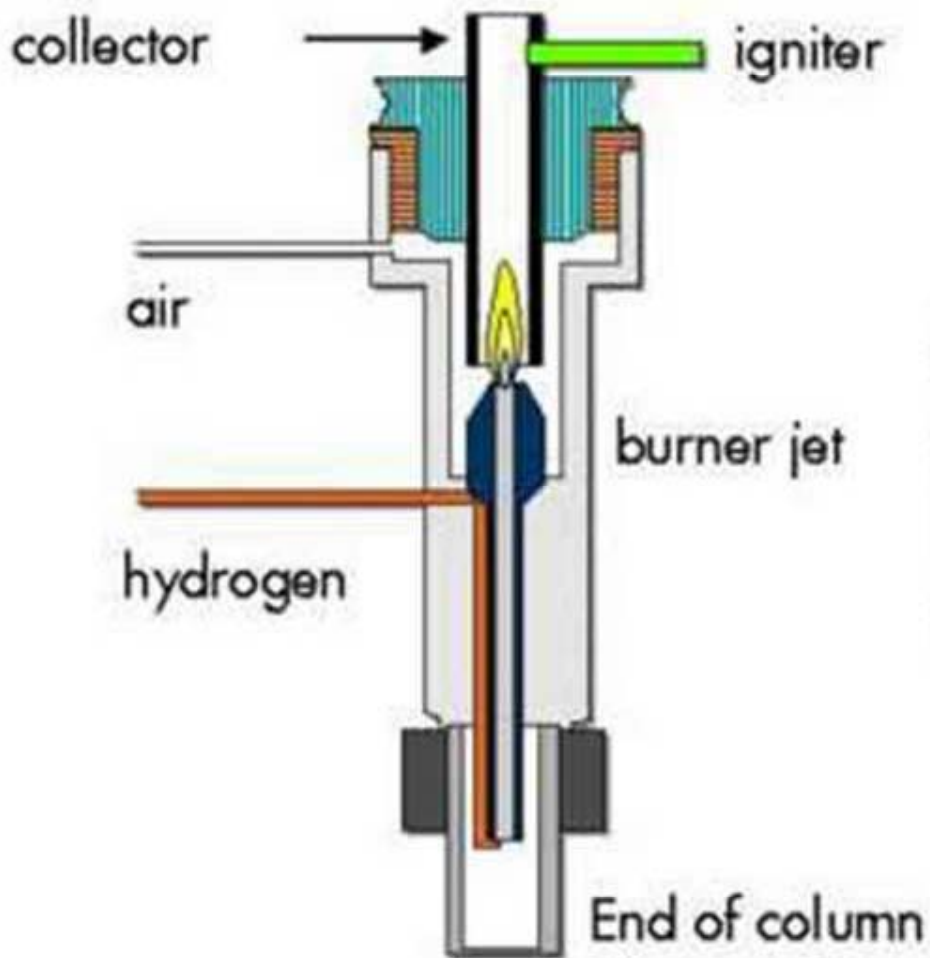


دکتورهای GC

1. [CCD](#) - Catalytic Combustion Detector
2. [TCD](#) - Thermal Conductivity Detector
3. [FID](#) - Flame Ionization Detector
4. [DELCD](#) - Dry Electrolytic Conductivity Detector
5. [FID/DELCD](#) - combination Flame Ionization Detector and Dry Electrolytic Conductivity Detector
6. [HID](#) - Helium Ionization Detector
7. [PID](#) - Photo Ionization Detector
8. [NPD](#) - Nitrogen-Phosphorus Detector
9. [NPD/DELCD](#) - combination Nitrogen-Phosphorus Detector and Dry Electrolytic Conductivity Detector
10. [TID](#) - Thermal Ionization Detector
11. [FPD](#) - Flame Photometric Detector
12. [FPD/FID](#) - combination Flame Photometric Detector and Flame Ionization Detector
13. [Dual FPD](#) - dual wavelength for simultaneous sulfur and phosphorus response
14. [FID dual FPD](#) - combination dual Flame Photometric Detector and Flame Ionization Detector
15. [ECD](#) - Electron Capture Detector
16. [RGD](#) - Reduction Gas Detector
17. [ASD](#) - Aromatic Selective Detector

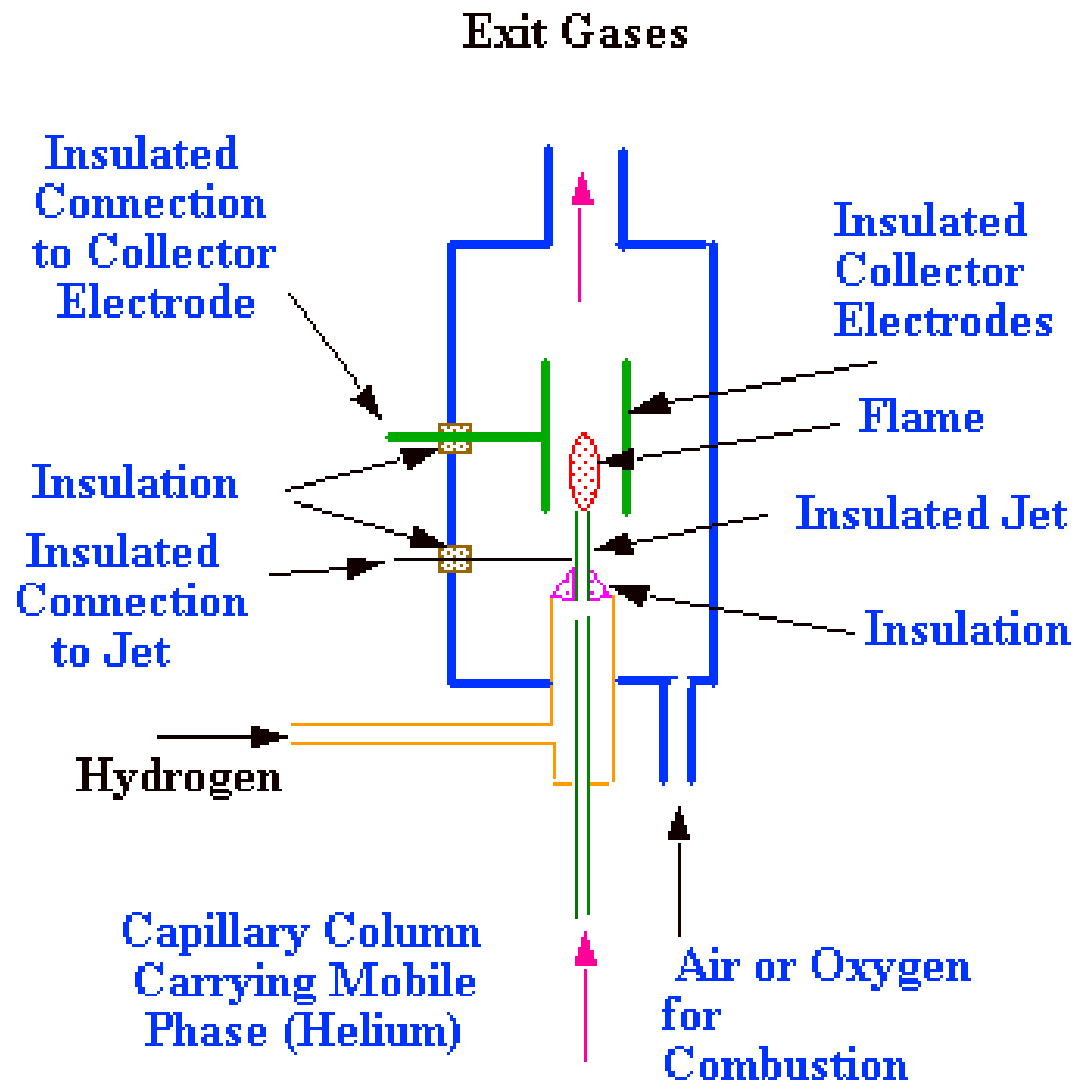
دتکتورهای GC

FID(Flame Ionization Detector)

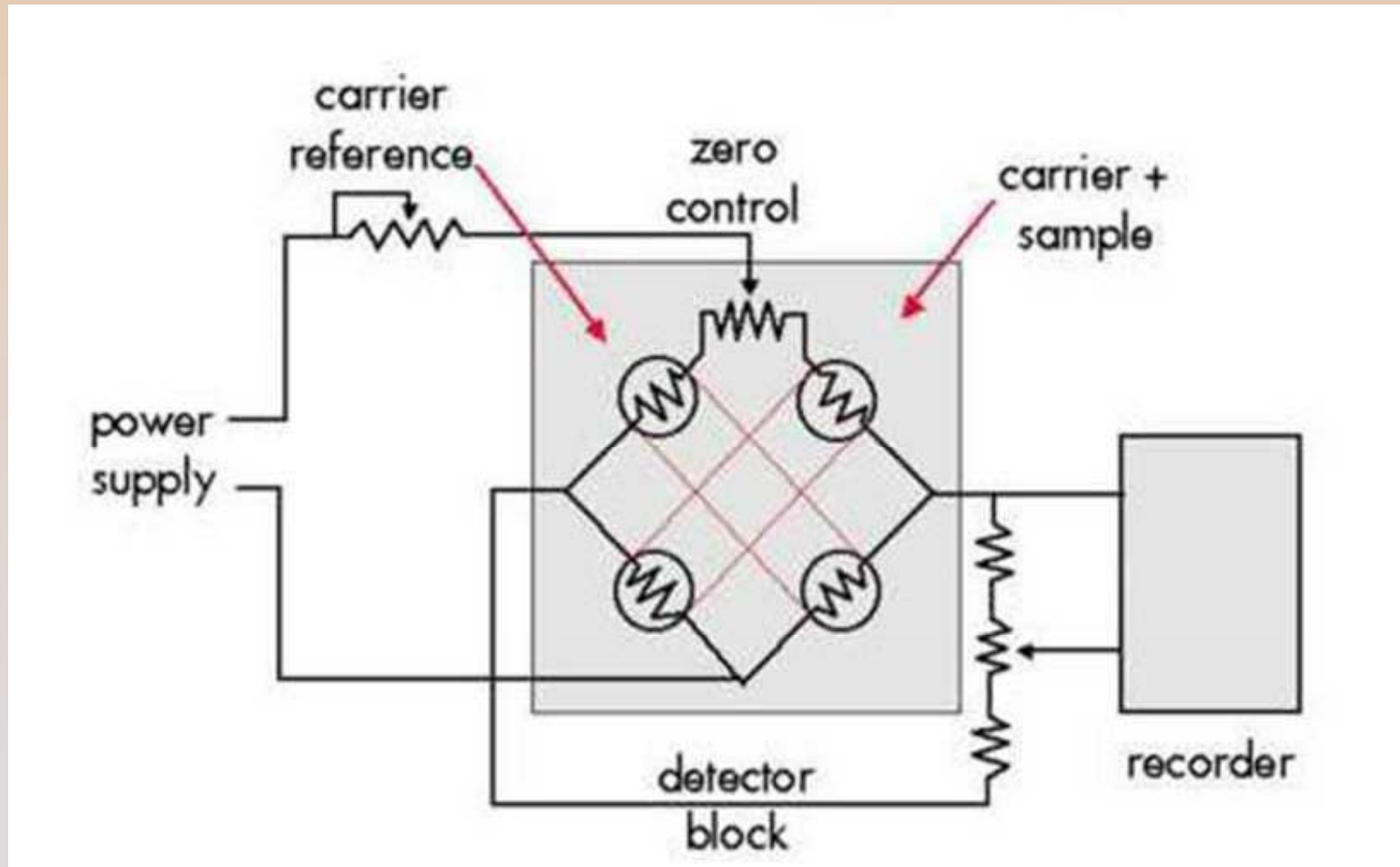


A make-up gas may also be present if capillary columns are to be used

FID

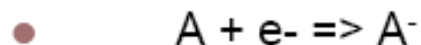


Termal Conductivity Detector (TCD)

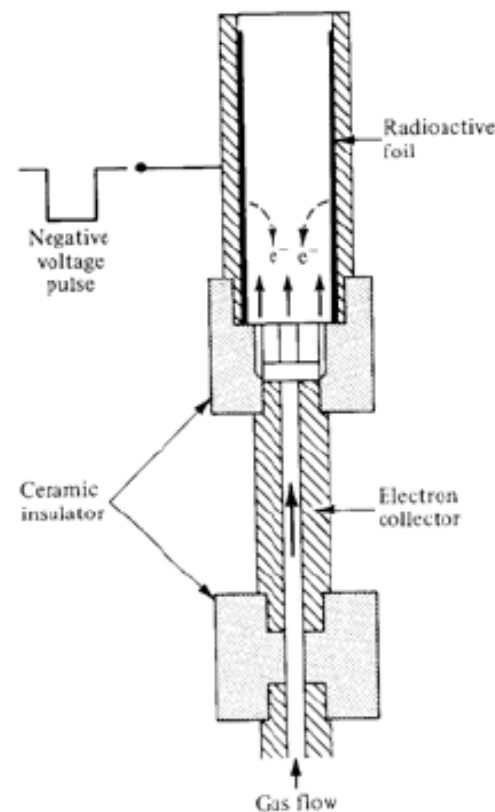


Electron Capture Detector(ECD)

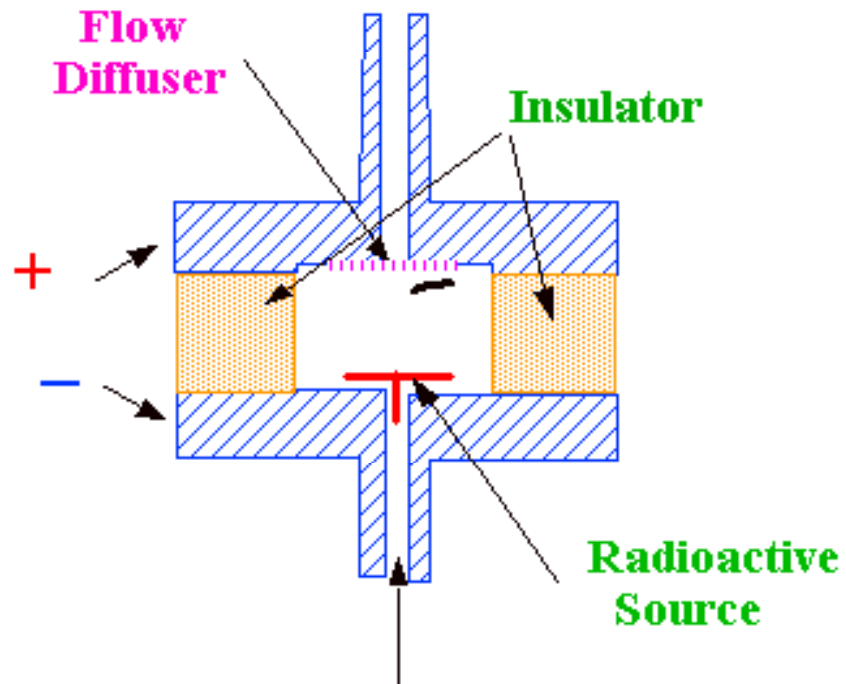
- As an analyte flows through past the Ni-63 source electron capture is possible by electron-withdrawing species:



- Current decreases as a result of e^- capture by analyte. This is one of the few instances in which a signal is produced by a decrease in detectable phenomenon.



ECD



**Nitrogen or Hydrogen.
For Pulsed Mode
Operation 10%
Methane in Argon**

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