

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





دانشگاه پیام نور

نام درس : آزمایشگاه شیمی تجزیه دستگاهی

تعداد واحد : 2

منبع : آزمایشگاه شیمی تجزیه دستگاهی - محمود پایه
قدر - انتشارات دانشگاه پیام نور

تهیه کننده : دکتر فرهنگ میزانی - دانشگاه پیام نور -

مرکز قزوین



روشهای تجزیه‌ای :

- 1 - تجزیه کلاسیک (شیمی‌تر)
- 2 - تجزیه دستگاهی

برخی مزایای روشهای دستگاهی :

- 1 - سهولت کار
- 2 - دقت و صحت بالا
- 3 - سرعت زیاد



فصل اول

رنگ سنجي و طيف نورسنجي فوق بنفش - مرئي

Ultra Violet – Visible Spectrometry



دانشگاه پیام نور

مقدمه :

یکی از راههای تعیین مقادیر جزیی رنگ سنجی می باشد. در این روش مقدار عنصر یا یون مورد نظر از روی شدت رنگ محلول آن تعیین می شود.

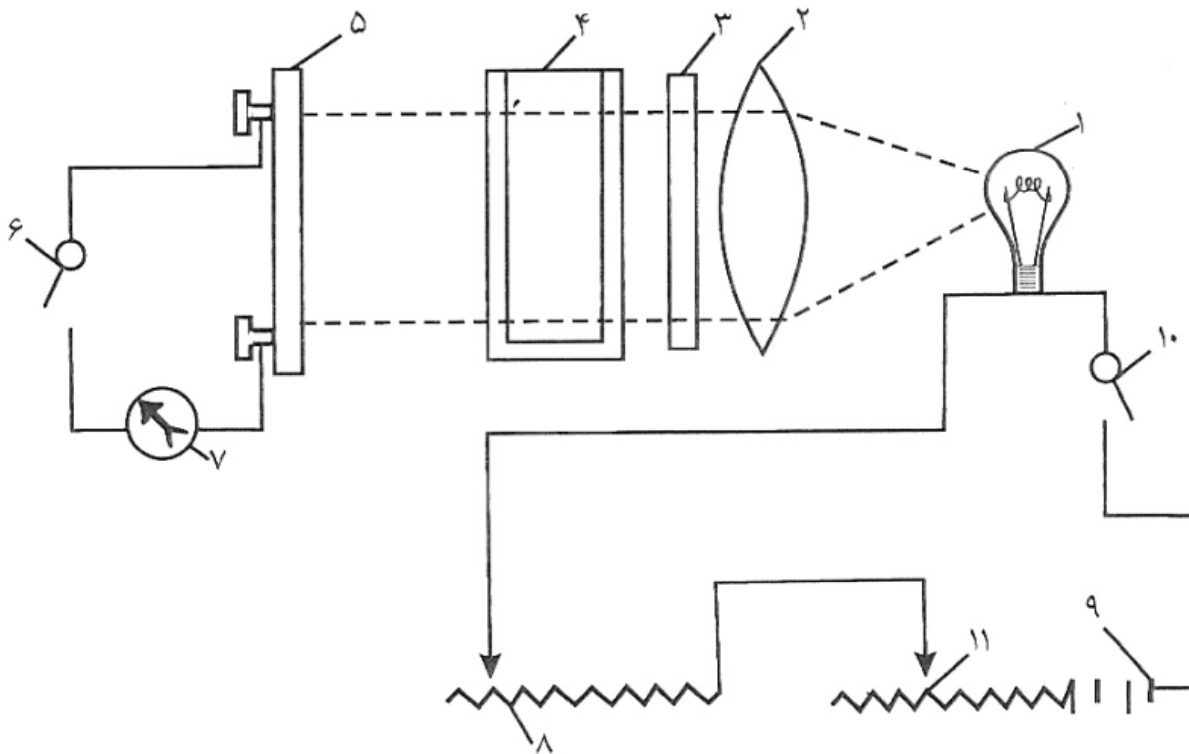
شناسایی و اندازه گیری ————— تشکیل ترکیب رنگی ————— واکنشگر شیمیایی یون مورد آزمایش



رنگ سنجی

با چشم ← مقایسه با محلول استاندارد ← خطای
نسبی در حدود 2 تا 3 درصد

با سلول فتوالکتریک



شکل ۱-۱ شکل ساده یک دستگاه رنگ سنج نوری تک پرتوی. (۱) منبع نور، (۲) عدسی، (۳) صافی نور، (۴) سلول، (۵) سلول فتوالکتریک، (۶) کلید، (۷) گالوانومتر، (۸) رتوستا، (۹) منبع پتانسیل، (۱۰) کلید و (۱۱) رتوستا برای تنظیم نسبی.



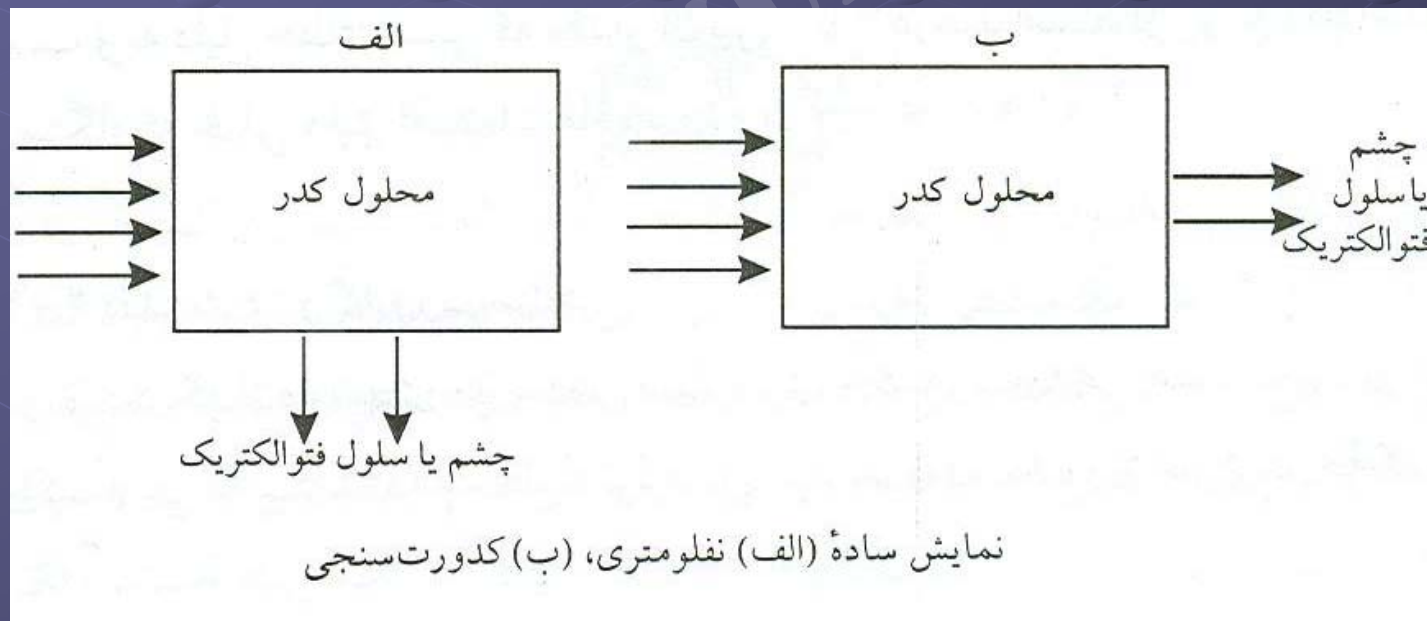


دانشگاه پیام نور

روشهای نورسنجی :

رنگسنجی

1. کدورت سنجی ← تابش نور به محلول ← اندازه‌گیری کاهش شدت نور
2. نفلومتری ← تابش نور به محلول ← اندازه‌گیری شدت نور پراکنده شده





دانشگاه پیام نور

طیف نورسنجی فوق بنفش - مرئی

● مقدمه :

طیف نورسنجی فوق بنفش - مرئی یک روش تجزیه دستگاہی است که در آن مقدار تابش اکتر و مغناطیس که توسط نمونه جذب می شود اندازه گیری می شود.

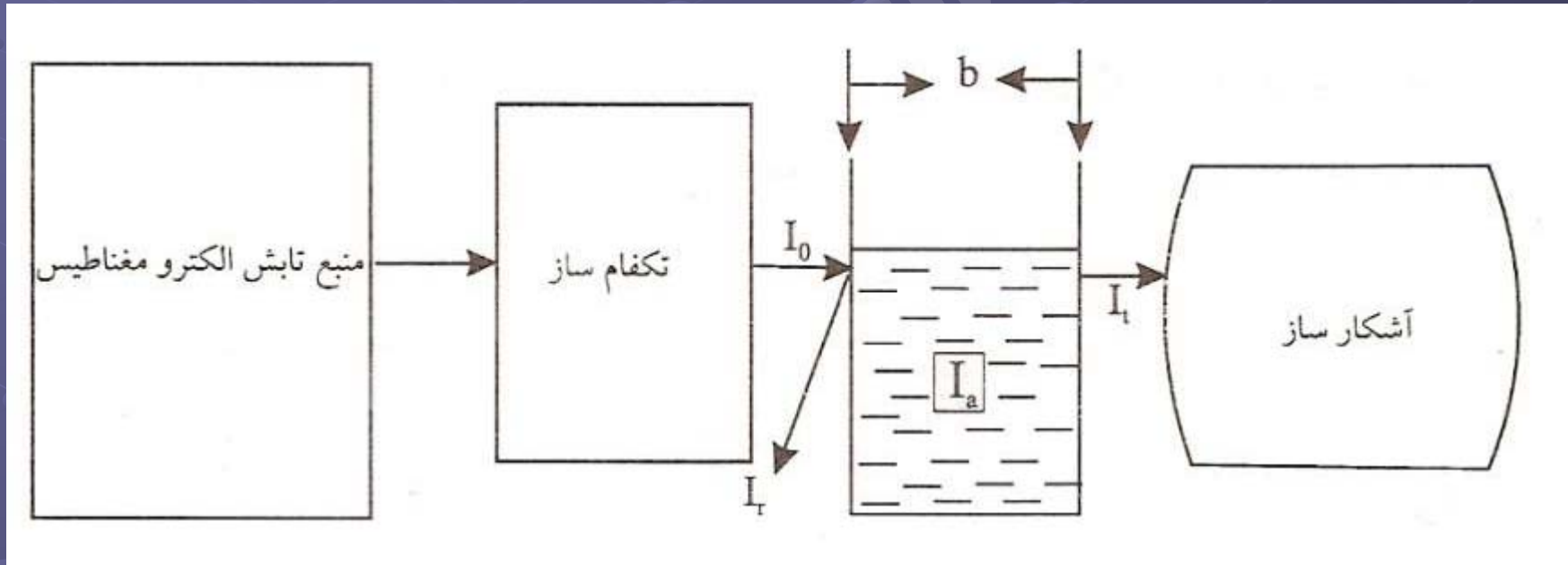
● تابش تکفام ← تابشی که دارای یک طول موج ویژه است
← توسط تکفام ساز



دانشگاه پیام نور

$$I_0 = I_a + I_r + I_t$$

I_0 ← تابش اولیه
 I_r ← تابش منعکس شده
 I_a ← تابش جذب شده
 I_t ← تابش عبور کرده



شکل ساده یک طیف نورسنج تک پرتوی



● قانون بیر - لامبرت

$$A = \log \frac{I_0}{I_t} = \epsilon bc$$

C ← غلظت بر حسب مول بر لیتر

l ← شدت نور سنجی

A ← جذب

ϵ ← ضریب جذب مولی (بیانگر حساسیت)

b ← طول سل بر حسب سانتی متر

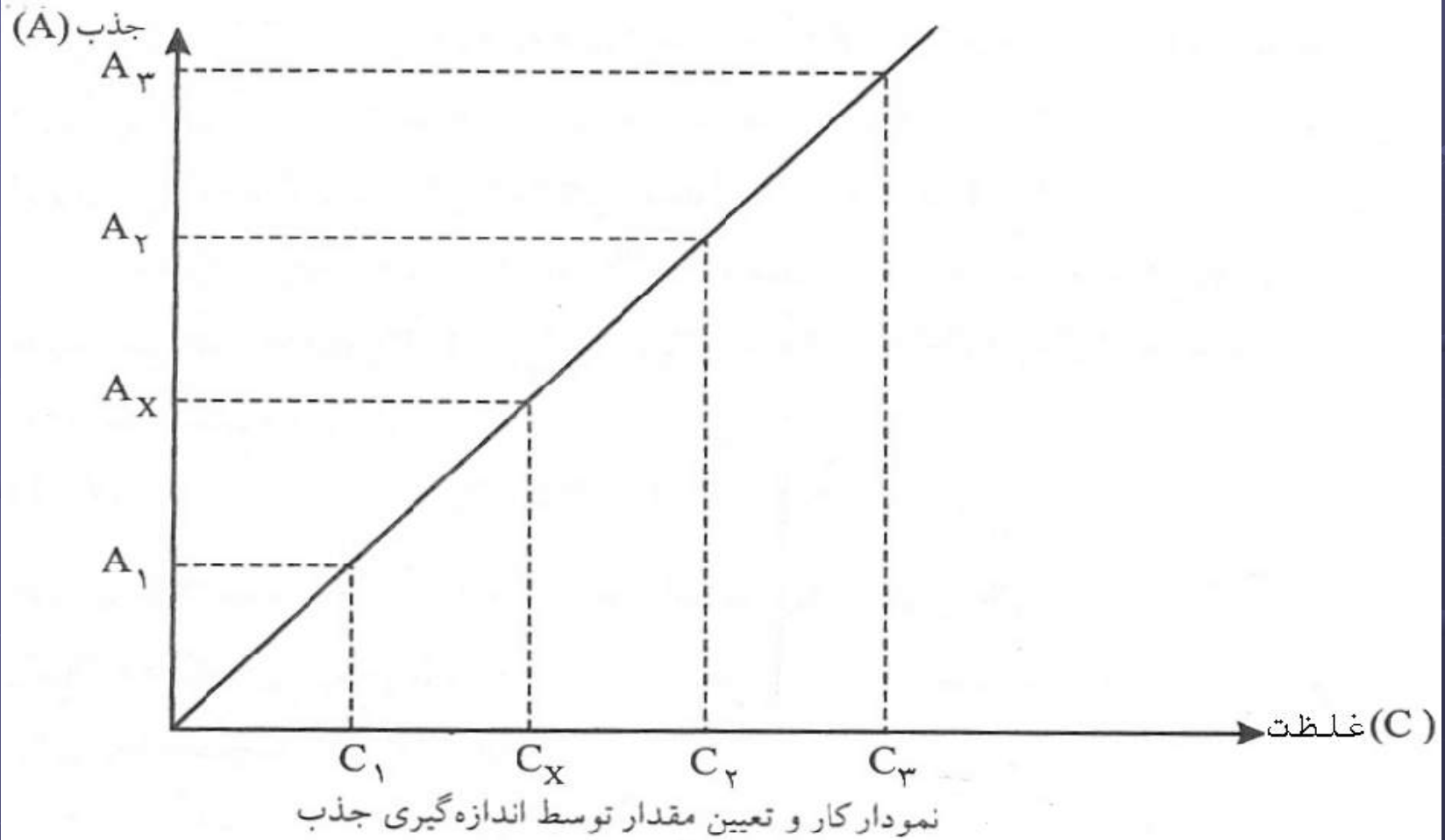
I_0 ← شدت نور ورودی

● عوامل مؤثر بر ϵ : دما - نوع حلال - نوع ماده حل شده - طول موج



دانشگاه پیام نور

رسم منحنی کالیبراسیون :



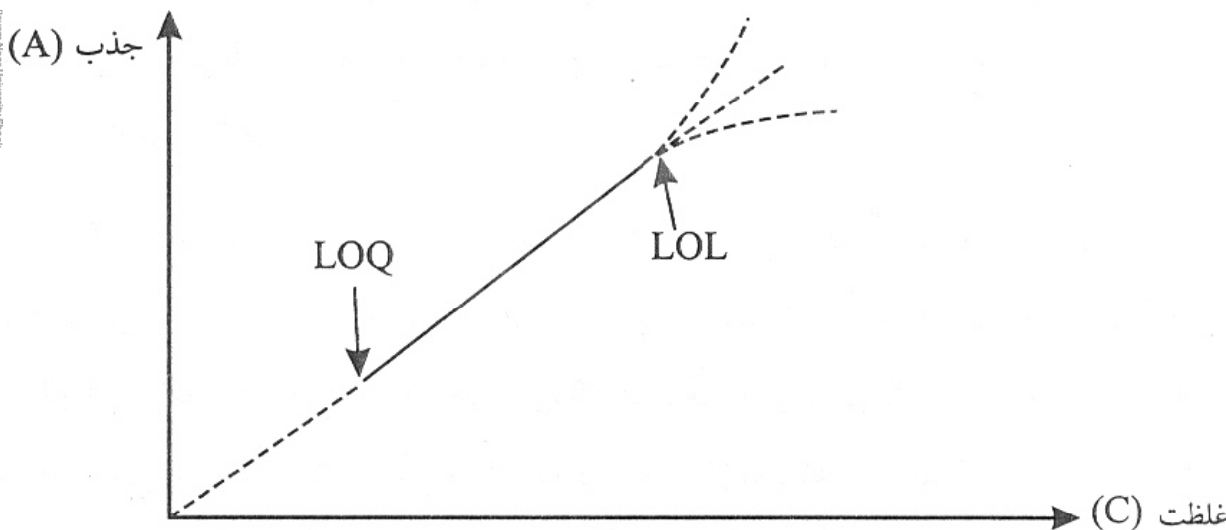


λ_{\max} ← طول موجی که در آن ماده حداکثر جذب را دارا است
(از مشخصات جسم مورد اندازه‌گیری)

حد تشخیص ← LOQ

● محدوده اندازه‌گیری

« سیستم فقط در فاصله‌ای از غلظت که توسط خط راست مشخص می‌شود از قانون بیر - لامبرت پیروی می‌کند. »



نمودار درجه‌بندی همراه با انحراف مثبت و منفی. تجزیه مناسب باید در بین

LOQ و LOL انجام شود که در محدوده حد تصمیم است. LOQ: Limit of Quantities



دانشگاه پیام نور

عواملی که باعث انحراف از قانون بیر - لامبرت می شوند

« انحراف شیمیایی

« انحراف فیزیکی

« انحراف دستگاهی

« سایر عوامل



● تجزیه کیفی :

هر ترکیب خاصی مخصوص به خود دارد ← استفاده از این عامل در تجزیه کیفی

● گروه‌های رنگ‌ساز ← عوامل اشباع نشده معمولاً باعث ایجاد رنگ می‌شوند.

ϵ_{\max} (nm)	λ_{\max} (nm)	گروه رنگ‌ساز
۸۰۰۰	۱۸۵	C=C
۶۰۰۰	۱۷۵	-C≡C-
۹۰۰	۱۸۸	C=O
۲۵۰۰	۱۹۵	-NH _۲
۲۰	۲۱۰	-CHO
۵۰	۲۰۵	-COOR
۶۰	۲۰۵	-COOH
۸۰۰۰	۲۵۲	-N=N-
۱۰۰	۳۰۰	-N=O
۲۰	۶۶۵	
۱۴	۲۷۰	-NO _۲
۴۰۰	۲۰۵	-Br

گروه‌های رنگ‌ساز مهم و مقادیر λ_{\max} و ϵ_{\max} آنها



بخشهای يك دستگاه طيف نورسنج :

شناساگر → آشکارساز → محلول نمونه → تکفامساز → منبع تابش

خصوصیات منبع تابش :

- شدت زیاد
- تولید تمام محدوده فوق بنفش - مرئي
- پرتوهای پایدار و یکنواخت
- طول عمر زیاد
- کمترین اتلاف و هزینه

محدوده مرئي ← لامپ تنگستن

فوق بنفش ← لامپ بخار دوتریم



تکفام ساز

- منشورها
- شبکه پراش

سلول نمونه

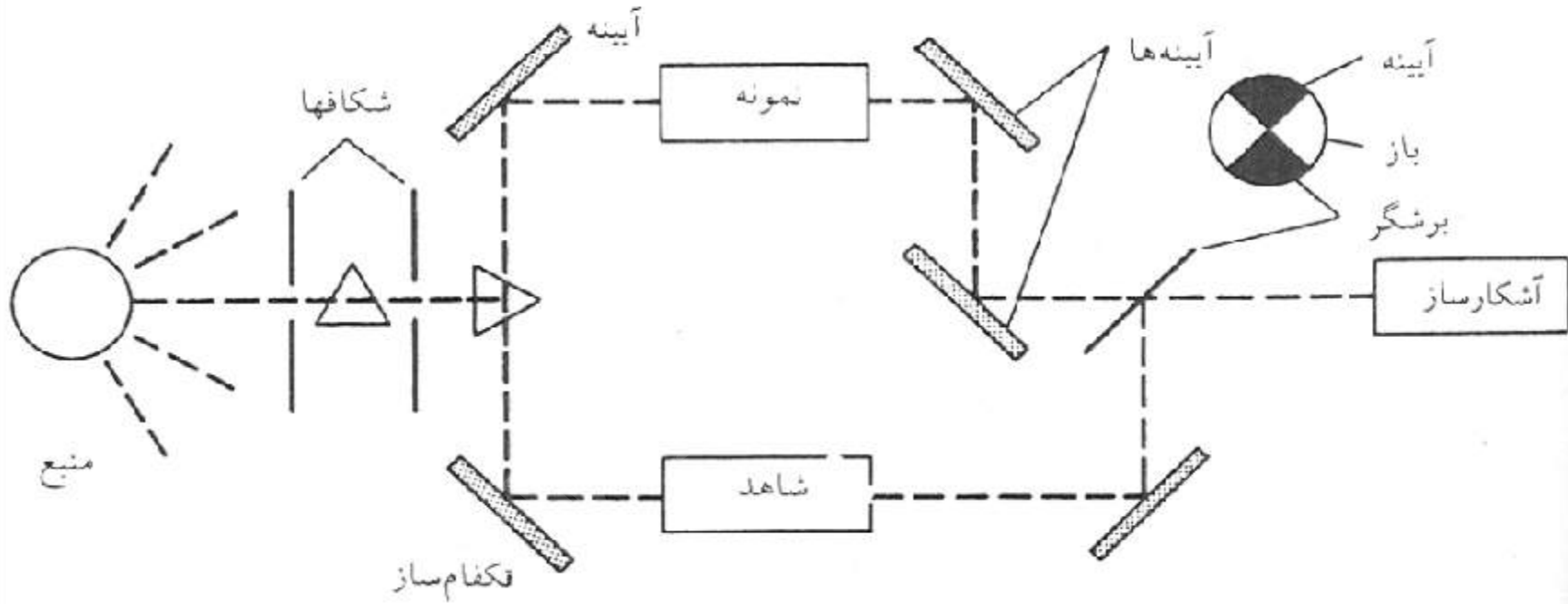
- ناحیه مرئی ← پلاستیکی و شیشه‌ای
- ناحیه فرابنفش ← کوارتز (شیشه و پلاستیک در این ناحیه جذب دارند)

آشکارساز

- فوتولوله (PT)
- فوتوتکثیر کننده (PMT)



دانشگاه پیام نور

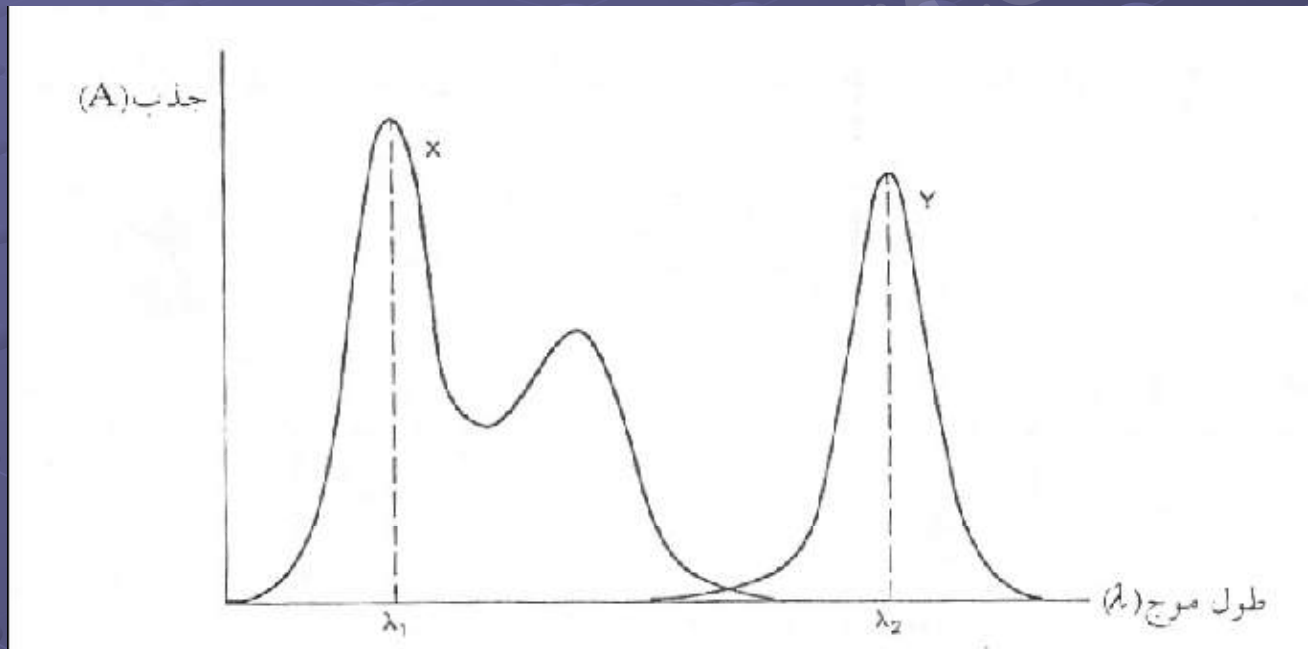


طرحی از یک دستگاه طیف نورسنج فوق بنفش - مرئی دوپرتوی

تجزیه کمی مخلوطها



1- بدون مزاحمت : هنگامی که طیف جذبی دو جزء جذب کننده هیچ همپوشانی با هم ندارند.

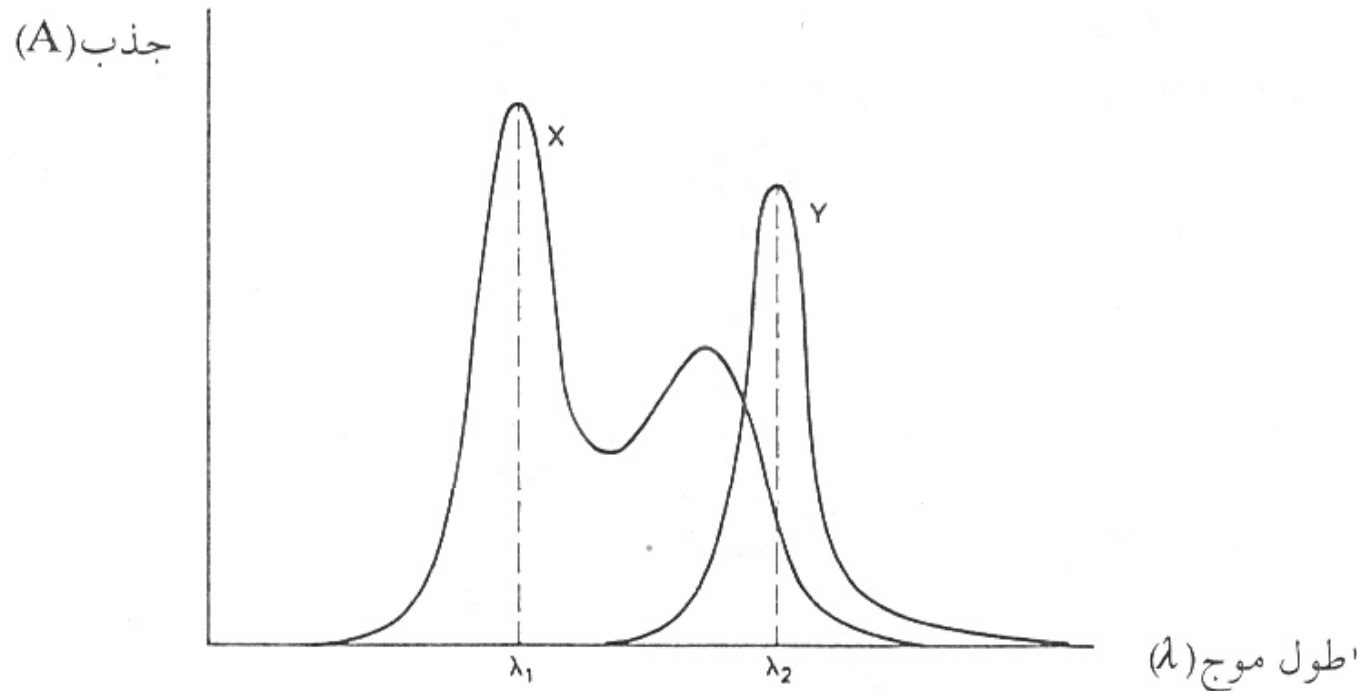


طیف جذبی گونه‌های X و Y هیچگونه همپوشانی ندارند.

از λ_1 برای اندازه‌گیری X و از λ_2 برای اندازه‌گیری Y استفاده می‌شود.



2. مزاحمت انفرادي : جسم y قسمتي از تابش جذب شده توسط x را جذب مي‌کند.

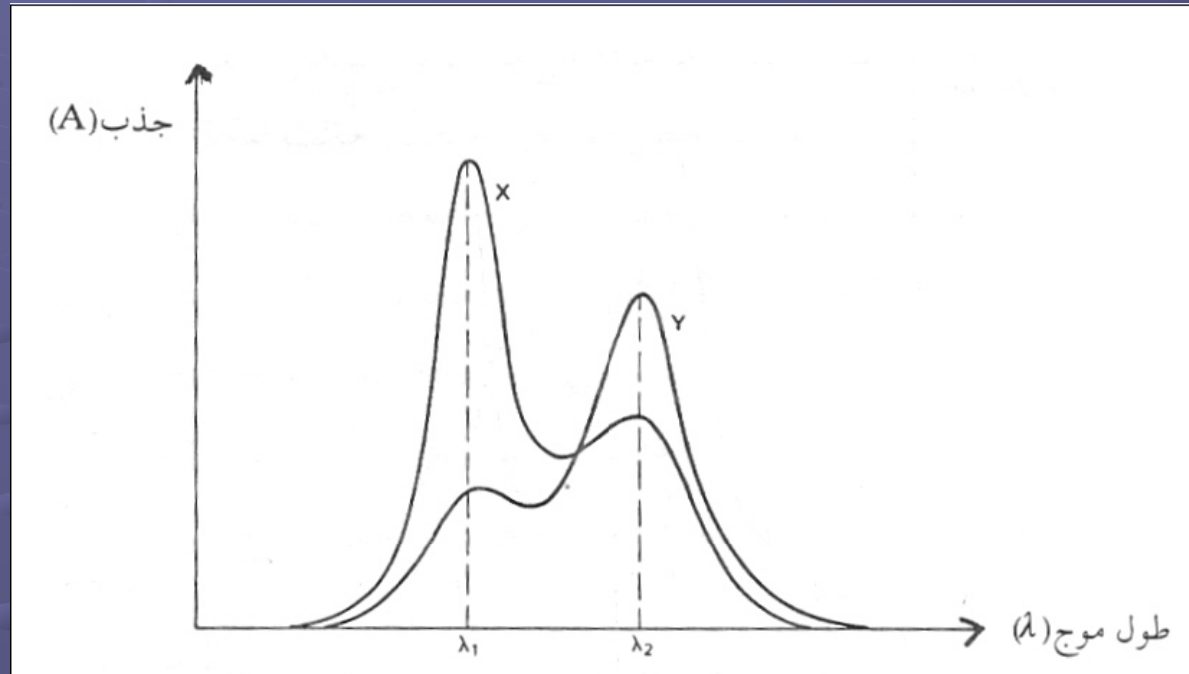


طيف جذبي گونه‌هاي X و Y با يك همپوشاني

از λ_1 براي اندازه‌گيري X استفاده شده و سپس با معلوم بودن X ، \mathcal{E} محاسبه و پس از محاسبه جذب X در λ_2 ميزان جذب مربوط به y در λ_2 بدست مي‌آيد.



3 - مزاحمت کامل: هنگامی که طیف جذبی X و γ همپوشانی کامل دارند.



طیف جذبی گونه‌های X و Y در حالت همپوشانی کامل

استفاده از معادله دو مجهولی برای تعیین غلظت X و γ

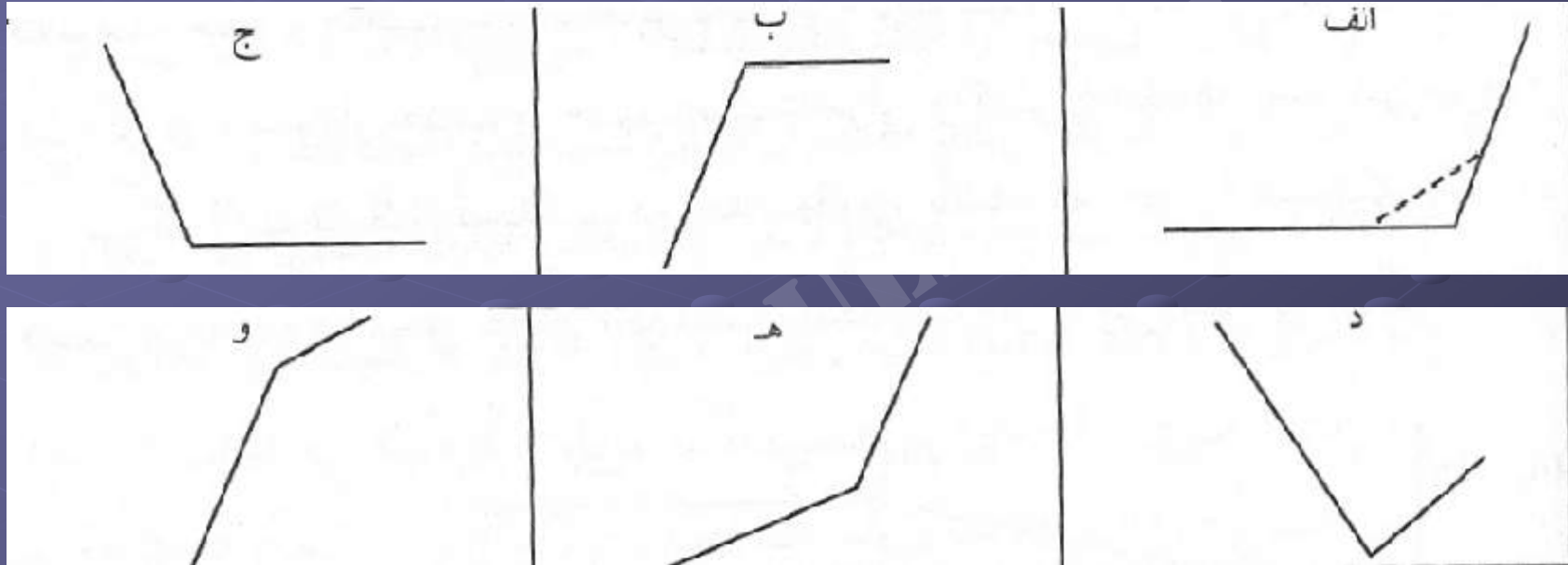
$$A_1 = \varepsilon_{X1} bC_X + \varepsilon_{Y1} bC_Y$$

$$A_2 = \varepsilon_{X2} bC_X + \varepsilon_{Y2} bC_Y$$



دانشگاه پیام نور

سنجشهای طیف نورسنجی



نمودارهای سنجشهای طیف نورسنجی؛ (الف) $\epsilon_t > \epsilon_s = \epsilon_p$ (ب) $\epsilon_t > \epsilon_s = \epsilon_p$
 (ج) $\epsilon_p > \epsilon_s, \epsilon_t = 0$ (د) $\epsilon_s > \epsilon_p, \epsilon_t = 0$ (ه) $\epsilon_s > \epsilon_p, \epsilon_t > 0$ (و) $\epsilon_p > \epsilon_s, \epsilon_t > \epsilon_p$
 که $\epsilon_p > \epsilon_s, \epsilon_t < \epsilon_p$ به ترتیب ضریب جذب مولی تیتراکننده، نمونه و محصول هستند، و معمولا $\epsilon_s = \epsilon_p = 0$ است.



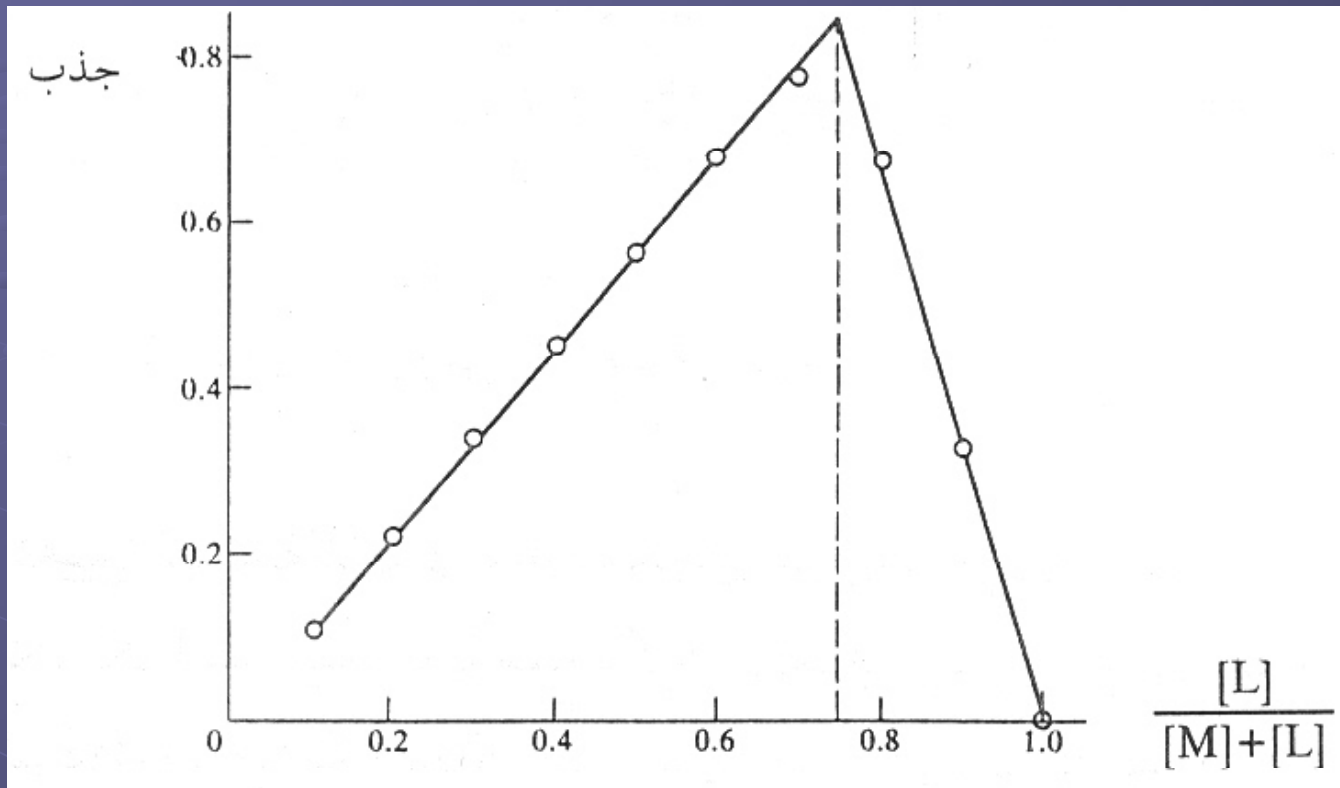
● تعیین نسبت لیگاند به فلز در کمپلکسها

● عدد کئوردیناسیون ← تعداد لیگاندهای اطراف یک یون فلزی برای تشکیل کمپلکس

● روشهای تعیین عدد کئوردیناسیون با استفاده از طیف نورسنجی

- تغییرات پیوسته
- نسبتهای مولی
- شیب خط

روش تغییرات پیوسته

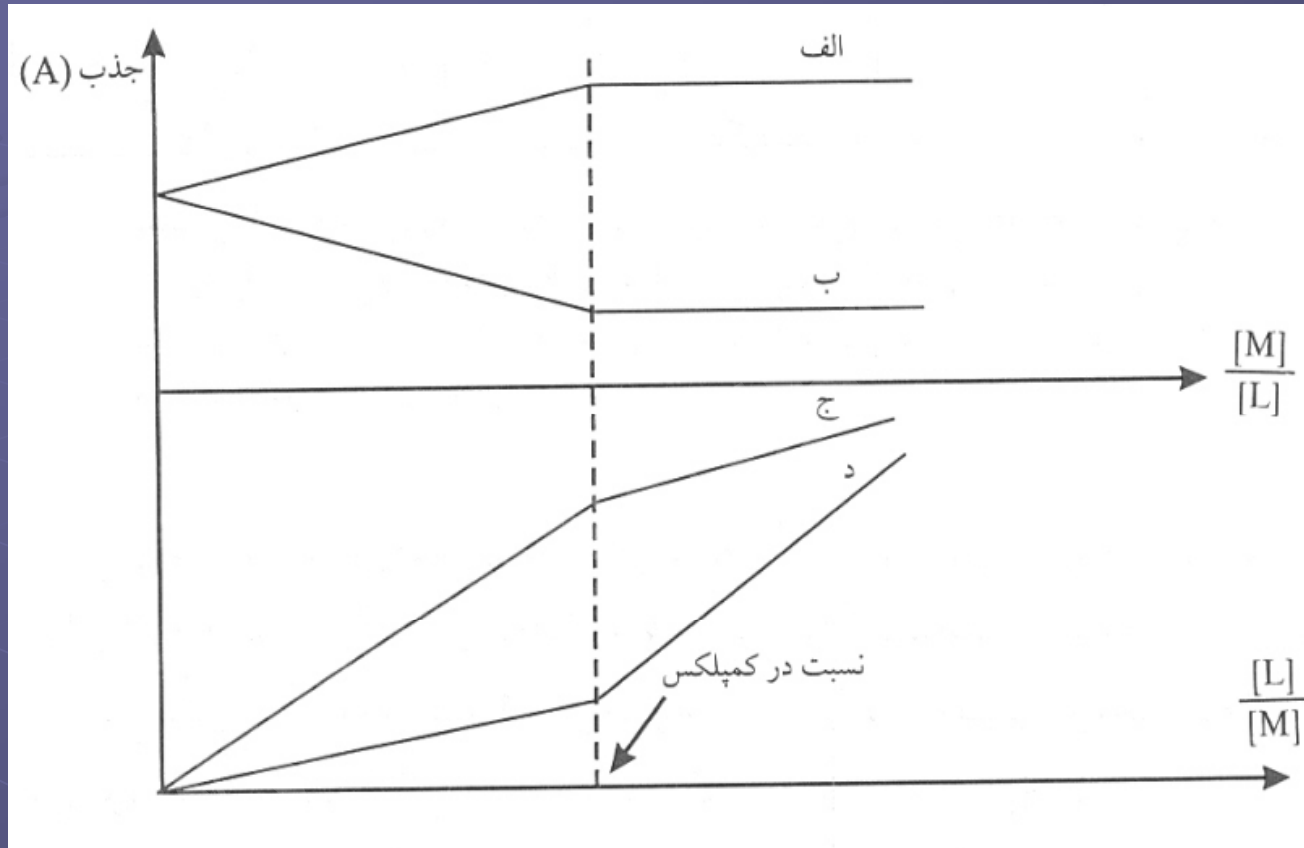


روش تغییرات پیوسته با روش جاب برای کمپلکس به فرمول ML_2

روش نسبت‌های مولی



دانشگاه پیام نور



نمودار نسبت مولی در طول موجی که لیگاند و کمپلکس M_xL_y جذب دارند.

(الف) در غلظت لیگاند ثابت و $\epsilon_{M_xL_y} < y\epsilon_L$ ضریب جذب مولی لیگاند است، (ب) مانند الف است فقط $y\epsilon_L > \epsilon_{M_xL_y}$ است. (ج) در غلظت ثابت فلز و $\epsilon_{M_xL_y} > y\epsilon_L$ است، (د) مانند ج است فقط $\epsilon_{M_xL_y} < y\epsilon_L$ است.



دانشگاه پیام نور

تعیین ثابت تفکیک و pK_a اسیدهای ضعیف

$$A = A_{HA} + A_{A^-}$$

$$A = (1 - \alpha)A_{HA} + \alpha A_{A^-}$$

$$\Rightarrow \alpha = \frac{A_{HA} - A}{A_{HA} - A_{A^-}}$$

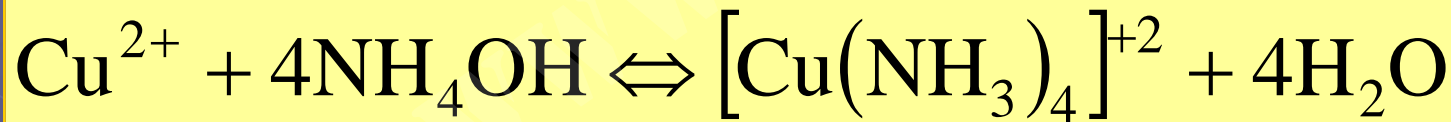
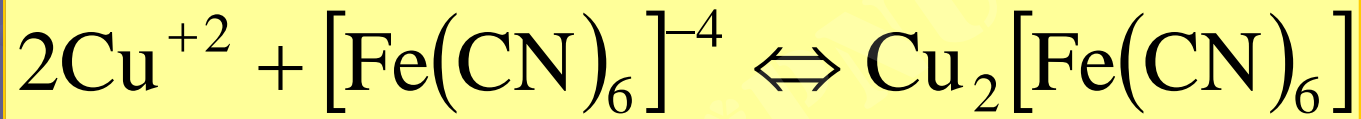


$$pK_a = pH - \log \frac{\alpha}{(1 - \alpha)}$$



دانشگاه پیام نور

● آزمایش 1-1 - تعیین مقدار مس در محلول سولفات مس به طریق رنگسنجی





آزمایش 1 - 3 - تعیین مقدار آهن توسط 1 ، 10- فنانترولین به طریق طیف نوری



کمپلکس نارنجی رنگ

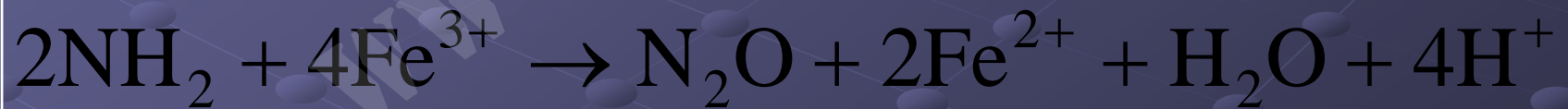
$$\lambda = 508\text{nm}, \varepsilon = 11000$$



دانشگاه پیام نور

● یونهای مزاحم ←

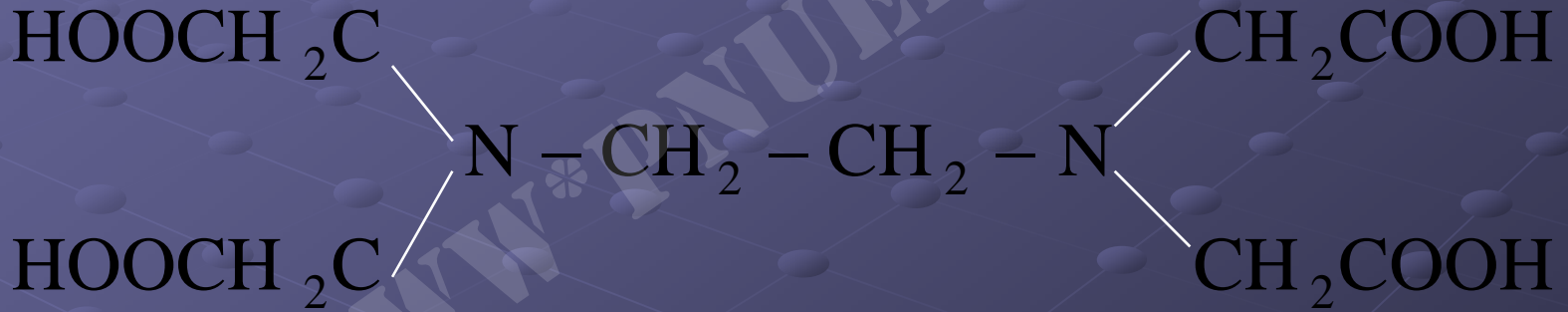
Hg^{2+} ، Cd^{2+} ، Ag^+ ، Zn^{2+} ، Cu^{2+} ، Co^{2+} ، Ni^{2+}
 Sn^{4+} ، Sn^{2+}





دانشگاه پیام نور

آزمایش 1 - 5 - سنجش طیف نورسنجی مس (II) ؛ EDTA



اتیلن دی نیتریلوتترا استیک اسید



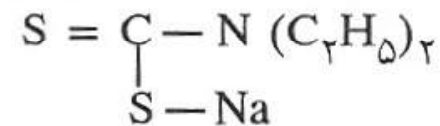
آزمایش 1 - 6 - تعیین عدد کئوردیناسیون کمپلکس مس (II) با دی اتیل دی تیوکربات (NaL)



زرد رنگ



قهوه‌ای رنگ



سدیم دی اتیل دی تیوکربات (NaL)

سدیم دی اتیل دی تیوکربات (NaL)



آزمایش 1-8 - تعیین مقدار سولفات در آب به طریق کدورت سنجی

غلظت ذرات کلوئیدی که در یک مایع یا گاز هستند را می‌توان با اندازه‌گیری مقدار تابشی که پراکنده می‌کنند، تعیین کرد.

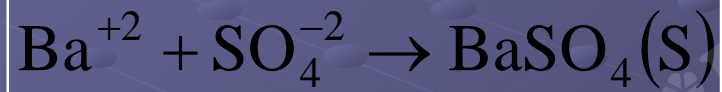
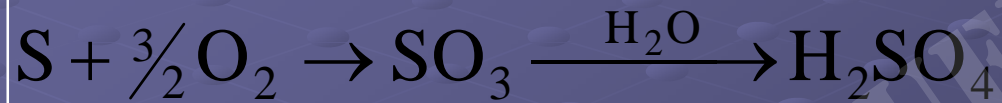
اندازه‌گیری مقدار تابش پراکنده شده :
- نفلومتری
- کدورت سنجی

$$S = \log \frac{I_0}{I} = Kbc$$



دانشگاه پیام نور

● بسیاری از آبهای طبیعی دارای یون سولفات هستند.



● محلول معلق باریم سولفات ← پراکندگی تابشی ←
اندازه‌گیری سولفات



دانشگاه پیام نور

● آزمایش 1 - 9 - اندازه‌گیری سیلیسیم و آلومینیوم در یک سنگ معدن سیلیکاتی

● تعیین سیلیسیم (SiO_2) ← روش مولیبدن آبی

● تعیین آلومینیوم (Al_2O_3) ← روش آلزارین قرمز - اس

● آماده سازی ← ذوب

← قلیایی ← نمونه‌های سیلیکاتی

← اسیدی ← کانه‌های تیتانیم ، زیرکونیم ، کروم و ..



دانشگاه پیام نور

فصل دوم

طيف نورسنجي جذب و نشر اتمي

*Atomic absorption and emission
spectrometry*





● الکترونهاي لايه ظرفيت ← جذب يا نشر تابش الکترومغناطيس در گستره فوق بنفش و مرئي

● در اتمها ← خطوط طيفي مجزا (پهنای 001/0 الي 01/0 نانومتر)

● در مولکولها ← نوارهاي جذبي پهن

● طيفبيني نشر ، جذب و فلئورسانس اتمي ← قانون بير - لامبرت

$$A = KC$$



● طیف بینی نشر و جذب اتمی ← تبدیل نمونه به حالت بخار

● در طیف بینی نشری ← علاوه بر تبدیل نمونه به بخار باید نمونه به حالت برانگیخته برود ← بازگشت الکترونها به حالت پایه ← نشر الکترومغناطیسی ← شدت تابش نشری متناسب با غلظت

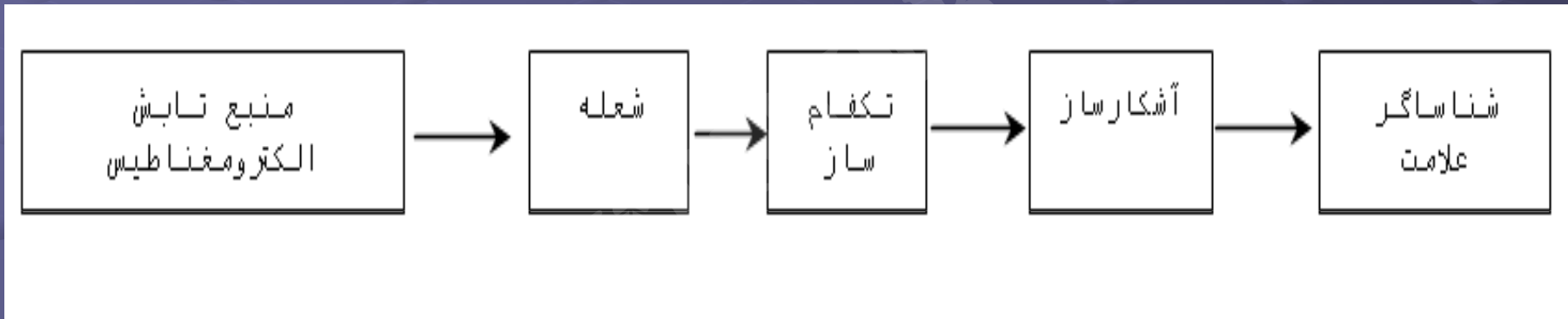
● تجزیه در جذب و نشر اتمی :

- منحنی درجه بندی
- روش افزایش استاندارد



● دستگاهوري :

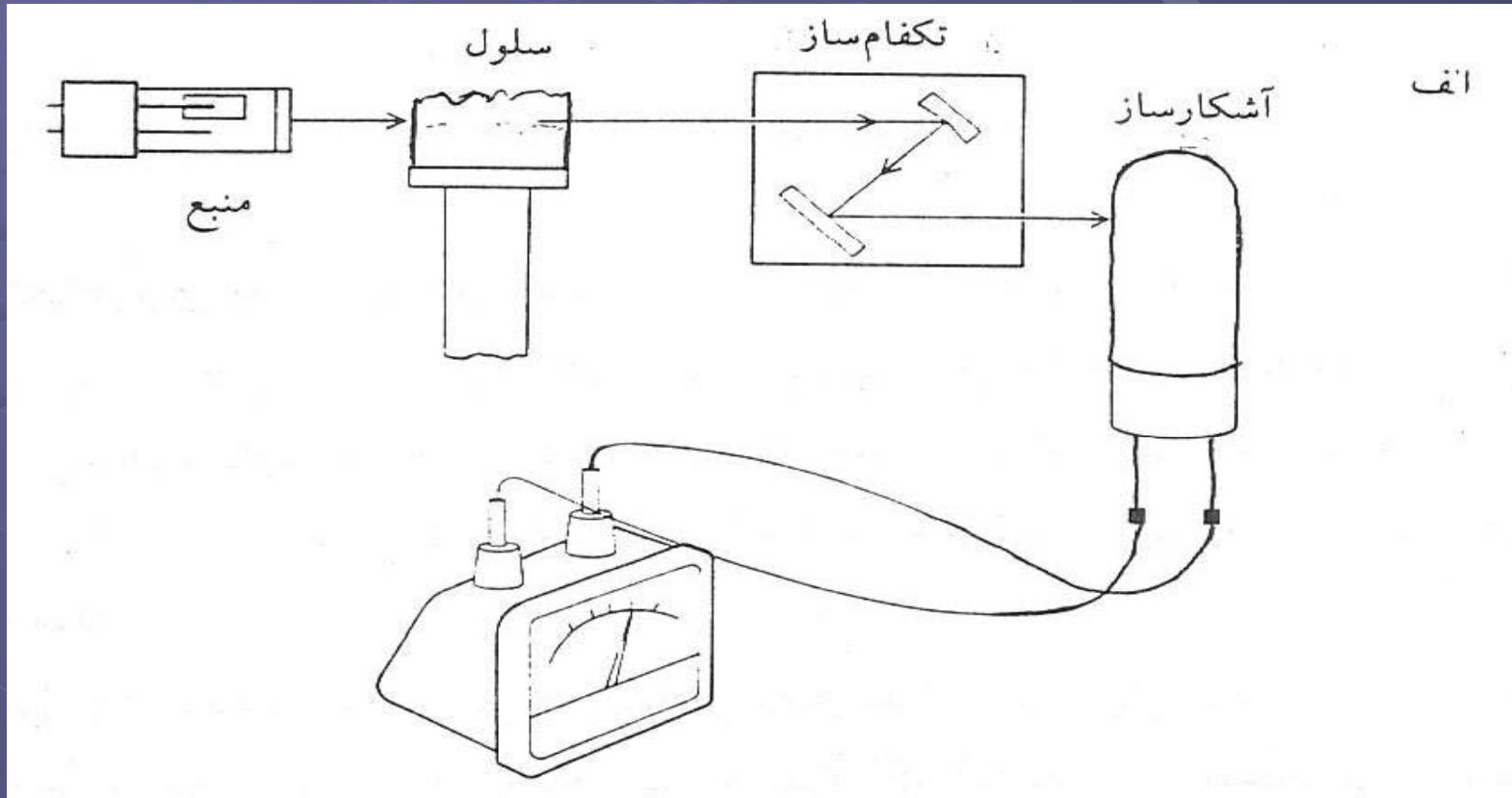
اجزاء در جذب اتمي :



● در نشر اتمي ← منبع تابش نداريم



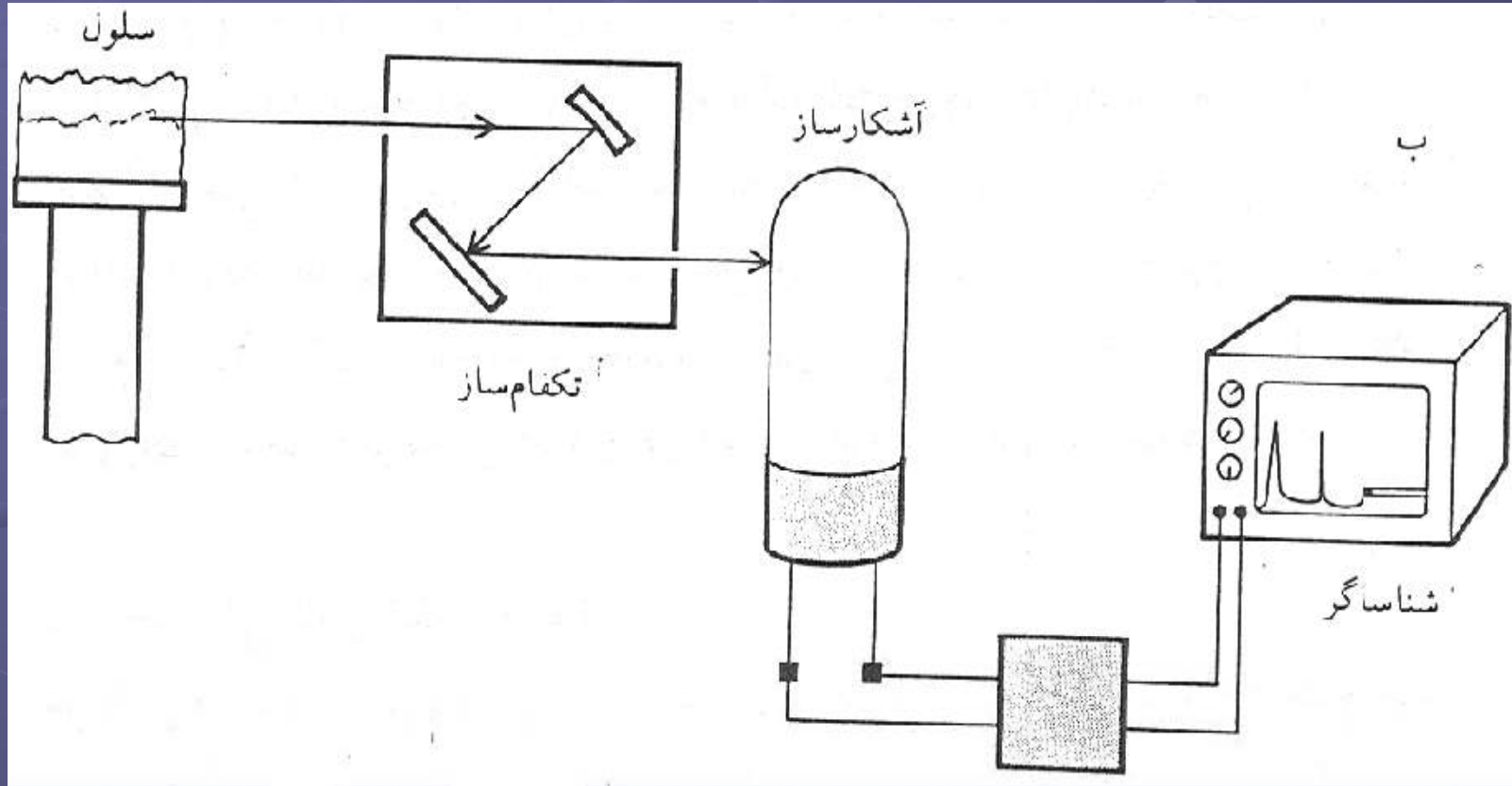
دانشگاه پیام نور



طیف نورسنج جذب اتمی



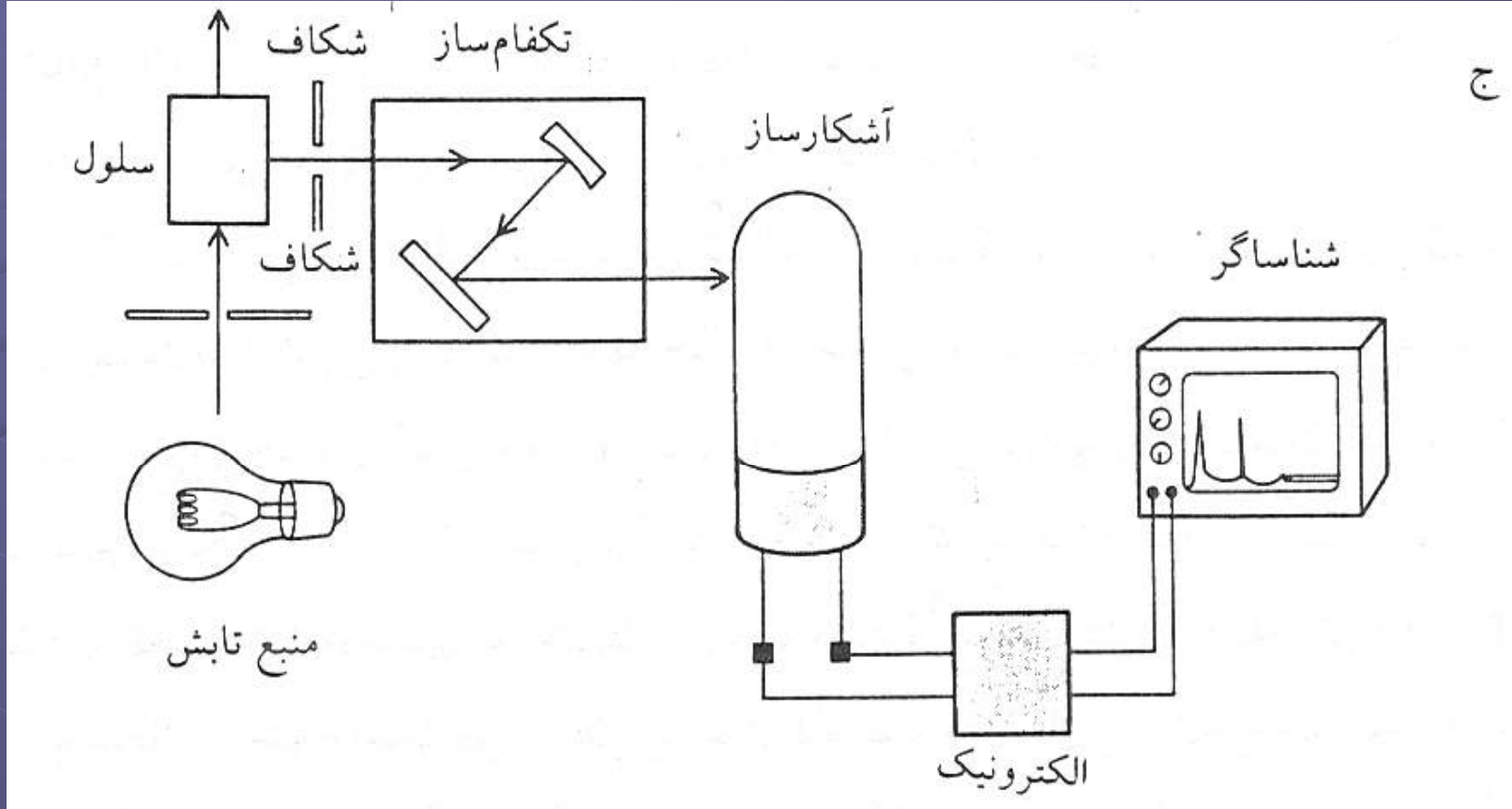
دانشگاه پیام نور



طیف نورسنج نشر اتمی



دانشگاه پیام نور



طیف نورسنج فلوئورسانس اتمی

● منابع تابش :

- خطی ← لامپهای کاتد توخالی و لامپهای تخلیه بدون الکتروود
- پیوسته ← لیزرها ، لامپهای قوس‌گزنون و لامپ دوتریم.

● لامپهای تخلیه بدون الکتروود :

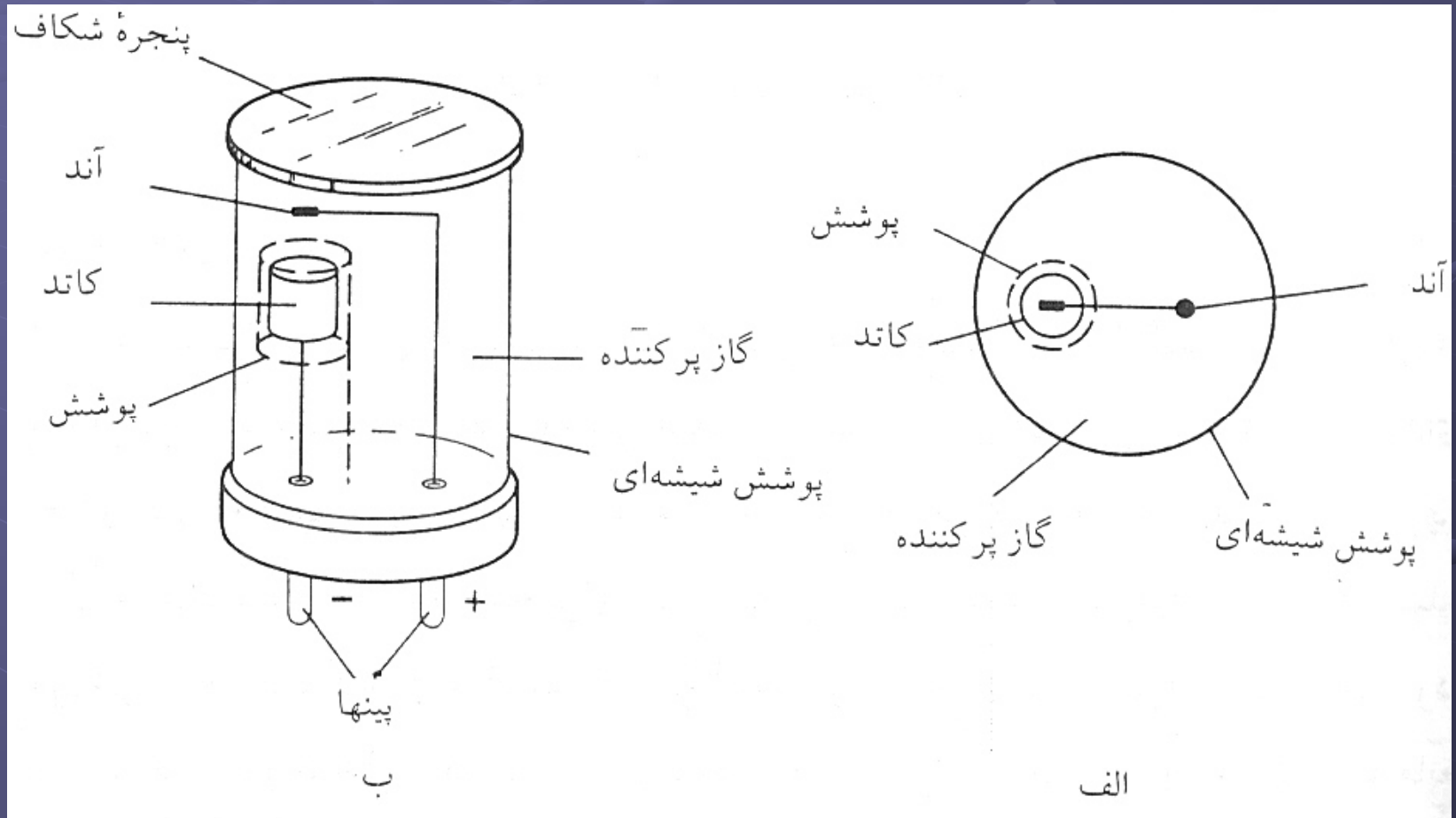
- بیشترین شدت تابش
- باریکترین پهنای تابش





دانشگاه پیام نور

• لامپ با کاتد توخالی

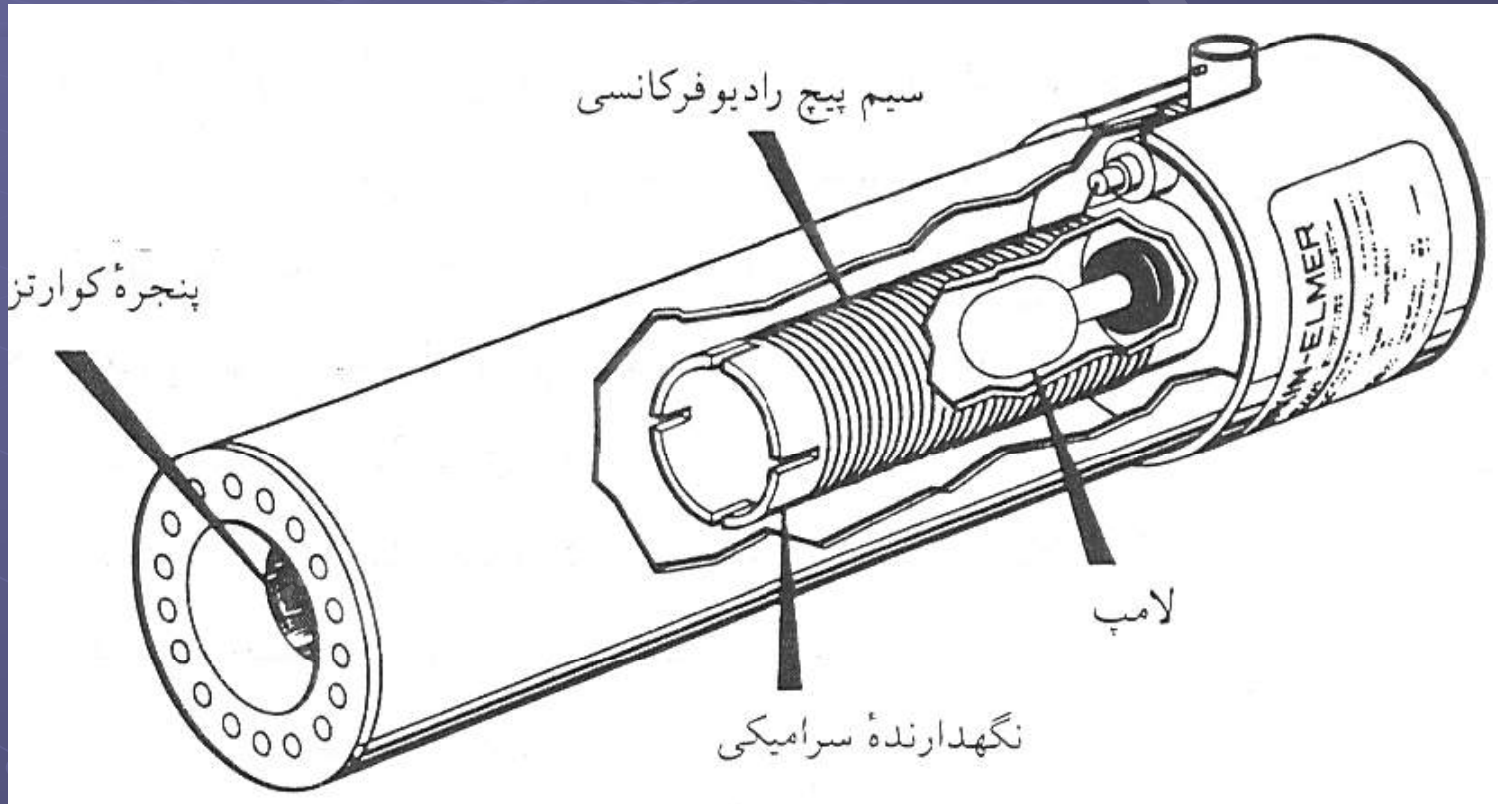


طرح ساده لامپ با کاتد توخالی (الف) دید از بغل، (ب) دید از جلو



دانشگاه پیام نور

لامپ تخلیه بدون الکتروود





دانشگاه پیام نور

● اتمسازها

← شعله‌ها

محلول نمونه به صورت قطره‌های ریز به داخل شعله ، پاشیده شده و به علت گرمای زیاد حلال موجود به سرعت بخار می‌شود ذرات جامد باقیمانده نوب شده و به مایع تبدیل می‌شوند سپس به حالت گازی درآمده و به اتم تفکیک می‌شوند.

← کوره‌های گرافیتی

دما تا 30000°C ← حساسیت بهتر و حد تشخیص کمتر

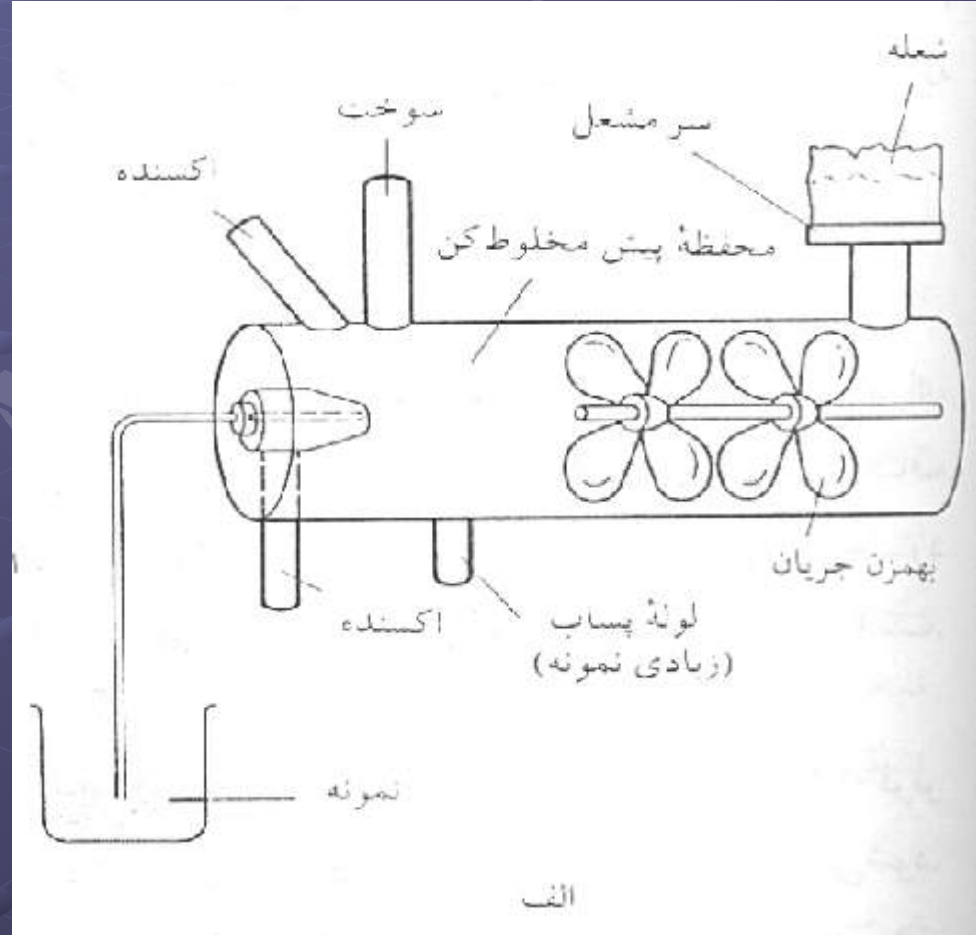
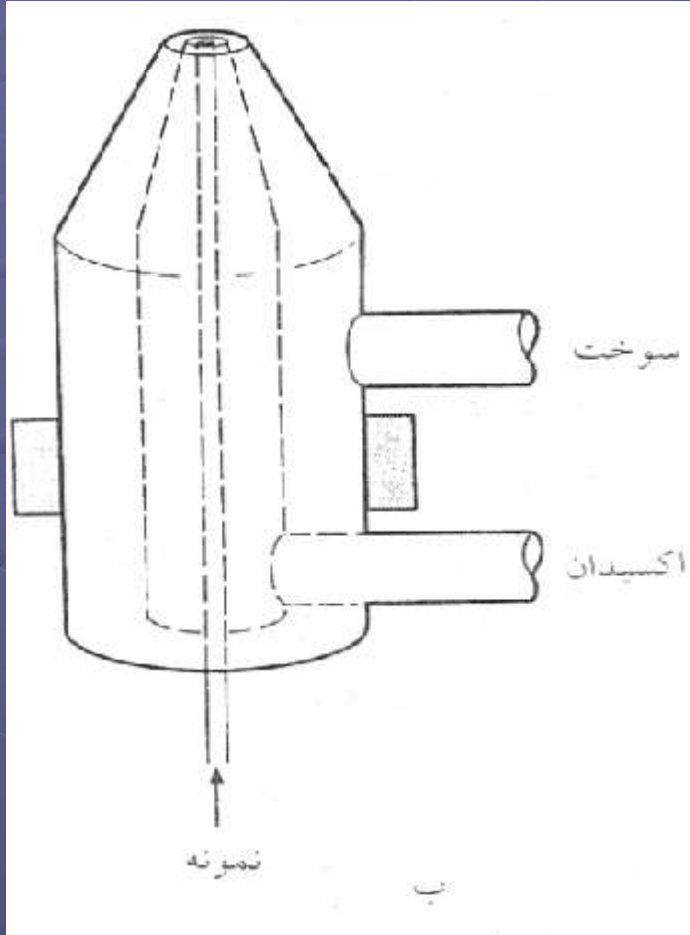
● مشعل

← پیش مخلوطکن

← تمام مصرف کن



دانشگاه پیام نور





دانشگاه پیام نور

● انواع شعله‌های متداول و درجه حرارت آنها

سخت	اکسیدان	درجه حرارت تقریبی، °C
گاز طبیعی	هوا	۱۸۰۰
پروپان	هوا	۱۹۰۰
هیدروژن	هوا	۲۰۰۰
استیلن	هوا	۲۳۰۰
هیدروژن	اکسیژن	۲۷۰۰
استیلن	نیتروژن و اکسید	۲۸۰۰
استیلن	اکسیژن	۳۱۰۰



● تکفامساز

← برای انتخاب دقیقتر طول موج ← عرض شکاف $2/0$ ، $5/0$ و یا 1

● جزء پاشنده

← معمولاً شبکه

● آشکارساز

← فوتو تکثیر کننده

● پرتو ← آشکارساز ← به جریان الکتریکی تبدیل می شود ←
تقویت ← ثبت



● مزاحمت‌ها در طیف نوریسنجی

1 - شیمیایی

2 - یونش

3 - طیفی

4 - زمینه‌ای

● مزاحمت شیمیایی

ناشی از واکنش‌های اتفاق افتاده درون شعله می‌باشد. مثل تبدیل آلومینیوم و آهن به اکسیدهای دیرگداز Al_2O_3 و Fe_2O_3 در حضور اکسیژن.

● راه‌های حذف مزاحمت شیمیایی

← بالا بردن دما

← افزایش ماده رها ساز



دانشگاه پیام نور

● مزاحمت یونش

زمانیکه تعداد زیادی از اتمها درون شعله یونیزه می‌شوند و باعث کاهش اتمهای جذب کننده تابش می‌شوند.

● انرژی یونش عناصر قلیایی و قلیایی خاکی نسبتاً کم ←

نسبت به سایر عناصر بیشتر یونیزه می‌شوند

● راههای حذف مزاحمت یونشی :

← کاهش دمای شعله (مثل استفاده از شعله پروپان - هوا)

← افزایش تعداد نسبتاً زیادی از یک عنصر با انرژی یونش

کم به محلول‌های استاندارد و نمونه



● مزاحمت طیفی

زمانی که دو عنصر یا یک عنصر و یک ترکیب چند اتمی درون سلول در طول موج مورد تجزیه تابش جذب یا نشر می‌کنند.

اگر ترکیب مزاحم تابش را جذب کند ← خطای مثبت

اگر ترکیب مزاحم تابش را نشر کند ← خطای منفی

● راههای حذف مزاحمت طیفی :

1 - آگاهی از وضعیت اجزاء تشکیل دهنده نمونه و استفاده از سایر خطوط طیفی

2 - جداسازی جزء مزاحم قبل از تجزیه



دانشگاه پیام نور

● مزاحمت زمینه‌ای

معمولاً توسط جذب گونه‌های چند اتمی یا پراکندگی تابش درون سلول ایجاد می‌شود و برای حذف آن از روش افزایش استاندارد نمی‌توان استفاده کرد.

● برای حذف مزاحم زمینه‌ای ← مقدار جذب مربوط به زمینه تعیین و از جذب کل کم شود تا جذب تصحیح شده مربوط به آنالیت بدست آید.



دانشگاه پیام نور

● راههای حذف مزاحمت زمینه‌ای :

الف - پیدا کردن طول موجی که در آن آنالیت جذب نداشته باشد اما زمینه جذب داشته باشد. سپس اندازه‌گیری یکبار در طول موج عنصر مورد تجزیه و بار دیگر در طول موج زمینه

← کم کردن جذب زمینه از جذب کل

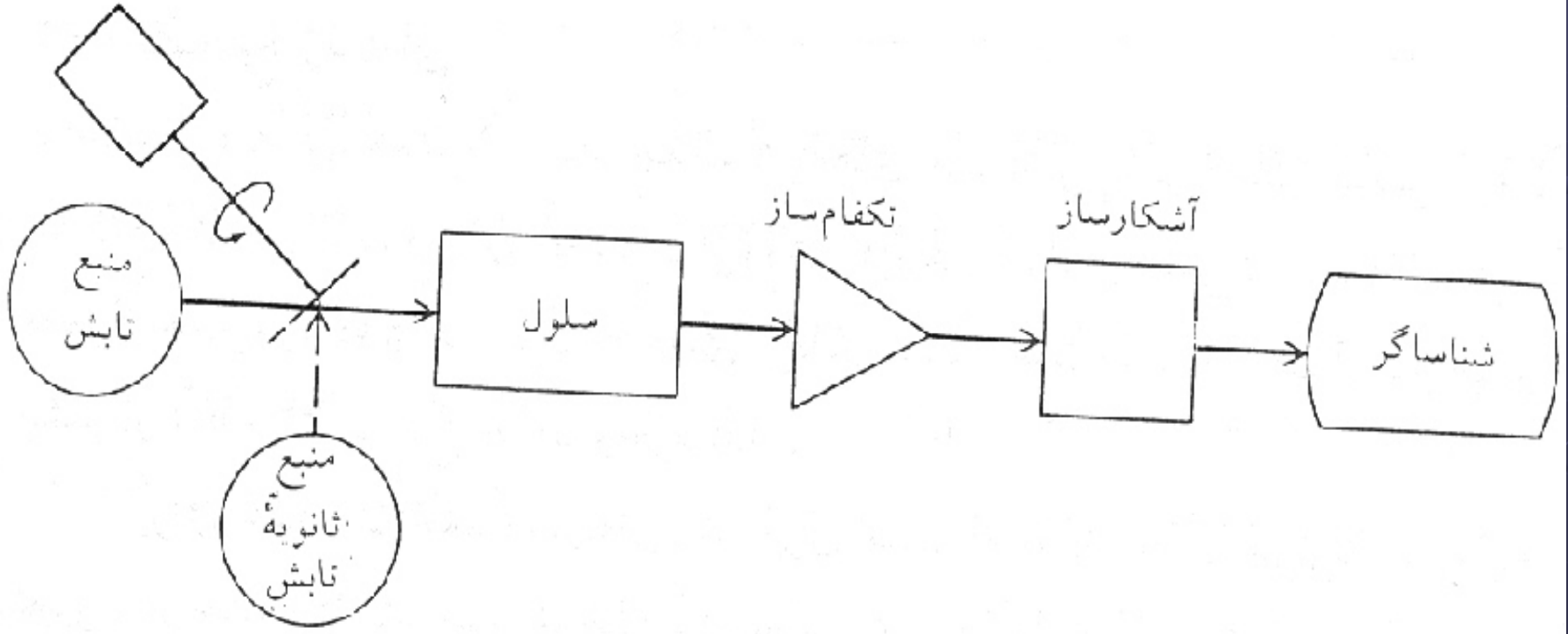
← بدست آوردن جذب تصحیح شده برای آنالیت

ب - استفاده از دستگاه‌های دوپرتویی



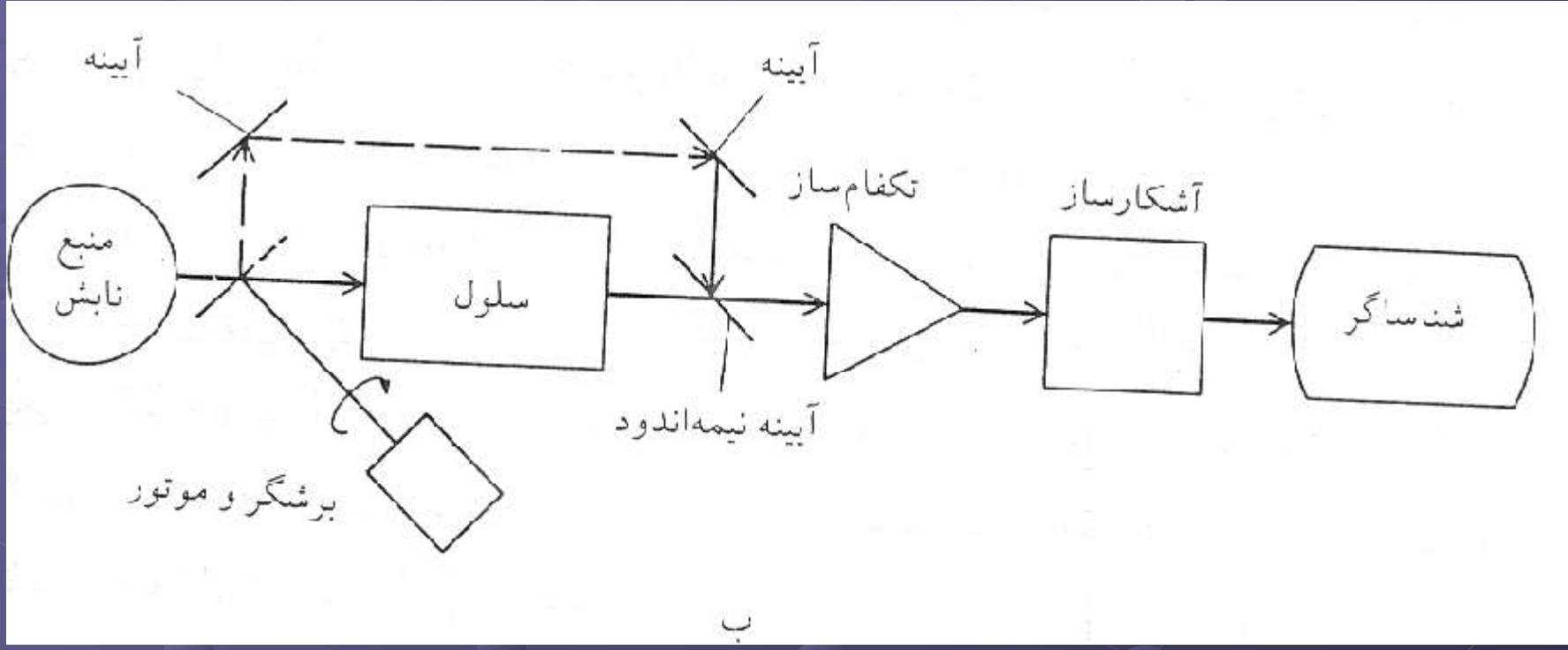
دانشگاه پیام نور

برشگر و موتور



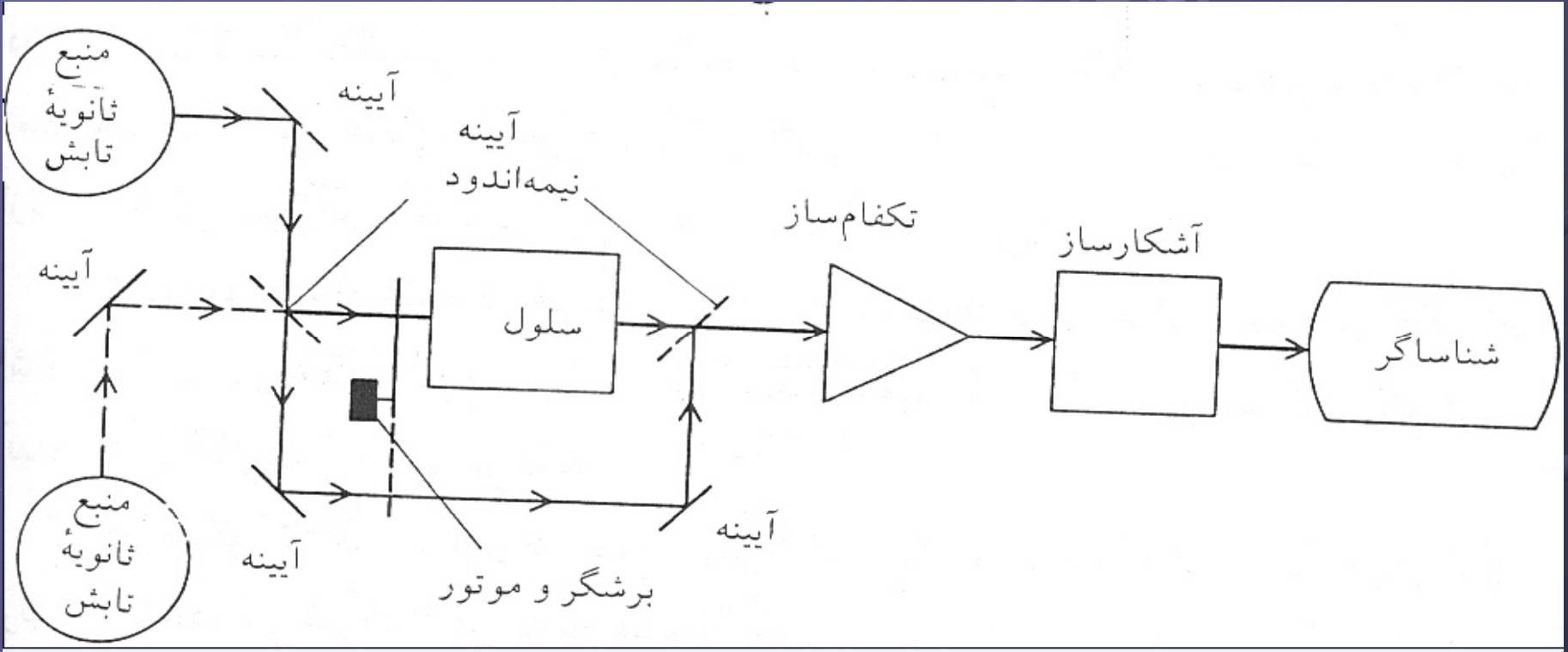


دانشگاه پیام نور





دانشگاه پیام نور





● کاربرد و روشهای تجزیه

طیف نورسنجی جذب و نشر اتمی یک روش تجزیه کمی است و کاربرد چندانی در تجزیه کیفی ندارد.

در تجزیه کمی فلزات ، مواد معدنی ، فرآورده های صنایع کانی غیر فلزی و فلزی ، سرامیکها ، سیمانها ، مواد معدنی موجود در سیستم های زنده و آب های سطحی و زیرزمینی و ... مورد استفاده قرار می گیرد.



دانشگاه پیام نور

● دو روش تجزیه کمی رایج :

← روش نمودار کار

← روش افزایش استاندارد ← ابتدا میزان جذب مقدار معینی از محلول مجهول را درون شعله یادداشت کرده ، سپس مقدار معلوم (a میلی لیتر) از محلول استاندارد به محلول مجهول افزوده و جذب آن اندازه گیری می شود.

$$\frac{x}{x + a} = \frac{c}{b}$$

c ← عدد خوانده شده برای حالت اول

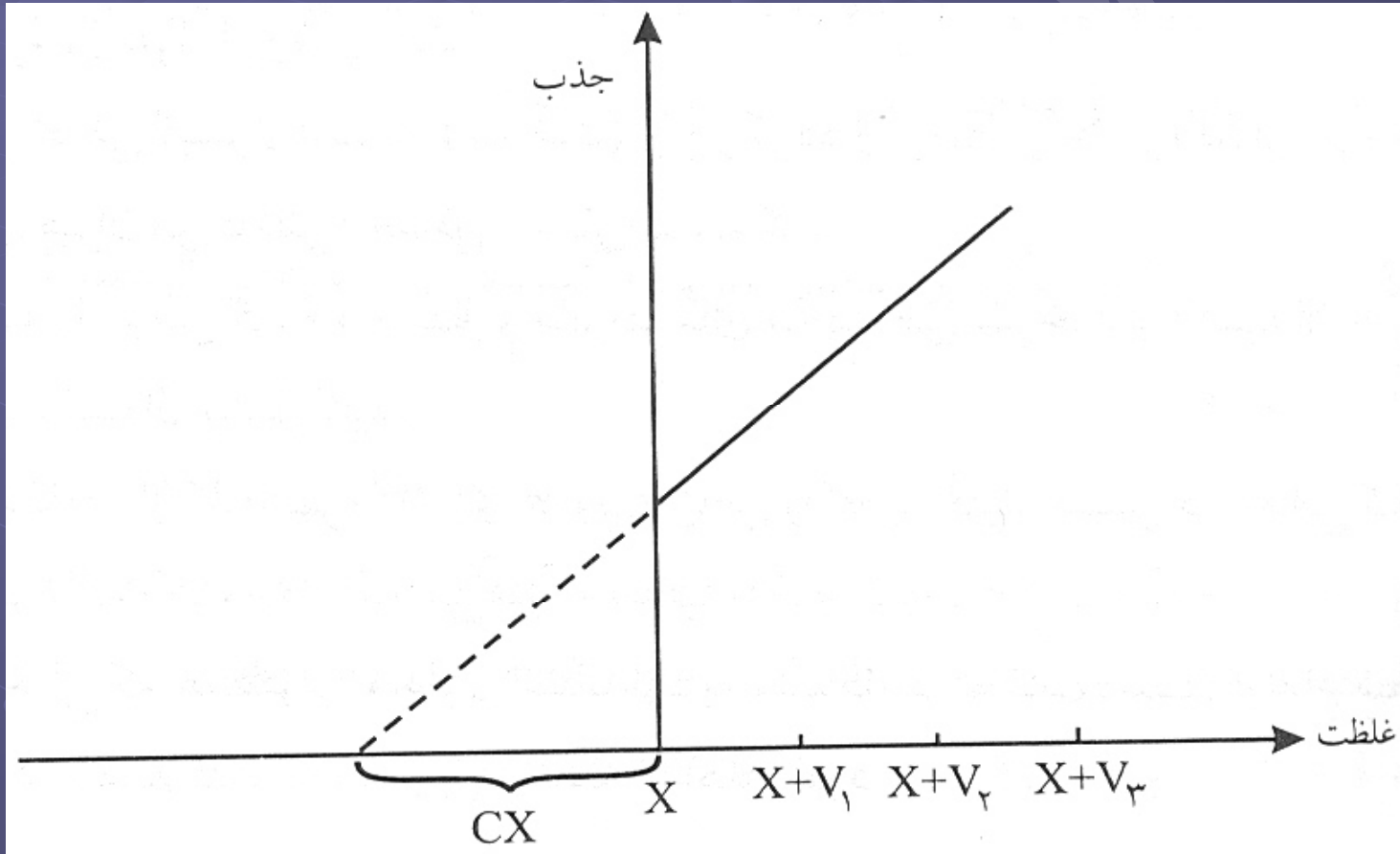
b ← عدد خوانده شده برای حالت دوم

x ← غلظت نمونه



دانشگاه پیام نور

روش افزایش استاندارد متعدد :





دانشگاه پیام نور

حساسیت

← عبارتست از مقدار ppm یک عنصر که بتواند مقدار جذبی برابر 0044/0 ایجاد کند.

حد تشخیص

← مقداری از عنصر که بتواند پاسخی معادل دو برابر انحراف استاندارد زمینه در آشکارساز ایجاد کند.

● مقدار حساسیت برای عناصر مختلف در روش جذب اتمی $\leftarrow 3 \times 10^{-4}$ الی 20 ppm



● طرز کار با دستگاه جذب اتمی

- 1 - روشن کردن کلید اصلی ، انتخاب طول موج مناسب و عرض شکاف ، قرار دادن لامپ در جایگاه و تنظیم موقعیت لامپ
- 2 - روشن کردن کمپرسور هوا
- 3 - باز کردن شیر اصلی و تنظیم فشار آن
- 4 - روشن کردن شعله و تنظیم سوخت و اکسیژن
- 5 - صفر کردن جذب با آب مقطر یا بلانک
- 6 - تنظیم شعله در حالتیکه غلیظترین محلول استاندارد به دستگاه داده شود
- 7 - اندازه گیری جذب محلول های استاندارد از رقیق به غلیظ
- 8 - اندازه گیری جذب محلول
- 9 - خاموش کردن دستگاه به ترتیب : کلید لامپ ، بستن شیر استیلن ، کمپرسور هوا ، کلید اصلی دستگاه



● طرز کار با دستگاه نشر اتمی

← مانند جذب با این تفاوت که :

1 - قرار دادن دستگاه در موقعیت FES

2 - لامپ در دستگاه نباشد

3 - در حالیکه بلانک یا آب مقطر به دستگاه داده شده ،

انرژی در مقیاس انرژی حداقل است و باید نشر

صفر خوانده شود.



دانشگاه پیام نور

● آزمایش 2 - 2 - بررسی مزاحمت‌های یونهای Na^+ ، K^+ ، Ca^{2+} در طیف بینی نشر اتمی

● مقدمه

یونهای سدیم و پتاسیم در روش نشری مزاحم یکدیگر هستند و مزاحمت آنها مثبت است. در این آزمایش درصد مزاحمت هر یک از یونها روی یکدیگر بررسی خواهد شد.

● یون Al^{3+} برای اندازه‌گیری Ca^{2+} مزاحمت ایجاد می‌کند ← مزاحمت منفی



● آزمایش 2 - 3 - اندازه‌گیری کلسیم و پتاسیم در یک نمونه طبیعی به روش نشری

● روش آماده سازی نمونه‌های بیولوژیکی

← خاکستر کردن خشک

← خاکستر کردن مرطوب

معایب ← - احتمال انفجار

- در تجزیه مقادیر کم کاربرد ندارد



دانشگاه پیام نور

● آزمایش 2 - 4 - تعیین تعداد کلسیم در یک محلول و بررسی مزاحمت فسفات بر روی آن بروش جذب اتمی

● مهمترین منابع وارد کننده کلسیم به آب

← مواد معدنی مانند گچ ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

← دولومیت ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)

← کلسیم سولفات

● تهیه محلول استاندارد کلسیم

← انحلال کلسیم کربنات بسیار خالص در اسید هیدروکلریک رقیق





● مزاحمت اورتو فسفات

در اندازه‌گیری کلسیم ، استرانسیم و باریم ← در دمایی بالا شعله واکنش با اورتو فسفات ← تشکیل ترکیبات اورتو فسفات ← تبدیل به پیرو فسفات



● راه حذف این مزاحمت در اندازه‌گیری کلسیم

← افزودن لانتانیم (عامل الکترون دهنده) ← با فسفات موجود در محلول ترکیب لانتانیم فسفات ایجاد می‌کند ← مانع تشکیل پیرو فسفات کلسیم می‌شود.



فصل سوم

طيف نورسنجي زير قرمز

Infrared Spectrometry



مقدمه

محدوده طبیعی ← طول موج 75/0 الي 3000 ميكرون (13000 الي 33 Cm^{-1})

مفيدترین بخش ← طول موج 5/2 الي 15 ميكرون (4000 الي 667 Cm^{-1})

← بخش زیرقرمز (Infrared)



● ناحیه IR

IR دور ← 10 الي 667 Cm^{-1} ← گستره انرژي ارتعاشي کم

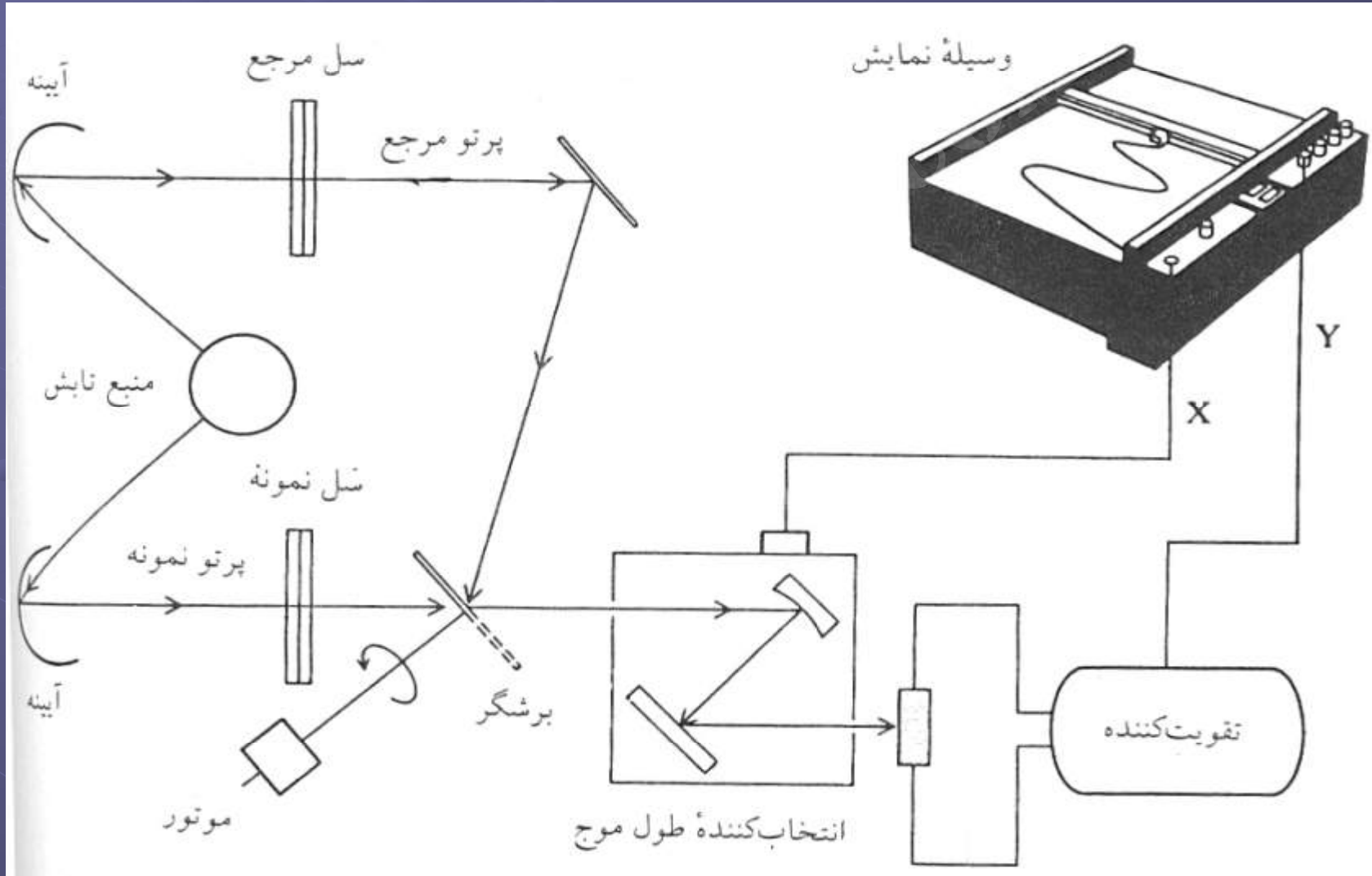
IR معمولي ← 667 الي 4000 Cm^{-1} ← ارتعاشات مولکولي ترکیبات آلي

IR نزديک ← 4000 الي 13000 Cm^{-1} ← ارتعاشات با انرژي زياد

دستگاه هوری :



دانشگاه پیام نور





دانشگاه پیام نور

● منابع تابش

← دارای انرژی و شدت کم ← معمولاً فیلمان ساخته شده از مواد خنثایی که در حدود 1500 الی 2000 درجه کلوین گرم می‌شوند
← دارای منحنی‌های مشخصه جسم سیاه هستند.

● منابع نور رایج

- ← تابشگر نرنست
- ← گلوبار
- ← پیچه نیکروم
- ← لیزرهای تنظیم پذیر



● جایگاه نمونه و نمونه‌گذاری

مشکل اصلی در تهیه سلها

← تقریباً همه مواد پرتو زیر قرمز را جذب می‌کنند ← فقط مواد با
خصالت یونی زیاد در ناحیه زیر قرمز ارتعاشی ندارند

← غالباً از هالیدهای قلیایی بویژه پتاسیم کلراید یا پتاسیم برومید و
سدیم کلراید یا سدیم برومید استفاده می‌شود

← مشکل نم‌گیر بودن زیاد و کدر شدن در مجاورت آب



دانشگاه پیام نور

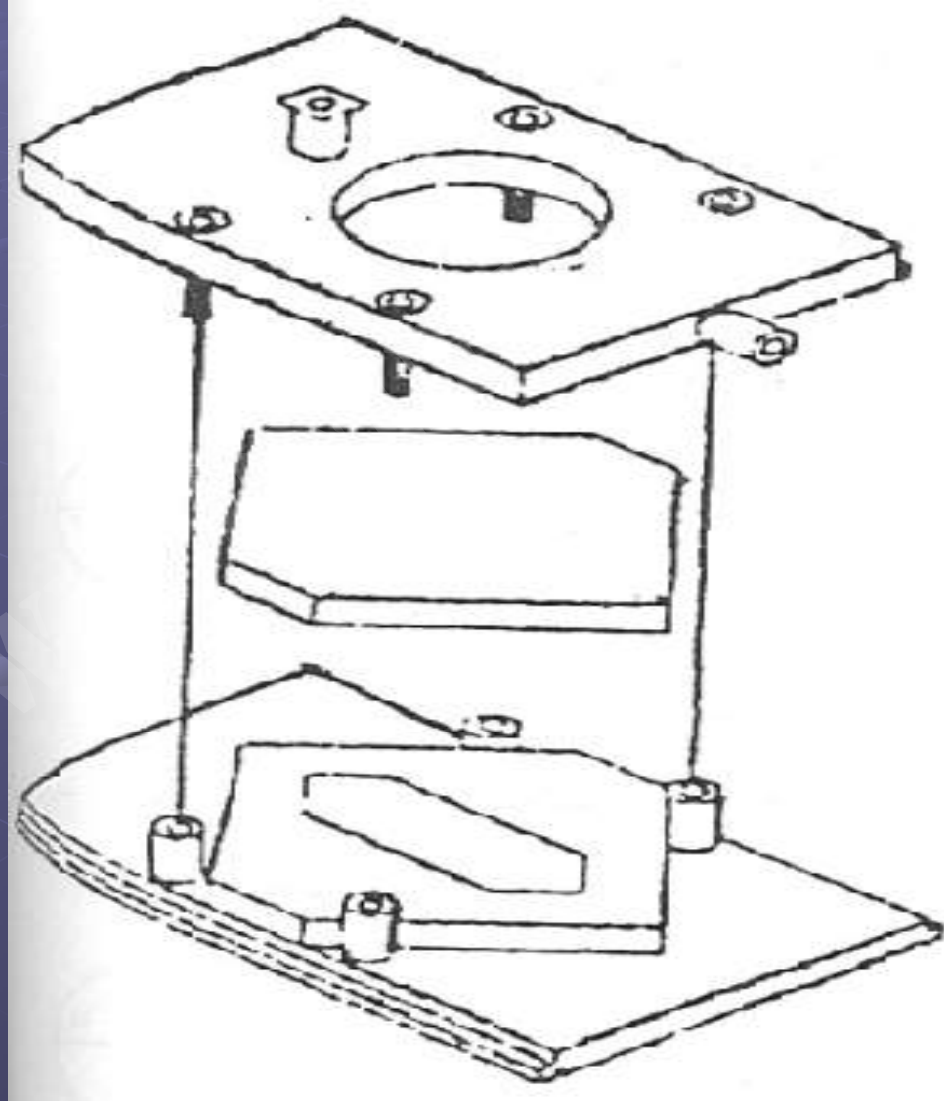
برخی سلولها و محدوده کاربرد آنها در زیر قرمز

توضیحات	محدوده عدد موج، cm^{-1}	جنس سلول
مفید در محلولهای آبی	۲۵۰۰۰-۴۲۵	AgCl
مفید در محلولهای آبی	۶۷۰۰-۱۱۰۰	CaF _۲
رطوبت گیر	۴۰۰۰-۶۰۰	NaCl
رطوبت گیر	۴۰۰۰-۴۰۰	KBr
مفید در زیرقرمز دور	۱۰۰۰۰-۲۰۰	CsI
مفید در زیرقرمز دور	۶۰۰-۳۳	پلی اتیلن



دانشگاه پیام نور

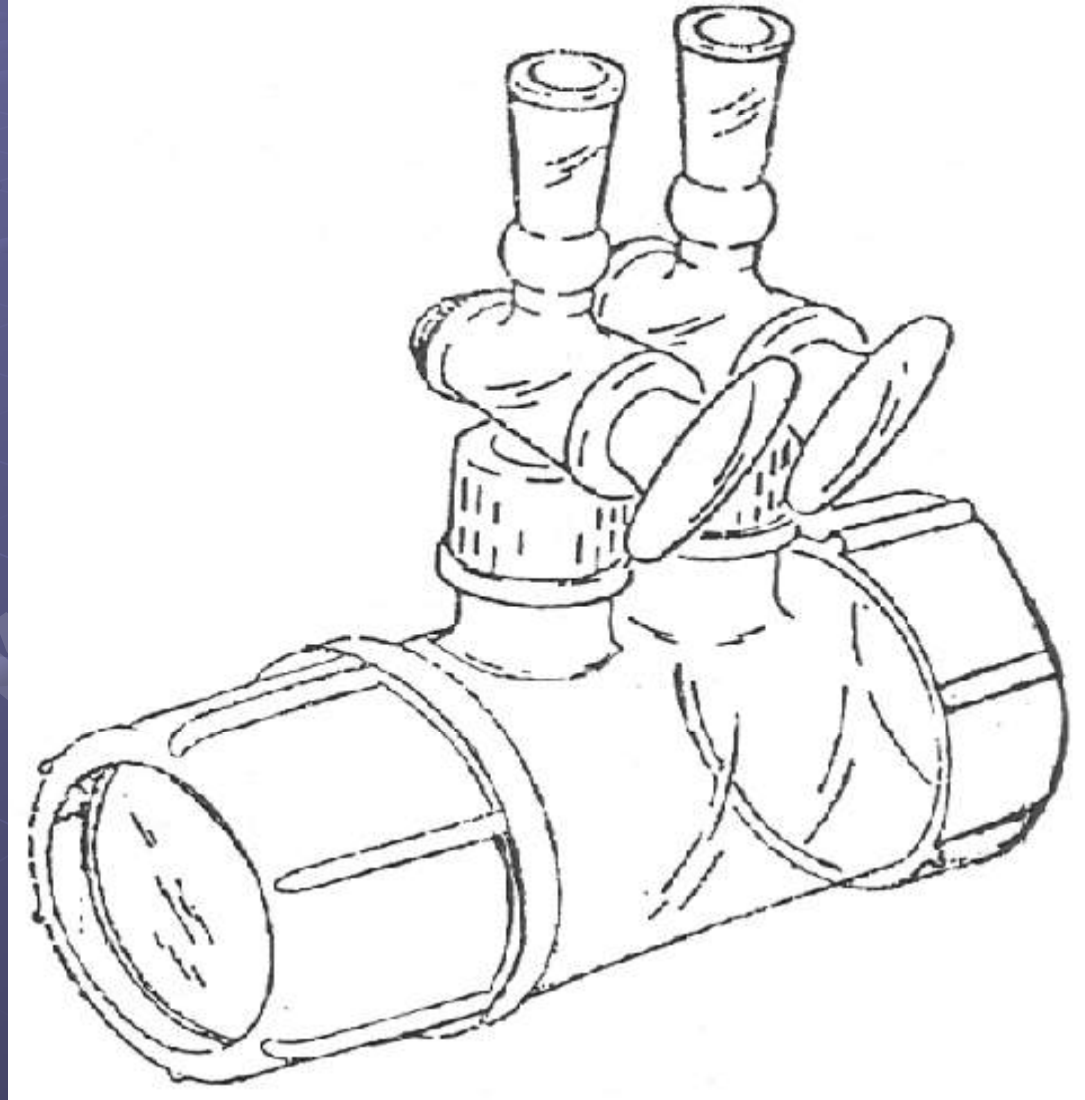
سلول مایعی باز درطیف نورسنجی زیرقرمز





دانشگاه پیام نور

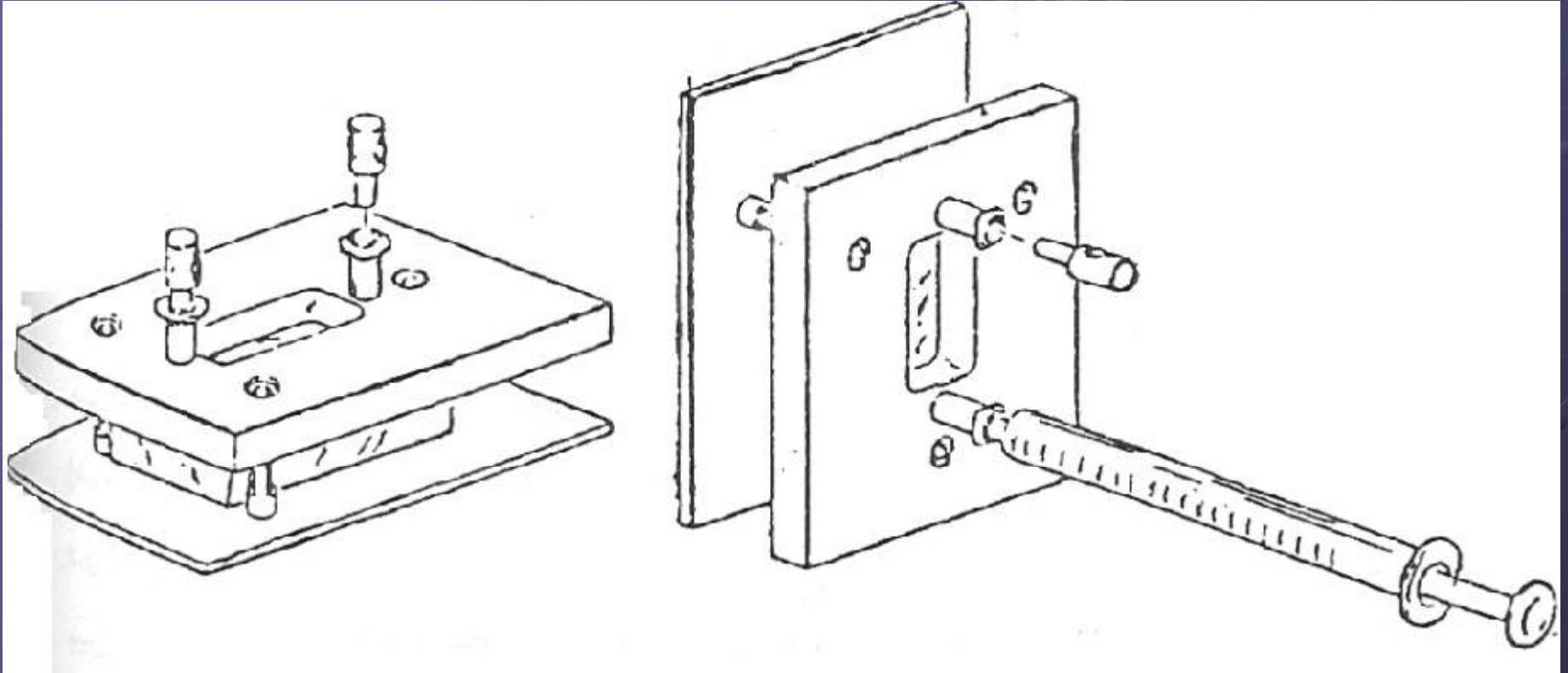
سلول گاز در طیف نورسنجی زیر قرمز





دانشگاه پیام نور

سلول مایعی بسته در طیف نورسنجی زیر قرمز





دانشگاه پیام نور

روش‌های موجود برای طیف‌گیری نمونه‌های جامد

← 1 - مُل

← 2 - قرص

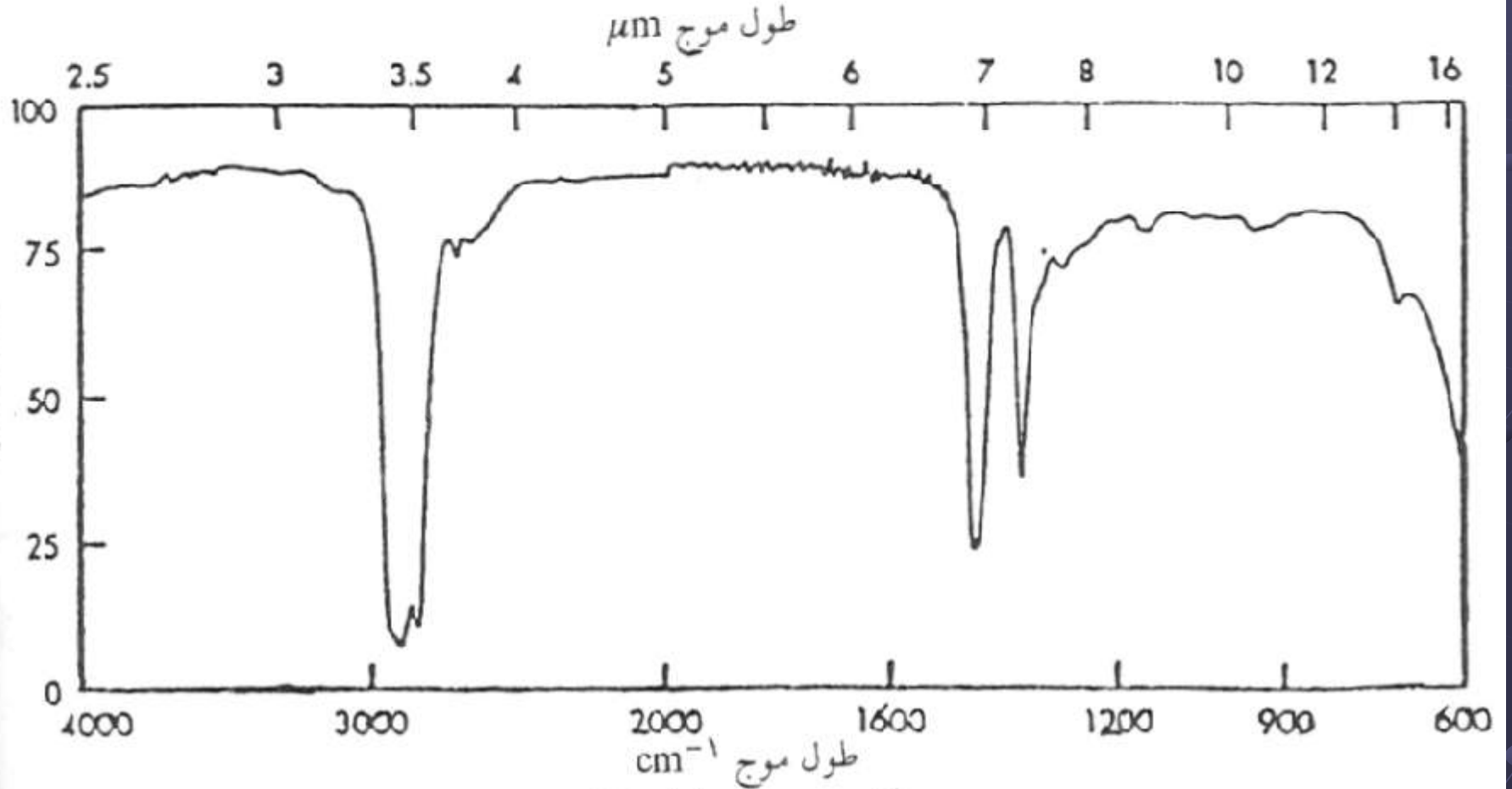
1 - روش مُل

← 2 تا 10 میلی‌گرم از نمونه پودر شده با عامل مُل کننده (موادی که محدوده وسیعی از فرکانس‌های زیر قرمز را از خود عبور می‌دهند مثل هیدروکربن نفتی سنگین نوجال) سایید می‌شود ← مُل حاصل باید یکنواخت باشد ← آن را روی یک صفحه نازک از هالید قلیایی پخش کرده ← بین دو صفحه هالید قلیایی قرار می‌دهند ← انجام طیف‌گیری



دانشگاه پیام نور

طیف زیرقرمز عامل مثل کننده (نوجال)





● 2 - روش قرص

← رایجترین تهیه قرص KBr

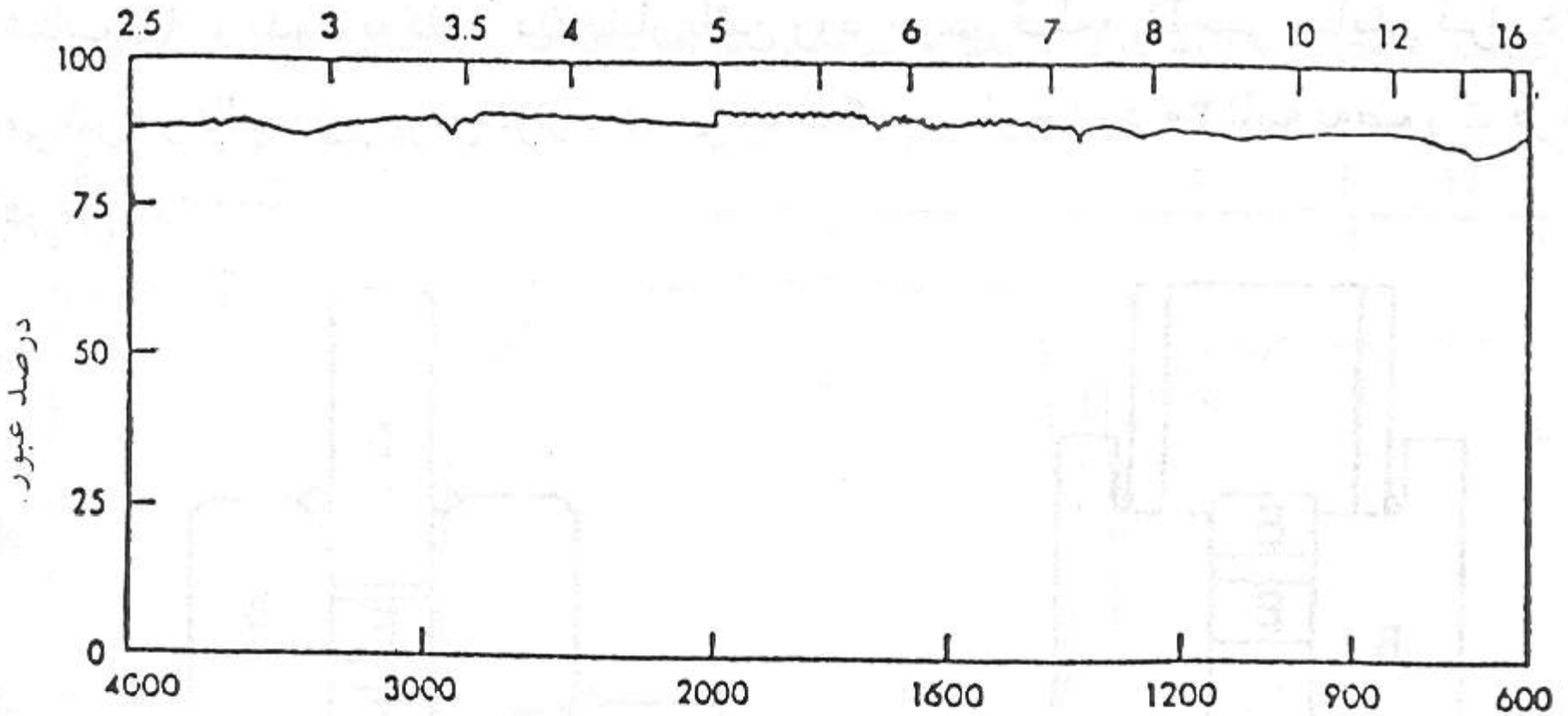
حدود 1 میلی گرم از نمونه ← در هاون کوبیده تا نرم و یکنواخت شود ← در دستگاه پرس در فشار حدود 10 تن برای 30 ثانیه قرار داده می شود ← قرار دادن در جایگاه نمونه ← طیفگیری

KBr در زیر قرمز ارتعاشی ندارد ← در IR جذب نداشته ← مزاحمتی در طیفگیری ندارد



دانشگاه پیام نور

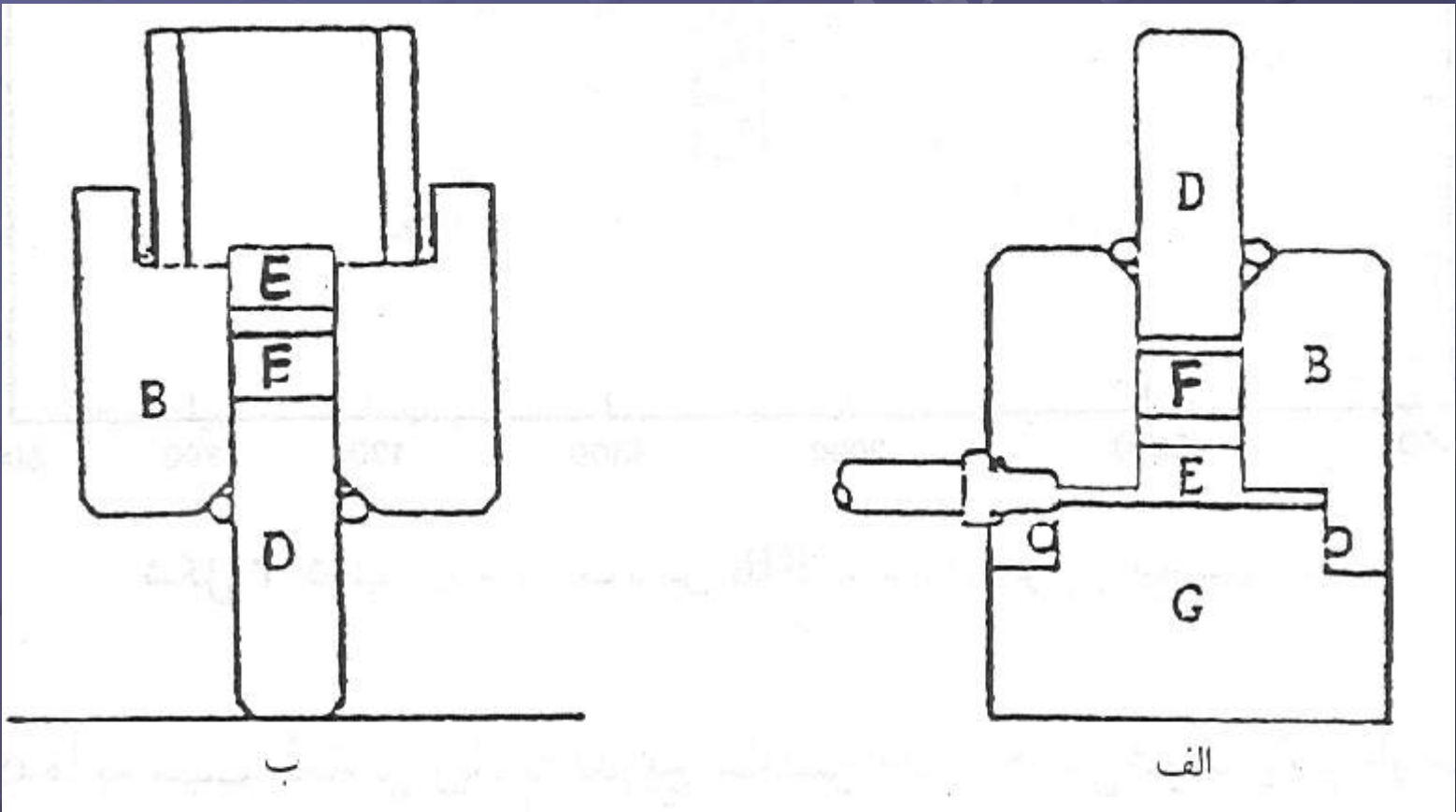
طیف زیرقرمز یک قرص KBr خالص، در زیرقرمز هیچ پیکی ندارد.





دانشگاه پیام نور

قالب آماده شده برای تهیه قرص KBr (الف) برای تهیه قرص، (ب) برای بیرون آوردن قرص





تکفامساز

عبارتست از ← يك سيستم شكاف متغير ورودی و خروجی ، يك یا چند وسیله پاشنده و چند آینه برای تاباندن و متمرکز کردن تابش.

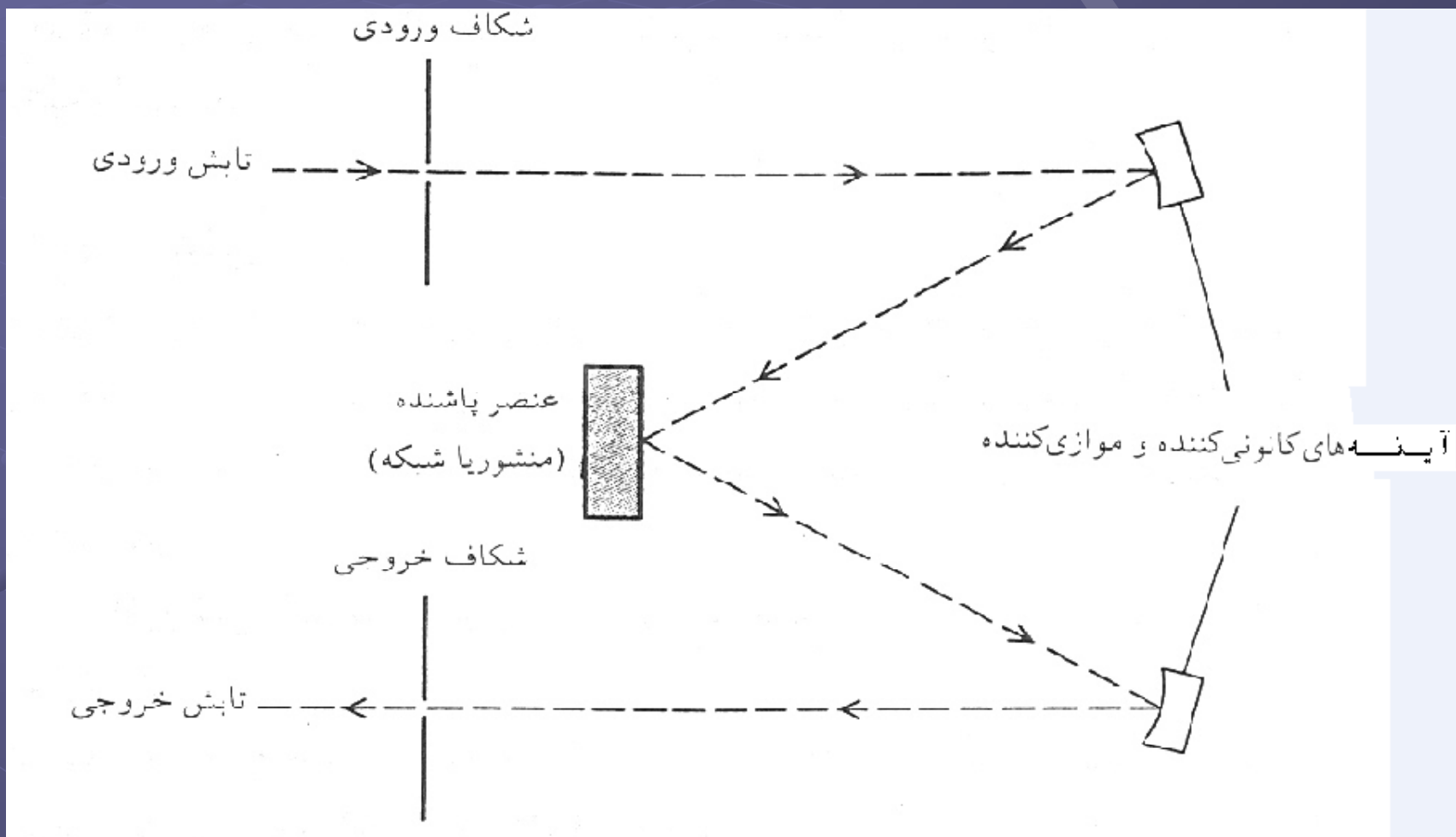
تکفامسازها در IR

- ← منشورها
- ← شبکه‌ها ← مزایا اتلاف انرژی کم ←
تفکیک بهتر
- ← خطی بودن پاشندگی
- ← مقاومت در برابر آب



دانشگاه پیام نور

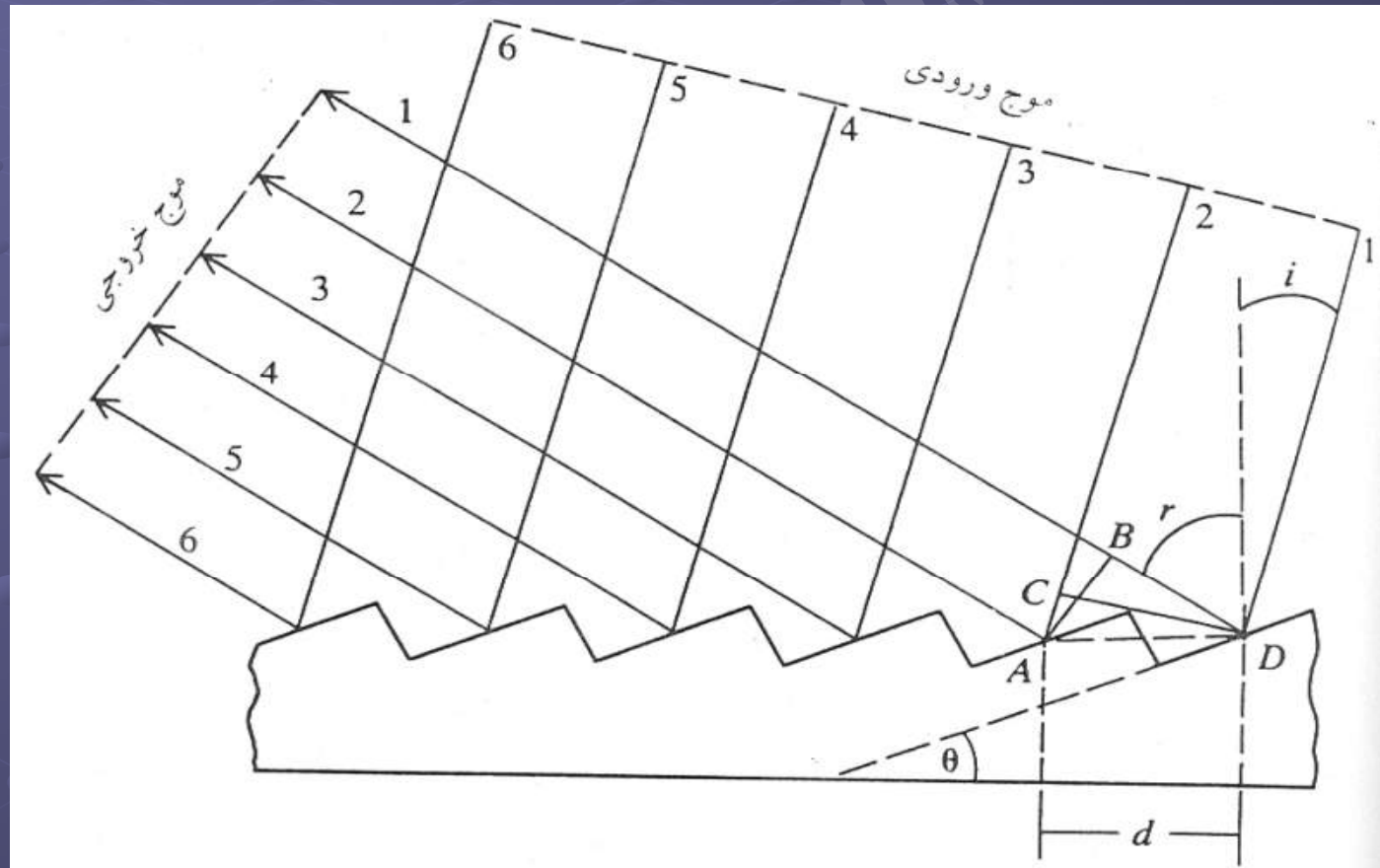
تکفام ساز با اجزای کامل آن در زیر قرمز





دانشگاه پیام نور

شبکه پراش انعکاسی که به عنوان جزء پاشنده استفاده می شود.





● آشکارسازها

← در IR شدت کم و انرژی کم

● انواع آشکارسازها در IR

← 1 - آشکارسازهای فوتونی ← مبتنی بر اثر فوتوهدایتی
برخی از نیمه هادیها

← 2 - آشکارسازهای حرارتی ← ترموکوپلها ، ترمیستورها
یا بلومترها و پنوماتیک

● تجزیه کیفی :



مهمترین کاربرد طیف نورسنجی زیر قرمز عمدتاً شناسایی گروههای عاملی در ترکیبات آلی و معدنی است. یک طیف زیر قرمز به چهار قسمت تقسیم می‌شود :

1 - قسمت اول در محدوده $3700 - 2700\text{cm}^{-1}$ قرار دارد و در آن پیکهای ارتعاشی مربوط به پیوندهای O-H ، N-H ، C-H ، موجود است. بنابراین ، جذب الکلها و آمینها در این محدوده قابل رؤیت است. پیک اسیدها پهنتر از آمینها است. از پیکهای معروف در این محدوده ، پیک C-H آلیفاتیک در $3000 - 2850\text{cm}^{-1}$ است. C-H ترکیبات استیلنی در 3300cm^{-1} و C-H آلدئیدی در $2745 - 2710\text{cm}^{-1}$ مشاهده می‌شوند.



2 - قسمت دوم در محدوده $1850 - 2700 \text{ cm}^{-1}$ قرار دارد که ارتعاشات پیوندهای سه گانه را نشان می‌دهد.

جذب نیتریلها در $2250 - 2225 \text{ cm}^{-1}$ و استیلنیا در cm^{-1} $2190 - 2260$ از گروههای مهم در این قسمت هستند. پیکهای مربوط به ارتعاشات پیوندهای $\text{Si} - \text{H}$ ، $\text{P} - \text{H}$ ، $\text{S} - \text{H}$ ، $\text{H} -$ به علت سنگینی اتمهای گوگرد، فسفر و سیلیسیوم به ترتیب در $2600 - 2550 \text{ cm}^{-1}$ ؛ $2440 - 2350 \text{ cm}^{-1}$ و $2260 - 2090 \text{ cm}^{-1}$ ظاهر می‌شوند.



دانشگاه پیام نور

3 - قسمت سوم در محدوده $1550 - 1950 \text{ cm}^{-1}$ مهمترین قسمت در طیف زیر قرمز است.

از جذبه‌های مشخص در این ناحیه پیک گروه عاملی کربونیل در حدود 1700 cm^{-1} مربوط به ترکیباتی مانند آلدهیدها ، کتونها ، اسیدها ، آمیدها ، اسید هالیدها ، استرها ، انیدریدها و غیره است. پیوندهای $\text{C} \equiv \text{C}$ و $\text{C} \equiv \text{N}$ نیز در این محدوده جذب دارند.



دانشگاه پیام نور

4 - قسمت چهارم که به ناحیه اثر انگشت معروف است در محدوده $1500 - 700\text{cm}^{-1}$ قرار دارد.

علاوه بر ارتعاشات پیوندهای ساده $\text{C} - \text{C}$ که در این قسمت ظاهر می‌شوند، گروه‌های عاملی مانند

$\text{C} - \text{O} - \text{C}$ (اترها و استرها) در حدود 1200cm^{-1} و

$\text{C} - \text{Cl}$ در محدوده $800 - 700\text{cm}^{-1}$ پیک جذب دارند.

محدوده عدد موج برخی از گروه‌های عاملی مهم



گروه‌های عاملی	محدوده عدد موج، cm^{-1}
OH (H_2O , ROH , PhOH) (محلول رقیق)	3700-3600
NH_2 (دو نوار) و NH (یک نوار) (محلول رقیق)	3520-3400
OH (پلیمرها) (جامدات و مایعات)	3500-3250
NH (آمینها و آمیدها)	3500-3060
$\text{-C}\equiv\text{C-H}$ (تیز)	3320-3250
COOH (بهن)	3300-2400
C-H ($\text{C}=\text{C-H}$, Ph-H , CH_3X , CH_2X)	3110-3000
C-H (-CH_3 , -CH_2)	3000-2800
OCH_3	2835-2815
CHO	2750-2700
$\text{-C}\equiv\text{C-}$	2260-2100
CNS , $\text{C}\equiv\text{N}$	2190-2130
C-H (فنیل)	2000-1650
$\text{-C}=\text{C}=\text{C-}$	1980-1950
$\text{C}=\text{O}$	1950-1600
RCONH_2 , RCONHR	1715-1630
-COO- (بهن)	1710-1530
$\text{C}=\text{C}$ (غیر مزدوج، غیر حلقوی)، $\text{C}=\text{N}$	1680-1630
$\text{C}=\text{C}$ (مزدوج یا حلقوی)	1680-1560
RONO , RONO_2	1650-1590
RCONH_2 , RCONHR	1650-1475
فنیل	1615-1590
پیریدین (دوتایی)	1615-1565
$\text{COO}^- \text{M}^+$	1610-1560
PhNO_2	1550-1490

ادامه جدول ۳-۲

گروه‌های عاملی	محدوده عدد موج، cm^{-1}
فنیل	۱۵۱۵-۱۴۸۵
CH_2, CH_3	۱۴۷۵-۱۴۵۰
COOH	۱۴۴۰-۱۴۰۰
CO- CH_2	۱۴۳۰-۱۴۰۰
CO-NH $_2$	۱۴۲۰-۱۴۰۰
$(\text{CH}_2)_3\text{C}$ (دو نوار)	۱۴۰۰-۱۳۶۰
$\text{COO}^- \text{M}^+$ (پهن)	۱۴۰۰-۱۳۱۰
CH_3	۱۳۸۰-۱۳۷۰
$\text{CH}(\text{CH}_2)_2$ (دو نوار)	۱۳۸۰-۱۳۶۰
C-NO $_2$	۱۳۷۰-۱۳۰۰
Ph- CH_2	۱۳۳۰-۱۳۱۰
CF	۱۳۰۰-۱۰۰۰
SiCH_3	۱۲۸۵-۱۲۵۰
C-N- (آروماتیک)	۱۲۸۰-۱۱۸۰
-C-O-C-	۱۲۸۰-۱۱۵۰
$(\text{CH}_2)_3\text{C}$ -	۱۲۵۵-۱۲۴۰
-C-O-C-	۱۲۷۵-۱۰۷۰
-C-N-	۱۲۳۰-۱۱۰۰
C=S	۱۱۶۰-۱۱۰۰
COH	۱۲۰۰-۱۰۰۰
C-NH $_2$	۱۱۲۰-۱۰۳۰
Si-O-Si, Si-O-C	۱۰۹۵-۱۰۱۵
CH=CH $_2$	۱۰۰۰-۹۷۰
C=C-H	۹۸۰-۶۹۰
حلقه‌های آروماتیک	۸۷۰-۶۷۰
R-NH $_2$ (پهن)	۸۶۰-۷۶۰
CH=C (خارج از صفحه)	۸۳۵-۸۰۰
CCl	۷۶۰-۵۱۰
CH=CH (ایزومرهای سیس)	۷۳۰-۶۷۵
CBr	۷۰۰-۵۵۰



دانشگاه پیام نور

برخی گروههای عاملی مهم و عدد موج مربوط به آنها



گروههای عاملی	محدوده عدد موج، cm^{-1}
استیلن	3300-3250 (m یا s)
	2250-2100 (w)
الکل (تمیز)	3350-3250 (s)
	1440-1320 (m یا s)
آلدئید	680-620 (m یا s)
	2820-2810 (m)
	2720-2720 (m)
	1725-1695 (s)
آلکیل	1440-1320 (s)
	2980-2850 (m)
	1470-1450 (m)
	1400-1360 (m)
آمید (CONH_2)	3540-3520 (m)
	3200-3380 (m)
	1680-1600 (s)
	1650-1610 (m)
(CONHR)	3220-3220 (m)
	1680-1640 (s)
	1560-1530 (s)
	1310-1290 (m)
	710-690 (m)
(CONR ₂)	1670-1620 (s)
	3460-3280 (m)
	2830-2810 (m)
	1650-1590 (s)

ادامه جدول ۳-۳



گروههای عاملی	محدوده، عدد موج، cm^{-1}
(نوع دوم)	۱۱۹-۱۱۳۰ (M)
آزمیم	۷۴-۷۰۰ (M)
	۳۲۰۰ (S)
آروماتیک	۱۲۳-۱۳۹۰ (S)
	۲۱۰۰-۳۰۰۰ (M)
	۱۶۳-۱۵۹۰ (M)
	۱۵۱-۱۲۸۰ (M)
	۹۰۰-۶۵۰ (S)
پروپو	۷۰۰-۵۵۰ (M)
ایریدیل	۲۹۸-۲۸۵۰ (M)
	۱۲۰۰-۱۳۱۰ (M)
	۱۳۸۰-۱۳۶۰ (S)
کربونیل	۱۸۷۰-۱۶۵۰ (S, پهن)
کربوکسیلیک اسید	۲۵۵۰ (M) (محلول رقیق)
	۳۰۰۰-۲۲۲۰ (S, پهن)
	۱۷۶۰ (S) (محلول رقیق)
	۱۷۱۰-۱۶۸۰ (S) (تیز)
	۱۴۴۰-۱۴۰۰ (M)
	۹۶۰-۹۰۰ (S)
کلرو	۸۵۰-۶۵۰ (M)
سیانو	۲۱۹۰-۲۱۳۰ (S)
استر	۱۷۶۵-۱۷۲۰ (S)
	۱۲۹۰-۱۱۸۰ (S)
ایتر	۱۲۸۵-۱۱۷۰ (S)
	۱۱۴۰-۱۰۲۰ (S)
فلورید آنیل	۱۴۰۰-۱۰۰۰ (S)
متیل	۲۹۷۰-۱۷۸۰ (S)
	۱۴۷۵-۱۳۵۰ (M)
	۱۲۰۰-۱۳۶۵ (M)
سیلین (CH _۲ , آنکان)	۲۹۴۰-۲۹۲۰ (M)
	۲۸۶۰-۲۸۵۰ (M)
	۱۴۷۰-۱۴۵۰ (M)
(آلکن)	۳۰۹۰-۳۰۷۰ (M)
	۳۰۲۰-۲۹۸۰ (M)

ادامه جدول ۳-۳

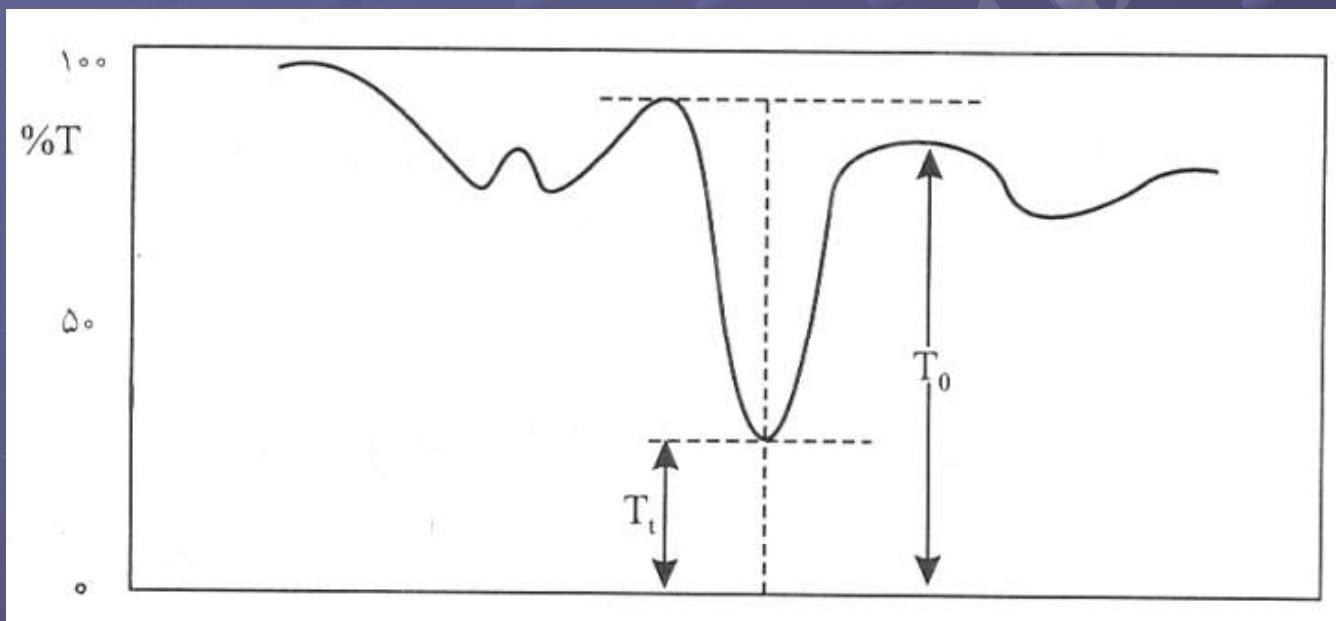
گروههای عاملی	محدوده عدد موج، cm^{-1}
نیتریل	۲۲۴۰-۲۲۲۰ (m)
نیتر و (NO_2 ، آلیفاتیک)	۱۵۷۰-۱۵۵۰ (s)
	۱۳۸۰-۱۳۲۰ (s)
	۹۲۰-۸۳۰ (m)
(آروماتیک)	۱۴۸۰-۱۴۶۰ (s)
پیریدیل ($\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$)	۳۰۸۰-۳۰۲۰ (m)
	۱۶۲۰-۱۵۸۰ (s)
	۱۵۹۰-۱۵۶۰ (s)
	۸۴۰-۷۲۰ (s)
سولفات ($\text{ROSO}_2\text{R}'$)	۱۲۴۰-۱۳۵۰ (s)
	۱۲۳۰-۱۱۵۰ (s)
$(\text{ROSO}_2\text{M})^{++}$	۱۲۶۰-۱۲۱۰ (s)
	۸۱۰-۷۷۰ (s)
سولفونیلک اسید (RSO_2H)	۱۲۵۰-۱۱۵۰ (s، پهن)
تیوسیانات	۲۱۷۵-۲۱۶۰ (m)
تیول	۲۵۹۰-۲۵۶۰ (w)
	۷۰۰-۵۵۰ (w)
وینیل ($\text{CH}_2=\text{CH}-$)	۳۰۹۵-۳۰۸۰ (m)
	۱۶۴۵-۱۶۰۵ (m یا s)
	۱۰۰۰-۹۰۰ (s)



دانشگاه پیام نور

● تجزیه کمی :

● IR بیشتر برای تجزیه کیفی کاربرد دارد و تجزیه کمی در درجه اهمیت بعدی قرار دارد و بر اساس قانون بیر لامبرت صورت می‌گیرد.



استفاده از پیک مناسب در تجزیه کمی ، با اندازه‌گیری مقادیر T_0 و T_t برای محاسبه جذب از رابطه $A = \log \frac{T_0}{T_t}$ و $\log \frac{P_0}{P}$ استفاده می‌شود.



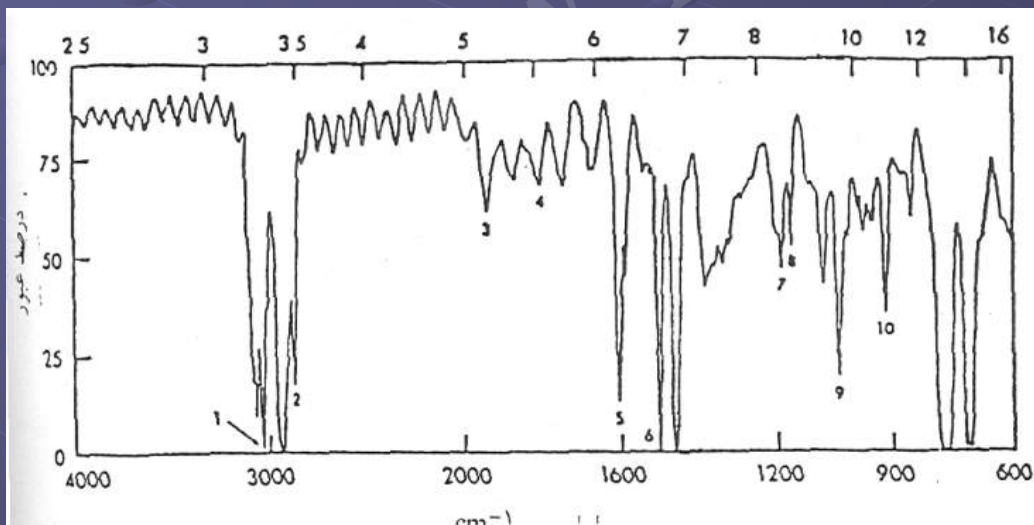
دانشگاه پیام نور



● درجه بندی دستگاه :

هر چند وقت یکبار باید دستگاه توسط یک فیلم نازک و شفاف از جنسی مثل پلی استایرن درجه بندی شود.

● طیف زیر قرمز پلی استایرن ؛ $1(3027)$ ، $2(2851)$ ، $3(1944)$ ، $4(1802)$ ، $5(1601)$ ، $6(1495)$ ، $7(1181)$ ، $8(1154)$ ، $9(1028)$ ، $10(907)$ ، اعداد داخل پرانتز اعداد موج بر حسب cm^{-1} هستند.





فصل چهارم

کروماتوگرافی مایع

Liquid Chromatography (LC)



● مقدمه :

- یکی از مهمترین مراحل تجزیه‌های شیمیایی جداسازی آنالیت از مزاحم‌ها می‌باشد که یکی از مهمترین ابزار برای این عمل کروماتوگرافی می‌باشد.

- در تمام روش‌های کروماتوگرافی اجزای یک مخلوط توسط جریانی از فاز متحرک از داخل فاز ساکن عبور داده می‌شود و جداسازیها بر اساس اختلاف در سرعت مهاجرت اجزای مختلف نمونه انجام می‌شود.

$$K_d = \frac{C_s}{C_M}$$

کروماتوگرافی :



- مایع ← فاز متحرك مایع
 - کروماتوگرافی مایع - جامد ← فاز ساکن جامد
نوع تعادل: جذب سطحی
 - کروماتوگرافی مایع - مایع ← فاز ساکن مایع
نوع تعادل: تقسیم جسم بین دو مایع انتزاج ناپذیر
 - کروماتوگرافی فاز مایع پیوند داده شده
 - کروماتوگرافی ژل - تراوا
 - کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا (HPLC)
- گازی ← فاز متحرك گاز ← گاز - جامد
 - کروماتوگرافی مسطح



دانشگاه پیام نور

● کروماتوگرافی فاز مایع پیونده داده شده ← فاز ساکن
گونه‌های آلی پیوند شده به سطح جامد ← نوع تعادل تقسیمی - جذب سطحی

● کروماتوگرافی ژل تراوا ← فاز ساکن ژل سخت به صورت مایع در لابلای
جامد پلیمری ← نوع تعادل ← اندازه مولکولها

● کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا ← فاز ساکن ذرات نسبتاً کوچک ←
بیشترین کارایی در ستون

● کارماتوگرافی مسطح ← فاز ساکن یک صفحه مسطح یا یک لایه نازک متصل به
یک صفحه مسطح

کاغذی

لایه نازک



دانشگاه پیام نور

● **الکتروفورز** ← از انواع روش‌های کاروماتوگرافی نیست
← ولی مشابهت زیادی دارد

جداسازی ترکیبات باردار در الکتروفورز با استفاده از نیروی الکتروموتوری در سراسر یک فاز ساکن انجام می‌شود. ذرات باردار با سرعتی که به نسبت بار به جرم آنها بستگی دارد به طرف الکتروود مخالف مهاجرت می‌کنند.



دانشگاه پیام نور

● فهرستی از کاربردهای روش‌های جداسازی

WWW.PNUeB.COM



● مفاهیم مهم در کروماتوگرافی :

● کروماتوگرام ← نمودار پاسخ آشکارساز بر حسب زمان یا حجم فاز متحرک

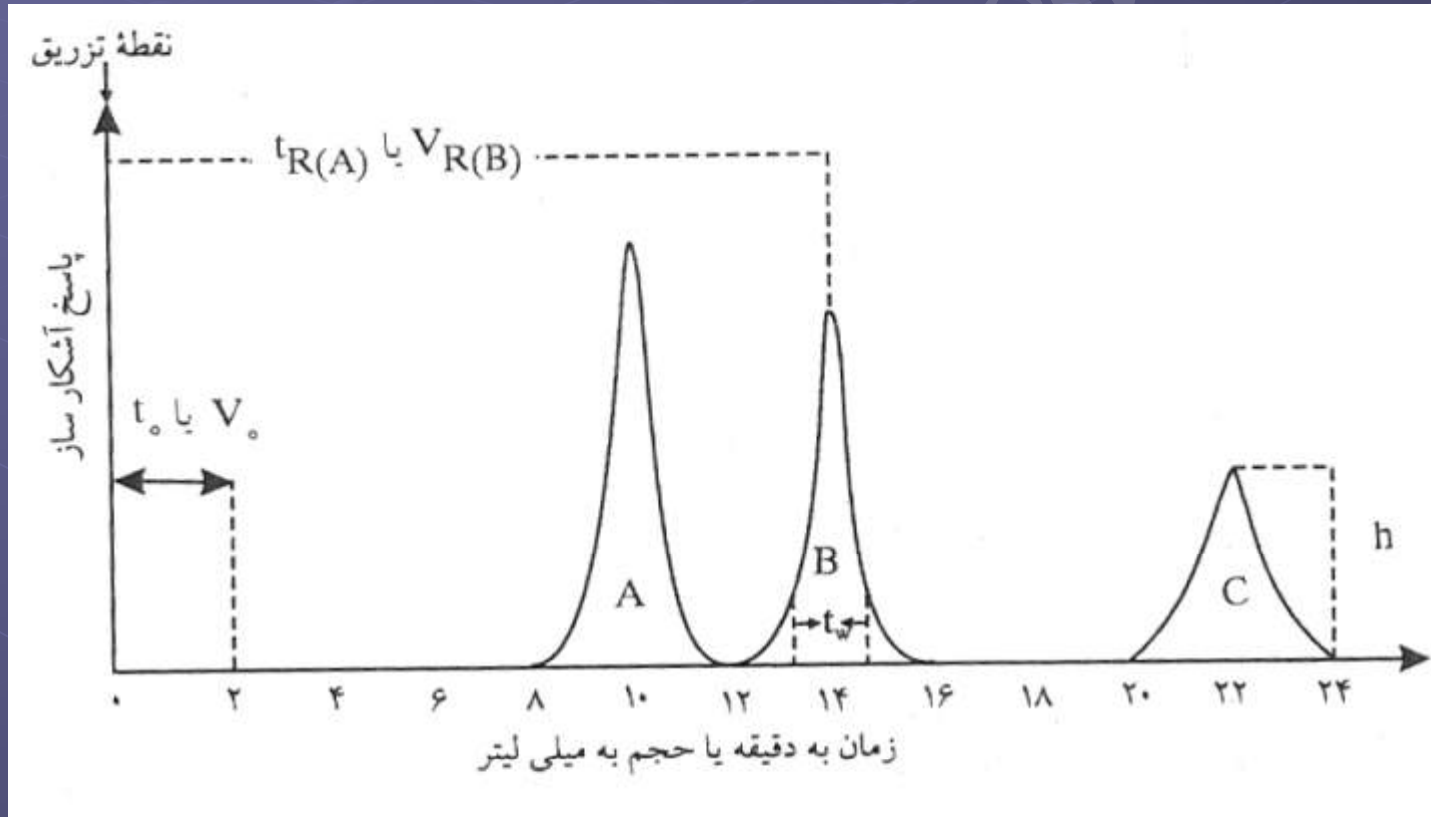
● با استفاده از کروماتوگرام ← تجزیه کیفی و کمی

● تعداد منحنی‌های موجود در کروماتوگرام ← تعداد اجزاء تشکیل دهنده مخلوط



دانشگاه پیام نور

• یک کروماتوگرام مربوط به یک مخلوط سه جزئی ،
کلیه مفاهیم مهم در آن نشان داده شده است .





دانشگاه پیام نور

● **(F) سرعت جریان فاز متحرك** ← حجم فاز متحرك

خارج شده از ستون بر زمان سپري شده (ميلي ليتر بر دقيقه)

● **(t_R) زمان بازداري** ← زمان لازم براي عبور يك جزء از

درون فاز ساكن (دقيقه)

● **(V_R) حجم بازداري** ← حجم فاز متحرك مورد نیاز برای

خارج کردن يك جزء از ستون (ميلي متر)

$$V_R = F t_R$$



● (t'_R) زمان بازداري تنظيم شده

← اختلاف بين زمان بازداري يك جزء از مخلوط و زمان لازم براي عبور فاز متحرك از فاز ساكن (t_0)

● (V'_R) حجم بازداري تنظيم شده

← اختلاف حجم بازداري يك جزء مخلوط و حجم لازم براي عبور فاز متحرك از فاز ساكن (V_0)

$$t'_R = t_R - t_0$$

$$V'_R = V_R - V_0$$

● بازداري نسبي



← عبارتست از نسبت زمان یا حجم بازداري تنظیم شده يك جزء مخلوط به زمان یا حجم بازداري تنظیم شده يك ترکیب مرجع

$$\alpha = \frac{t_R - t_0}{t_{R(\text{ref})} - t_0} = \frac{V_R - V_0}{V_{R(\text{ref})} - V_0}$$



دانشگاه پیام نور

● کارایی ستون کروماتوگرافی

← تعداد صفحات فرضی (N) که در یک ستون وجود دارد.

$$N = \left(\frac{t_R}{t_W} \right)^2 = 16 \left(\frac{V_R}{V_W} \right)^2$$

● ارتفاع معادل یک صفحه فرضی (H)

← طول ستون تقسیم بر تعداد صفحات فرضی

$$H = \frac{L}{N}$$



دانشگاه پیام نور

نسبت بازداري

$$r_R = \frac{t_0}{t_R} = \frac{V_0}{V_R}$$

قدرت تفکیک ← معیاري از جداسازي دو پیک مجاور

$$R = 2 \frac{t_{R(B)} - t_{R(A)}}{(t_{W(A)} + t_{W(B)})}$$



دانشگاه پیام نور

آشکارسازها :

فهرستی از آشکارسازهای رایج در دستگاه‌های کروماتوگرافی

نوع کروماتوگرافی	آشکارساز	کاربرد	حد آشکارسازی نسبی
کروماتوگرافی مایع	طیف نورسنجی فوق بنفش	ترکیباتی که نور فوق بنفش را جذب می‌کنند.	۱
	فلورومتری	ترکیبات فلوروسانس	۱
	الکتروشیمیایی	ترکیبات فعال الکتریکی	۱۰
	ضریب شکست	چند منظوره	۱۰۰۰
کروماتوگرافی گازی	هدایت حرارتی	چند منظوره	۱۰ ^۶
	یونش شعله‌ای	هیدروکربنها	۱۰ ^۲
	الکترون‌گیر	ترکیبات الکترون گیرنده	۱



دانشگاه پیام نور

● آزمایش 4 - 1 - تعیین استیل سالیسیلیک اسید ، کافئین و فناستین در قرص مسکن به روش کروماتوگرافی لایه نازک (TLC)

مقدمه :

یکی از کاربردهای عمده TLC بدلیل سادگی دستگاه و سرعت زیاد در تجزیه کیفی در پزشکی ، زیست‌شناسی ، شیمی و داروسازی می‌باشد.

$$R_f = \frac{\text{فاصله طی شده توسط جزء مورد نظر}}{\text{فاصله طی شده توسط فاز متحرک}}$$



دانشگاه پیام نور

● آزمایش 4 - 2 - کروماتوگرافی مبادله یون ،

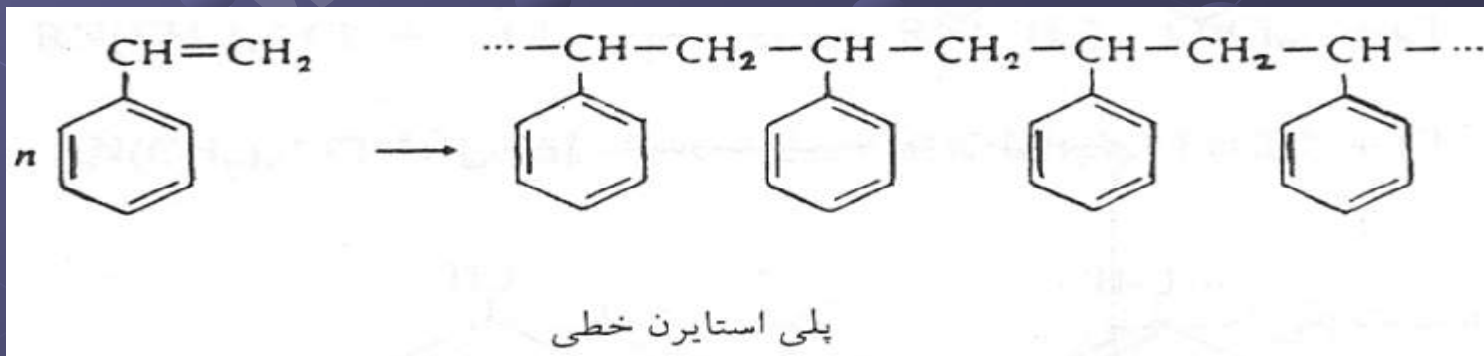
تفکیک یونهای Co^{+2} ، Fe^{+3} و Ni^{+2}

مقدمه :

مقدار زیادی از ترکیبات معدنی و آلی رفتار مبادله یون از خود نشان می دهند اما چون در آزمایشگاههای تحقیقاتی یکنواختی اهمیت دارد مبادله کننده های سنتزی که به زرینهای مبادله کننده یون معروف اند توسعه یافته اند.

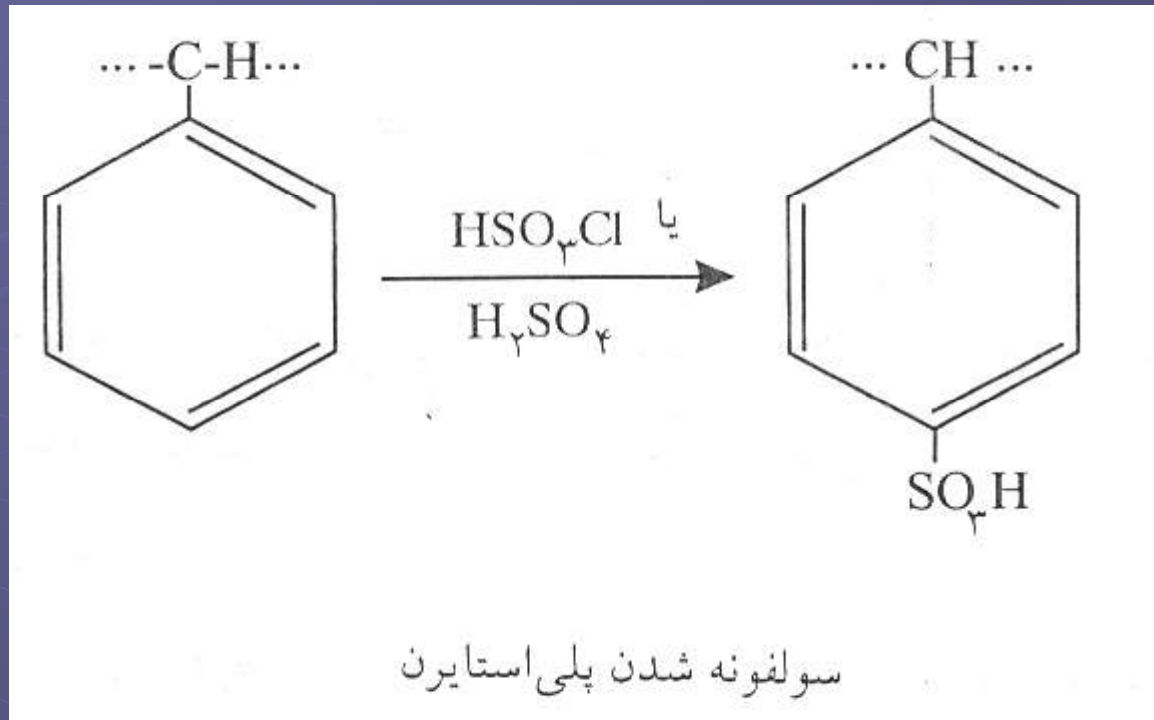
● زمینه پلیمری در تهیه زرینهای مبادله کننده یون ←

یک پلیمر مشبک به نام پلی استایرن دیوینیل بنزن ← حاصل از پلی استایرن خطی



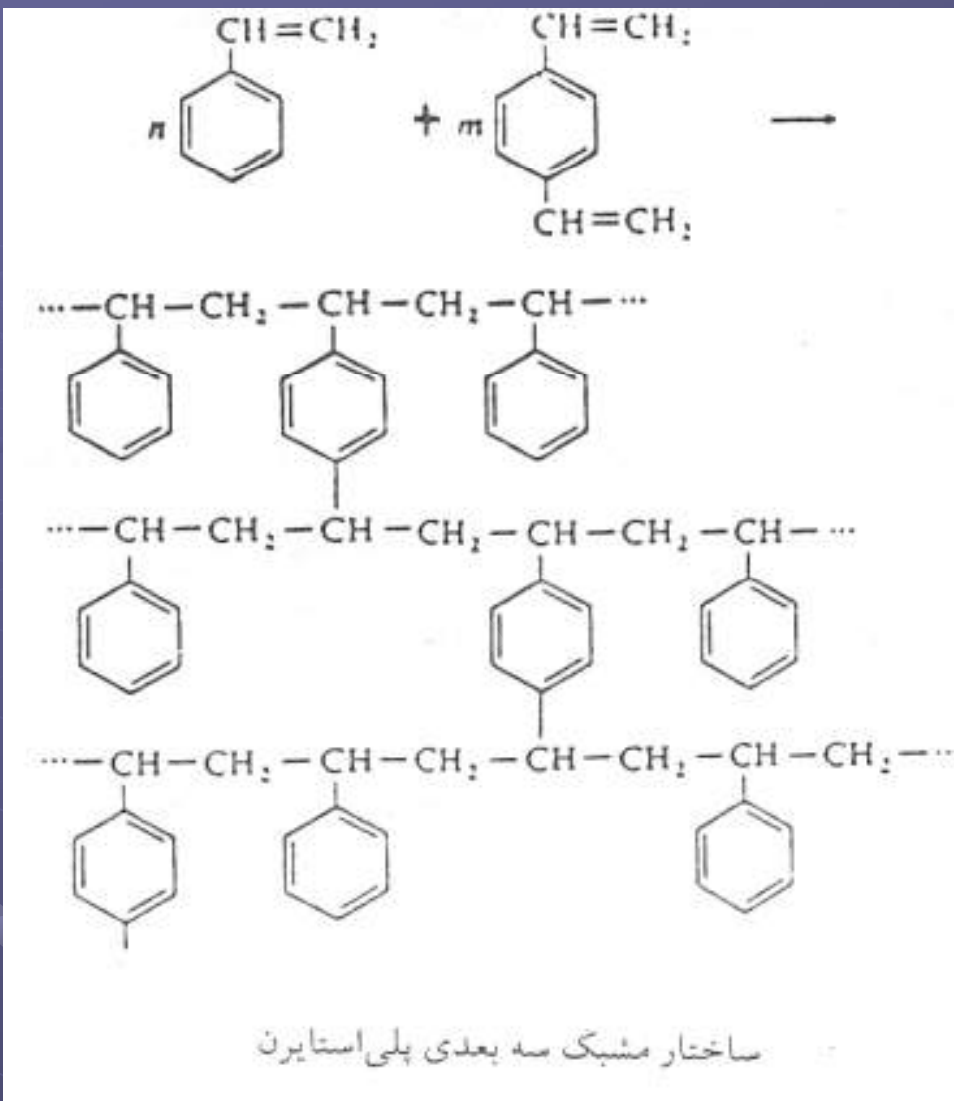


دانشگاه پیام نور



سولفونه شدن پلی استایرن

برای تهیه یک رزین مبادله کننده کاتیونی ، ماده پلیمری مذکور سولفونه می شود تا گروه SO_3H روی حلقه های آروماتیک متصل شود.



تعداد پیوندهای عرضی و در نتیجه تخلخل این ماده به مقدار دی وینیل بنزن بستگی دارد و عموماً بین 2 تا 12 درصد است. فناوری بسیارش سبب شده است که این ماده بصورت دانه‌هایی با قطرهای مختلف در دسترس باشد.



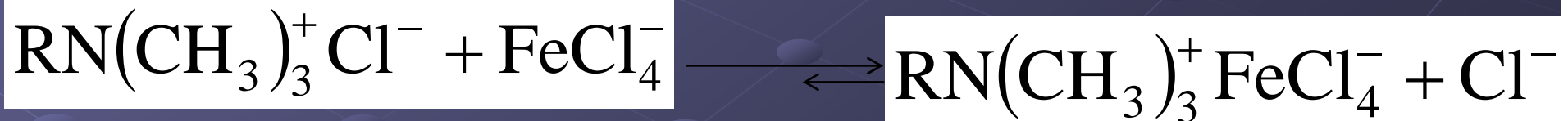
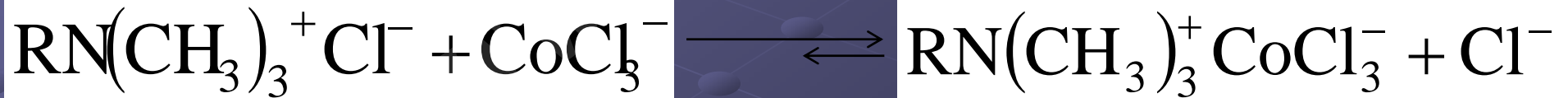
● کروماتوگرافی مبادله یون

فاز ساکن ← رزین مبادله کننده یون

← در این آزمایش دارای پلی استایرن دیوینیل

بنزن که با گروههای پلی تری میتل آلومنیوم کلرید فعال شده

فاز متحرک ← مایع





دانشگاه پیام نور

● آزمایش 4 - 3 - تعیین مقدار آنتراسن ، بنزن و نفتالن در يك مخلوط با HPLC

● مزایای HPLC

- ← حساسیت روش
- ← سازگاری سریع برای اندازه‌گیریهای کمی صحیح
- ← شایستگی برای جداسازی گونه‌های غیر فرار یا ناپایدار در مقابل گرما
- ← کاربرد گسترده در علوم و صنعت

● مثالهایی از ترکیباتی که به روش HPLC مورد تجزیه قرار می‌گیرند :

آمینو اسیدها ، پروتئینها ، نوکلئیک اسیدها ، هیدروکربنها ، کربوهیدراتها ، داروها ، ترپنوئیدها ، حشره‌کشها ، آنتی بیوتیکها ، استروئیدها ، گونه‌های آلی فلزی و ...



فصل پنجم

کروماتوگرافی گازی

Gas Chromatography (GC)

● مقدمه :



● کروماتوگرافی گازی ← غالباً برای مواد آلی فرّار

● گاز حامل یا فاز متحرك ← يك گاز بي اثر مثل هليم ، نیتروژن ، آرگون و دي‌اکسید کربن

● فاز ساکن ← يك جسم جامد جاذب و یا لایه نازکي از يك مایع غیر فرّار که به دیواره داخلی ستون یا به صورت پوششی روی سطح گوله‌های شیشه‌ای یا فلزی قرار داده شده است.

فاز ساکن ← جاذب جامد ← کروماتوگرافی گازی
← مایع غیر فرّار ← کروماتوگرافی گاز - مایع

● اساس کار



جداسازی اجزای مخلوط

← متناسب با میزان توزیع اجزاء تشکیل
دهنده مخلوط بین فاز متحرک گازی و
فاز ساکن جامد یا مایع

● کروماتوگرافی گازی برای جداسازی و شناسایی اجزاء
تشکیل دهنده یک مخلوط و تجزیه کمی آنها کاربرد دارد.

تجزیه کیفی



← مقایسه زمان بازداری اجزاء

نمونه مجهول با ترکیبات استاندارد معلوم در شرایط یکسان

عوامل مؤثر بر زمان بازداری

← دمای ستون

← نوع گاز حامل

← سرعت و جریان گاز حامل

← ساختار ماده پر شده درون ستون

← طول ستون

← فشارهای درونی و خروجی گاز حامل



دانشگاه پیام نور

● تجربه کمی :

بر اساس محاسبه سطح زیر منحنی یا ارتفاع منحنی ثبت شده در آشکار ساز می باشد.

سطح زیر منحنی متناسب با غلظت آن جزء

امروزه استفاده از ابزارهایی بسیار دقیق انتگرال گیر که به طور خودکار سطح زیر منحنی را در کروماتوگرافها با سرعت و دقت بسیار زیاد تعیین می کنند.



دانشگاه پیام نور

● دستگاهوري :

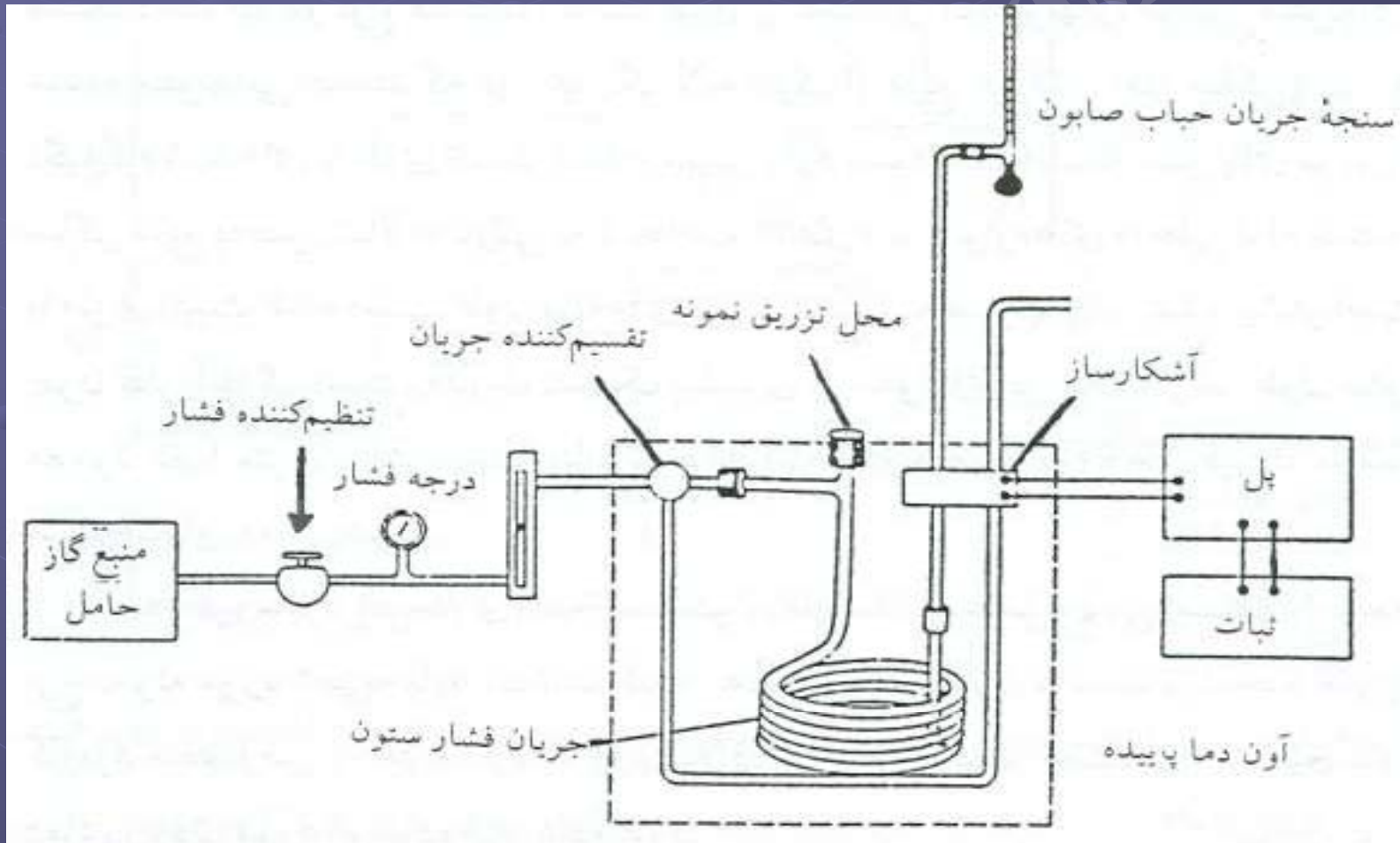
● اجزاء تشكيل دهنده :

- 1 - منبع گازی حامل
- 2 - سیستم تنظیم کننده مقدار گاز
- 3 - محل تزریق نمونه
- 4 - ستون کروماتوگرافی
- 5 - کوره و سیستم تنظیم درجه حرارت محل تزریق و آشکارساز
- 6 - آشکارساز
- 7 - سیستم شناساگر



دانشگاه پیام نور

اجزاء یک دستگاه کروماتوگراف گازی



● منبع گاز حامل



← يك كيسول گاز با فشار زياد

(معمولاً نيتروژن ، با خلوص 999/99 درصد همچنين هليم و آرگون و CO_2)

● محل تزريق نمونه

← نمونه بايد سريع و يکجا تزريق شود.

● دمائي محل تزريق

← حدود $25^{\circ}C$ بالاتر از دمائي ستون



● ستونها : ← - پر شده
← - مویین

● نوع ستون در کروماتوگرافی بسیار مهم است و انتخاب ستون با توجه به نوع نمونه باید بدقت انتخاب شود.

● یکی دیگر از عوامل مهم در کروماتوگرافی گازی ← انتخاب دمایی ستون ، آشکارساز و محل تزریق

● کروماتوگرافی :

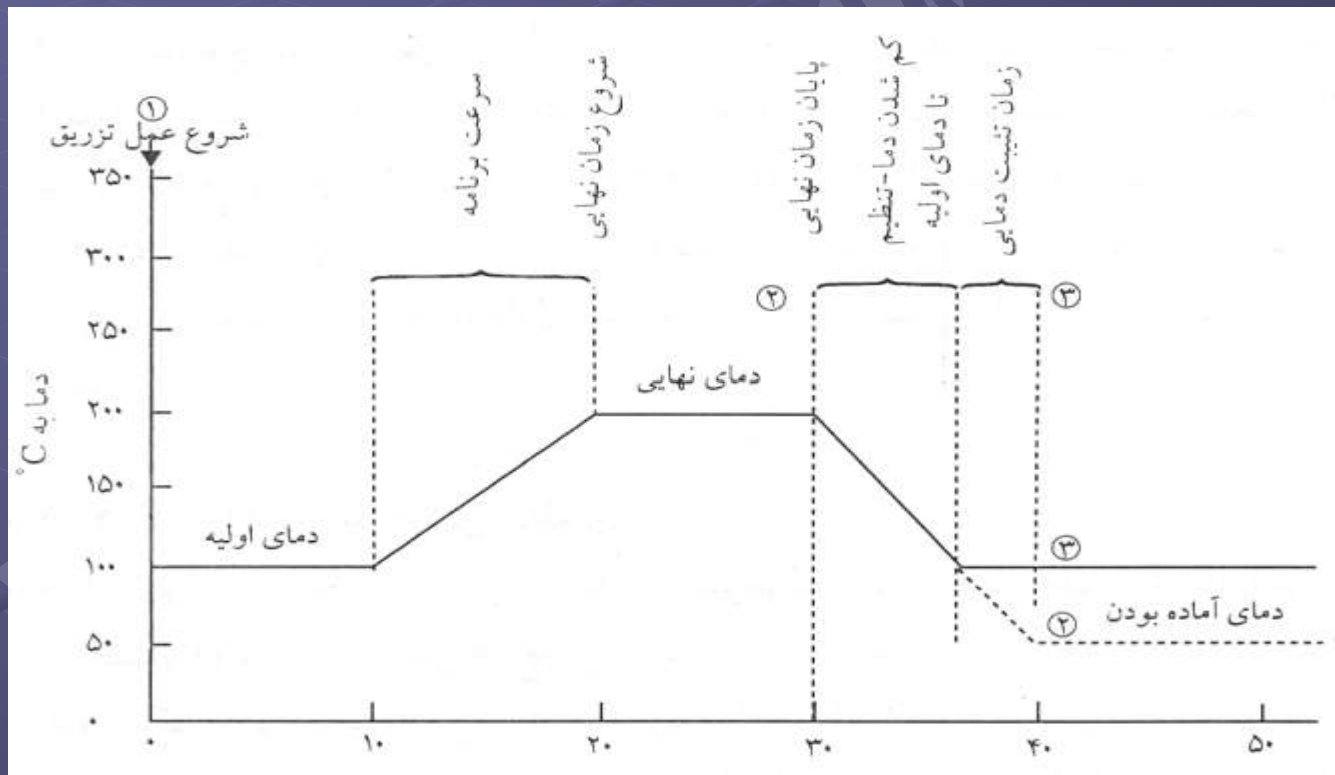
← دما ثابت

← برنامه ریزی دمایی ← معمولاً نمونه‌هایی

که متشکل از اجزاء با نقطه جوش‌های متفاوت هستند.



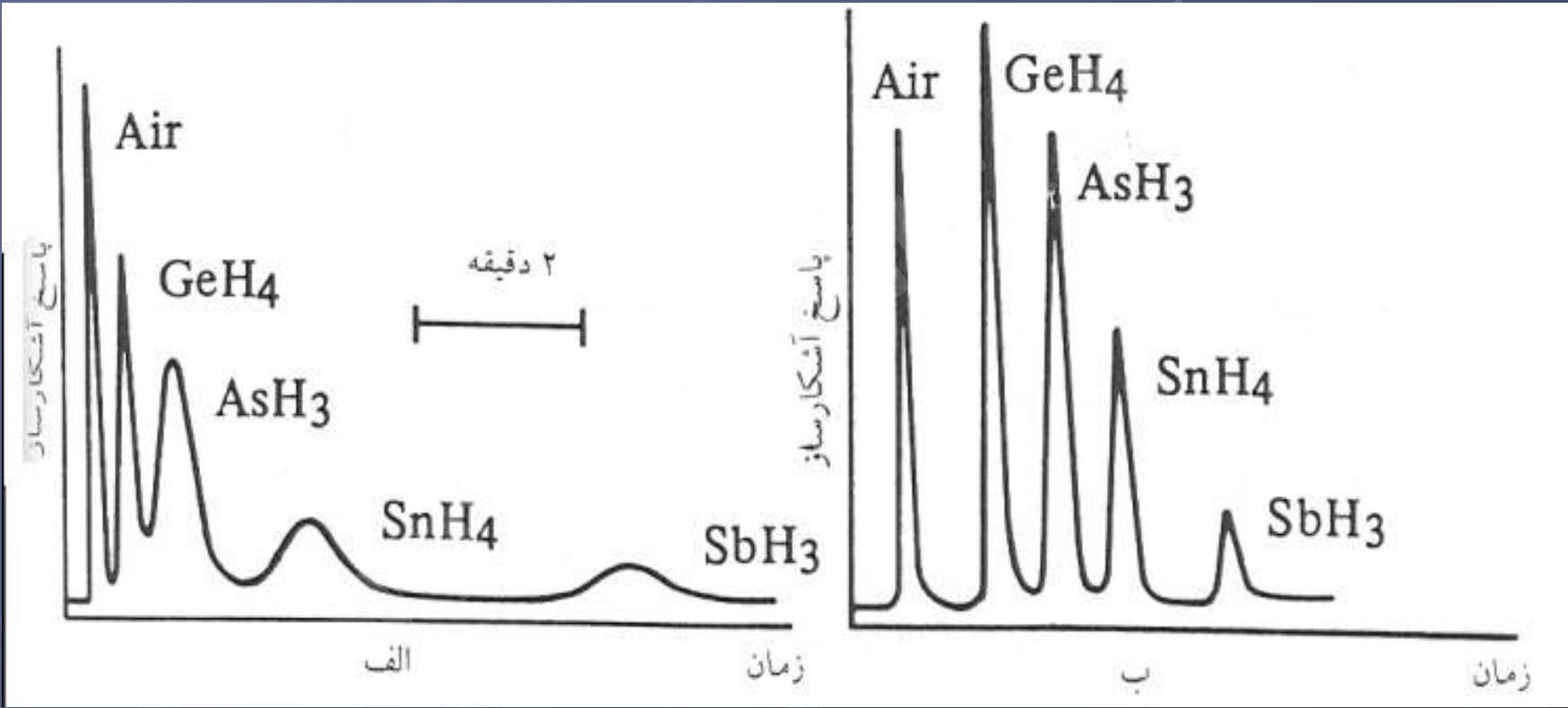
یک برنامه دمایی نمونه‌ای در کروماتوگرافی گازی. دمای ستون ابتدا 100°C بوده و مدت 10 دقیقه در این دما مانده است، سپس با سرعت 10 درجه بر هر دقیقه افزایش یافته تا به دمای 200°C رسیده است. سپس ده دقیقه در دمای 200°C مانده است و شروع به کاهش کرده است.



زمان به دقیقه، 1) چراغ عمل روشن است. 2) چراغ آماده نبودن روشن است. 3) چراغ آماده بودن روشن است.



دانشگاه پیام نور



اثر درجه حرارت برنامهریزی شده روی کیفیت جداسازی. (الف) شرایط همدمما (80 °C) ، (ب) تغییر دما از 75 °C تا 120 °C با سرعت 8 °C بر دقیقه.



● آشکارسازها :

← رایج ترین

← یونش شعله‌ای

← هدایت حرارتی

← نورسنج شعله‌ای

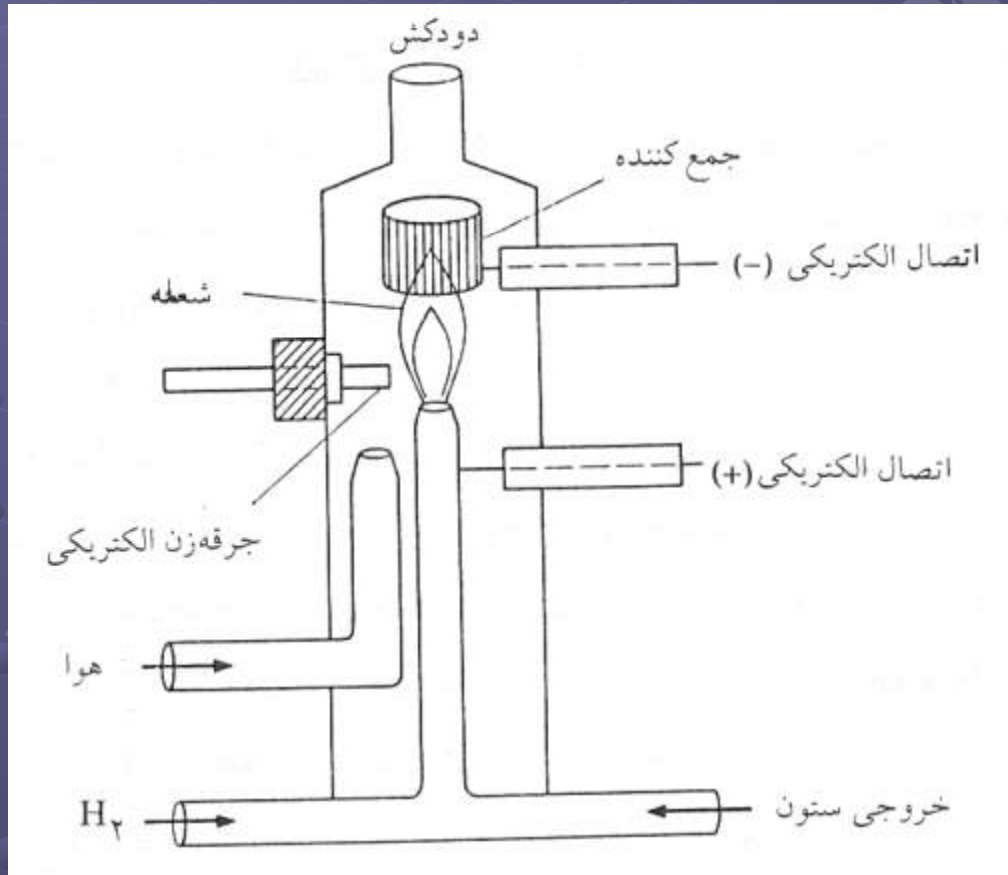
← الکترون گیر

● الکترون گیر ← مطالعه و بررسی ترکیبات هالوژندار و فسفردار و سموم و آفات نباتی



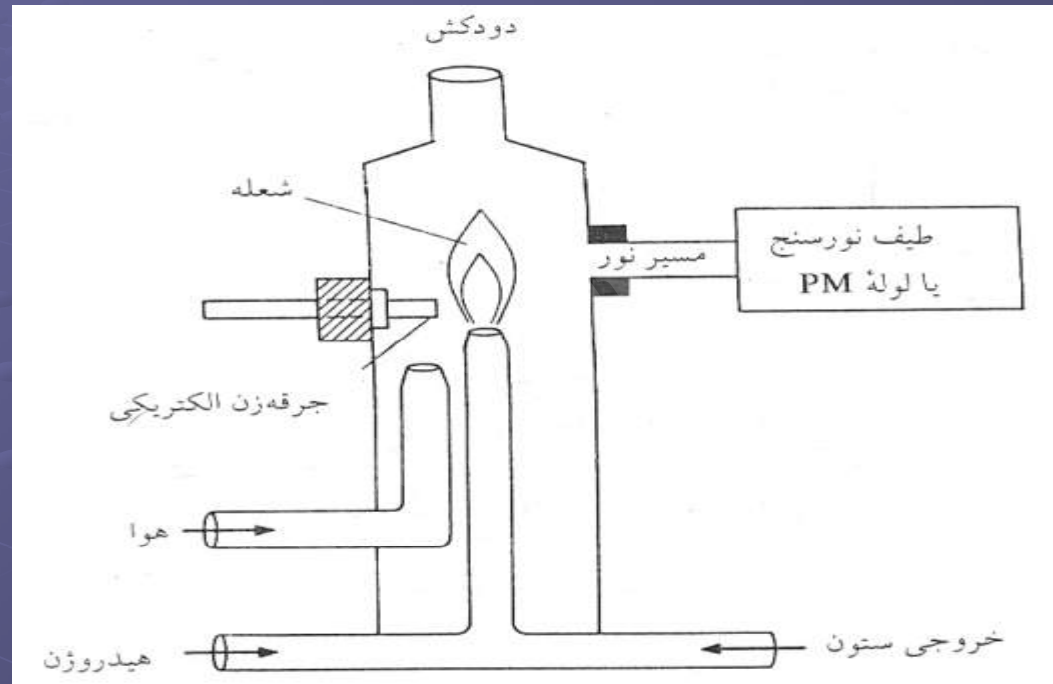
دانشگاه پیام نور

آشکار ساز یونش شعله‌ای :





آشکارساز نورسنج شعله‌ای

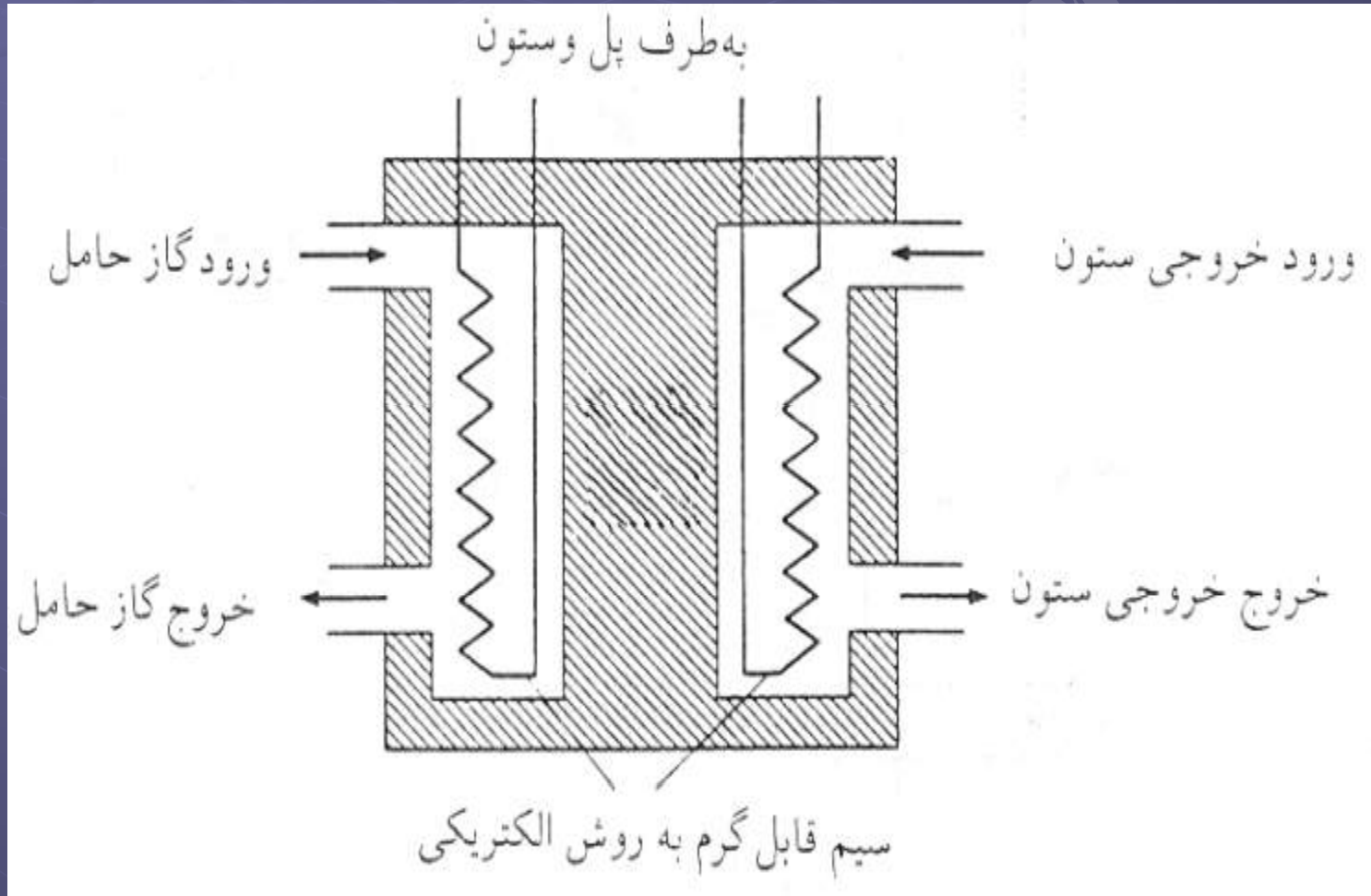


در این آشکارساز و آشکارساز قبلی شعله‌ای وجود دارد و خروجی از ستون درون شعله با گاز هیدروژن می‌سوزد و به مولکول‌های باردار تبدیل می‌شوند



دانشگاه پیام نور

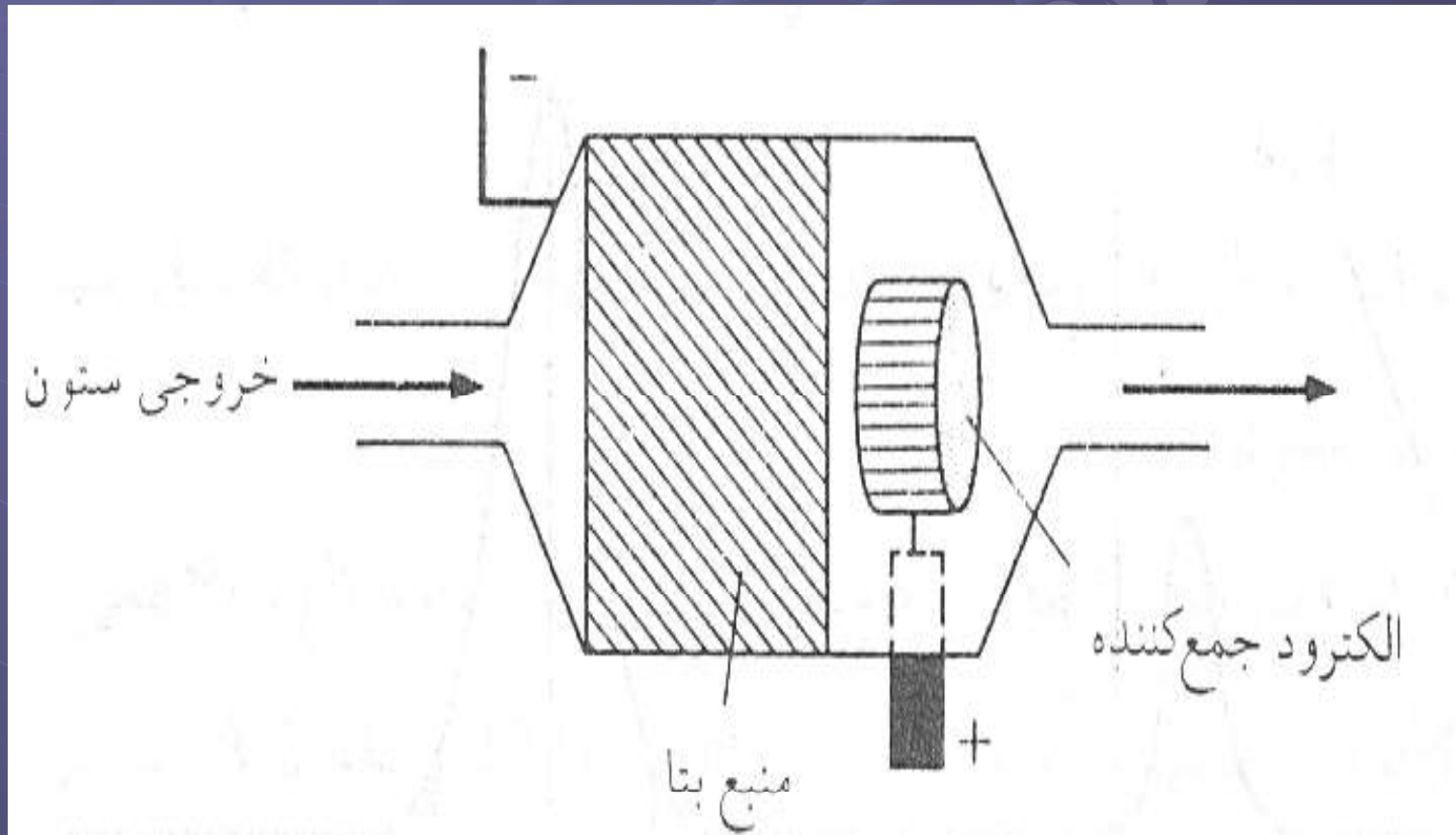
آشکارساز هدایت حرارتی :





دانشگاه پیام نور

● آشکارساز الکترون گیر :





دانشگاه پیام نور

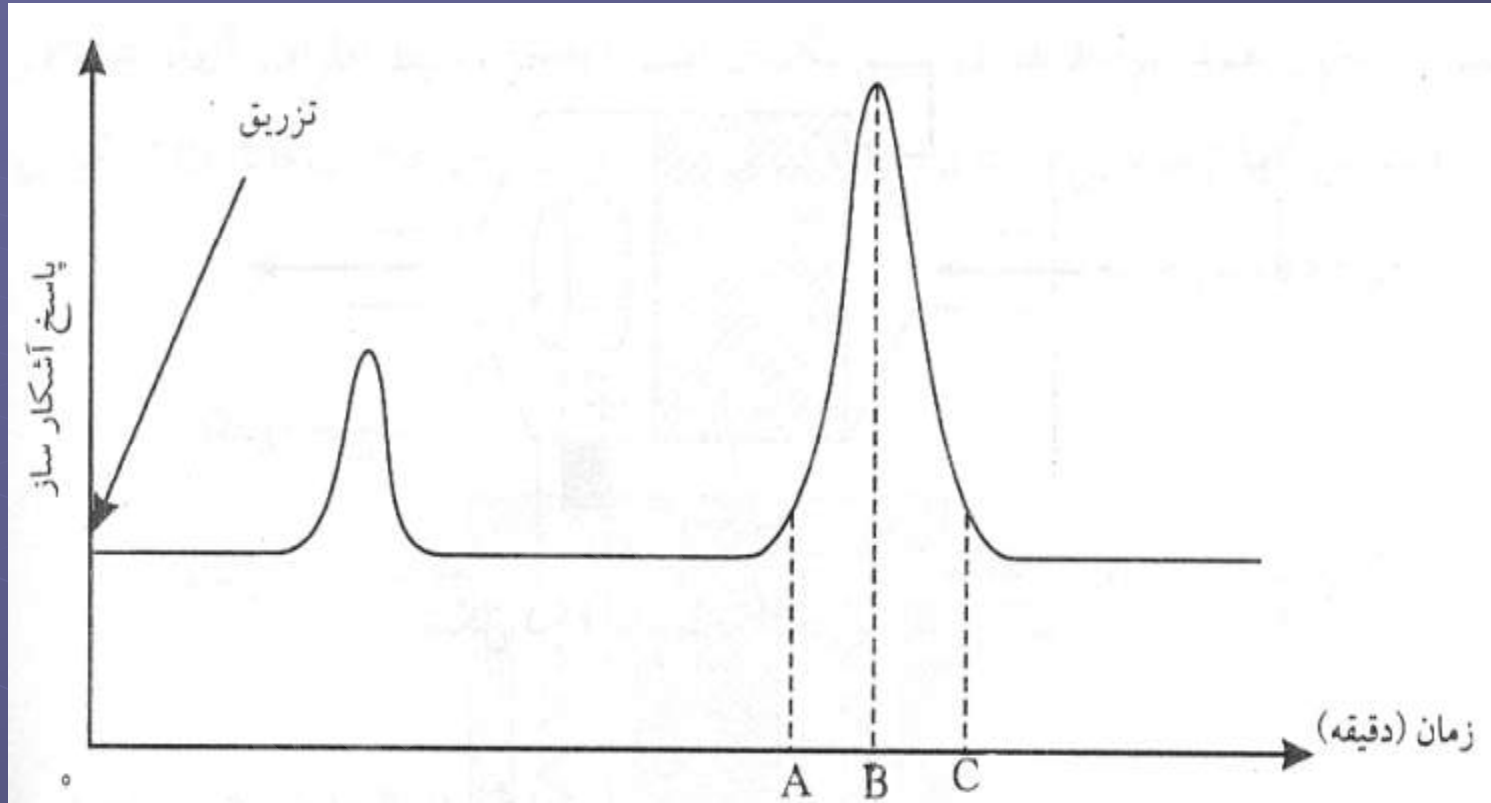
● تئوری کروماتوگرافی گازی

تئوری صفحات فرضی (مارتین و سینج 1952)

$$N = 16 \left(\frac{\text{زمان بازداری}}{\text{پهنای پیک}} \right)^2 = 16 \left(\frac{t_R}{t_w} \right)^2$$



دانشگاه پیام نور



نحوه محاسبه تعداد صفحات فرضی در یک کروماتوگرام $OB = t_R$ ، $AC = t_W$ و در نتیجه

$$N = 16 \left(\frac{OB}{AC} \right)^2$$

● تئوري سرعت :



← وان ديمتر ← در يك ستون با طول ثابت مي توان سرعت فاز متحرك را طوري تنظيم كرد كه ارتفاع معادل صفحات فرضي يا H كوچكترين مقدار ممكن و در نتيجه بيشترين تعداد را داشته باشد.

$$\text{HETP} = H = A + \frac{B}{V} + CV$$

رابطه وان ديمتر

← V سرعت خطي فاز متحرك

← C, B, A ثابتهاي كه بيان كننده پديدههاي گوناگون در ستون



دانشگاه پیام نور

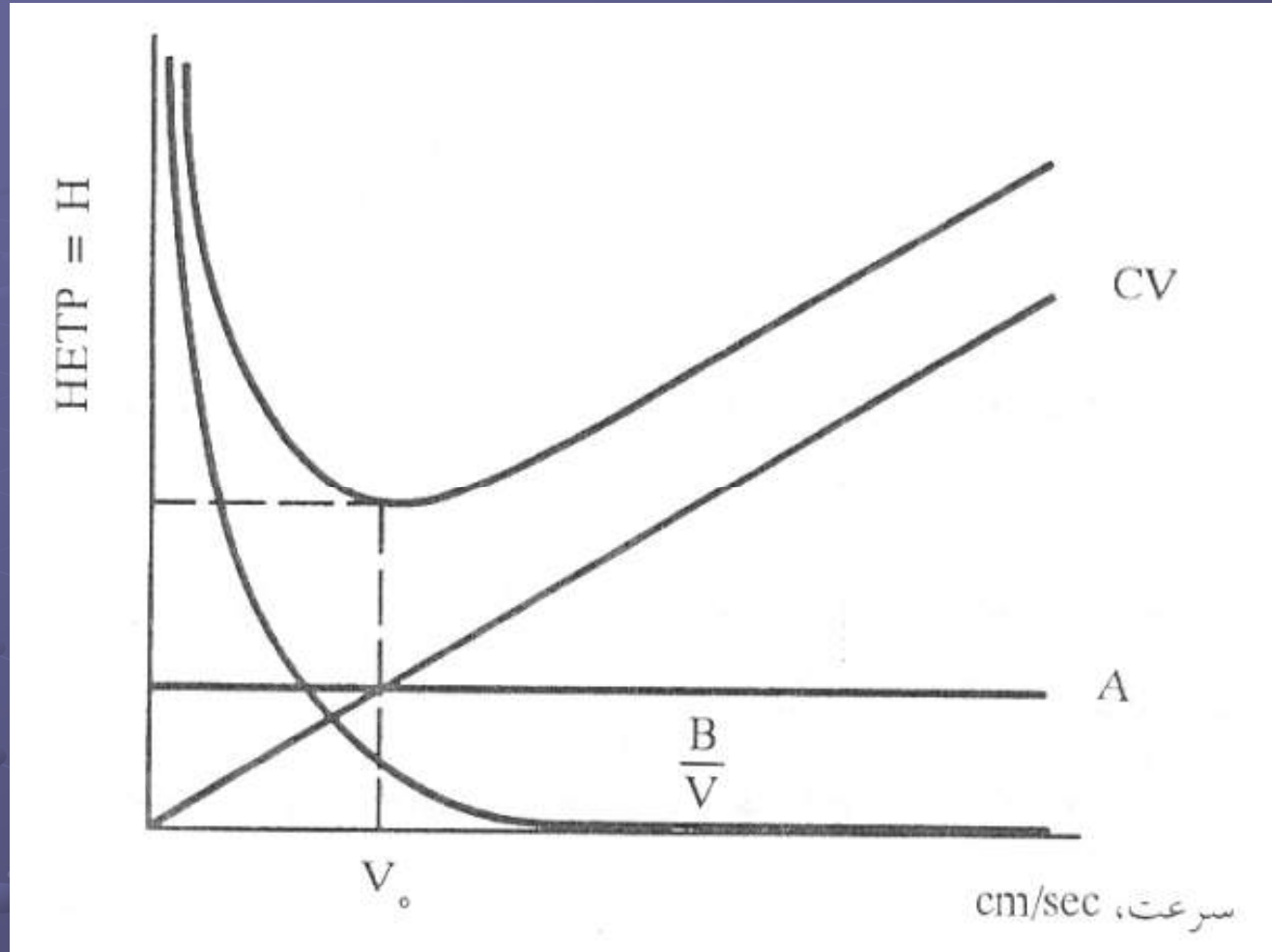
A ← نفوذ تلاطمی ← با سرعت رابطه ندارد و بیان کننده بی‌نظمی در ستون است ← برای به حداقل رساندن A باید در پر کردن ستون دقت شود. هر چه دانه‌ها منظم‌تر و کوچک‌تر ← A کمتر ← H کمتر

B ← ضریب نفوذ مولکولی ← با استفاده از گاز حامل با وزن مولکولی کمتر می‌توان مقدار آن را کاهش داد.

C ← به ضریب تقسیم جسم بین فاز ساکن و متحرک مربوط است.



دانشگاه پیام نور



تأثیر عوامل مؤثر در ارتفاع معادل صفحات فرضی (V_0 سرعت بهینه فاز متحرک است).



دانشگاه پیام نور

● رابطه وان دیمتر با جزئیات دقیق تر :

$$HETP = 2 \lambda d_p + \frac{2 \gamma D_g}{V} + \frac{8 k d_f^2}{\pi^2 (1 + k)^2 D_L}$$

← میزان بی نظمی ستون

← d_p قطر متوسط دانه‌های جاذب درون ستون

← فاکتور اصلاحی پیچ و خم بین دانه‌ها

← D_g ضریب نفوذ مولکولها در فاز گازی

← D_L ضریب نفوذ مولکولها در فاز مایع

← V سرعت فاز متحرک

← k ضریب توزیع جسم مورد نظر

← d_f ضخامت متوسط لایه‌ای از فاز ساکن



فصل ششم

طیف بینی پرتو ایکس

X-ray Spectrometry

● مقدمه :



● پرتو ایکس :

← فلورسانس

← جذب

← پخش (پراش)

● فلورسانس پرتو ایکس

← طول موج یا انرژی خطوط نشر

شده فلورسانس اندازه گیری می شود.

← از طول موج در تجزیه کیفی و از شدت

طول موج برای تجزیه کمی استفاده می شود.



● فلورسانس پرتو ایکس

← از پر کاربردترین روشها در شناسایی
کیمی همچنین در تجزیه های نیمه کمی و کمی عنصری

تجزیه کیفی ● ← طیف بینی پاشنده طول موج
← طیف بینی پاشنده انرژی

● دستگاه پاشنده طول موج

← طیف نمونه به صورت لگاریتم شدت بر حسب زاویه 2θ

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

شناسایی بیکها از مقایسه آنها یا جدولهای خطوط نشری عناصر

طیف‌بینی پاشنده انرژی



رابط فرمی ← رابطه طول موج یا انرژی فوتون پرتو ایکس با عدد اتمی عنصری که فوتون از آن نشر شده است.

$$\frac{1}{\lambda} = K (Z - \sigma)^2$$

← مقدار ثابت

← ثابت پوششی ← مقدار واحد

← متناسب با انرژی ←

$$\lambda = \frac{12.4}{E}$$

با استفاده از رابطه فوق می‌توان هر پیک را به عدد اتمی عناصر موجود دو نمونه نسبت داد ← شناسایی کیفی

تجزیه نیمه کمی



اطلاعات کیفی حاصل از فلورسانس ← اندازه‌گیری دقیق ارتفاع پیکها ←
داده‌های نیمه کمی

$$P_x = P_s W_s$$

P_x شدن نسبی خط بر حسب تعداد سفارش در يك مدت زمان ثابت ←

W_s جزء وزنی عنصر در نمونه ←

P_s شدت نسبی خطی ←

نکته :

رابطه مذکور با این فرض که نشر حاصل از جزء مورد نظر بدون اثر حضور سایر عناصر نمونه است استفاده می‌شود اما چون این فرض همیشه صادق نمی‌باشد ← تخمین از غلظت ممکن است همراه خطا باشد.

● تجزیه کمی فلورسانس پرتو ایکس



1 - روشهای تک عنصری ← الف - استفاده از استانداردهای درونی

ب - استفاده از افزایش استاندارد

ج - استفاده از یک خط پراکنده شده از منبع پرتو ایکس

2 - روشهای چند عنصری

● برای تجزیه کمی باید یک تجزیه کیفی کامل انجام شود تا ساختار کیفی نمونه شناسایی شود سپس یکی از روشهای زیر در تجزیه کمی استفاده شود.

1 - معیارگیری نمونه

2 - استفاده از ضرایب نفوذ

3 - روشهای بالاتر اساسی



● پراش پرتو ایکس :

در آن يك تك بلور در جهت خاصی نسبت به پرتو ایکس قرار داده شده و حداکثر پراش آن تعیین می‌شود سپس جهت بلور را تغییر داده و مجدداً حداکثر پراش تعیین می‌شود. این عمل چندین بار تکرار شده تا تصویر دقیق و ظریفی از توزیع شدت تابش پاشیده شده ایجاد شده ← با استفاده از اطلاعات حاصله می‌توان ساختار بلور را شناسایی کرد ← استفاده در تعیین ساختار بسیاری از مولکولها و ترکیبات آلی و معدنی

● کاربرد وسیع برای تعیین خواص فیزیکی فلزات ، مواد پلیمری و جامدات و شناسایی کیفی ترکیبات بلوری



تهیه نمونه در پراش پرتو ایکس ←

نمونه باید بصورت پودر یکنواخت باشد ← امکان قرار گرفتن بلورهای ریز در جهتهای مختلف فضا وجود دارد و وقتی پرتو ایکس از این مجموعه می‌گذرد می‌توان انتظار داشت که مقدار قابل ملاحظه‌ای از ذرات طوری جهت‌گیری کنند که شرط براگ برای انعکاس از هر فاصله بین صفحه‌ای ممکن برآورد شود.

نحوه نگهداری نمونه‌ها ← داخل لوله‌های موئین شیشه‌ای با دیواره نازک
با یک نگهدارنده غیر بلوری مناسب مخلوط و
به شکل مناسب تبدیل کرد



دانشگاه پیام نور

● **جذب پرتو ایکس** ← کاربرد دیگری از طیف‌بینی پرتو ایکس برای تشخیص در پزشکی، اندازه‌گیری ضخامت و عمق مایعات جاذب، اندازه‌گیری ضخامت پوشش‌های فلزی و ...

● **روش‌های جذبی** : 1- روش‌های جذبی مستقیم
2- روش لبة جذب



● آزمایش 6 - 2 تعیین ساختار بلوري با پراش پرتو ایکس توسط روش پودر

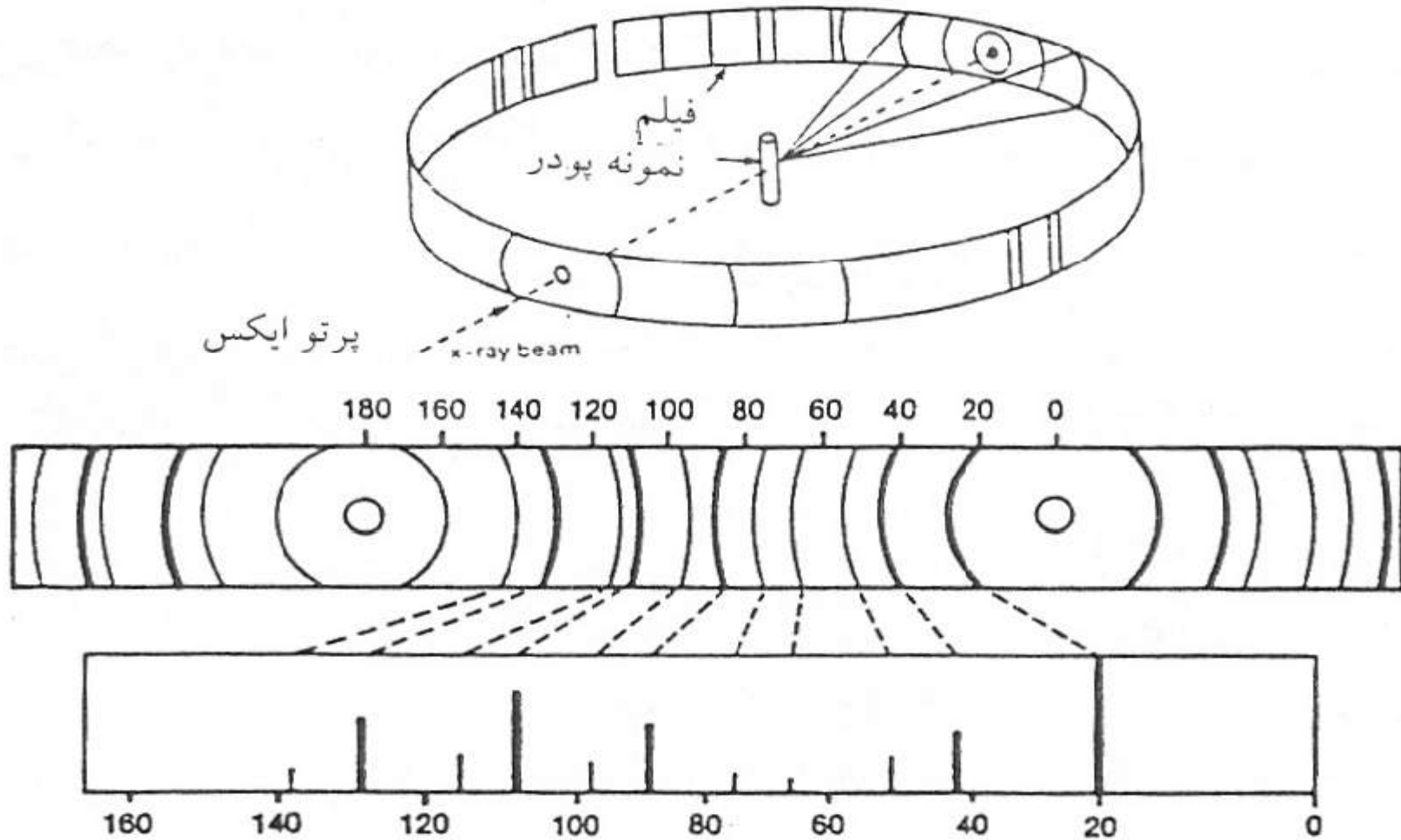
مقدمه : یکی از رایجترین روشهای تعیین بلور روش پودر یا روش دبای - شرر می باشد.

یک پرتو تکفام ایکس ← عبور از بلورهای ریز که در جهات تصادفی قرار گرفته اند ← ثبت الگوی پراش روی فیلم.



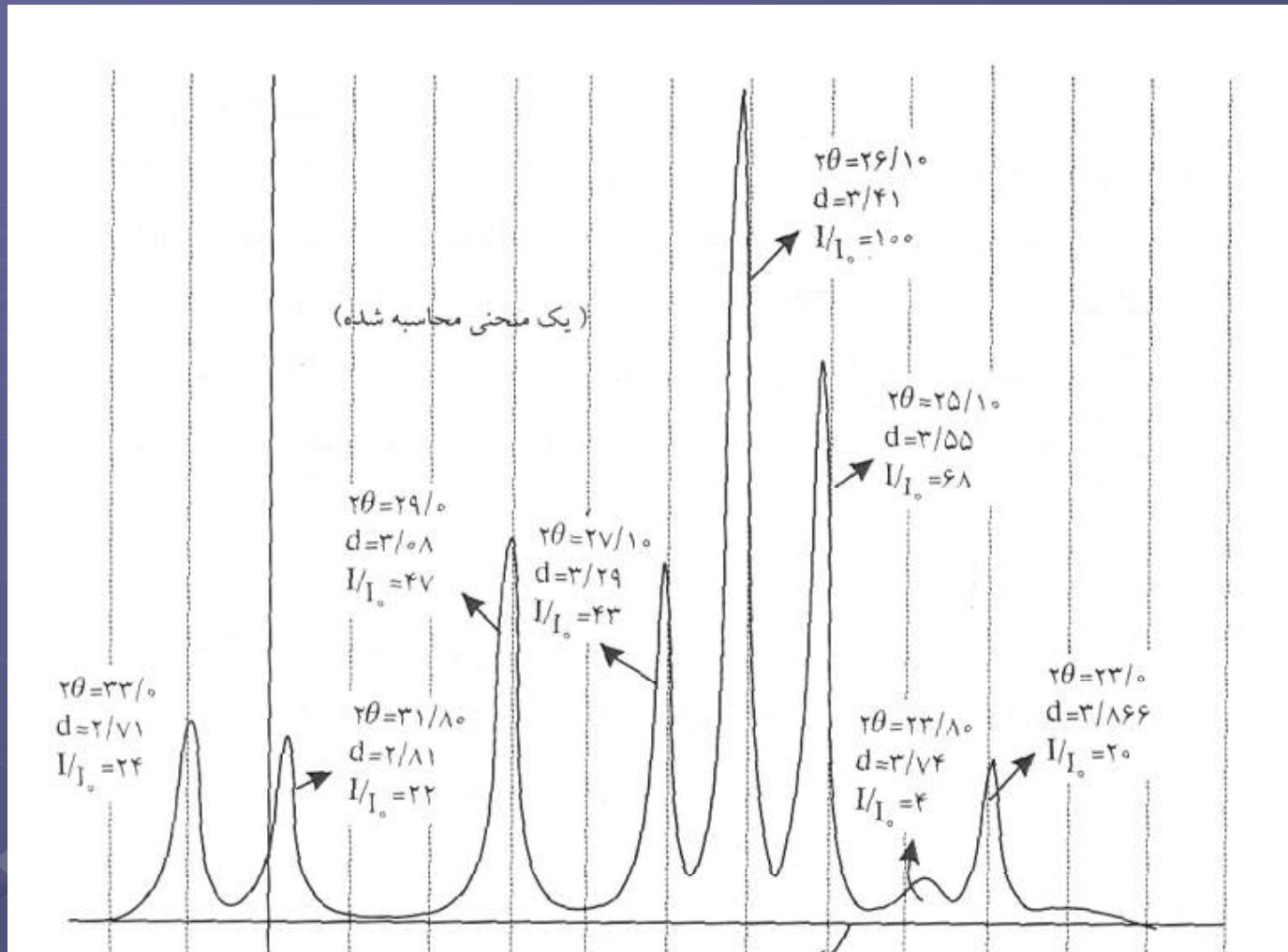
دانشگاه پیام نور

پراش پرتو ایکس به روش پودر





دانشگاه پیام نور



طیف حاصل نمودار شدت بر حسب فاصله 2θ است که از آن برای تعیین ساختار بلوری و نوع ترکیب بلوری (تجزیه کیفی) استفاده می‌شود



فصل هفتم

طیف بینی جرمی

MASS Spectrometry



● مراحل کار :

1 - خشک کردن نمونه

2 - پودر کردن نمونه

3 - آماده کردن نمونه در محفظه مخصوص دستگاه

4 - رعایت نکات ایمنی

5 - انتخاب ولتاژ مناسب

6 - انتخاب صافیهای مناسب

تعیین فاصله 20

تعیین شدت پیکها

تعیین فاصله سطوح

7 - محاسبه و تعیین مشخصات پیکها

8 - تعیین نوع بلور



دانشگاه پیام نور

● مقدمه :

- طیف‌بینی جرمی در تعیین جرم مولکولی ترکیبات ، تعیین ایزوتوپی‌های عنصر ، شناسایی ترکیبات آلی ، تجزیه کیفی و کمی مواد ، مشخص کردن سن لایه‌های زمین ، تحقیقات فضایی و علوم جوی ، جرم‌شناسی و غیره کاربرد وسیعی دارد.

● در طیف‌بینی جرمی

← تبدیل اجزای سازنده نمونه به یون‌های گازی سریع حرکت
← تفکیک بر اساس جرم به بار ← طیف جرمی.



● طیف‌بین‌های جرمی شامل:

1 - قسمت وارد کردن نمونه

2 - منبع یون یا اتاقک یونش

3 - تجزیه‌گر جرمها

4 - آشکارساز

5 - ثبات

● عموماً دستگاه‌ها را بر اساس ترتیب قرار گرفتن میدانی که در سیستم تجزیه‌گر از آن استفاده می‌شود تقسیم‌بندی می‌شوند.



دانشگاه پیام نور

طیف‌بین‌های جرمی

- 1 - طیف‌بینی جرمی مغناطیسی
- 2 - طیف‌بین‌های تمرکز دوگانه
- 3 - طیف‌بینی جرمی فرکانس رادیویی
- 4 - طیف‌بین‌های جرمی زمان پرواز
- 5 - طیف‌بین‌های جرمی چهارقطبی
- 6 - طیف‌بین جرمی تک قطبی
- 7 - طیف‌بینی جرمی امگاترون



روشهای یونش :

1 - یونش بمباران الکترونی

2 - یونش شیمیایی

3 - یونش میدانی

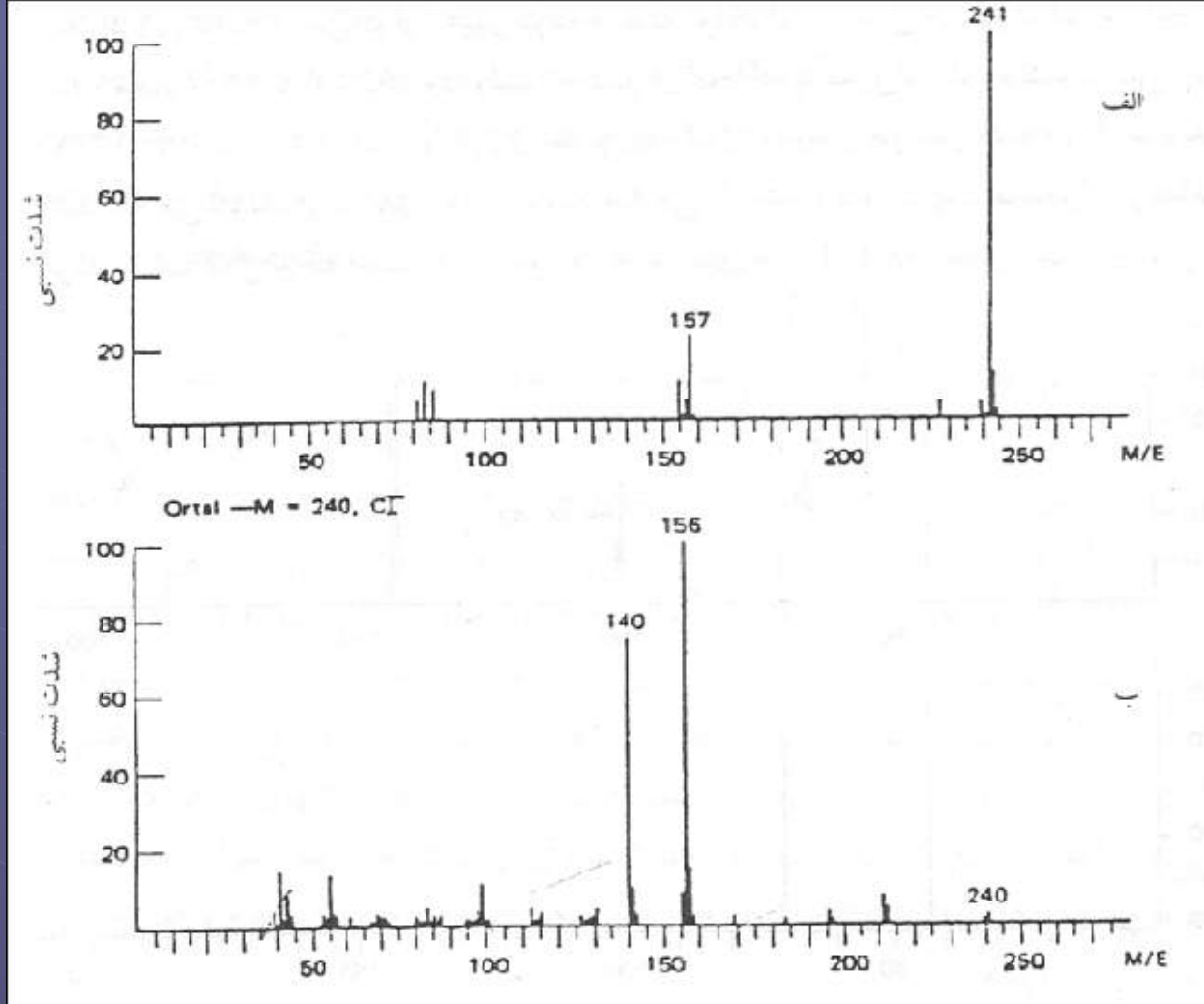
4 - یونش فوتونی

5 - یونش گرمایی

6 - یونش جرقه‌ای

7 - یونش به روش بمباران اتمی

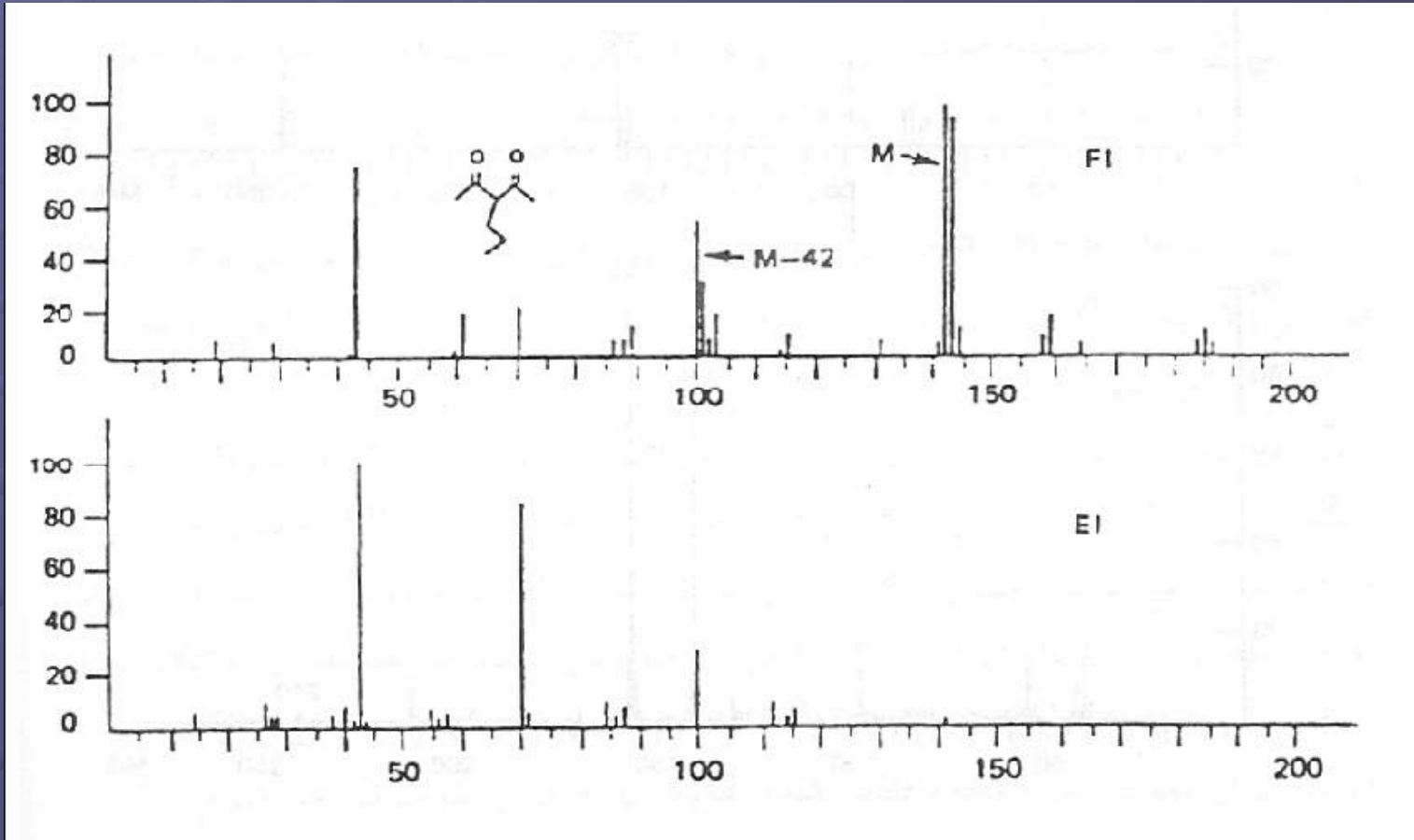
8 - یونش از طریق میدان



مقایسه طیفهای جرمی اورتال ($MW = 240$) ؛ (الف) یونش شیمیایی و (ب)
بمباران الکترونی



دانشگاه پیام نور



مقایسه طیف جرمی حاصل از روشهای یونش میدانی و بمباران الکترونی



دانشگاه پیام نور

● سیستم‌های نمونه‌گذاری :

نمونه‌گازی ← تزریق توسط بطری‌های شیشه‌ای یا استوانه‌های فلزی

مایعات فرار ← با استفاده از روش‌های دماهای کم تزریق می‌شود

مایعات غیر فرار ← استفاده از سیستم‌های حرارتی

جامدات ← قرار دادن در محفظه ویژه ← تبخیر در اثر گرما و ورود به دستگاه

● اخیراً روش‌های ورودی مستقیم برای جامدات با فشار بخار کم و برای مقادیر کم نمونه مورد استفاده قرار می‌گیرد.



تجزیه کمی توسط دستگاه طیف بینی جرمی :

1 - حل معادلات خطی

2 - روش کاستن ←

$$P_t = P_A + P_B + P_C + P_D$$

$$X_t = 1 = X_A + X_B + X_C + X_D$$

$$bP_t = 1$$

$$(P_A)^b = X_A$$

$$(P_B)^b = X_A$$

3 - روش دقیق سازی ایزوتوپی

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