



آیا جزوه را از سایت ما دانلود کرده اید؟

کتابخانه الکترونیکی **PNUEB**

پیام نوری ها بشتابید

مزایای عضویت در کتابخانه **PNUEB**:

دانلود رایگان و نامحدود خلاصه درس و جزوه

دانلود رایگان و نامحدود حل المسائل و راهنما

دانلود کتابچه نمونه سوالات دروس مختلف پیام نور با جواب

**WWW.PNUEB.COM**

# کتابچه نمونه سوالات چیست:

سایت ما **افتخار** دارد برای اولین بار در ایران توانسته است کتابچه نمونه سوالات تمام دروس پیام نور که هر یک حاوی تمامی آزمون های برگزار شده پیام نور (تمامی نیمسالهای موجود **فتی الامکان** با **جواب**) را در یک فایل به نام کتابچه جمع آوری کند و هر ترم نیز آن را آپدیت نماید.

## مراحل ساخت یک کتابچه نمونه سوال

**(برای آشنایی با زحمت بسیار زیاد تولید آن در هر ترم):**

دسته بندی فایلها - سرچ بر اساس کد درس - پسابندن سوال و جواب - پیدا کردن یک درس در نیمسالهای مختلف و پسابندن به کتابچه همان درس - پسابندن نیمسالهای مختلف یک درس به یکدیگر - وارد کردن اطلاعات تک تک نیمسالها در سایت - آپلود کتابچه و فیلدی موارد دیگر..

با توجه به تغییرات کدهای درسی دانشگاه استثنائات زیادی در ساخت کتابچه بوجود می آید که کار ساخت کتابچه را بسیار پیچیده می کند.

**WWW.PNUEB.COM**

# شیمی تجزیه دستگاہی

---

## Instrumental Analysis,

Second edition,

Gary D.Christian

and James E.O , Reily

ترجمہ: دکتر سید احمد میرشکرای

درس شیمی تجزیہ دستگاہی - ۳ واحد - رشته شیمی و شیمی کاربردی

تہیہ کنندہ : دکتر عبدالمحمد عطاران

## فصل اول

# مقدمه ای بر روشهای طیف بینی

هدف کلی:

هدفهای رفتاری:

- آشنائی با امواج الکترومغناطیسی و کاربرد آنها
- آشنائی با روشهای طیف بینی از نقطه نظر محدوده انرژی
- دستگاهوری و کاربرد آنها در طیفسنجی
- اصطلاحات و مبانی نظری کلی طیف بینی و طیفسنجی
- کاربرد نظریه کوانتومی و روشهای طیف بینی با توجه به تغییرات مولکولی
- طرح کلی و عمومی عوامل و اجزاء یک دستگاه طیفسنج

## طیف بینی (Spectroscopy):

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

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

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

## خواص امواج الکترومغناطیسی:

### ■ خاصیت موجی:

پراش - شکست نور و تداخل

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

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

$c$  = سرعت نور در خلاء

$\lambda$  = طول موج

$\nu$  = فرکانس

$\bar{\nu}$  = عدد موجی

### ■ خاصیت ذره ای:

ماهیت کوانتایی تابش الکترومغناطیسی  
- اثر فوتوالکتریک رابطه پلانک:

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

$E$  = انرژی بر حسب ژول

$h$  = ثابت پلانک ( $6.62 \times 10^{-34}$ )

$\nu$  = فرکانس (Hz)

## جدول ضرایب تبدیل واحدهای مهم در طیف بینی به یکدیگر

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



## تفسیر طیفها توسط بوهر (۱۹۱۴)

بر اساس سه اصل زیر پایه ریزی شد:

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

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

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

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

## برهم کنش تابش با ماده و تغییرات ایجاد شده:

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

## روشهای طیف بینی و حالات انرژی مربوطه:

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

$$v = c/\lambda \quad c = 3 \times 10^8 \text{ m/sec}$$

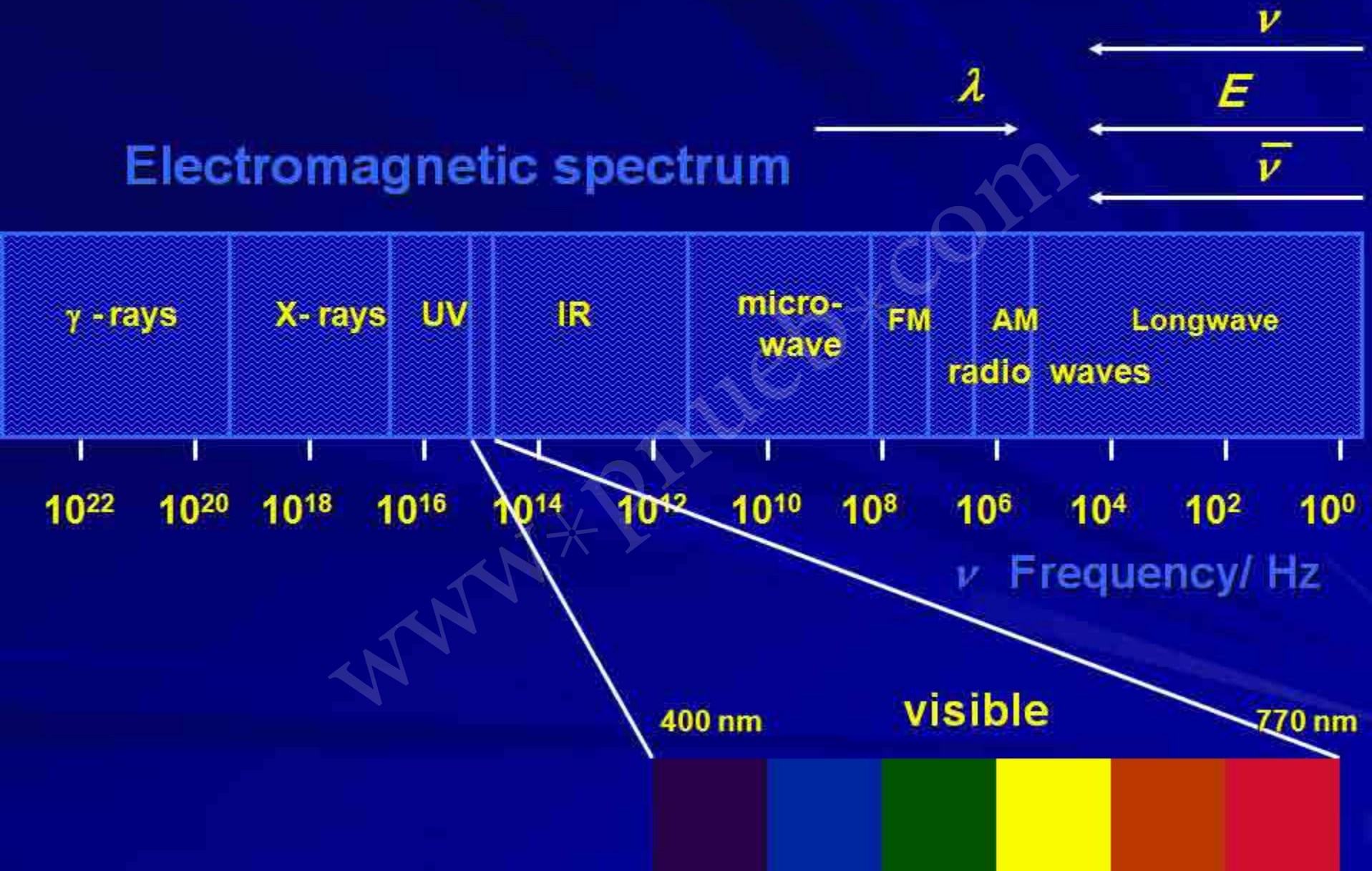
## طیف الکترومغناطیسی



## ادامه طیف الکترومغناطیسی



# Electromagnetic spectrum



## قوانین مکانیک کلاسیک

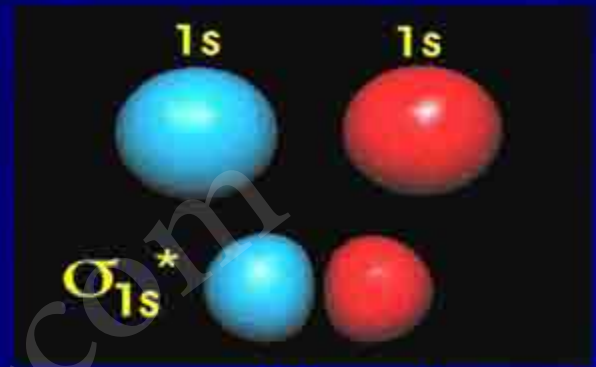
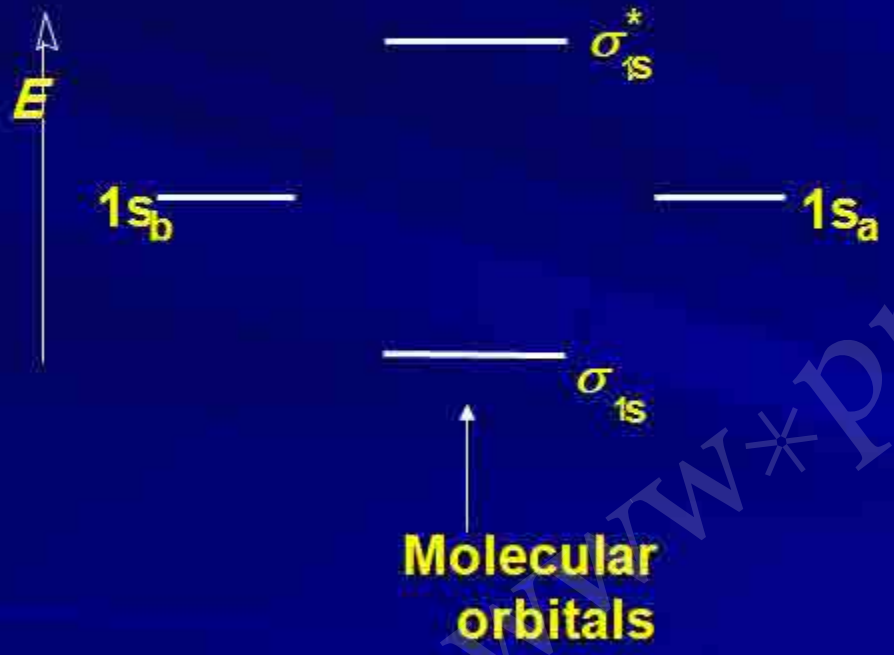
برای اشیاء بزرگ - توپ پینگ پنگ - انرژی پیوسته

## قوانین مکانیک کوانتومی

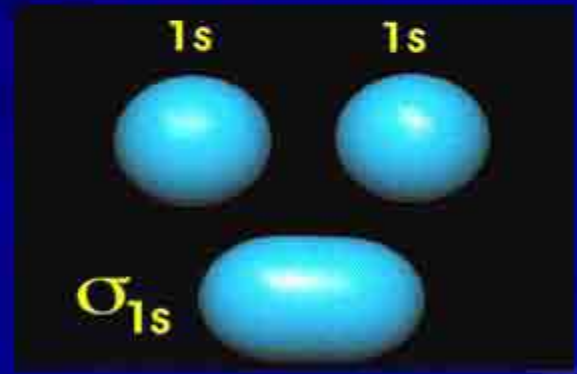
مولکولها - اتمها - الکترونها - اجسام میکروسکوپی -  
محدودیتها - سطوح انرژی کوانتایی

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

### Eg. s orbitals



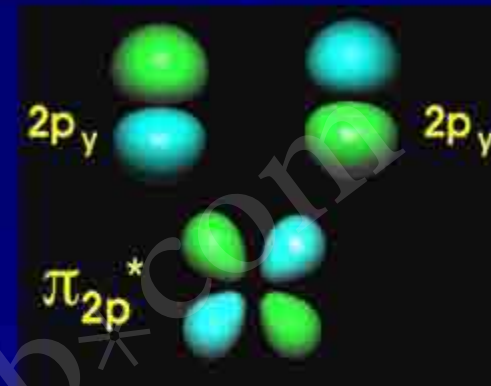
high energy antibonding orbital



low energy bonding orbital



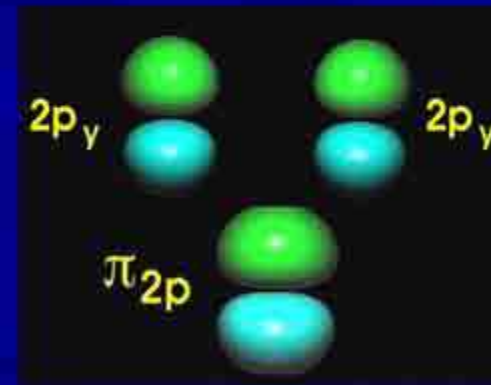
Eg.  $2p_z$  combines with  $2p_z$   
To give  $\sigma_{2p_z}$  and  $\sigma_{2p_z}^*$



high energy antibonding orbital

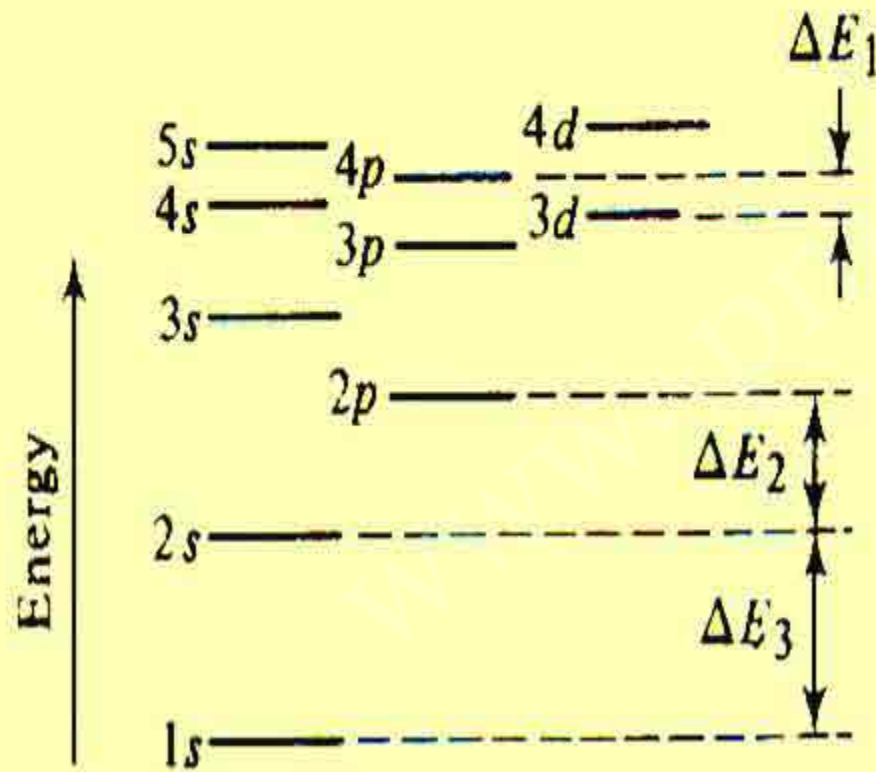
$2p_x$  and  $2p_y$  combine to give 2 sets of  
 $\pi$  orbitals

There are thus 6 possible  
combinations



low energy bonding orbital

## سطوح انرژی - اتم چند الکترونی

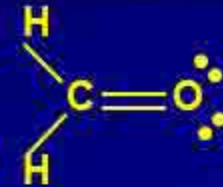


در ناحیه مرئی  $\Delta E_1$

در ناحیه ماوراء بنفش  $\Delta E_2$

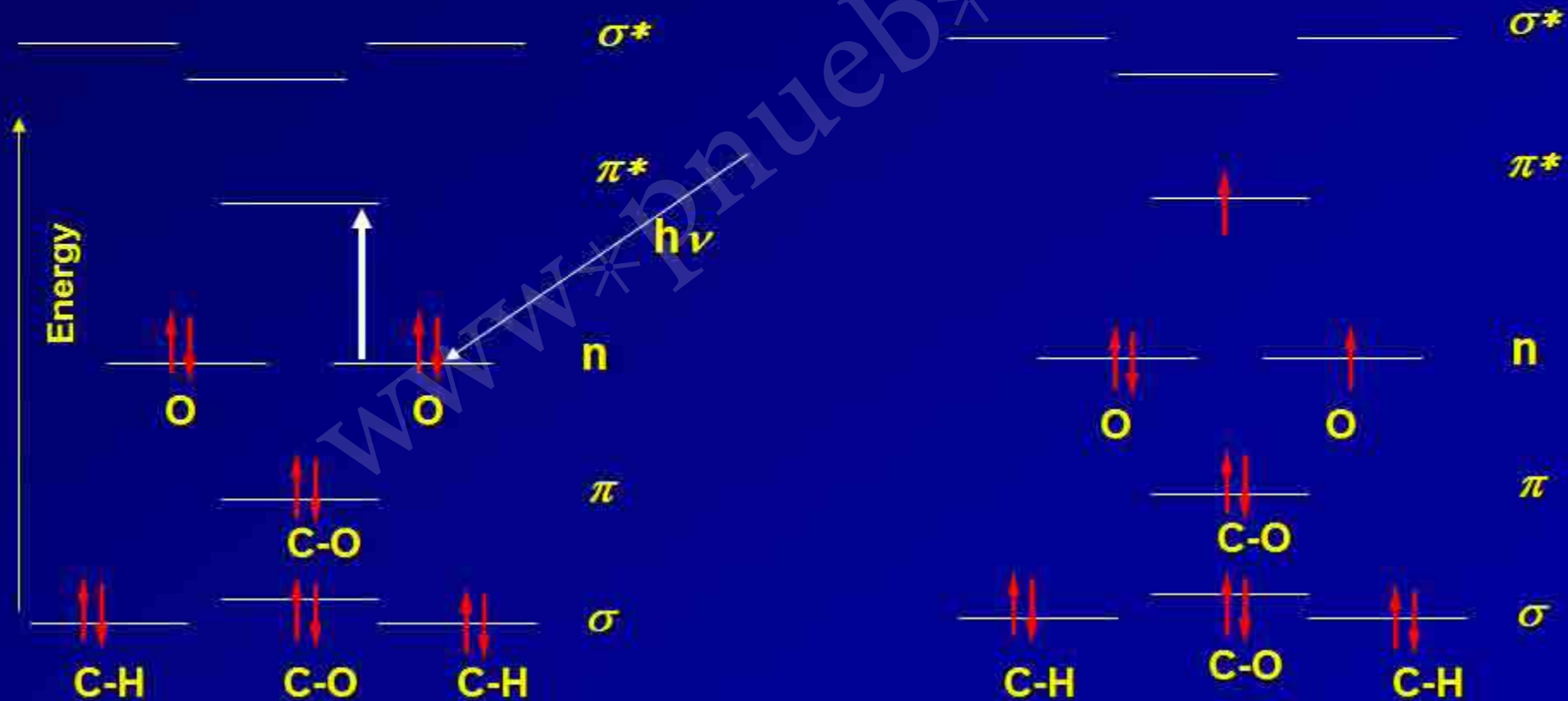
در ناحیه x-ray  $\Delta E_3$

سطوح انرژی اوربیتالهای مولکولی فرمالدهید

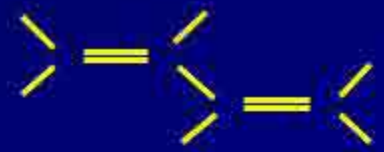


Ground state  
electron configuration

Excited state  
electron configuration

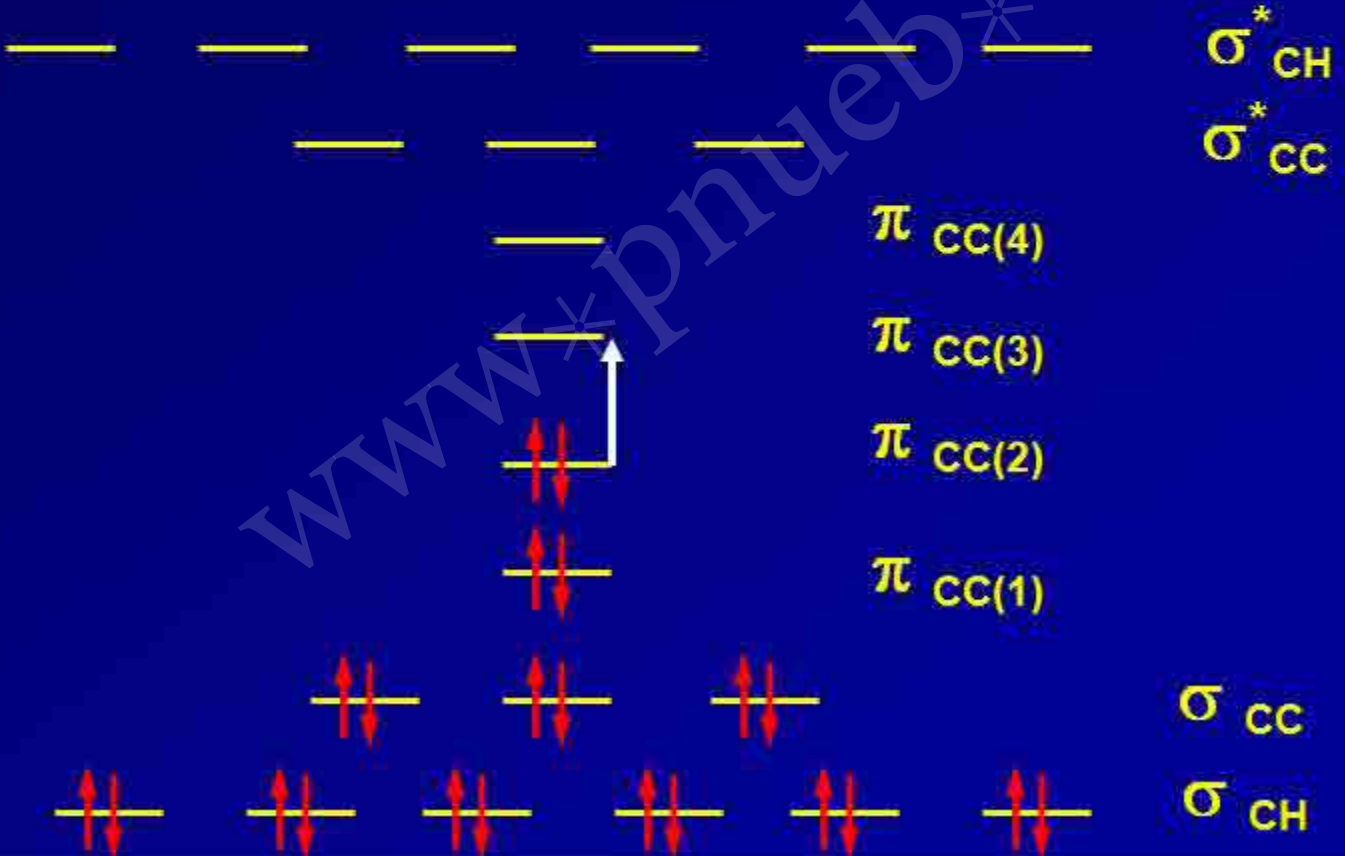


Eg. trans butadiene  
4 atoms in conjugation  
=4 delocalized orbitals (2 occupied)



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

Ground state  
electron configuration

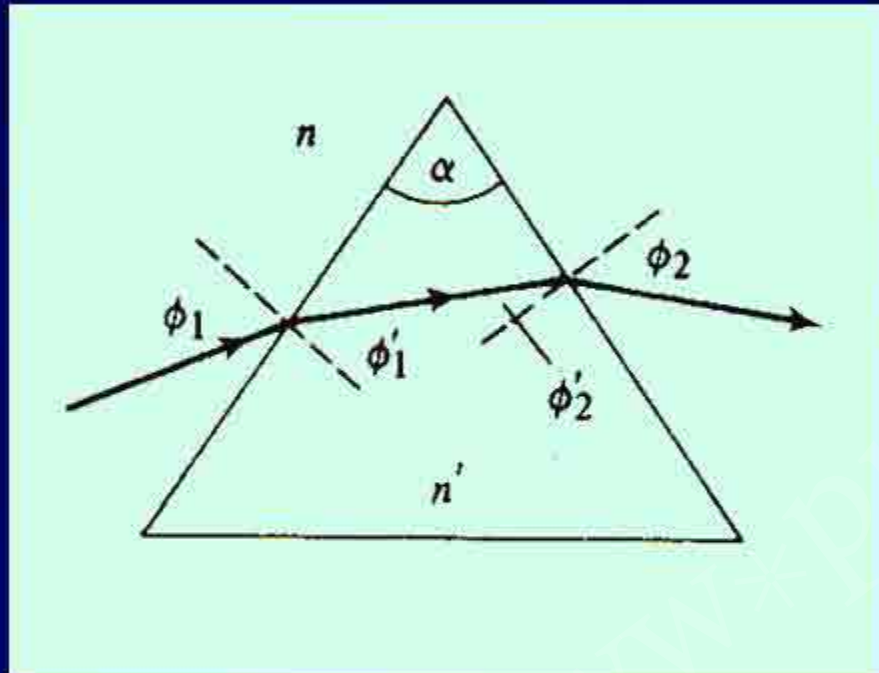


<u>نوع تغییر در انرژی</u>	<u>ناحیه انرژی فوتون جذب شده</u>
سطوح انرژی چرخشی (دورانی) ( Rotation )	میکرو موج - زیر قرمز دور (Far-IR – Microwave)
سطوح انرژی نوسانی (ارتعاشی) ( Vibration )	زیر قرمز متوسط (IR)
سطوح انرژی الکترونیهای ظرفیتی	مرئی - ماوراء بنفش ( UV – Vis )

## ساختمان یک طیف سنج (Spectrometer)

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

## تکفام سازها:



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

منشورها

قانون Snell

$$n \sin \phi = n' \sin \phi'$$

$$\frac{\sin \phi_2}{\sin \phi'_2} = \frac{n'}{n} = \frac{\sin \phi_1}{\sin \phi'_1}$$

ضریب شکست محیط خارجی  $n =$  زاویه برخورد  $\phi =$

ضریب شکست محیطی که شکست در آن انجام میشود.  $n' =$  زاویه شکست  $\phi' =$

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

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

منشورها از مواد زیر ساخته می شوند:

NaCl, KBr, CsI  
ناحیه زیر قرمز IR

شیشه  
ناحیه مرئی  
(Vis)

کوارتز  
ناحیه ماوراء بنفش  
(UV)

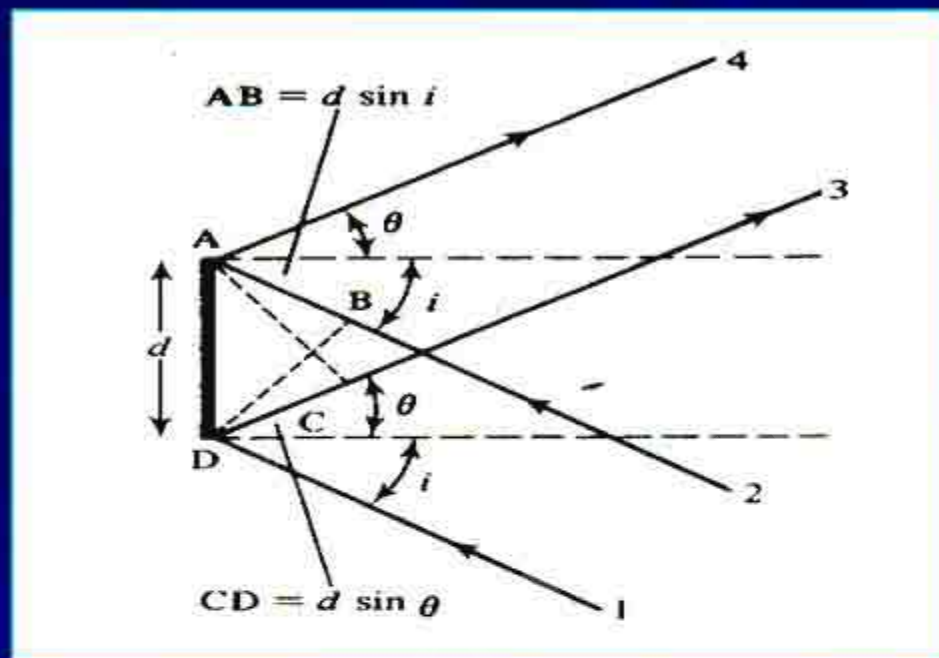


## شبکه پراش (Grating):

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

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

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



$$AB = d \sin i$$

$$CD = d \sin \theta$$

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

تفاوت مسیر دو اشعه ورودی ۱ و ۲

تفاوت مسیر دو اشعه خروجی ۳ و ۴

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

## طیف بینی تبدیل فوریه:

### طیفهای حوزه فرکانسی:

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

## طیفهای حوزه زمانی یا طیف بینی تبدیل فوریه (FT)

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

## مزایای طیف بینی تبدیل فوریه (FT)

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

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

## دقت و قدرت تفکیک (Resolution):

■ دقت یا توانایی تفکیک طول موجها توسط یک طیف سنج به تکفام ساز (وسعت شبکه) و عرض شکافهای مکانیکی مسیر عبور نور بستگی دارد.

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

## آشکار سازها:

(Detectors)

آشکار سازهای غیر گزیننده:  
(Unselective Detectors)

آشکار سازهای گزیننده:  
(Selective Detectors)

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

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

## کاربردهای طیف بینی:

طیف بینی رزونانس  
مغناطیسی هسته (NMR)

طیف بینی مادون قرمز  
و رامان (IR)

طیف بینی ماوراء بنفش  
مرئی (UV/Vis)

مطالعه ساختمان مولکولها  
و نحوه قرار گرفتن اتمهای  
هیدروژن و کربن

مطالعه ساختمان مولکولها  
و شناسایی پیوندها  
و گروههای عاملی

انتقالهای الکترونی شناسایی  
پیوندهای غیر اشباع و جفت  
الکترونیهای غیر پیوندی



## انواع طیف بینی:

طیف بینی فلورسانس

تجزیه و تحلیل  
ساختمان ترکیبات  
آلی و معدنی

طیف بینی جرمی  
**MS**

تجزیه و تحلیل  
ساختمان مولکولهای آلی  
و ایزوتوپ های عناصر

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

شناسائی  
لایه های الکترونی عناصر  
و ساختمان کمپلکسها

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

چگونگی توزیع الکترونها  
جفت نشده در مولکول  
را نشان می دهد

## فصل دوم

### هدف:

- ۱- آشنائی کامل با طیف بینی جذبی ماوراء بنفش و مرئی (UV/Vis)
- ۲- ویژگیهای دستگاهی و کاربرد آنها در تجزیه های کیفی و کمی
- ۳- شناسائی ترکیبات شیمیائی

روشهای طیف بینی  
جذبی:

روشهای رنگ سنجی:

روشهای نورسنجی  
Photometry (فتومتری)  
تجزیه کمی:

برای تشخیص کیفی و  
ساختمان ترکیبات شیمیائی  
مثل جفت الکترونهاى غیر  
پیوندی و ترکیبات غیر اشباع

تعیین مقدار ماده بر  
اساس جذب نور مرئی

مقدار نور جذب شده  
به غلظت ماده  
جاذب بستگی دارد

## جذب مولکولی تابش:

در ناحیه UV/Vis به ساختمان مولکولی بستگی دارد.

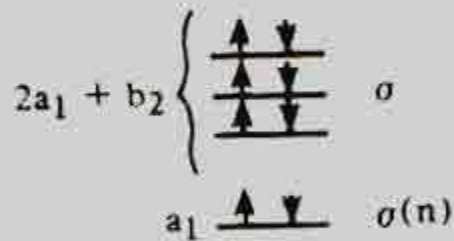
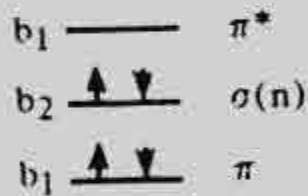
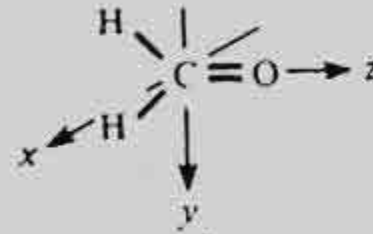
مثال :

فرمالدئید :  $HCHO$  و ۱۲ الکترون ظرفیتی

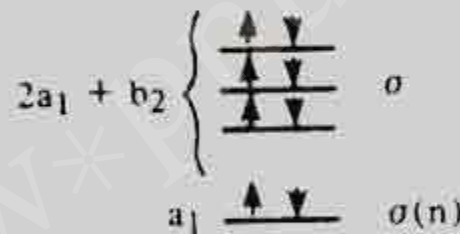
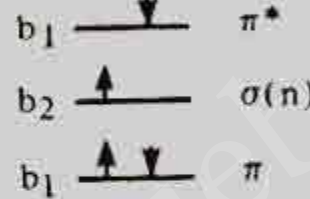
۳ جفت الکترون ← ۳ پیوند  $\sigma$

۱ جفت الکترون ← ۱ پیوند  $\pi$

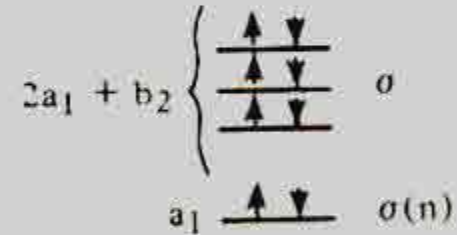
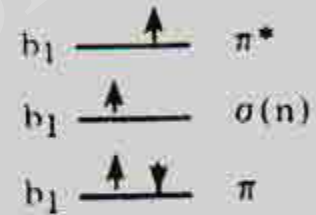
۲ جفت الکترون ← ۲ جفت الکترون غیر پیوندی



A



B



C

A حالت پایه

B آرایش الکترونی یکتائی

C آرایش الکترونی سه تائی

## برای جذبهای مولکولی

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

انرژی نوسانی + انرژی چرخشی + انرژی الکترونی = انرژی کل

**جذب اتمی:** ساده است ، چون

انرژی چرخشی و نوسانی ندارد  
(فقط جذب الکترونی)



**جذب مولکولی:** پیچیده است ،

چون جذبهای متعدد و نزدیک بهم دارد.

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

UV/Vis

IR

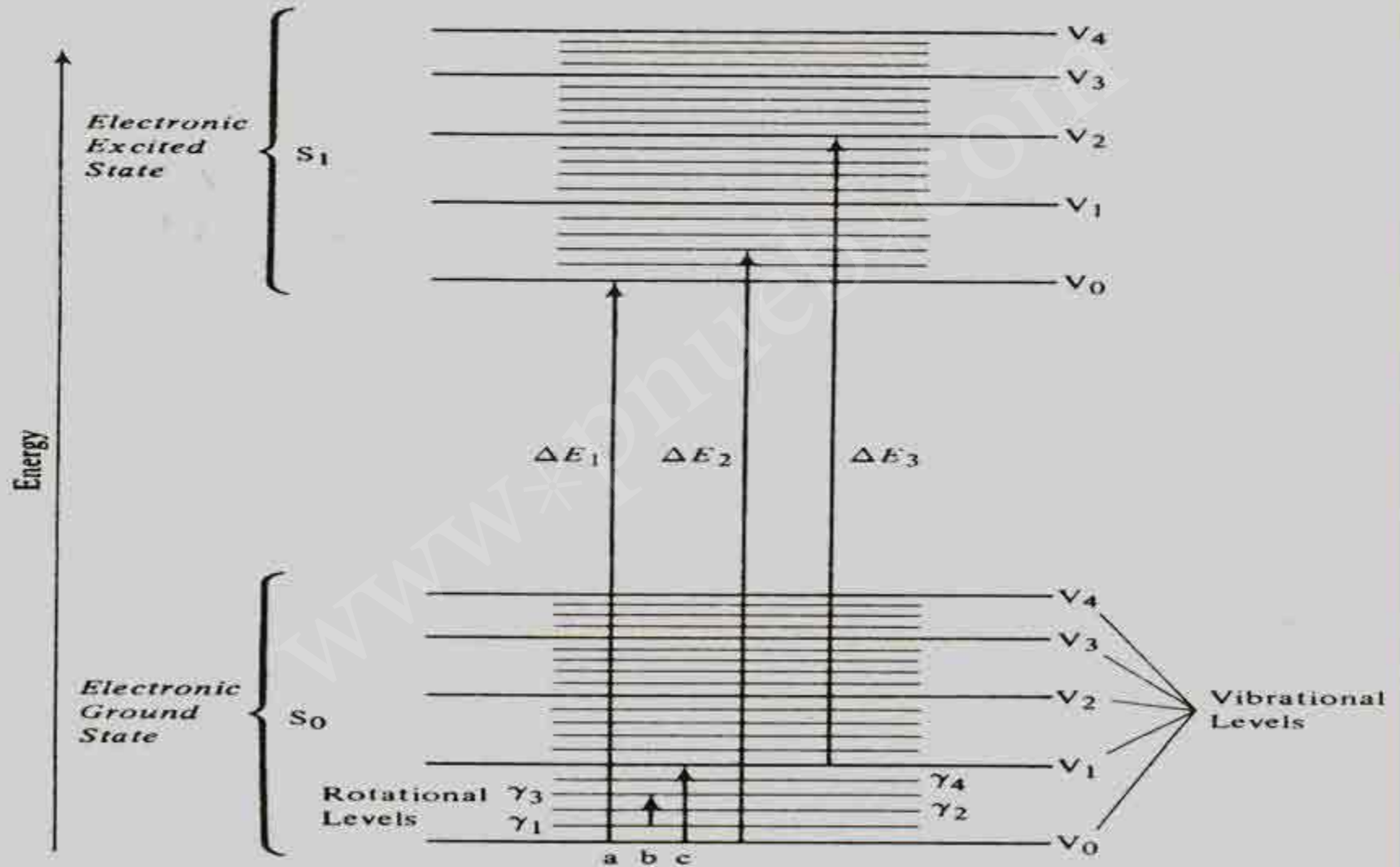
Radio frequency

جذب اتمی ← خطهای باریک و مجزا

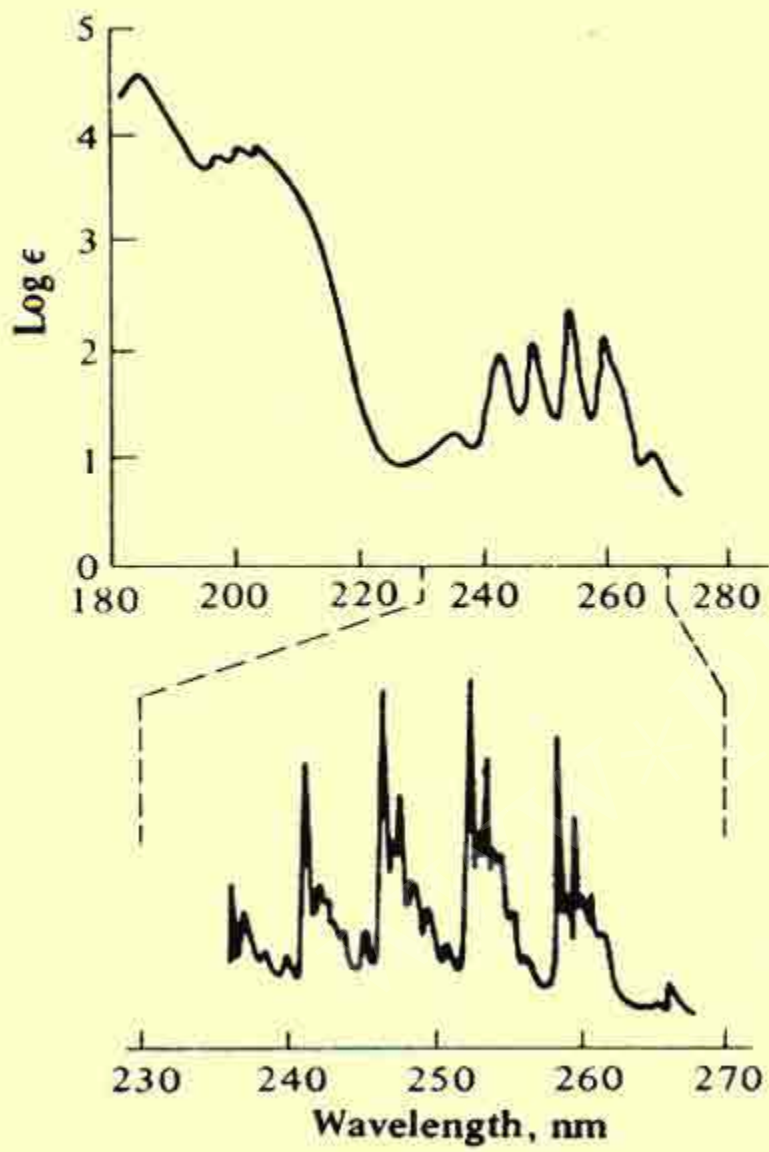
جذب مولکولی ← نوارهای جذبی

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

# سطوح انرژی الکترونی، ارتعاشی و چرخشی







# طیفهای مولکولی تحت تأثیر برخورد های مولکولی و انتقال انرژی

(A) محلول بنزن در اتانول  
(B) بخار بنزن

## قواعد گزینش در جذب

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

مثلاً:

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

۲- تقارن حالت ابتدائی و حالت نهائی (شکل اوربیتالهای مولکولی  $HCHO$ )

۳- همپوشانی اوربیتالی

## حالت‌های خاص:

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

## انتقالهای الکترونی:

اصل فرانک - کوندون:

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

نظریه بورن - اینهایمر:

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

## نامگذاری و اصطلاحات در طیف نورسنجی

نام	علامت	تعریف	اصطلاحی که توصیه نمیشود
جذب	A	$-\log T$	چگالی نوری، خاموشی، جاذبیت
ضریب جذب	a	A/bc	شاخص جاذبیت، شاخص جذب کننده، ضریب خاموشی
طول مسیر	b	طول داخلی سلول	1 یا d
ضریب جذب مولی	$\epsilon$	A/bc	شاخص جاذبیت مولی، ضریب خاموشی مولی، ضریب جذب مولی
عبور	T	I/I <sub>0</sub>	انتقالی
طول موج	nm, $\mu\text{m}$	$10^{-9}\text{m}, 10^{-6}\text{m}$	میلی میکرون و میکرون
ماکزیمم جذب	$\lambda_{\text{max}}$	طول موج مربوط به جذب ماکزیمم	_____

## انتقالهای الکترونی

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

## رنگیارها :

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

$n \rightarrow \sigma^*$  الکترونها  
غیر پیوندی ظرفیتی

## رنگسازها :

جذب نور بوسیله یک یا ضد اتصال اشباع نشده

$\pi \rightarrow \pi^*$  گروههای  
کووالانسی غیر اشباع

## گروههای رنگساز مهم:

$\epsilon_{\max}$	$\lambda_{\max}$ , nm	گروه رنگساز
8000	185	C = C
6000	175	- C $\equiv$ C -
900	188	C = O
2500	195	- NH <sub>2</sub>
20	210	- CHO
50	205	- COOR
60	205	- COOH
8000, 14	252, 371	- N = N -
100, 20	300, 665	- N = O
14	270	- NO <sub>2</sub>
400	205	- Br



## انتقالات الکترونی :

ترکیبات اشباع شده با اتمهای دارای جفت الکترون آزاد

پیوندهای ساده و ترکیبات اشباع شده

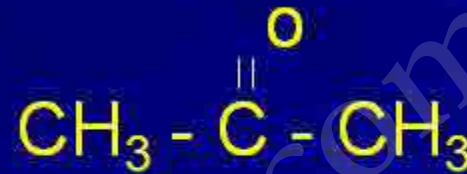
R-I 220nm  
R-S-R 215nm  
 $n \rightarrow \sigma^*$

خلاء/UV  $\sigma \rightarrow \sigma^*$   
 $\text{CH}_6$  125nm,  $\text{C}_2\text{H}_6$  135nm

## ترکیبات غیر اشباع آلکنهای مزدوج و غیر مزدوج

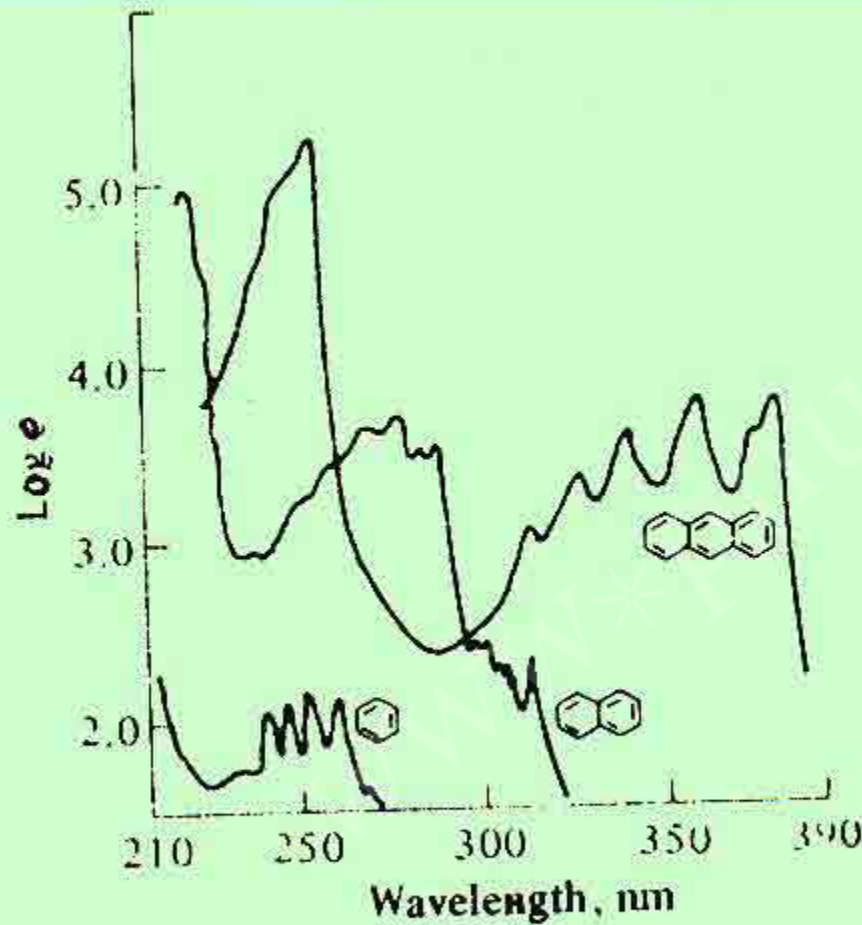
اتیلن	193nm
او ۳ بوتادین	219nm
هگزا تری ان	258nm
اکتاترا ان	300nm

## ترکیبات با گروه کربونیل



ضعیف
$n \rightarrow \pi^*$ 280 nm
قویتر
$n \rightarrow \pi^*$ 190 nm
قوی
$\pi \rightarrow \pi^*$ 150 nm

# هیدروکربنهای آروماتیک



طیفهای جذب ماوراء بنفش بنزن، نفتالین و آنتراین در اتانول

<p>تداخل نوارهای جذبی و تشکیل نوار پهن</p>	<p>در حلالهای قطبی</p>
<p>پیکهای مجزا و باریک</p>	<p>در حلالهای غیر قطبی</p>
<p>تفکیک پیکها کامل</p>	<p>بخار بنزن</p>

## ترکیبات آزو (-N=N-)

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

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

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

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

## اثر حلال بر جذب گروههای رنگساز

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

در نتیجه :



■ blue shift بطرف انرژی بیشتر



■ red shift بطرف انرژی کمتر

## طیف بینی جذبی کمی:

اندازه گیری غلظت مواد معدنی  
بر اساس جذب تابش

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

## شناسائی کیفی:

گروههای رنگساز در مولکولهای  
دارای جذب مخصوص بخود  
میباشد

در ناحیه UV (ترکیبات)  $\epsilon$  و  $\lambda_{max}$

## مقدار جذب تابش



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

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

$C$  = غلظت مولار

$b$  = طول مسیر

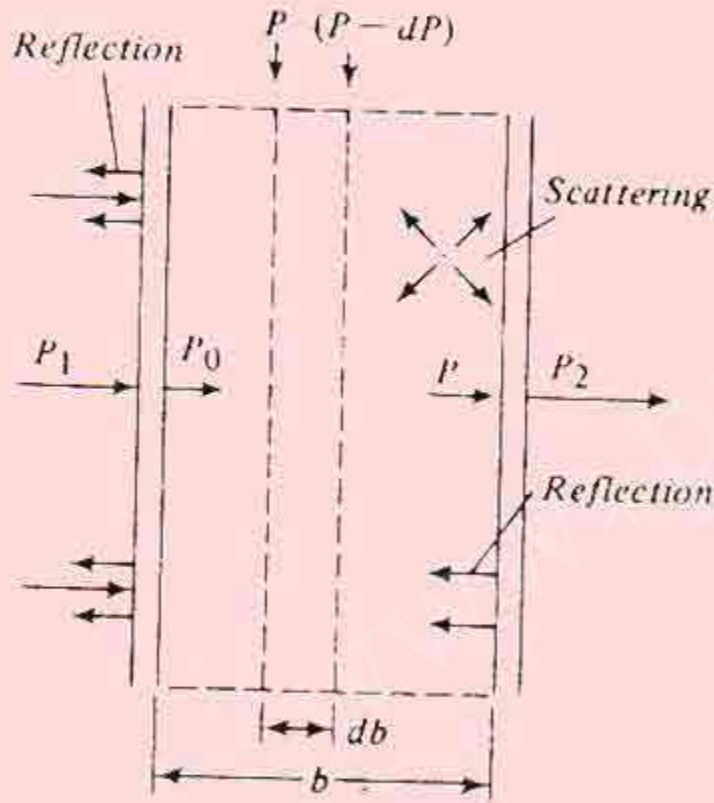
$\varepsilon$  = ضریب جذبی مولی

$A$  = جذب

$T$  = عبور



# قانون بیر (بیر - لامبرت)



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

$$\int_{P_0}^P \frac{dp}{p} =$$

$$-k \int_0^b c \, db$$

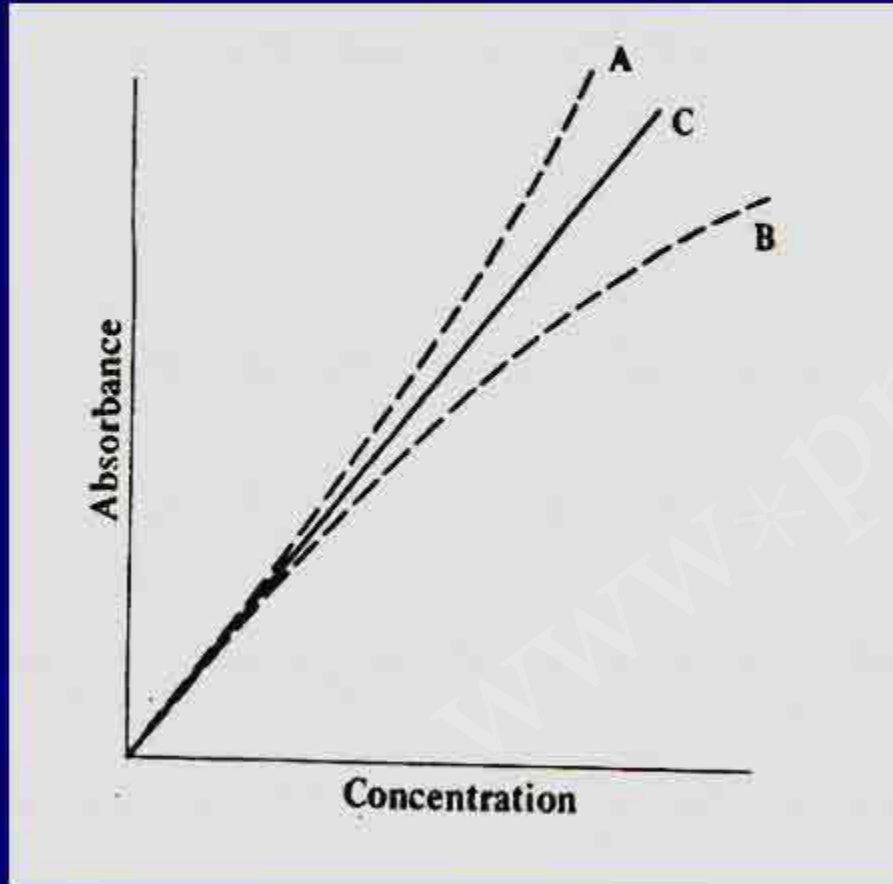
$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -kbc =$$

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

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

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

## انحراف از قانون بیر:



مطابق انحراف از قانون بیر

$$A = \epsilon b c$$

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

## علت پیدایش انحراف از قانون بیر:

### عوامل شیمیائی

با ثابت نگه داشتن غلظت  
- حالت تعادل

### عوامل دستگاهی

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

توسانه‌های ولتاژ برقی -  
پایدار نبودن منبع نور -  
پاسخ غیرخطی آشکار ساز  
و تعمیریت کننده

### عوامل حقیقی:

ثابت نبودن ضریب شکست  
محلول در غلظتهای مختلف

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

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

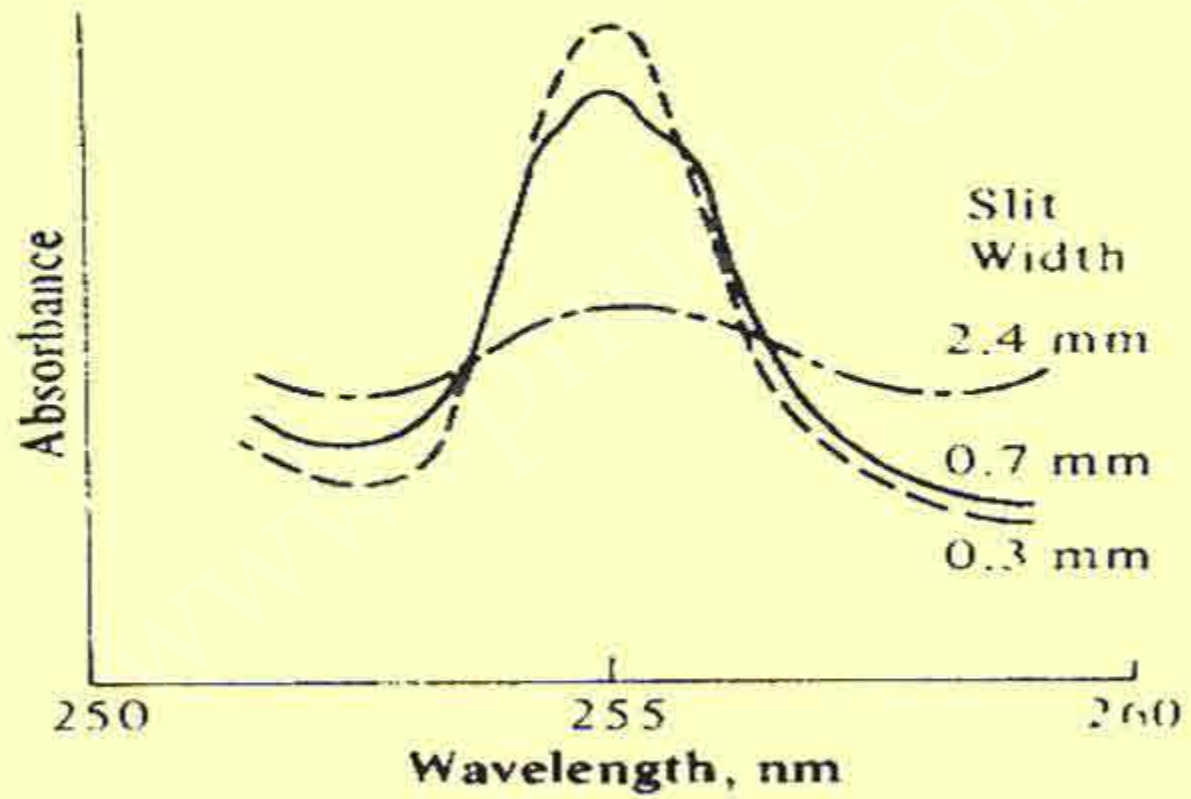
۲- تابش تکفام

به حداقل رساندن پهنای باند عبوری

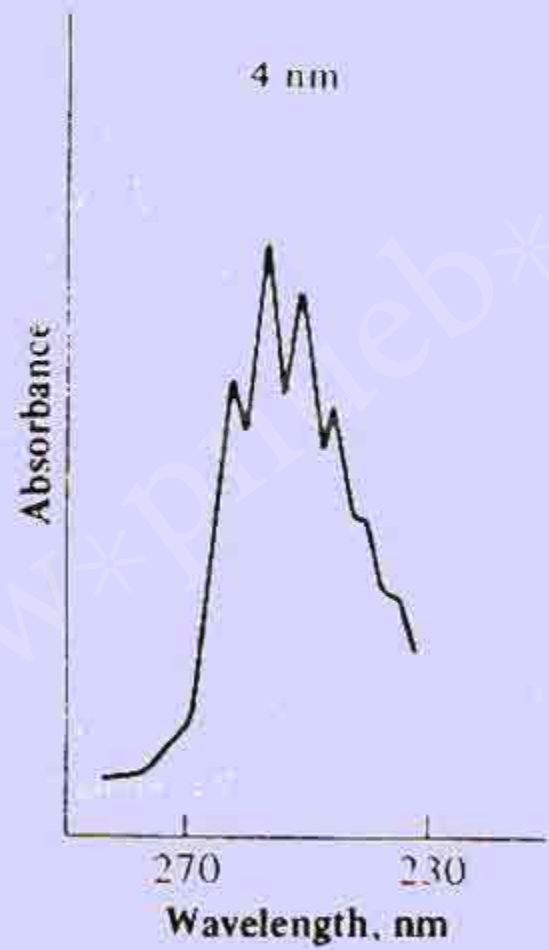
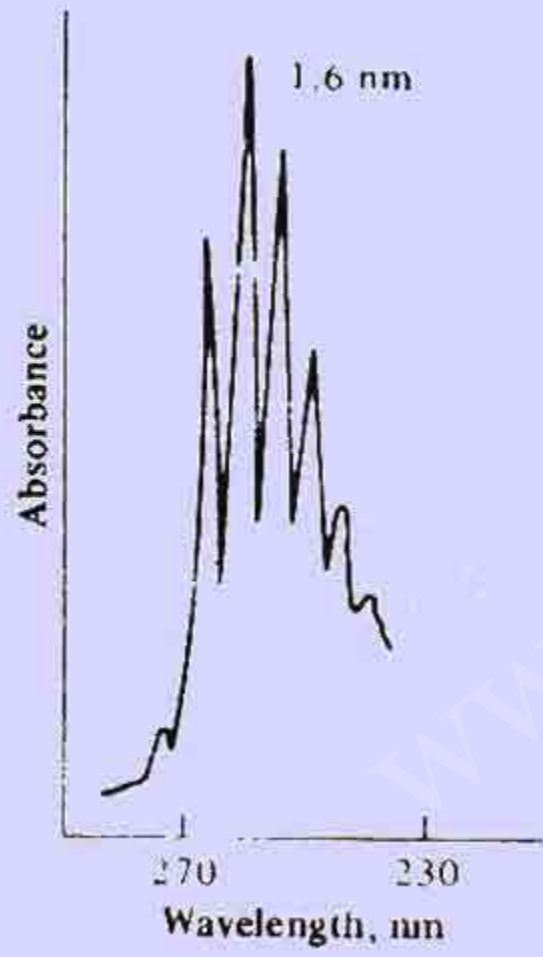
$$\Delta\lambda \rightarrow 0, \lambda_{\max} \pm \Delta\lambda$$

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

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



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



## ۴- نورهای سرگردان (Stray ligths):

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

۵- تغییرات عوامل شیمیائی باید به حداقل ممکن برسد.

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



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

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

## ۷- حلال :

قطبیت حلال روی جذب و طول موج جذب اثر میگذارد.

$n \rightarrow \pi^*$  (blue shift)

(جابجائی قرمز)

$\pi \rightarrow \pi^*$  (red shift)

(جابجائی آبی)

www.pphueb.com

## ۱- درجه حرارت :

تغییرات درجه حرارت باعث  
تغییر در حالت تعادل می شود

## ۹- اثرات نوری :

فلوئورسانس در اثر پرتو UV و  
پراکندگی مواد کلونیدی

## ■ انتخاب طول موج مناسب:

فقط گونه مورد نظر جذب داشته باشد

## ■ حذف عوامل مزاحم:

جداسازی و خالص سازی نمونه مورد نظر

## ■ انتخاب شرایط مناسب:

- ۱- pH ۲- درجه حرارت ۳- غلظت واکنشگر
- ۴- زمان به تعادل رسیدن ۵- ترتیب افزودن واکنشگرها
- ۶- پایداری ماده جاذب ۷- پوشانندگی برای حذف مزاحمتها
- ۸- انتخاب حلال مناسب (ترکیبی بین آب و حلالهای آلی)
- ۹- غلظت نمک (قدرت یونی محلول)

## خطاهای نورسنجی:

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

\_ در دستگاههای جدید محدوده نورسنجی وسیع تر شده است

\_ به حساسیت و دقت آشکار سازها بستگی دارد

## کاربردهای روشهای طیف نورسنجی:

تجزیه مخلوطها:

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

$$A = A_1 + A_2 = \epsilon_1 b c_1 + \epsilon_2 b c_2$$

جذب در  $\lambda$

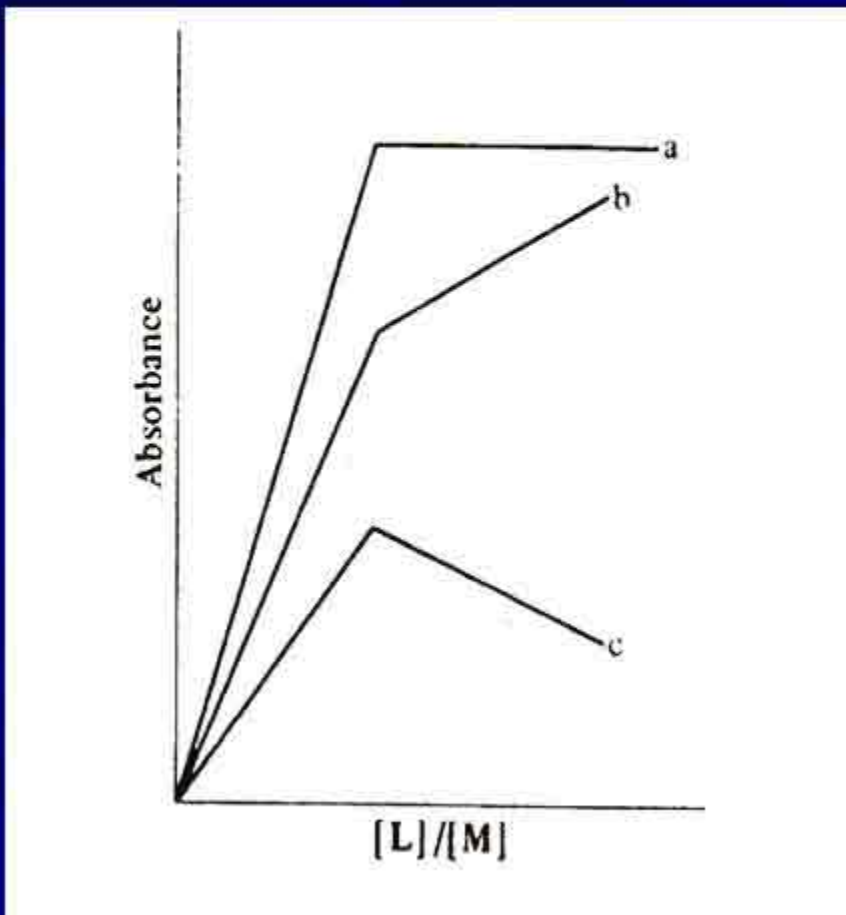
$$A' = A'_1 + A'_2 = \epsilon'_1 b c_1 + \epsilon'_2 b c_2$$

جذب در  $\lambda'$

$$(A/\epsilon_1 b) = c_1 + (\epsilon_2/\epsilon_1) c_2$$

روش ترسیمی

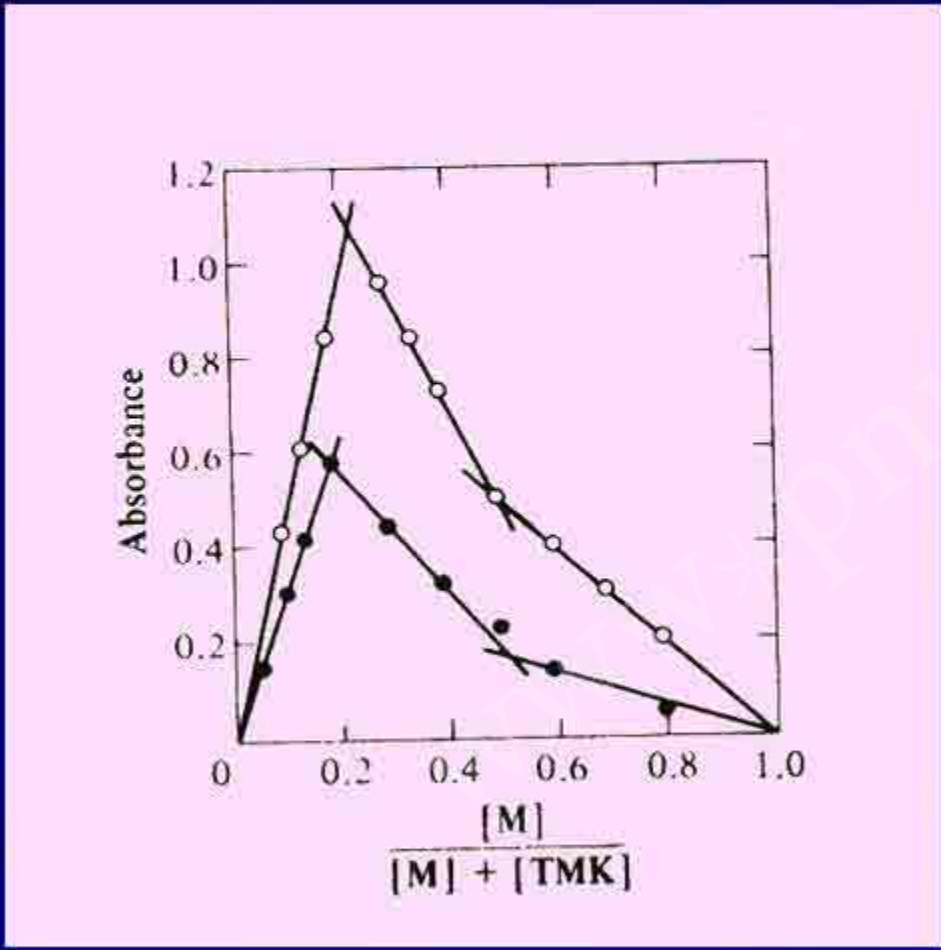
## تعیین استرکسیومتری واکنشها:



برای مطالعه کمپلکسها کاربرد دارد  
 $nM + PL \rightleftharpoons M_n L_p$

۱- روش نسبت مولی:  
یکی ثابت دیگری متغییر

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



01 pd : 4 TMK  
01 Hg : 3 TMK

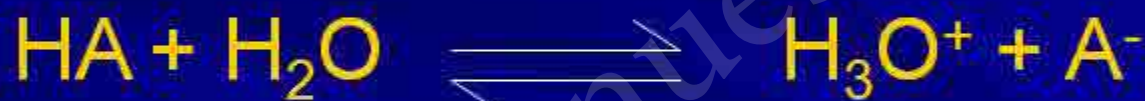
در غلظت‌های کم *TMK* هر دو کمپلکس 1:1 می دهند



## مطالعه تعادلهای شیمیائی:

مشروط بر اینکه دو جزء در حال تعادل در طول  
موجهای کاملاً متفاوتی جذب داشته باشند

تعیین تعادلهای اسید - باز



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

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

تعیین جرم مولکولی :

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

تعیین سرعت واکنشها :

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

تجزیه و تحلیل طیفی مقادیر کم :

اندازه گیری ناخالصیها

## دستگاهی در طیف بینی ماوراء بنفش (UV) و مرئی (Vis)

رنگ سنج ها : چشمی - ناحیه مرئی (Vis)

نور سنج ها : Vis و UV و IR

طیف نور سنج ها : دارای تکفام ساز و پیچیده تر

## اجزاء دستگاہ یک طیف نورسنج (Spectrophotometer)

منبع نور :

مرئی (Vis) ← تنگستن (320nm → 3000nm)

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

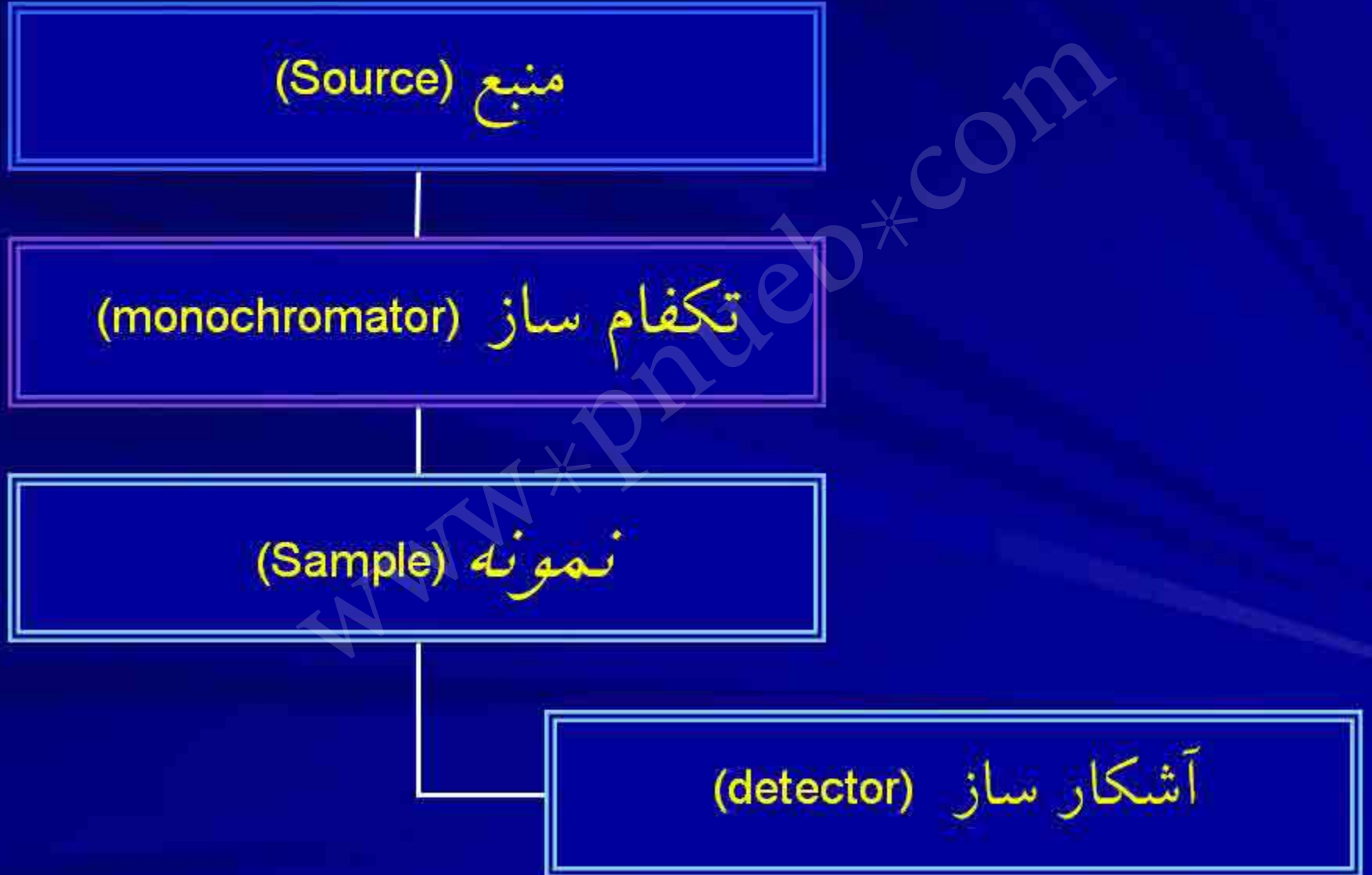
آشکار ساز :

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

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

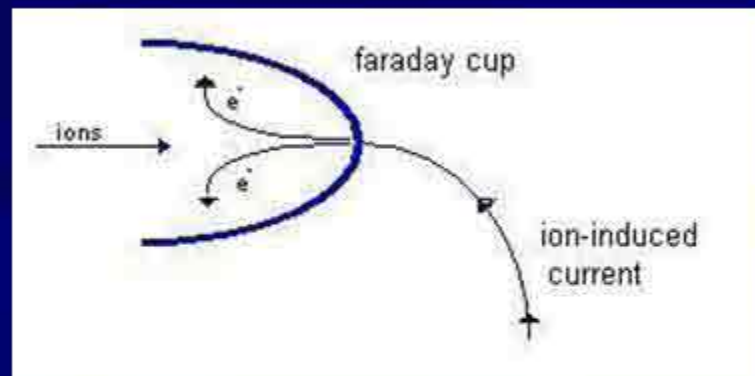
فتو تکثیر کننده خلاء Photo multiplier

## طیف سنجهای تک پرتوئی (Single beam) :

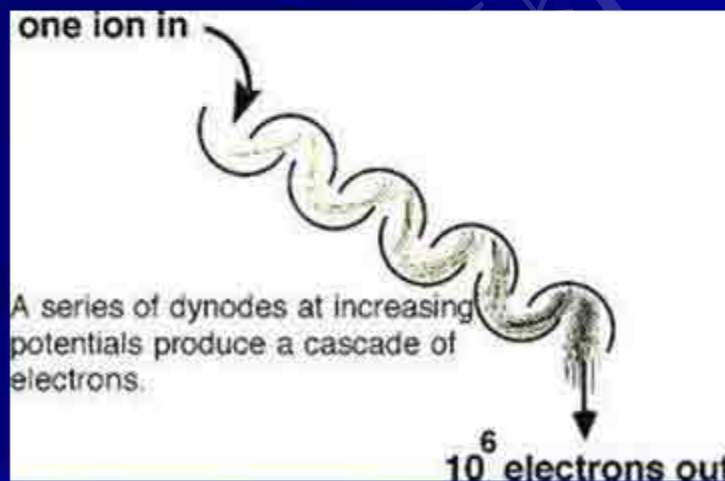


## Two types of ion detectors

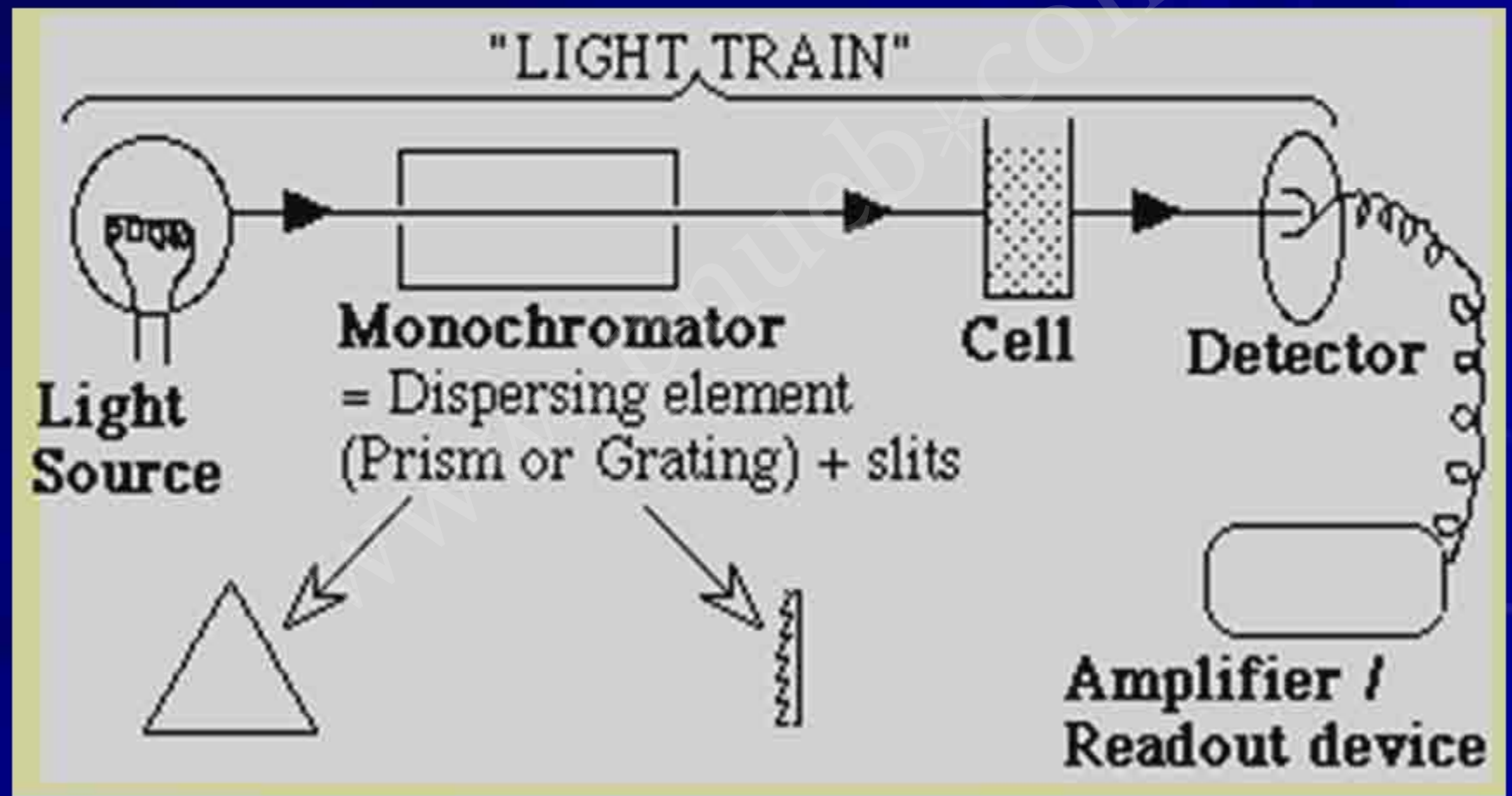
A) **Faraday collector** - long life, stable, for signals  $> 2-3 \times 10^6$  cps



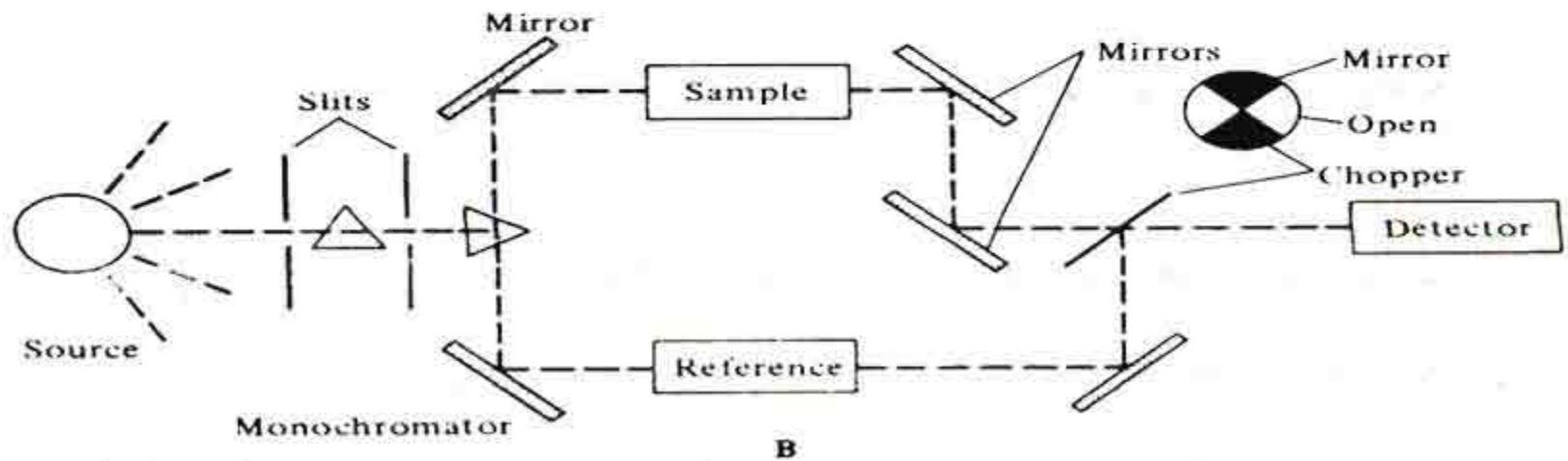
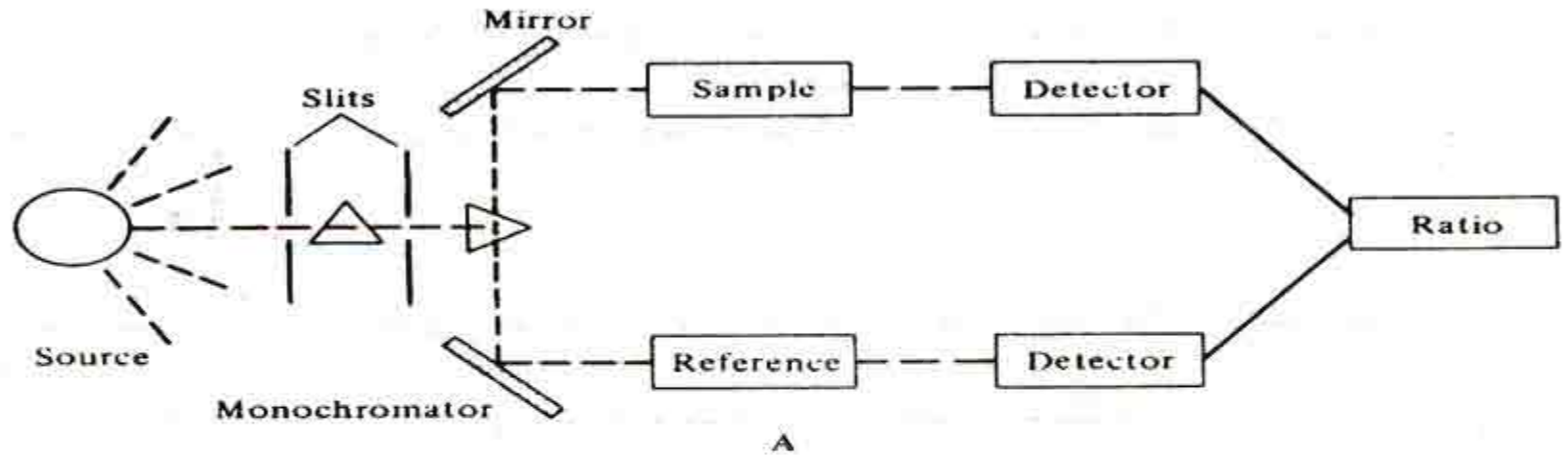
B) **Electron multiplier** - limited life, linearity issues, high-precision, signals  $< 2 \times 10^6$  cps



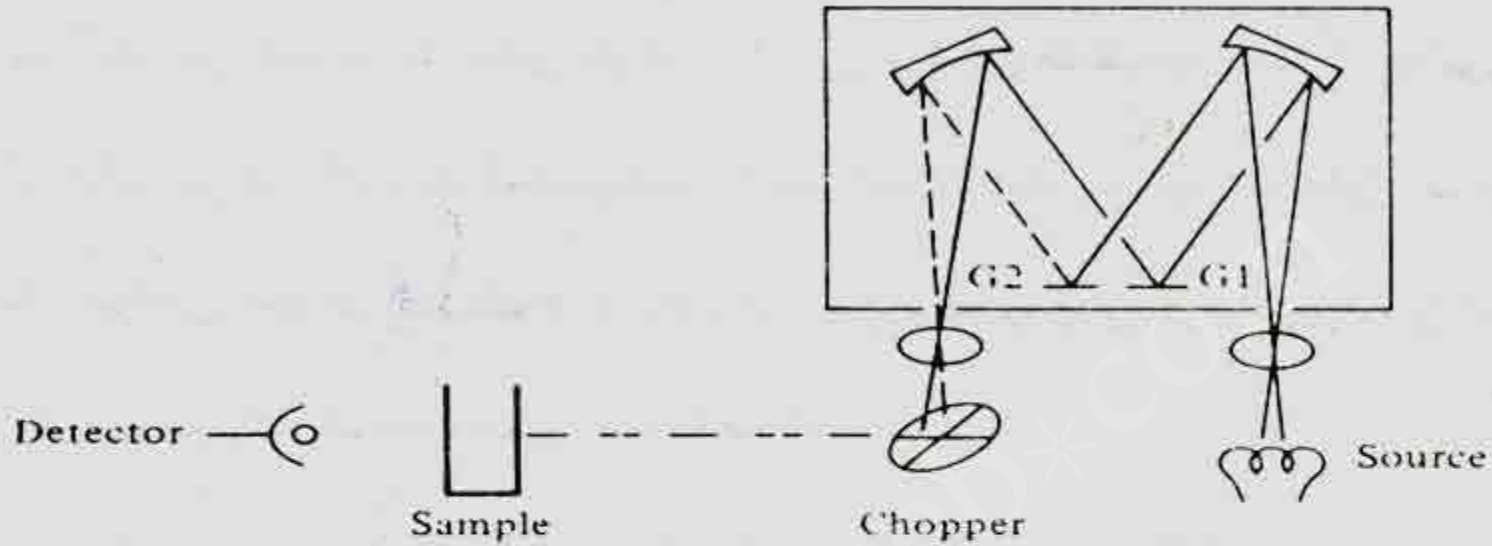
# Parts of the Spectrophotometer



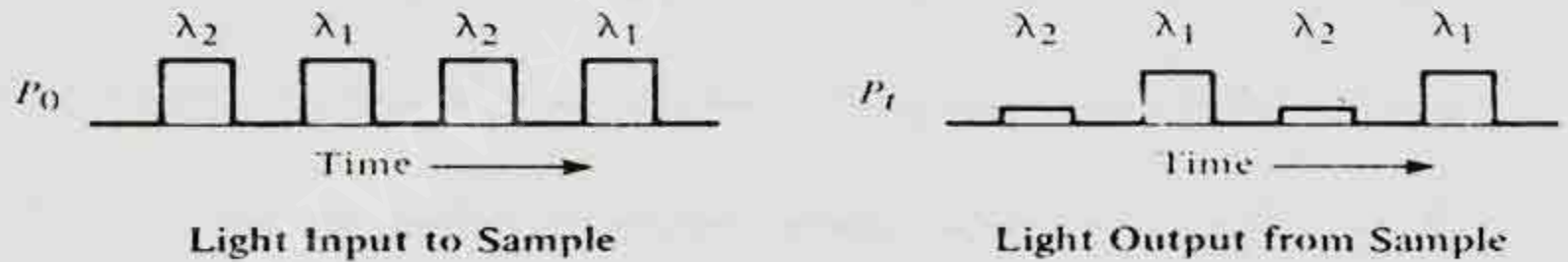
## طیف سنجهای دو پرتویی (double beam)







A



B

طیف سنج دو طول موجی

## فصل سوم:

روشهای طیف بینی زیر قرمز (Infra Red, IR)  
و رامان (Raman)

هدف:

آشنائی با مبانی نظری ، دستگاهوری ،  
کاربردها

## ■ طیف بینی زیر قرمز (IR):

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

## ■ طیف بینی رامان:

روش پراکنده شدن (Scattering) فتونها

## ■ کاربرد:

شناسایی پیوندها و عوامل شیمیائی (ساختمان مولکول)

## ■ کاربرد:

شناسایی ساختمان مولکولها

## ارتعاشات مولکولی

محدود دیتهای حرکت  
چرخشی کل مولکول

محدود دیتهای حرکتی  
اتمها در مولکول

مولکول N اتمی

غیر خطی 3  
و خطی 2

حرکت انتقالی  
کل مولکول 3

3N درجه آزادی برای  
حرکت اتمها در سه جهت

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

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

## ارتعاشهای مولکولی (Molecular Vibration)

### ارتعاشهای کششی (Stretching Vibration)

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

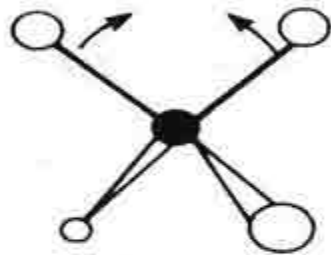
$$\mu = (m_1 m_2) / (m_1 + m_2)$$

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

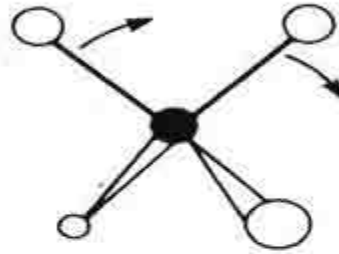
$$C = \text{سرعت نور}$$

$$K = \text{ثابت نیروی پیوند}$$

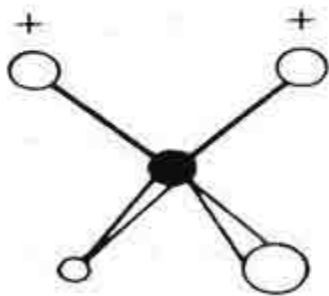
## ارتعاشهای خمشی (Bending Vibration)



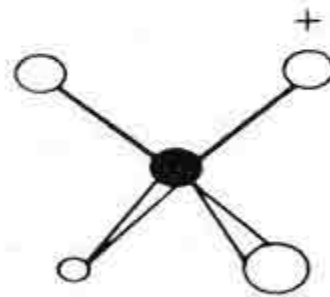
Scissoring



Rocking



Out-of-plane Wagging



Out-of-plane Twisting

چهار نوع: 

قیچی وار، گهواره ای

جنبانه ای و رقاصگی

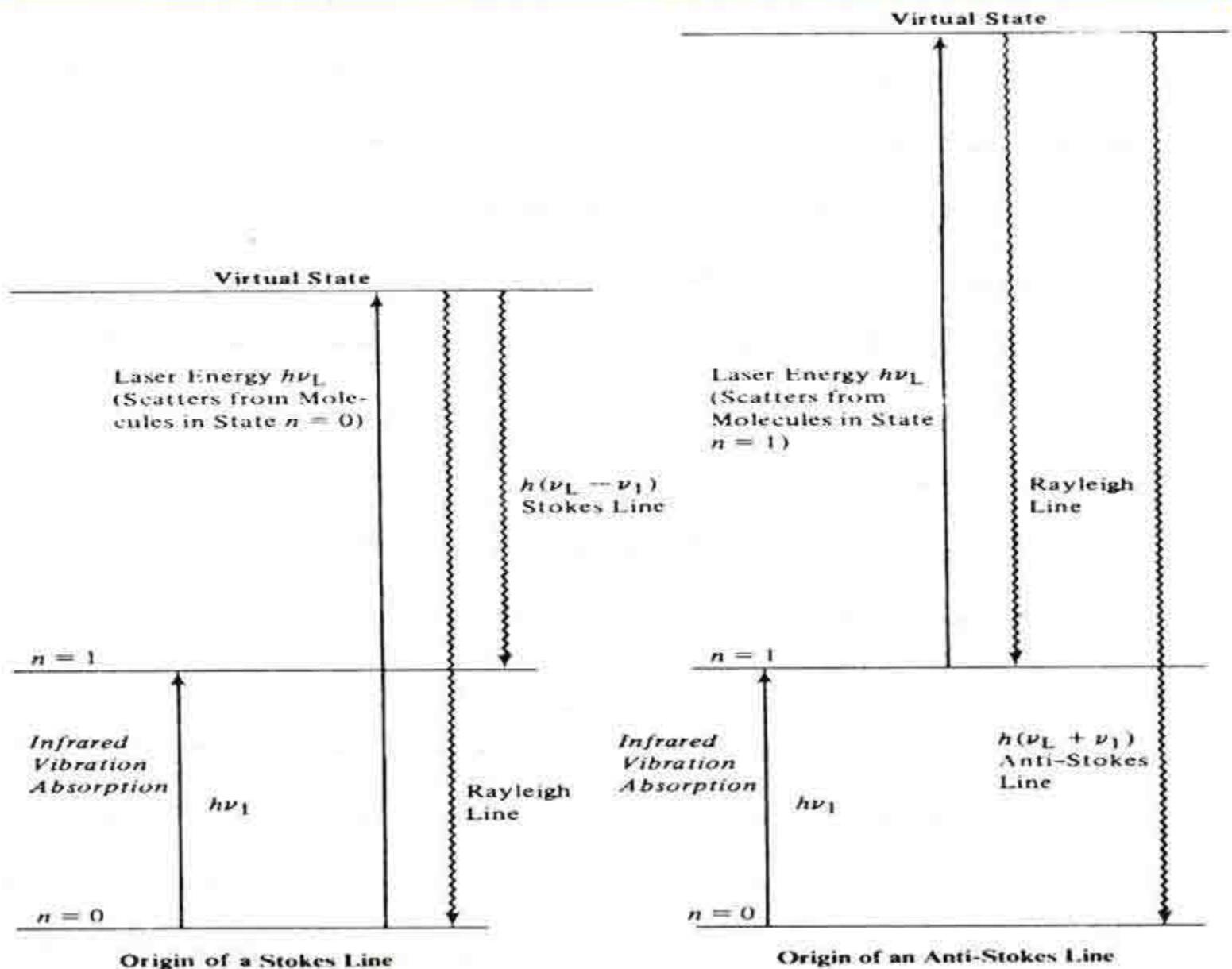
## قواعد گزینش (Selection rules):

- یک مولکول در صورتی تابش زیر قرمز را جذب می کند که تغییر حالات ارتعاشی آن باعث تغییر در قطبش پذیري ( $\alpha$ ) (Polarizability) مولکول گردد پراکندگی رامان اتفاق می افتد.
- اگر تغییر حالات ارتعاشی باعث تغییر در قطبش پذیري ( $\alpha$ ) (Polarizability) مولکول گردد پراکندگی رامان اتفاق می افتد.
- تغییر حالات ارتعاشی آن باعث تغییر در ممان دو قطبی ( $\mu$ ) مولکول گردد.

Raman active

IR active

# برهم کنش یک فوتون و یک مولکول منفرد در پدیده رامان





## حالات کششی مولکول دی اکسید کربن



متقارن

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

فعال رامان  
(Raman active)



ضدمتقارن

باعث تغییر در ممان  
دو قطبی مولکول

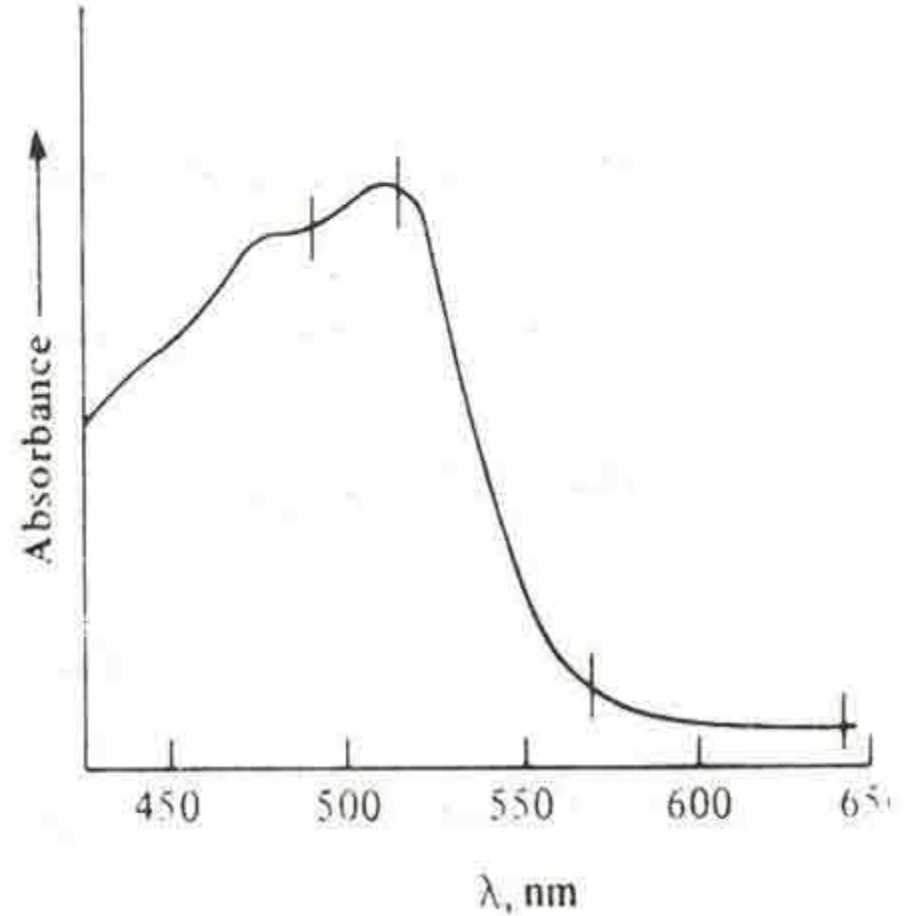
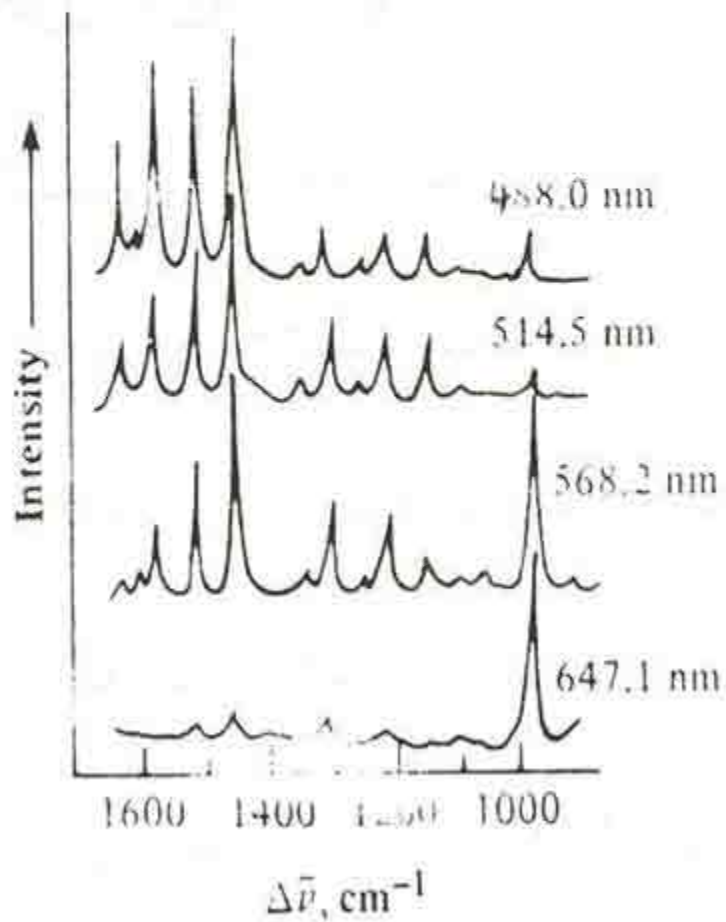
فعال زیر قرمز  
(IR active)

## طیف بینی رامان رزونانسی

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

# طیف رامان رزونانسی منطبق با طیف جذبی

## الکترونی برای فرواورتو - فنانتروولین

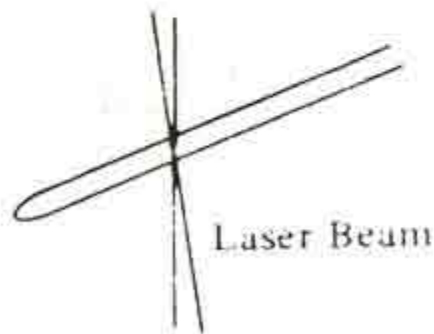


## وسایل نمونه گیری در طیف بینی رامان

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

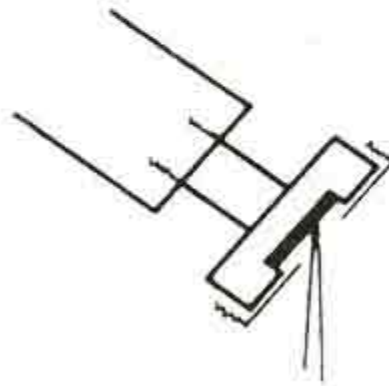
(B) استفاده از قرص چرخان KBr (جامدات)

(C) استفاده از سلول چرخان (مایعات)



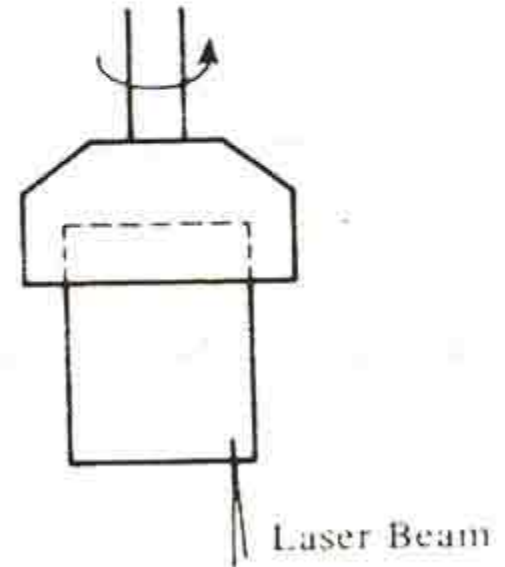
Capillary Tube

A



Pellet Spinner

B



Spinning Cell

C

## طیف سنج های رامان

آشکار ساز دقیق آنها  
را اندازه گیری می کند

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

منبع رامان معمولاً  
نور تکفام لیزر است

## دستگاهی در طیف بینی زیر قرمز (IR)

کلیات دستگاه مشابه طیف بینی های UV/Vis است

■ منبع نوری:

۱- تابشگر Nernst:

بشکل سیلندر با قطر 2mm و طول 20cm از جنس اکسید عناصر خاکی نادر که تا  $1800^{\circ}K$  گرم می شود.

۲- گلوبار (globar):

میله ای شکل از جنس سیلیکون کاربید قطر 5mm و طول 50mm تا  $1600^{\circ}K$  گرم می شود.

۳- پیچه نیکروم:

تا حد التهاب گرم می شود.

## آشکارسازها :

۱- آشکارسازهای فوتونی (استفاده از نیمه هادی ها)

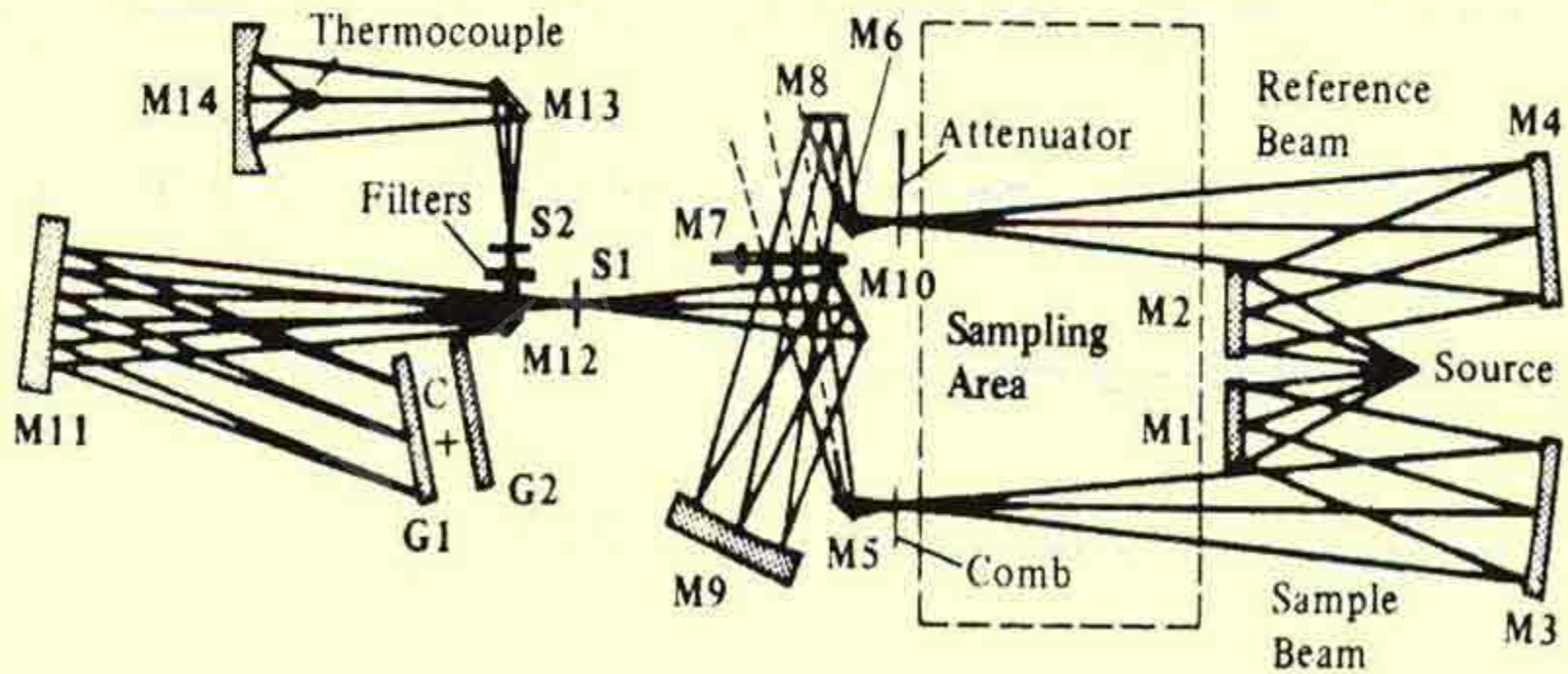
۲- آشکارسازهای حرارتی :

تغییر حرارت باعث تغییرات فیزیکی مثل مقاومت الکتریکی می گردد

ترموکوپل - ترمیستور - سازینوماتیک - پیروالکترونیک

# طیف سنج های زیر قرمز پاشنده

دستگاههای IR دوپرتوئی هستند (جذب  $\text{CO}_2$  و  $\text{H}_2\text{O}$  موجود در هوا)





تفاوت اصلی طیف سنجهای  
IR با UV/Vis

در طیف سنج های  
IR

در طیف سنج های  
UV/Vis

نمونه قبل از تکفام ساز

نمونه بعد از تکفام ساز

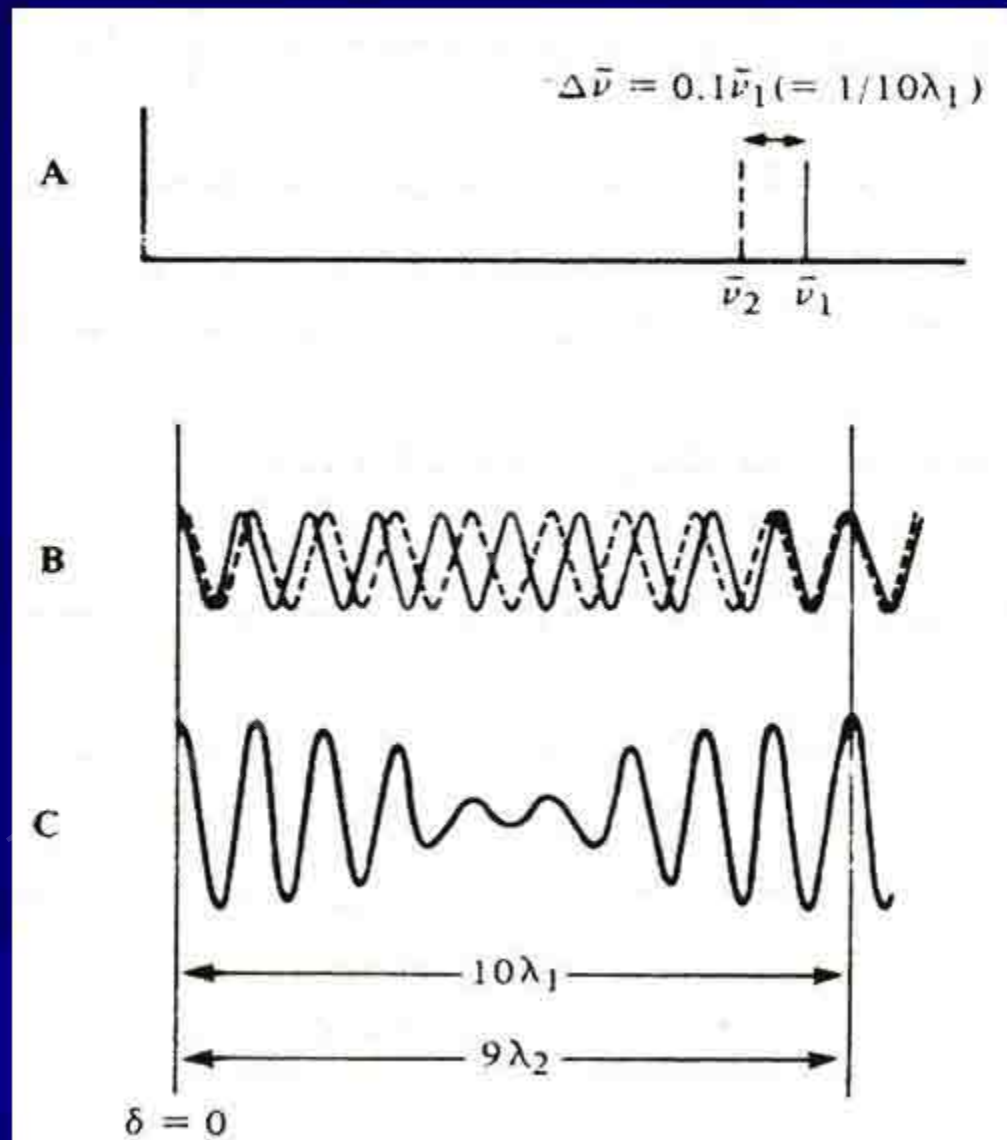
مقدار تابشهای سرگردان  
ساطع شده از نمونه و  
سلول به حداقل برسد

کمتر در معرض  
تابش پراکنشی

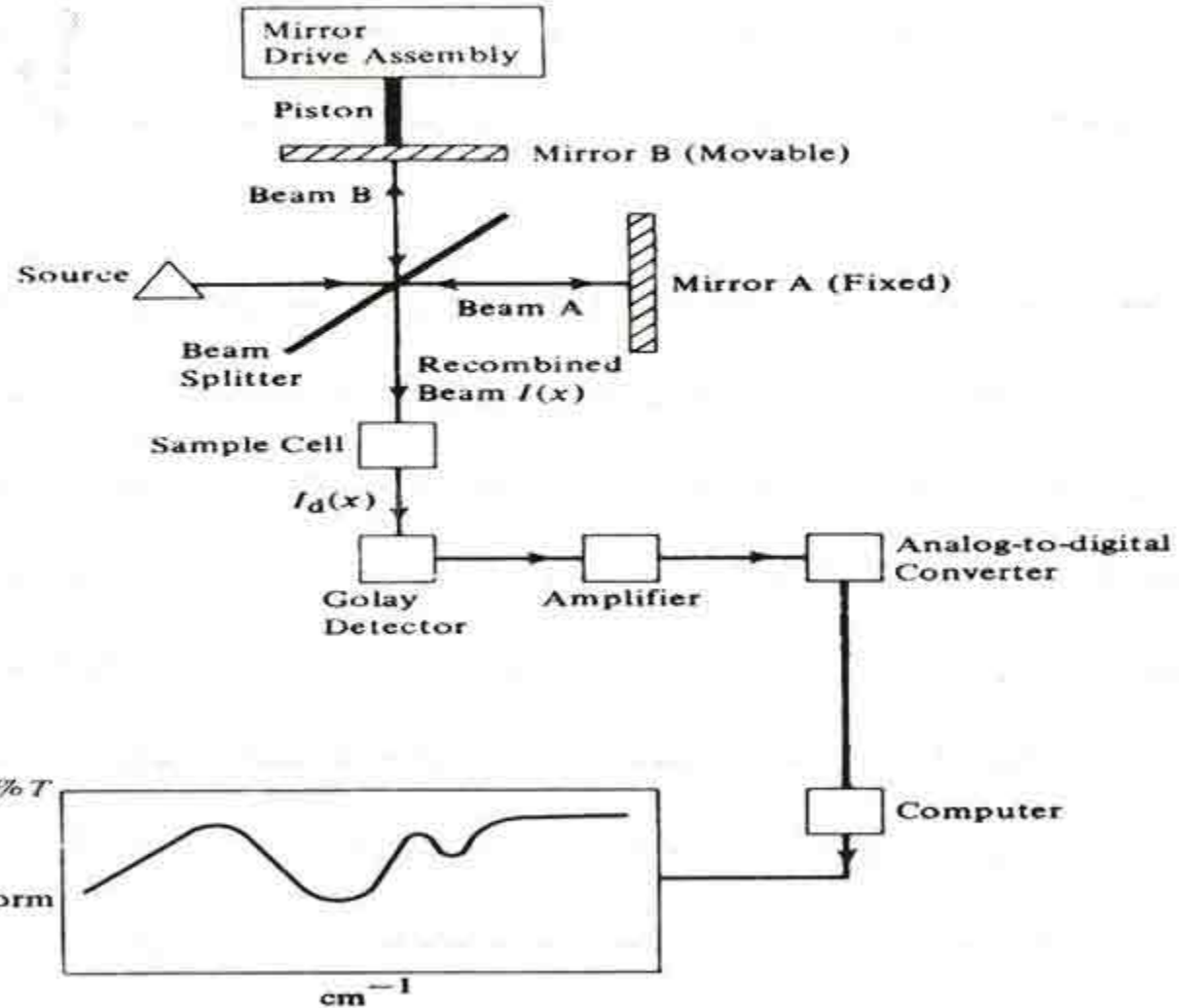
## طیف سنج های زیر قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)

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

# توضیح طیف حوزه زمانی و فرکانسی



# تداخل سنج و نحوه عملکرد آن



■ سیستم نمونه گیری و نمونه گذاری در طیف بینی IR

■ هر سه شکل جامد، مایع و گاز کاربرد دارد

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

## محدوده عبور اشعه IR از سلولها

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

## تجزیه کیفی:

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

## طیف بینی زیر قرمز

### ■ تجزیه کمی:

بدلیل محدودیتهای زیادی کاربرد کمتری در اندازه گیری کمی دارد

### ■ کاربردها:

مطالعه و کنترل آلودگی هوا

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

مثلاً اندازه گیری عامل کربونیل کتونی در محدوده 1720nm



## اندازه گیری بعضی از گازها با تکنیک IR

طول موج ( $\mu\text{m}$ )	حداقل غلظت قابل تشخیص (ppm) (برای سلول ۳۵۳۰ متری)	ترکیب
4.54	0.5	کربن دی سولفید
11.4	4	کلروپرن
13.0	0.4	اتیلن دی آمین
3.04	0.4	هیدروژن سیانید
11.8	0.2	نیتروبنزن
14.2	0.2	پیریدین
10.9	0.3	وینیل کلرید

## طیف بینی رامان :

- در مواردی برای مطالعات کمی بکار می رود
- استفاده از استاندارد داخلی و منحنی کالیبراسیون ضروری است  
مثال : اندازه گیری مقادیر ناچیز بنزن در آب در  $\lambda = 632.8nm$
- با استفاده از لیزرهای پر قدرت و آشکارسازهای حساس و در طول موجهای نزدیک جذبی به کمک پدیده رامان رزونانسی میتوان مقادیر ناچیز بعضی از مواد را اندازه گیری کرد.

## فصل پنجم:

# طیف سنجی نشر شعله ای، جذب اتمی و فلورسانس اتمی

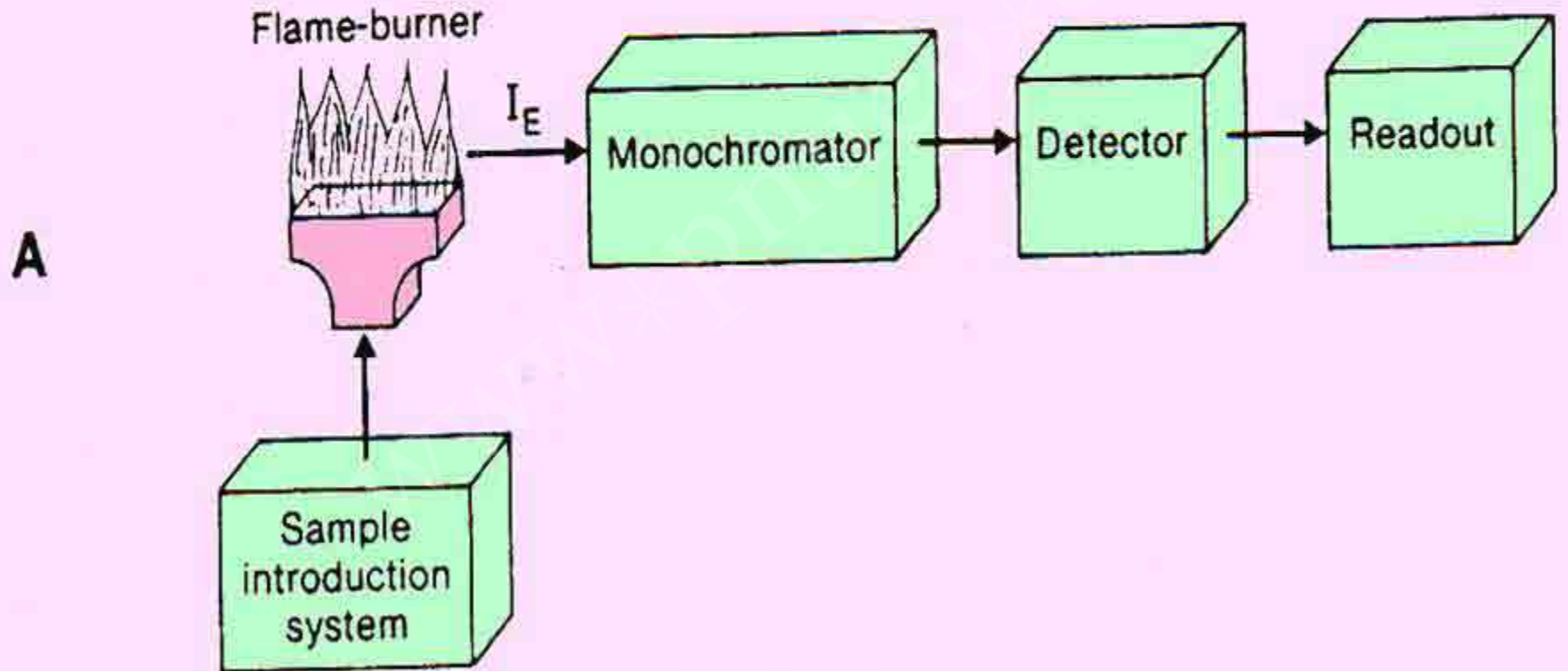
### هدف کلی:

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

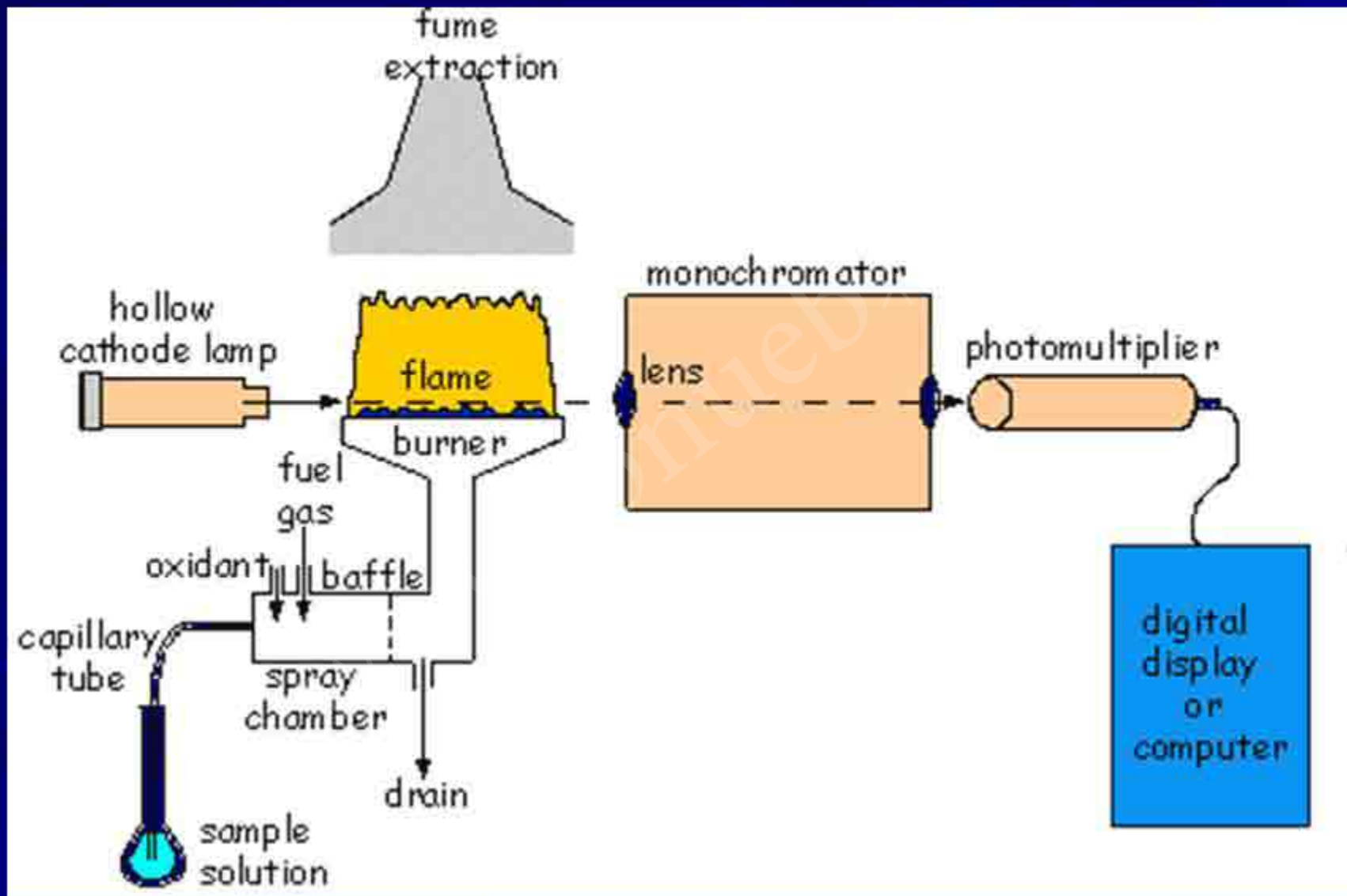
## نشر شعله ای (Flame Emission) :

- نمونه گونه مورد نظر در شعله به حالت اتمی تبدیل می شود
  - الکترونهاى ظرفیت اتمهای مورد نظر با جذب انرژی حرارتی به سطوح انرژی بالاتر ارتقاء پیدا می کنند
  - در برگشت به حالت پایه از خود تابش نشر کرده
- شدت تابش نشر شده متناسب با غلظت آن گونه در محلول اولیه است

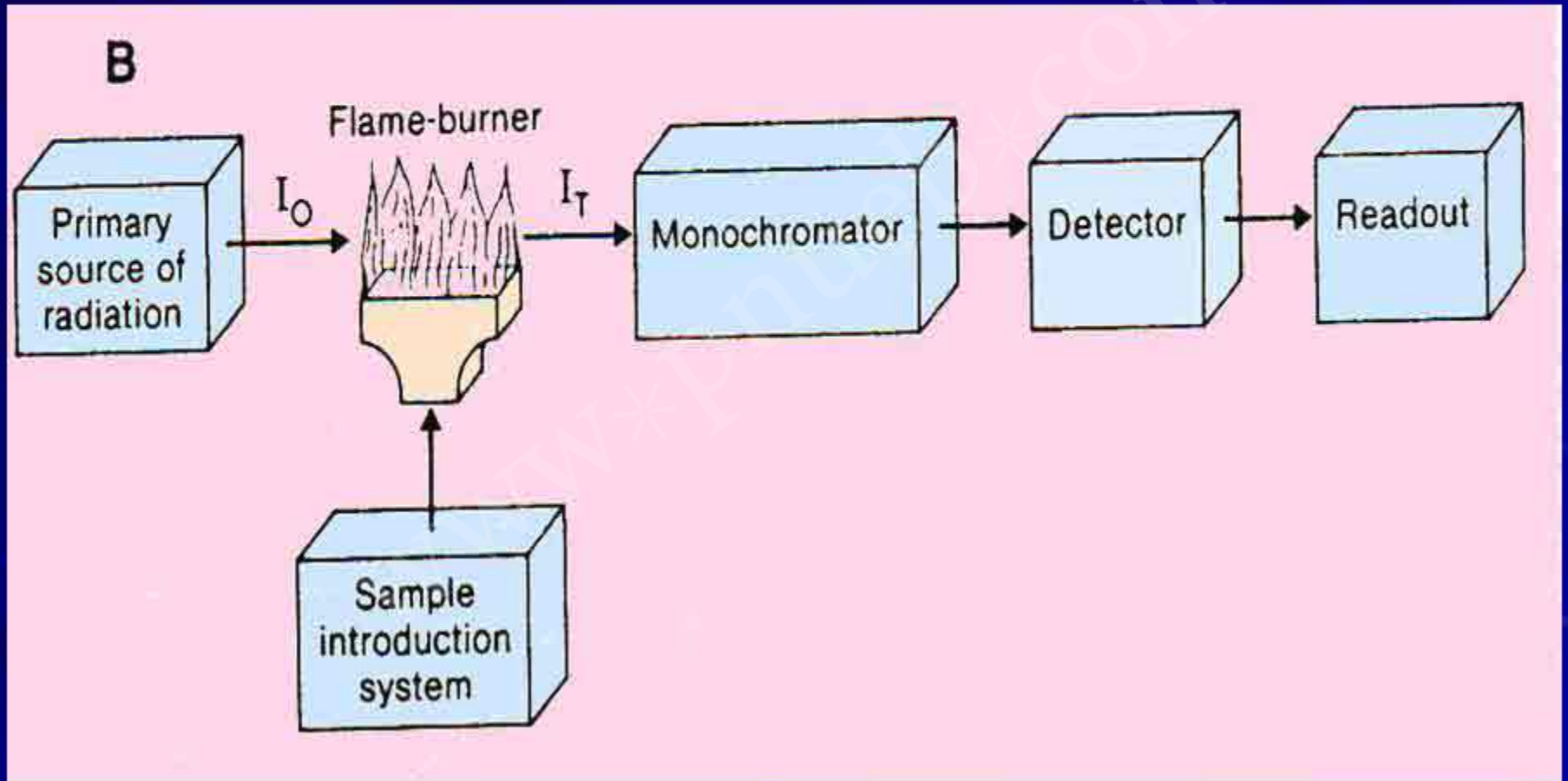
## طیف سنجی نشر شعله ای



## Classic Flame Atomic Absorption Spectrometry

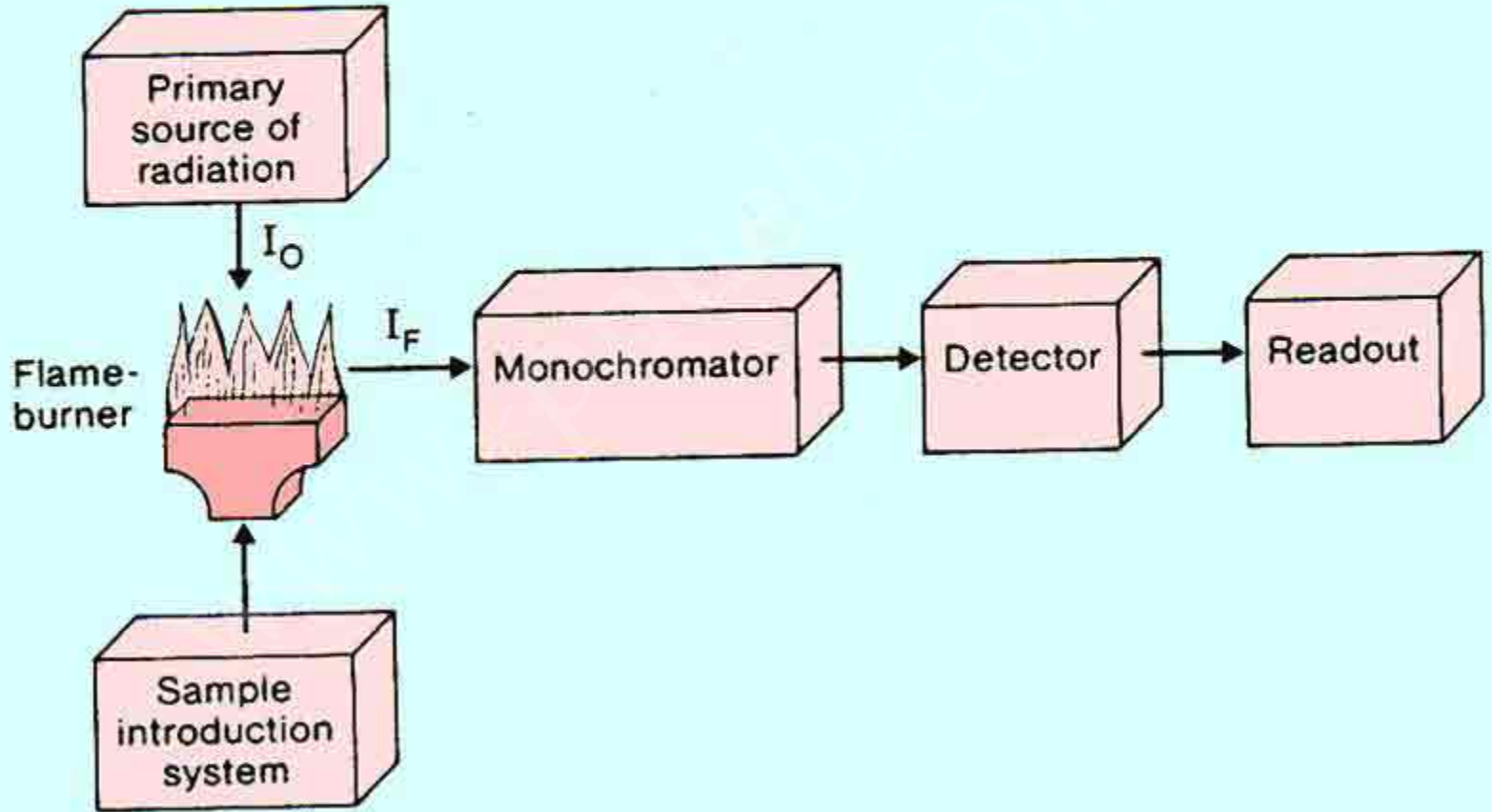


## طیف سنج جذب اتمی



## طیف سنج فلوئورسانس اتمی

C





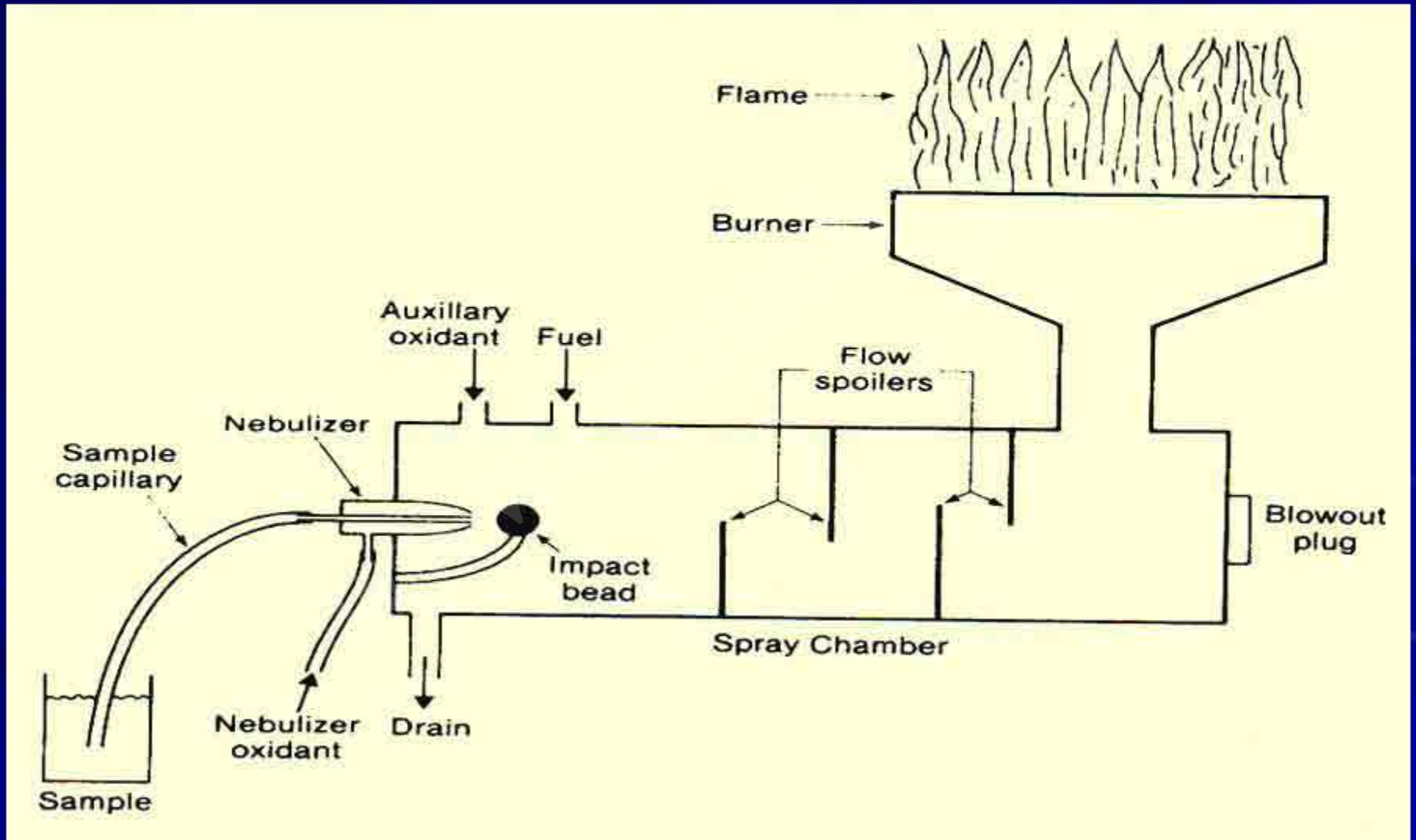
## منابع بخار اتمی

مهمترین منبع: شعله

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

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

سیستم ریز کننده (nebulizer)، اتاقک ذرات (Spray Chamber) و مشعل (Flame)



**Sample  
Compartment**

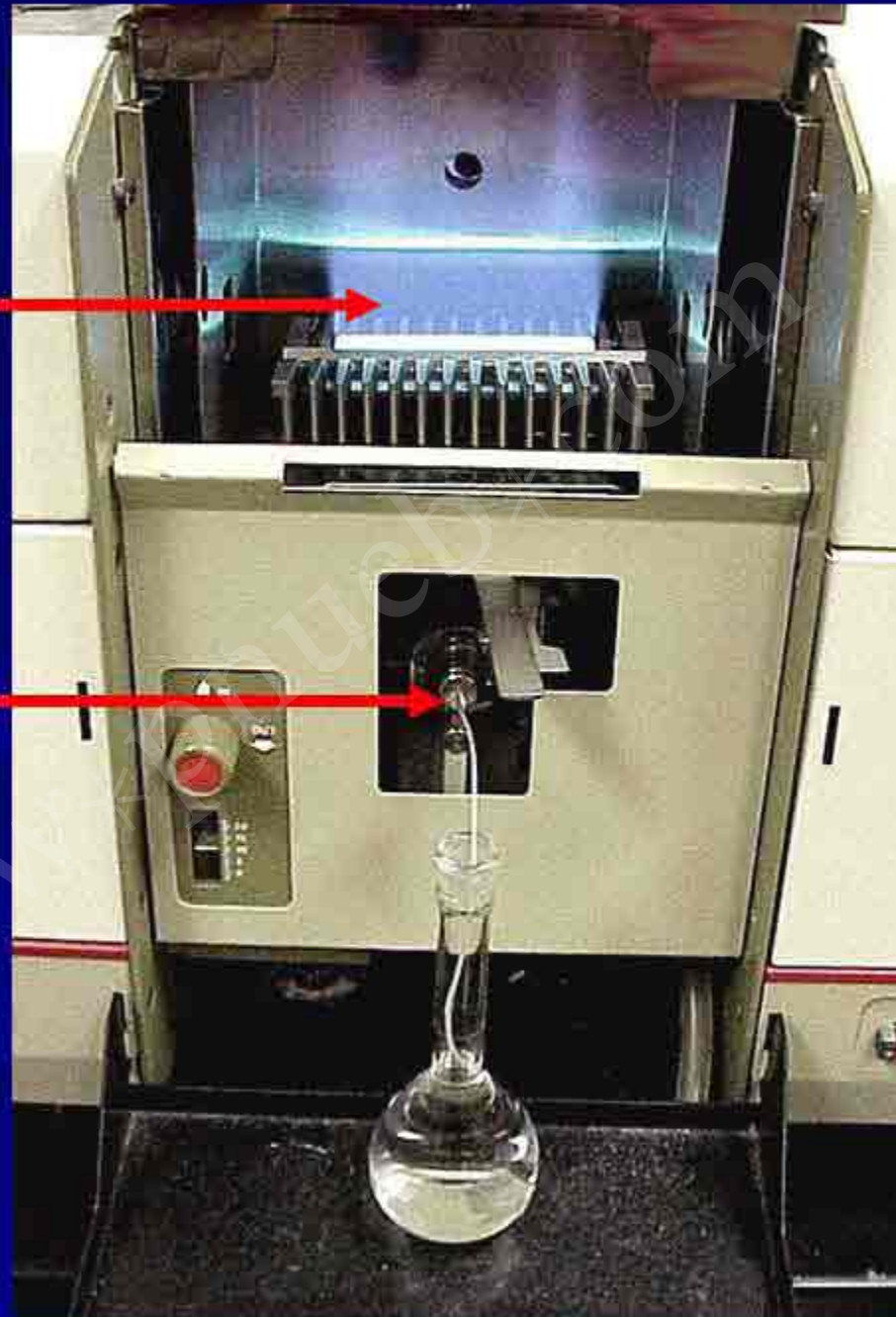


## Light Path



**Sample is  
vaporized  
in the flame.**

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





## انواع شعله مورد استفاده در نشر و جذب اتمی

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

## حدود آشکارسازی برای شعله هوا - استیلن

حدود آشکارسازی ( $\mu\text{g/ml}$ )	طول موج (nm)	عنصر	حدود آشکارسازی ( $\mu\text{g/ml}$ )	طول موج (nm)	عنصر
۰۰۰۵/۰	۸/۶۷۰	Li	۰۰۰۹/۰	۱/۳۲۸	Ag
۰۰۰۱/۰	۲/۲۸۵	Mg	۱۴/۰	۷/۱۹۳	As*
۰۰۱/۰	۵/۲۷۹	Mn	۰۰۶/۰	۸/۲۴۲	Au
۰۰۴/۰	۰/۲۳۲	Ni	۰۰۲/۰	۸/۲۲۲	Bi*
۰۱/۰	۳/۲۳۸	Pb	۰۰۱/۰	۷/۴۲۲	Ca
۰۴/۰	۹/۲۶۵	Pt	۰۰۰۵/۰	۸/۲۲۸	Cd*
۰۳/۰	۶/۲۱۷	Sb*	۰۰۶/۰	۷/۲۴۰	Co
۰۷/۰	۰/۱۹۶	Se*	۰۰۲/۰	۹/۳۵۷	Cr
۰۱۹/۰	۳/۲۱۴	Te*	۰۰۱/۰	۷/۳۲۴	Cu
۰۰۹/۰	۸/۲۷۶	Tl	۰۰۳/۰	۳/۲۴۸	Fe
۰۰۰۸/۰	۹/۲۱۳	Zn	۱۷/۰	۶/۲۵۳	Hg



فصل پنجم: طیف سنجی نشر شعله‌ای، جذب اتمی و فلوریمترسپانس اتمی  
حدود آشکار سازی برای سعه اکسید نیتروز -

استیلن

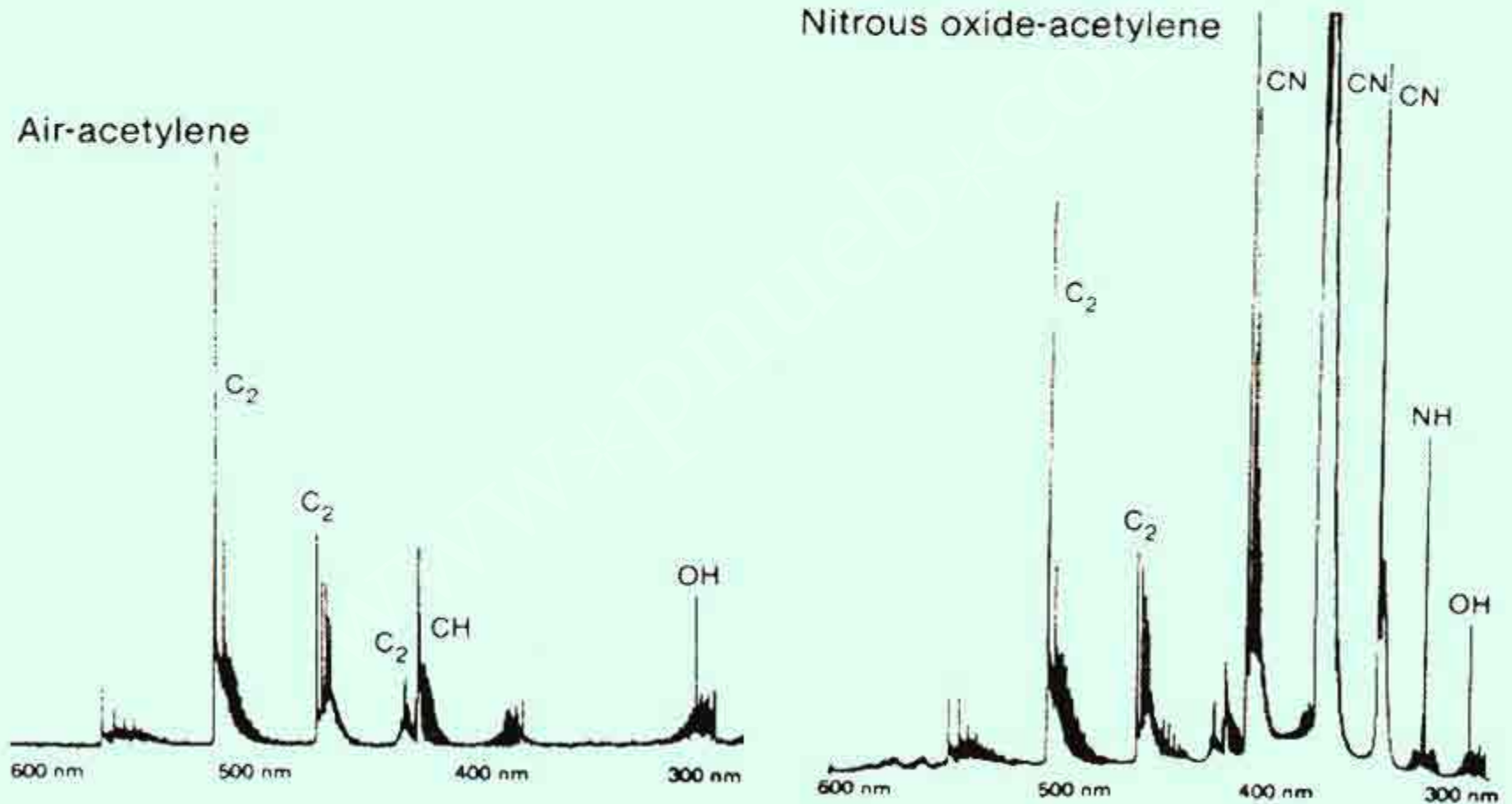
حدود آشکار سازی ( $\mu\text{g/ml}$ )	طول موج (nm)	عنصر
۰.۳/۰	۳/۳۰۹	Al
۷/۰	۷/۲۴۹	B
۰.۳/۰	۳/۳۱۳	Mo
۰.۶/۰	۶/۲۵۱	Si
۱۱/۰	۳/۲۸۶	Sn
۰.۵/۰	۳/۳۶۴	Ti
۰.۴/۰	۴/۳۱۸	V
۲/۱	۱/۲۵۵	W

## مقایسه شعله هوا - استیلن با نیتروژن اکسید - استیلن

مشخصات	شعله هوا - استیلن	شعله نیتروژن اکسید - استیلن
طول شکاف مشعل	10 cm	5 cm
سوخت	استیلن	استیلن
اکسیدان	اکسیژن موجود در هوا	گاز نیتروژن اکسید $N_2O$
درجه حرارت	کمتر	بیشتر
نوع شعله	احیا کننده ضعیف	احیا کننده قوی $CN, NH$

## مقایسه طیف نثری

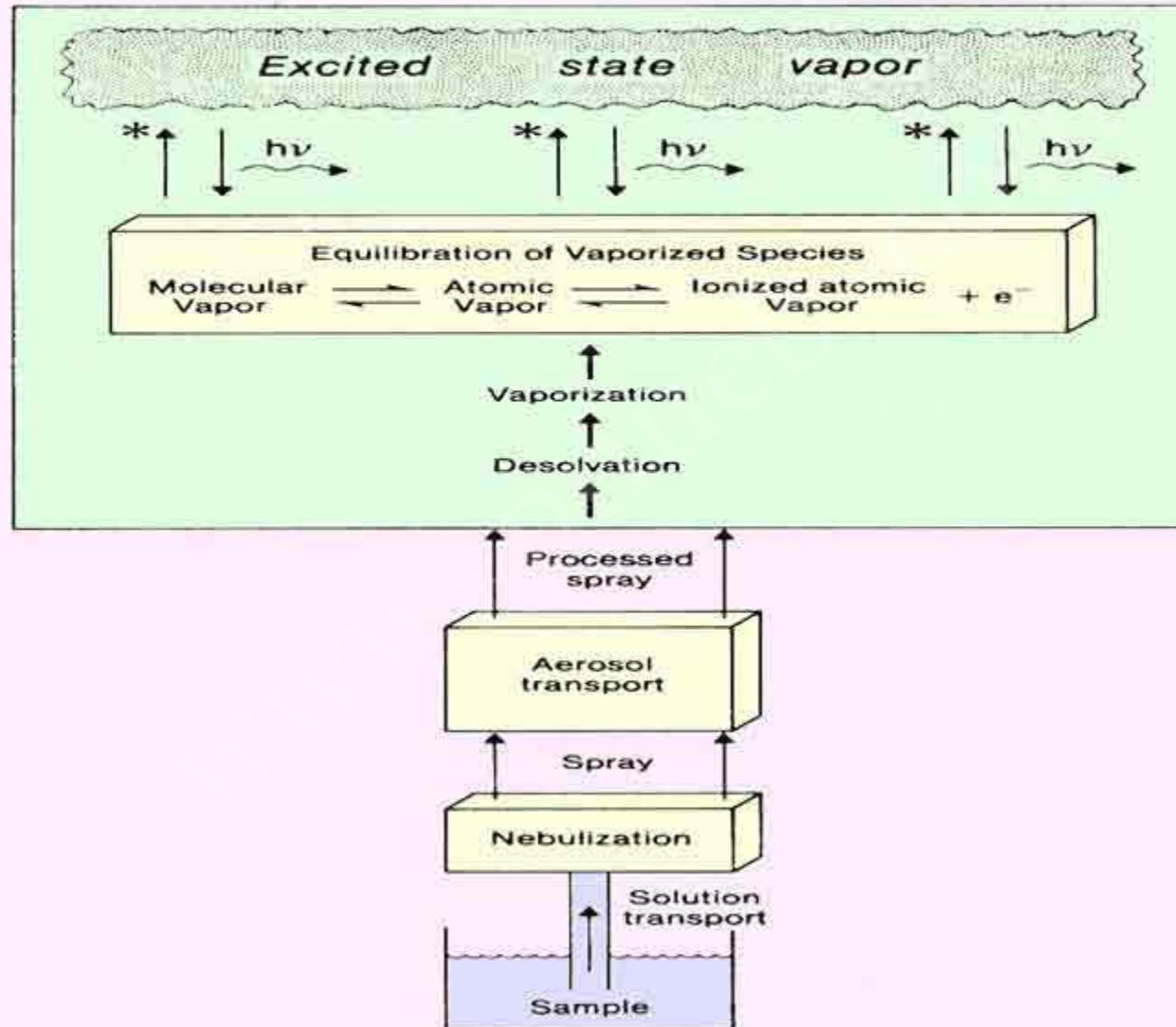
شعله هوا - استیلن با اکسید نیترو - استیلن



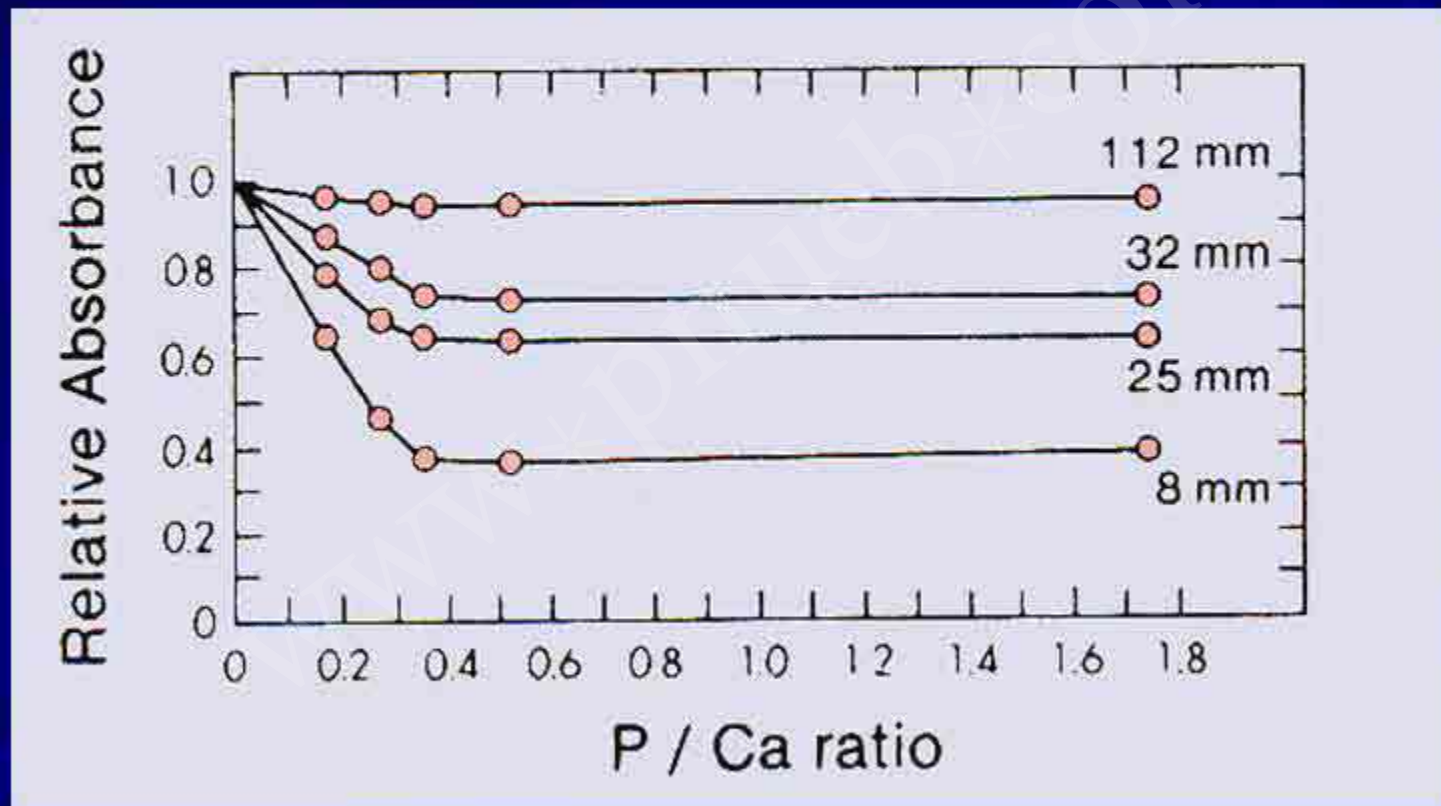
## مراحل و فرآیند تشکیل اتم

- انتقال محلول (بوسیله لوله موئینه)
- تزریق و پاشیدن محلول و تبدیل آن به ذرات ریز
- انتقال ذرات ریز
- تبخیر و حذف حلال
- تعادل بین ذرات تبخیر شده
- اندازه گیری نشر یا جذب

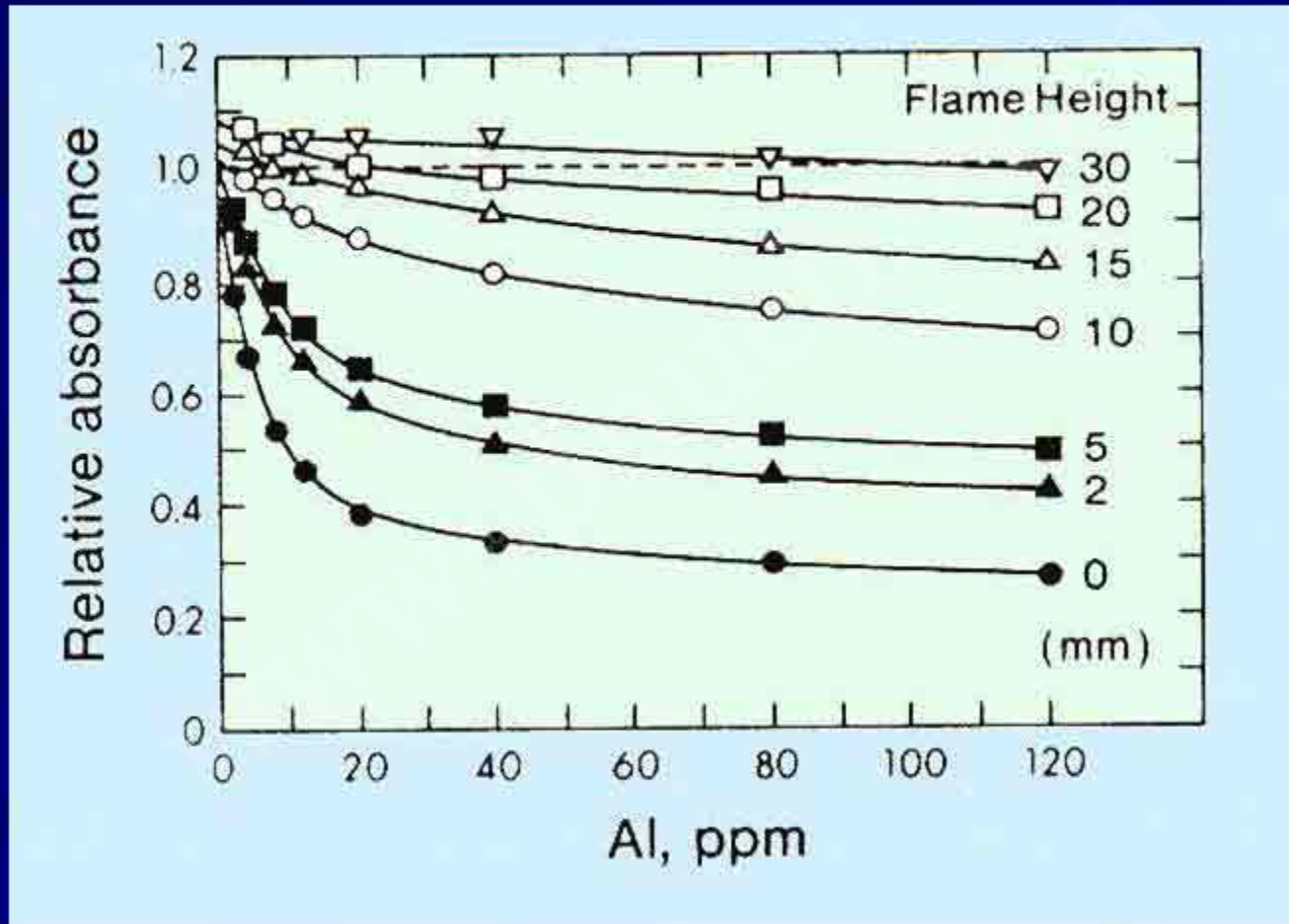
# مراحل و فرآیند تشکیل اتم



## تداخل تبخیری فسفات در علامت جذب اتمی کلسیم



# تداخل تبخیری آلومینیوم در علامت جذب اتمی منیزیم



## راههای رفع مشکل تداخلها

افزایش نمکهای  
Sr و La

افزایش زمان تبخیر

استفاده از شعله  
اکسید نیترو - استیلن  
بجای هوا - استیلن

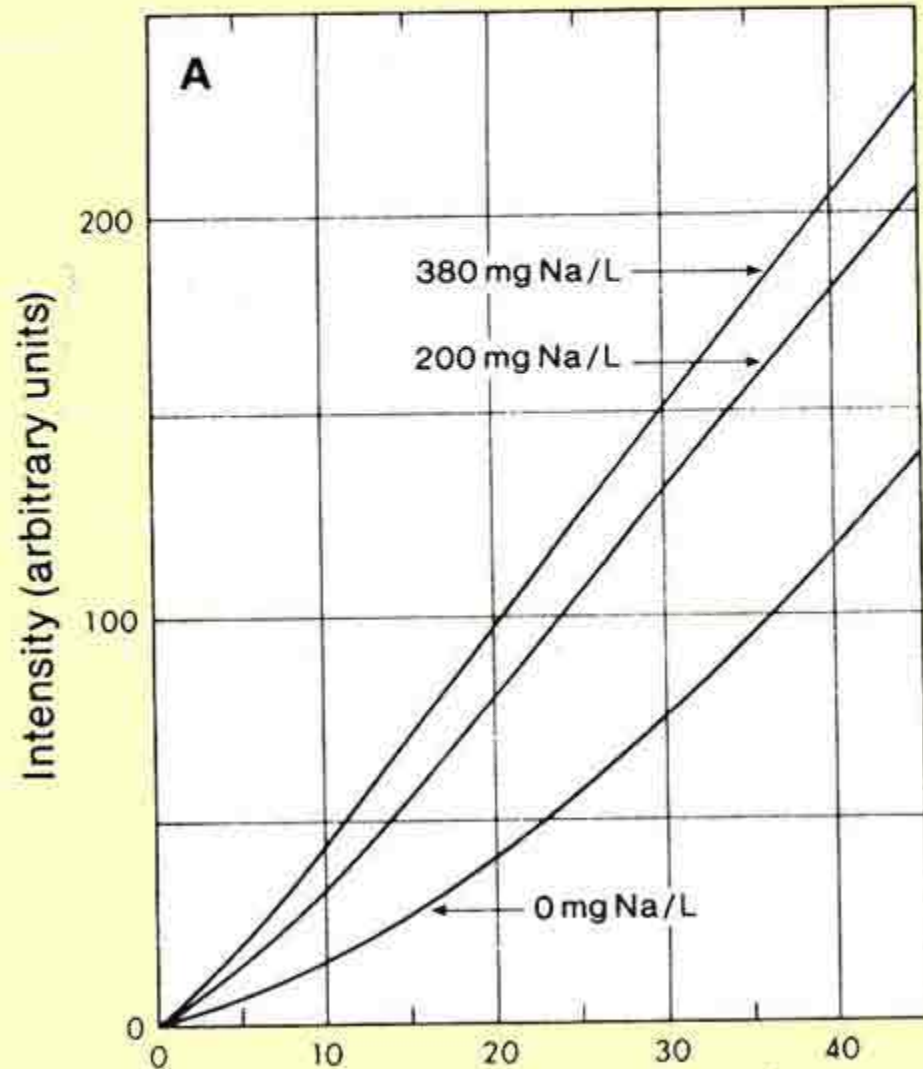
کاتیونهای رقابت کننده

تبخیر بیشتر  
اکسیدهای دیرگداز

افزایش درجه حرارت  
محیط احیایی و جلوگیری  
از تشکیل اکسیدهای فلزی



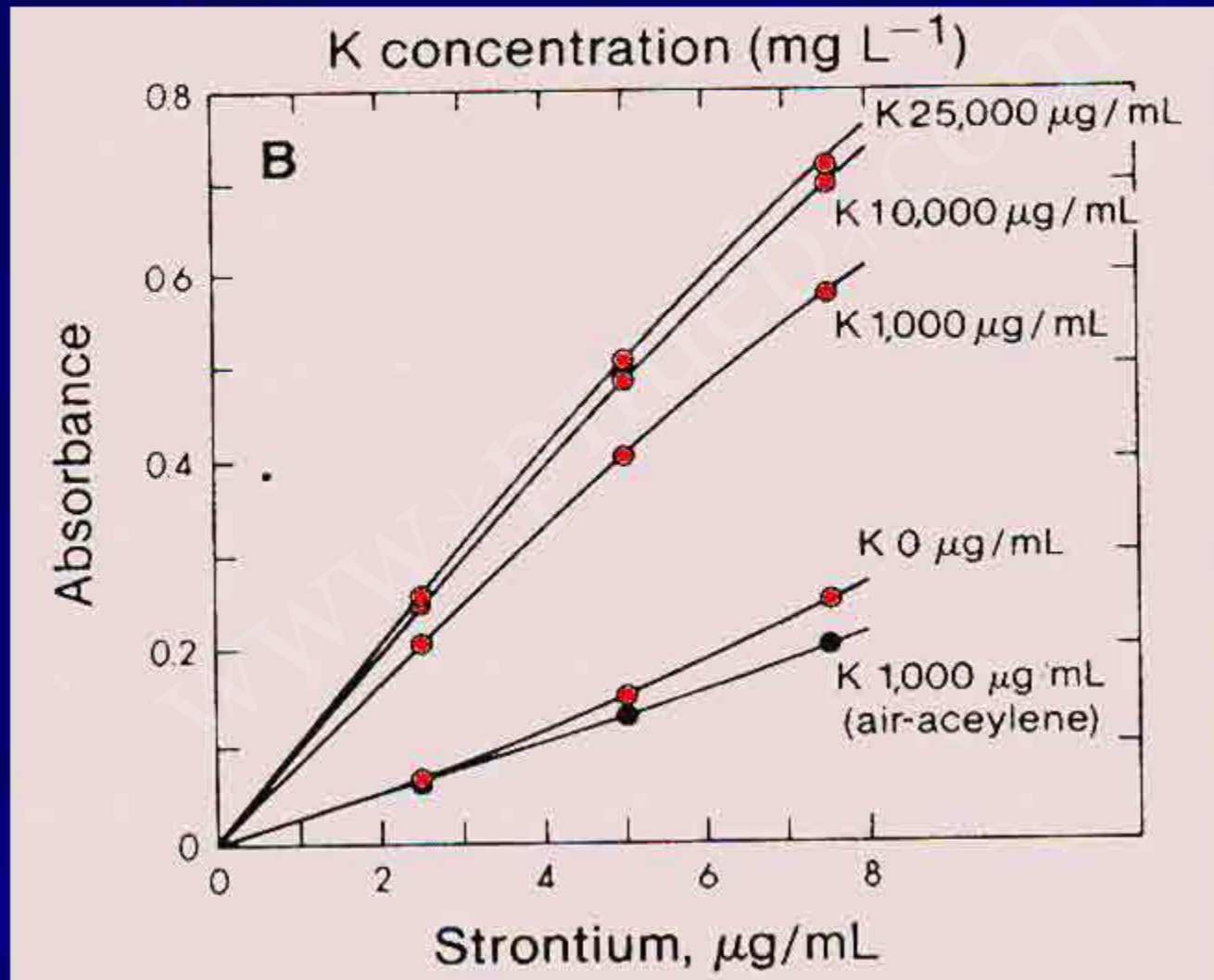
# اثر تداخل یونی شدن سدیم بر نشر پتاسیم

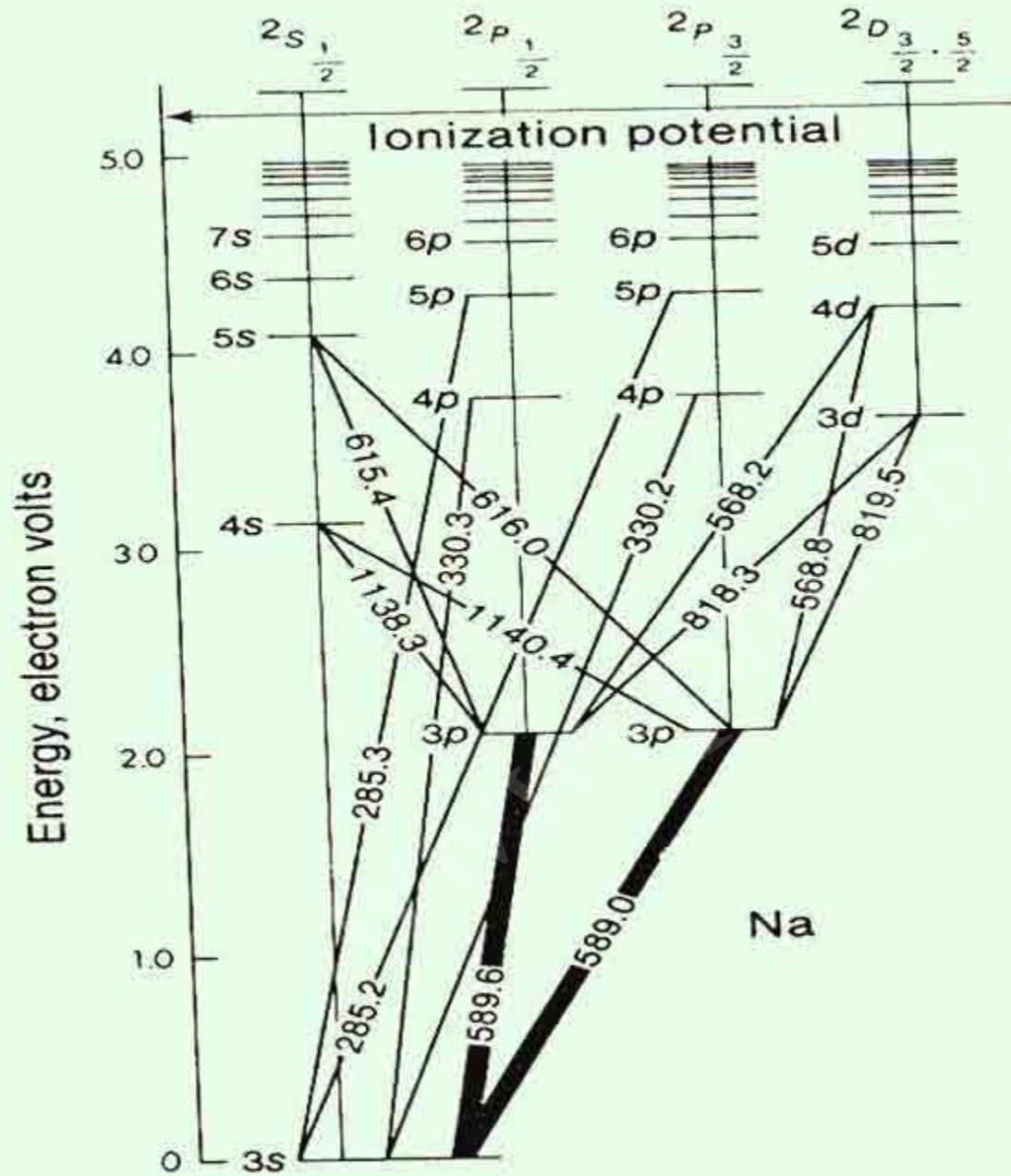


■ در اثر یونی شدن سدیم و افزایش غلظت الکترونهاى سرگردان در شعله، پتاسیم یونی نمى شود

# اثر تداخل یونی شدن پتاسیم بر جذب استرونیسیم

## در شعله اکسید نیترو - استیلن





طیف  
سنجی  
نشری  
شعله ای

# حالت‌های آماری سطوح انرژی الکترونیهای برانگیخته

معادله ماکسول - بولتزمن

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

$g_u$  = سهم آماری حالت برانگیخته

$g_o$  = سهم آماری حالت پایه

$K$  = ثابت بولتزمن

$E_u$  = انرژی حالت برانگیخته

$E_o$  = انرژی حالت پایه

$T$  = درجه حرارت کلوین

سهم آماری بیانگر احتمال توقف و حضور یک الکترون در یک سطح انرژی خاص است

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

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

■ در طیف سنجی نسبت  $N_u / N_0$  عامل مهمی در وضوح و شکل طیفها است.

## نمونه هائی از مقادیر $N_u/N_o$ برای خطوط رزونانسی

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

■ خط طیفی 228.8nm کادمیم ناشی از انتقال  $1s_0 \rightarrow 1s_1$  است

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

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

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

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

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

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

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

## حدود آشکارسازی در طیف بینی نشری شعله ای اکسیدنیترو- استیلن

حدود آشکارسازی ( $\mu\text{g/ml}$ )	طول موج (nm)	عنصر	حدود آشکارسازی ( $\mu\text{g/ml}$ )	طول موج (nm)	عنصر
۰۰۵/۰	۱/۲۸۵	Mg	۰۲/۰	۱/۳۲۸	Ag
۰۰۵/۰	۱/۴۰۳	Mn	۰۰۵/۰	۱/۳۹۶	Al
۱/۰	۳/۳۹۰	Mo	۰۵/۰	۶/۲۶۷	Au
۰۳/۰	۴/۳۴۱	Ni	۰۰۱/۰	۵/۵۵۳	Ba
۲/۰	۷/۴۰۵	Pb	۲	۱/۳۲۶	Cd
۵/۰	۰/۲۸۴	Sn	۰۵/۰	۳/۳۴۵	Co
۰۰۰۱/۰	۷/۴۶۰	Sr	۰۰۵/۰	۴/۴۲۵	Cr
۲/۰	۸/۳۹۹	Ti	۰۱/۰	۴/۳۲۷	Cu
۰۱/۰	۹/۴۳۷	V	۰۵/۰	۹/۳۷۱	Fe
۵/۰	۸/۴۰۰	W	۰۰۲/۰	۱/۴۵۱	In
۳	۱/۳۶۰	Zn	۰۰۰۰۳/۰	۷/۶۷۰	Li

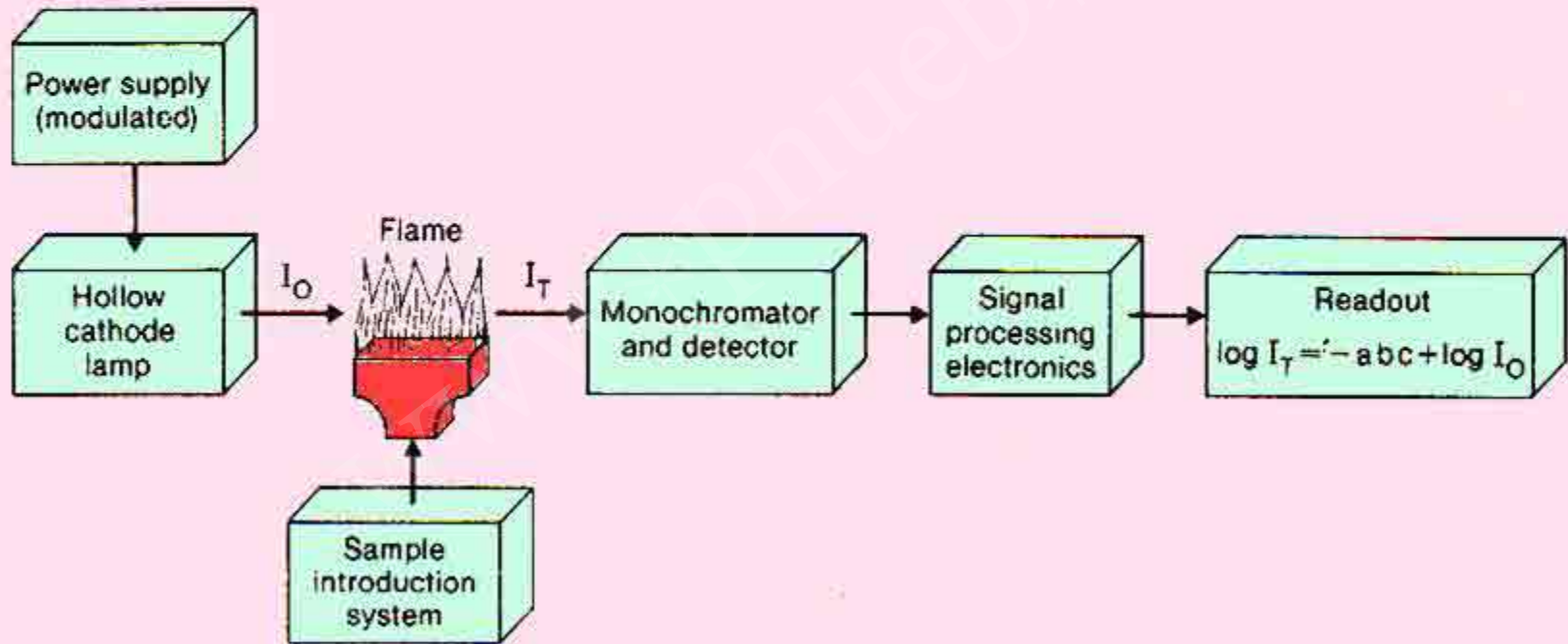


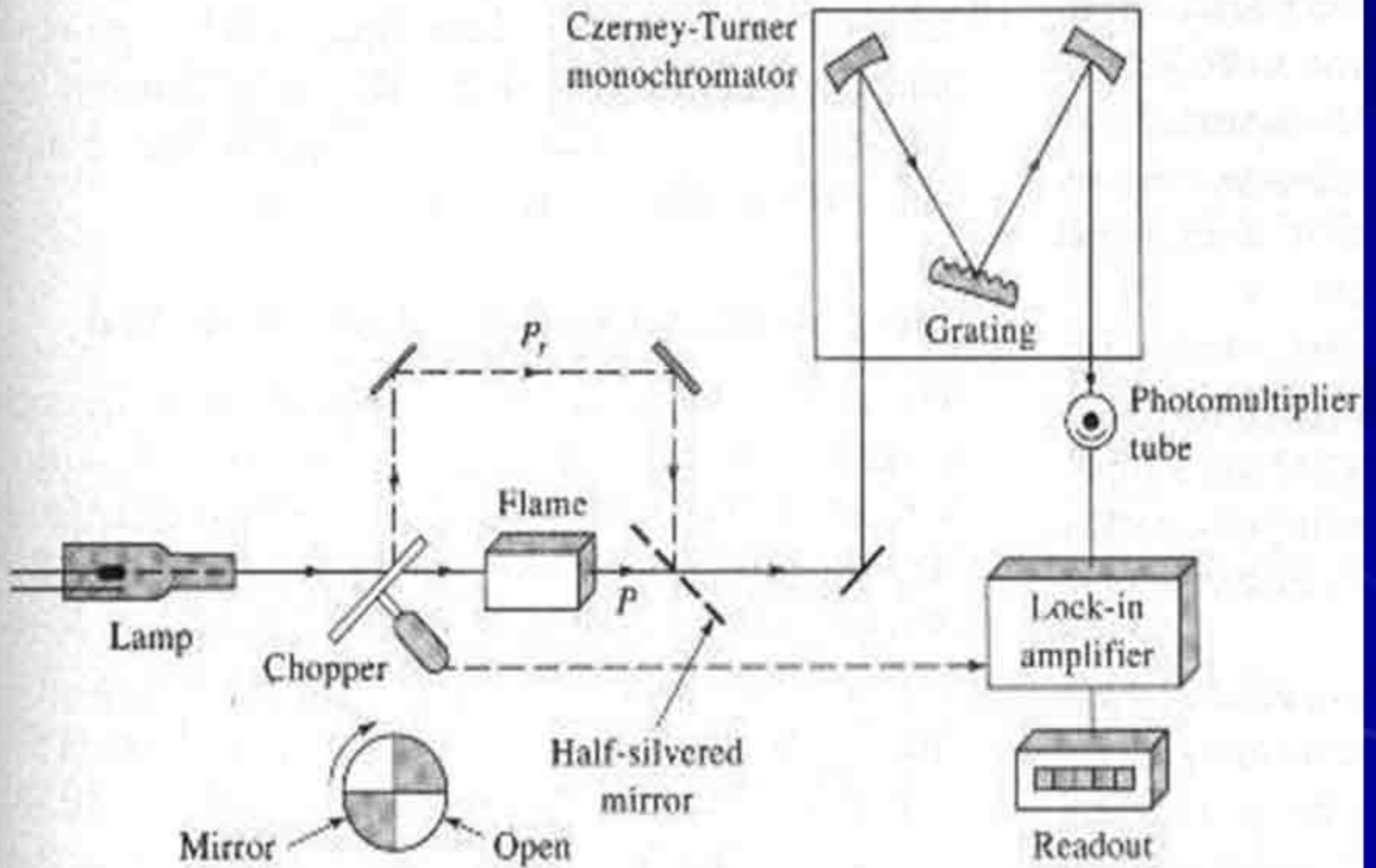
## حدود آشکار سازی برای شعله هوا - استیلن

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

# طیف سنجی جذب اتمی (AAS)

## Atomic Absorption Spectrometry

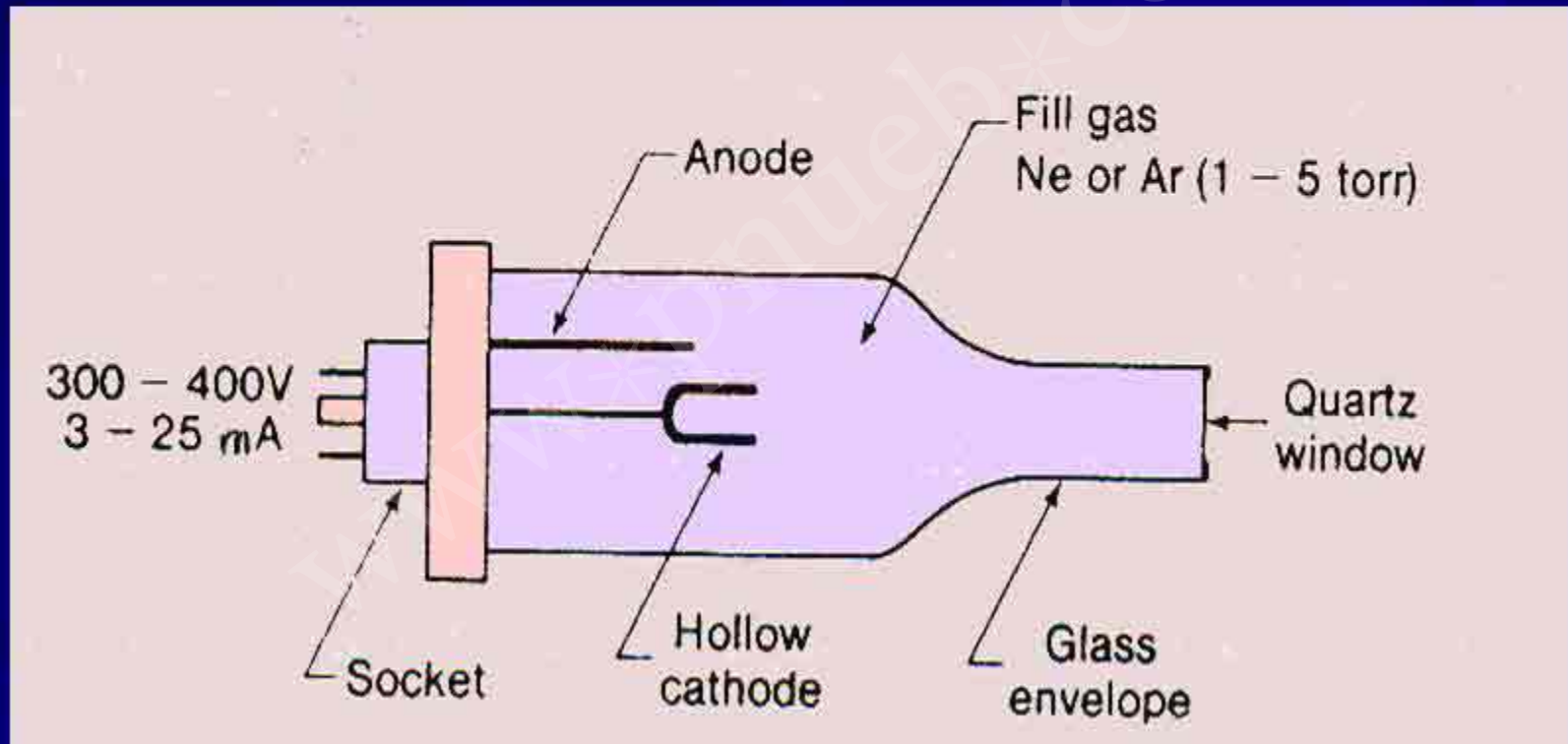




(b)

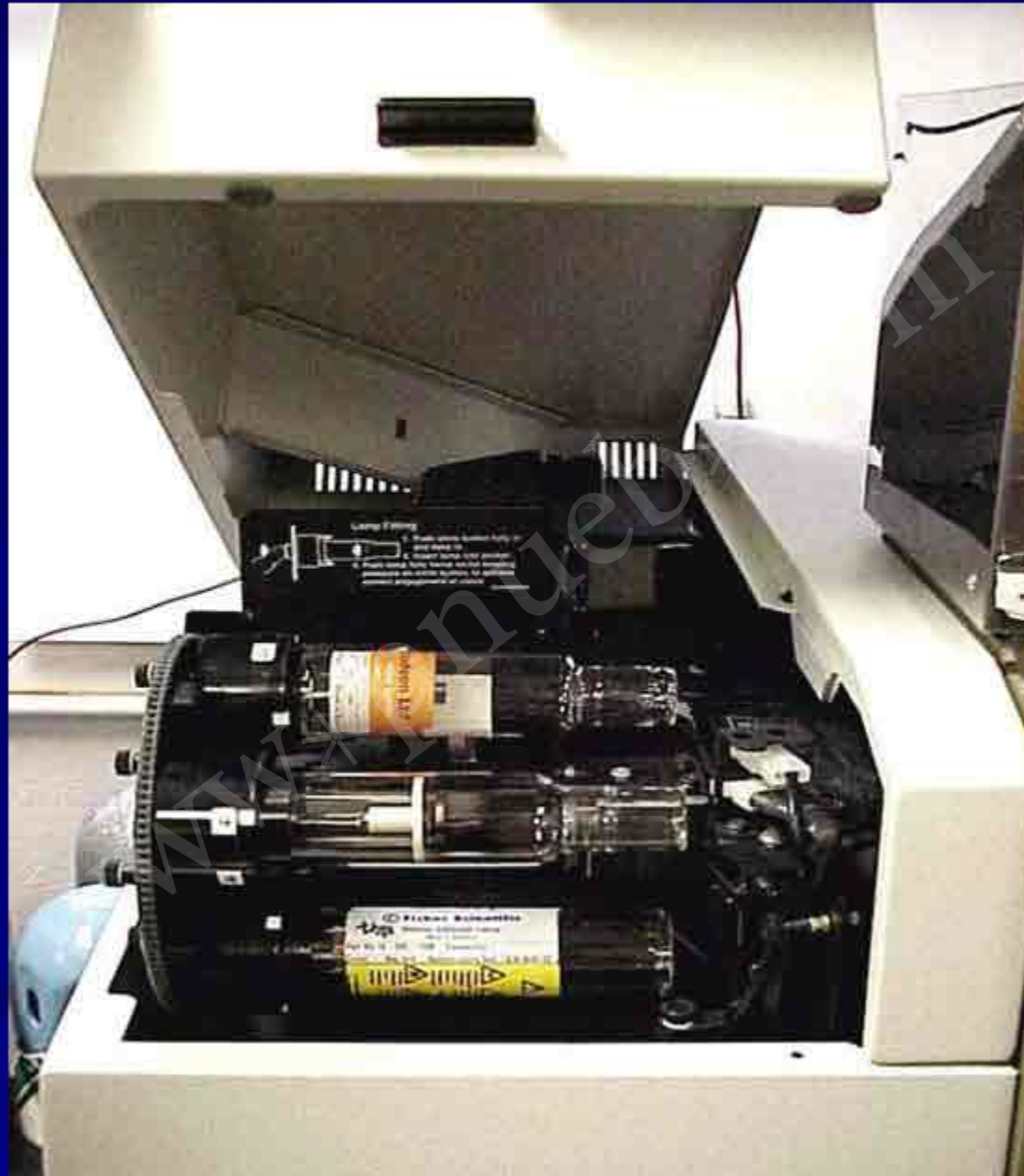
منبع:

## لامپ کاتدی تو خالی hollow cathode lamp

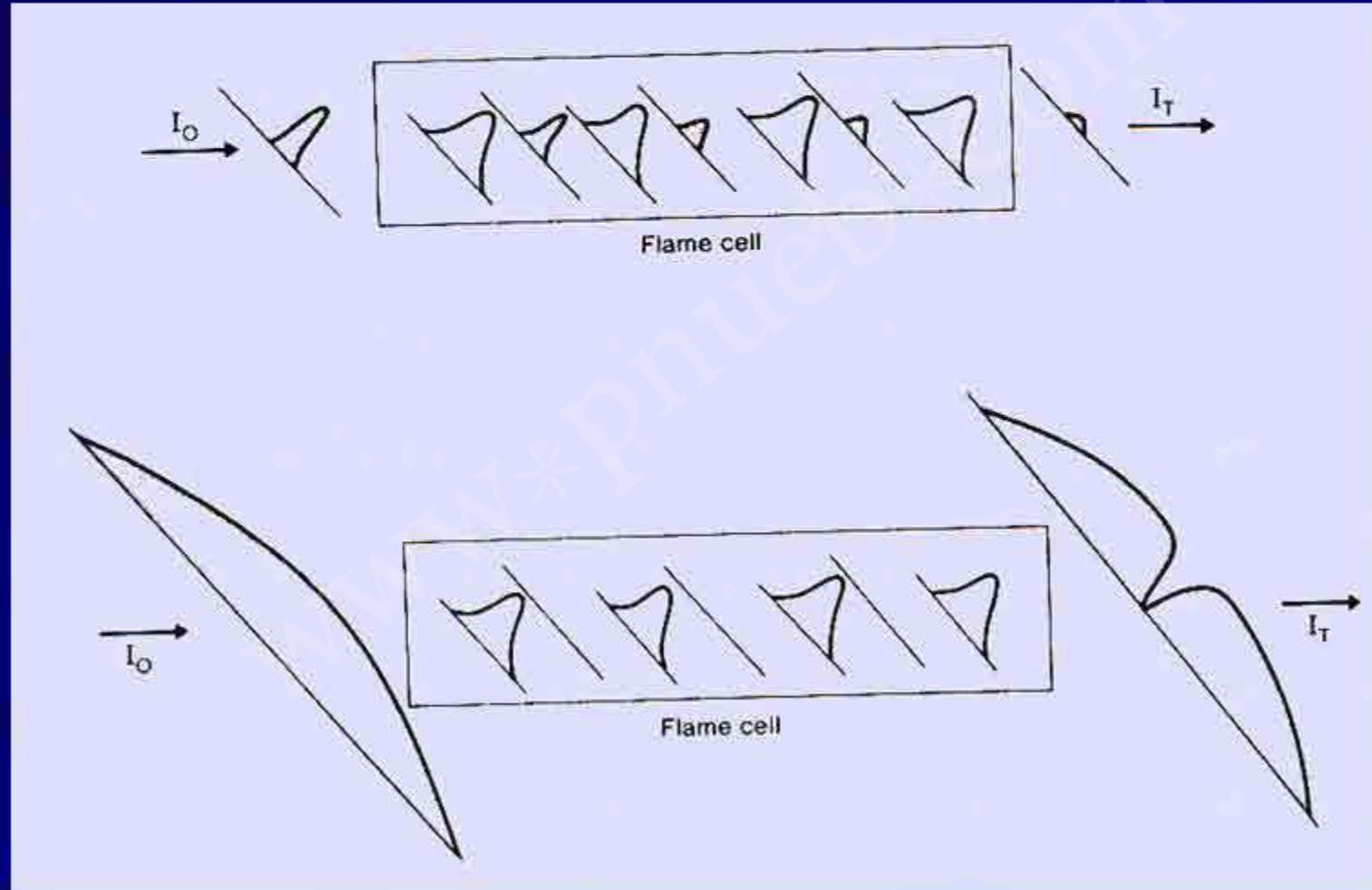


## A hollow cathode lamp for Aluminum (Al)





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



## لامپهای تخلیه بدون الکتروود

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

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



# اندازه گیری به روش جذب اتمی

در بهترین شرایط از قانون بیر پیروی می کند

$$I_t = I_0 (10^{-abc})$$

$C$  = غلظت مولار

$a$  = ضریب جذب

$I_t$  = شدت تابش عبور شده

$b$  = مسیر عبور نور

$I_0$  = شدت تابش اولیه

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

$$I_t = I_0 (10^{-abc}) + I_{au} + I_e - I_{ba} - I_s$$

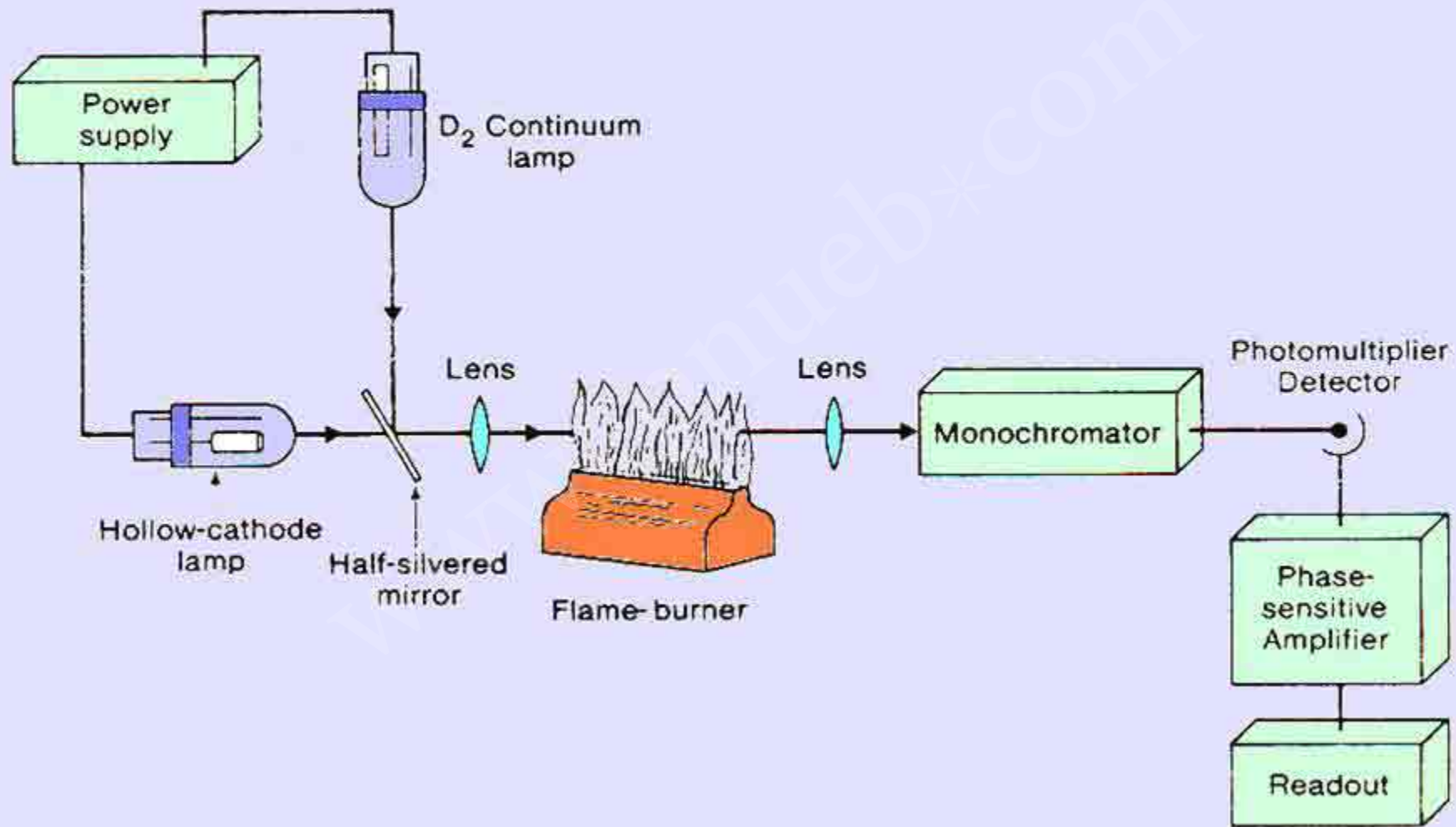
$I_{au}$  = ناخالصی منبع

$I_{ba}$  = جذب های زمینه ای

$I_e$  = نشر اتمها در شعله

$I_s$  = پراکنده شدن نور

# تصحیح زمینه و حذف طیفهای زمینه ای



## منحنی تجزیه ای یا منحنی کالیبراسیون (Calibration Curve)

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

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

با محلول شاهد (Blank) معادله ساده تر میشود

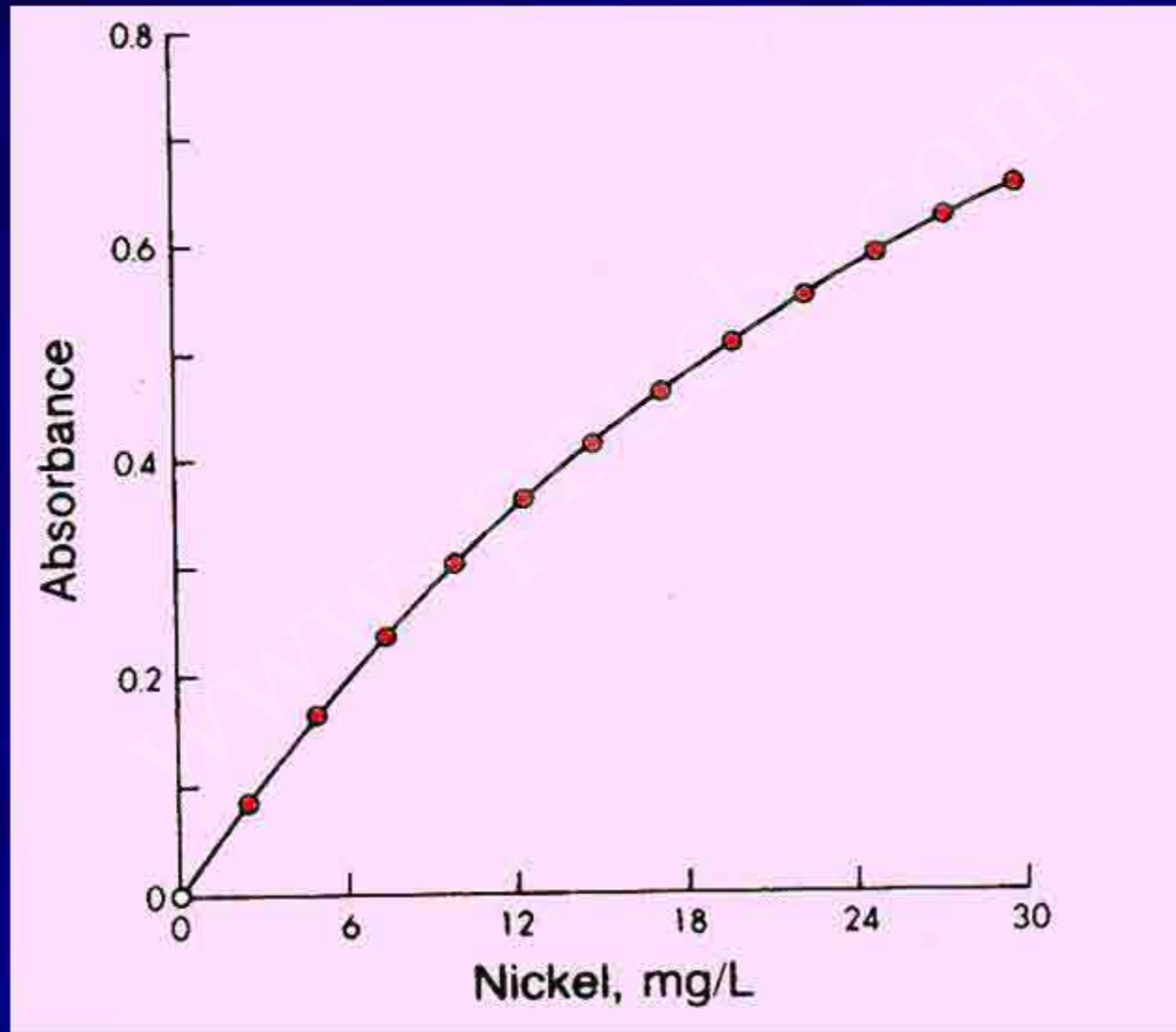
حساسیت (Sensitivity):

غلظتی که معادل ۱٪ جذب باشد (جذب 0.0044) معادل شیب ناحیه خطی منحنی تجزیه ای است

حد آشکار سازی (Limit of Detection) یا LOD:

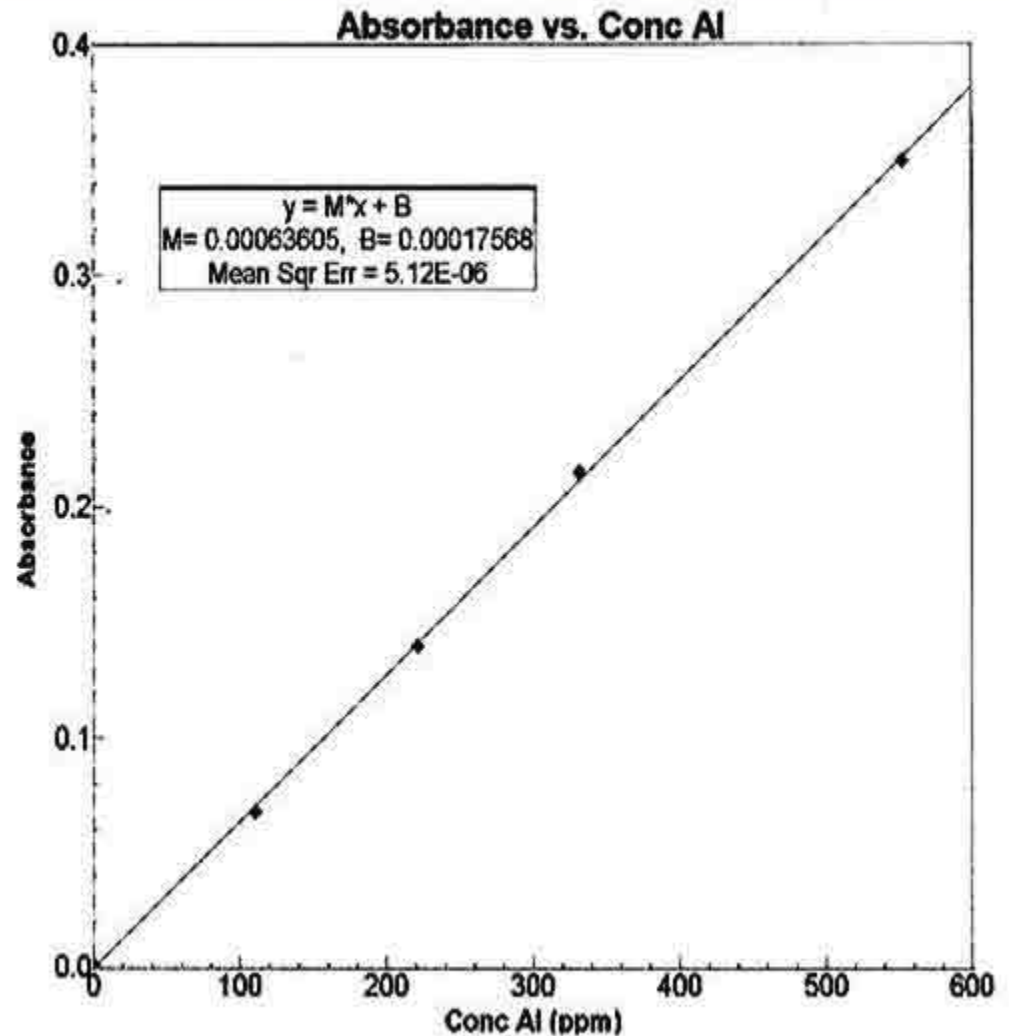
غلظتی از نمونه که علامت حاصل از آن دو یا سه برابر ریشه میانگین مربعی لرزشی (nois) است

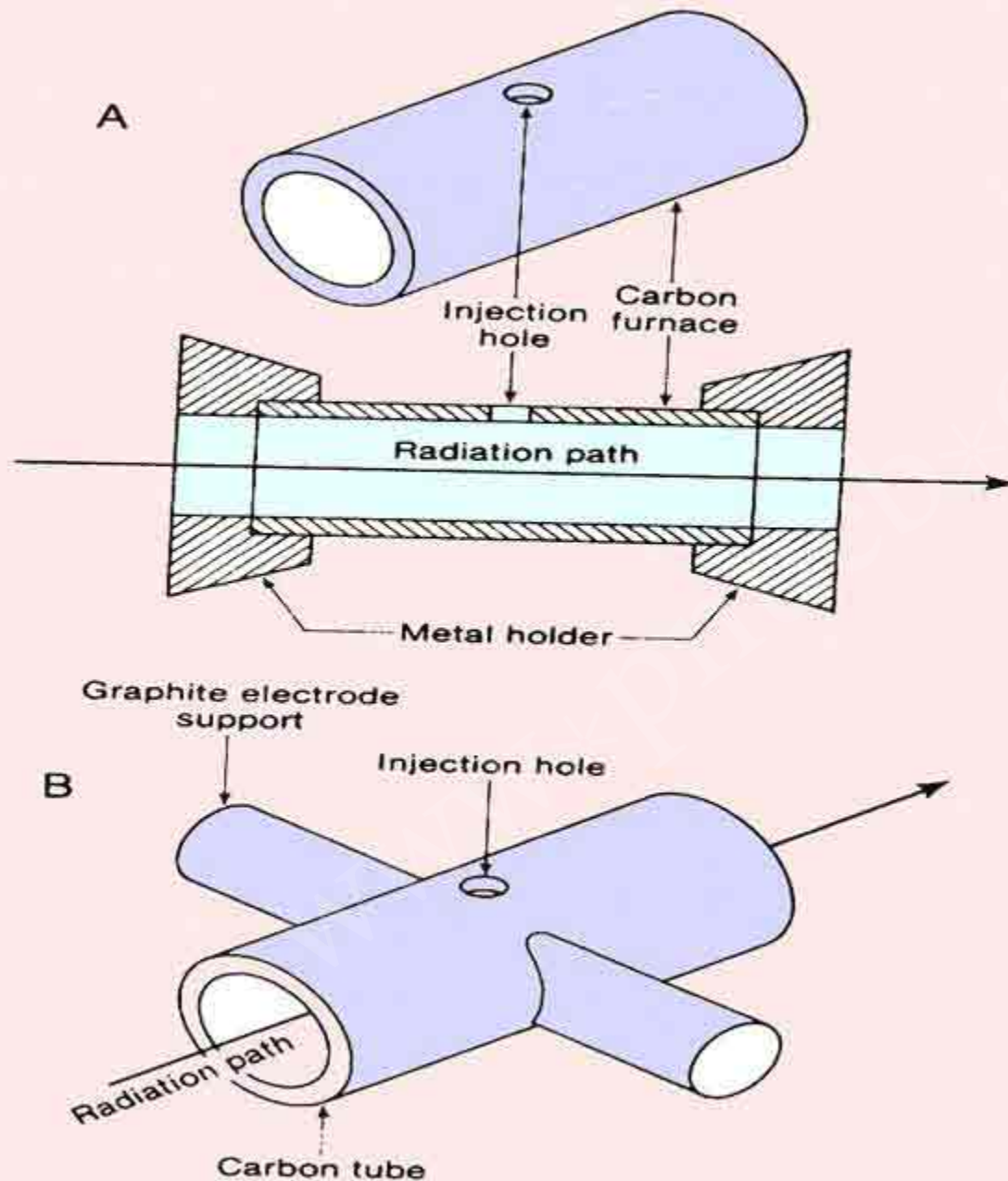
# یک نمونه از منحنی تجزیه ای



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

Calibration Curve for the Determination of Aluminum by Atomic Absorption Spectroscopy





## اتمی شدن الکترو حرارتی (Electrothermal) (atomizer)

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

## مقایسه حد آشکار سازی در سیستم شعله و کوره

نسبت حدود آشکار سازی شعله/الکتروحرارتی	حدود آشکار سازی (µg/l)		عنصر
	شعله	الکتروحرارتی	
۱۸۰	۹۰	۰۰۵/۰	Ag
۳۰۰۰	۳۰	۰۱/۰	Al
۶۰	۶	۱/۰	Au
۲۰۰	۸	۰۴/۰	Ba
۲۰۰	۲۰	۱/۰	Bi
۱۷۰	۵/۰	۰۰۳/۰	Cd
۳۰۰	۶	۰۲/۰	Co
۲۰۰	۲	۰۱/۰	Cr
۵۰	۱	۰۲/۰	Cu
۱۵۰	۳	۰۲/۰	Fe
۱۰۰	۱	۰۱/۰	Mn
۱۵۰۰	۳۰	۰۲/۰	Mo
۴۰	۴	۱/۰	Ni
۲۰۰	۱۰	۰۵/۰	Pb
۲۰۰	۴۰	۲/۰	Pt
۶۰۰	۶۰	۱/۰	Si
۹۰	۹	۱/۰	Tl
۲۰۰	۴۰	۲/۰	V
۸۰۰	۸۰	۰۰۱/۰	Zn

- جنبه های عملی کار با اتم سازها
- اندازه گیری علامتهای جذبی
- کاربردهای طیف سنجی جذب اتمی
- ملاحظات عمومی
- استفاده از حلالهای آلی



## طیف سنجی فلورئورسانس (*fluorescence spectroscopy*)

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

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

250  $\mu\text{g/ml}$

0.05  $\text{pg/ml}$

■ مثلاً برای سرب

## انواع فلوتورسانس :

حساس شده :

اتم در اثر برخورد بایک  
اتم خارجی تحریک شده  
برخورد و فعال می شود  
و سپس نشر می کند

بدون رزونانس :

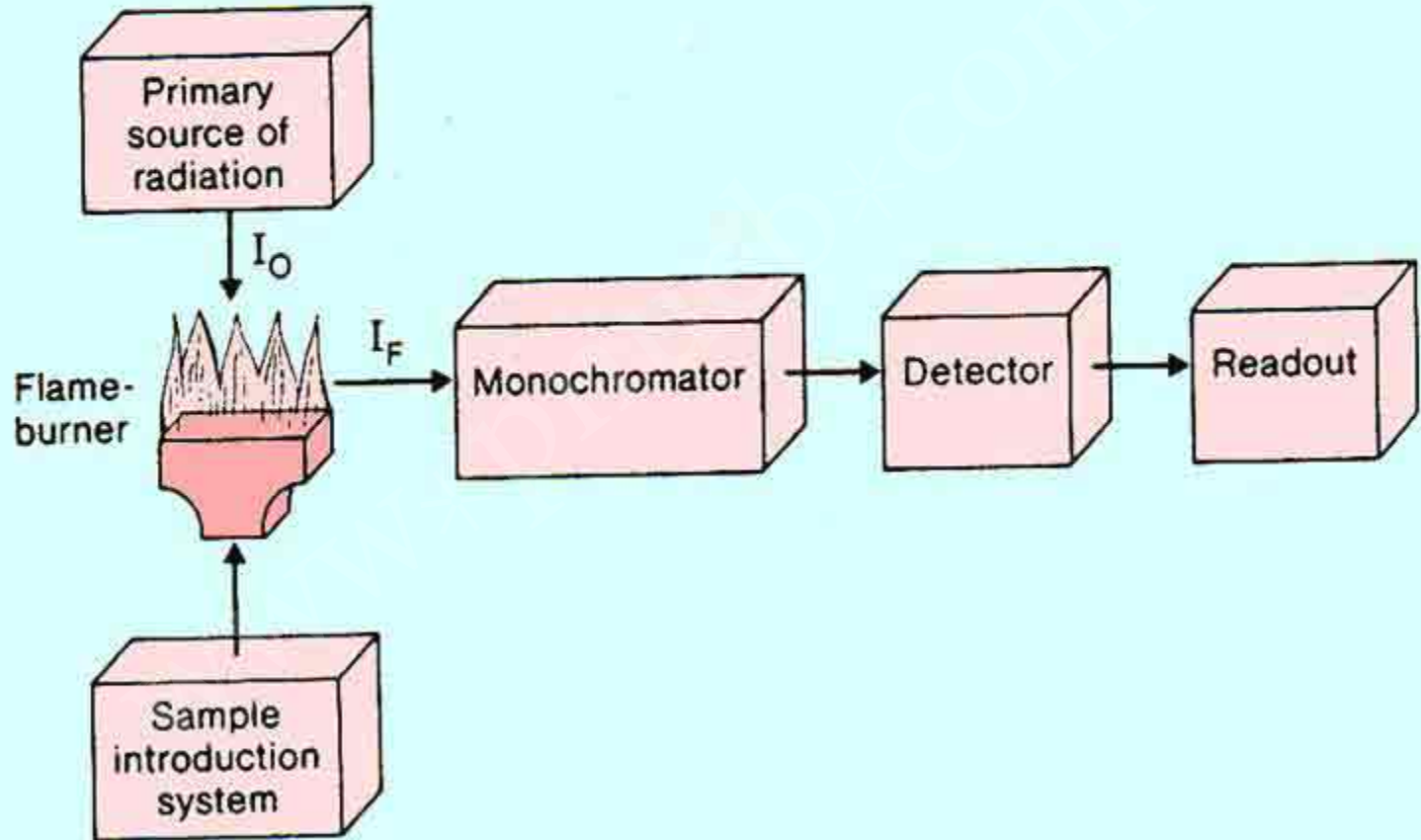
طول موج تحریک  
و نشر متفاوت باشند

رزونانسی :

همان طول موج  
جذب شده، نشر شود

# دستگاه فلوئورسانس اتمی

C



## مقایسه حدود آشکار سازی با لیزر یا منبع معمولی پیوسته

منابع معمولی (پیوسته موج)		منابع پالسی			عنصر
پیوسته	خط	پیوسته	خط	لیزر	
۰.۰۶/۰	۰.۰۰۱/۰	۰.۲/۰	۰.۰۴/۰	---	Ag
۲/۰	۱/۰	---	۰.۷/۰	۰.۰۵/۰	Al
---	۲/۰	---	۰.۰۰۳/۰	۰.۰۵/۰	Ca
۰.۱/۰	۰.۰۰۰۰۱/۰	۰.۳/۰	۰.۰۴/۰	---	Cd
۰.۲/۰	۰.۰۵/۰	۱/۰	۰.۰۷/۰	۲/۰	Co
۰.۱/۰	۰.۵/۰	---	۰.۰۴/۰	۰.۲/۰	Cr
---	۰.۰۸/۰	---	۰.۰۸/۰	۳/۰	Fe
۰.۰۰۳/۰	۰.۰۱/۰	۰.۰۴/۰	۰.۰۱/۰	۰.۰۰۳/۰	Mg
۰.۰۴/۰	۰.۰۶/۰	۰.۳/۰	۰.۰۲/۰	۰.۱/۰	Mn
۲/۰	۵/۰	---	۰.۶/۰	۳/۰	Mo
---	۰.۰۳/۰	---	۰.۲/۰	۰.۵/۰	Ni
---	۰.۱/۰	---	۰.۷/۰	۰.۳/۰	Pb
---	۰.۳/۰	---	۰.۱/۰	۰.۱/۰	Sr
۹/۰	۴	---	---	۱/۰	Ti
---	۰.۰۸/۰	---	---	۰.۲/۰	Tl
۱/۰	۰.۷/۰	---	۲/۰	۵/۰	V
۰.۰۶/۰	۰.۰۰۰۱/۰	۱/۰	۰.۰۳/۰	---	Zn

## فصل ششم:

# طیف بینی رزونانس مغناطیس هسته (NMR)

## Nuclear magnetic Resonance

### هدف کلی:

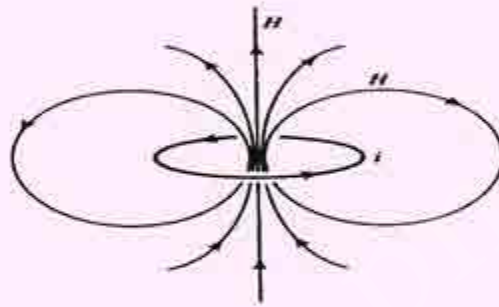
آشنائی با مبانی نظری ، دستگاہوری و کاربردها به ویژه برای هسته های  $^1\text{H}$  و  $^{13}\text{C}$  و روشهای FT-

NMR

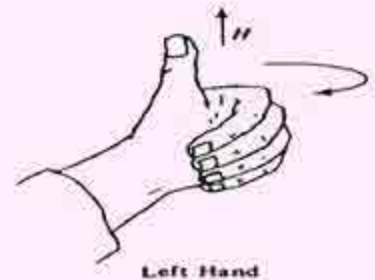
■ در این روش بعضی هسته ها تحت تأثیر یک میدان مغناطیسی قوی خارجی قرار می گیرند و در اثر تابش امواج رادیوئی، سطوح انرژی چرخشی آنها ارتقاء پیدا کرده و باعث اندازه گیری و شناسائی موقعیت آنها میشود. چون هسته هایی مثل  $^1\text{H}$  و  $^{13}\text{C}$  در تمامی ترکیبات آلی حضور دارند این روش برای شناسایی ساختمان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

## اصول الکترومغناطیس کلاسیک :

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



شکل ۱-۶ - قاعده دست راست - جریان  $i$  که در حلقه هادی جاری است، یک میدان مغناطیسی  $H$  در جهت نشان داده شده تولید میکند.



فصل ششم: طیف پهن رزونانس مغناطیس هسته (NMR) هسته ها می توانند عدد کوانتی اسپین،  $1$ ، در مقادیر  $0$ ،  $1/2$ ،  $1$ ،  $3/2$  و ... داشته باشند

باشند

سه نوع هسته با توجه به مقادیر اسپین آنها وجود دارد

$$I > 1/2$$

(بار چرخنده غیر کروی)

مثل



$$I = 1/2$$

(هسته یا بار چرخنده کروی)، مهم هستند

مثل



$$I = 0$$

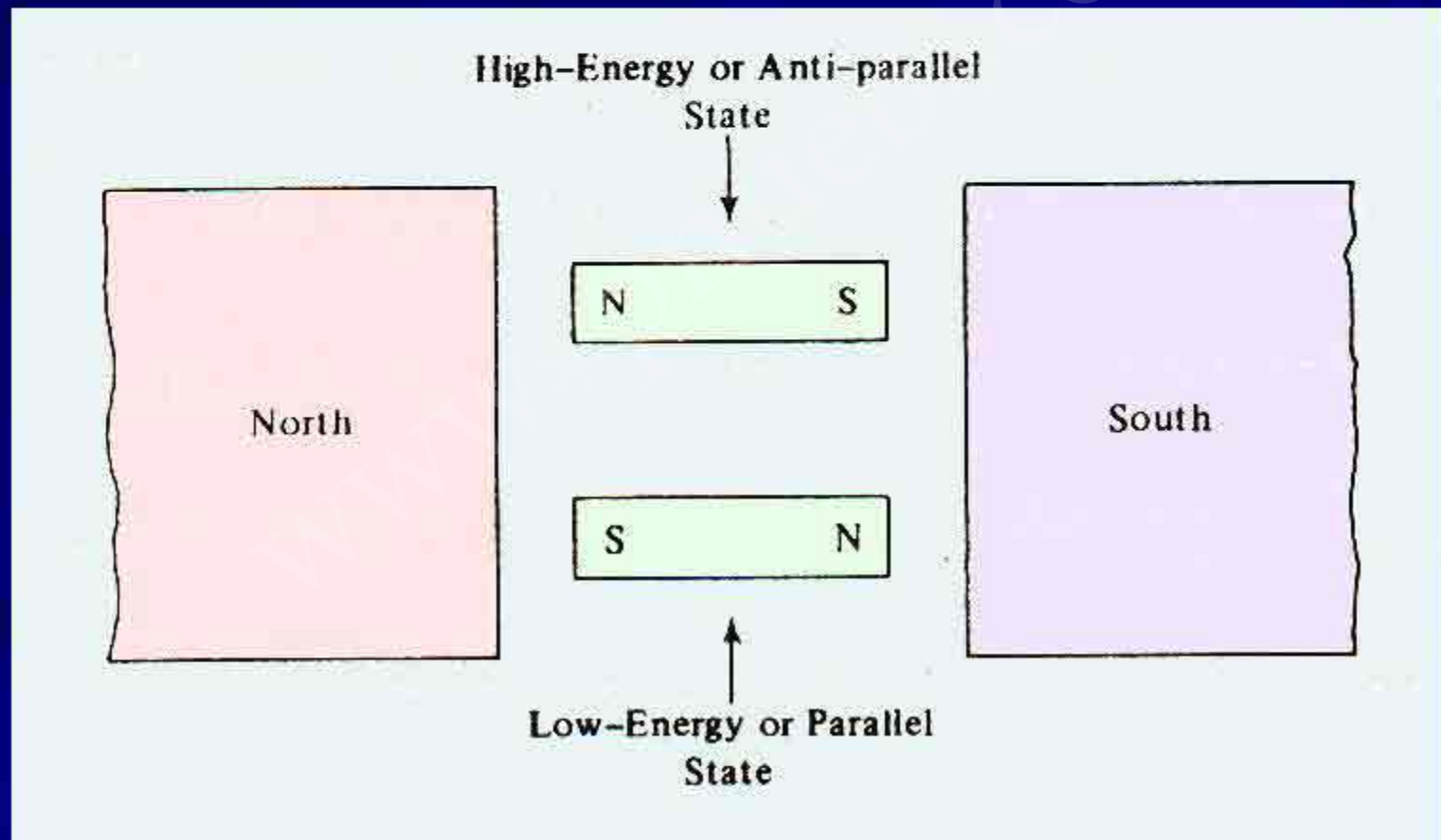
(هسته یا بار ناچرخنده)، گشتاور مغناطیسی ندارند، پروتونها، نوترونهای آنها زوج است



در NMR فعال نیستند



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



# تأثیر شدت میدان مغناطیسی به سطوح انرژی چرخشی هسته $^1_1\text{H}$

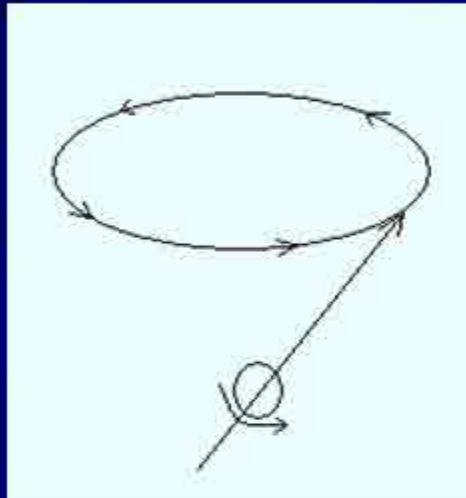


■ در عمل یا  $H_0$  ثابت و  $\gamma$  متغیر است یا بر عکس  $\gamma$  ثابت و  $H_0$  متغیر است

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

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

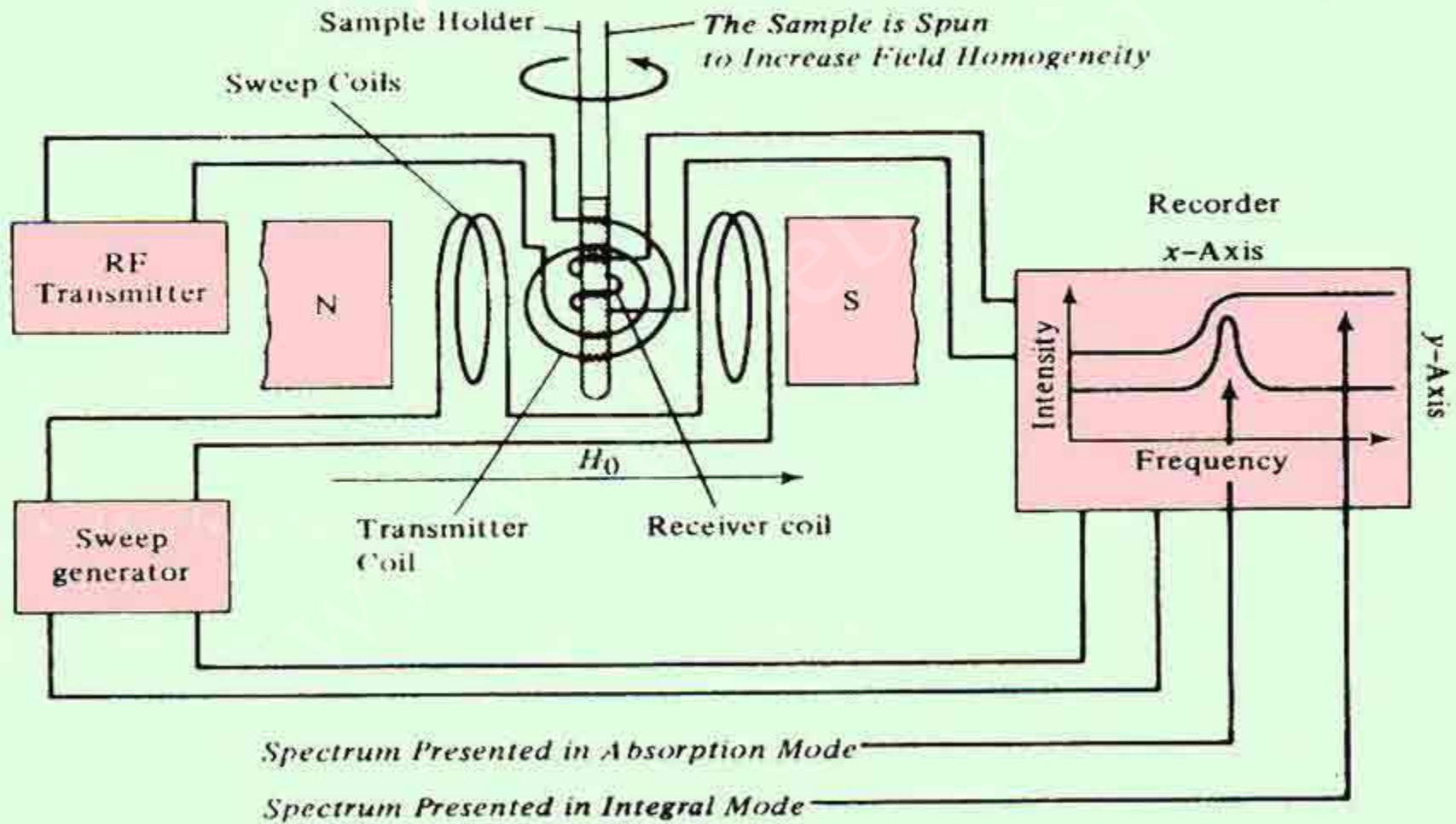
## مکانیسم وقوع رزونانس



سرعت زاویه ای  $\omega_0 = \gamma H_0$   
حرکت تقدیمی  $\omega_0 = 2\pi\nu$

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

# ساختمان یک دستگاه طیف سنج NMR



## طیف سنج NMR تبدیل فوریه FT-NMR

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

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

## مزایای سیستم FT نسبت به سیستم معمولی طیف سنجی

■ افزایش حساسیت به عنوان تابعی از زمان

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

# توزیع بولتزمن و فرآیندهای آسایش هسته ای

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

$N_1$  = جمعیت اسپینهای هسته ای در حالت پائینی

$N_2$  = جمعیت اسپینهای هسته ای در حالت بالائی

$\Delta E$  = شکاف انرژی

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



## آسایش (relaxation) :

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

■ آسایش اسپین - اسپین :      ■ آسایش اسپین - شبکه :

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

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

## جابجائی شیمیائی (Chemical Shift):

برای  $^1\text{H}$

$$H_0 = 14092$$

بستگی به محیط شیمیائی اطراف آن هسته دارد

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

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

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

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

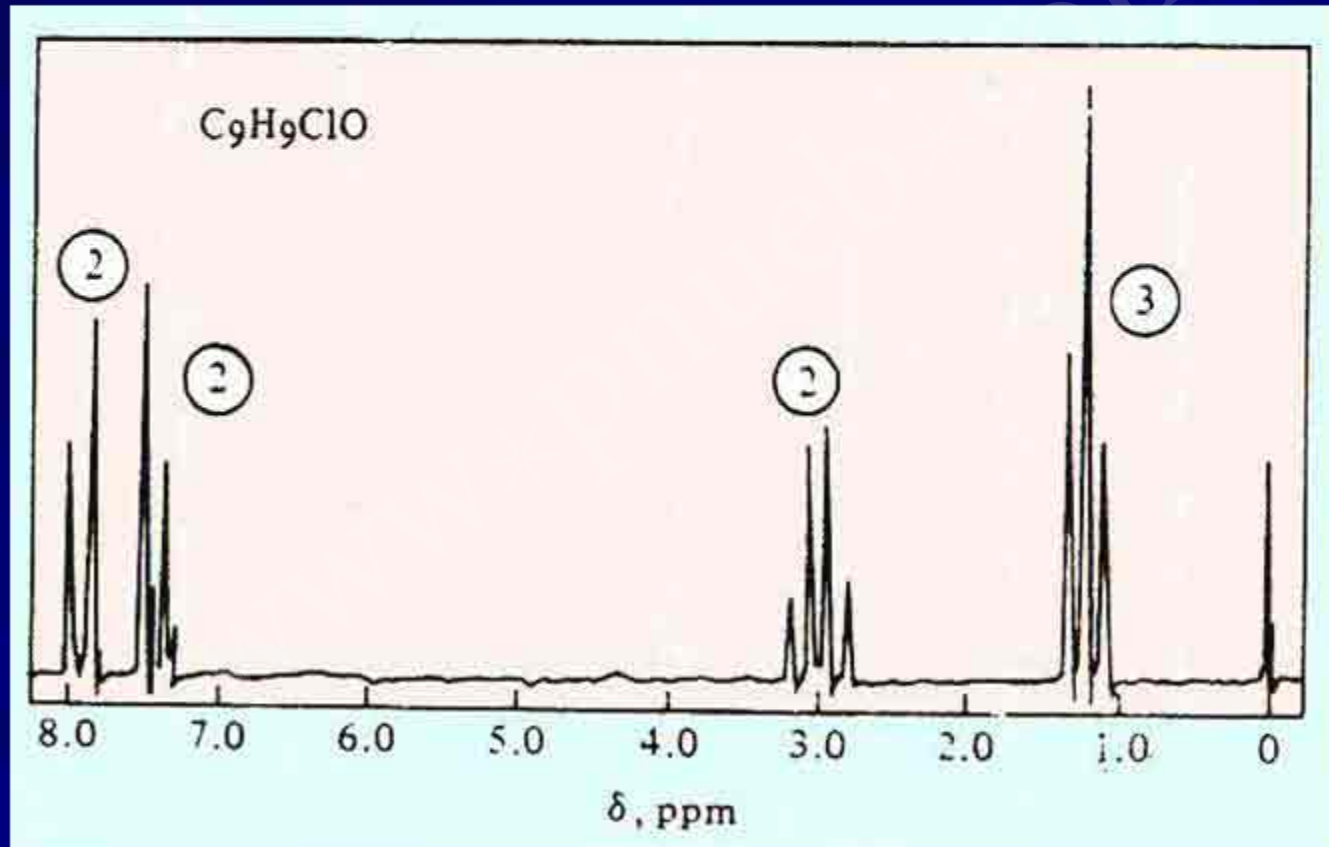
$$\text{جابجایی شیمیایی (Hz) نسبت به فرکانس TMS طیف سنج بر حسب هرتز} \times \frac{1}{10^6} = \text{جابجایی شیمیایی } (\sigma) \text{ (ppm)}$$

مقیاس سیگما بین ۰ تا ۱۲ است

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

۴	۳	۲	۱	۰	مقیاس $\sigma$
۶	۷	۸	۹	۱۰	مقیاس $\tau$

# شکل یک طیف NMR



## علتهای فیزیکی جابجائی شیمیائی

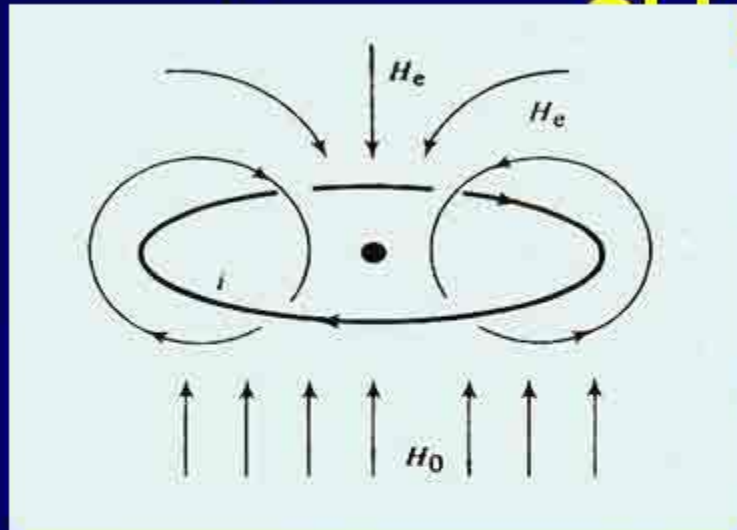
■ جابجائی شیمیائی به این دلیل اتفاق می افتد که فرکانس رزونانسی فقط و بطور مستقیم به  $H_0$  بستگی ندارد بلکه به آن مقدار از میدان که بطور واقعی روی هسته رزونانس کننده تأثیر می گذارد بستگی دارد. زیرا عوامل متعددی باعث می شوند که هسته رزونانس کننده نسبت به شدت میدان خارجی محافظت گردد.

$H_n = H_0$  برای یک پروتون منفرد در میدان

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

# محافظت پروتون به وسیله الکترون در اتم

## هیدروژن (Shielding)



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

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

## مثالهایی از جابجائی شیمیائی و تأثیر عوامل مختلف بر آن برای



$\delta \text{ } ^1\text{H}$ (ppm نسبت به TMS)	ترکیب
۲۳/۰	$\text{CH}_4$
۰.۵/۳ (۲.۸۲ ppm پایین میدان تراز $\text{CH}_4$ )	$\text{CH}_3\text{Cl}$
۳۳/۵ (۲.۲۸ ppm پایین میدان تراز $\text{CH}_3\text{Cl}$ )	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$
۲۴/۷ (۱.۹۱ ppm پایین میدان تراز $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	$\text{CHCl}_3$

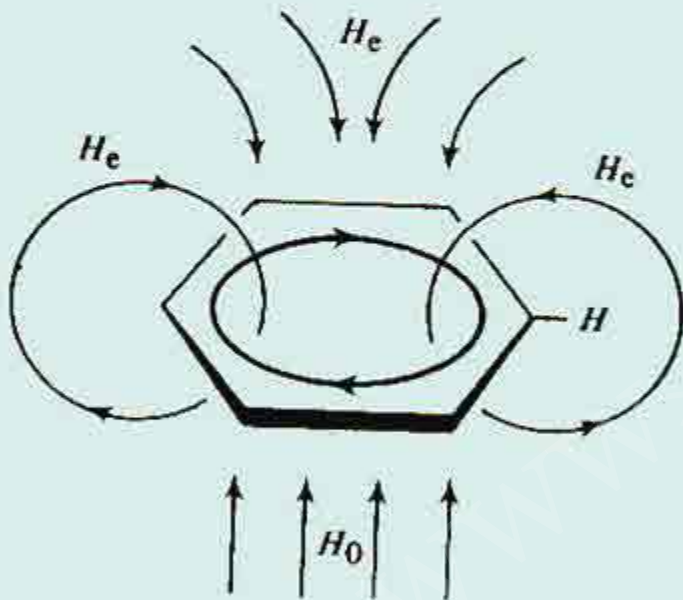
# مثالهایی از جابجایی شیمیایی و تأثیر عوامل مختلف بر آن برای $^{13}\text{C}$

$\delta^{13}\text{C}$ (نسبت به TMS ppm)	ترکیب
-۲۱/۰	$\text{CH}_4$
$\text{CH}_4$ (۲۳/۸ ppm) پایین میدان تراز	$\text{CH}_3\text{Cl}$
$\text{CH}_3\text{Cl}$ (۵۲/۹ ppm) پایین میدان تراز	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$
۲۴.۴ ppm) پایین میدان تراز ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	$\text{CHCl}_3$



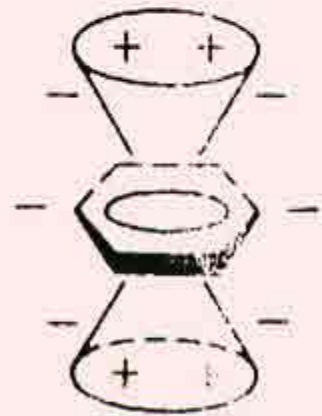
# تأثیر الکترونها غیر مستقر در حلقه بنزنی

مولکول بنزن نسبت به میدان  $H$  جهت گیری می کند جریان حلقه یا حرکت الکترونها غیر مستقر ایجاد می شود که باعث ایجاد یک میدان کمکی ( $H_e$ ) می شود که باعث می شود پروتونهای اطراف حلقه با میدان خارجی سازگار شوند ولی حفاظت شوند و در میدان پائین تری رزونانس شوند ولی پرتونهای بالا و پائین حلقه برعکس عمل می کنند

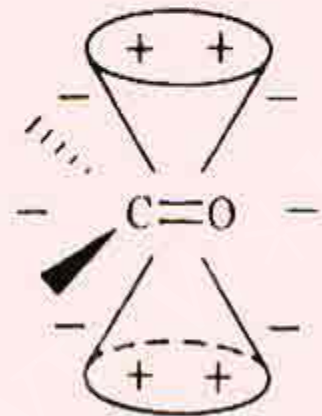


## مثالهای دیگری از محافظت شیمیائی

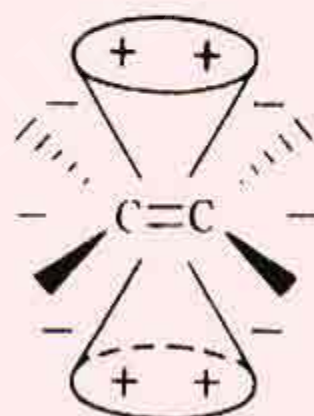
- فضاهایی که در آنها پروتونها محافظت می شوند (+)
- فضاهایی که در آنها پروتونها محافظت نمی شوند (-)



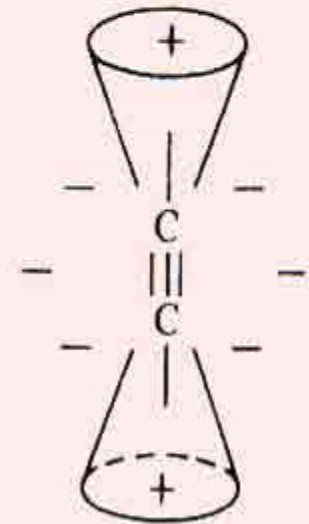
Aromatic Rings



Carbonyl



Double Bond



Acetylenes

میزان جابجائی شیمیائی پروتونهای مختلف در مقیاس  $\sigma$  (ppm)

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

متیل (فقط استخلافهای H یا R روی کربنهای  $\alpha$  و  $\beta$ ) ۰/۹

متیلن (فقط استخلافهای H یا R روی کربنهای  $\alpha$  و  $\beta$ ) ۱/۲۵

متین (فقط استخلافهای H یا R روی کربنهای  $\alpha$  و  $\beta$ ) ۱/۶

حضور استخلافهای الکترون کشنده روی کربن  $\alpha$  (از قبیل هالوژنها، -OH، -OR -

به میدانهای پایین ترجابه جامی کند. گروههای کربونیل، C=C، و حلقه‌های

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

# ادامه میزان جابجائی شیمیائی پروتونهای مختلف در مقیاس $\sigma$ (ppm)

۲-۳	پروتونهای بنزیلی
۲/۳۴	پروتونهای متیل درتولوئن
۲-۳	پروتونهای استیلنی
۵-۷	پروتونهای اولفینی (تابعی است از نوع استخلافها)
۵/۳۰	پروتونهای اتیلن
۶-۹	پروتونهای آروماتیکی و هتروسیکلی
۷/۲۷	بنزن
۹-۱۰	پروتونهای الیدی
۱-۱۶	پروتونهای هیدروکسیلی و آمینو

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

متیل (فقط استخلافهای H یا R روی کربنهای  $\alpha$  و  $\beta$ ) ۵-۳۰

متیلن (فقط استخلافهای H یا R روی کربنهای  $\alpha$  و  $\beta$ ) ۲۰-۴۵

متین (فقط استخلافهای H یا R روی کربنهای  $\alpha$  و  $\beta$ ) ۳۰-۶۰

کربنهای نوع چهارم (فقط استخلافهای H یا R روی کربنهای  $\alpha$  و  $\beta$ ) ۳۰-۵۰

۵۰-۶۰  $\text{CH}_3 - \text{O} -$

۱۵-۴۵  $\text{CH}_3 - \text{N}$

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

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

۱۱۰-۱۵۰ کربنهای آروماتیکی

۱۲۸ بنزن

۱۰۵-۱۶۵ کربنهای هتروآروماتیکی

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

۱۸۵-۲۲۵ کتونها و الیدیدها

۱۶۰-۱۸۵ اسیدها، استرها، و آمیدها

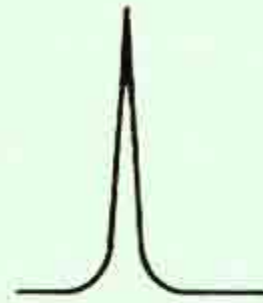
# میزان جابجائی شیمیائی $^{13}\text{C}$ در مقیاس $\sigma$ (ppm)

## بستگی پدیده NMR به زمان

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

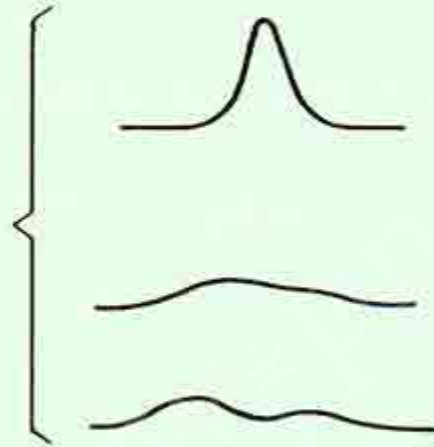
Fast Exchange  
( $k \gg \Delta\nu$ )

A



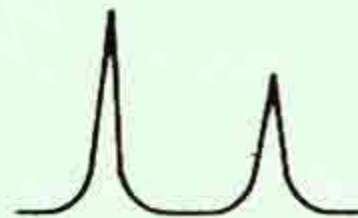
Intermediate  
Exchange  
( $k \approx \Delta\nu$ )

B



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

C



$\leftarrow \Delta\nu \rightarrow$

اثر سرعت

تعویض

بر شکل

ظاهری

طیفهای

NMR

## مثالهایی برای چرخش حول پیوندها

۱- تبادل پروتونی: ۲- تغییرات کانفورماسیونی:

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

دما معمولاً طیف سیکلوهگزان یک پیک تیز در دمای  $-160^{\circ}$  C دو پیک دیده میشود مربوط به تبدیل فرم صندلی به قایقی است



### ۳- چرخش حول پیوندهای تقریباً دوگانه :

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



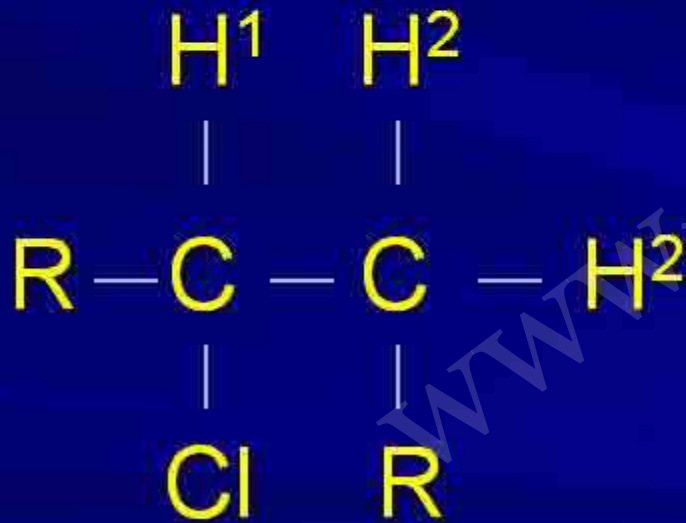
A



B

# جفت شدن اسپین - اسپین ( spin-spin ) (coupling)

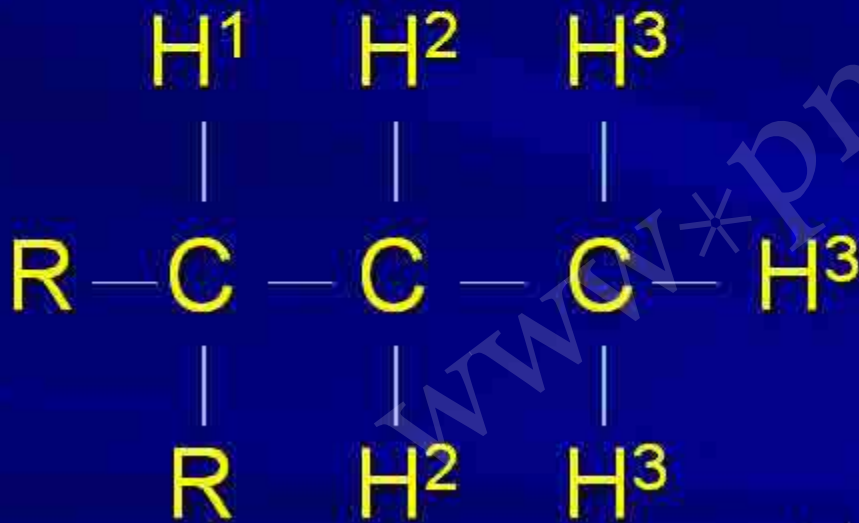
چنانچه پروتونها به کربنهای مجاور متصل باشند و آن پیوند بین کربن - کربن حول خود پیوند بچرخد پروتونهای تحت تأثیر میدانهای همدیگر قرار میگیرند و پیکها حالت چند شاخه می شوند



پیک پروتون های ۲ ، دوشاخه دیده میشود

پیک پروتون ۱ ، سه شاخه دیده میشود

- پیک پروتونهای ۳، سه شاخه دیده میشود
- پیک پروتونهای ۲، پنج شاخه دیده میشود
- پیک پروتون ۱، سه شاخه دیده میشود



- چنانچه بین پروتونها بیش از سه پیوند باشد روی هم تأثیری ندارند

## کاربردهای تجزیه ای NMR

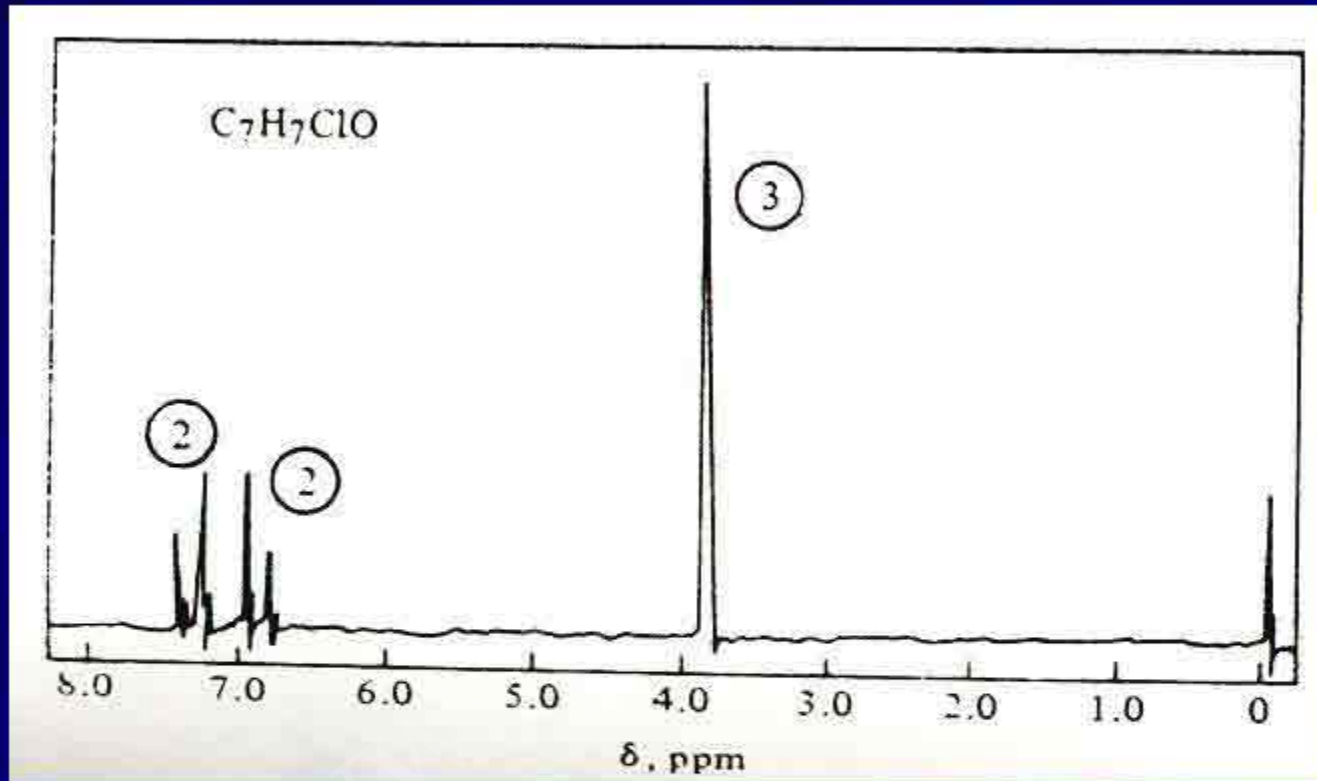
- ۱- در NMR نمونه تخریب نمی شود
- ۲- در مخلوطها امکان مطالعه روی اجزاء وجود دارد
- ۳- نتایج تجزیه کمی تا حد مطلوب قابل قبول است
- ۴- تجزیه کمی سریع و آسان است
- ۵- حساسیت کم است
- ۶- انتگراسیون علامتهای رزونانسی فقط نسبت فراوانی است
- ۷- با قرار دادن یک استاندارد میزان و تعداد پروتونها قابل اندازه گیری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

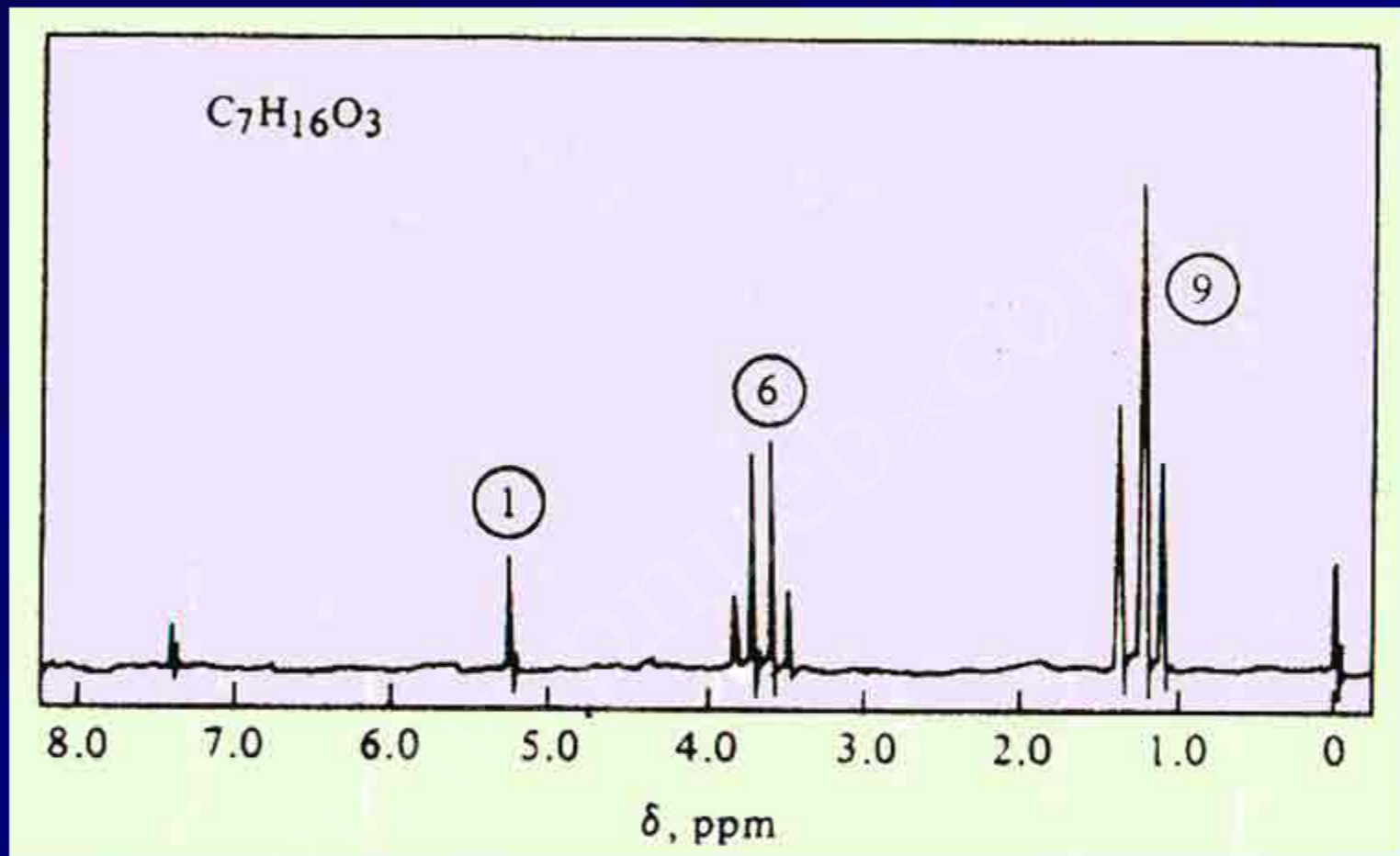
ملاحظات  
تجربی و عملی

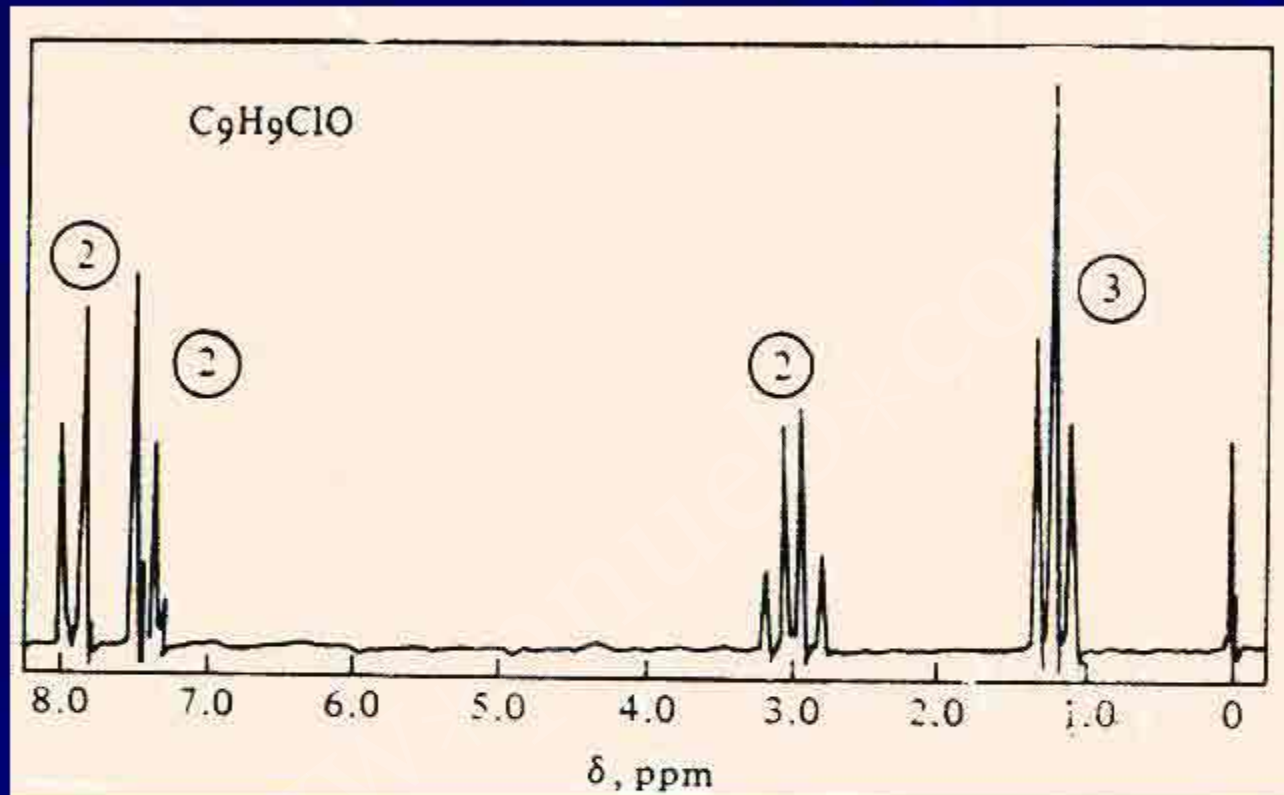
غلاظت نمونه در حلال  
و درجه حرارت بعضی  
مواقع تعیین کننده است

حلال میبایست فاقد  
هیدروژن باشد  
(حلالهای دو تره)

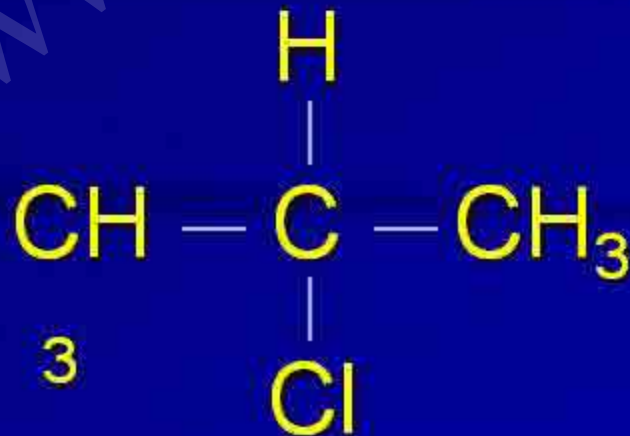
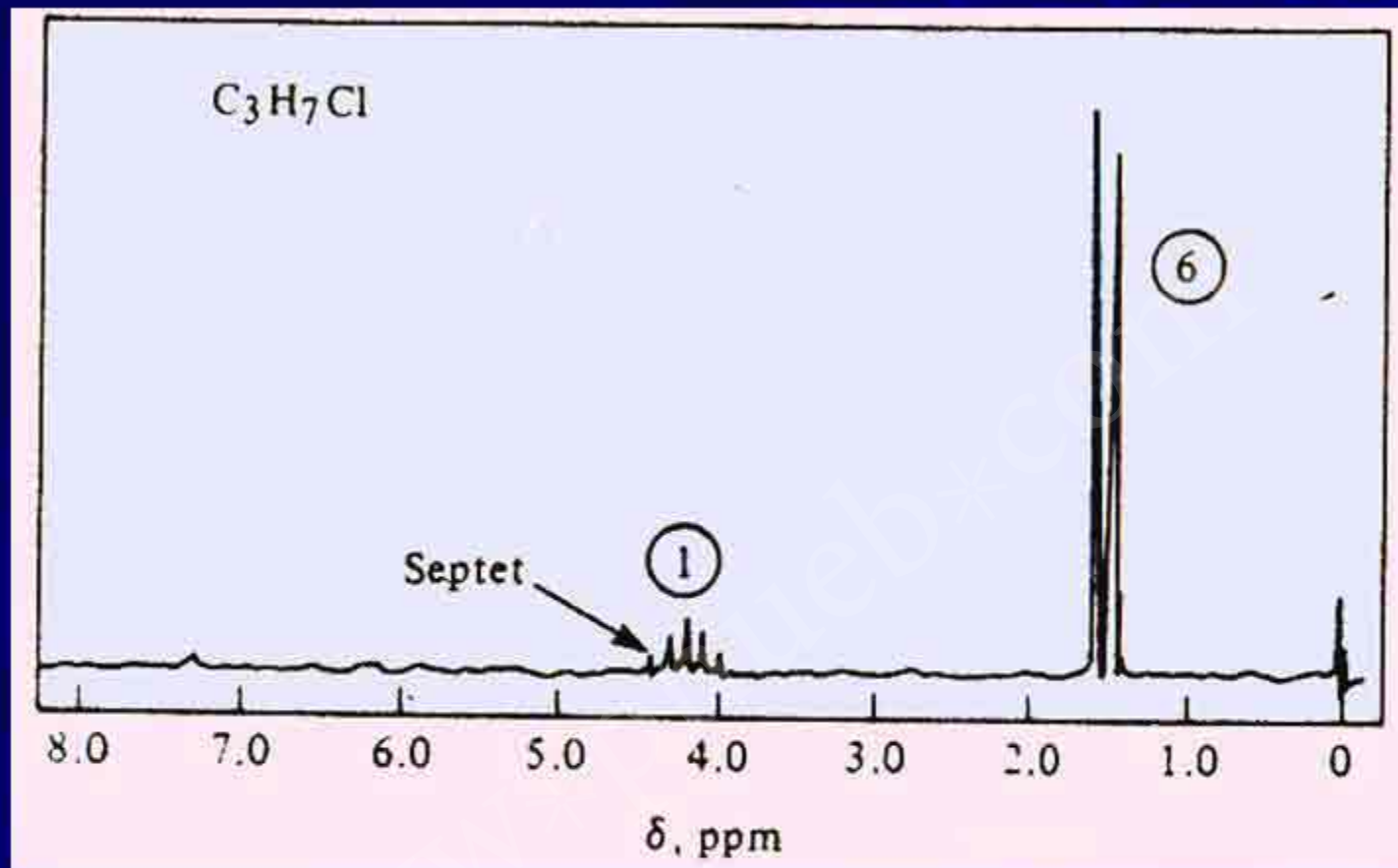
نمونه نیازی نیست  
کاملاً خالص باشد











## فصل هشتم

# طیف سنجی جرمی mass Spectrometry (MS)

هدف کلی:

آشنائی با دستگاهوری ، انواع طیف سنجهای جرمی ،  
کاربرد و تفسیر طیفهای جرمی .  
در این نوع طیف سنجی ابتدا مولکول شکسته شده و  
به تعدادی یون تبدیل می شود بعد این یونها بر اساس  
نسبت جرم به بار ( $m/z$ ) تفکیک و اندازه گیری میشود .

کاربردهای روش  
طیفسنجی جرمی:

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

تعیین دقیق جرم  
مولکولی و جرم اتمی

تعیین ساختمان مولکول  
و اجزاء تشکیل دهنده آن

دستگاه‌وری  
در طیف سنج  
جرمی

سیستم  
آشکار ساز و  
ثبت کننده

سیستم  
تفکیک کننده  
یونها از نظر جرمی

سیستم  
یونی کننده و  
نگهداری یونها  
برای مدت کوتاهی

سیستم  
ورودی برای  
تبخیر نمونه

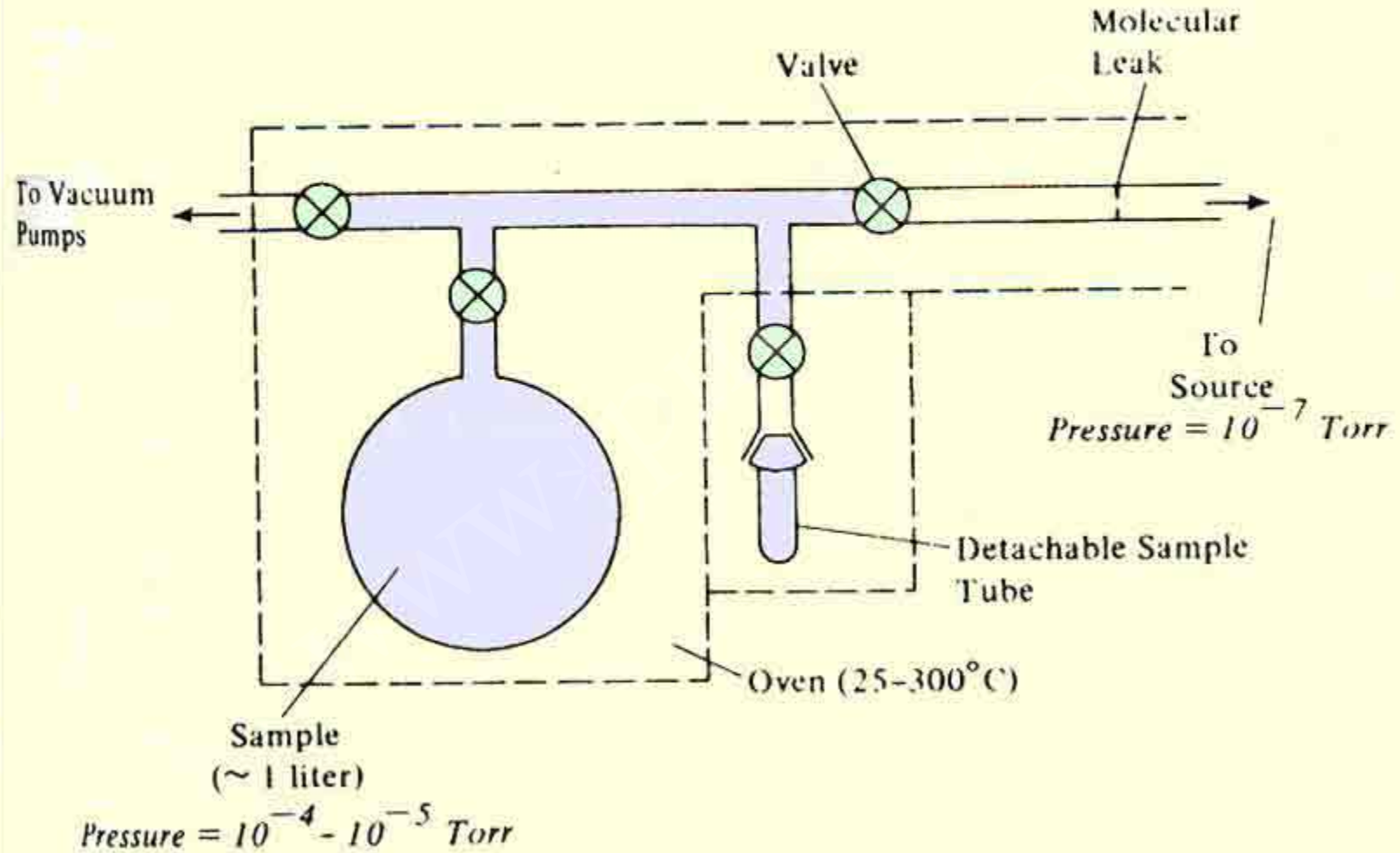
## سیستم ورودی و تبخیر کننده

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

دو نوع سیستم ورودی وجود دارد:

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

# سیستم ورودی منقطع (ناپیوسته)

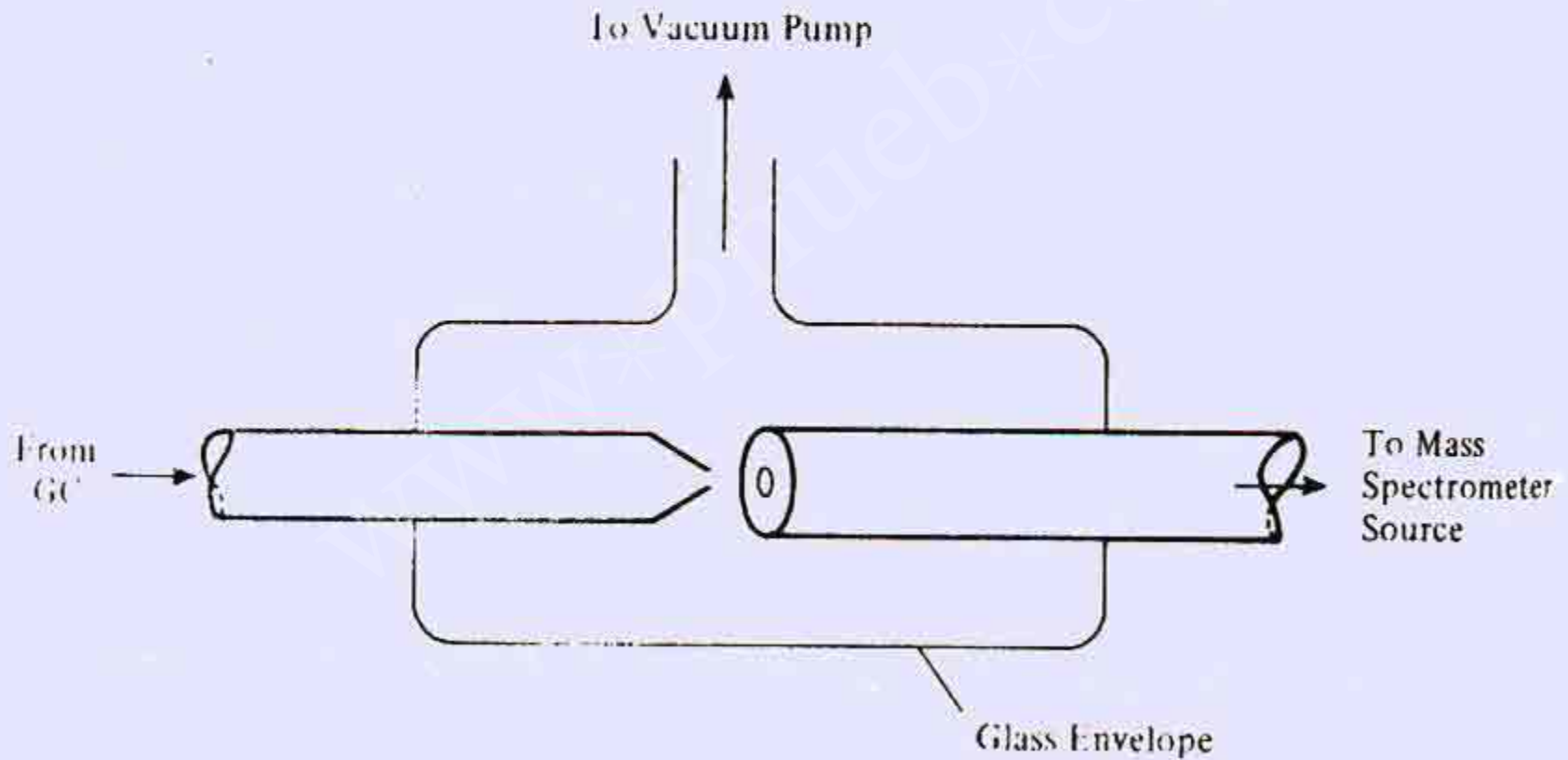


## طیف سنج جرمی - کروماتوگراف گازی (GC-MS)

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

# سیستم جداکننده جت (get separation)

## در دستگاههای (GC-MS)

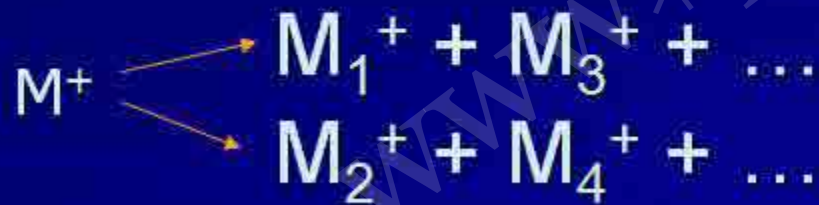




# منبع برخورد الکترونی یا منبع تشکیل یون (ion source)

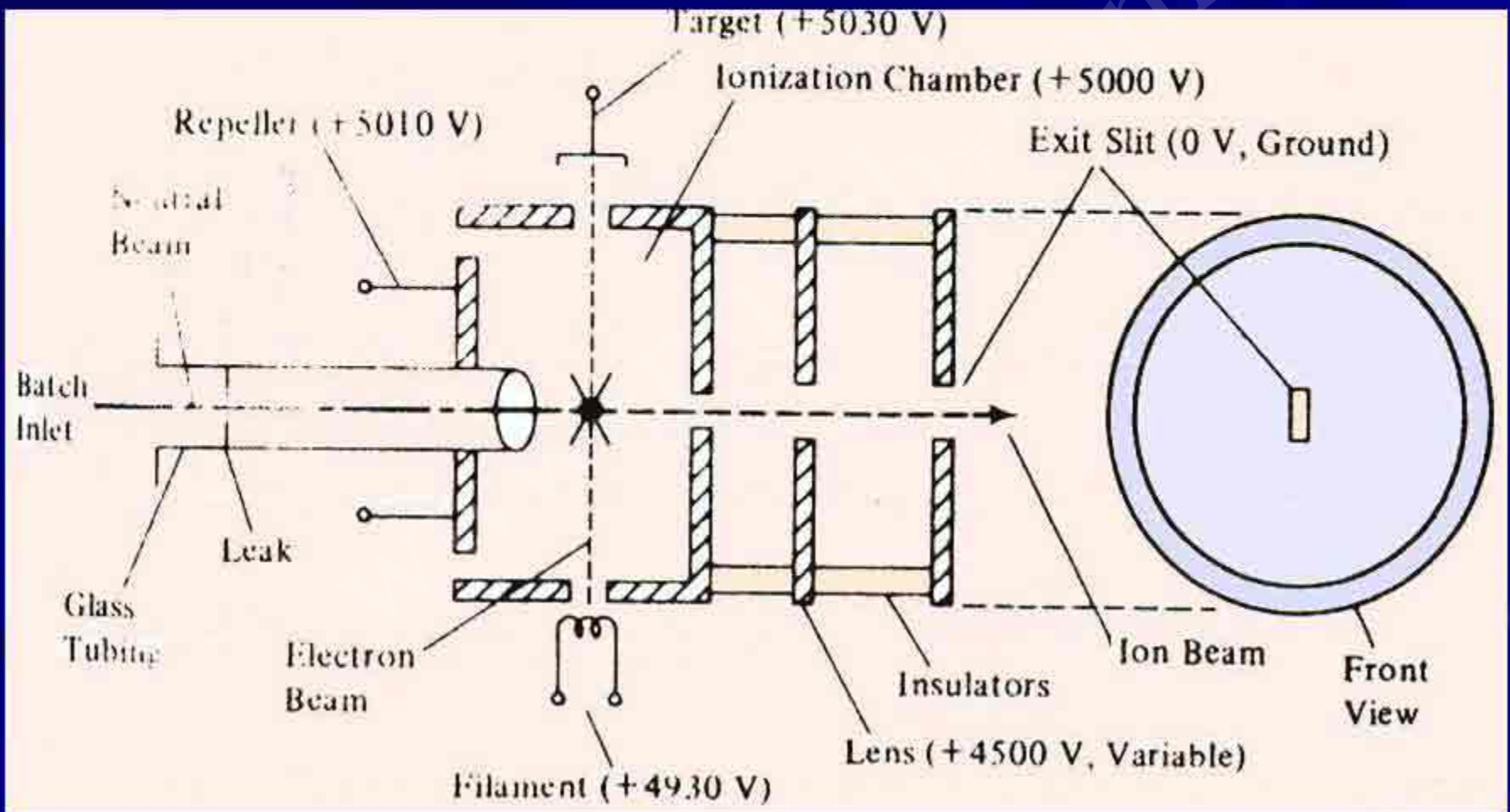
در این سیستم نمونه در زمان بسیار کوتاهی به کمک یک تفنگ الکترونی متلاشی و به اجزای کوچکتری تبدیل می شود

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

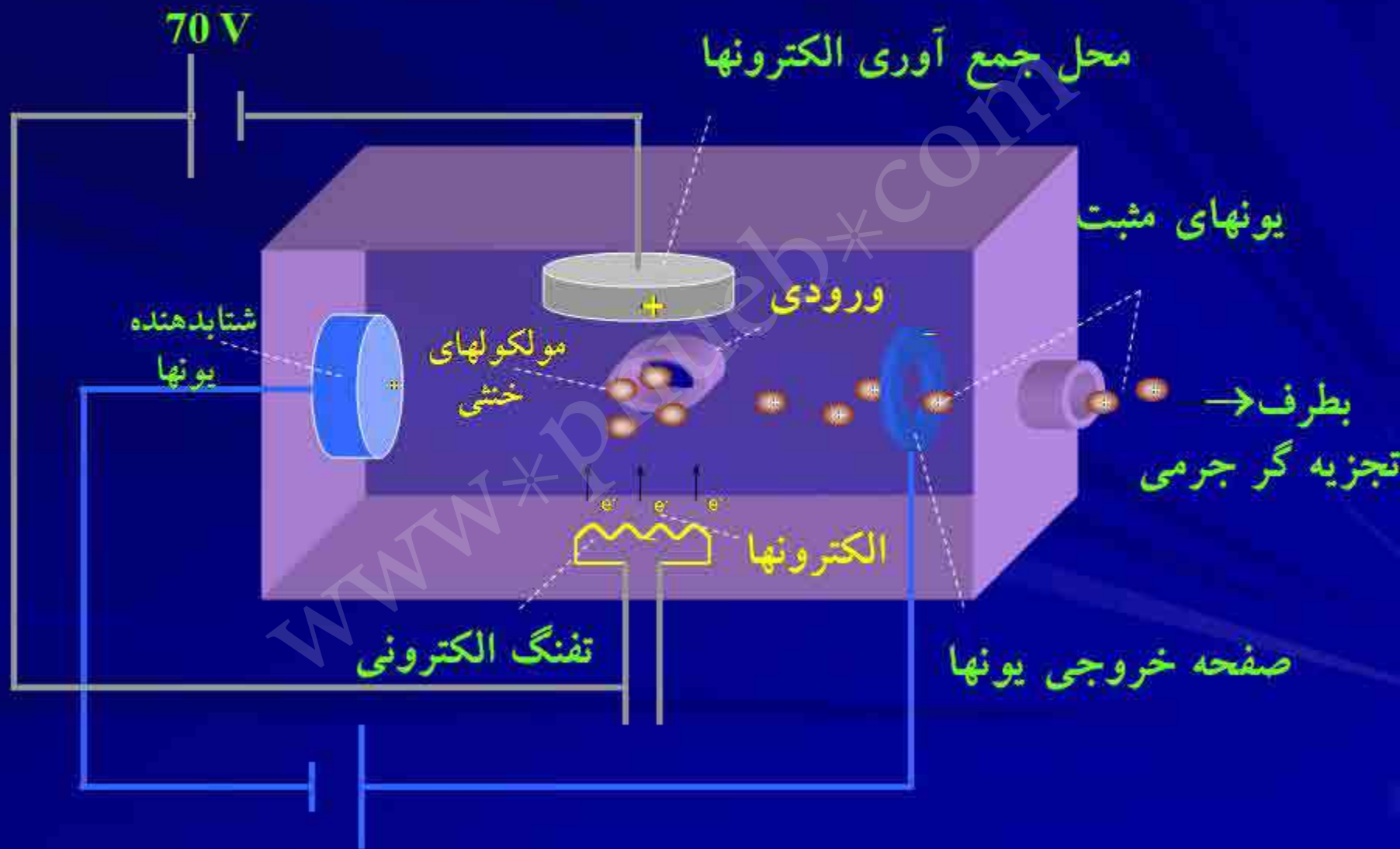


یون مادر در اثر انرژی زیاد ناپایدار بوده و خود به اجزای کوچکتر تبدیل میشود

# منبع برخورد الکترونی و تفنگ یونی (ion gun)



# منبع یونی برخورد الکترونی



## پتانسیل یونی شدن تعدادی از مولکولهای آلی

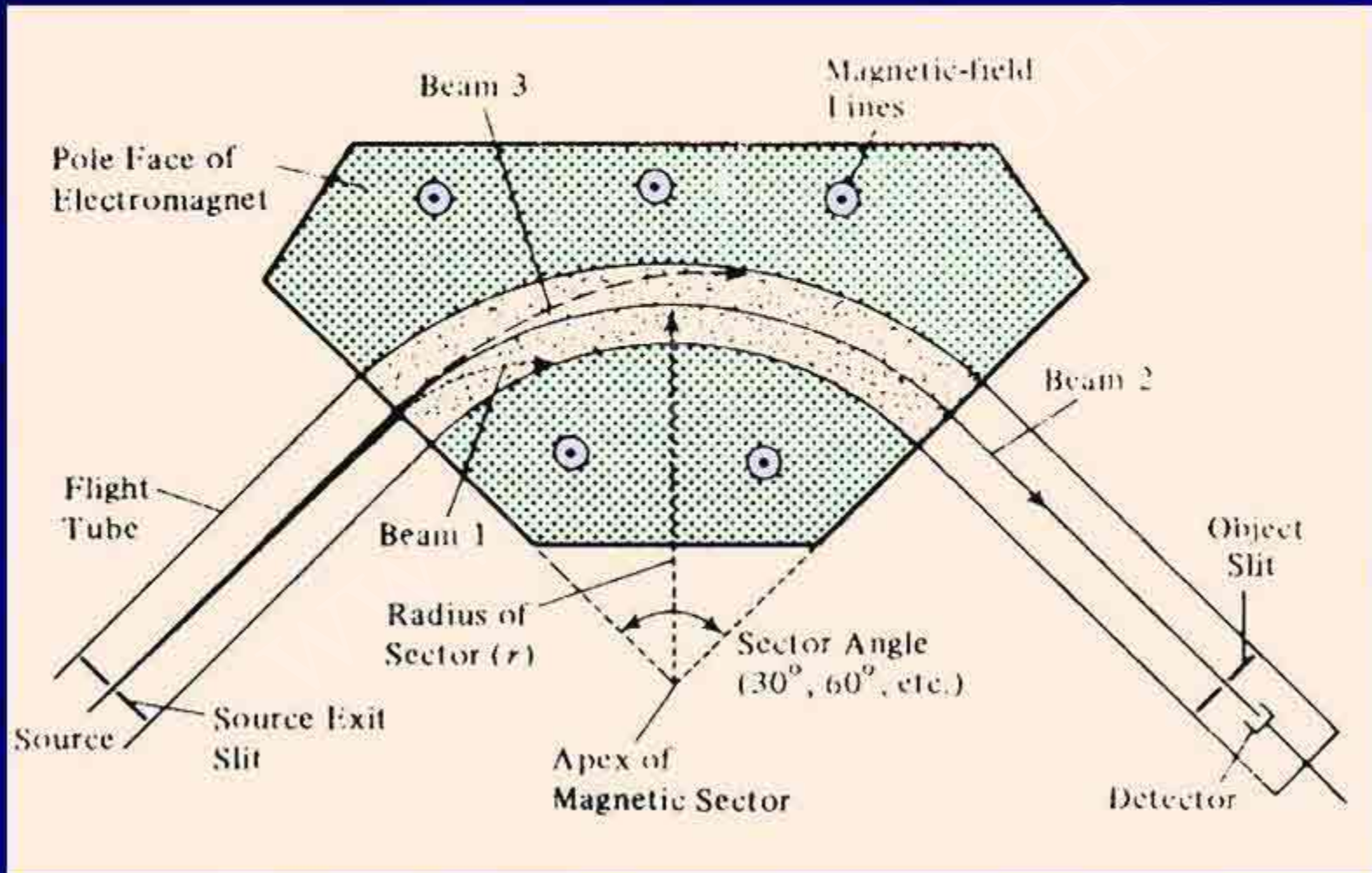
پتانسیل یونی شدن (eV)	ترکیب
۹۳/۱۲	متان
۱۷/۱۰	$n$ -هگزان
۲۵/۹	بنزن
۱۲/۸	نفتالین
۱۴/۱۰	اتانول
۱۶/۸	ایتل آمین
۶۹/۹	استون
۳۵/۱۰	استیک اسید

## منبع جرقه ای (Spark Source) SS MS

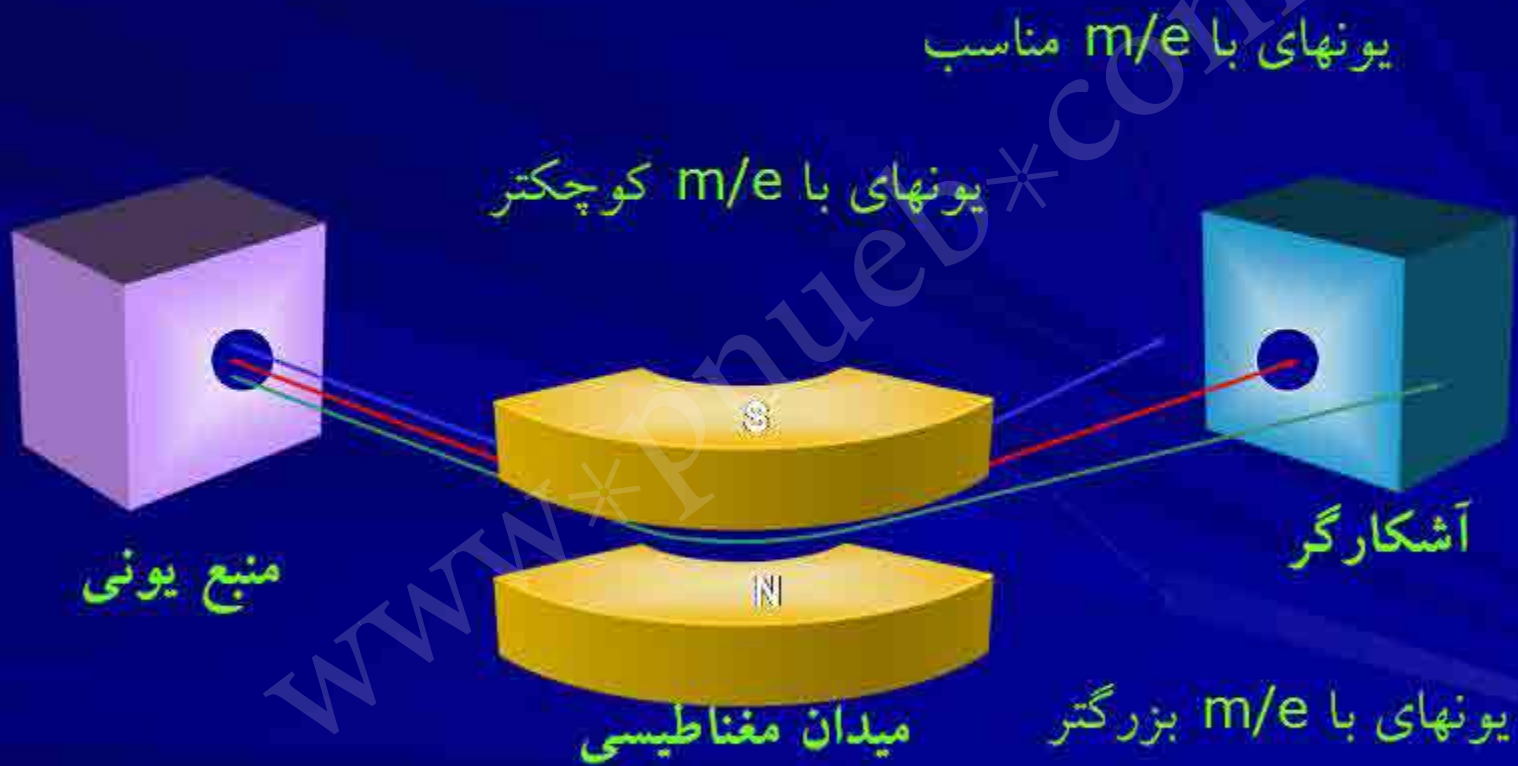
■ برای یونی کردن نمونه های دیرگداز و تبخیر نشدنی مثل آلیاژهای فلزی از منبع جرقه ای استفاده میشود.

■ به یک جفت الکتروود که از جنس نمونه یا مخلوطی از نمونه و گرافیت ساخته شده است ولتاژی با قدرت 30V اعمال میشود و در اثر ایجاد جرقه و حرارت زیاد موضعی یونها تولید می شود و شتاب داده می شود.

# تجزیه و تحلیل جرمی به کمک میدان مغناطیسی



## تجزیه گر جرمی مغناطیسی



## شتاب دهنده یونها

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

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

$q$  = بار یون

$V$  = شدت میدان

$m$  = جرم یون

$v$  = سرعت یون



## اساس جدا شدن یونها

نیروی گریز از مرکز = نیروی جذب مرکز

$$mv^2/r = BqV$$

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

شعاع مسیر خمیده =  $r$       شدت میدان =  $B$

اختلاف پتانسیل شتاب دهنده یونها =  $V$

سرعت یون =  $v$

بار یون =  $Z$

تمرین 

شعاع مسیر خمیده M به جرم ۱۰۰ را در میدان ۱۲ کیلوگوسی با پتانسیل شتاب دهنده 6000V را حساب کنید

تسلا 1.2 = 12 کیلوگوس

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

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

$$r = (2Vm/qB^2)^{1/2} = (2 \times 6000 \times 1.66 \times 10^{-25} / 1.6 \times 10^{-19} \times (1.2)^2)^{1/2} = 0.093 \text{ m} = 93 \text{ cm}$$

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

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

$$R = m/\Delta m$$

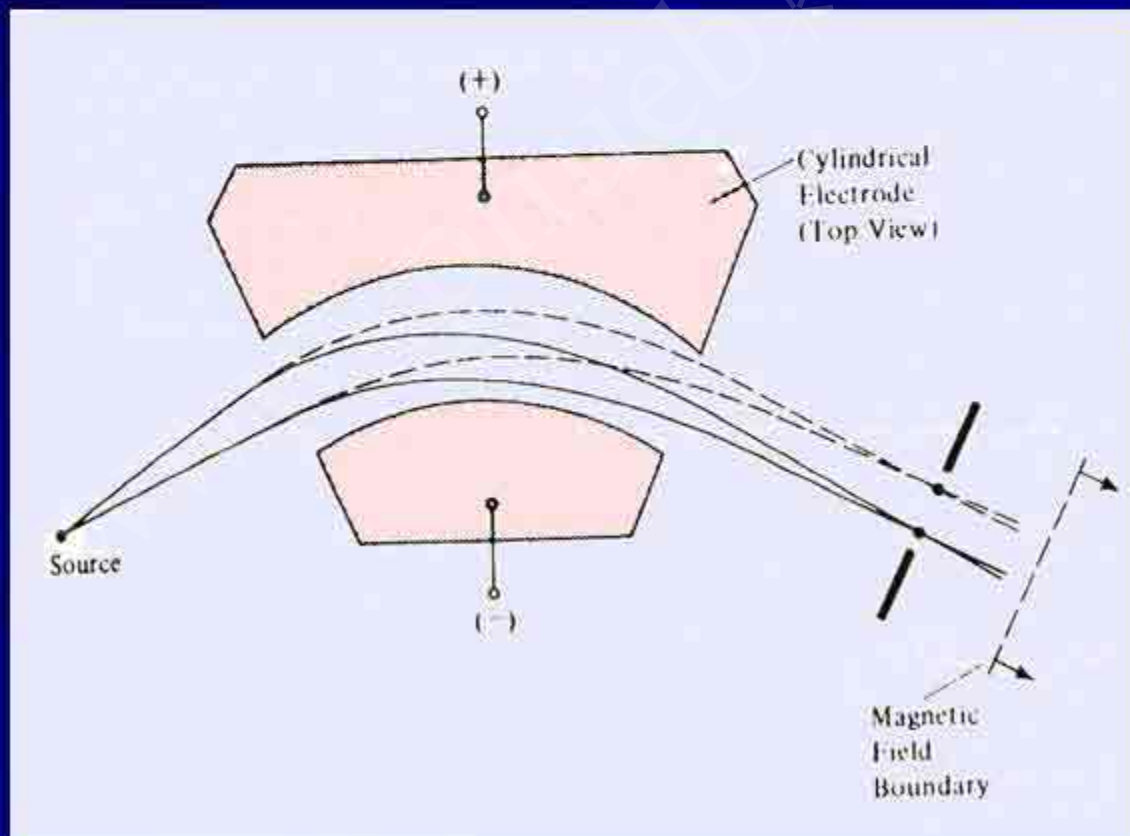
$\Delta m$  = تفاوت جرم بین دو پیک مجزا (تفکیک شده)

$m$  = جرم ظاهری که پیک مربوطه نشان میدهد

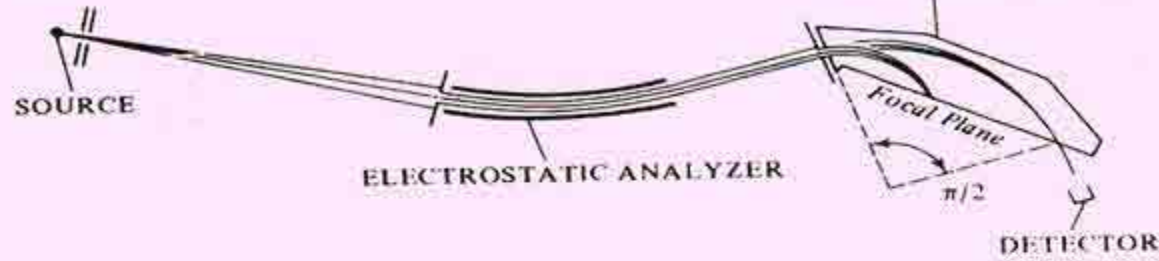
$m/z$  = پیک 5000 را از

# طیف سنجهای جرمی تمرکز دوگانه (double - focusing MS)

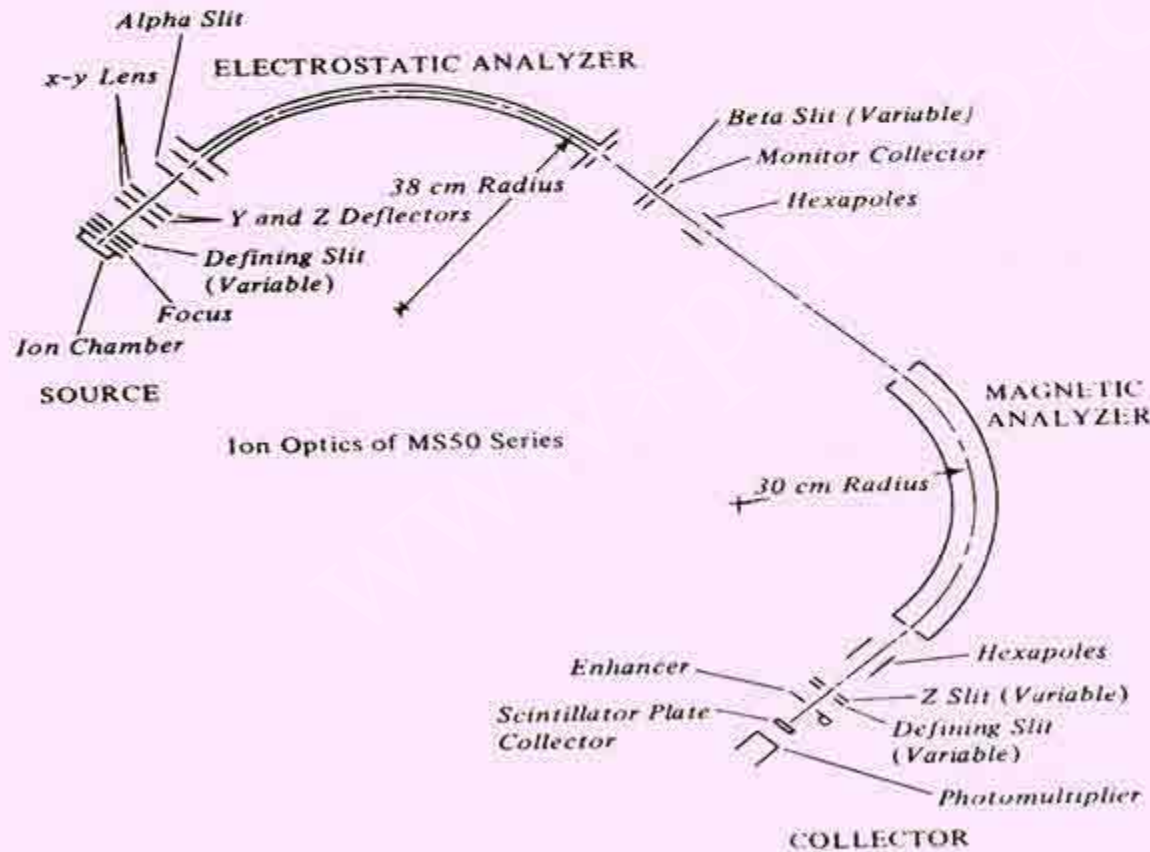
■ برای رفع اشکال زاویه خروجی و اختلاف سرعت یونها قبل از میدان مغناطیسی یک میدان الکتریکی بکار می رود.



Mattauch-Herzog



Nier-Johnson



دو نمونه از  
دستگاههای

تمرکز  
دوگانه

## قدرت تفکیک دستگاههای طیف سنج جرمی با تمرکز دوگانه

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

■ این دستگاهها قادرند جرم مولکولی 600 را با دقت  $\pm 0.0002$  واحد جرم اندازه گیری کنند

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

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

## روابط ریاضی سیستم زمان پرواز

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

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

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

■ اختلاف زمان طی کردن مسیر به جرم یونها بستگی دارد



## مراحل مختلف پالسه‌های ایجاد شده در سیستم زمان پرواز

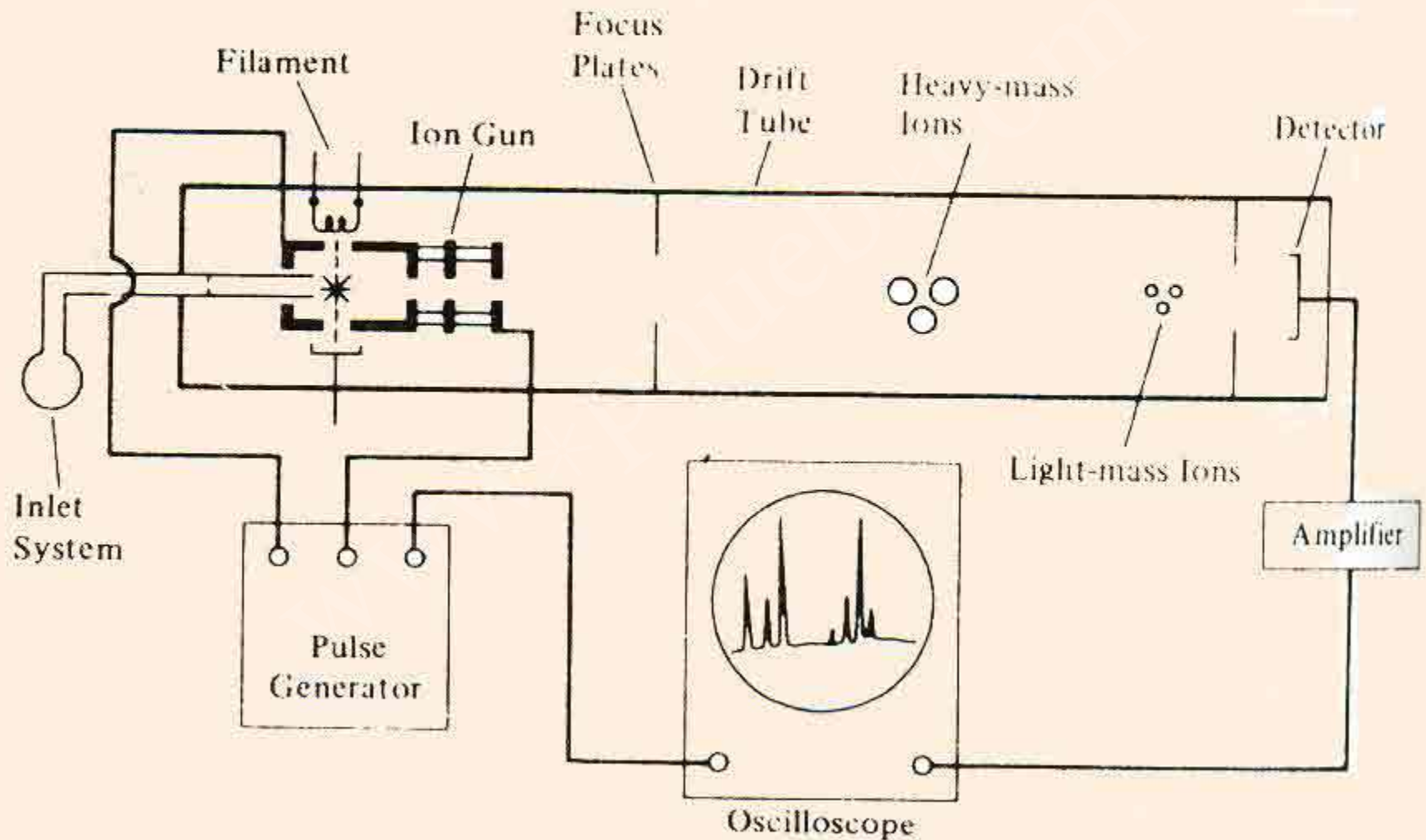
۱- تفنگ الکترونی به مدت  $10^{-9}$  ثانیه و تشکیل یک مجموعه یونی

۲- ولتاژ شتاب دهنده به مدت  $10^{-4}$  ثانیه و یونها شتاب داد میشوند

۳- قطع برق برای مدت چند میلی ثانیه تا یونها آزادانه در مسیر پرواز کنند

۴- تفنگ الکترونی مجدداً برای مدت  $10^{-9}$  ثانیه روشن میشود برای پالس بعدی

# قسمتهای مختلف طیف سنج جرمی زمان پرواز



## تجزیه گرهای جرمی چهار قطبی

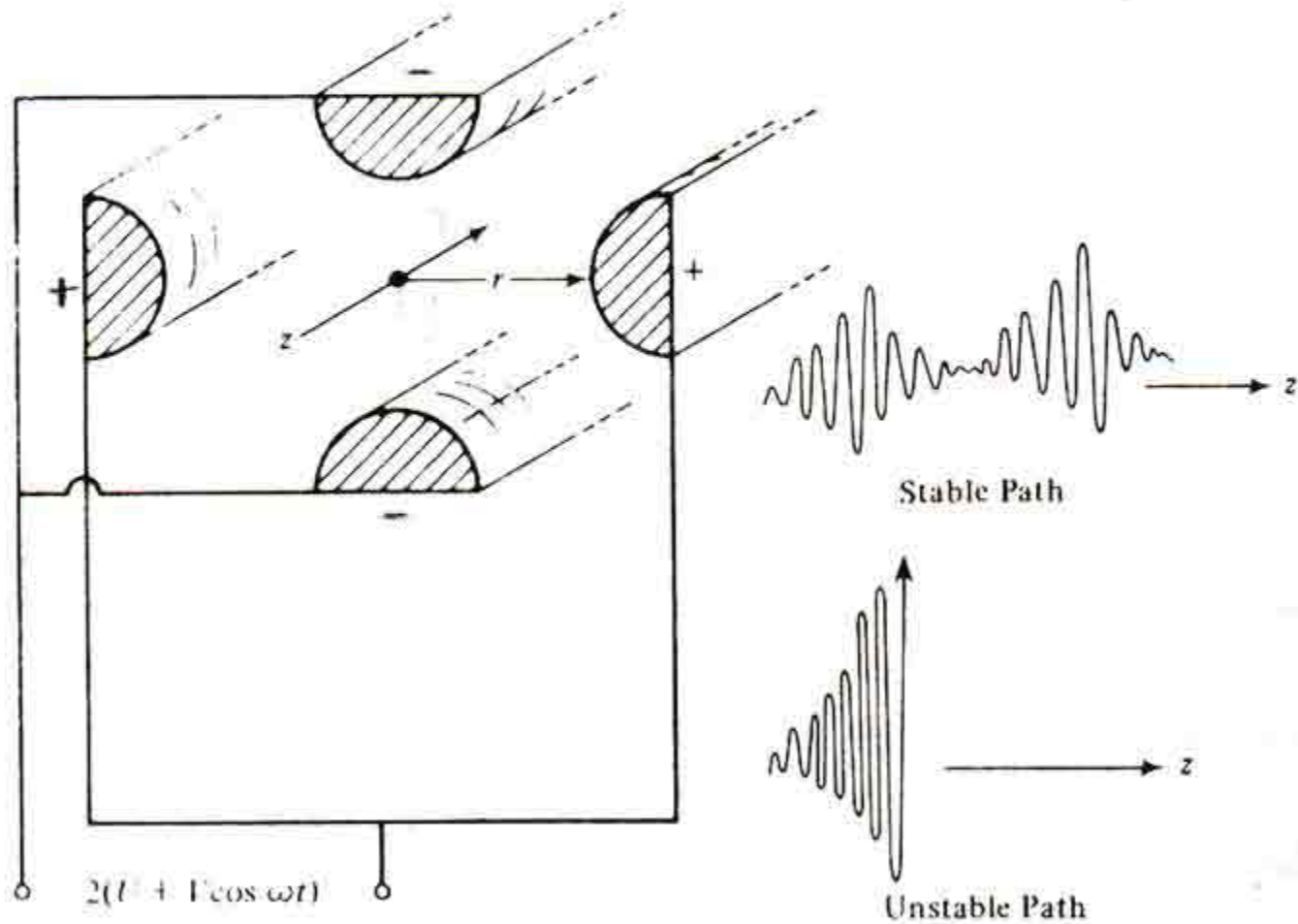
### quadruple mass analyzer

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

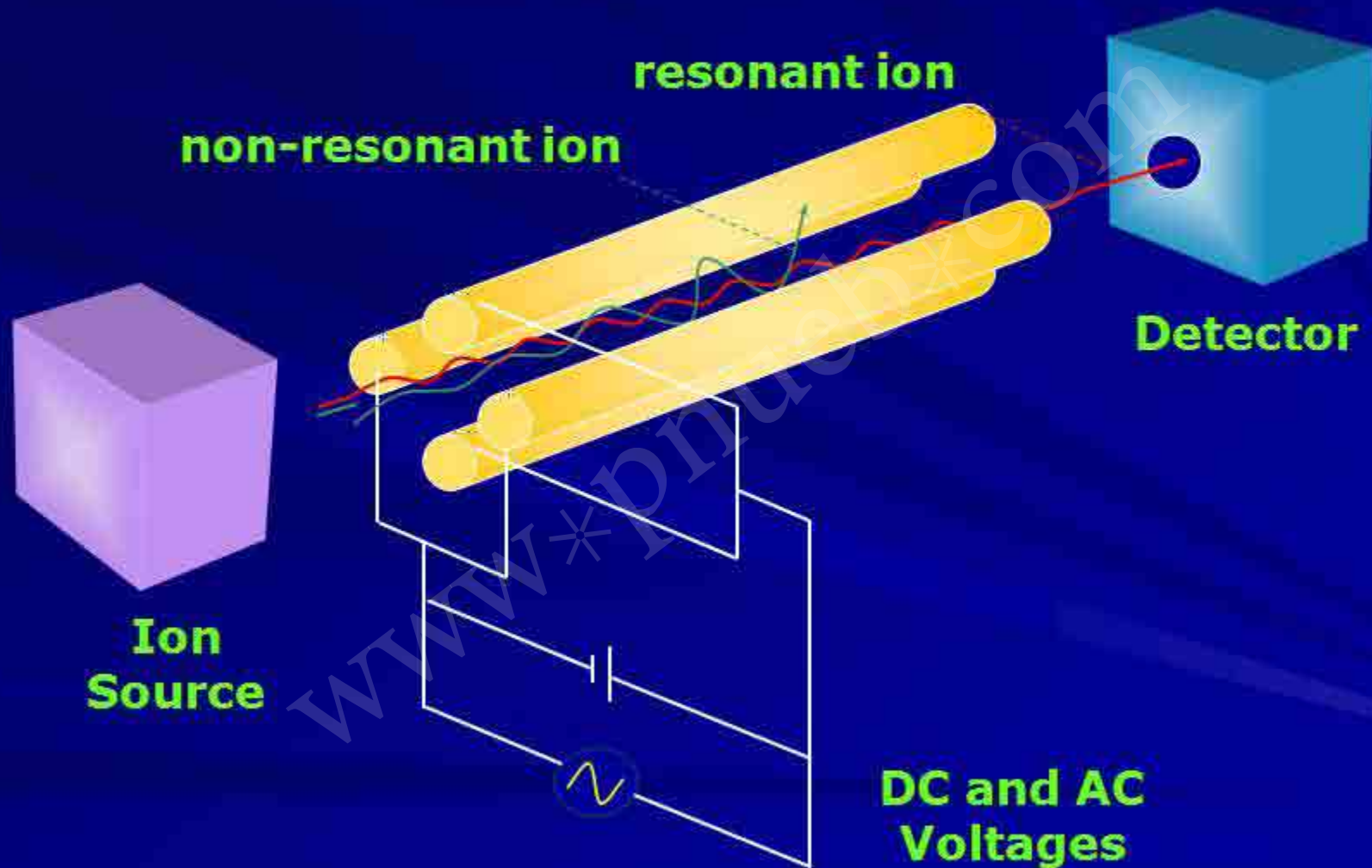
#### ■ مزایا :

- مسیر به انرژی جنبشی یونها بستگی ندارد
- ارزان و کوچک
- سرعت زیاد قدرت تفکیک 1400-1600 و تعیین جرمهایی تا 2000

# تجزیه گر جرمی چهار قطبی



# Quadrupole Ion Filter



## تفسیر طیف جرمی

- طیف جرمی شامل خطوط متعددی است که هر کدام بخشی از ساختمان مولکول را نشان میدهد
- یک طیف جرمی منبع عظیمی از اطلاعات در مورد ساختمان یک مولکول است
- هر مولکول الگوی تخریب منحصر به فردی دارد که به این وسیله شناخته میشود
- الگوی طیفی مشاهده شده باید بدرستی و با مهارت تفسیر شود

## تعیین یون مولکولی

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

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

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

قسمتهای حذف شده از یون مولکولی باید منطبق بر

ساختمان مولکولی پیشنهادی باشند

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



## ترکیب عنصری یون مولکولی

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

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

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

## فراوانی ایزوتوپی بعضی عناصر

M + 2		M + 1		M		عنصر
درصد	جرم	درصد	جرم	درصد	جرم	
		۰۱۵/۰	۲	۱۰۰	۱	H
		۰۸/۱	۱۳	۱۰۰	۱۲	C
		۳۶/۰	۱۵	۱۰۰	۱۴	N
۲۰/۰	۱۸	۰۴/۰	۱۷	۱۰۰	۱۶	O
۴/۴	۳۴	۸۰/۰	۳۳	۱۰۰	۳۲	S
۵/۳۲	۳۷			۱۰۰	۳۵	Cl
۰/۹۸	۸۱			۱۰۰	۷۹	Br

## اجزاء یونی حاصل از واکنشهای شکستگی ساده

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

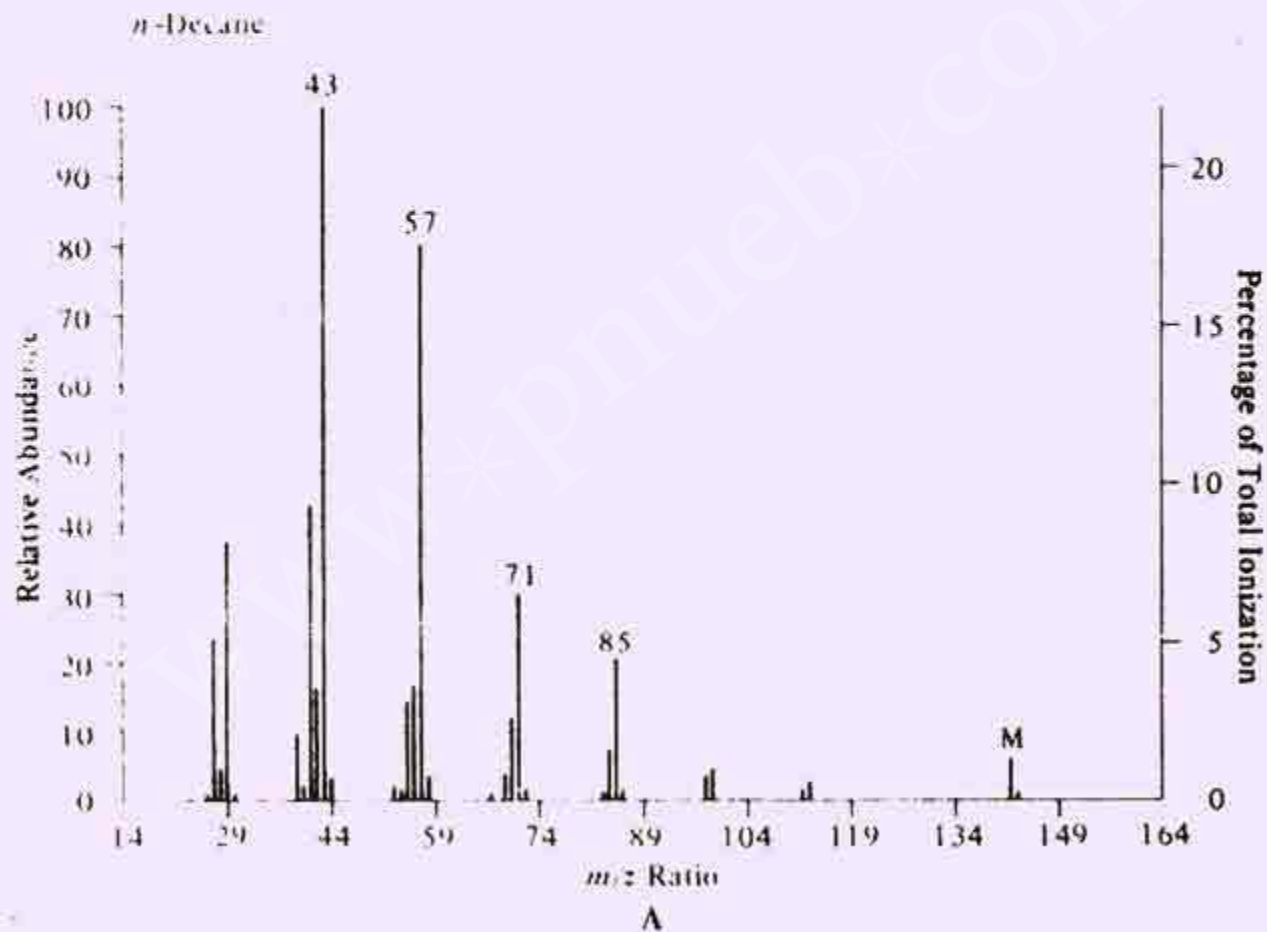


■ هیدروکربنهای شاخه دار بیشتر از محل شاخه ها شکسته میشوند

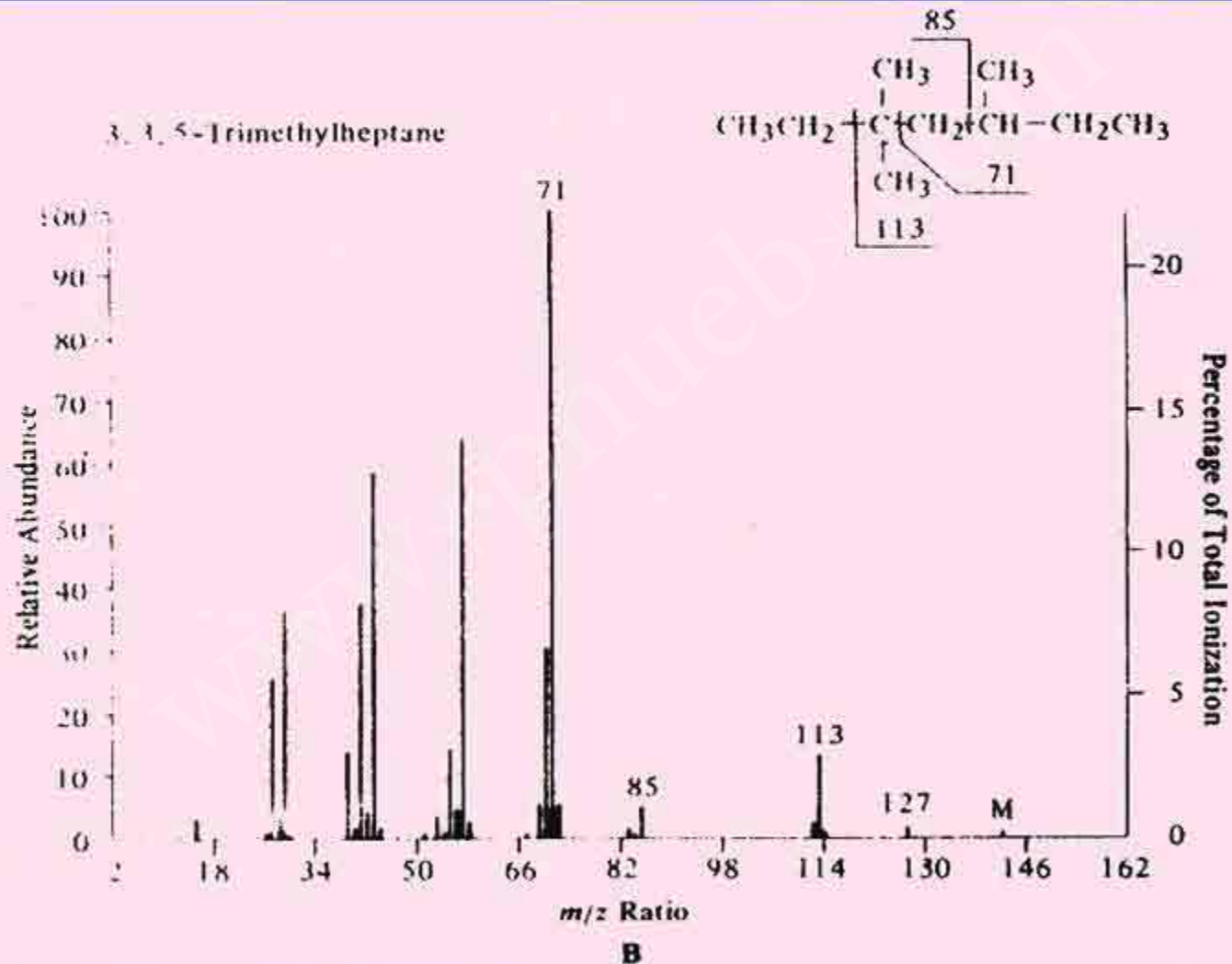
■ در هیدروکربنهای زنجیر مستقیم مشاهده میشود



## طیف جرمی n-دکان

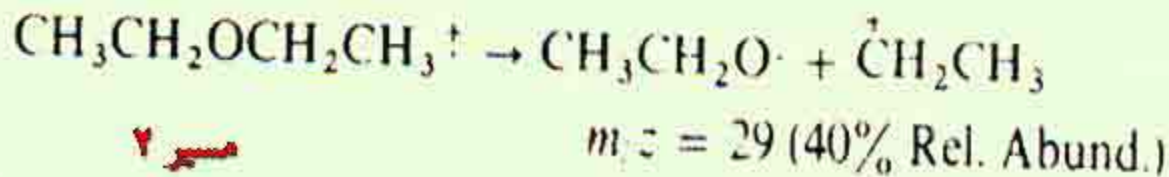
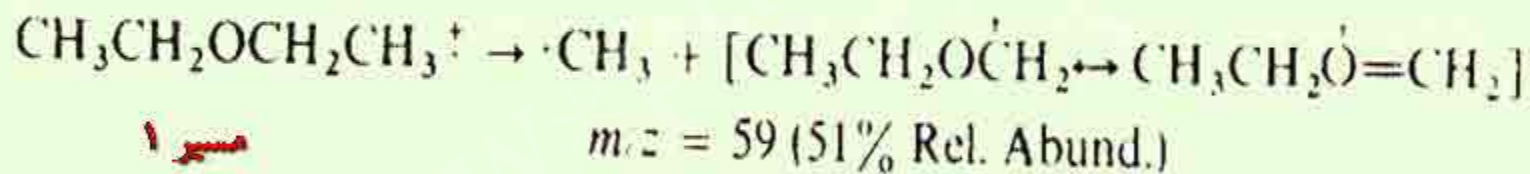


# طیف جرمی ۳ و ۳ و ۵ - تری متیل هپتان

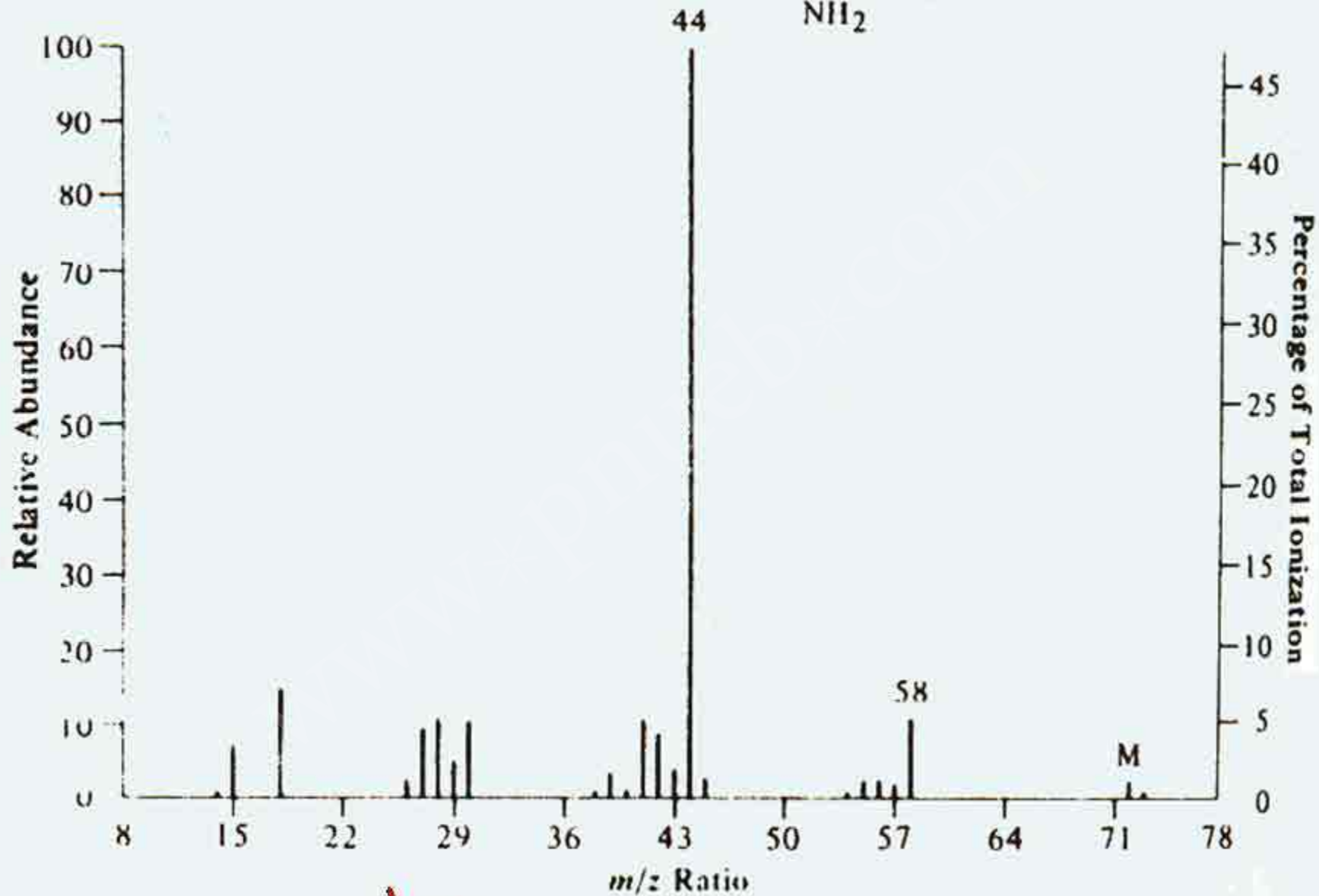
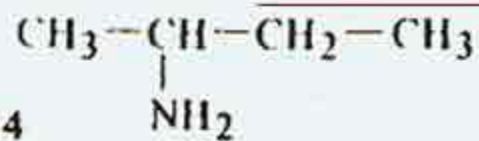


# ترکیبات آلیفاتیک اشباع شده هترو اتم دار

- مثل الكلها، اترها، مركاپتانها، آمینها و هالیدها دو نوع شکستگی دارند
- آمینهای آلیفاتیک بیشتر مسیر ۱
- الكلها و اترها و ترکیبات گوگرد دار هر دو مسیر
- هالوژنها بیشتر مسیر ۲



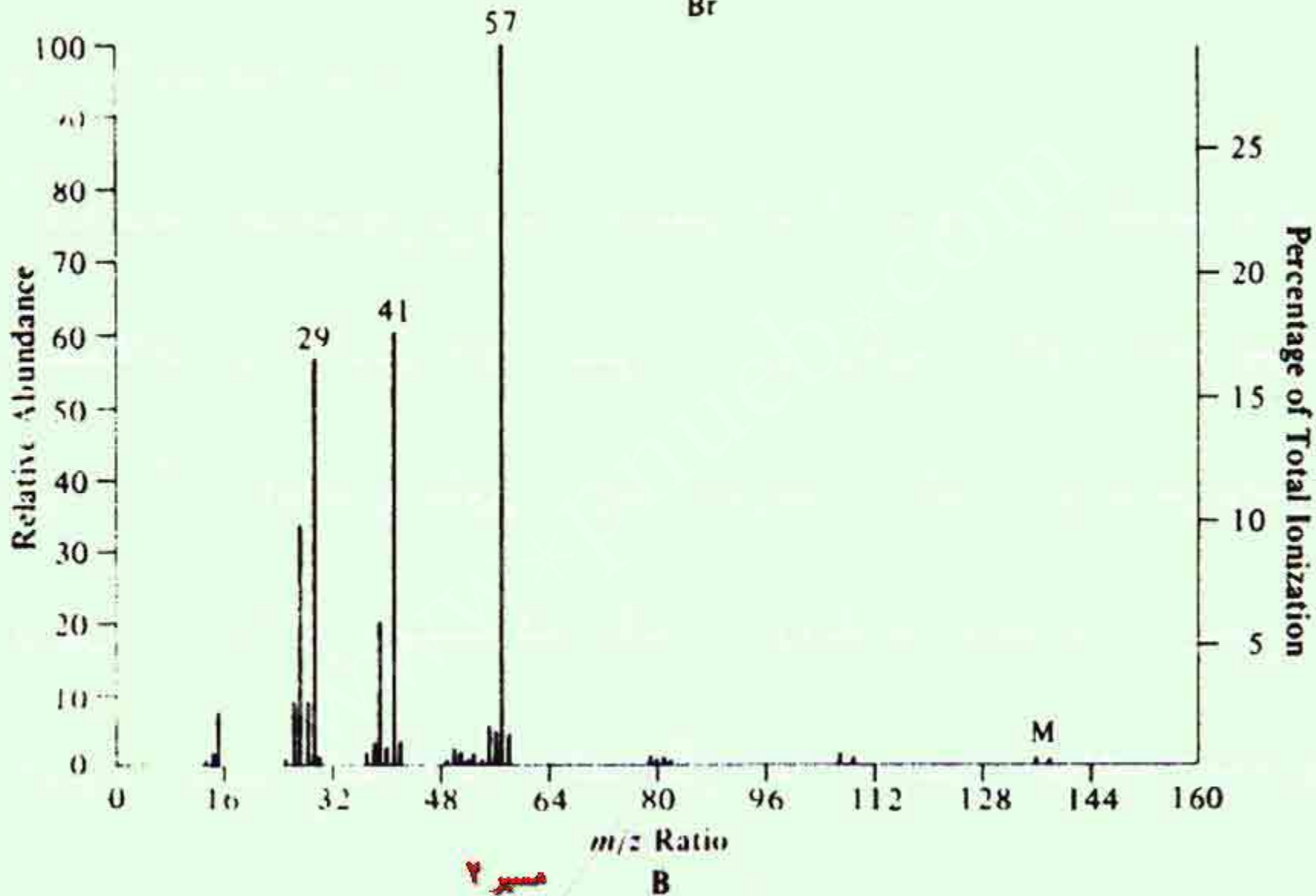
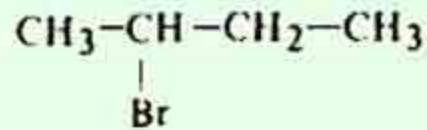
2-Aminobutane



مسیر ۱

A

2-Bromobutane

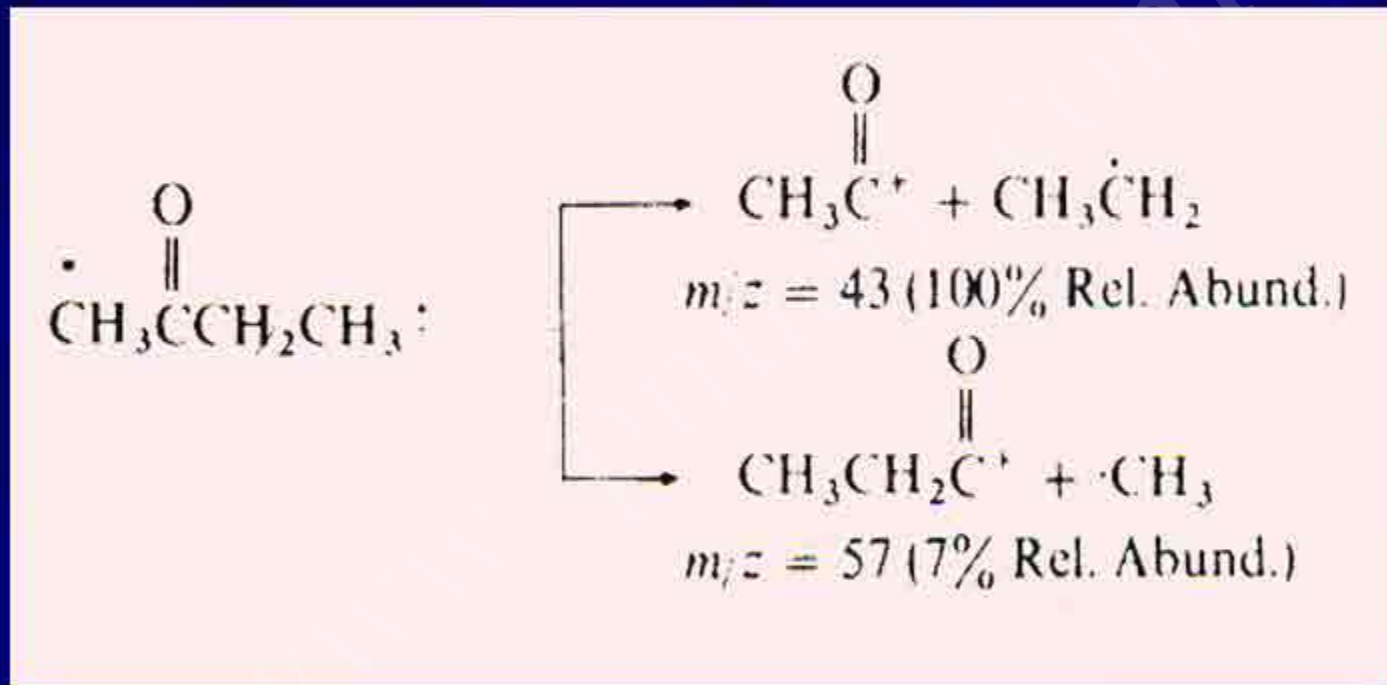


مسئله ۲

B



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

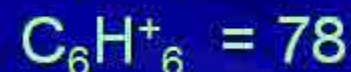
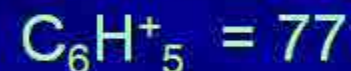
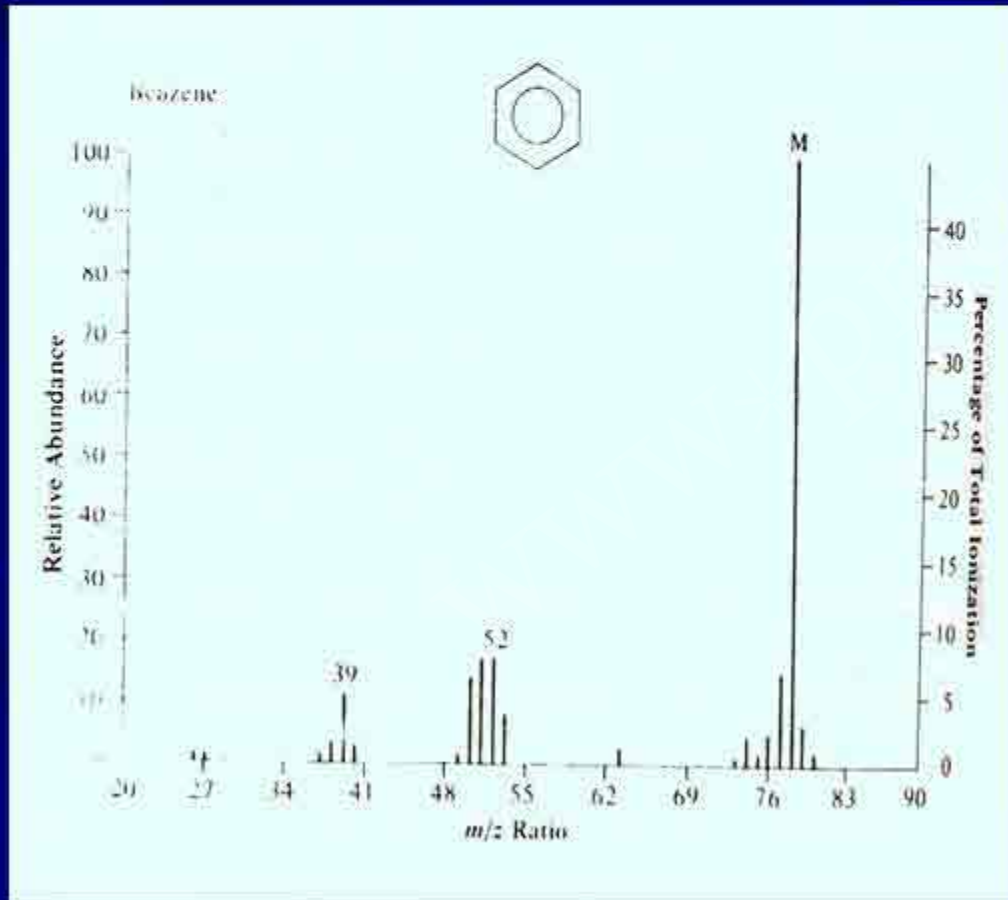


شکستگی بیشتر به سمت جدا کردن قطعه بزرگتر هیدروکربور است

# طیف جرمی ترکیبات آروماتیک

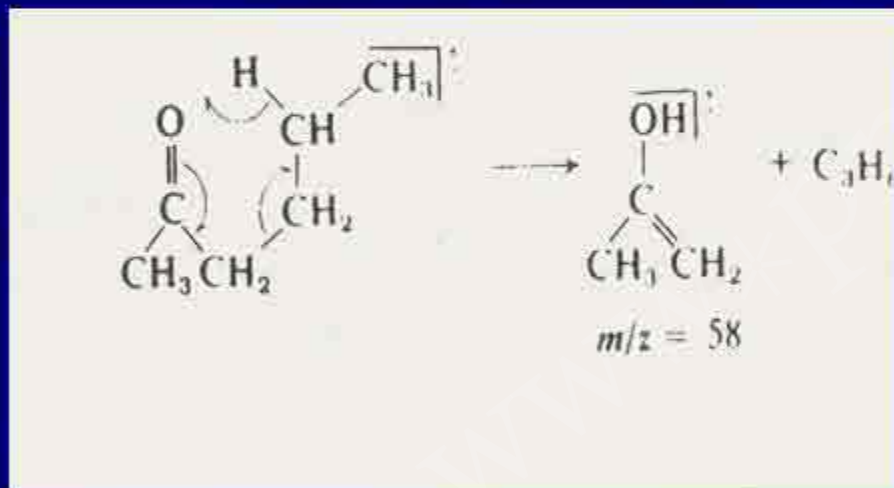
شدیدترین پیک مربوط به  $M^+$  است و  $M^+-1$

مثلاً در طیف مربوط به بنزن

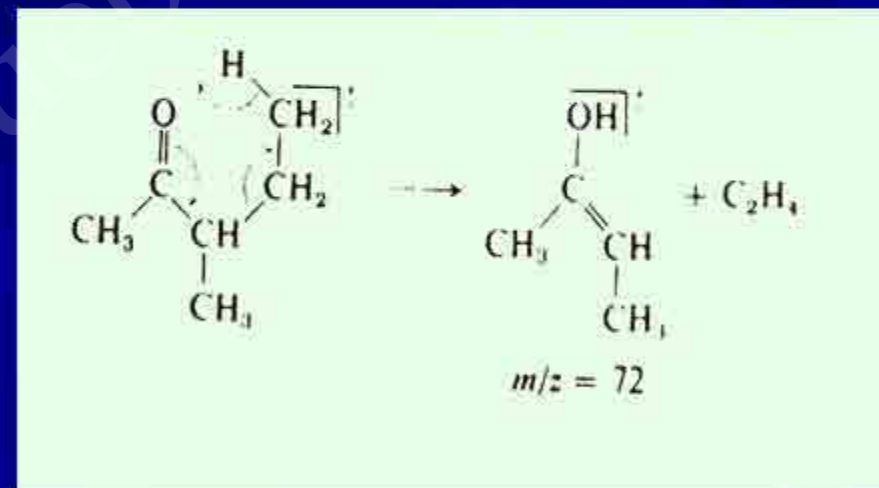


# یونهای حاصل از نوآرایی یون $M^+$

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



۲- هگزانون



۳- متیل - ۲- پنتانون

## کاربردهای طیف سنجی جرمی

- ۱- شناسایی ترکیبات و تعیین ساختمان آنها (مواد سمی - ترکیبات طبیعی - معطر - نفت و پتروشیمی)
- ۲- تجزیه و اندازه گیری مخلوطها (مثل ترکیبات نفتی و پتروشیمی به کمک GC)
- ۳- شناسایی و تجزیه دربیوشیمی (آلکالوئیدها - استروئیدها - لیپیدها - آمینو اسیدها و قندها)
- ۴- تعیین فراوانی ایزوتوپها (علامت گذاری ایزوتوپها برای مکانیسم واکنشها و مطالعات سیستمیکی)

## روشهای دیگر تبخیر و یون سازی

۱- طیف سنجی جرمی یونش شیمیائی (Chemical ionization MS) ■

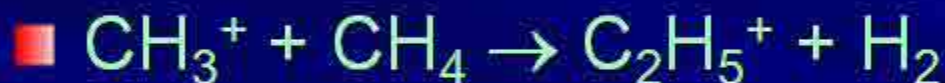
۲- طیف سنجی جرمی یونش در میدان (Field ionization MS) ■

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

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

# فرآیند یونش شیمیائی در طیف سنجی جرمی

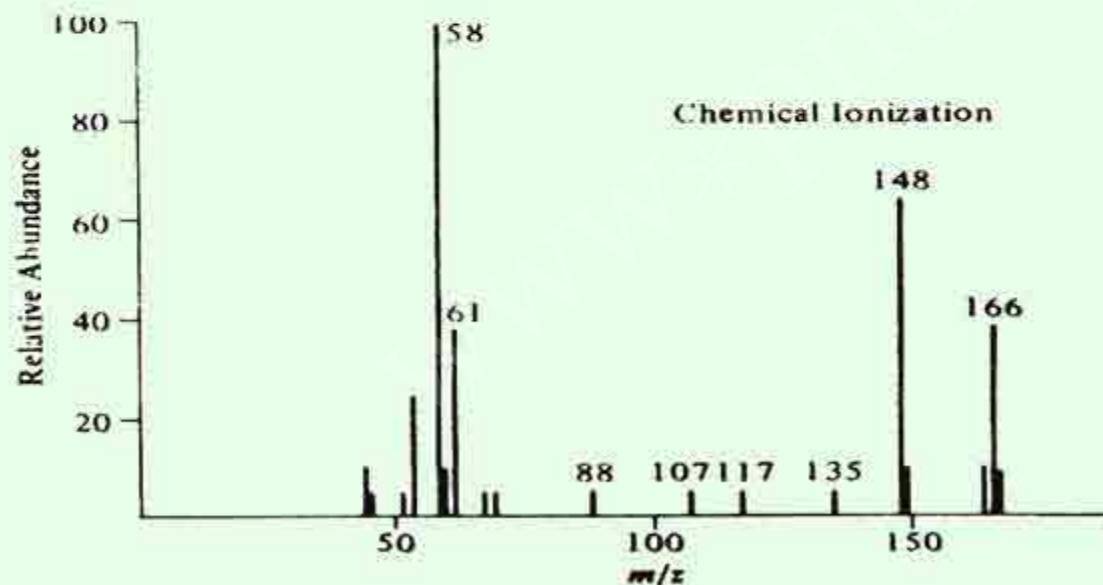
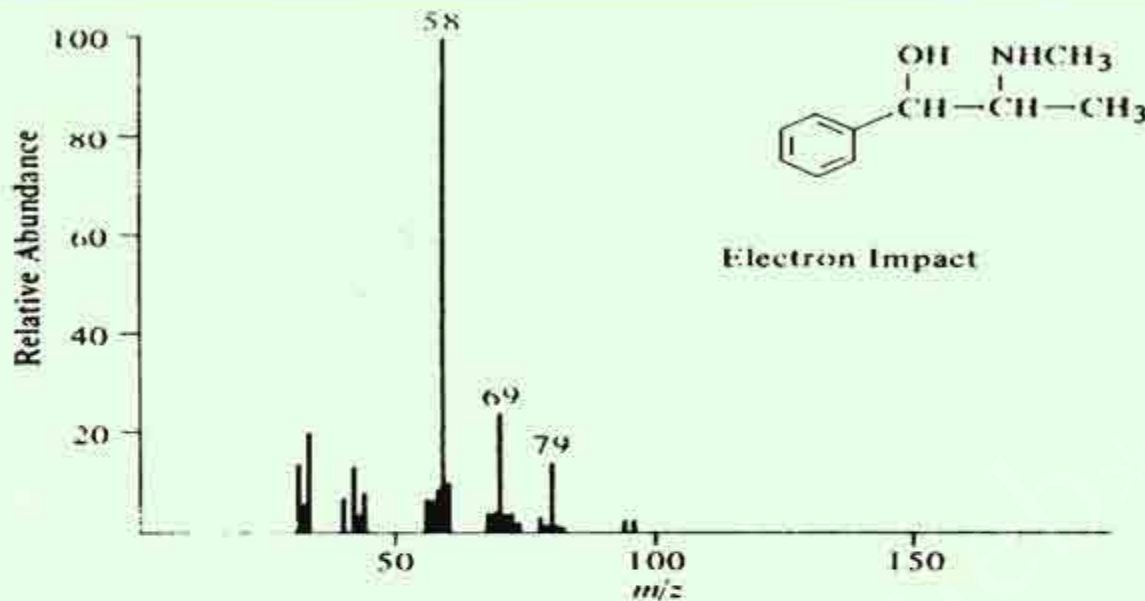
■ در طیف سنج



■  $\text{XH} =$  نمونه



■ یونهای  $\text{XH}_2^+$  و  $\text{X}^+$  با جرمهای  $M^{+1}$  و  $M^{-1}$  تجزیه و تخریب میشوند.



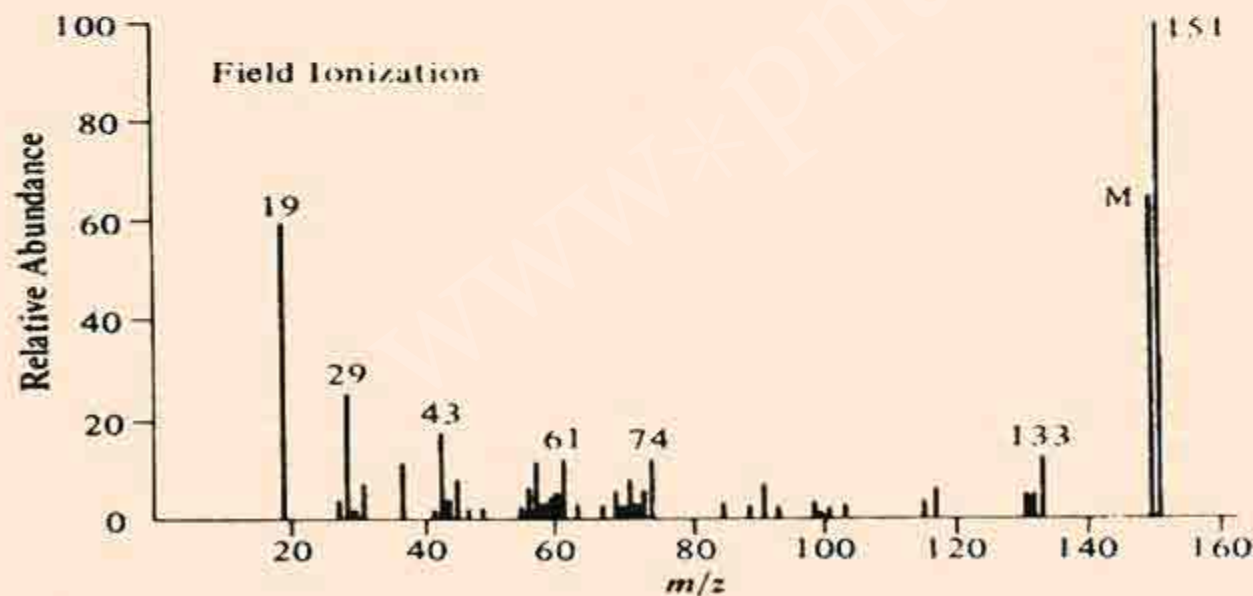
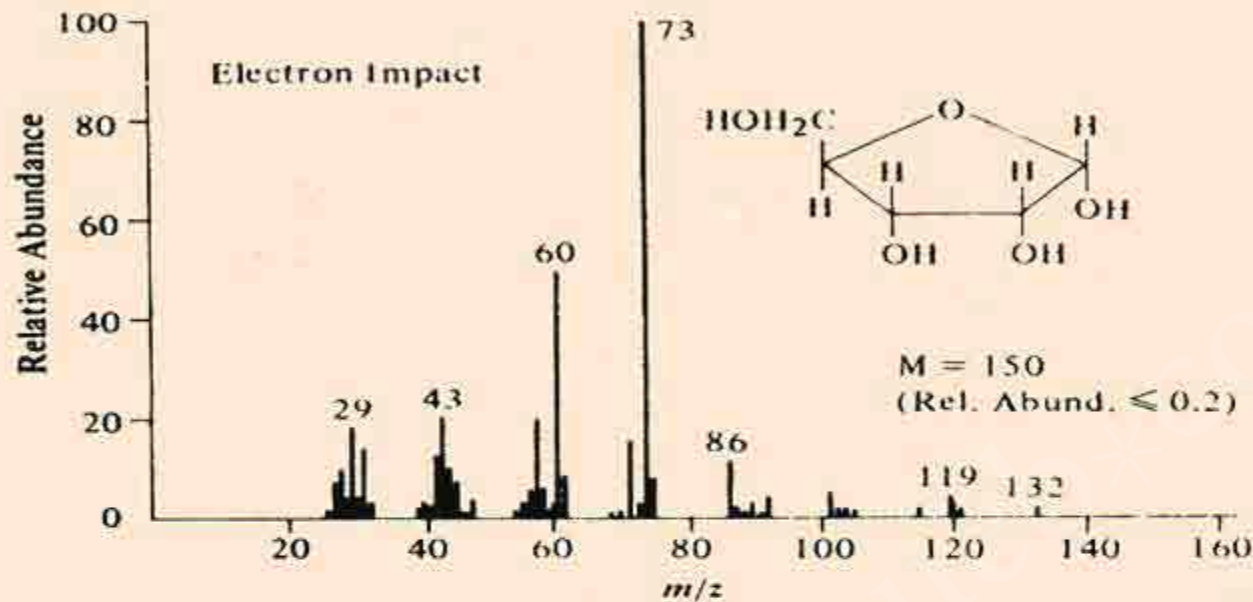
مقایسه  
 طیفهای  
 جرمی  
 برخورد  
 الکترونی  
 و یونش  
 شیمیائی  
 افدرین

## فرآیند سیستم یونش در میدان

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

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





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

## فصل نهم :

### کروماتوگرافی فاز جامد و فاز مایع

■ هدف کلی :

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

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

## انواع کروماتوگرافی بر اساس فاز ساکن و فاز متحرک

۱- کروماتوگرافی مایع (LC) Liquid Chromatography

فاز متحرک مایع است

۲- کروماتوگرافی گازی (GC) Gas Chromatography

فاز متحرک گاز است

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

فاز ساکن جامد است

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

فاز متحرک مایع است

## انواع دیگر کروماتوگرافی

۵- کروماتوگرافی با عملکرد بالا (HPLC)

High Performance Liquid Chromatography

۶- کروماتوگرافی مایع - مایع (LLC)

Liquid-Liquid Chromatography

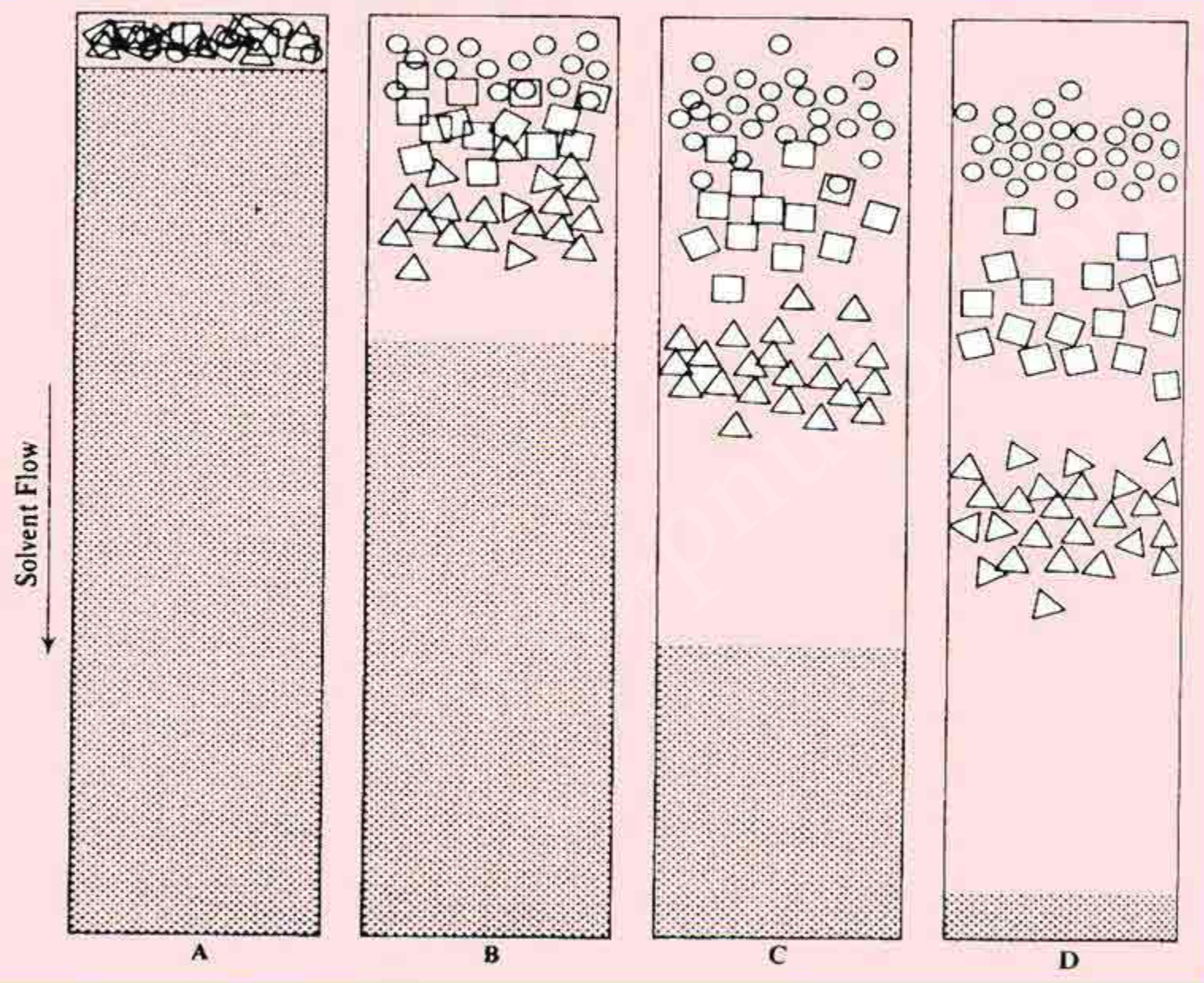
۷- کروماتوگرافی کاغذی (PC)

Paper Chromatography

۸- کروماتوگرافی لایه نازک (TLC)

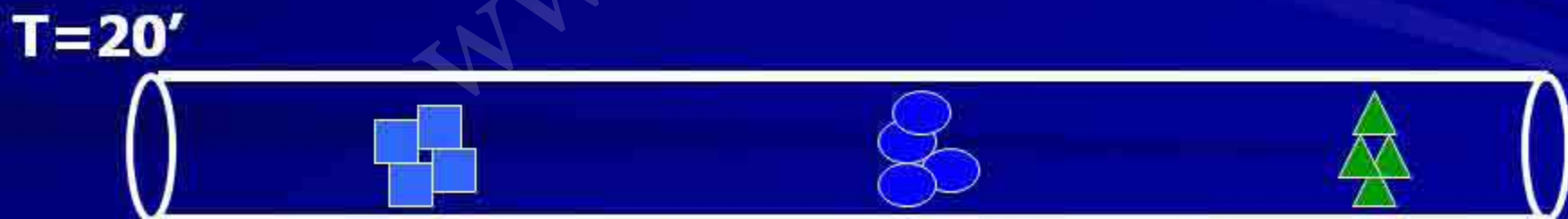
Thin Layer Chromatography

# اصول و مبانی کروماتوگرافی مایع



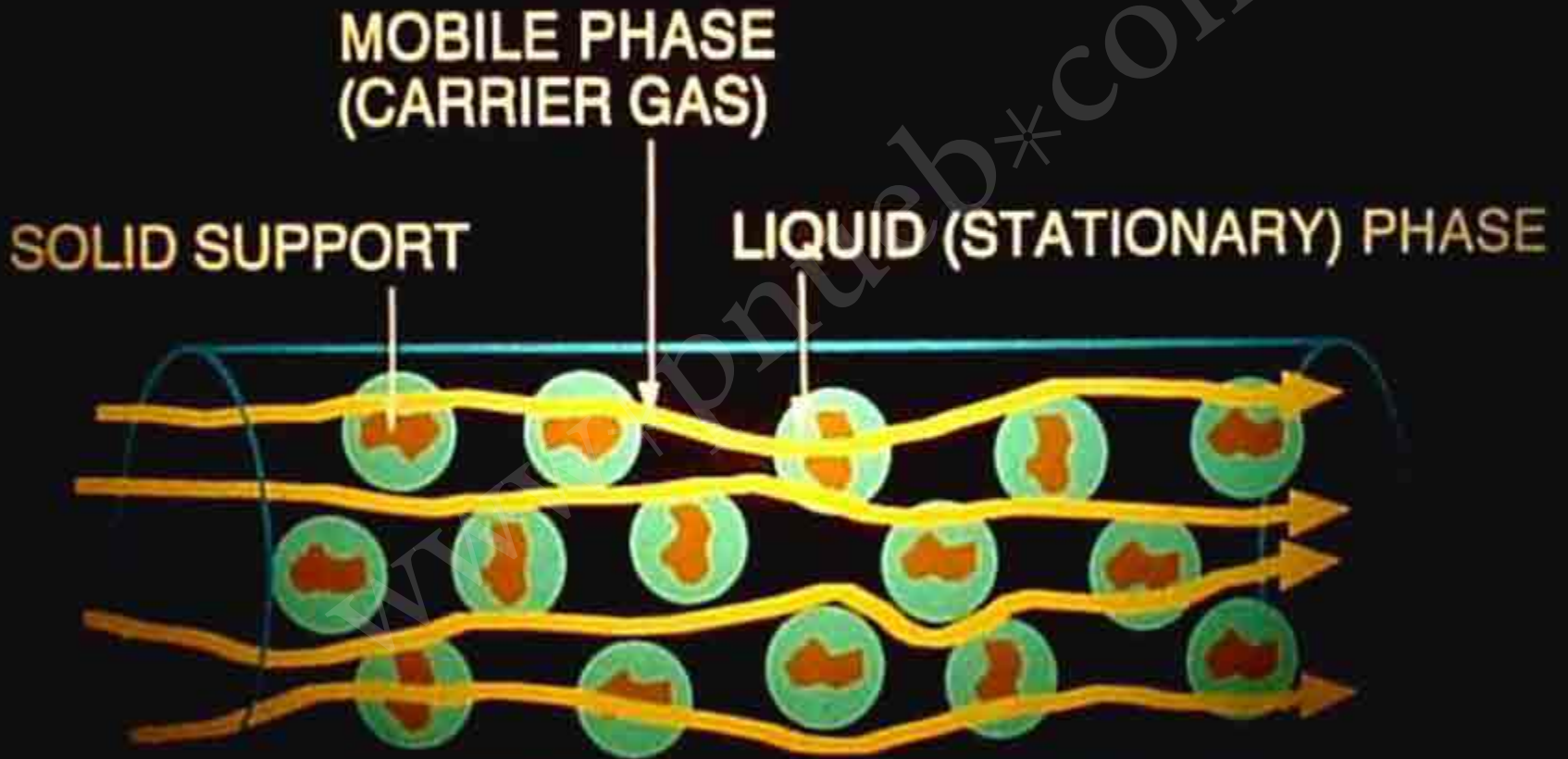
جداسازی  
سه جزء  
اصلی

**Injector** **Flow of Mobile Phase** **Detector**



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

# GC COLUMN



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

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

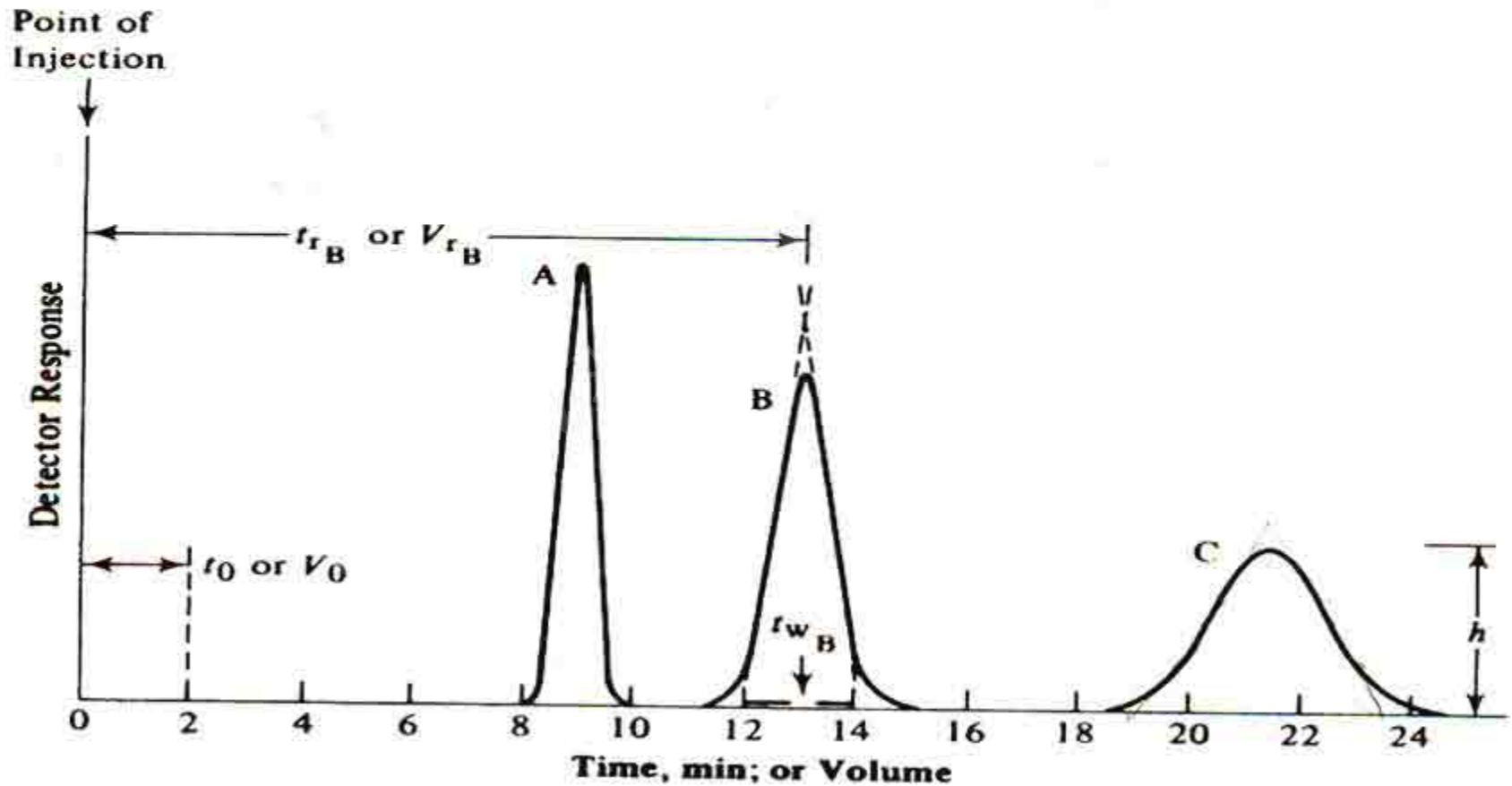
$$X_m \rightleftharpoons X_s, \quad K_x = [X]_s / [X]_m$$



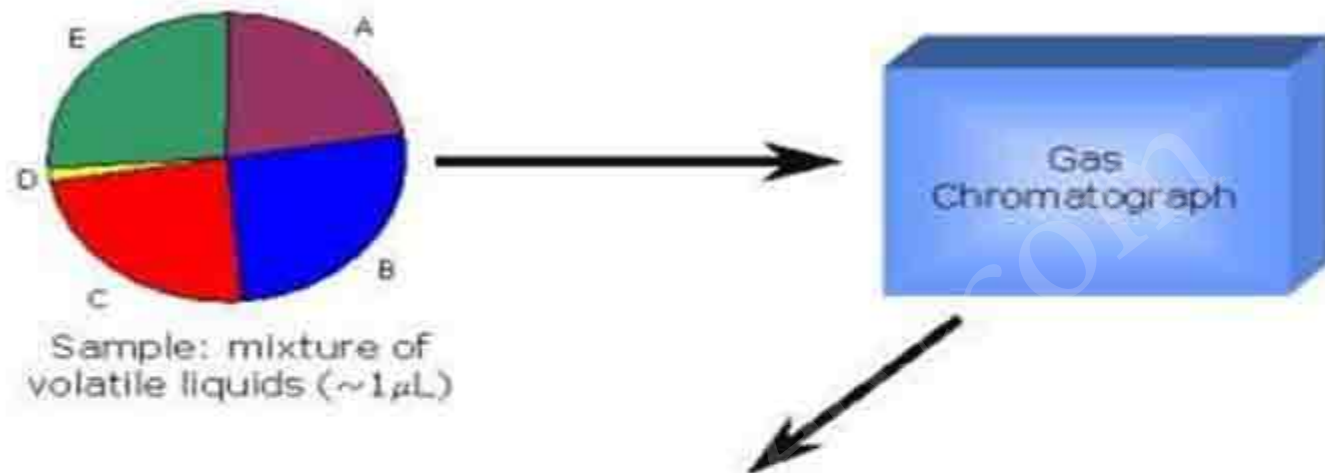
# کروماتوگرام مربوط به سه جزء فرضی

کروماتوگرام:

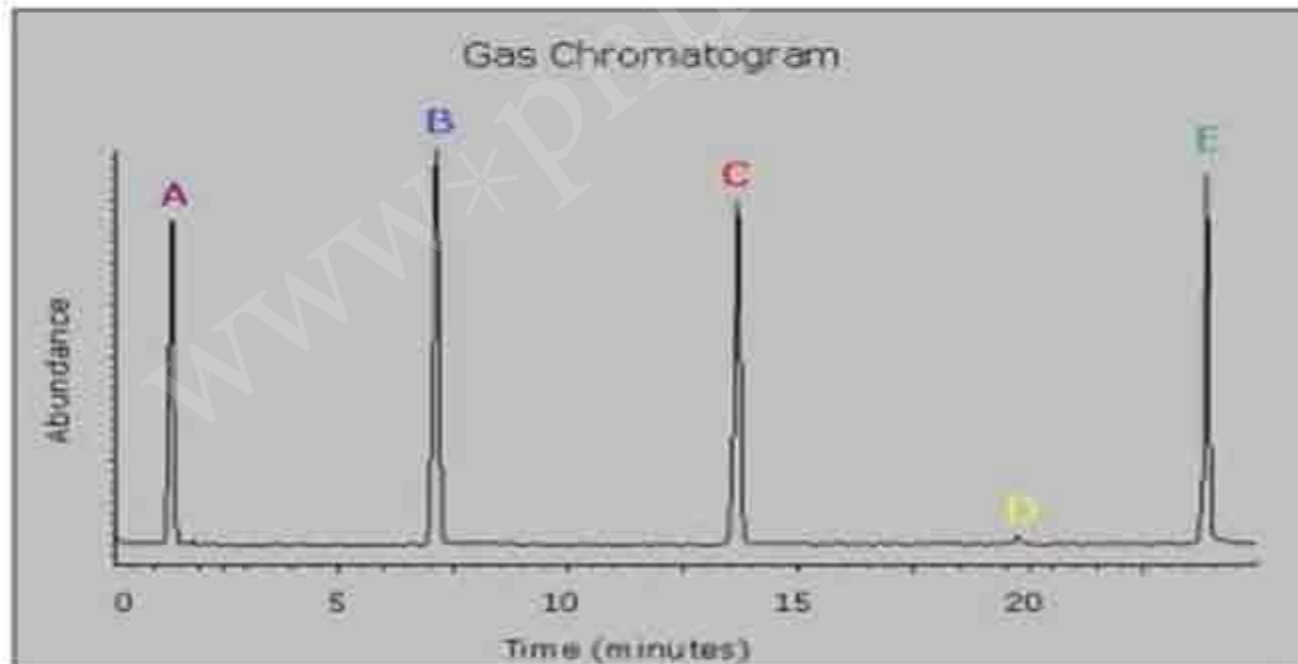
رسم تغییرات غلظت بر حسب حجم فاز متحرک یا زمان خروج



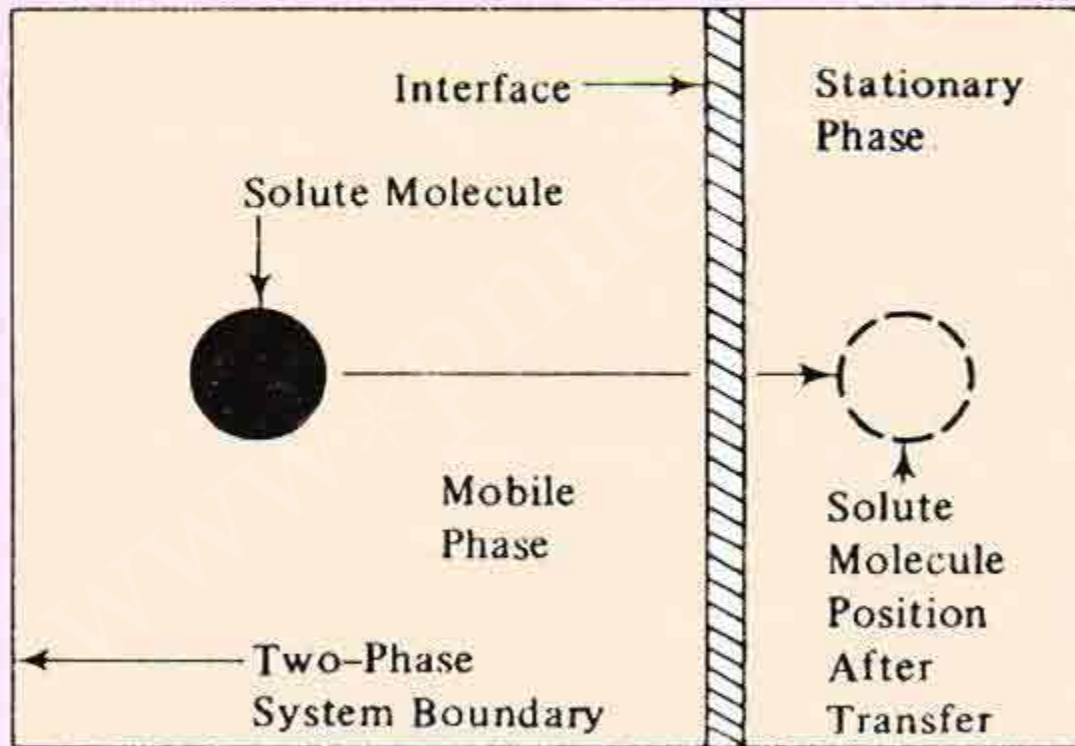
# Gas Chromatography



Sample: mixture of volatile liquids ( $\sim 1 \mu\text{L}$ )



## حالت عمومی انتقال گونه روی فاز ساکن



A. Transfer of Solute to a Generalized Stationary Phase

## کروماتوگرافی جذبی (adsorption chromatography)

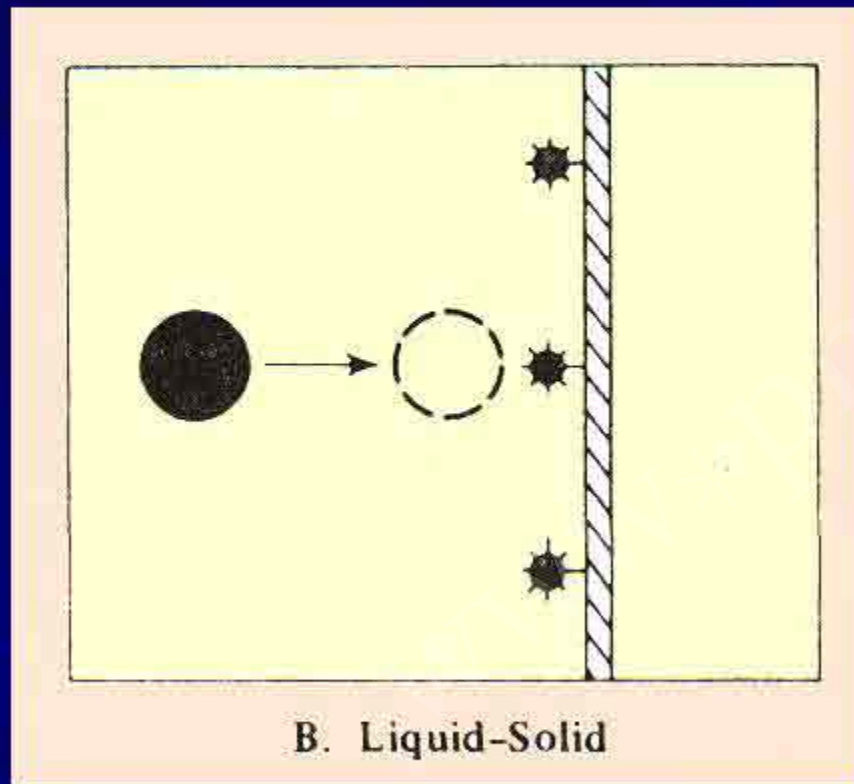
کروماتوگرافی جذبی یا کروماتوگرافی

مایع - جامد (LSC) بر اساس

برهم کنش بین مولکولهای حل شده

و نقاط مناسب و فعال روی سطح

فاز جامد بوجود می آید



معمولاً نقاط فعال یونی هستند و

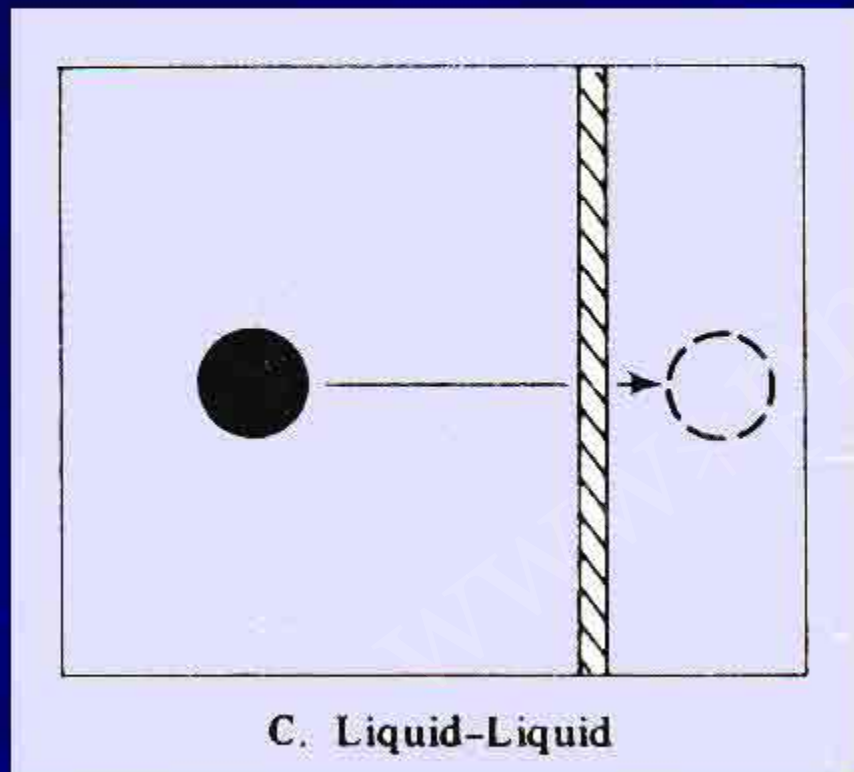
ترکیبات قطبی تر را بیشتر جذب

میکنند. مثل جداسازی الکلها و

ترکیبات هیدروکربنی.

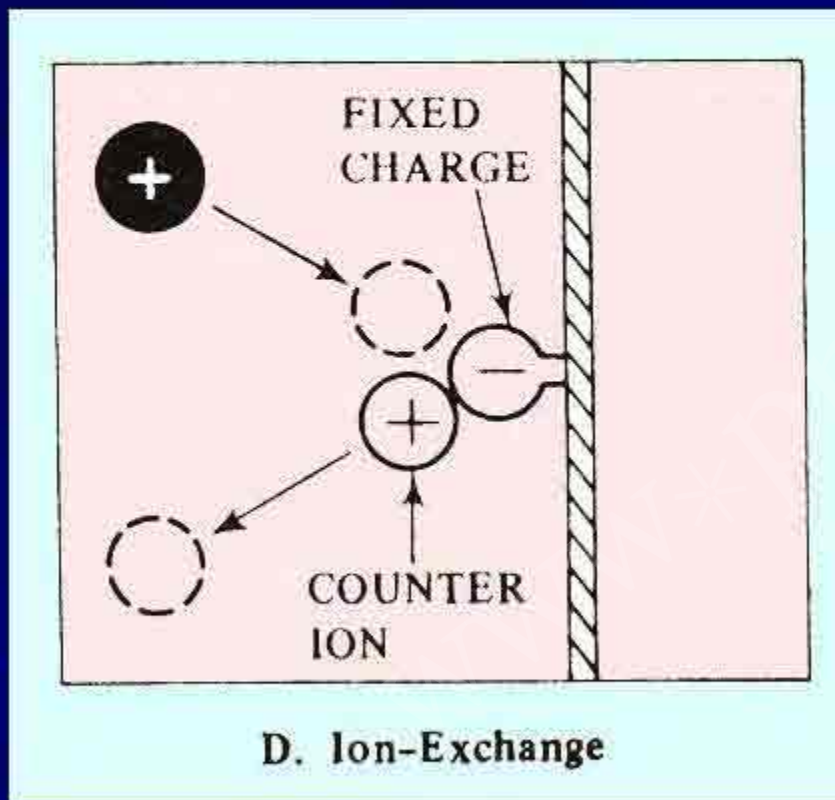
## کروماتوگرافی تقسیمی *Partition Chromatography*

یا کروماتوگرافی مایع - مایع (LLC)



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

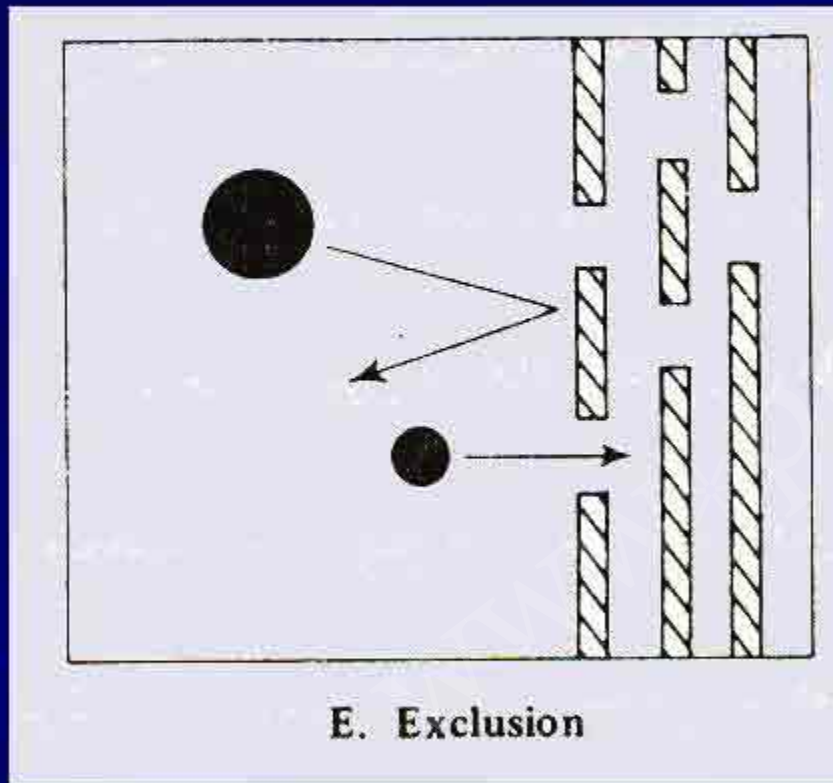
## کروماتوگرافی تعویض یونی ion exchange chromatography



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

## کروماتوگرافی طرد مولکولی

### Size-exclusion chromatography



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

## موارد استفاده کروماتوگرافی مایع

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

■ روشهای مختلف کروماتوگرافی برای جدا کردن اجزاء مخلوط و بعد ارسال به یک دستگاه طیف سنج نیز کاربرد دارند. مثل GC-MS یا LC-IR از این روشها برای تجزیه کمی نیز استفاده میشود



## مبانی تئوری کروماتوگرافی

هدف: جداسازی اجزاء یک مخلوط در زمان نسبتاً کوتاه

$$K'_x = \frac{\text{تعداد کل مولکولهای X در فاز متحرک}}{\text{تعداد کل مولکولهای X در فاز ساکن}} = \frac{(V_s/V_m)([X]_s/[X]_m)}{K_x}$$

$$K'_x = \text{فاکتور ظرفیت} \quad V_s = \text{حجم فاز ساکن} \quad V_m = \text{حجم فاز متحرک}$$

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

$$t_o = \text{زمان عبور حلال خالص} \quad t_r = \text{زمان بازداری} \quad V_r = \text{حجم بازداری}$$

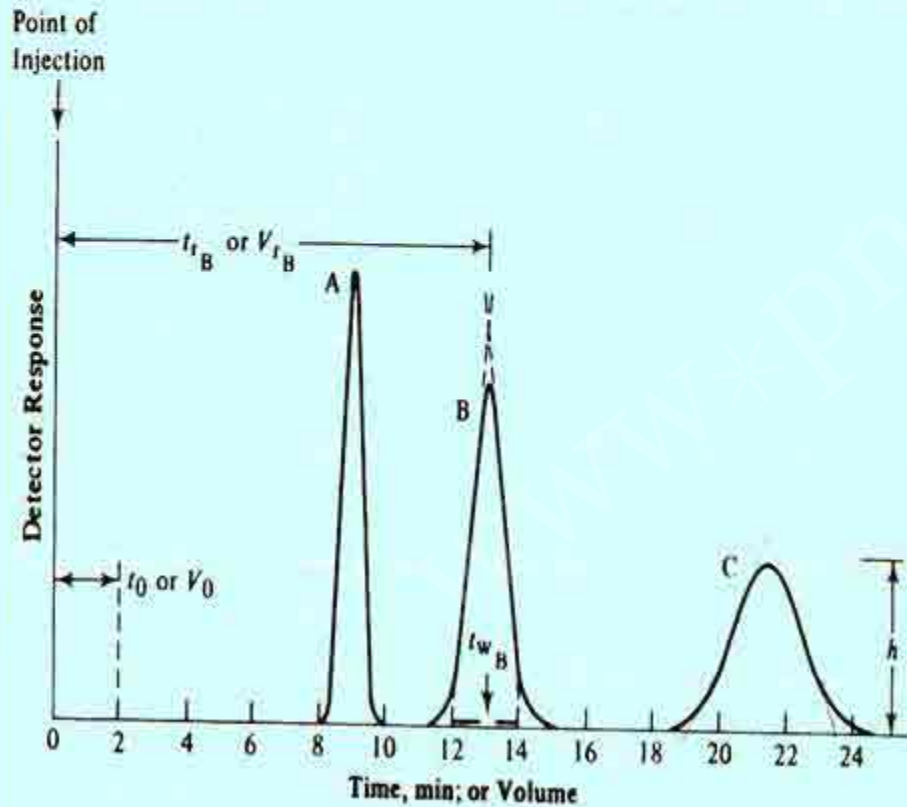
$$V_r = F t_r \quad V_m = F t_o$$

$F =$  سرعت حلال شوینده (ml/min)

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

## تمرین:

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



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

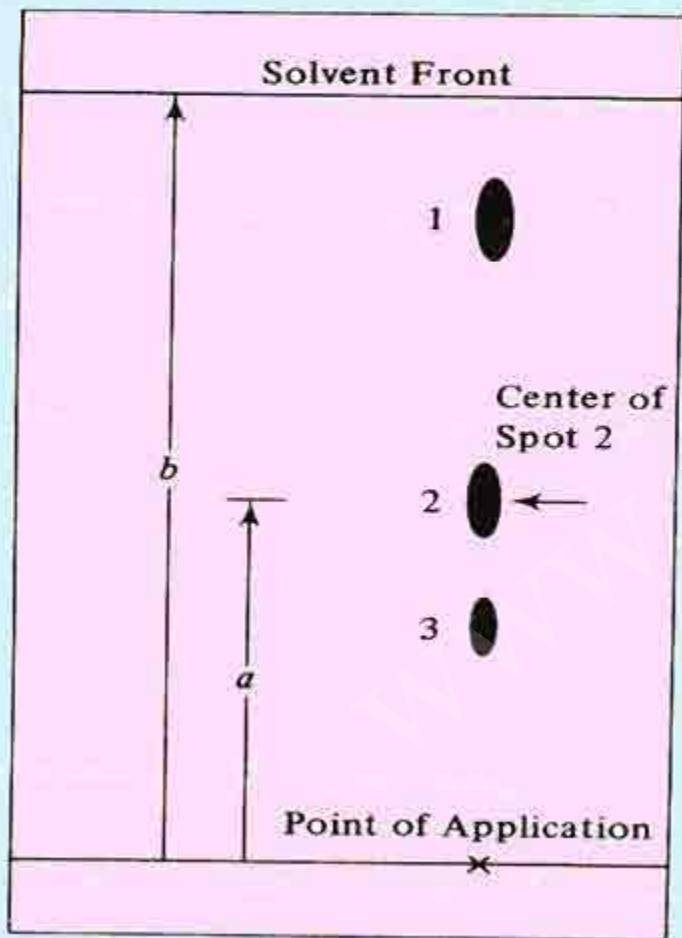
$$K'_c = (21.6 - 2) / 2 = 9.8$$

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

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

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

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



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

# کارآیی ستون

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

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

$$H = L/N$$

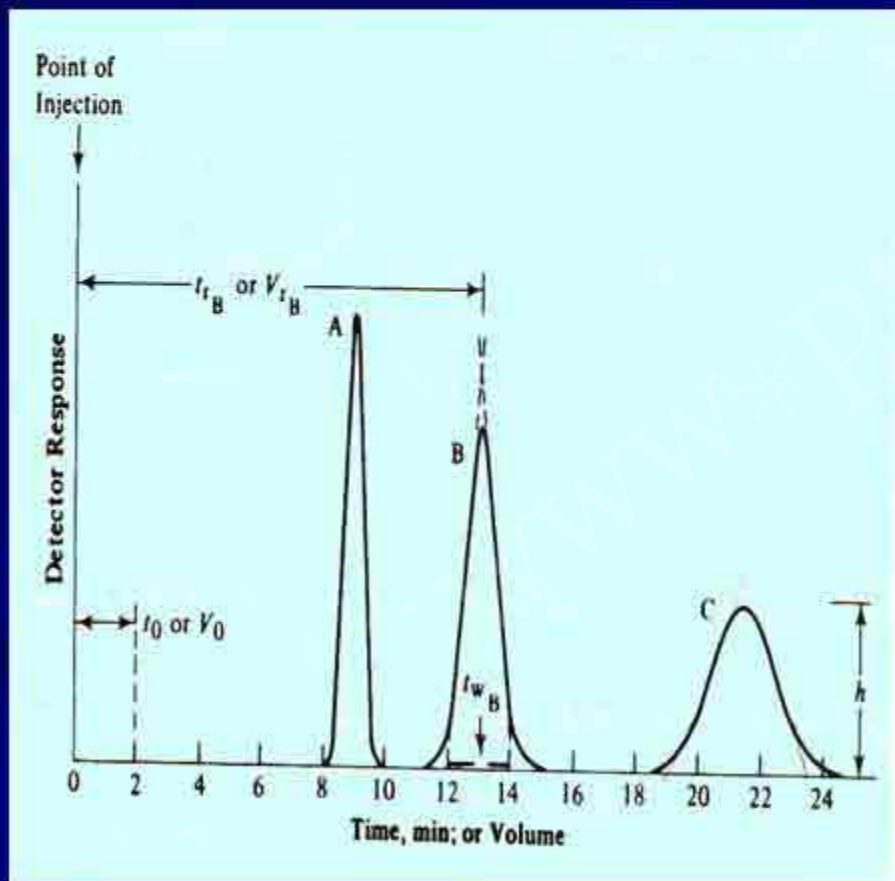
$t_r$  = عرض پیک جزء مورد نظر بر حسب زمان

$H$  = ارتفاع سطوح فرضی = طول ستون

جداسازی بهتر  $\Rightarrow$  کارآیی ستون بهتر  $\Rightarrow$  کوچکتر  $H$   $\Rightarrow$  بزرگتر  $N$

## تمرین :

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



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

$$H = L/N = 250/400 = 0.57\text{mm}$$

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

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

## عوامل پهن شدن پیکها (عوامل بزرگ شدن H):

سرعت زیاد فاز متحرک

فضاها و حفره های خالی در لابلای فاز ساکن

حرکتهای گردابی و چرخشی فاز متحرک

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

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

$H_{ed}$  = انتقال جرم مربوط به فاز متحرک ،  $H_{mp}$  = پخش گردابی

$H_{ld}$  = پخش و نفوذ طولی ماده حل شده

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

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

## قدرت تفکیک در کروماتوگرافی (Resolution)

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

$t_r$  = زمان تأخیر برای هر جزء

$t_w$  = عرض پیک هر جزء

$R \rightarrow 0$  پیکهای قابل تشخیص نیست

$R \sim 1$  حداقل جداسازی کمی

$R \sim 1.5$  جداسازی کامل

عامل گزینندگی (Selectivity factor) :  
یا بازداري نسبي

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

هر چه مقدار  $\alpha$  به یک نزدیکتر باشد جداسازی مشکلتر است ■



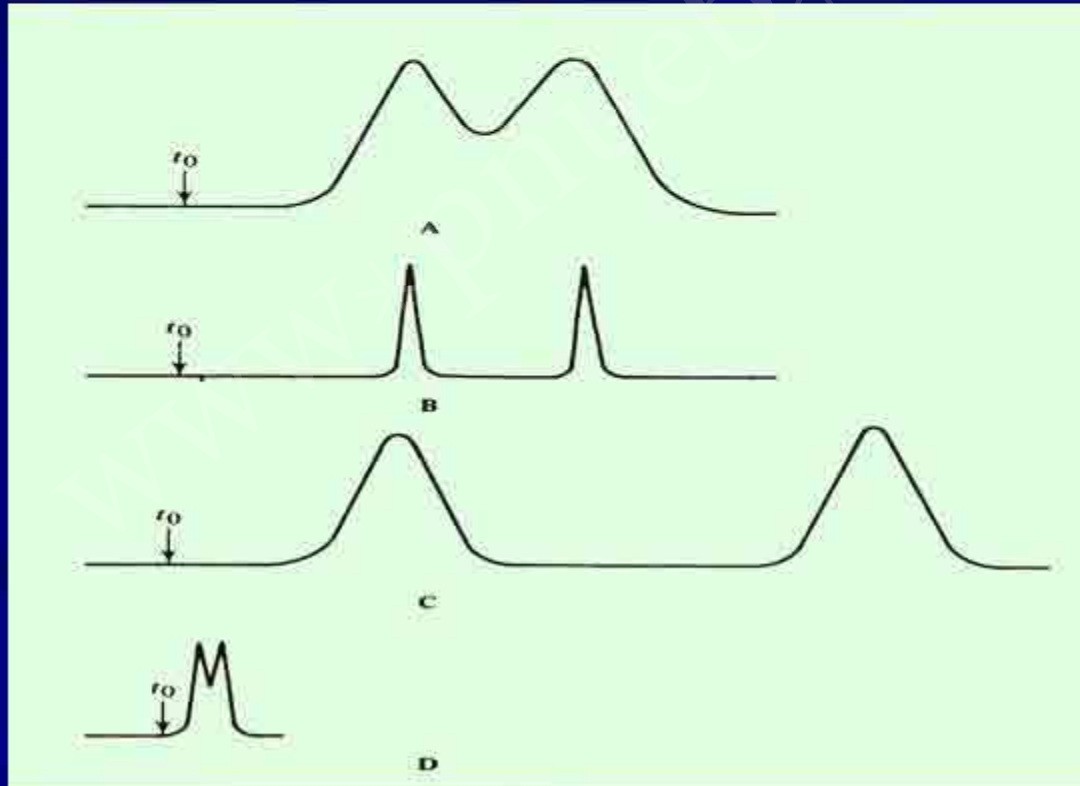
# اثر گزینندگی، کارآیی و فاکتور ظرفیت بر قدرت تفکیک

(B) قدرت تفکیک خوب کارآیی خوب ستون

(A) قدرت تفکیک ضعیف

(D) قدرت تفکیک ضعیف فاکتور ظرفیت کم

(C) قدرت تفکیک خوب گزینندگی خوب



## عوامل مؤثر بر قدرت تفکیک

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

↓	↓	↓	N → 0	⇒	R → 0
↓	↓	↓	K' → 0		
↓	↓	↓	α → 1		
کارایی	گزینندگی	فاکتور ظرفیت			

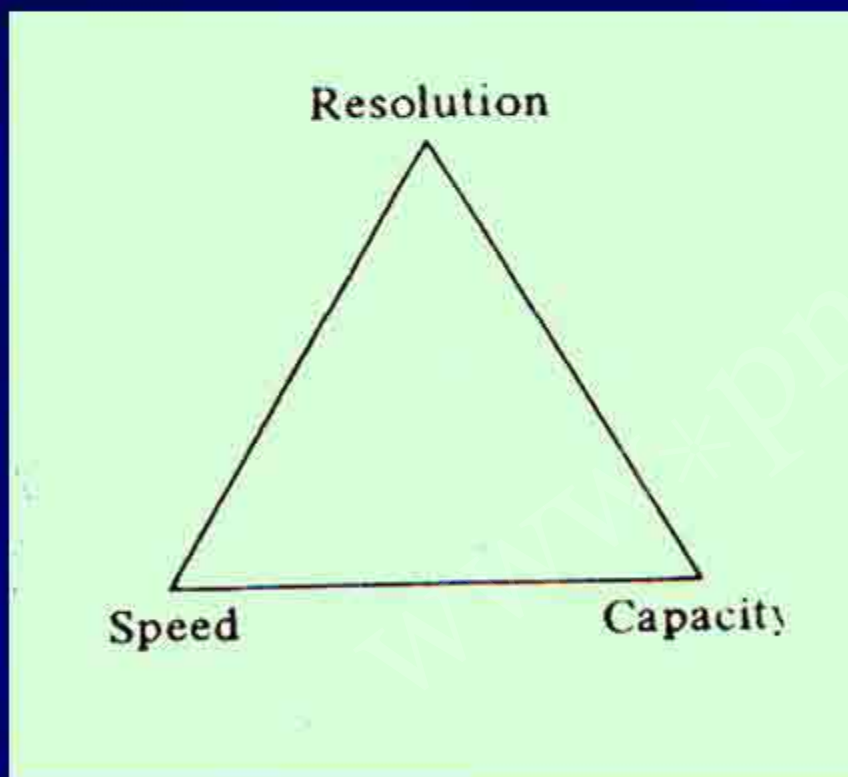
قدرت تفکیک از بین میرود

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

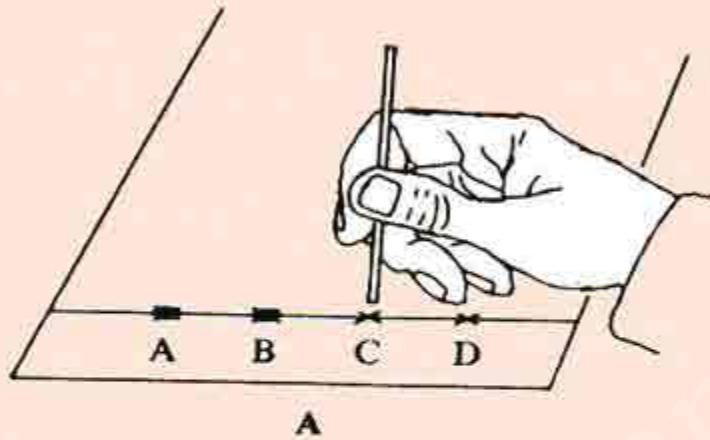
## ظرفیت ستون برای پذیرش نمونه

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

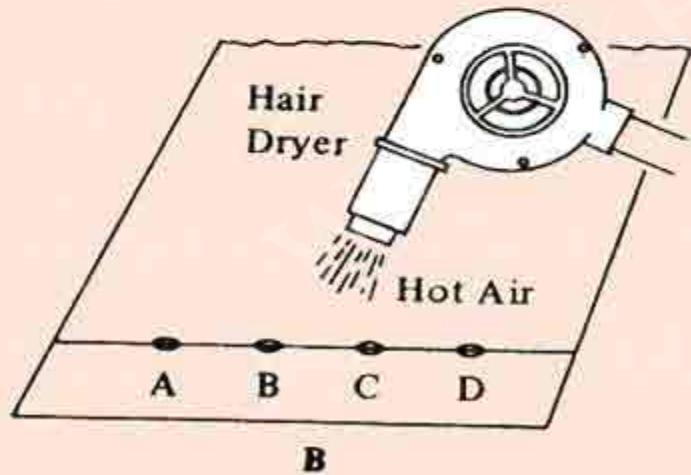
■ ارتباط عوامل در کروماتوگرافی



# کروماتوگرافی کاغذی Paper Chromatography



A



B

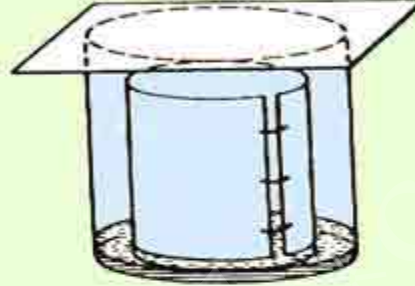
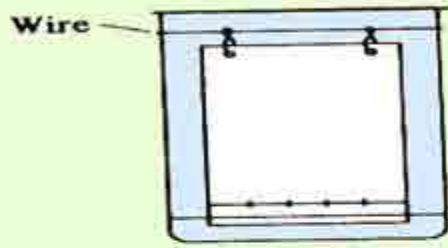
5x20 cm ابعاد کاغذ

20x20 cm

2mm قطر لکه حداکثر

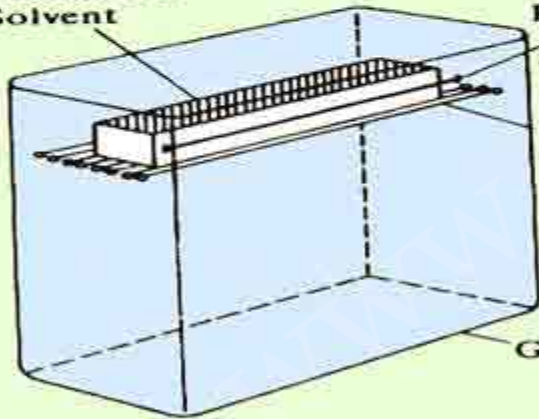
10-50 $\mu$ g وزن نمونه

# انواع کروماتوگرافی کاغذی



A

Trough for Solvent



Anti-siphon Rod

Wires Fixed to Sides of Tank on which Trough Can Rest

Glass Tank

Glass Anchor Rod

Anti-siphon Rod

Paper Suspended in Trough

Serrated Edge to Allow Solvent to Flow Uniformly Off the Paper

B

B: روش پائین رونده

A: روش بالا رونده

## آشکارسازی در PC

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

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

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

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

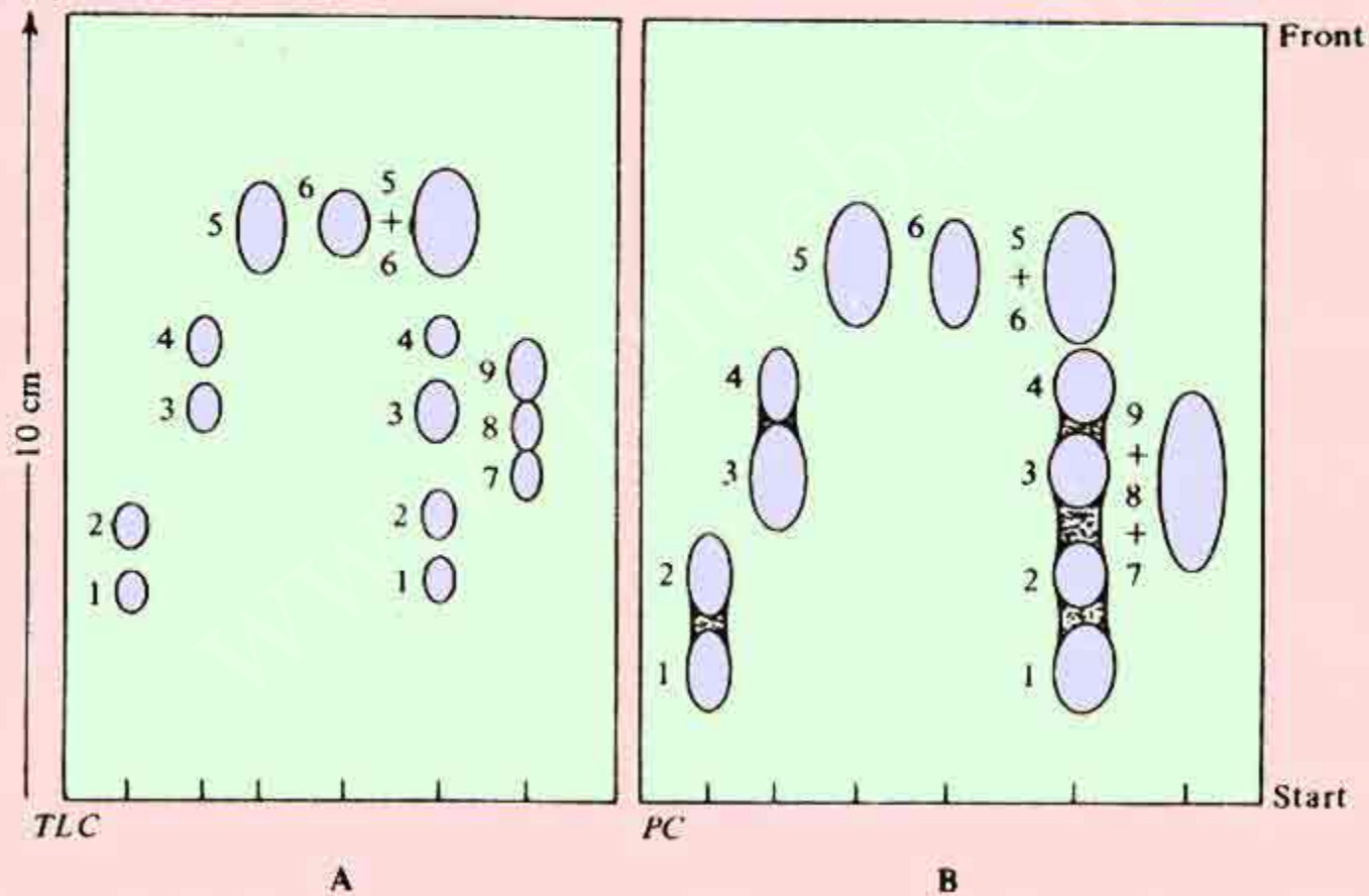
مسافت طی شده توسط ماده استاندارد  $X$  / مسافت طی شده توسط ترکیب مورد آزمایش =  $R_x$

## کروماتوگرافی لایه نازک (TLC)

### Thin Layer Chromatography

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

# مقایسه TLC و PC برای جدا سازی مشابه (نوکلئوتیدها)





## کروماتوگرافی ستونی مایع

- کروماتوگرافی ستونی مایع معمولی که مایع براساس نیروی سقل از بالا به پائین حرکت می کند .
- کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا (HPLC) یا کروماتوگرافی مایع با سرعت بالا (HSLC) در این روش قدرت تفکیک و حساسیت زیاد است و می توان جدا سازی و اندازه گیری را همزمان انجام داد .
- در این سیستم طول ستون زیاد و عرض آن کم است . فاز متحرک با فشار بالا در ستون رانده می شود ذرات فاز ساکن بسیار ریز و فشرده هستند و این امر باعث ایجاد یک فشار معکوس می شود

## فصل دهم :

### کروماتوگرافی گازی (GC) Gas Chromatography

هدف کلی:

– آشنایی با مبانی نظری و عملی ، دستگاه هوری و کاربردهای کمی و کیفی .

– در این روش فاز متحرک بخار یا گاز است و فاز ساکن جامد یا مایعی است که بر بستر جامد قرار گرفته است

## اصول و مبانی (GC)

$$V'_r = V_r - V_o$$

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

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

$V_r$  = حجم بازداري

$$t'_r = t_r - t_o$$

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

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

$t_r$  = حجم بازداري

$$V_r = t_r F_c$$

$F_c$  = سرعت جريان تنظيم شده

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

$$V_n = J V'_r$$

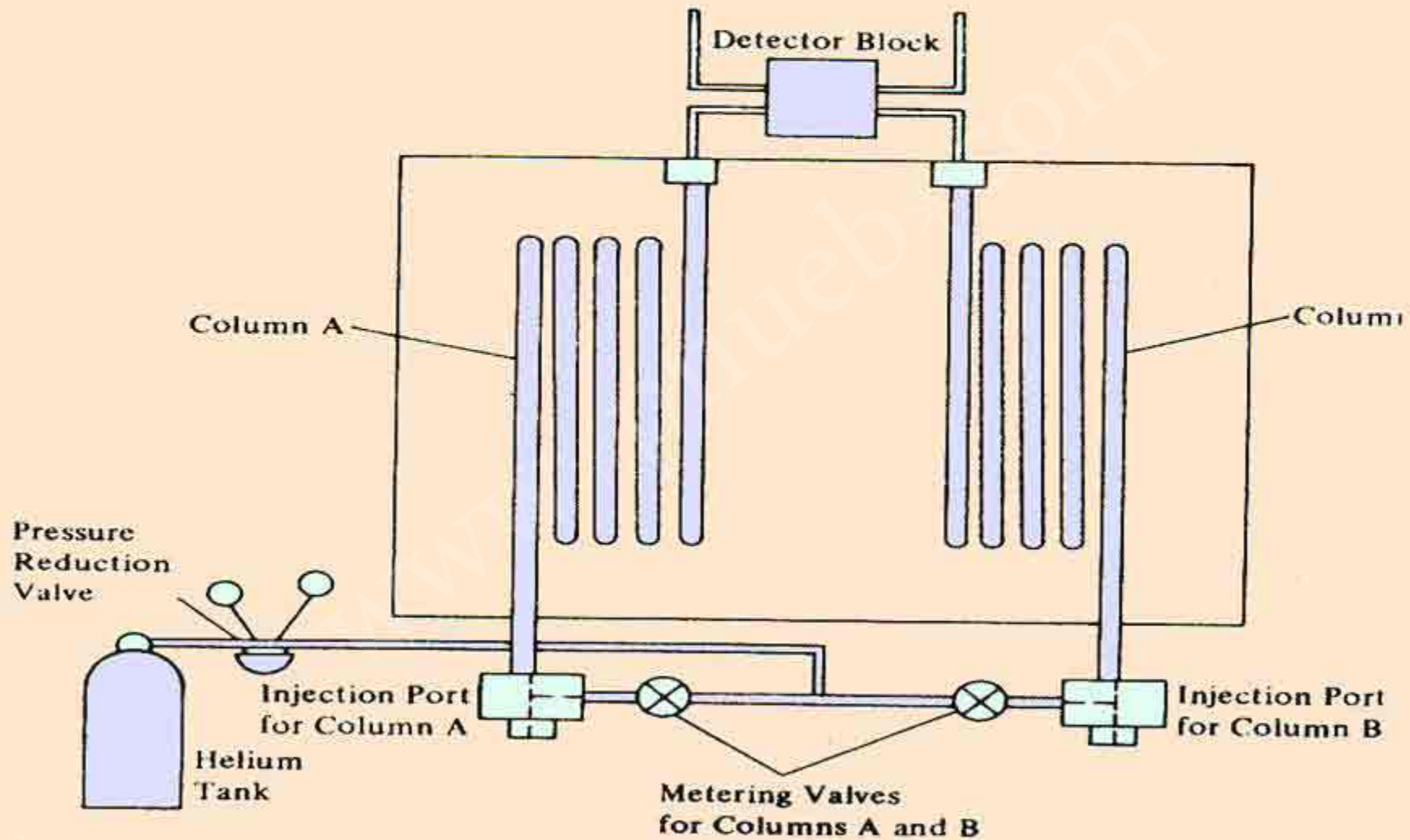
$$J = 3/2 [(P_i/P_o)^2 - 1 / (P_i/P_o)^3 - 1]$$

$P_i$  = فشار ورودی

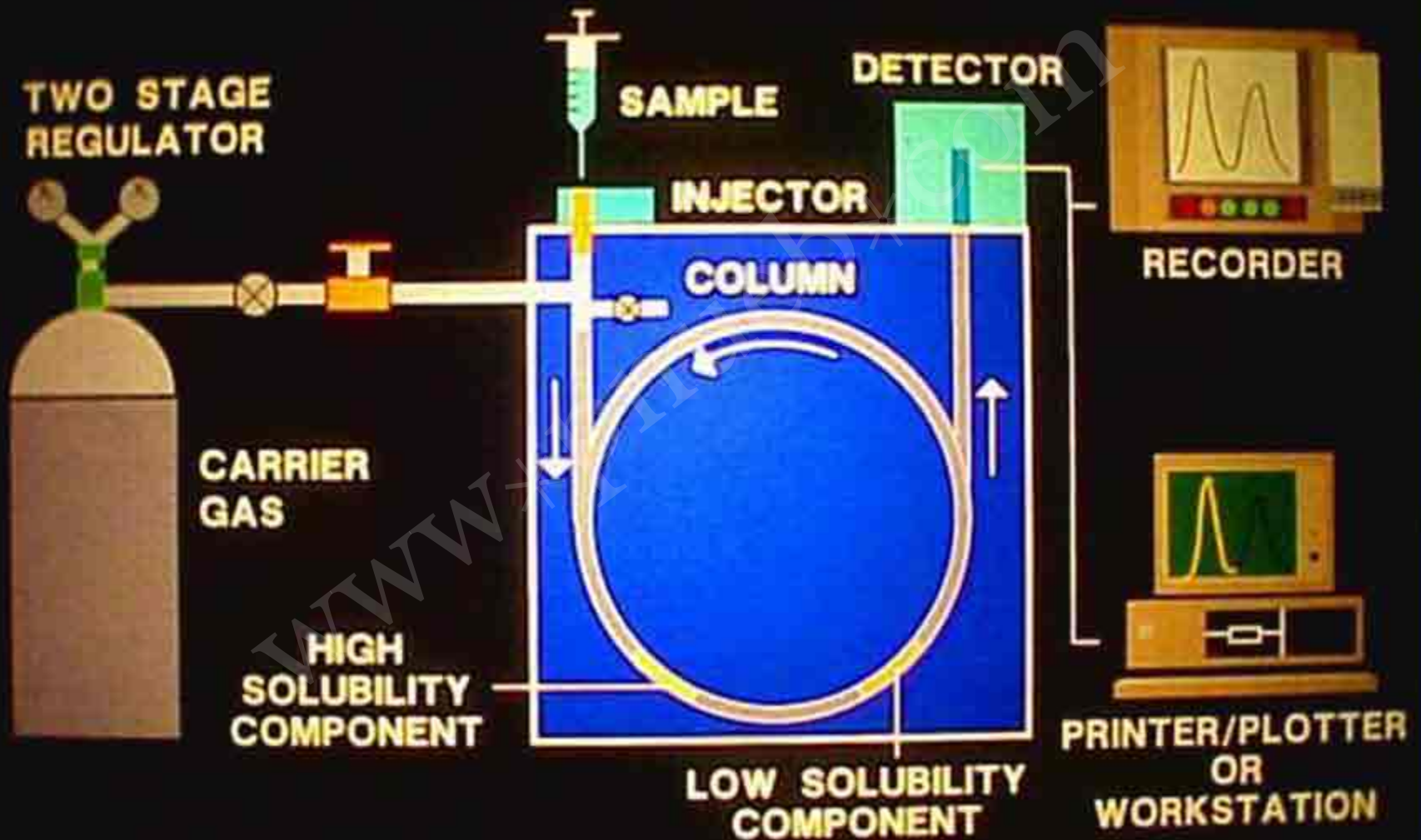
$P_o$  = فشار خروجی

$J$  = ضریب تصحیح

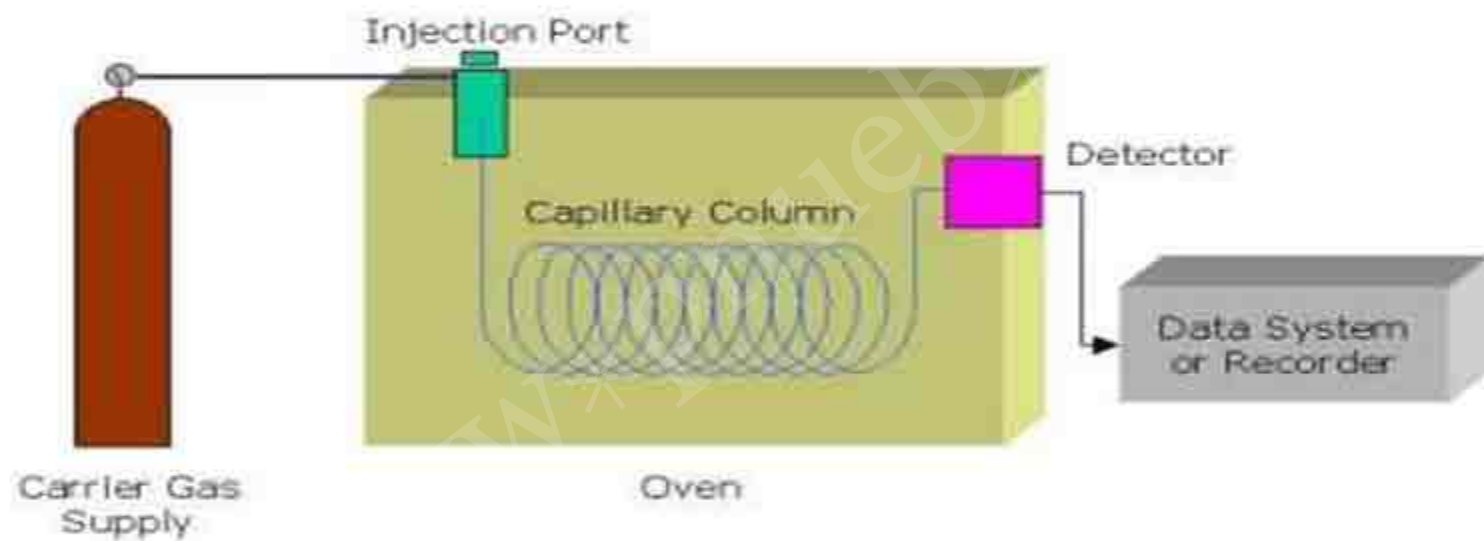
# دستگاه‌های کروماتوگرافی گازی:



# GC ANALYSIS



## Gas Chromatograph





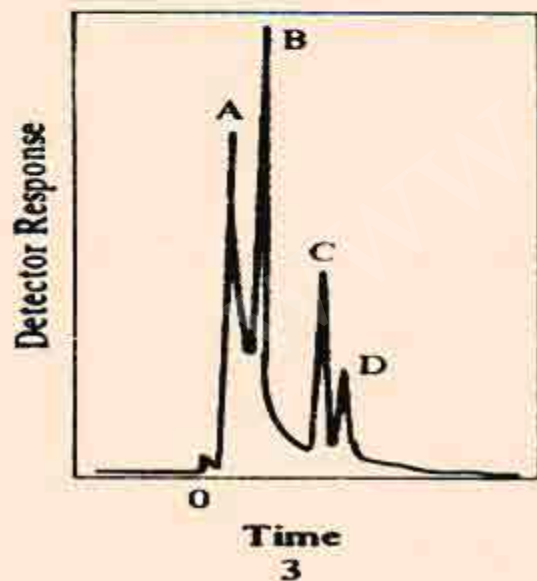
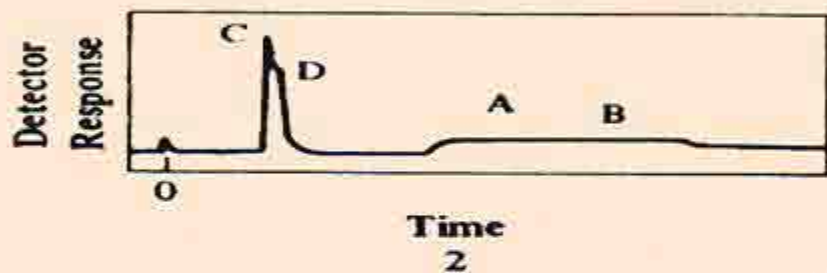
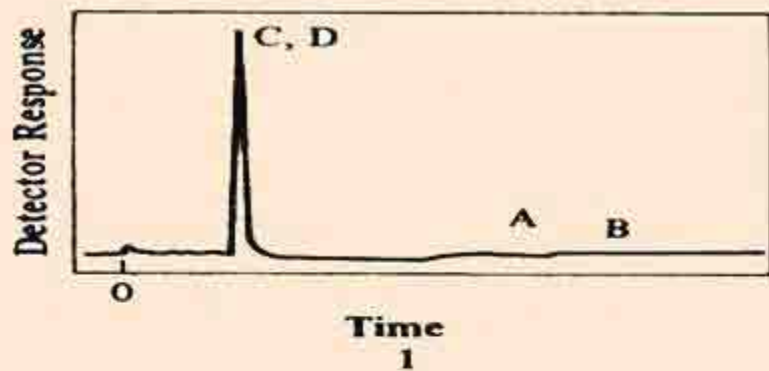


## ستونهای کروماتوگرافی گازی:

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

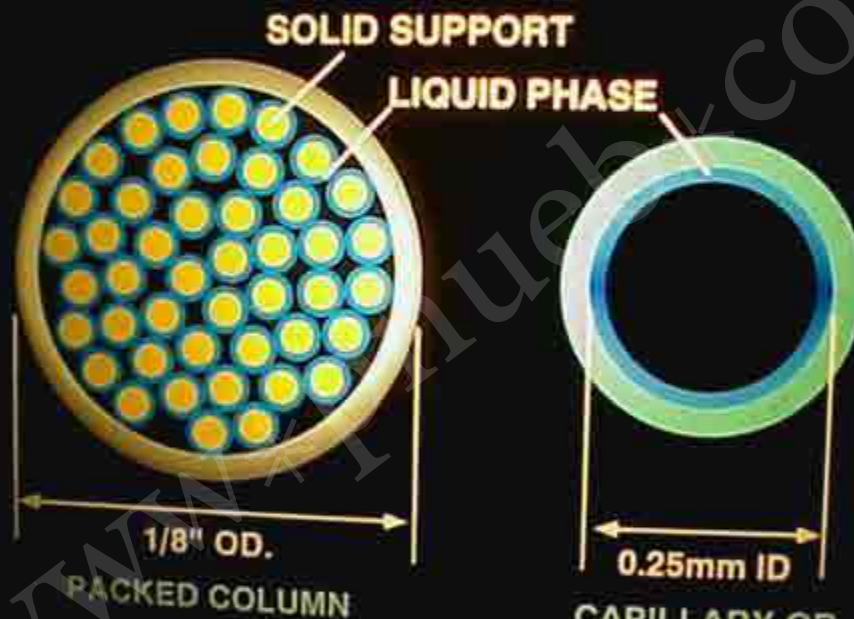
## مواد پایه در ستونهای کروماتوگرافی گازی

- این مواد باید پرمنفذ و سطح زیادی داشته باشند. معمولاً خاک دیاتومه دریایی که از اسکلت جلبکهای دریایی که متشکل از سیلیس آبدار بی شکل استفاده می شود
- مایع فاز ساکن روی این مواد اندود می گردد و در مجموع فاز ساکن مایع را تشکیل می دهد
- اگر اندود کامل نباشد بخشی از مواد پایه به صورت فاز جامد جاذب عمل می کنند



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

## PACKED AND CAPILLARY COLUMNS



## خواص مواد پایه دیاتومه ای

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

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

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

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

## تهیه ستون :

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

- ۱- آغشته کردن ماده پایه به فاز ساکن مایع.
  - ۲- پر کردن ستون از این ماده پرکننده.
  - ۳- آماده سازی ستون قبل از نصب در کروماتوگرافی و استفاده از آن
- سه عامل مهم در تهیه ستونهای کروماتوگرافی گازی بکار می رود :
- ستون مناسب ستونی است که در زمانی کوتاه ؛ بهترین نتایج از آن حاصل شود.



## سیستم ورودی به ستون:

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

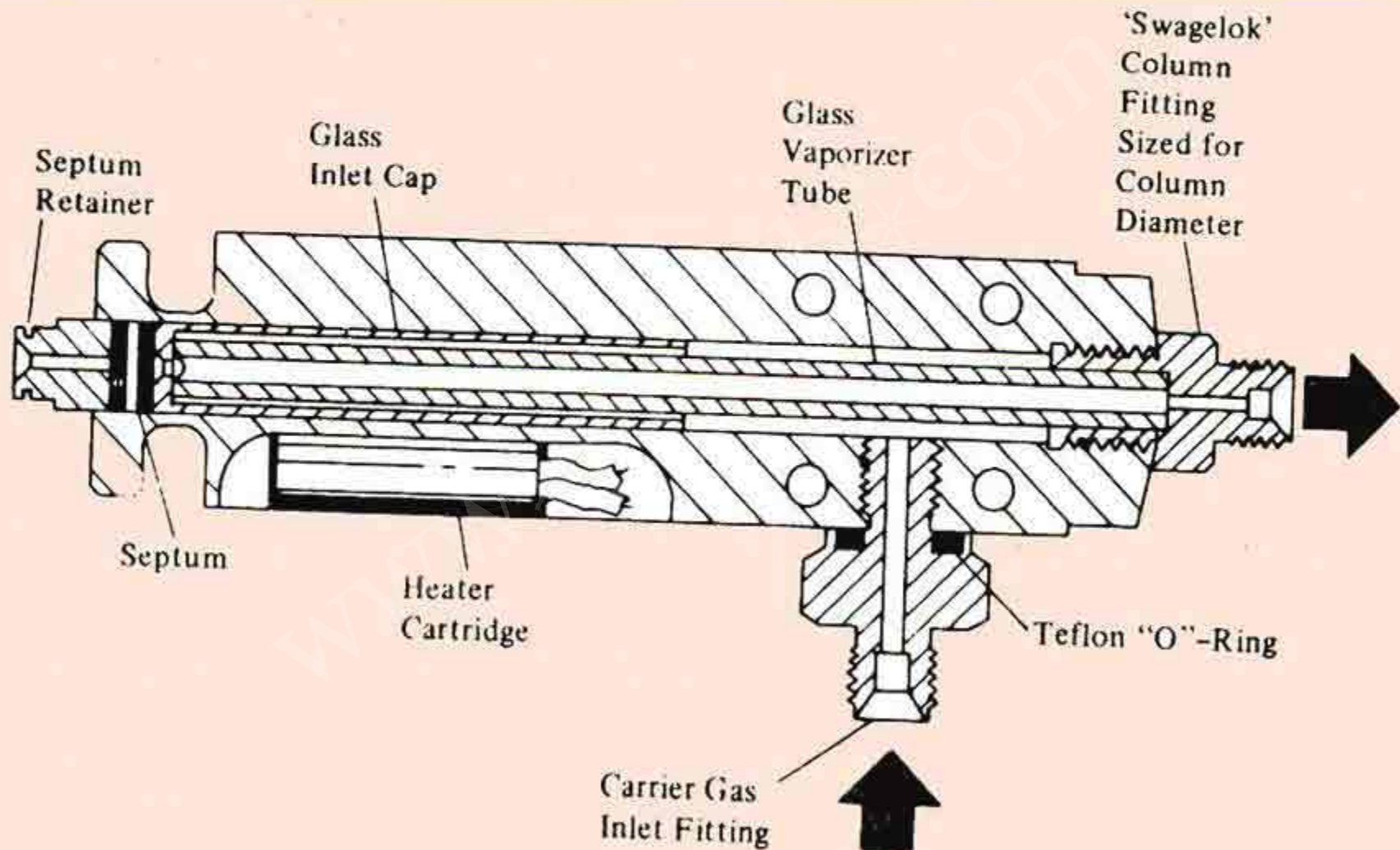
■ حجم نمونه در حد نانولیتتر که با سرنگهای میکرولیتر تزریق می شود

■ انواع سیستمهای ورودی:

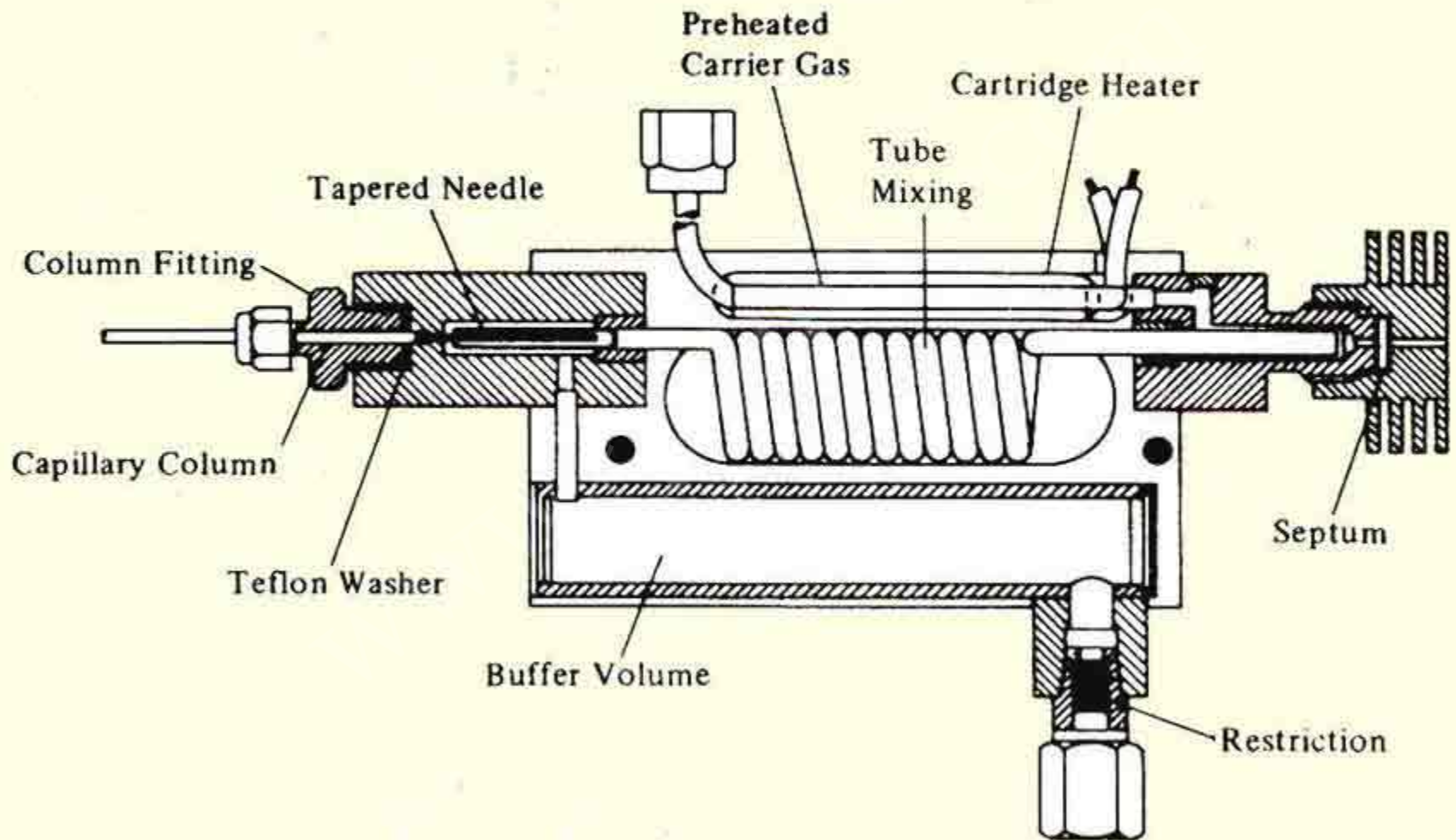
۱- سیستم ورودی یکجا تبخیر کننده

۲- سیستم ورودی شکافنده

# سیستم ورودی یکجا تبخیر کننده



## سیستم ورودی شکافنده



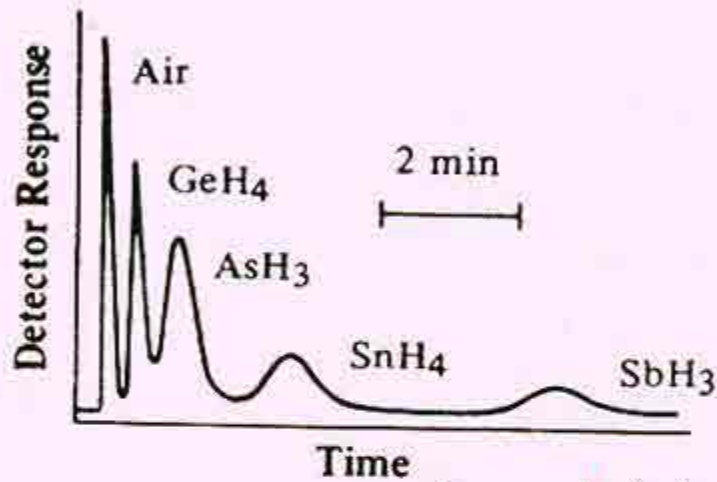
## آشکارسازهای معمولی در کروماتوگرافی

آشکارساز هدایت گرمایی (TCD) Thermal Conductivity Detector

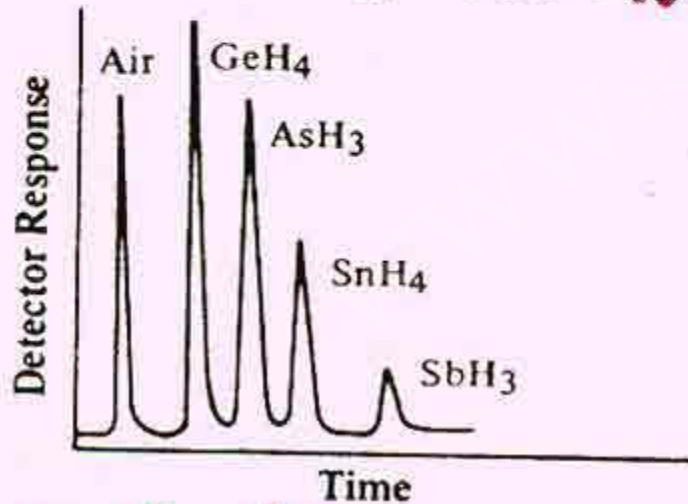
آشکارساز یونی شدن در اثر شعله (FID) Flame Ionization Detector

آشکارساز ربایش الکترون (ECD) Electron Capture Detector

# تجزیه کیفی



A شرایط همدم



B دمای برنامه ریزی شده

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

تأثیر دما و برنامه دمایی بر کیفیت  
جداسازی

## تجزیه کمی

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