

## مقدمه ای بر روشهای طیف بینی

از قوی ترین ابزار شناسایی مواد شیمیایی ← طیف سنجی

اساس طیف سنجی: برهم کنش بین ماده و امواج الکترو مغناطیس

بسته به طول موج تابش الکترومغناطیسی ← برهم کنش های مختلفی تولید می گردد ←  
انواع مختلف روشهای طیف سنجی را می دهد که می توان با این روشها ماده را اندازه گرفت.

ولی چون مواد بصورت مخلوط می باشد لازم هست که قبل از اندازه گیری این مواد  
از همدیگر جدا گردند ← ابداع روشهای جداسازی کلاسیک (تقطیر ، استخراج ،  
...) و روشهای دستگاهی (انواع کروماتوگرافی)

طیف سنجی: جداسازی و اندازه گیری تغییرات انرژی هسته ها ،

یونها و یا مولکولها هست.

این تغییرات ناشی از برهم کنش اشعه الکترومغناطیس  
با ماده (هسته ها ، یونها ، مولکولها و...) هست.

انواع برهم کنشها:

جذب ، نشر ، پخش (تغییر قطبش) اشعه الکترومغناطیس

در روشهای طیف سنجی:

تأثیر متقابل بین تابش الکترومغناطیس و حالتی انرژی کوانتایی در ماده مطالعه می  
گردد.

حالات انرژی کوانتایی در ماده ، در تأثیر متقابل با تابش اشعه الکترومغناطیس هست از  
روی این ارتباط می توان جنبه های مختلف ماده را شناسایی نمود.

انواع تأثیر متقابل

شناسایی نوع ماده (تجزیه کیفی)

- جذب

←

- نشر

شناسایی مقدار ماده (تجزیه کمی)

- پخش

اشعه الکترومغناطیس

شامل میدان الکتریکی و میدان مغناطیسی عمود بر هم که در فضا منتشر  
می گردد و همچنین بر مسیر انتشار اشعه عمود هستند.

انرژی فوتون یا مقدار انرژی انتقال یافته به اذاء هر فوتون

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} = hc\bar{\nu}$$

E: انرژی (J)

h: ثابت پلانک ( $6.62 \times 10^{-34}$  J.s)

$\nu$ : فرکانس ( $s^{-1}$ )

$\lambda$ : طول موج (cm or m)

$\bar{\nu}$ : عدد موجی ( $cm^{-1}$ )

انرژی فوتون بستگی به  $\nu$  (فرکانس) و  $\lambda$  (طول موج) دارد. پس هر فوتون با فرکانس معین دارای انرژی ثابتی است.

شدت تابش: تعداد فوتونهای نشر شده در واحد زمان و مسافت.

تابش الکترومغناطیس رفتار دوگانه موجی و ذره‌ای دارد.

اثبات خصلت موجی:

پراش ، شکست نور ، تداخل

اثبات خصلت ذره‌ای:

اثر فوتوالکتریک

برهم کنش اشعه با ماده توسط خصلت ذره‌ای (کوانتایی) تابش

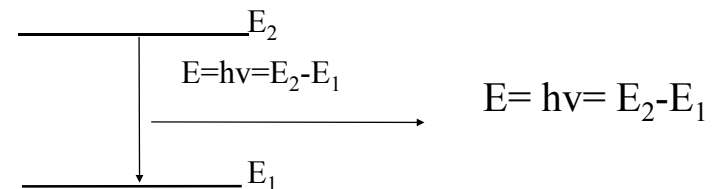
قابل توجه هست (اشعه به صورت بسته‌های انرژی هست)

← فوتون

## 2- نشر:

نشر برعکس جذب هست

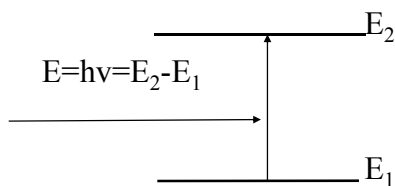
در اثر انتقال از تراز بالا به تراز پایین ، فوتون با انرژی  $h\nu$  نشر می‌گردد که دقیقاً برابر با اختلاف انرژی دو تراز هست.



## اساس برهم کنشهای ماده و اشعه الکترومغناطیس

### 1- جذب:

انرژی اشعه توسط ماده (مولکولها ، یونها ، اتمها و گونه‌های دیگر) جذب می‌شود و این در حالتی اتفاق می‌افتد که اختلاف بین دو سطح در ماده دقیقاً برابر انرژی فوتون باشد.



$$E = h\nu = E_2 - E_1$$

E: انرژی فوتون (اشعه یا تابش)

$E_1, E_2$ : ترازهای انرژی

$E_1$ : تراز پایین

$E_2$ : تراز بالا

### 3- پخش:

اشعه در برخورد با ماده با همان فرکانس اولیه یا با فرکانس متفاوت منعکس شده و یا پخش می‌گردد. و یا جهت تابش تغییر کرده و یا قطبی می‌گردد.

فرق پخش با جذب و نشر

فرق پخش با جذب و نشر در این است که در اینجا اشعه ، جذب ماده نشده و نیز اشعه از ماده منتشر نشده است بلکه همان اشعه تابیده (بدون جذب شدن) دوباره نشر می‌گردد.

به هنگام تابش اشعه با شدت معین به ماده ، اگر ماده اشعه را جذب کند شدت تابش کم میشود که کم شدن شدت نشان دهنده جذب تابش توسط ماده هست.



$$A = \epsilon bc = -\log \frac{I}{I_0}$$

بسته به فرکانس (انرژی) جذب شده توسط ماده نواحی طیف الکترو مغناطیس تقسیم‌بندی می‌گردد. که تغییرات مربوط در هر قسمت متفاوت است و بر این اساس روشهای طیف سنجی تقسیم‌بندی می‌شود.

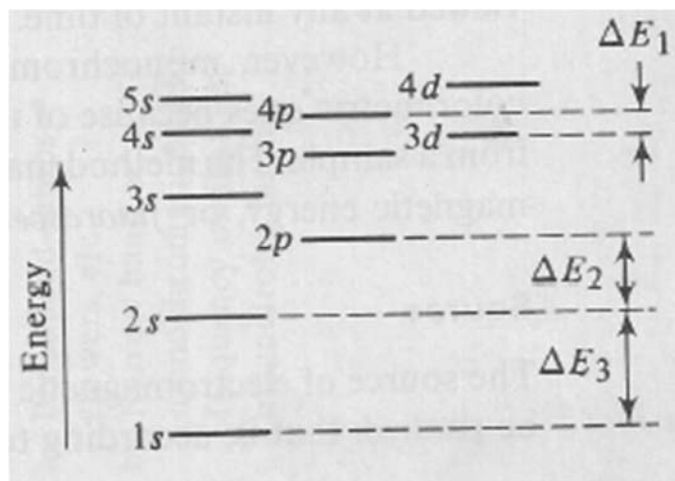
حالات انرژی مربوطه	روشهای طیف بینی
جفت شدگی هسته با میدان مغناطیسی خارجی	رزونانس مغناطیسی هسته (NMR)
چرخش مولکول	ریز موج (Microwave)
جفت شدگی الکترونهاي منفرد با میدان مغناطیسی اعمال شده	رزونانس اسپین الکترون (ESR)
چرخش- ارتعاش مولکول، قطبش و پلاریزه شدن مولکول و گذارهای الکترون	طیف بینی زیر قرمز (IR) و رامان
انتقال الکترونهاي ظرفیت	ماورابنفش- مرئی (UV-Visible)
انتقال الکترونهاي درونی، پراش، بازتاب اشعه X در لایه‌های اتمی	طیف بینی اشعه X

انرژی زیاد

### نظریه کوانتومی

- مواد (اتمها ، مولکولها ، یونها) دارای حالات انرژی مجازی هستند. - اتمها یا مولکولها فقط می‌توانند انرژی این حالات را اختیار کنند - اتمها یا مولکولها نمی‌توانند مابین این ترازها (حالات) قرار گیرند  
- اتمها یا مولکولها فقط وقتی می‌توانند از یک تراز به تراز دیگر منتقل گردند که اشعه تابشی دارای انرژی برابر با اختلاف این دو حالت باشد نه بیشتر و نه کمتر.

## سطوح انرژی الکترونها در یک اتم چند الکترونی



## تأثیر ساختمان در جذب

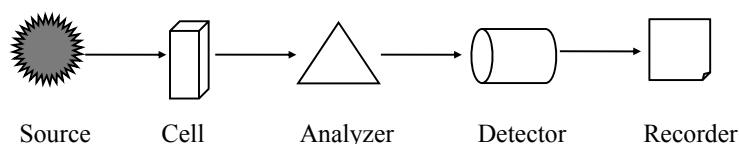
طیف مولکول (تغییرات انرژی در مولکول)  
بستگی به ساختمان مولکول دارد.

فوتونهای کم انرژی ← تغییر در انرژی چرخشی مولکول  
فوتونهای پر انرژی تر ← تغییر در انرژی ارتعاشی مولکول  
فوتونهای ناحیه مرئی و ماورابنفش ← انتقال الکترونهاي ظرفیتی

و ...

## ساختمان طیف سنجها (قسمتهای اساسی و مهم)

### مثال: Colorimetry



- 1- منبع تابش: نور سفید  $I_0$
- 2- محل نمونه: نمونه گازی، جامد، مایع
- 3- تجزیه‌گر: منشور، یا شبکه
- 4- آشکارساز: PMT
- 5- ثبت: Chart

## توضیحات قسمتهای اساسی طیف سنجها

### 1- منبع تابش:

بر مبنای ناحیه طیفی انتخاب می‌گردد. لامپها، قوسها، لیزرها،  
تابندهها، منابع مادون قرمز ...

← تولید اشعه الکترومغناطیس

### 2- نمونه: جامد، مایع، گاز

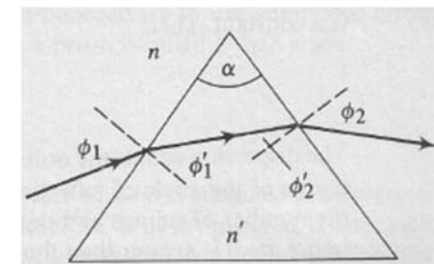
در نمونه جذب، نشر و یا انتقال انرژی صورت می‌گیرد. نمونه در سلول  
ویژه‌ای گذاشته می‌شود (سلول نباید انرژی اشعه را جذب، نشر و یا پخش  
کند).

رابطه بين زاويه برخورد و شکست طبق قانون Snell

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

$$\Rightarrow \frac{\sin \phi}{\sin \phi'} = \frac{n'}{n}$$

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



$n$ : ضريب شکست محيط خارجي

$n'$ : ضريب شکست منشور

$\phi$ : زاويه برخورد

$\phi'$ : زاويه شکست

3- تجزيه گرها:

تفكيك كننده و يا انتخاب كننده فرکانس خاصي از اشعه تابشي است و بر سه قسمت عمده تقسيم مي شوند:

الف- منشورها prism:

تغيير و تنظيم زاويه منشور نسبت به شعاع تابيده شده ، فرکانس خاصي را نتيجه مي دهد.

ب- شبکه ها grating:

تغيير فاصله بين خطوط شبکه ← تداخل فرکانس ها با يکديگر ← تقويت فرکانس هاي خاص و حذف بعضي فرکانس هاي ديگر عبور فرکانس هاي خاص

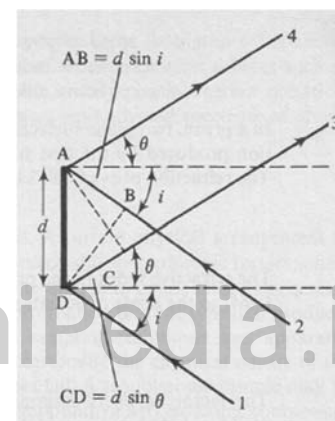
ج- فيلتر filter:

عبور دادن اشعه يا فرکانس خاص و حذف ساير فرکانس ها.

ب- اساس شبکه هاي پراش:

پراش به اثراتي گفته مي شود که در اثر حذف قسمتهايي از طول موج ايجاد مي گردد.

شبکه عبارتست از يك سري از شيارهاي موازي بسيار نزديک به هم ، که بر روي يك قطعه سطح فلزي صيقلی شده (بازتابي) و يا بر روي يك قطعه شیشه کشيده شده است.



نور با زاويه  $\theta$  برخورد کرده و با زاويه  $i$  منعکس مي شود

$AB = d \sin i$ : تفاوت ورودی (نور برخوردی)

$CD = d \sin \theta$ : تفاوت نور خروجی

$n'$  يا ضريب شکست منشور به  $\lambda$  نور بستگي دارد در نتيجه زاويه انحراف تابع طول موج خواهد بود.

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

$\frac{d\phi}{dn}$ : بستگي به  $\alpha$  (زاويه بين دو سطح منشور) دارد

$\frac{dn}{d\lambda}$ : پاشندگي منشور (مشخص کننده جنس منشور)

اگر طول موجهاي مختلفی به منشور برخورد کنند هر طول موج با زاويه معيني از منشور خارج مي شوند.

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

$n\lambda$  تفاوت مسیر يك (برخوردی) و مسير دو (بازتابنده) ← اگر مضرب صحیحی از  $\lambda$  باشد تداخل سازنده است.  
اگر  $i$  تغییر داده شود  $\lambda$ های مختلف از شبکه عبور می کنند.

با گرفتن مشتق از رابطه بالا و با فرض ثابت بودن  $i$  داریم:

$$\frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{n}{d \cos \theta}$$

$\theta$ : زاویه تابش  
پاشندگی زاویه ای:  $\frac{d\theta}{d\lambda}$

هر چقدر  $d$  کوچکتر (تعداد شیارها بیشتر) و یا  $n$  بزرگتر پاشندگی و جداسازی بهتر است

### طیف سنجی تبدیل فوریه

اندازه‌گیری طیف در حوزه زمانی و تبدیل آن به حوزه فرکانسی توسط تبدیل فوریه.

یعنی طیف در حوزه فرکانسی اندازه‌گیری می‌گردد سپس توسط تبدیل فوریه به حوزه زمانی تبدیل شده (به اجزاء سازنده) و به تعداد زیاد طیف‌گیری شده و باهم جمع می‌گردد و سپس میانگین‌گیری شده و به حوزه فرکانسی تبدیل می‌گردد. در  $n$  بار طیف‌گیری نسبت signal به noise،  $n^{1/2}$  برابر بیشتر می‌گردد.

$$\frac{s}{n} = \frac{N}{\sqrt{N}} = \sqrt{N}$$

### 4- آشکارسازها Detectors:

برای اندازه‌گیری signal استفاده می‌شود، و بر دو نوع nonselective selective می‌باشند.  
Selective: به فرکانس تابش اولیه حساس هست مانند تکثیر کننده الکترونی.  
Non-Selective: به فرکانس تابش اولیه حساس نیست مانند ترموکوپلها.

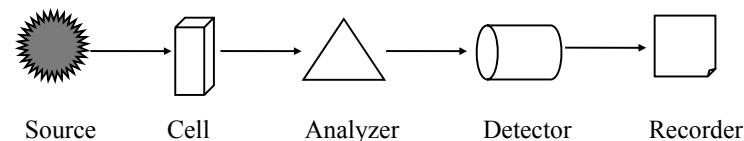
### 5- ثبت Recorder:

برای ثبت و نشان دادن نتایج بکار می‌رود مانند صفحات عکاسی، گرافها، صفحات عکسبرداری، نمایشگرهای عقربه‌ای و دیجیتالی و مانیتورها.

### اسپکتروفتومتری جذبی ماوراء بنفش - مرئی (UV-Visible)

اساس روشهای photometry (نورسنجی): مقدار نور جذب شده متناسب با غلظت ماده مورد اندازه‌گیری (یا ماده جاذب) هست ← از روی شدت نور جذب شده ← غلظت جاذب

Colorimetry (رنگ سنجی): اندازه‌گیری یک ماده بر اساس جذب نور مرئی توسط آن



$$A = \epsilon bc = -\log \frac{I}{I_0}$$

## جذب مولکولی تابش - طیفهای الکترونی

جذب در ناحیه UV-Visible توسط الکترونهاي لایه ظرفیت (و نه الکترونهاي لایه داخلی) صورت می‌گیرد.

انواع الکترونهاي شرکت کننده در جذب:

الف: الکترونهايی که مستقیماً در تشکیل پیوند بین اتمها شرکت دارند و پیش از یک اتم همراه دارند تشکیل اوربیتالهای مولکولی پیوندی  $\sigma$  و  $\pi$  را می‌دهند.

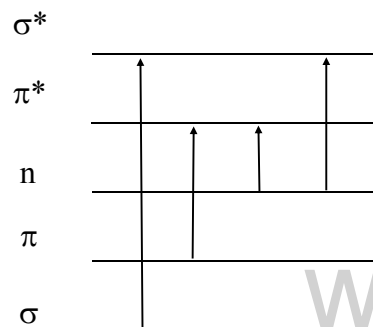
ب: الکترونهاي غیر پیوندی و یا الکترونهاي لایه بیرونی غیرمشارکت که تشکیل اوربیتالهای مولکولی غیر پیوندی  $n$  را می‌دهند.

در تشکیل اوربیتالهای مولکولی از اوربیتالهای اتمی، دو نوع اوربیتال مولکولی تشکیل میشود (اوربیتال مولکولی با انرژی بالا  $\pi^*$  و  $\sigma^*$  و اوربیتال مولکولی با انرژی پایین (پیوندی)  $\sigma$  و  $\pi$ )

وقتی مولکول در حالت عادی است، الکترونها، اوربیتالهای مولکولی پیوندی با انرژی کم را اشغال می‌کنند.

اوربیتال مولکولی پیوندی: پیوندهای یگانه فقط حاوی  $\sigma$  هستند ولی پیوندهای دوگانه حاوی  $\sigma$  و  $\pi$  هستند.

تراز انرژی‌های اوربیتالهای مولکولی خیلی باهم متفاوتند ولی به طور کلی تراز انرژی یک الکترون غیر پیوندی بین اوربیتالهای پیوندی و ضد پیوندی قرار دارد.



انواع انتقالات

الف:  $\sigma \rightarrow \sigma^*$

مثال  $\text{CH}_4$

این انتقال دارای انرژی زیادی نسبت به دیگر انتقالات هست و با فرکانسهای جذبی در ناحیه ماوراء بنفش خلاء مطابقت دارد ماکزیمم جذب مربوط به  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  هرگز در ناحیه عادی و قابل دسترس ماوراء بنفش نیست لذا کاربرد چندانی ندارد.

ج:  $n \rightarrow \pi^*$  و  $\pi \rightarrow \pi^*$

بیشتر کاربردها در این نواحی است 200-700 nm (ماوراءبنفش و مرئی)

هر دو انتقال به حضور یک گروه عاملی غیراشباع نیازمندند تا اوربیتالهای  $\pi$  را تأمین کنند.  
که این مراکز جذب کننده غیراشباع را رنگساز گویند.

ب:  $n \rightarrow \sigma^*$

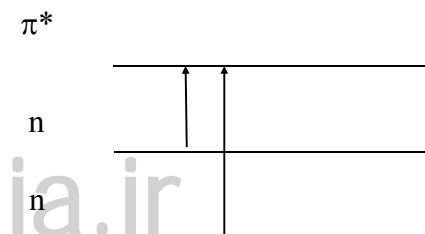
در ترکیبات اشباع حاوی اتمهای با جفت الکترون غیرپیوندی صورت می‌گیرد.  
در ناحیه 150 تا 250 نانومتر صورت می‌گیرد.  
 $\epsilon = 100 \text{ to } 300 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  ضریب جذب مولی

ماکزیمم جذب در حضور حلالهای قطبی به سمت فرکانس‌های بالا یا طول موجهای کوتاه میل می‌کند.

تأثیر عوامل مختلف بر انتقالات

1- اثر حلال

الف: با افزایش قطبیت حلال  $n \rightarrow \pi^*$  به سمت فرکانس‌های بالا تغییر مکان می‌دهد (هیپسو کرومیک یا جابجایی به آبی)  $\lambda$  کوچک  
دلیل: حلال پوشی جفت الکترونیهای غیرپیوندی در  $n \rightarrow \pi^*$



تفاوت دو انتقال  $n \rightarrow \pi^*$  و  $\pi \rightarrow \pi^*$  در مقدار  $\epsilon$

$n \rightarrow \pi^*$  (کمترین مقدار)  $10-100 \text{ L.cm}^{-1}.\text{mol}^{-1}$   
 $\pi \rightarrow \pi^*$  (100 تا هزار برابر بزرگتر از  $n \rightarrow \pi^*$ )  $1000-10000 \text{ L.cm}^{-1}.\text{mol}^{-1}$  یا  $10000-100000 \text{ L.cm}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

$\epsilon$ : ضریب جذبی مولی

$\epsilon$  تابعی از سطح تماس نمونه جذب کننده ( $\theta$ ) و احتمال انتقال الکترون (P) هست  
 $\epsilon = (9 \times 10^{19}) P \times \theta$

www.ShimiPedia.ir

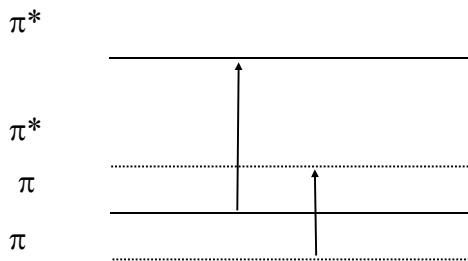


## 2- اثر مزدوج شدن

مثال:  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$

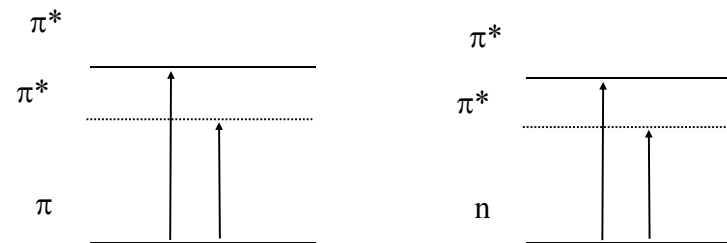
مزدوج شدن باعث می شود الکترونهاي  $\pi$  بیشتر غیرمستقر شوند و این عدم استقرار تراز انرژی  $\pi^*$  را پایین می آورد و از خاصیت ضدپیوندی آن می کاهد در نتیجه ماکزیمم جذب به طرف طول موجهای بلند یا فرکانس کم جابجا می شود.

ب: با افزایش قطبیت حلال  $\pi \rightarrow \pi^*$  به سمت فرکانسهای پایین تغییر مکان می دهد (باتو کرمیک یا جابه جایی به قرمز)  $\lambda$  بزرگ  
 دلیل: نیروهای قطبشی جاذب بین حلال و جذب کننده، ترازهای هر دو  $\pi^*$  (تحریک شده) و  $\pi$  (تحریک نشده) را پایین می آورند ولی این اثر روی  $\pi^*$  بیشتر است.



شیمیدانان پیام نور قم www.csq.ir

33

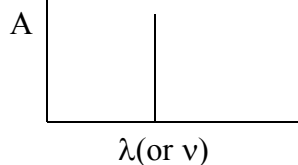


شیمیدانان پیام نور قم www.csq.ir

34

## جذب توسط مولکولها و اتمها

به دلیل انتقالات الکترونی تنها، طیف اتمی به صورت تیز مشاهده می گردد و در یک فرکانس خاص اتفاق می افتد.



جذب اشعه الکترومغناطیس توسط مولکولها مجموع انرژیهای الکترونی، ارتعاشی و چرخشی هست.

$$E = E_{\text{electronic}} + E_{\text{rotational}} + E_{\text{vibrational}} \Rightarrow E = E_{\text{el}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{vib}}$$

www.ShimiPedia.ir

شیمیدانان پیام نور قم www.csq.ir

35

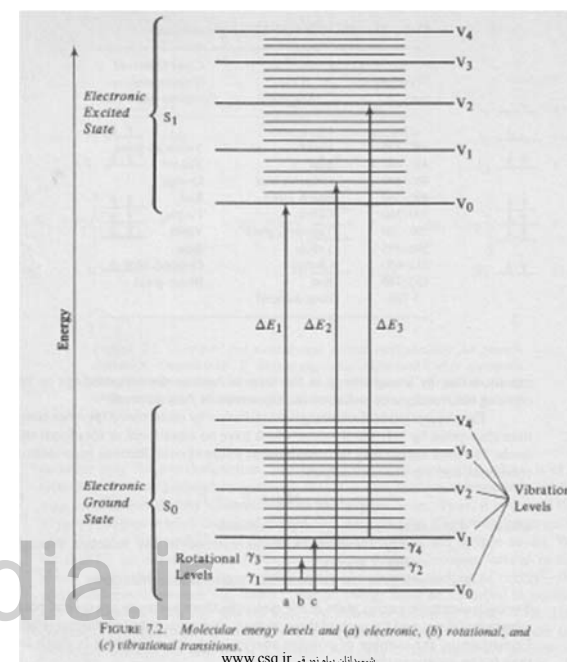
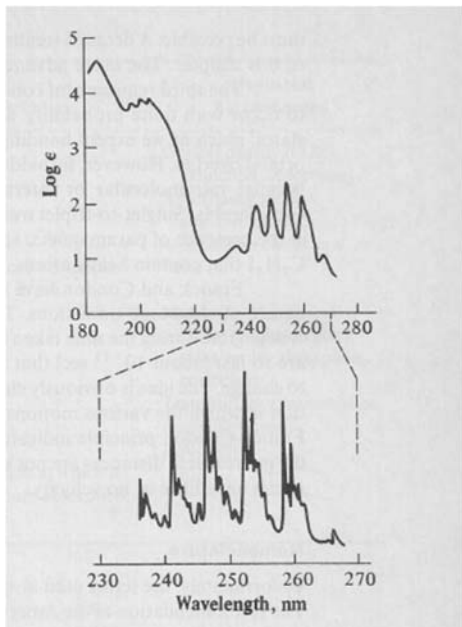


FIGURE 7.2. Molecular energy levels and (a) electronic, (b) rotational, and (c) vibrational transitions.

شیمیدانان پیام نور قم www.csq.ir

36

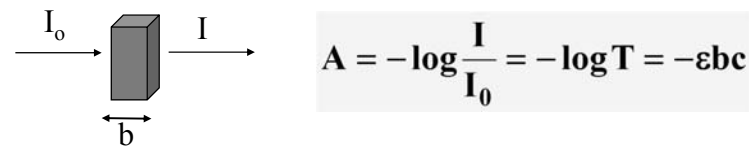


حتي برخورد هاي بين مولكولي نيز باعث مي گردد كه تغييرات جزئي در انرژيهاي مولكول صورت گيرد.

انتقالات الكتروني ، ارتعاشي و چرخشي باهم ادغام شده اند

### جذب تابش

قانون: Bouguer-Beer or Beer-Lambert



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

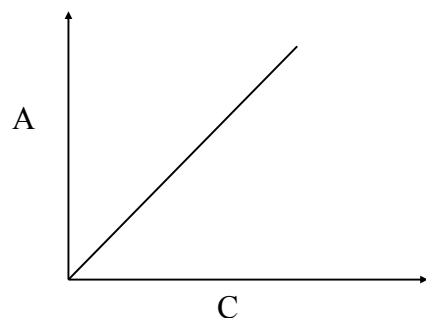
(%T)T: عبور (درصد عبور)

ε: ضريب جديدي مولي  $L \cdot mol^{-1} cm^{-1}$

b: ضخامت سل (طول مسير عبور اشعه الكترو مغناطيس) cm

C: غلظت  $mol \cdot L^{-1}$

قانون بير- لامبرت بيان ميكند: شدت جذب اشعه الكترومغناطيس توسط يك جاذب ، بستگي به غلظت ماده جاذب و طول مسير عبور اشعه از جاذب دارد.



$$A = \epsilon bc$$

### مفروضات قانون Beer

الف- تابش برخورد کننده تکفام يا تک طول موج هست.

هر  $\lambda$  در هر جاذب داراي يك  $\epsilon$  هست.

ب- جذب در حتمي با سطح مقطع يکنواخت روي مي دهد.

ج- مواد جذب کننده در فرآيند جذب رفتاري مستقل از

يکديگر دارند.

### انحراف از قانون بیر (Beer-Law)

محدودیت:

1- در مورد محلولهای رقیق کاربرد دارد  $\Leftarrow$  یک قانون حد است

در غلظتهای بالا (معمولاً  $0.01\text{ M}$ ) متوسط فاصله بین گونه‌های جذب کننده کاهش می‌یابد و هرگونه توزیع بار گونه‌های همسایه را تحت تأثیر قرار می‌دهد  $\Leftarrow$  تغییر قابلیت جذب طول موج معینی از تابش. درجه این تأثیر متقابل به غلظت بستگی دارد.

در غلظتهای بالاتر، جذب از حالت خطی انحراف نشان می‌دهد.

اگر تأثیر متقابل بین چندگونه وجود نداشته باشد، جذب کل برای یک سیستم چند جزئی به وسیله رابطه زیر داده می‌شود.

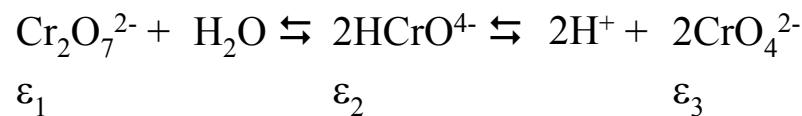
$$A = \varepsilon_1 bc_1 + \varepsilon_2 bc_2 + \dots + \varepsilon_i bc_i$$

اساس روشهای کمی برای تعیین اجزاء مخلوط

### 3- انحرافات شیمیایی

الف- تجمع یا تفکیک گونه‌های جذب کننده

مثال: محلول بافری نشده دی کرومات و دو گونه کرومات



در بیشتر طول موجها  $\varepsilon_3, \varepsilon_2, \varepsilon_1$  متفاوتند و جذب در هر طول موج مجموع جذب مربوط به این سه گونه هست.

### 2- وابستگی $\varepsilon$ به $n$

$\varepsilon$  به  $n$  (ضریب شکست) محلول بستگی دارد. در غلظتهای بالاتر  $n$  تغییر می‌کند در نتیجه  $\varepsilon$  و  $A = \varepsilon bc$  تغییر می‌کند.

$$\varepsilon \Rightarrow \frac{\varepsilon n}{(n^2 + 2)^2} \quad \Leftarrow \text{تصحیح}$$

الف- فرض در قانون Beer: تابش تکفام هست ولی عملاً پرتوها چندفام هستند.

مثال: دو تا طول موج  $\lambda'$  و  $\lambda''$

$$A' = -\log \frac{I'}{I_0} = \epsilon'bc \Rightarrow \frac{I'}{I_0} = 10^{-\epsilon'bc} \quad A'' = -\log \frac{I''}{I_0} = \epsilon''bc \Rightarrow \frac{I''}{I_0} = 10^{-\epsilon''bc}$$

$$A_M = -\log \frac{(I' + I'')}{(I_0 + I_0)} \Rightarrow A_M = -\log \frac{I_0' 10^{-\epsilon'bc} + I_0'' 10^{-\epsilon''bc}}{(I_0' + I_0'')}$$

$$A_M = \log(I_0' + I_0'') - \log(I_0' 10^{-\epsilon'bc} + I_0'' 10^{-\epsilon''bc})$$

اگر  $\epsilon' = \epsilon''$  باشد  $A_M = \epsilon/bc$

ولی اگر  $\epsilon' \neq \epsilon''$  رابطه بین  $A$  و  $C$  خطی نیست و هر چقدر  $\epsilon'$  و  $\epsilon''$  متفاوت از هم باشند این انحراف بیشتر است.

غلظت  $\Leftarrow$  دی‌مر

$\Leftarrow$  تغییرات شدید جذب کل  $\Leftarrow$  انحراف از خطی بودن

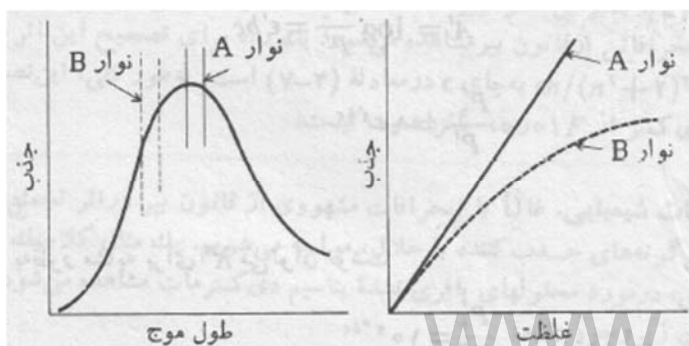
رقیق  $\Leftarrow$  منومر

تعیین کننده انحرافات  $\Leftarrow$  ثابت تعادل و ضرایب جذب مولی

ب- واکنش گونه‌های جاذب با حلال

اثر حلال: بر روی انتقالات  $\pi \rightarrow \pi^*$  و  $n \rightarrow \pi^*$

حتی اگر پرتو، چندفامی باشد انحراف از قانون بیر چندان مشهود نیست مشروط بر اینکه تابش ناحیه طیفی بکار برده شده طوری نباشد که جسم جذب کننده تغییرات زیادی را در جذب در اثر تغییر طول موج نشان دهد.



ب-: پهنای شکاف:

افزایش پهنای شکاف باعث افزایش تعداد طول موجهای وارد شده به سیستم می‌گردد و باعث تغییر در قانون بیر می‌گردد.

ج- دیگر عوامل دستگاهي:

نوسانهای ولتاژ، عدم پایداری منبع نور، پاسخ غیرخطی دتکتور

راه حل = استفاده از سیستم دو پرتویی

### 5- اثرات نوری

الف- نور سرگردان: نور سرگردان باعث کاهش ظاهری جذب می‌گردد که به دکتور می‌خورد.

$$A_m = -\log \frac{I + I_s}{I_0 + I_s}$$

وقتی I کاهش می‌یابد (کاهش I بدلیل افزایش C)  $I \ll I_s$

$$A_m = -\log \frac{I_s}{I_0 + I_s} \Leftarrow \text{انحراف منفی از Beer}$$

ب- فلوتور سانس ناشی از فرکانسهای ناحیه ماوراء بنفش

$\Leftarrow$  افزایش عبور و کاهش جذب

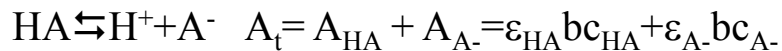
ج- پخش نور در سیستمهای کلئیدی افزایش ظاهری جذب

(بسته به اندازه ذرات و ناحیه طول موج بکار رفته)

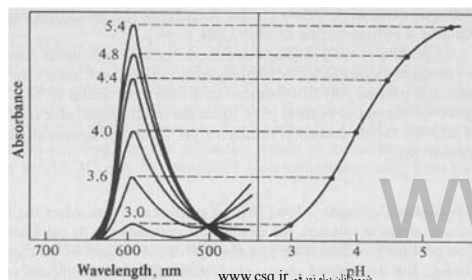
6- اثر عوامل دیگر: درجه حرارت: تغییرات درجه حرارت تعادلهای یونی را جابجا می‌کند  $\Leftarrow$  تغییر در A (در سیستمهای ساده دما تا  $\pm 5^\circ\text{C}$  تأثیری ندارد).

### نقطه ایزوبستیک (طول موج هم جذب)

طول موجی که دو جزء جذب کننده در حالت تعادل دارای  $\epsilon$  برابر هستند.



نشانه ای از وجود دو جز جذب کننده قابل تبدیل به یکدیگر که مقدار کل آنها ثابت است



### عوامل تعیین کننده در تشکیل ترکیبات جاذب و یا تفکیک آنها

1-pH: مهمترین عامل مؤثر در تشکیل کمپلکس و حذف گونه‌های مزاحم

2- غلظت واکنشگر: حد بالایی و پایینی واکنشگر  $\Leftarrow$  در قانون Beer صدق کند.

3- مدت زمان تشکیل گونه جاذب

4- درجه حرارت: برای تشکیل کمپلکس

5- ترتیب افزودن واکنشگرها

6- پایداری: در مورد ترکیبات ناپایدار اندازه‌گیری سریع صورت می‌گیرد (جلوگیری از تجزیه آن درمقابل نور و...)

7- استفاده از عوامل پوشاننده (مثال: حذف مزاحمت  $\text{Fe}^{3+}$  در اندازه‌گیری کاتیونهای دیگر)

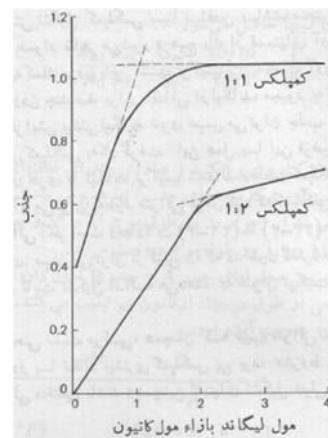


8- حلال آلی: برای جلوگیری از تشکیل رسوب یا افزایش حساسیت و یا جدا نمودن مواد از مزاحمها

9- غلظت نمک: تشکیل کمپلکس‌های تجمع یونی جابجایی در  $\epsilon$

الف- روش نسبت مولی:

یکسری محلول تهیه می شود که غلظت مولار یکی از واکنش دهنده‌ها ثابت است (یون فلزی) در حالیکه غلظت واکنش دهنده دیگر تغییر می کند سپس منحنی جذب برحسب نسبت مولی واکنش دهنده‌ها تهیه می شود.



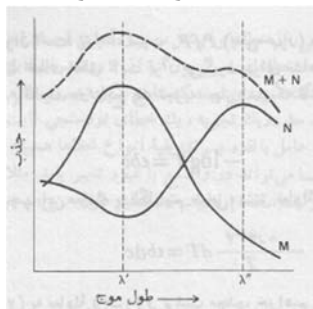
$$\epsilon_M = \epsilon_L = 0 \quad \epsilon_{ML} \neq 0$$

اگر ثابت تشکیل در حد معقولی باشد دو خط مستقیم با شیبهای مختلف بدست می آیند محل تقاطع این دو در نقطه‌ای از نسبت مولی که مطابق با نسبت ترکیبی در کمپلکس است بوقوع می پیوندد.

## کاربرد طیف سنجی مرئی- ماورابنفش (اسپکتروفتومتری UV-Visible)

1- تجزیه مخلوطها: (برای اندازه‌گیری  $n$  ماده  $n$  طول موج تعیین شده و  $n$  جذب مخلوط اندازه گرفته

شود)



جذب مخلوط دوجزئی در دوتا طول موج

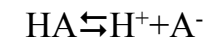
$$A' = \epsilon'_M bc_M + \epsilon'_N bc_N$$

$$A'' = \epsilon''_M bc_M + \epsilon''_N bc_N$$

$\epsilon'_M, \epsilon'_N, \epsilon''_M, \epsilon''_N$  به کمک محلولهای استاندارد  $M, N$  در دو تا طول موج تعیین شده است. از حل دو معادله، دو مجهول (غلظتها) بدست می آید.

روش وقتی موفقیت آمیز است که در هر طول موج  $\epsilon$  برای یک ترکیب حداکثر و برای ترکیب دومی حداقل باشد و در طول موج دومی برعکس.

تعیین ثابت تعادلها به شرطی امکان پذیر است که مواد شرکت کننده در تعادل در طول موجهای متفاوت جذب کنند.



تعادل اسیدوباز

$$k_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \Rightarrow pk_a = pH + \log \frac{[HA]}{[A^-]}$$

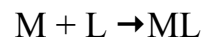
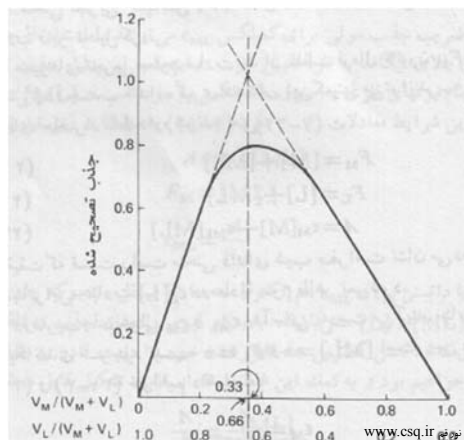
با معلوم بودن pH و  $[A^-]$  و  $[HA]$  می توان  $pk_a$  را تعیین نمود.  
 $\epsilon_{HA}$  در محیط اسیدی و  $\epsilon_{A^-}$  در محیط بازی قوی قابل محاسبه است.  
 $pH_{1/2}$  در وسط نقطه تیتراسیون نورسنجی قرار دارد.  $pH = pk_a$

## ب- روش تغییرات پیوسته (روش Job)

محلولهایی از کاتیون و لیگاند با غلظتهای مولار یکسان به نسبتهای حجمی متفاوت باهم مخلوط می شوند این عمل به نحوی است که حجم کلی مخلوطها با یکدیگر مساوی است.

$$\frac{V_L}{V_M + V_L}$$

سپس A برحسب جزء مولی رسم می گردد یا برحسب



$$\epsilon_M = \epsilon_L = 0 \quad \epsilon_{ML} \neq 0$$

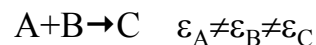
$$n = \frac{k}{1-k}$$

www.ShimiPedia.ir

$$A = \epsilon b c = \epsilon b \times \frac{W}{M} \Rightarrow M = \frac{\epsilon b W}{A}$$

4- تعیین جرم مولکولی

W: جرم ماده (gr/L)



5- تعیین سرعت واکنشها

اگر طیف جذبی ترکیبات متفاوت باشد می توان محصولات واکنش را نسبت به زمان تعیین نمود.

## انواع اسپکتروسکوپی در ناحیه UV-Visible

1- colorimeter در ناحیه مرئی تابش

400-700(Visible)

2- UV-Visible spectrophotometer در ناحیه

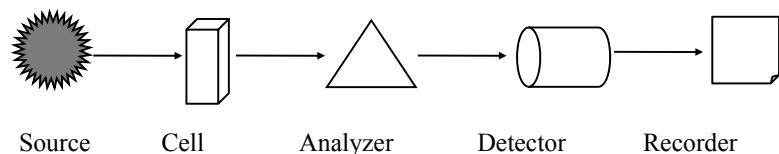
(nm) ناحیه طیفی

190nm (vacuum UV), 190-400(near UV), 400-700(Visible)

700-1000(near IR)

UV-Visible 190-1000nm

## اجزاء اسپکتروفتومتر



1- منبع تابش (Source):

الف- لامپ تنگستن: برای ناحیه Visible بر اساس تابش جسم

سیاه ، در درجه حرارت بالا ، لامپ تابش می کند.

ب- لامپ تخلیه الکتریکی هیدروژن یا دوتریم (D2): تحت فشار کم

و جریان الکتریکی برای ناحیه UV

2- جایگاه نمونه (Cell):

برای مرئی شیشه ، برای UV کوارتز

3- آشکارساز (Detector):

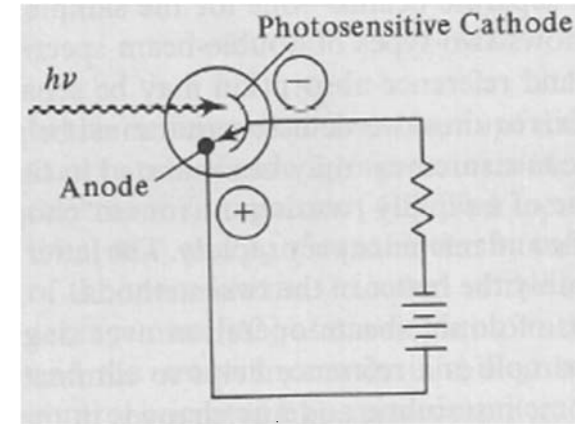
الف- فتو ولتایی

ب- فتو لوله (photosensitive cathode) photo tube

ج- فوتومالٹی پلیئر (PMT) Photo Multi Player Tube

### ب- فوتو لوله (photosensitive cathode) photo tube

جریان الکترون‌ها در اثر برخورد فوتون بوجود می‌آید. لوله خلأ است که دارای یک فوتوکاتد پوشیده شده از CS می‌باشد. (برخورد فوتونهای پراورژی به کاتد ← نشر الکترون ← جمع شدن درآند ← تولید جریان)



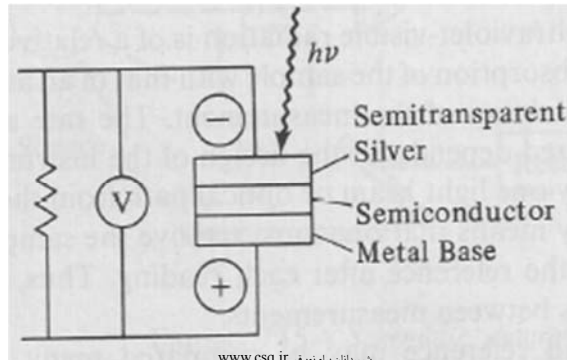
www.csq.ir شیمی‌دانان پیام نور قم

62

### 3- آشکارساز (Detector):

الف- فتو ولتایی

تابش فوتون به سطح نیمه هادی باعث خروج الکترون‌ها شده و الکترون‌ها توسط یک الکتروند نقره جمع می‌گردد و تولید پتانسیل را می‌نماید.  
تعداد فوتونهای برخورد کرده ← پتانسیل ایجاد شده

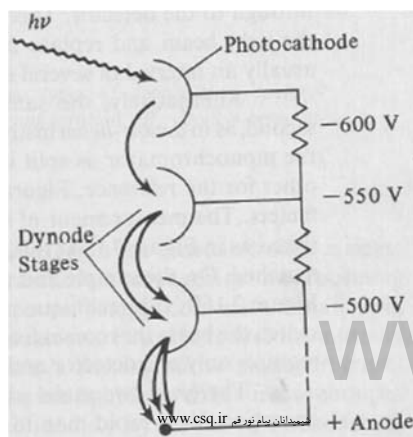


www.csq.ir شیمی‌دانان پیام نور قم

61

### ج- فوتومالٹی پلایر (PMT) Photo Multi Player Tube

همان اساس photo tube را دارد ولی دارای چندین کاتد و آند میباشد هر الکتروند نسبت به الکتروند قبلی آند ولی نسبت به الکتروند بعدی کاتد است (dynode) آیشاری از الکترون‌ها حاصل می‌شود، و توسط میدان الکتریکی شتاب می‌گیرند. به ازای هر فوتون اولیه معمولاً 106 الی 109 الکترون خارج می‌شود.



www.csq.ir شیمی‌دانان پیام نور قم

63

### انواع اسپکتروفتومترها:

- 1- تک پرتوی Single Beam
- 2- دو پرتوی double Beam

بایستی جذب یک نمونه جاذب، با جذب نمونه بلانک مقایسه گردد. بنابراین ابتدا جذب نمونه سفید را می‌خوانند و دستگاه را صفر کرده و سپس جذب نمونه آنالیت را ثبت میکنند یا دستی این دو را از هم کم می‌کنند.

www.ShimiPedia.ir

www.csq.ir شیمی‌دانان پیام نور قم

64

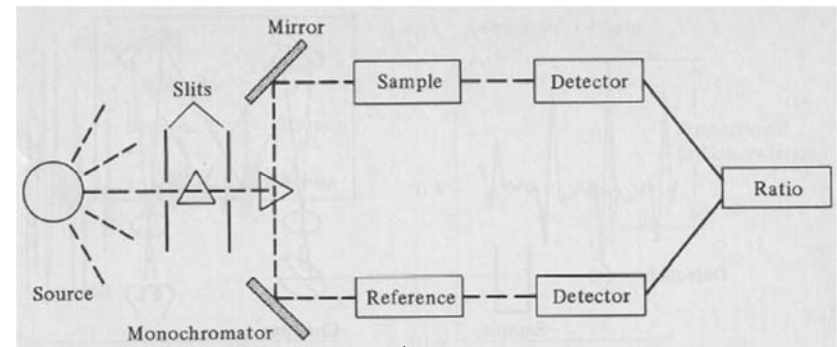


## 2- دو پرتوي double Beam

ولي در دو پرتوي عمل حذف جذب بلانك اتوماتيك صورت مي گيرد عمل مقايسه بين شاهد و نمونه در هر ثانيه چندين بار انجام مي گيرد.

الف- دستگاه دو پرتوي مكاني

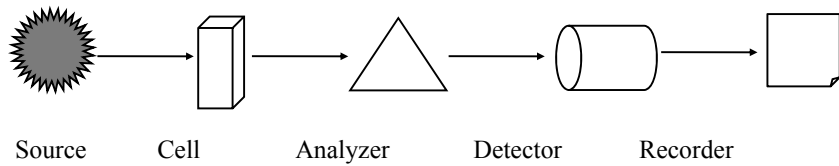
اندازه گيري جذب نمونه و شاهد از نظر مكاني متفاوت است ← دوتا آشكار ساز كاملاً هماهنگ نياز است



www.csq.ir شيمي دانان پيام نور قم

66

1- شكل قبل همان تك پرتوي Single Beam است

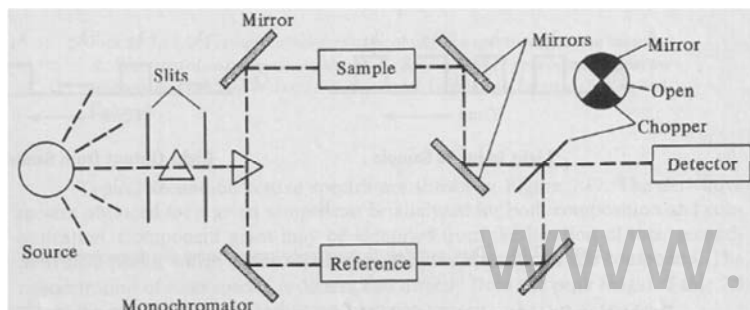


www.csq.ir شيمي دانان پيام نور قم

65

ب- دستگاه دو پرتوي زماني

اندازه گيري نمونه شاهد و آناليت از لحاظ زماني به طور مجزا صورت مي گيرد.  
Chopper: پرتو عبور کرده از نمونه و شاهد به سرعت با يکديگر تعويض مي شود ← نياز به يك آشكار ساز



www.csq.ir شيمي دانان پيام نور قم

67

حسن دو پرتوي نسبت به تك پرتوي

- کنترل و سنجش سريع نمونه و شاهد سبب حذف خطاهاي ناشي از نوسانهاي شدت منبع ، ناپايداري الكتروني ، و هرگونه تغيير در سيستم نوري مي گردد.

- در 2 پرتوي عمل طيف گيري بطور اتوماتيك انجام مي گيرد.

www.csq.ir شيمي دانان پيام نور قم

68

# طیف بینی زیر قرمز و رامان Roman and IR spectroscopy

مطالعه و بررسی مولکول در حالت 1- جامد 2- مایع 3- گاز

ارائه اطلاعات

1- ارتعاشات مولکولی

2- چرخشهای مولکولی (گازی)

3- ساختمان مولکول

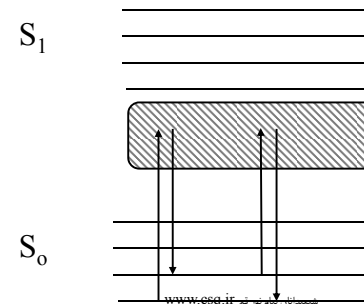
در هر دو تکنیک ، ساختمان مولکول و چگونگی توزیع الکترونی در آن ، شدت یک گذار ارتعاشی را تعیین می کند ← تعیین ساختمان مولکول

ولی مکانیسم برهم کنش تابش و مولکول در IR, Raman متفاوت است.

## Raman

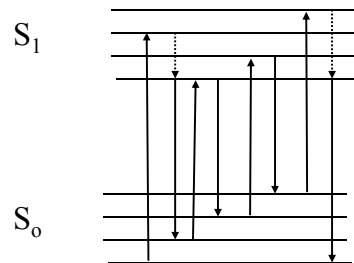
پراکندگی غیرالاستیک طول موج فوتونها به وسیله مولکول.

مولکول در حالت پلاریزاسیون ، بطور موقت قطبیده است ، یعنی به طور لحظه ای یک دو قطبی القایی ایجاد می گردد که در اثر آسایش یا نشر مجدد ، ناپدید می شود.



## IR

اسپکتروسکوپی جذبی (انتقال بین ترازهای ارتعاشی و چرخشی)



مزایای روشهای IR, Raman: گزینش پذیرند زیرا هر مولکول طیف ارتعاشی منحصر به فرد دارد. معایب (به خصوص طیف بینی رامان) دارای حساسیت پایین.

انواع حرکات اتمها و مولکولها

1- انتقالی: دارای سه درجه آزادی

2- چرخشی: انتقال از یک حالت چرخشی به حالت دیگر حداکثر سه درجه آزادی (در خطی 2 درجه آزادی)

3- ارتعاشی: مولکول ثابت ، موقعیت نسبی اتمها تغییر می کند.

بقیه درجات آزادی مولکول N اتمی  $3N-6$  برای خطی  $3N-5$

هریک از این ارتعاشات یک مد نرمال نامیده می شود.  $3N-6$  or  $3N-5$

## قواعد گزینش

یک مولکول در صورتی تابش IR را جذب می‌کند که تغییر حالات ارتعاش آن مربوط باشد به تغییری در ممان دو قطبی مولکول ارتعاشاتی در IR فعال است که ممان دو قطبی مولکول را تغییر دهد.

$$\mu = qd$$

d: فاصله مستقیم بین بار الکتریکی و یک نقطه معین در مولکول

q: بار الکتریکی

$\mu$ : ممان دو قطبی مولکولی

انواع ارتعاشات

1- کششی: تغییر طول پیوند

2- خمشی: تغییر زاویه پیوند

محاسبه انرژی ارتعاشی یک مولکول دو اتمی

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi C} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

$\mu$ : جرم کاهش یافته k: ثابت نیروی پیوند  
 $\bar{\nu}$ : عدد موجی  $m_1$  و  $m_2$ : جرم اتم اول و دوم

از روی جرم اتمها و ثابت نیروی پیوند، فرکانس ارتعاشی قابل محاسبه است.

فرکانس ارتعاشی (گروه پیوندی)، تابعی از برهم کنش‌های داخل مولکولی و ساختمانی هست ← تغییر

در فرکانس گروه‌های پیوندی متناسب با ترکیب مولکولی اطراف گروه پیوندی ← تشکیل یک طیف

ثابت و مشخصه برای هر مولکول (اثر انگشت)

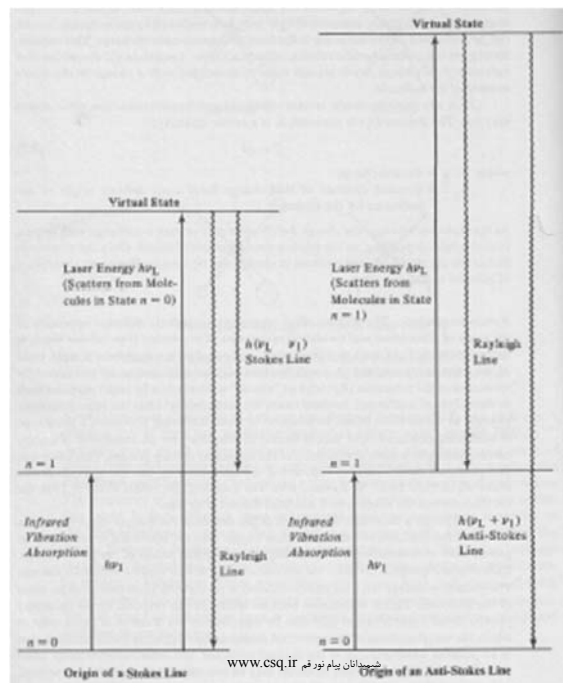
## پراکندگی رامان

اساس: پراکندگی نور توسط ذرات و یا مولکولها، از یک جسم شفاف قسمت اعظم نور عبور می‌کند، و جزء کوچکی از نور پراکنده می‌گردد

اگر پراکندگی توسط ذرات بزرگ باشد و فرکانس نور پراکنده برابر فرکانس نور تابشی باشد ← پخش تیندال

اگر پراکندگی توسط مولکولها باشد و فرکانس نور پراکنده برابر فرکانس نور تابشی باشد ← پخش رالی

اگر پراکندگی توسط مولکولها باشد و فرکانس نور پراکنده متفاوت از فرکانس، نور تابشی باشد، پخش را رامان گویند. ← پخش رامان (جذب و نشر همزمان هست).



شیمی‌دانان پیام نور قم www.csq.ir

در اثر برخورد فوتون با مولکول ، مولکول در حالت پلاریزاسیون یا قطبش قرار می‌گیرد و بطور موقت قطبیده می‌شود ، یا بطور لحظه‌ای یک دو قطبی القایی ایجاد می‌شود (یک حالت مجازی و ناپایدار) که سریعاً در اثر آسایش یا نشر مجدد ، خطوط استوکس یا آنتی‌استوکس تولید می‌کند (پخش رامان)

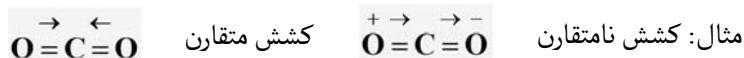
انرژی فوتون در پخش تغییر می‌کند ← پراکندگی غیر الاستیک

میزان جابجایی برابر با  $h\nu_1$  (فاصله بین دو تراز ارتعاشی یا چرخشی)

شیمی‌دانان پیام نور قم www.csq.ir

### قواعد گزینش

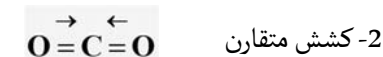
ارتعاشاتی در رامان فعال است که قطبش پذیری ( $\alpha$ ) مولکول را تغییر دهد.



مهمان دوقطبی در هر سیکل ، در یک جهت جابجا می‌شود. مهمان دوقطبی همگام با فرکانس ارتعاش نوسان می‌کند این ارتعاش در IR فعال است.

www.ShimiPedia.ir

شیمی‌دانان پیام نور قم www.csq.ir



در هر سیکل ارتعاش ، دو اتم اکسیژن ، در دو جهت مخالف حرکت می‌کنند ، و در کل تغییری در مهمان دوقطبی حاصل نمی‌شود ولی تغییر فواصل بین اتمی امکان تغییری در قطبش پذیری پیوند را ایجاد می‌کنند این ارتعاش در رامان فعال است.

### انواع پدیده های رامان

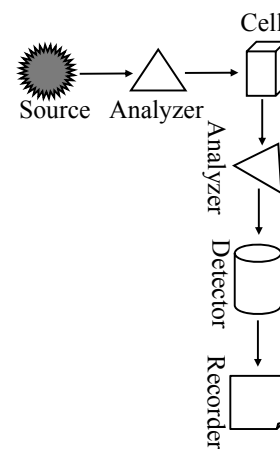
#### 1- رامان معمولی

فرکانس نور برخوردی سبب هیچگونه انتقال الکترونی نمی‌شود. انتقالات غیرمجاز ، فرآیند ضعیف ← نوار رامان مشاهده شده ضعیف ← حساسیت اندازه‌گیری کم

شیمی‌دانان پیام نور قم www.csq.ir

## شماي دستگاهي رامان

ساختمان دستگاهي Raman (اجزاء دستگاهي رامان اندازه‌گيري نور پراکنده توسط نمونه)



1- منبع تابش: ليزرها ← توليد اشعه تک طول موجي با شدت زياد.

2- منوکروماتور: شبکه و منشور (در مورد ليزرها لازم نيست).

علت استفاده از دو تکفام‌ساز

اولي: براي اندازه‌گيري و تعيين فرکانس تابشي (ليزر باشد اولي لازم نيست)

دومي: هدف فقط اندازه‌گيري نور پراکنده شده با فرکانس معين هست اين تکفام‌ساز بسيار مهم هست و توانايي در دفع نورهاي سرگردان را بايد داشته باشد .

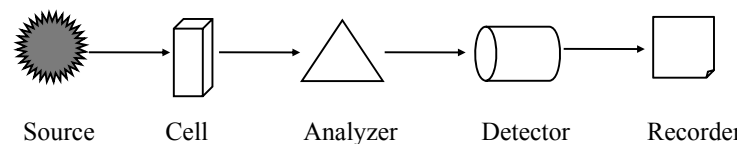
## 2- رامان رزونانسي Resonance Raman

فرکانس نور (فوتون) تابشي برابر (و يا نزديک به) فرکانس نوار جذبي الكتروني مولکول هست. پلاريزاسيون يا قطبش پذيري مولکولي تقويت مي‌گردد ← توليد طيف رامان قوي ← حساسيت بالا ← اندازه‌گيري غلظتهاي کم

مزايای ديگر ← گزينش پذيري ← ارتعاشات مربوط به واحد رنگ‌ساز تشديد مي‌گردند.

## اجزاء دستگاهي IR

همانند دستگاه UV-Visible مي‌باشد، (ولي اجزاء آن متفاوت هست)



1- منبع تابش:

مواد جامد خنثي که در اثر گرم شدن (بصورت الکتریکي) تابش پيوسته‌اي (نظير تابش جسم سياه) از خود ساطع مي‌کنند.

بسته به دماي گرم شدن، طول موج ماکزيمم تابش فرق مي‌کند و با عکس طول موج متناسب است.

اختلاف منابع زير با هم در شدت تابش است.

## 3- محل نمونه:

مايعات سل‌هاي شيشه‌اي (از نور معمولي استفاده مي‌شود) و جامدات بصورت پودر

جامدات را مي‌توان با KBr بصورت قرص تهيه کرد

اگر نمونه در اثر تابش نور ليزر تجزيه گردد نمونه را با سرعت مي‌چرخانند تا همه جاي آن به يك اندازه گرم شود.

## 4- دتکتور:

فوتو مالتی پلاير PMT

2- سل نمونه

الف- نمونه‌های گازی دارای سل‌های شیشه‌ای با پنجره NaCl (برای افزایش حساسیت آینه‌های انعکاس چندباره بکار می‌رود)  
NaCl: رطوبت‌گیر هست.  
AgCl: در اثر مواجهه با نور تیره می‌شود.  
CaF<sub>2</sub>: مناسب هست.

ب- نمونه‌های مایع

مایع خالص: قرار دادن مایع خالص بین دو قطعه یا بلور NaCl، AgCl یا CaF<sub>2</sub>.  
یا قرار دادن مایع خالص بین سلول ظریف با طول متغیر  
محلولها: حلال نباید طول موج IR را جذب کند.

## انواع منابع تابش در IR

الف- افروزه نرنست Nernst: استوانه‌ای از جنس خاک‌های نادر. عبور جریان الکتریکی از طریق سیم‌های پلاتینی متصل به دو انتهای استوانه انجام می‌گیرد و منبع داغ شده و تابش نشر می‌کند.

ب- Globar: میله‌ای از جنس سلیسیم کاربید هست و به طریق الکتریکی گرم می‌شود.

ج- سیم نیکرم: مارپیچ ساخته شده از نیکل-کرم است که بوسیله الکتریسیته تا حد التهاب داغ می‌شود.

3- منوکروماتور یا تکفام‌ساز

الف- منشور

جنس منشوردر ناحیه مادون قرمز نزدیک: کوارتز  
جنس منشوردر ناحیه مادون قرمز دور: NaCl و CaF<sub>2</sub>

ب- شبکه

4- آشکارسازها:

شدت تابش منبع کم هست

انرژی تابش فوتون IR کم هست ← اندازه‌گیری تابش مشکل هست.

ج- جامدات

در هر دو مورد فیلم نازک با سطوح صاف تهیه می‌کنند تا از وقوع انعکاس جلوگیری شود ← این کار با معلق نمودن جامد در محیط مادی شفاف که تشکیل یک مخلوط دو فازي به نام مل را می‌دهد انجام می‌گیرد.

تکنیک‌های مختلف معلق نمودن جامد در محیط مادی شفاف  
ج(1)- نمونه با یک هیدروکربن نفتی سنگین (نوجول) آغشته شده و قرص درست می‌شود و بین دو صفحه CaF<sub>2</sub> قرار می‌گیرد.

ج(2)- نمونه با KBr مخلوط شده قرص درست می‌شود

ب: آشکارساز حرارتی

ب(1)- ترموکوپل: دو فلز نامتشابه در دماهای مختلفی قرار می‌گیرد تولید پتانسیل الکتریکی در محل اتصال می‌نماید. تغییرات دمای تا حدود  $10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}$  را می‌تواند نشان دهد.

ب(2)- بولومتر: یک فلز یا نیم رسانا، که تغییر بزرگی در مقاومت الکتریکی خود بر حسب تغییرات دما نشان می‌دهد تغییرات مقاومت یا رسانش سیگنال را می‌دهد.

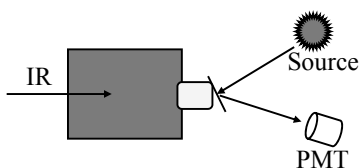
انواع آشکارسازها:

الف- فوتورسانا:

بلورهای نیم رسانا نظیر  $\text{PbS}$ ,  $\text{PbSe}$ ,  $\text{Ge}$ . جذب تابش باعث انتقال الکترون به تراز رسانا می‌گردد افزایش در رسانش یا کاهش مقاومت، متناسب با تعداد فوتونهایی هست که به سطح نیم رسانا می‌رسد.

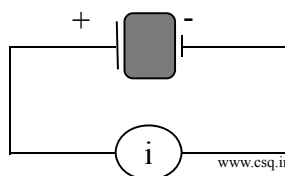
در ناحیه طول موجهای کوتاه IR قابل کاربرد است.

ب(3)- دتکتور Goly: دماسنج گازی  $\leftarrow$  انبساط گاز در اثر امواج IR  $\leftarrow$  تغییر فشار  $\leftarrow$  تولید signal

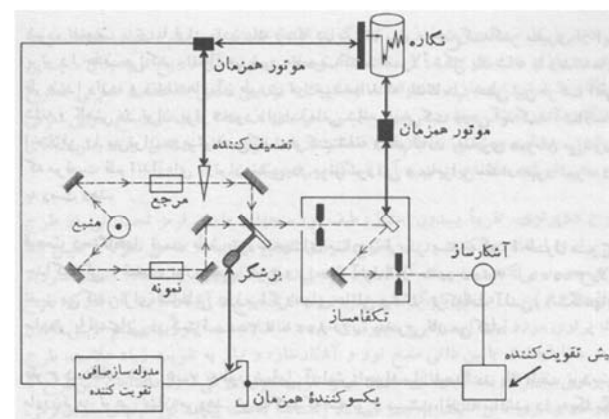


ب(4)- دتکتور پیزوالکتریک:

تغییرات گرما سبب تغییر در مهانهای دو قطبی الکتریکی می‌گردد  $\leftarrow$  تغییر در قطبش الکتریکی  $\leftarrow$  تغییر در جریان الکتریکی  $\leftarrow$  برای برقراری توازن  $\leftarrow$  اعمال جریان اضافی  $\leftarrow$  signal



دستگاههای دو شعاعی IR



شدت دو شعاع یکسان  $\leftarrow$  no signal  
شدت دو شعاع متفاوت  $\leftarrow$  تولید signal  
مزیت دستگاههای دو شعاعی  $\leftarrow$  حذف جذبهایی زمینه مربوط به گازهای اتمسفری  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  و...

## مشکلات در آنالیز توسط طیف سنجی IR

1- تعیین صفر درصد عبور: تقریباً انرژی به آشکارساز نمی‌رسد.

2- 100% عبور: ساختن دو Cell کاملاً مشابه مشکل هست.  
راه حل: baseline

3- عرض نوار پهن: انحراف از قانون Beer

4- وجود نورهای سرگردان ← استفاده از استاندارد داخلی

## تفاوت بین IR و Visible

محل قرارگیری λ-selector - دلیل: شدت بالای منبع در Visible و شدت پایین منبع در IR و حذف نورهای سرگردان در IR (نورهای سرگردان در IR جدی‌تر از Visible هست).

## کاربرد طیف سنجی IR

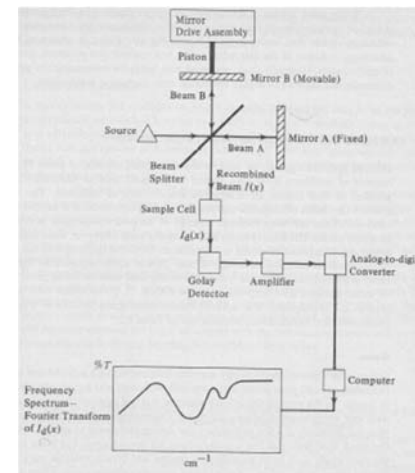
تجزیه کیفی: شناسایی ساختمان ترکیبات و اختصاصاً شناسایی گروه‌های عاملی  
تجزیه کمی: تکنیک جذبی مانند Visible

## تداخل سنج مایکل سون

Source با  $\lambda_1$  به A و B تقسیم می‌شود و سپس در بازگشت A و B مجدداً ترکیب میشوند.  
حداکثر خروجی ⇒ تداخل سازنده ⇒ A=B اگر

$$\text{اگر } \Delta B = \frac{\lambda_1}{4} \Rightarrow A \pm B = \frac{\lambda_1}{2}$$

تداخل تخریبی ⇒ خروجی آشکارساز حداقل  
فرکانسها همدیگر را تقویت و یا تضعیف می‌کنند.



$$f = \frac{v}{\lambda} = \frac{2v}{\lambda}$$

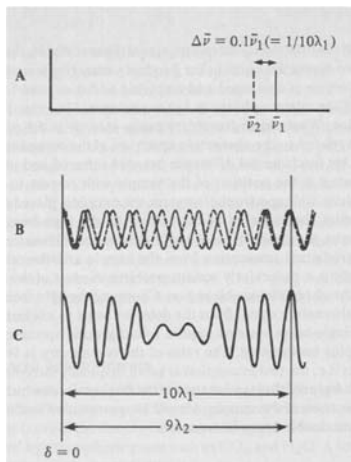
v: سرعت انتقال آینه  $\lambda$   
B: طول موج تابش  
f: علائم حاصل از آشکارساز  
مزایا: کاهش زمان طیف‌گیری

## اسپکتروسکوپی FT-IR

FT روشی که جایگزین استفاده از منوکروماتورهایی معمولی شده است.

در اسپکتروسکوپی معمولی طیف در حوزه فرکانسی است در هر لحظه یک فرکانس انتخاب می‌گردد و بقیه فرکانسها نادیده گرفته می‌شوند.

ولی در FT طیف در حوزه زمانی است شدت هر طیف نسبت به زمان رسم می‌گردد.





## اسپکتروسکوپی نشر شعله‌ای، جذب اتمی و فلورسانس اتمی

اسپکتروسکوپی اتمی متداولترین روشها برای اندازه‌گیری عناصر در مقادیر بسیار کم (trace) است

اساس: جذب و نشر و فلورسانس بخار اتمی است  
(اتم به حالت آزاد دارای ترازهای انرژی مجزا)

مهمترین قسمت در این اسپکتروسکوپی سل دستگاه است ← تولید اتمها یا یونها گازي آزاد

## منابع تولید بخارات اتمی (سل‌های اسپکتروسکوپی اتمی)

- شعله
- کوره
- قوس‌های مستقیم و پیوسته الکتریکی
- جرقه‌های الکتریکی متناوب
- اتم‌ساز الکتروترمال
- پلاسماي میکروموج
- پلاسماي رادیویی
- لیزر
- ...

## مشخصات منابع اتمی (اتم‌سازها) (حالت ایده‌آل)

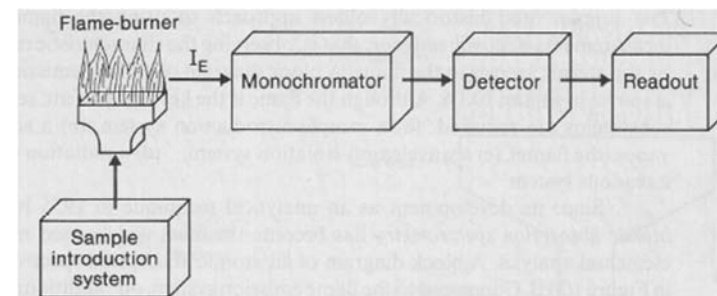
- 1- تبدیل نمونه به حالت گازی شکل، بدون نیاز به مراحل مقدماتی
- 2- تمیزه نمودن تمام عناصر در تمام غلظتها (تمیزاسیون کامل)
- 3- شرایط عمل یکسان برای تمام عناصر و نمونه‌ها
- 4- خطی بودن علامت تجزیه‌ای بر حسب غلظت برای تمامی عناصر ← عدم وجود اثر ماتریکس و تداخل
- 6- انجام آنالیزهای دقیق و صحیح (تکرار پذیر و تکنی‌پذیر)
- 7- مقرون به صرفه بودن (قیمت پایین و هزینه نگهداری کم)
- 8- کارکرد آسان و قابل اطمینان بودن

منابع اتم‌ساز (سل‌های اسپکتروسکوپی اتمی)

I- شعله  
انجام نشر اتمی، جذب و فلورسانس اتمی

## 1- شمای نشر اتمی

اساس: اندازه‌گیری تابش نشر شده از اتم، که منبع تحریک آن شعله هست.  
← تعیین غلظت نمونه



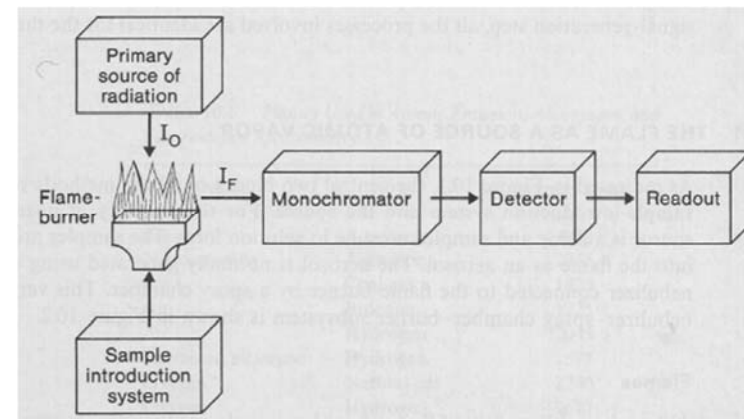
قسمتهای مختلف دستگاه نشر اتمی

الف- سیستم وارد کردن نمونه ب- اتم‌ساز (شعله)

ج- منوکروماتور د- آشکارساز

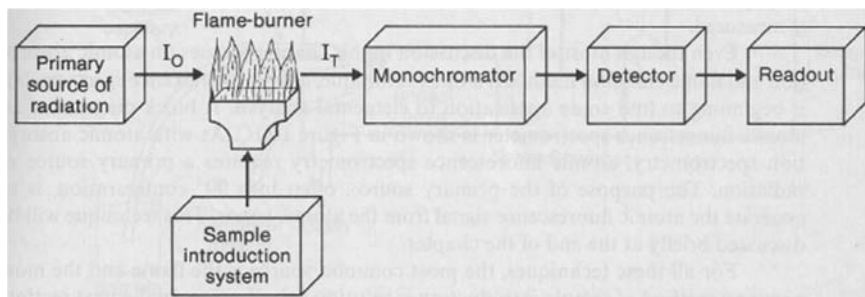
ه- ثبت

اساس: اندازه‌گیری تابش نشر شده از اتم‌ها، که منبع تحریک اتم، تابش الکترومغناطیس می‌باشد،  
 ← تعیین غلظت نمونه مجهول  
 (اندازه‌گیری تابش نشر شده در زاویه 90° نسبت به منبع تابش)



2- جذب اتمی

اندازه‌گیری میزان تابش جذب شده، توسط اتم‌های آزاد گازی شکل در شعله ← تعیین غلظت نمونه



انواع شعله‌های مورد استفاده

شعله استیلن- هوا

شعله استیلن- نیترون اکسید

مشخصات

- دارای درجه حرارت پایین‌تر  
 - غنی از سوخت ← تولید اتم‌های خنثی

- دارای درجه حرارت بالاتر  
 - حاوی گروه‌های NH, CN است که احیا کننده قوی است و از تشکیل اکسیدهای دیرگذار جلوگیری می‌کند

موارد کاربرد

در مورد عناصر سریع تجزیه شونده

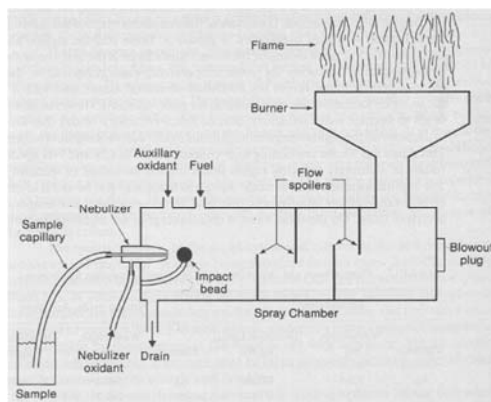
در مورد عناصر دیرگذار

مزایا

تشکیل اکسید در مورد عناصر به حداقل می‌رسد

عدم مزاحمت‌های تبخیری در شعله  
 جمعیت یونی زیاد است  
 ← کاربرد در نشر اتمی

سیستم واردکننده نمونه به شعله (جزئی از خود شعله اتم‌سازی) می‌باشد



نمونه در این سیستم باید به صورت محلول باشد.

توزیع نمونه: توسط مکش (خلا ایجاد) شده توسط گاز اکسیدان (معمولاً هوا) نمونه با فشار وارد محوطه اسپری می‌شود و با فشار زیاد بر روی Impact Bead برخورد کرده و بصورت ریز (پودری) در می‌آید و سپس وارد شعله می‌شود.

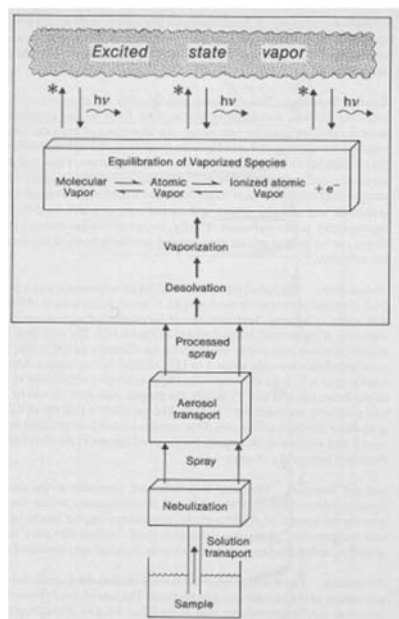
انواع شعله‌های مورد استفاده	شعله استیلن- هوا	شعله استیلن- نیترون اکسید
معایب	عدم کاربرد در عناصر دیر گداز	عدم کاربرد زیاد در جذب اتمی به علت یونیزه نمودن اتمها ← (کاهش جذب) ← کاهش جمعیت اتمها در حالت پایه
طول مشعل	10 سانتیمتر	5 سانتیمتر برای کاهش خطر پس زنی شعله
سرعت سوختن	کم	زیاد (ممکن است در اثر سوختن سریع و کم بودن سوخت، شعله بداخل فرو برود)

سایر شعله‌ها

الف: پروپان- هوا ، گاز طبیعی- هوا (دارای درجه حرارت کم) برای اندازه‌گیری عناصر سریعاً یونیزه شونده به روش نشری

ب: هیدروژن- هوا ، آرگون- هیدروژن- هوا برای تعیین عناصر  $As, Se, Sn$  به روش تولید هیدرید با تکنیک جذب اتمی

ج: هلیوم- اکسیژن- استیلن در فلوتورسانس سنجی اتمی بکار می‌رود.



مراحل و فرآیندهای تولید اتم‌های گازی شکل

## 1- Sample Transport انتقال محلول

حرکت محلول از طریق لوله موئین به طرف Nebulizer (ریزکننده)

عواملی که در این مرحله بایستی در نظر گرفته شوند.

الف- سرعت انتقال نمونه و استاندارد (باید یکی باشد)

← سرعت انتقال بستگی به سرعت گاز اکسنده دارد و باید ثابت باشد.

ب- ویسکوزیته محلول بایستی در نمونه و استاندارد یکی باشد.

### 3- Aerosol transport انتقال ذرات ریز

اساس: انتقال ذرات بسیار ریز به شعله از محفظه اسپری، Spray Chamber، و حذف ذرات درشت (افزایش کارایی اتمیزاسیون)

### 4- Desolvation حلال زدایی

جدا شدن حلال و یا تبخیر حلال از نمونه پودری یا قطرات ریز و تبدیل آن به نمک

عوامل موثر در سرعت حلال زدایی

اندازه ذرات، نوع حلال، زمان توقف در شعله، سرعت ذرات، نوع و ترکیب شعله، درجه حرارت شعله

### 2- Nebulization پودر یا ریز نمودن نمونه

اساس: تبدیل محلول به ذرات ریز و غبار مانند به توسط Nebulizer

(ایده آل: بایستی تمام نمونه به صورت ذرات ریز در بیابند 100%)

و برای اتمیزاسیون 100% در شعله، قطر ذرات باید خیلی کمتر از  $1-2\mu\text{m}$  باشد).

در عمل حدود 9% نمونه به صورت ذرات ریز و پودری در

می آیند و بقیه بصورت مایع از Drain خارج می گردد.

← راه حل استفاده از اتم سازهای الکتروترمال (کوره)

### 5- Vaporization تبخیر نمونه

تبدیل ذرات نمک به بخارات اتمی، مولکولی و یا یونی

تولید تداخلهای مهم و متنوع

عوامل موثر در تبخیر یا اتمیزه شدن نمونه

اندازه ذره، ترکیب درصد ذره، درجه حرارت شعله، زمان توقف ذره در شعله

مثال: تداخل فسفات در نشر کلسیم

در نسبت خاصی فسفات می تواند با Ca ترکیبی را تشکیل دهد و نشر کلسیم را کاهش دهد. راه حل ←

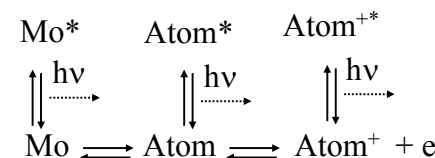
افزایش دمای شعله یا افزایش زمان اتمیزاسیون

مثال دیگر: مزاحمت Al در اندازه گیری Mg به طریق جذب اتمی

Mg در داخل  $\text{Al}_2\text{O}_3$  جذب می شود و جذب Mg کاهش می یابد.

راه حل ← افزایش زمان اتمیزاسیون، افزایش دمای شعله، حذف مزاحم توسط تشکیل کیلیت

### 6- تعادل بین اجزاء تبخیر شده



موارد مطلوب

الف- در جذب اتمی: اتمهای آزاد خنثی در حالت پایه

ب- در فلورسانس اتمی: اتمهای آزاد خنثی در حالت پایه

ج- در نشر اتمی: اتم خنثی برانگیخته شده

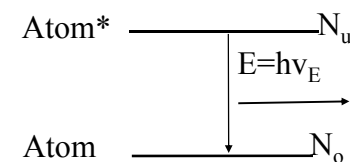
← لزوم کاهش ذرات مولکولی به حداقل ← تولید اتمهای خنثی ← استفاده از شعله پر حرارت و

کاهنده

## انواع اسپکتروسکوپی اتمی

1- اسپکتروسکوپی نشر شعله‌ای

اندازه‌گیری نشر حاصل از اتمها، منبع تحریک شعله (کم انرژی) است و انتقالات ساده هست.



اگر انرژی جذب شده و نشر شده باهم برابر باشند، انتقال را رزونانسی و خطوط طیفی حاصل را خطوط رزونانسی گویند. حساسیت وابسته به تعداد اتمهای برانگیخته توسط حرارت می‌باشد.

معایب شعله پرحرارت:

یونی شدن افزایش می‌یابد

راه‌حل: افزایش غلظت الکترون در شعله، یا عناصر سریع‌آیونیزه شونده به محلول می‌افزایند ← تولید الکترونها ← جذب الکترون توسط گونه‌های یونی و کاهش یونها در برابر اتمها ← افزایش یون/اتم

این اثر را تداخل یونی شدن گویند ← گونه‌های سریع‌آیونیزه شونده را بافر یونی شدن یا عوامل متوقف‌کننده یونی شدن گویند.

## معادله ماکسول بولتزمن

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

$N_u$ : تعداد اتمها در حالت برانگیخته  $N_o$ : تعداد اتمها در حالت پایه  
 $g_u$ : سهم آماری حالت برانگیخته، تعداد حالات دارای انرژی یکسان در اربیتال  
 $g_o$ : سهم آماری حالت پایه، تعداد حالات دارای انرژی یکسان در اربیتال  
 $k$ : ثابت بولتزمن  $T$ : دما ( $K^o$ )

احتمال توقف و حضور یک الکترون در یک تراز انرژی  $g = 2J + 1$   
 $J$ : ثابت جفت شدن راسل-ساندرز  $J = L + S$

s p d f  
0 1 2 3

$L$ : عدد کوانتومی گشتاور زاویه‌ای کل اربیتال  
 $S$ : عدد کوانتومی اسپین  $\pm 1/2$

تعداد اتمها در دمای معمولی در حالت برانگیخته کم هست

← لزوم استفاده از شعله‌های پرانرژی نیتروژن-اکسید-استیلن ← افزایش تعداد اتمها در تراز برانگیخته  
 ← افزایش حساسیت

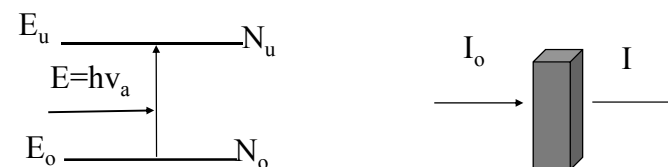
محدودیت کاربرد نشر در مقایسه با جذب

تراز نشری در اینجا خیلی کوچکتر از نوار جذبی است (02/0 الی 2/0 نانومتر)

← احتیاج به منوکروماتور با دقت تفکیک بالا داریم.

← استفاده از استاندارد داخلی

2- اسپکتروسکوپی جذب اتمی  
اندازه‌گیری جذب توسط اتم‌های خنثی



منبع نوری در جذب اتمی: دارای یک تک طول موج نشری باید باشد.

معایب استفاده از منابع نوری پیوسته بجای تک طول موجی:

- احتیاج به تکفام‌ساز بسیار گرانبیقیمت با قدرت تفکیک بالا ← کاهش بازده نوری ← کاهش حساسیت

استاندارد داخلی (Li برای اندازه‌گیری Na): اضافه نمودن مقدار دقیقاً معین

Li به هر دو استاندارد و نمونه Na

اندازه‌گیری نسبت  $\frac{I_{E_{Na}}}{I_{E_{Li}}}$  و تصحیح خطا

مزایای استفاده از استاندارد داخلی

منابع خطا از قبیل: تغییر در سرعت رسیدن محلول به شعله، دمای شعله و... تا

حدودی حذف می‌گردد.

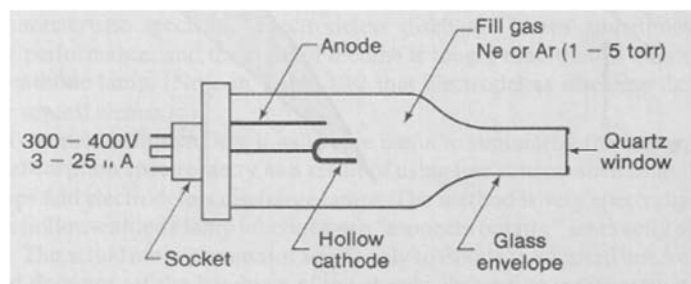
مشروط بر اینکه دو عنصر از لحاظ شیمیایی شبیه باشند به هم شبیه

باشند.

برای اندازه‌گیری جذب هر عنصر بایستی، طول موج نشری از همان عنصر تهیه شود و خود عنصر بعنوان

منبع نشری عمل کند.

لامپ کاتد توخالی



گاز پرکننده نئون: در صورت مزاحمت نئون ← استفاده از Ar

لامپهای تخلیه بدون الکتروود:

مقدار کمی از عنصر (و یا نمک آن) با مقدار کمی گاز بی‌اثر داخل حباب کوارتز محبوس شده است. حباب در داخل استوانه سرامیکی که به دور آن تشدید کننده رادیو فرکانسی پیچیده شده قرار دارد.

اعمال میدان رادیو فرکانسی ← یونیزاسیون گاز بی‌اثر ← برخورد یونها به اتمها ← تحریک اتمها و تولید طیف نشری فلز.

مزایا: عمر طولانی

$I_{au}$ : با بکار بردن HCl می توان حذف نمود.

$I_e$ : تنظیم منبع قبل از عبور تابش از شعله (chopper)،  
تنظیم قدرت (HCl)

$I_{ba}$ : تصحیح جذب زمینه (جذبهای حاصل از شعله، گونه های مولکولی، ماتریکس نمونه، اسیدها، نمکها و...)

اندازه گیری جذب اتمی  
در حالت تئوری (قانون بیر-لامبرت)

$$I_t = I_0(10^{-\epsilon bc})$$

در حالت عملی (قانون بیر-لامبرت)

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

$I_t$ : شدت نور عبوری

$I_{au}$ : منبع از لحاظ طیفی ناخالص (عدم جذب قسمتی از طیف)

$I_e$ : نشر اتمها

$I_{ba}$ : جذب زمینه

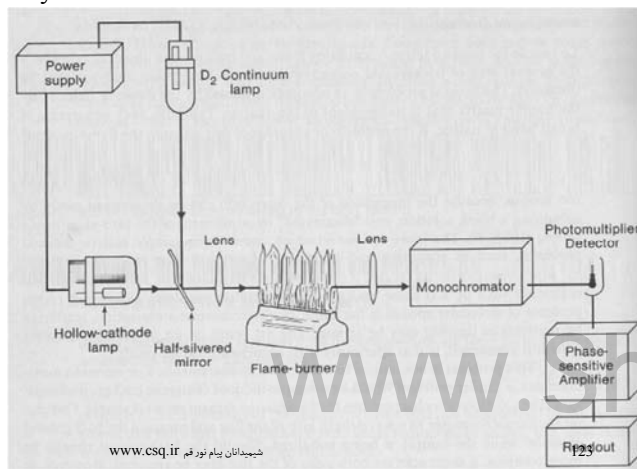
$I_s$ : پخش

رفع جذب زمینه: استفاده از منبع پیوسته به همراه HCl

$$A_{D2} = A_{background}$$

$$A_{HCl} = A_{background} + A_{Analyt}$$

$$A_{HCl} - A_{D2} = A_{Analyt}$$



دلایل غیرخطی بودن منحنی تجزیه ای در جذب اتمی

الف- نورهای سرگردان

ب- پهن شدن خطوط

ج- ناهمگنی دما و ساختمان فضایی مولکولها در شعله

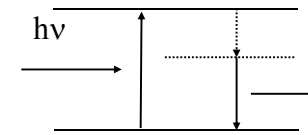
د- وجود خطوط غیرجذب شونده در طیف اتمی

اساس: اندازه گيري نور نشر شده از اتمهاي تحريك شده به شرطي كه منبع تحريك تابش الكترومغناطيس باشد.

انواع فلئورسانس

الف- رزونانسي: طول موج تحريك برابر طول موج نشر  
ب- ساده: طول موج تحريك متفاوت از طول موج نشر

ب(1): مستقيم ← تحريك به تراز بالاتر ← برگشت به تراز نيمه پايدار و نشر نور



### حساسيت Sensitivity

$$A = \epsilon b c$$

$$C \Rightarrow A = 0.0044$$

$\epsilon b = A/C$  شيب نمودار كاليراسيون

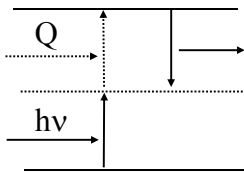
### حد تشخيص Detection Limit

كمترين مقداري از غلظت كه علامت آن با علامت حاصل از نويز اختلاف داشته

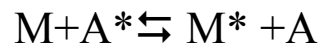
باشد.

$$A = 3\sqrt{n^2}$$

ب(2): مرحله اي



ج- فلئورسانس حساس شده



ميزان اتميزاسيون در شعله كم هست (كمتر از 100%) ← در مورد نمونه هاي رقيق حساسيت كافي ندارد

راه حل ← اتميزاسيون 100%

II ← استفاده از منابع اتم ساز با راندمان بالا ← كوره هاي الكتريكي ، لكتروترمال

گرم نمودن كوره ها بوسيله عبور جريان الكتريكي

انواع كوره ها: كربني ، نيكلي



## اسپکتروسکوپی رزونانس مغناطیسی هسته Nuclear Magnetic- Resonance (NMR)

NMR: اندازه گیری انرژی بین حالات مختلف انرژی

فرق با دیگر اسپکتروسکوپی ها (UV-Visible, IR, Raman, ...)

- شکافتگی بین ترازهای انرژی احتیاج به یک میدان مغناطیسی خارجی دارد.

- مطالعه ترازهای انرژی در هسته ها هست تا ترازهای انرژی الکترونی.

## اختلاف بین کوره و شعله

شعله	کوره	علامت
پیوسته	زودگذر	تجزیه آسان
بالا	پایین	محیط
تمیز	پیچیده	تصحیح زمینه
چندان مهم نیست	بسیار ضروری	

## رزونانس مغناطیسی هسته

در حضور میدان مغناطیسی قوی، انرژی هسته های عناصر مشخص به علت

خواص مغناطیسی ذرات، به دو یا چند تراز کوانتیده شکافته می شود.

انتقالات میان ترازهای انرژی القا شده مغناطیسی، با جذب تابش الکترو

مغناطیس با فرکانس معین صورت می گیرد.

## توانایی تکنیک NMR

- وسیله ای یا تکنیکی است برای تجزیه و تحلیل ساختمانی ترکیبات آلی

- مطالعه محیط اطراف همه گروه های عاملی و حتی اطراف اجزاء یک ترکیب

- تعیین مقدار یک ترکیب در مخلوط

- کنترل پیشرفت واکنش شیمیایی یک گونه در مخلوط

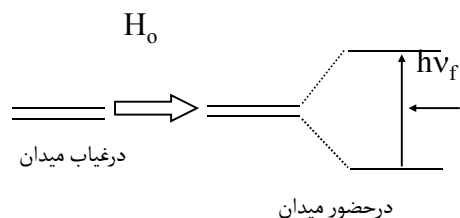
- تعیین پارامترهای سینتیکی و ترمودینامیکی فرآیندهای شیمیایی

## محدودیت NMR

- کم بودن حساسیت (در غلظتهای پایین قابل کاربرد نیست)

- کاربرد در نمونه های جامد مشکل هست.

اختلاف انرژی بین ترازهای کوانتومی مغناطیسی برای هسته‌ها (3-3000m) ← تابش در ناحیه فرکانس رادیویی (1/0 الی 100 مگا هرتز)



الکترونها نیز به همین نحو عمل می‌کنند (اختلاف انرژیها در این مورد بیشتر است) در ناحیه microwave - فرکانس 84 الی 104 مگا هرتز)

NMR: مطالعه جذب تابش فرکانس رادیویی توسط هسته را، رزونانس مغناطیسی هسته گویند (NMR).

ESR: مطالعه جذب تابش فرکانس رادیویی توسط الکترونها را، رزونانس مغناطیسی الکترون گویند (ESR).

اندازه حرکت زاویه‌ای ذرات بنیادی

فرض 1: ذرات باردار (مانند الکترون و هسته) حول محوری می‌چرخند و لذا دارای خاصیت اسپین می‌باشند.

فرض 2- اندازه حرکت زاویه‌ای همراه با اسپین ذره، مضرب صحیح یا نصف مضرب صحیح از  $h$  هست ثابت پلانک  $\frac{h}{2\pi}$

- جزء با حداکثر اسپین برای یک ذره بخصوص برابر است با عدد کوانتومی اسپین ( $I$ ) ← ذره دارای  $2I+1$  حالت مجزا (اسپین) (در یک میدان مغناطیسی یکتواخت، یک هسته با اسپین  $I$ ، دارای  $2I+1$  جهت‌گیری خواهد بود)

- جزء اندازه حرکت زاویه‌ای برای این حالتها در هر جهت انتخاب شده مقداری خواهد داشت برابر با  $-I, -I+1, \dots, I-2, I-1, I$

در غیاب یک میدان مغناطیسی خارجی حالتها فوق، دارای انرژیهای یکسان هستند.

مثال: عدد اسپین برای الکترون و پروتون برابر  $1/2$  هست. هر کدام دارای دو حالت اسپین هستند ( $1/2$  تا  $-1/2$ ) تا  $I -$  هسته‌های سنگین‌تر دارای اعداد اسپین در گستره صفر تا  $9/2$  هستند.

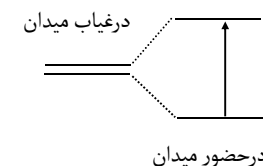
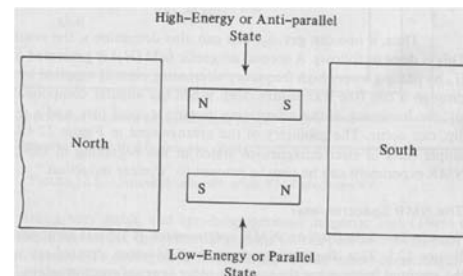
عدد کوانتومی اسپین برای هسته‌های مختلف

مثال	عدد کوانتومی اسپین I	تعداد نوترون	تعداد پروتون
$^{32}\text{S}, ^{16}\text{O}, ^{12}\text{C}$	0	زوج	زوج
$^{31}\text{P}, ^{19}\text{F}, ^1\text{H}$	2/1	زوج	فرد
$^{79}\text{Br}, ^{11}\text{B}$	2/3		
$^{13}\text{C}$	2/1	فرد	زوج
$^{127}\text{I}$	2/3		
$^{14}\text{N}, ^2\text{H}$	1	فرد	فرد

### ترازهای انرژی در یک میدان مغناطیسی

اگر یک ذره که دارای همان مغناطیسی است (ذره باردار دارای اسپین) به داخل میدان مغناطیسی خارجی نفوذ دهیم ذره طوری جهت گیری می کند که دو قطبی مغناطیسی آن ( $\mu$ ) (و یا محور اسپین آن) موازی (و در جهت) میدان خارجی قرار گیرد.

مثال: قرار گرفتن میله آهنربا در میدان مغناطیسی خارجی (انرژی پتانسیل بستگی به جهت گیری دو قطبی نسبت به میدان دارد)



خواص مغناطیسی ذرات بنیادی

از آنجایی که هسته باردار هست اسپین آن یک میدان الکتریکی را پدید می آورد یا تولید دو قطبی مغناطیسی می کند (که مشابه با عبور جریان الکتریکی از داخل یک سیم پیچ است)

دو قطبی مغناطیسی حاصل ( $\mu$ ) در طول محور اسپین جهت گیری می کند (مقدار آن از مشخصات ویژه ذره است)

عدد کوانتومی مغناطیسی  $m$

رابطه داخلی بین اسپین و همان مغناطیسی ذره ( $\mu$ ) سبب یک مجموعه از حالت‌های کوانتومی مغناطیسی می شود.

$m = I, I-1, I-2, \dots, -I$  عدد کوانتومی مغناطیسی

در مورد قبل بی نهایت جهت گیری برای همان دو قطبی امکان پذیر است.

ولی در مورد هسته ها، انرژی هسته ها به  $2I+1$  مقدار مجزا محدود است.

اگر هسته  $^1H$  با اسپین  $I=1/2$  باشد انرژی این حالات یا همان دو قطبی مغناطیسی فقط دو حالت  $-1/2, +1/2$  را خواهد داشت.

انرژی پتانسیل یک ذره با همان مغناطیسی ( $\mu$ ) (جزء همان در جهت میدان) در میدان مغناطیسی با قدرت  $H_0$  برابر است با:

$$E = -\mu_H \times H_0$$

(به تعداد بی نهایت تراز غیر کوانتیده)

ولی در مورد ذرات اتمی به تعداد کمی از ترازهای انرژی محدود است ذره با عدد اسپین  $I$  و عدد کوانتومی مغناطیسی  $m$

$$E = \frac{-m\mu}{I} BH_0$$

$H_0$ : قدرت میدان خارجی بر حسب gauss

$B$ : ثابت مگنتون هسته  $5.049 \times 10^{-24} \text{erg.gauss}^{-1}$

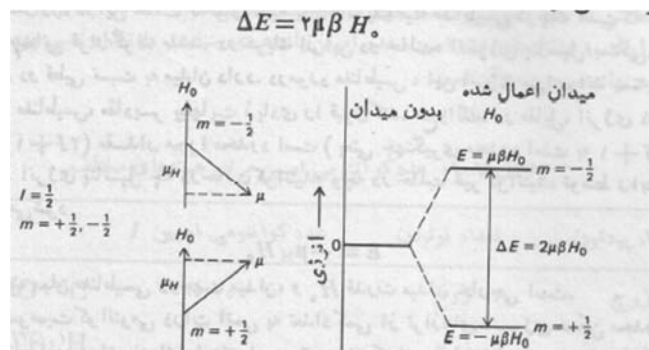
$\mu$ : همان مغناطیسی ذره (واحد مگنتون هسته ای)

مثال: برای پروتون  $\mu=2.7927$  و  $I=1/2$

$$m=+1/2 \Rightarrow E=-\mu B H_0$$

$$m=-1/2 \Rightarrow E=+\mu B H_0$$

دو تراز مربوط دو جهت گیری محور اسپین  $\pm 1/2$  نسبت به میدان مغناطیسی خارجی  $H_0$



بطور کلی اختلاف انرژی با رابطه زیر داده می شود :

$$\Delta E = \mu B \frac{H_0}{I}$$

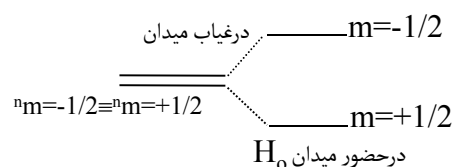
تحریک به تراز بالاتر با جذب فوتون  $h\nu$

$$h\nu = \Delta E = \mu B \frac{H_0}{I}$$

در مطالعات NMR میدان  $10^4$  گوسی را به کار می برند.  
انرژی فوتون تابشی (در محدوده فرکانس رادیویی)

$$\nu = \frac{\mu B H_0}{hI} = 4 \times 10^7 \text{ HZ}$$

تحریک شامل تغییر در جهتگیری همان دو قطبی مغناطیسی پروتون از موازی میدان به مخالف میدان



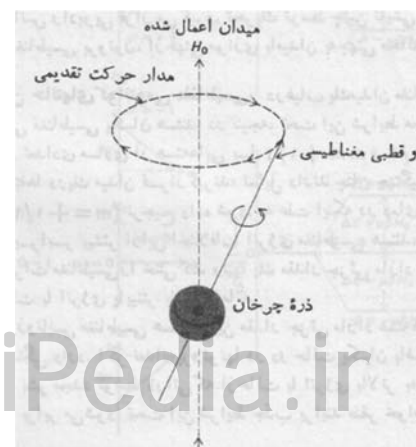
در حالت اعمال میدان ، ذرات تمایل دارند در حالت پایه بمانند.

ولی در دمای اتاق انرژی گرمایی  $\ll$  اختلاف دو تراز  $\ll$  ذرات در تراز بالا بیشتر است  $\ll$   
تعداد ذرات در حالت پایه کم  $\ll$  جذب فوتون کم  $\ll$  حساسیت کمتر

موفقیت NMR تعداد هسته ها در تراز با  $m=+1/2$  (تراز پایین)

جذب تابش

تا حال NMR بر مبنای مکانیک کوانتومی بحث شده است  
برای درک بهتر (جذب تابش) رفتار ذره باردار در یک میدان مغناطیسی  $H_0$  داشتن تصویر کلاسیکتر مفید است.



حرکت تقدیمی ذرات در یک میدان  
حرکت محور چرخنده در یک مسیر دایره ای حول میدان  
مغناطیسی

نیروی اعمال شده توسط میدان بر محور چرخش ، سبب  
حرکتی در جهت عمود بر صفحه نیروی می شود.

سرعت زاویه‌ای حرکت تقدیمی  $\propto$  (نیروی اعمال شده)  
 سرعت زاویه‌ای حرکت تقدیمی  $\propto$  (اندازه حرکت زاویه‌ای جسم / 1)

$$1) f = H_0 \times \mu B$$

$$2) \text{اندازه حرکت زاویه‌ای جسم چرخنده} = I \times h/2\pi$$

$$1,2 \Rightarrow \omega_0 = H_0 \mu B \times \frac{2\pi}{h}$$

$\omega_0$ : سرعت زاویه‌ای حرکت تقدیمی  
 $\mu$ : ممان مغناطیسی ذره  $H_0$ : قدرت میدان  $f$ : نیرو

$$\omega_0 = \frac{2\pi\mu B}{h} \cdot H_0 = \gamma H_0$$

$$\gamma = \frac{2\pi\mu B}{h}$$

$\gamma$  = ثابت زیرومگنتی (مقدار ثابت برای هر هسته)

$$\text{فرکانس حرکت تقدیمی} = \frac{\omega_0}{2\pi} = \nu_0 = \frac{\gamma H_0}{2\pi} \Rightarrow h\nu_0 = \frac{\mu B}{I} H_0$$

فرکانس مکانیک کوانتومی: انرژی تابشی لازم برای انتقال یک ذره چرخنده از یک حالت اسپینی به اسپینی دیگر

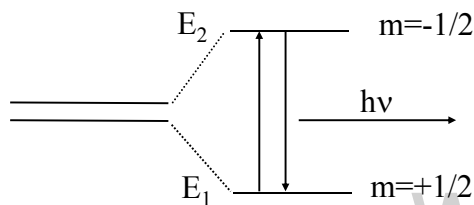
$$h\nu = \frac{\mu B}{I} H_0$$

فرکانس حرکت تقدیمی ذره و فرکانس مکانیک کوانتومی باهم برابرند  $\Leftarrow$  ارتباط بین فرکانس تابش جذب شده و قدرت میدان اعمال شده

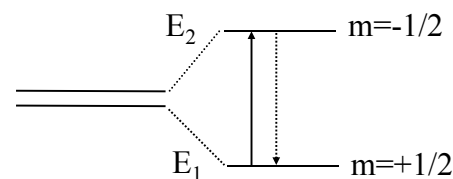
$$\nu_0 = \nu \Rightarrow \nu = \frac{\gamma H_0}{2\pi}$$

مکانیسم‌های برگشت هسته در حالت با انرژی بالاتر  
 (یا اسپین برانگیخته) به حالت با انرژی پایین‌تر

1- برگشت به تراز پایه با نشر انرژی  $h\nu$  (انرژی جذبی)  $\Leftarrow h\nu = \Delta E$  دارای احتمال پایین‌تر



2- فرآیندهای آسایش: مکانیسم‌های مختلف جهت انتقالات انرژی بدون نشر تابش  
 سرعت انجام فرآیندهای آسایش  $\Leftarrow$  بر روی طبیعت و کمیت یک علامت NMR موثر است.



هدف در NMR: اندازه‌گیری جذب در حضور میدان  $H_0$

- تعداد هسته‌ها در حالت پایین کم هست. اگر سرعت آسایش کم باشد  $\leftarrow$  تعداد هسته‌ها در حالت پایه به صفر نزول می‌کند  $\leftarrow$  علامت جذبی NMR برابر صفر می‌گردد.

- بنابراین برای تولید يك علامت جذبی قابل رویت  $\leftarrow$  فرآیند آسایش باید سریع باشد  $\leftarrow$  طول عمر حالت برانگیخته کوتاه باشد.

اشکال: اگر طول عمر حالت برانگیخته کوتاه باشد  $\leftarrow$  عرض خط جذبی زیاد  $\leftarrow$  مانع اندازه‌گیری‌های با تفکیک بالا

در نتیجه طول عمر حالت برانگیخته بواسطه وجود این دو اثر متضاد در حدود 1/0 الی 1 ثانیه باید باشد.

انواع آسایش

الف- طولی یا اسپین- شبکه

ب- مورب یا اسپین- اسپین

الف- طولی یا اسپین شبکه:

جذب انرژی اسپین در حالت بالاتر (برانگیخته) توسط هسته اتم‌های دیگر (شبکه)  $\leftarrow$  افزایش انرژی ارتعاشی و چرخشی شبکه (افزایش دما در اثر غیرفعال شدن باعث افزایش انرژی ارتعاشی و چرخشی می‌گردد)

ب- آسایش اسپین- اسپین

اگر دو هسته مجاور دارای سرعت تقدیمی یکسان باشد اما در حالت کوانتومی مغناطیسی (m) متفاوت باشد انرژی هسته در حالت انرژی بالاتر می‌تواند جذب انرژی با حالت پایین‌تر شود  $\leftarrow$  طول عمر متوسط هسته برانگیخته کم می‌شود  $\leftarrow$  پهن شدن خطوط طیفی اتفاق می‌افتد.

عوامل پهن شدن خطوط طیفی NMR

1- کوتاه بودن طول عمر حالت برانگیخته بواسطه آسایش اسپین- اسپین

$$\nu = \frac{\gamma H_0}{2\pi}$$

2- ناهمگنی در میدان اعمال شده بر نمونه

www.ShimiPedia.ir

2- انواع ناهمگنی

الف- وجود هسته‌های مغناطیسی دیگر در نمونه  $\leftarrow$  تولید میدان‌های موضعی توسط اسپین این ناخالصیها  $\leftarrow$  افزایش یا کاهش شدت میدان مغناطیسی خارجی بر روی هسته مورد نظر  $\leftarrow$  تولید شدت‌های مختلف از H به عوض  $\leftarrow$   $H_0$  تولید  $\nu$ ‌های مختلف به عوض تک  $\leftarrow$   $\nu$  عریض شدن نوار

ب- ناهمگونیها یا ناهمگنی میدان در خود منبع.

راه‌حل  $\leftarrow$  چرخاندن سریع نمونه

راه عملي

فرکانس نوسانگر را ثابت نگه می‌دارند و میدان  $H_0$  را بطور پیوسته تغییر می‌دهند و برای یک هسته معین قدرت  $H_0$  و فرکانس مستقیماً متناسبند.

$$\nu = \frac{\gamma H_0}{2\pi}$$

در نتیجه  $H_0$  می‌تواند به جای تغییرات فرکانس در محور افقی برای یک طیف جذبی قرار گیرد

اندازه‌گیری جذب

اندازه‌گیری کاهش شدت جذب در اینجا عملی نیست (به علت وجود تعداد کمی از هسته‌ها در تراز پایین‌تر)

- اندازه‌گیری تغییرات جذب فرکانس تابشی در میدان ثابت  $H_0$  اعمال شده (فرکانس منبع بطور پیوسته تغییر می‌کند و شدت تابش رادیو فرکانس ثبت می‌شود)  $\leftarrow$  اندازه‌گیری شدت علامت حاصل

معایب:

- 1- اشکالات در ساختن یک منبع نوسانگر با پایداری زیاد که فرکانس آن بطور پیوسته تغییر کند.
- 2- عدم وجود منوکروماتور مناسب (مانند منشور و شبکه) برای تابش فرکانس رادیویی (این روش در عمل امکان‌پذیر نیست)

## NMR توضیح اجزاء دستگاهی

1- مغناطیس:

مغناطیس دائمی یا سلنوئید فوق هادی  $\leftarrow$  تولید میدان مغناطیسی بسیار قوی 14000 gauss

2- مولد رویش میدان:

یک جفت سیم پیچ موازی با سطوح مغناطیس  $\leftarrow$  با تغییر جریان مستقیم در سیم پیچ  $\leftarrow$  میدان مؤثر را در سیم پیچها می‌توان تغییر داد.

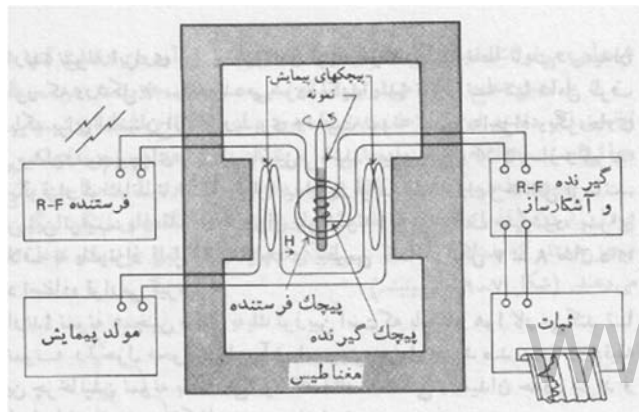
3- منبع فرکانس رادیویی:

فرکانس RF به یک زوج سیم پیچ که عمود بر میدان نصب شده‌اند خورنده می‌شود.

## انواع اسپکتروسکوپی NMR

- 1- دستگاههای با تفکیک بالا: برای تعیین ساختمان اطراف هسته‌ها
- 2- دستگاههای با خط پهن: برای تجزیه کمی

## اجزاء دستگاهی NMR



معیار اندازه‌گیری کمی (اندازه‌گیری سطح زیر پیکها)

1- سطح زیر پیک جذبی NMR ، رابطه مستقیم با تعداد هسته‌های ایجاد کننده پیک دارد.

2- ولی ارتفاع پیک وابسته به سرعت چرخش نمونه ، وجود ناخالصی در نمونه و واکنش‌های تبادل شیمیایی دارد ← که سبب پهن شدن و در نتیجه پایین آوردن ارتفاع می‌گردند ارتفاع معیار کاملاً درستی از غلظت هسته‌ها نیست.

#### 4- آشکارساز:

سیم‌پیچی که ظرف نمونه را احاطه نموده و بصورت عمود بر سیم‌پیچ منبع قرار دارد آشکارساز را انجام می‌دهد.

#### 5- ظرف نمونه:

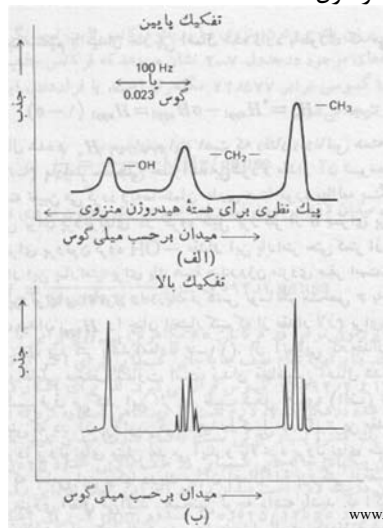
لوله شیشه‌ای به قطر 0.4mm حاوی محلول نمونه.  
چرخاندن نمونه با توربین هوا (حذف ناهمگنی در میدان ← تولید خطوط تیز با تفکیک بالاتر)

حلال نمونه (نمونه بصورت محلول است)  
- حلال نباید جذب داشته باشد.

برای NMR پروتون از  $CCl_4$  استفاده می‌کنند ← عیب حلالیت کم  
رفع عیب ← استفاده از  $CDCl_3$  (کلروفرم دوتریم دار)

#### کاربرد طیف بینی NMR در مطالعات ساختمانی

موقعیت ، شدت و حتی تعداد پیکهای جزء (گونه یا هسته) سازنده پیک بستگی شدیدی به محیط شیمیایی اطراف هسته جاذب دارد ← تعیین ساختمان مولکول



فرض: اندازه‌گیری طیف NMR جذبی توسط پروتون  
(اکثر ترکیبات پروتون در ساختمان خود دارند)

#### انواع آثار محیطی

##### 1- جابجایی شیمیایی

تغییر در فرکانس جذبی پروتون در اثر گروههایی که اتم هیدروژن به آن متصل شده و یا این گروهها در اطراف اتم هیدروژن مورد نظر قرار دارند را جابجایی شیمیایی گویند ← و متناسب با قدرت میدان و یا فرکانس نوسانگر هست.

##### 2- شکافتگی اسپین- اسپین

شکافتگی در طیف پروتون مورد نظر در اثر (اعمال میدان مغناطیسی حاصل از) اسپین پروتون همسایه را شکافتگی اسپین- اسپین گویند. ← مستقل از تغییرات فرکانس است.



اندازه‌گیری جابجایی شیمیایی یک مشکل عمده دستگاهی است.

$$\sigma H_{\text{applied}} \ll H_0 \text{ (میدان برآیند)}$$

مثال: فرکانس جذبی برای پروتون منزوی در  $H_0 = 10^4 \text{ gauss}$  برابر با  $\nu = 42.577 \text{ MHz}$  است

$$\nu = \frac{\gamma H_0}{2\pi} \quad \frac{\gamma}{2\pi} = \frac{\nu}{H_0} = \frac{42.577 \text{ MHz/gauss}}{10^4}$$

قدرت میدان لازم برای تولیدرزونانس یک پروتون منزوی در  $60 \text{ MHz}$  برابر است با:

$$H_0 = \frac{\nu}{\gamma / 2\pi} \Rightarrow H_0 = \frac{60}{42.577 \times 10^{-4}} = 14092.1 \text{ gauss}$$

منع جابجایی شیمیایی

جابجایی شیمیایی، از گردش الکترونهاي اطراف هسته تحت نفوذ میدان مغناطیسی اعمال شده ناشی می‌شود  $\leftarrow$  حرکت الکترونها تولید یک میدان مغناطیسی کوچک می‌کند  $\leftarrow$  هسته در معرض میدان مؤثر قرار می‌گیرد.

$\leftarrow$  اگر میدان تولیدی موازی میدان اعمال شده باشد تولید پیک در میدان کمتر از حالت منفرد

$\leftarrow$  اگر میدان تولیدی مخالف میدان اعمال شده باشد تولید پیک در میدان بزرگتر

$$H_0 = H_{\text{appl}} - \sigma H_{\text{appl}} = H_{\text{appl}}(1 - \sigma)$$

$H_{\text{appl}}$ : میدان اعمال شده لازم برای اینکه هر پروتون در فرکانس  $\nu$  اعمالی مورد نظر رزونانس نماید.  
 $\sigma$ : پارامتر حفاظتی (توسط دانسیته الکترونی اطراف هسته تعیین می‌شود و به ساختمان حاوی هسته مورد مطالعه بستگی دارد. برای هسته هیدروژن منزوی صفر است.)

مقیاسهای طولی برای NMR

- نوسانگر با فرکانس ثابت  $\nu = 40, 60, 100 \text{ MHz}$   
 - مغناطیس با میدان ثابت با اندازه‌ای مناسب  $14092 \text{ MHz}$  (می‌توان میدان را در محدوده چندین میلی‌گوس تغییر داد)

اندازه‌گیری قدرت مطلق میدان با صحت  $1/10^7$  امکان‌پذیر نیست.  
 ولی تعیین تغییر در قدرت میدان امکان‌پذیر است.

بنابراین بهتر است وضعیت پیکهای جذبی رزونانسی را نسبت وضعیت پیک رزونانس یک جسم استاندارد رسم کرد (که هر دو در یک زمان اندازه‌گیری می‌گردند)  
 حسن: اثر افت و خیزها در میدان ثابت مغناطیسی به حداقل می‌رسد.  
 استاندارد درونی  $\leftarrow$  جابجایی‌های شیمیایی را به صورتی مستقل از فرکانس نوسانگر می‌توان نشان داد.

برای یک پروتون در فرکانس  $60 \text{ MHz}$ ،  $\sigma H_{\text{applied}}$  برابر با 100 میلی‌گوس هست.  
 لذا در میدان اعمال شده تمامی تغییرات بین  $14092.1 - 14092.2$  قرار می‌گیرد.  
 بنابراین باید از دستگاهی استفاده کرد که در آن میدان مغناطیسی بتواند در یک گستره بسیار جزئی نسبت به تمام قدرت میدان تغییر کند.

$$\frac{0.025}{14000} \cong 2 \text{ ppm} \text{ یعنی در حدود}$$

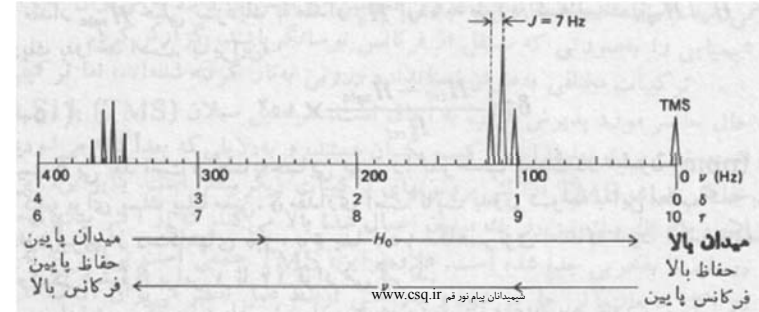
طراحی و توسعه چنین دستگاهی با این مرتبه از توانایی تفکیک مشکل است.

اما مقدار  $H_{\text{sample}}$  خیلی نزدیک به  $H_0$  هست بطوریکه  $H_0/H_{\text{sample}}=1$

$$\delta \approx \frac{(H_{\text{ref}} - H_{\text{sample}})}{H_{\text{ref}}} \times 10^6$$

$\delta$  بی بعد و کمیت بر حسب ppm (قسمت در میلیون) بیان می شود.  
برای هر نمونه  $\delta$  مقداری است ثابت (بدون توجه به  $\nu$  اعمالی) اکثراً  $\delta=1-12$

پارامتر دیگر جابجایی شیمیایی ( $\tau=10-\delta$ )



استاندارد درونی: تترا متیل سیلان  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$

(تمام پروتونها یکسان و  $\sigma$  برای اینها بیشترین مقدار است)  $\leftarrow$  ایجاد یک پیک تیز در میدان بالا  
 $H_0 = H_{\text{ref}}(1 - \sigma_{\text{ref}})$

$H_{\text{ref}}$ : قدرت میدان لازم برای تولید خط رزونانس TMS در فرکانس  $\nu$   
 $H_0$ : میدان برآیند

$$\sigma_{\text{ref}} = \frac{H_{\text{ref}} - H_0}{H_{\text{ref}}}$$

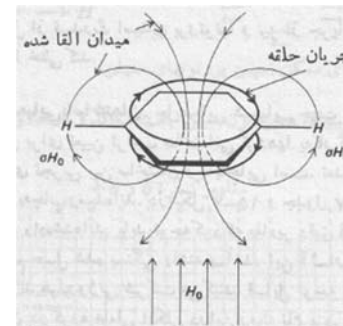
$$\sigma_{\text{sample}} = \frac{H_{\text{sample}} - H_0}{H_{\text{sample}}}$$

$H_{\text{sample}}$ : میدان لازم جهت تولید پیک نمونه  
 $\delta$ : پارامتر جابجایی شیمیایی

$$\delta = (\sigma_{\text{ref}} - \sigma_{\text{sample}}) \times 10^6$$

$$\delta = \frac{H_0(H_{\text{ref}} - H_{\text{sample}})}{H_{\text{sample}} \times H_{\text{ref}}} \times 10^6$$

نایزوتروپی مغناطیسی



مغناطیس پذیری بسته به جهت گیری حلقه نسبت به میدان مغناطیسی خارجی است.

جابجایی شیمیایی

جابجایی شیمیایی از میدان مغناطیسی ثانوی ناشی می شود که خود توسط گردش الکترونها در مولکول تولید می شود.

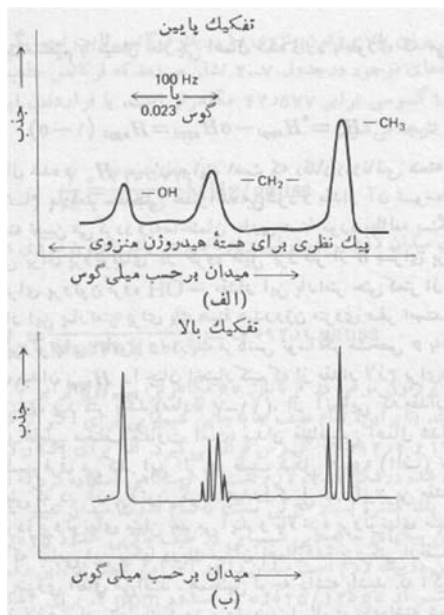
جریانهای الکترونی (جریانهای دیا مغناطیسی موضعی) خود توسط میدان مغناطیسی ثابت القاء می شوند و میدانهای ثانوی را بوجود می آورند که می توانند میدانی را که یک پروتون معین نسبت به آن عکس العمل نشان می دهد کاهش یا افزایش دهند.

مقدار حفاظ ایجاد شده توسط یک هسته رابطه مستقیم با دانسیته الکترونی اطراف آن دارد.

حلقه به جهت میدان عمود است  $\leftarrow$  میدان جریان از الکترونها  $\pi$  را در اطراف حلقه القا می کند.  
 $\leftarrow$  تولید میدان ثانوی خلاف میدان اعمال شده ،

این میدان ثانوی یک اثر مغناطیسی بر روی پروتون چسبیده به حلقه وارد می کند ، که این اثر در جهت میدان است  $\leftarrow$  بنابراین پروتون در میدان پایین رزونانس می کند.

### شکافتگی اسپین-اسپین

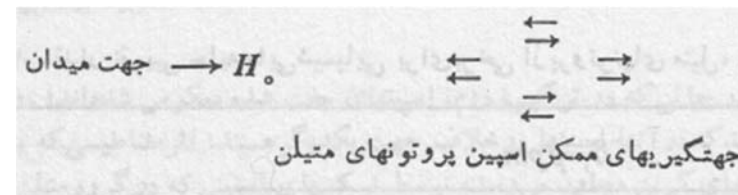


شکافتگی، در اثر اسپینهای یک سری از هسته بر روی رفتار رزونانس هسته دیگری ایجاد می‌شود. بین پروتونهای دو گروه، یک مقدار کم، تأثیر متقابل (جفت شدن) وجود دارد

طیف NMR اتانول

### مرحله اول) اثر پروتونهای متیلن، بر روی رزونانس پروتونهای متیل (در اتانول).

پروتون متیلن دو تا پروتون دارد ← هر پروتون برای خود دو حالت اسپینی دارد ← ترکیب اینها چهار حالت را می‌دهد.

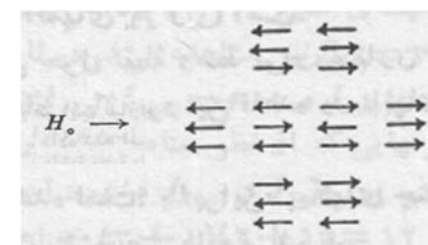


اثر مغناطیسی که به پروتونهای متیل در اتمهای کربن همسایه می‌رسد توسط ترکیبهای اسپینی، پروتونهای متیلن تعیین می‌شود.

### مرحله دوم) اثر پروتونهای متیل بر روی متیلن

اثر مغناطیسی که به پروتونهای متیل در اتمهای کربن همسایه می‌رسد توسط ترکیبهای اسپینی، پروتونهای متیلن تعیین می‌شود.

- 1- هر دو تا پروتون در خلاف جهت میدان جهت‌گیری کرده‌اند (میدان اعمال شده موثر کم می‌شود)
- 2- اسپینها در خلاف جهت هم هستند (میدان اعمال شده موثر زیاد می‌شود)
- 3- هر دو تا پروتون در جهت میدان جهت‌گیری کرده‌اند (ترکیبهای با اسپین مخالف تأثیری بر رزونانس پروتونهای متیل ندارد) ← 3 شکافتگی (وسطی دارای سطح 2 برابر است به علت مشارکت دو ترکیب اسپینی)



فاصله بین پیکهای مجاور به هم یک نوار چندتایی (بر حسب هرتز)، ثابت جفت شدن  $J$  گفته می‌شود.

## کروماتوگرافی فاز جامد و فاز مایع

کروماتوگرافی نام عمومی روشهایی است که به وسیله آنها دو یا چند ترکیب در مخلوط به توسط توزیع متفاوت بین دو فاز از یکدیگر جدا می شود.

فاز ساکن: جامد یا مایع

فاز متحرک: مایع یا گاز که در فاز ساکن جریان دارد.

تفکیک اجزاء مخلوط  $\leftarrow$  نتیجه تمایل متفاوت آنها نسبت به فاز ساکن است.

نامگذاری کروماتوگرافی: بر اساس فاز متحرک

LC: فاز متحرک مایع فاز ساکن مایع ، جامد

GC: فاز متحرک گاز فاز ساکن مایع ، جامد

تاریخچه:

- اولین بار توسط گیاه‌شناس روسی در سال 1906 نامگذاری شد  
جداسازی رنگدانه‌های گیاهی توسط فاز ساکن گچ  $\text{CaSO}_4$  و فاز مایع  
آتر- نفت

تمایل متفاوت رنگدانه‌ها به گچ  $\leftarrow$  سرعت متفاوت حرکت آنها به پایین ستون  $\leftarrow$  جدا شدن  
در طول ستون  
کروما (رنگ) + گرافی (نوشتن)

- کروماتوگرافی TLC یا لایه نازک

لایه نازکی از ماده جاذب بر روی صفحات شیشه‌ای یا صفحات دیگر قرار گرفته است.  
اساس: تمایل مختلف ترکیبات به لایه نازک  $\leftarrow$  حرکت با سرعت‌های متفاوت به بالا  $\leftarrow$  جدا شدن  
ذرات

- الکتروفورز کروماتوگرافی

اعمال میدان الکتریکی در کروماتوگرافی

- کروماتوگرافی گازی

معرفی توسط مارتین و جیمز در 1952 (بیشتر برای مخلوط‌های گازها ، مایعات و جامدات فرار بکار  
می‌رود)

- پیشرفت بعدی توسط مارتین و سینز در سال 1941 انجام گرفت.

کروماتوگرافی مایع-مایع (LLC)

فاز متحرک: مایع

فاز ساکن: مایع تثبیت شده روی سطح جامد غیرقابل اختلاط با فاز مایع متحرک

اساس  $\leftarrow$  بسته به میزان حلالیت بین دو فاز اجزاء مخلوط بین دو فاز پخش می شود.

جایزه نوبل در سال 1952 توسط مارتین و سینز

- کروماتوگرافی کاغذی: روش تفکیک مسطح بر روی ورقه‌های کاغذ صافی

اصول و اساس کروماتوگرافي مایع  
(نمونه‌هاي جدا شونده بایستی بصورت محلول باشند)

کروماتوگرافي جامد-مایع (ستوني)

- نمونه: در داخل مایع حل شده و سه جزئی است

- فاز ساکن: ذرات متخلخل جامد که در يك لوله باریک بلند به نام  
ستون انباشته شده‌اند

- فاز متحرك: حلال نمونه

اکثراً کروماتوگرافي در ستون های بسته انجام گرفته است

دلایل استفاده از سیستمهای بسته بعوض سیستمهای باز و سنتی

- ساخت راحت سیستمهاي جديد دستگاہي
- استفاده از پرکننده‌هاي ستون جديد
- تثبیت مایعات و جامدات در داخل ستون

مراحل آنالیز در کروماتوگرافي جامد-مایع (ستوني)

- 1- تزریق نمونه در داخل ستون — بالاي ستون
- 2- تمایل مختلف ذرات به فاز ساکن ← جذب و واجذب با سرعت متفاوت
- 3- حرکت حلال بطرف پایین ستون
- 4- حرکت ذرات با سرعت مختلف به سمت پایین
- 5- توزیع متفاوت ذرات بین دو فاز

$$K_x = \frac{[X]_s}{[X]_m}$$

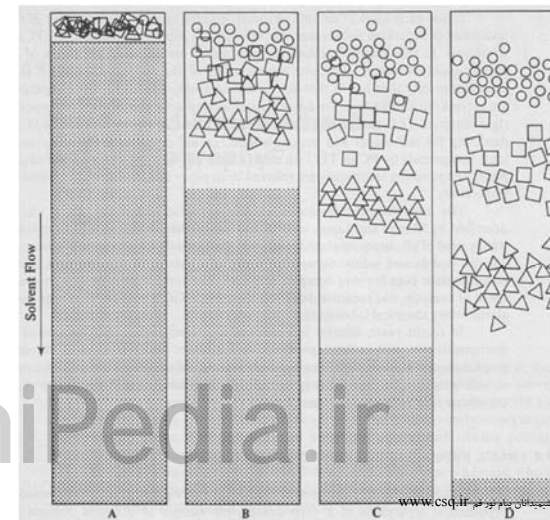
ضریب توزیع:  $K_x$

$[X]_s$ : غلظت نمونه در فاز ساکن جسم

$[X]_m$ : غلظت نمونه در فاز متحرك

$$X_m \rightleftharpoons X_s$$

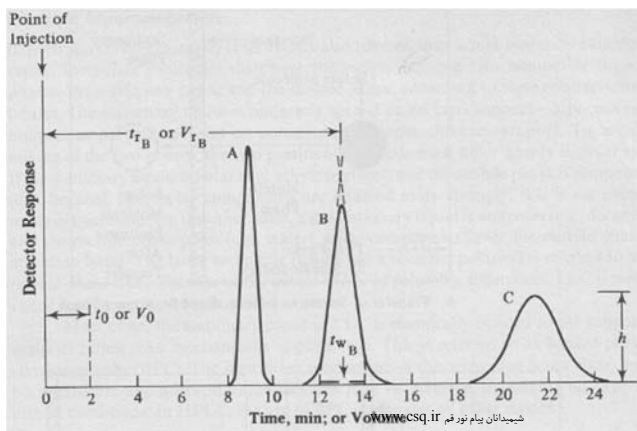
اگر  $K_x$  بزرگ باشد ذره دیرتر و اگر  $K_x$  کوچک باشد ذره زودتر ستون را ترك مي‌کند.



بدلیل ضریب توزیع متفاوت ←  
سرعتهاي نسبي حرکت اجزاء در طول  
ستون متفاوت خواهد شد  
← جدایش اجزا از یکدیگر

اندازه‌گیری غلظت

جمع‌آوری حجم معینی از فاز متحرک خروجی ← قرار گرفتن یک آشکارساز در انتهای ستون ←  
اندازه‌گیری online غلظت ذرات ← تعیین غلظت هر جز نسبت به زمان ← رسم تغییرات  
غلظت نسبت به زمان ← کروماتوگرام



181

انواع روشهای کروماتوگرافی مایع  
(طبقه بندی براساس مکانیسم تفکیک مواد از یکدیگر)

عمل جداسازی توسط فاز ساکن صورت می‌گیرد.  
ذرات یا مولکولهای حل شده در حلال بین دو فاز توزیع می‌گردند  
← انتقال از فاز ساکن به فاز متحرک و برعکس (مکانیسم توزیع)

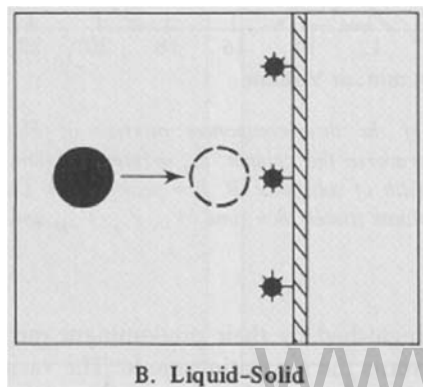
مکانیسم توزیع باعث پیدایش یکسری از روشهای کروماتوگرافی شده است

www.csq.ir

182

### 1- کروماتوگرافی جذبی LSC

اساس: برهم کنش بین ماده حل شده در فاز متحرک و نقاط فعال ثابت بر روی ماده جاذب جامد  
(فاز ساکن)



www.csq.ir

183

فاز ساکن  
ماده جامد دارای گروههای فعال سیلانول در سطح سیلیکاژل  
فاز متحرک  
مایع

### Normal phase (کروماتوگرافی نرمال):

فاز ساکن عمدتاً قطبی است پس برای جداسازی ترکیبات  
قطبی بکار می‌رود و ترکیبات غیرقطبی چندان جذب ستون  
نمی‌شوند.

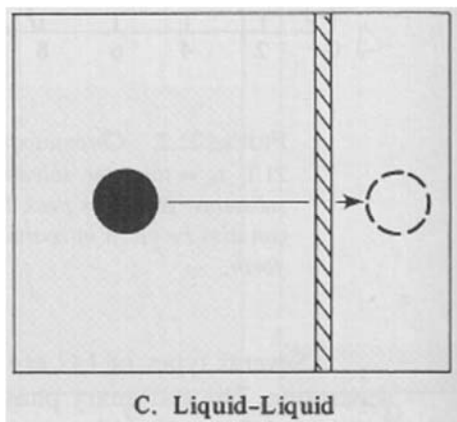
کاربرد: عمدتاً برای جداسازی ترکیبات قطبی (الکها و هیدروکربنها)  
بکار می‌رود.

www.csq.ir

184

## 2- کروماتوگرافی تقسیمی (LLC)

توزیع جسم حل شده بین دو فاز ساکن (مایع) و متحرک (مایع) بر حسب قدرت انحلال نسبی جسم بین دو فاز



C. Liquid-Liquid

فاز ساکن: مایع تثبیت شده بطور یکنواخت بر روی یک تکیه گاه بی اثر (جامد متخلخل با ساختار ظریف)

فاز متحرک: مایع

دو مایع (در فاز متحرک و ساکن) از لحاظ قطبیت متفاوتند ← عدم اختلاط دو فاز

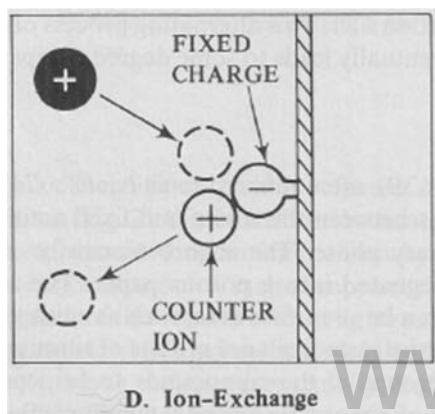
فاز ساکن قطبی (اتیلن گلیکول) فاز متحرک غیرقطبی (هگزان) ← NLLC

برعکس ، فاز ساکن غیرقطبی و فاز متحرک قطبی ← RLLC

کاربرد: جداسازی هومولوگها و ایزومرها

## 3- کروماتوگرافی تعویض یونی Ion Exchanger

اساس: رقابت بین یون مخالف (حلال) و یون حل شده برای تصاحب نقاط یونی در رزین



D. Ion-Exchange

فاز ساکن: Ion Exchanger یا مبادله کننده های یونی هستند که بر روی یک فاز جامد متخلخل تثبیت شده اند یا گروه های یونی هستند که به توسط پیوند شیمیایی با جامد پیوند یافته اند.

فاز متحرک: بافر آبی شامل یونهای مخالف سطح رزین هست و تمایل دارد که روی سطح رزین جذب شود

← جفت یون (یون مخالف حلال)

کاربرد: جداسازی یونهای فلزی در سیستمهای بیولوژیکی ، ترکیبات یونی محلول در آب

فاز ساکن: بی اثر از لحاظ شیمیایی. جامد شبکه‌ای سه بعدی خلل و خرج دار هست و دارای اندازه حفره‌های بخصوصی است.

فاز متحرک: مایعی است که جسم حل شونده را حلال دار می‌کند.

درجه بازدارندگی مولکول حل شده و توقف آن در فاز ساکن بستگی به اندازه مولکول (حلال پوشیده) نسبت به اندازه حفره دارد.

ذرات ریز یا مولکولهای ریز کلا در حفره‌ها نفوذ می‌کنند ← بازداري زياد

مولکولهای متوسط در بعضی حفره‌ها نفوذ می‌کنند ← بازداري متوسط

مولکولهای درشت نمی‌توانند در حفره‌ای نفوذ کنند ← زودتر خارج می‌شوند

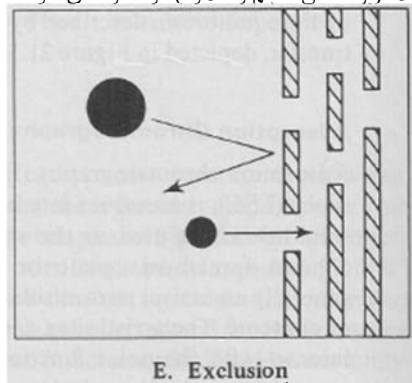
کاربرد: جدا نمودن ترکیبات آلی سنگین از مولکولهای کوچکتر، پلیمرها یا بیوپلیمرها

4- کروماتوگرافی طرد مولکولی

بر اساس اندازه مولکولها یا کروماتوگرافی نفوذ زلی

## Size exclusion Chromatography Gel Permission Chromatography

اساس: توزیع انتخابی مولکولهای حل شده (بر اساس حجم و اندازه) در حفره‌های فاز ساکن



www.csq.ir

189

www.csq.ir

190

کاربرد کروماتوگرافی مایع

- برای جداسازی ترکیبات غیرفرار (یونی، پلیمری)
- برای جداسازی ترکیبات ناپایدار حرارتی
- برای جداسازی ترکیبات فعال و پرتحرک (مواد بیولوژیکی)

محدودیت:

باید یک حلال مناسب برای نمونه موجود باشد.  
(فاز متحرک حلال نمونه باشد)

مزایا:

- 1- ترکیبات آلی 80% غیرفرارند
- 2- حد تشخیص پایین دارد (مقدار ماده کم)
- 3- آنالیز در درجه حرارت معمولی
- 4- تهیه نمونه‌های بسیار خالص

www.csq.ir

191

آنالیز توسط کروماتوگرافی

1- تجزیه کیفی

ملاک تشخیص کیفی: زمان بازداری  $t_R$  یا حجم بازداری  $V_R$  (در یک سیستم کروماتوگرافی برای یک ماده ثابت هست). اگر  $t_R$  دو ماده یکی باشد سیستم را عوض می‌کند.

2- تجزیه کمی

سطح زیر پیک ملاکی از غلظت می‌اشد،

www.csq.ir

192



$$V_r = V_m(1 + K'_x) = V_m + V_m \times \frac{V_s K_x}{V_m} = V_m + V_s K_x$$

حجم تهی (حجم مرده)  $V_m = F \cdot t_0$

سرعت جریان حلال شوینده (ml/min)  $V_r = F \cdot t_r$

حجم کل ستون  $V_m + V_s = V_t$

جداسازی یک گونه از گونه‌های دیگر در کمترین زمان ممکن  $t_r$

$K_x$  ضریب توزیع معیاری از  $t_r$  هست

$$K_x = \frac{[X]_s}{[X]_m} \quad K_x \uparrow = t_r \uparrow$$

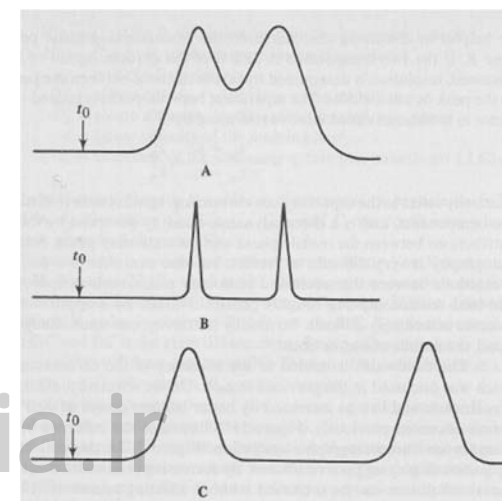
فاکتور ظرفیت  $K'$  کمیته عملی‌تر هست که می‌توان مستقیماً از کروماتوگرام تعیین کرد.

$$K' = \frac{X_{mol_s}}{X_{mol_m}} = \frac{V_s [X]_s}{V_m [X]_m} = \frac{V_s}{V_m} \cdot K_x$$

$V_s$ : حجم فاز ساکن در داخل ستون

$V_m$ : حجم فاز متحرک در داخل ستون

میزان دقیقی است که ستون می‌تواند ترکیبات را از هم جدا نماید.



جایگزینی  $V_r$  و  $V_m$

$$V_r = V_m(1 + K'_x) \Rightarrow K'_x = \frac{V_r - V_m}{V_m}$$

$$K'_x = \frac{t_r - t_0}{t_0}$$

فاکتور ظرفیت میزانی از زمان بازداری است.

در TLC درجه بازداری برای یک ترکیب  $R_f$  آنست

مسافت پیموده شده توسط حلال / مسافت پیموده شده توسط حل شده (مولکول)  $R_f =$

اکثراً نمودارهای کروماتوگرافی به شکل گوسی هست

مربوط به حرکات تصادفی هزاران ذره حل شده در منطقه کروماتوگرافی ربط

مثال: رفتار یک ذره حل شده در داخل ستون

- در طی مهاجرت چندین هزار بار بین فاز ساکن و متحرک منتقل می‌شود.
- زمان صرف شده در هر فاز شدیداً نامنظم است و وابستگی معکوس به جذب تصادفی انرژی گرمایی کافی از محیط به منظور انتقال به فاز
- در برخی موارد زمان توقف در یک فاز گذراست و در سایر موارد ممکن است این زمان نسبتاً طولانی باشد.
- فرض: ذره فقط وقتی که در فاز متحرک هست می‌تواند حرکت کند و مهاجرت آن به پایین ستون نامنظم است.

عدم حرکت مولکولها با یک سرعت ثابت و پخش و پراکندگی مولکولها با سرعت‌های متفاوت تشکیل منحنی‌های گوسین مرکز این نوار (مقدار  $K'$ ) سرعت متوسط حرکت مولکول است

$$N = \left( \frac{t_r}{t_w} \right)$$

$N$ : تعداد بشقابکها یا سطوح نظری که در هر کدام از اینها تعادل توزیع ترکیب بین فاز متحرک و ساکن برقرار است.

$N$  زیاد و جداسازی بهتر و قدرت جداسازی بیشتر خواهد بود.

کمیت دیگر کارائی HETP (H)

$$\uparrow N \leftarrow H = L = \frac{L}{N} \rightarrow$$

سهام  $H$  در پهن شدن ، یا منابع تعریض منطقه

سه فرآیند کنترل شده سینتیکی پیک ها را پهن می‌کنند

- 1- نفوذ گردایی eddy diffusion
- 2- نفوذ طولی longitudinal diffusion
- 3- انتقال جرم غیرتعادلی

عوامل تعیین کننده: سرعت جریان فاز متحرک ، اندازه ذرات فاز ساکن ، سرعت نفوذ ، ضخامت فاز ساکن

- تغییرپذیری زمان اقامت و سرعت متوسط حرکت نسبی ذرات نسبت به فاز متحرک متغیر است

- برخی ذرات فردی ممکن است به دلیل اینکه اتفاقاً بیش از حد متوسطی به فاز ساکن ملحق بوده‌اند کند حرکت کنند.

- برخی به دلیل وارد شدن تصادفی در فاز متحرک ، با سرعت زیادی حرکت کنند

نتیجه این فرآیندهای تصادفی (فوق)

گسترده‌گی متقارن سرعتها در اطراف مقدار میانگین هست.

با حرکت منطقه به طرف پایین ستون ، پهنای زیاد می‌شود زیرا زمان زیادتری برای تحقق گسترده‌گی وجود دارد.

www.ShimiPedia.ir

پهنای پیک  $\propto$  زمان اقامت در ستون

پهنای پیک  $\propto$  عکس سرعت جریان فاز متحرک

### 1- نفوذ گردایی (H<sub>ed</sub>) eddy diffusion

تعدد مسیرهایی که بوسیله آن مولکول می‌تواند راه عبور خود را از درون ستون پر شده پیدا کند

- ← طول مسیرهها متفاوت
- ← زمان اقامت برای مولکولها متفاوت
- ← تعریض در نوار

A: به اندازه ذرات فاز ساکن ربط دارد  
 ← مواد پرشده ذرات ریز و همگن

معادلاتی هستند که عکس کارایی 1/N و یا H را به عوامل مختلف ارتباط می‌دهند.  
 ساده‌ترین این مطالعات وان دیتمتر هست  
 ← برای کروماتوگرافی گازی

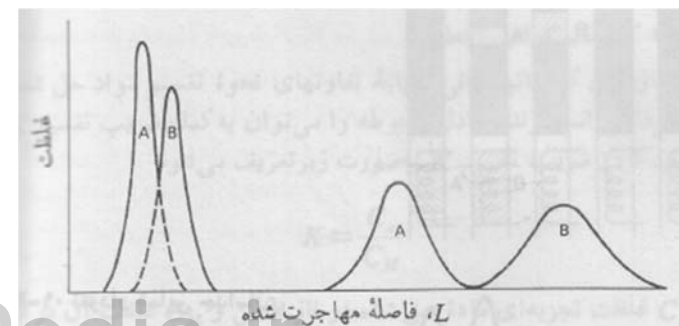
ارتباط بین سرعت جریان فاز متحرک (u) و عکس کارایی ستون (H)

$$H = A + B/u + Cu \text{ (حالت ساده)}$$

- A: نفوذ گردایی
- B: نفوذ طولی
- C: انتقال جرم غیرتعدادی

### 3- انتقال جرم غیر تعادلی

اگر سرعت جریان فاز متحرک زیاد باشد ← تعادل واقعی بین فازها تحقق نمی‌یابد ← پهن شدن پیک



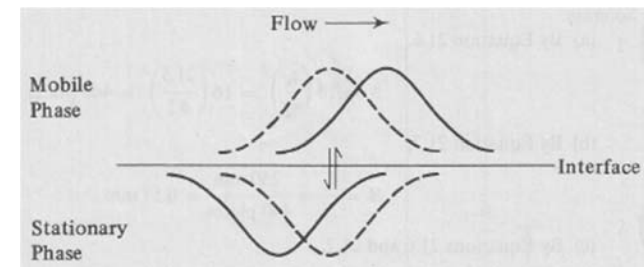
### 2- نفوذ طولی (H<sub>ld</sub>) longitudinal diffusion

گرایش مولکولها به مهاجرت از قسمت مرکزی غلیظ نوار به طرف نواحی رقیقتر هر دو طرف ستون  
 ← در هر دو فاز متحرک و ساکن روی می‌دهد و باعث تعریض نوار می‌گردد.

در GC (در فاز متحرک گاز) مهم هست است تا در LC.

نفوذ گازها 10<sup>n</sup> برابر نفوذ مایعات هست و در LC مهم نیست.

نفوذ طولی ∝ 1/u or t



- هر چقدر زمان زیاد با  $u$  کمتر باشد زمان بیشتری برای حصول تعادل در اختیار است  $\leftarrow u \propto C$

- هر چقدر ضخامت فاز متحرك کمتر باشد ، كانالهاي فاز متحرك باریك باشد مولكولهاي حل شده سریعاً به فاز ساكن مي رسند و تعادل واقعي و بهتر برقرار مي گردد

6 (لایه های مایع نامتحرک بر روی فاز ساکن باید تا حد امکان کم باشد)

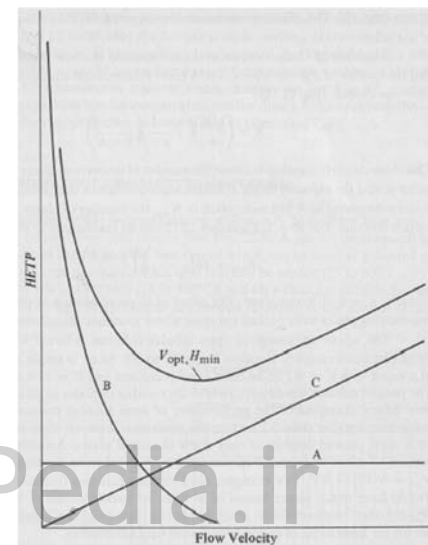
الف- در ابتدای جبهه منطقه

فاز متحرك با فاز ساكن جديد در ارتباط هست  $\leftarrow$  تعادل به طور لحظه اي ايجاد می شود  $\leftarrow$  ماده حل شده در فاز متحرك حل می شود تا در فاز ساكن  $\leftarrow$  ماده حل شده در ابتدا قدری زودتر از حد مورد انتظار از ستون خارج می شود.

ب- در انتهای جبهه منطقه

سرعت انتقال مولكولهاي حل شده از فاز ساكن به متحرك لحظه اي نیست بدلیل سرعت زیاد فاز متحرك  $\leftarrow$  سرعت انتقال به فاز متحرك کم هست  $\leftarrow$  ماده حل شده بیشتر در فاز ساكن می ماند  $\leftarrow$  مدت زمان لازم برای خارج شدن ماده از فاز ساكن افزایش می یابد  $\leftarrow$  دنباله منطقه بیش از دنباله مورد انتظار آن در صورت بودن وقت جهت برقرار شدن تعادل ، کشیده می شود.

نمودار معادله وان دیتمتر (وابستگی  $H$  به سرعت فاز متحرك در مورد GC)



$$H = A + B/u + Cu$$

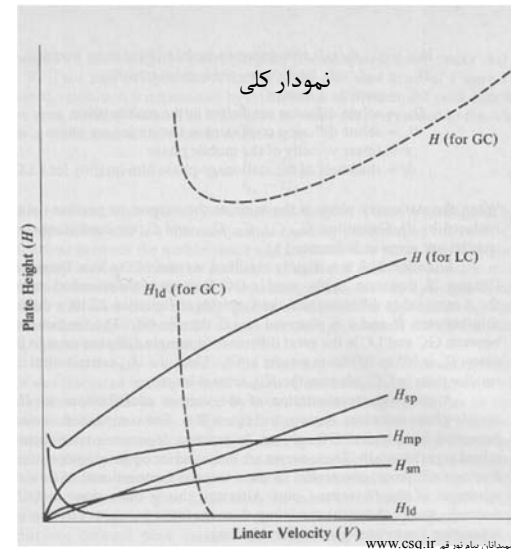
-  $H_{sp}$ : انتقال جرم ماده حل شده به داخل فاز ساکن  
 -  $H_{sm}$ : مقدار ماده در داخل فاز متحرك بی حرکت  
 -  $H_{mp}$ : انتقال جرم ماده حل شده در فاز متحرك

هر چقدر تعادل بهتر برقرار شود سهم انتقال جرم غیرتعادلی کمتر است سرعت تعادل بالاتر  $\leftarrow$  سرعت انتقال جرم بالاتر

عوامل افزایش دهنده سرعت انتقال جرم

کاهش عمق خلل و خرج ، افزایش سرعت نفوذ ترکیب یا کاهش ویسکوزیته ، کاهش  $K'$  (زمان کمی مولکول در فاز ساکن بماند)

این معادله شکل تغییر یافته معادله وان دیتر هست که در GC بکار می رود. ← هدف تعیین بهترین سرعت فاز متحرک هست.



در عمل رابطه بین  $H$  و  $u$  بطور تجربی تعیین می گردد

تأثیر تک تک عوامل بر روی ارتفاع بشقابک فرضی یا سطح نظری یا پهن شدن نوار (حالت کلی تر)

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

$H_{sp}$ : انتقال جرم مربوط به فاز ساکن

$H_{ed}$ : پخش گردابی

$H_{mp}$ : انتقال جرم مربوط به فاز متحرک

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

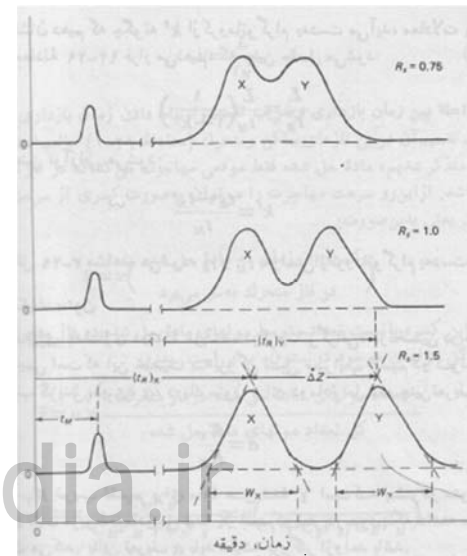
$H_{ld}$ : پخش و نفوذ طولی ماده حل شده (در LC می نیمم در GC ماکزیمم)

شیمیدانان پیام نور قم www.csq.ir

209

210

قدرت تفکیک در کروماتوگرافی



اختلاف بین LC, GC در وابستگی کارائی ستون به عوامل مختلف

- ضریب نفوذ نمونه

ضریب نفوذ نمونه در مایعات و گازها متفاوت می باشد. سهم  $H_{ld}$  در LC بسیار کمتر از GC هست (در LC فقط در سرعت های پایین قابل توجه هست ضرایب پخش ماده حل شده در مایعات 10 مرتبه کوچکتر از گازهاست)

- انتخاب سرعت جریان فاز متحرک

در GC در  $H$  می نیمم  $u$  را انتخاب می کنند ولی در LC در سرعت های بالاتر از  $u_{min}$  را انتخاب می کنند چون سرعت خیلی کم هست و زمان جداسازی طولانی می گردد.

www.ShimiPedia.ir

$$\alpha = \frac{t_{rB} - t_0}{t_{rA} - t_0} = \frac{K'_B}{K'_\Delta}$$

$\alpha$  توانایی سیستم در تفکیک و تمیز بین دو جز، تحت تأثیر توزیع نسبی ترکیب حل شده بین فاز متحرک و ساکن است.

هر چقدر  $1 < \alpha$  باشد جداسازی ساده تر هست.

$$R = 2 \times \frac{t_{rB} - t_{rA}}{t_{wA} + t_{wB}}$$

قدرت تفکیک با فاصله بین ماکزیمها  $t_{rA}$  -  $t_{rB}$  و عرض پیکها تعیین می گردد.

اگر  $R=1$  حداقل جداسازی  
اگر  $R=1.5$  جداسازی کامل است  
تداخل دو نوار  
%2 - %1

جدائی و فاصله بین پیکها متناسب با ضریب گزینش پذیری یا بازداری نسبی هست.

- 1)  $K_x = \frac{[X]_s}{[X]_m}$  - ضریب توزیع
- 2)  $K'_x = \frac{\text{mol}_s}{\text{mol}_m} = \frac{V_s}{V_m} \cdot K_x$  - فاکتور ظرفیت
- $V_r = V_m(1 + K'_x) \Rightarrow K'_x = \frac{V_r - V_m}{V_m} \Rightarrow K'_x = \frac{t_r - t_m}{t_m}$
- 3)  $N = \left(\frac{t_r}{t_w}\right)^2 \quad L/N = H$  - کارائی ستون
- 4)  $R = 2 \frac{t_{rB} - t_{rA}}{t_{wA} + t_{wB}} \quad R = \frac{\sqrt{N}}{4} \left(\frac{\alpha - 1}{\alpha}\right) \left(\frac{K'}{1 + K'}\right)$  - قدرت تفکیک
- 5)  $\alpha = \frac{t_{rB} - t_0}{t_{rA} + t_0}$  - ضریب گزینش پذیری

تفکیک مورد انتظار با توجه تعداد معین بشقابکها  
(معادله دیگر)

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

$K'$ : فاکتور ظرفیت مربوط به گونه دیر خارج شونده  
 $\alpha$ : ضریب گزینش پذیری  
 $N$ : کارائی ستون  
 $R_s$ : قدرت تفکیک

## کروماتوگرافی گازی (GC)

فاز متحرك: گاز

حرکت اجزاء و ترکیبات در ستون و یا جدا شدن آنها از یکدیگر ← تابع نفوذ و پخش متفاوت این ترکیبات در فاز گازی

علت جدا شدن ترکیبات از یکدیگر ← متفاوت بودن ثابت توزیع در فاز متحرك

تفاوت عمده کروماتوگرافی مایع و گازی ← خواص فیزیکی متفاوت فاز متحرك

دو نوع پدیده در کروماتوگرافی دخالت دارد.

- استاتیکی یا تعادلی (بر مبنای ترمودینامیک)

- دینامیکی یا جریانی (بر مبنای سینتیکی)

$$V_r' = V_r - V_0$$

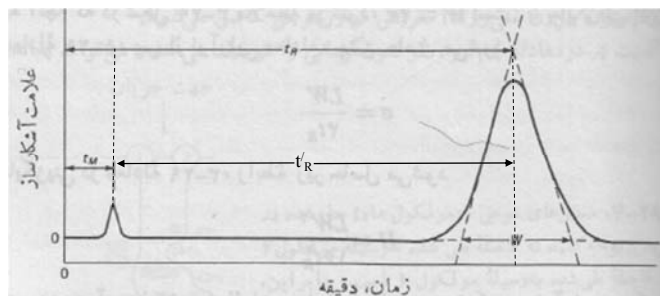
$$t_r' = t_r - t_0$$

$t_0$ : زمان مرده یا زمان عبور برای جزئی که در ستون توقفي ندارد

$t_r$ : زمان بازداری

$t_r'$ : زمان بازداری تنظیم شده

$V_r$  و  $t_r$ : حجم فاز شوینده و زمان عبور فاز شوینده



$$V_r = t_r \cdot F_c$$

$F_c$ : سرعت جریان تنظیم شده  
 $F_0$ : سرعت جریان در انتهای ستون

$$F_0 = \frac{\Delta V(\text{ml})}{\Delta t(\text{min})}$$

$$F_c = F_0 \times \frac{T_c}{T_A} \times \frac{P_A - P_{H_2O}}{P_A}$$

$P_{H_2O}$ : فشار بخار آب در شرایط محیط (در دمای محیط)

$P_A$ : فشار محیط

$T_A$ : درجه حرارت محیط

$T_c$ : دما در داخل ستون

$F_c$ : سرعت جریان تنظیم شده

اگر فاز متحرك مایع باشد سرعت آن ( $V$ ) به موقعیت محوري ستون بستگی ندارد. چون مایعات تراکم پذیر نیستند ، ولي گازها تراکم پذیرند.

از این رو حجم تنظیم شده  $V'_T$  بایستی تصحیح گردد تا حجم خالص  $V_n$  بدست آید

$$\bar{v} = Jv_0$$

$\bar{v}$ : سرعت جریان در ستون  
 $v_0$ : سرعت جریان در انتهای ستون گاز

$$J = \frac{3}{2} \left[ \frac{\left(\frac{P_i}{P_o}\right)^2 - 1}{\left(\frac{P_i}{P_o}\right)^3 - 1} \right]$$

$P_i$ : فشار ورودی  
 $P_o$ : فشار خروجی  
 $V_s$ : حجم فاز ساکن  
 $V_m$ : حجم فاز متحرك

$$\frac{\bar{v}}{t} = J \cdot \frac{v_0}{t} \Rightarrow \bar{F} = JF_o$$

$$K = \frac{C_s}{C_m} = \frac{n_s / v_s}{n_m / v_s}$$

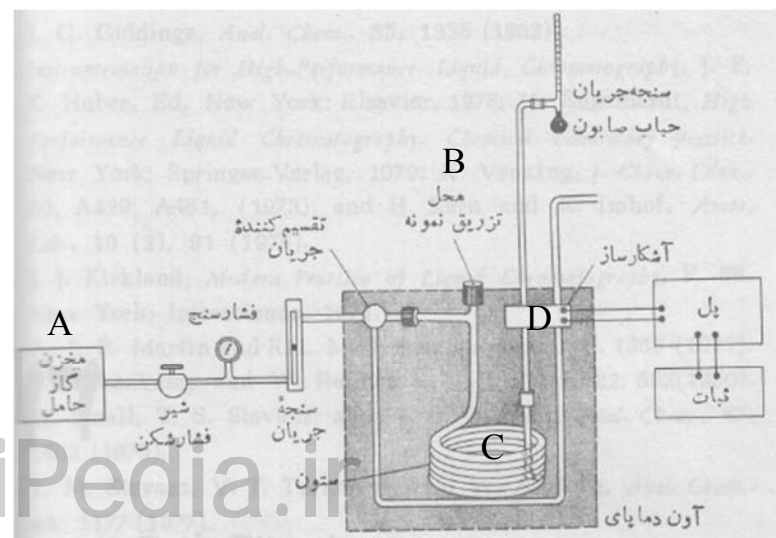
$$1) V_g = \frac{273 \cdot V_n}{T_c \cdot W_s} \quad 2) PV_n = nRT_c \Rightarrow V_n = \frac{nRT_c}{P}$$

$$1,2 \Rightarrow V_g = \frac{273}{T_c} \times V_n \times \frac{1}{W_s} = \frac{273}{T_c} \times \frac{nRT_c}{P} \times \frac{1}{W_s} = \frac{273R}{P} \times \frac{n}{W_s}$$

$$V_g = \frac{273R}{P} \times \frac{1}{\gamma MW_s} = \frac{273R}{\gamma PMW_s}$$

$V_n$ : حجم خالص  
 $W_s$ : جرم ترکیب حل شده در فاز جامد  
 $T_c$ : دمای ستون  
 $V_g$ : حجم بازداري ویژه

## دستگاه کروماتوگرافي گازی





A-منبع گاز حامل

معمولاً یکی از گازهای هلیوم و متان و ... بکار می رود.

B- سیستم تزریق نمونه

تزریق نمونه توسط يك سوزن در حد میکرولیتر توسط سپتوم پلاستيكي

سه نوع سیستم تزریق

1- یکجا تبخیر کننده ← برای تجزیه های کمی

2- شکافنده ← برای کاپیلاري

3- بی شکافنده

قسمتهای اساسي دستگاه کروماتوگرافي گازي

A-منبع گاز حامل (هلیوم یا...) با سرعت جریان قابل تنظیم

B- ورودی یا تزریق نمونه در دمای بالای 500°C

دمای ورودی و آشکارساز بالاتر از دمای ستون هست ←  
اطمینان از بخار بودن نمونه و عدم تراکم نمونه در آن

C- ستون در داخل oven با درجه حرارت قابل تنظیم

D- دتکتور مناسب برای درجات حرارت بالاتر و نمونه های گازی

ضریب توزیع به درجه حرارت بستگی دارد ← افزایش درجه حرارت باعث کاهش زمان بازداری

مشخصات ستونهای کاپیلاري

- افت فشار کم هست.

- دارای کارایی بالا در جداسازی

علت کارایی بالای ستونهای کاپیلاري در جداسازی

الف- کاهش حجم مرده در ورودی و دتکتور

ب- سیستمهای دقیق تر کنترل دما (قابل برنامه ریزی)

ج- دارای ظرفیت کم و زمان بازداری کوتاهتر

← جداسازی سریعتر

C- ستون های کروماتوگرافي گازي

لوله های میله ای خمیده پر شده از ذرات جامد یکتواخت آغشته به فاز ساکن مایع

1- پرکننده ستون:

ماده جامد مختلفی را در ستون پر می کنند سیلیکات ، فلز اکسید ، ...

2- جنس ستون:

جنس لوله بستگی به نوع آزمایش دارد.

- آلومینیومی یا مس

- در مواد خورنده ← فولاد ضدزنگ یا لوله های شیشه ای

3- ستونهای کاپیلاري

نوع دیگر ستونها از جنس فولاد ضدزنگ ، شیشه ، کوارتز

فاز ساکن به توسط پیوند شیمیایی بر روی ستون تثبیت می گردد.

## 5- فاز ساکن

انتخاب فاز ساکن يك مرحله مهم در GC هست  
عمدتاً از روی جداول برای هر ماده انتخاب می‌گردد

### شرایط فاز ساکن

- الف - پایدار در محدوده وسیعی از درجه حرارت
- ب- مناسب برای محدوده وسیعی از ترکیبات با قطبیت‌های مختلف

230

www.csq.ir شیمی‌دانان پیام نور قم

## 4- مواد پایه در ستون

نقش مواد پایه نگهداری فاز ساکن در داخل ستون هست  
دیاتومه دریایی (اسکلت جلبک دریایی) متشکل از سیلیس آبدار بی‌شکل

مزیت  $\Leftarrow$  دارای منافذ زیاد و نسبت سطح به جرم زیادی دارد.

- اگر فاز ساکن مایع بر روی پایه جذب گردد  $\Leftarrow$  GLC
- ولی اگر هیچ فاز ساکن مایع بر روی پایه نباشد  $\Leftarrow$  GSC (جذبی)

ولی فقط تثبیت فاز مایع ساکن کافی نیست ممکن است اثرات جذبی کلاً حذف نگردد و اثرات جذبی مشاهده گردند

229

www.csq.ir شیمی‌دانان پیام نور قم

## D- انواع دتکتورها

1- هدایت گرمایی TCD (بر اساس تفاوت  
هدایت حرارتی گازها)

2- یونیزاسیون شعله‌ای FID (بر اساس تغییرات در  
میزان یونها)

3- ربایش الکترون EC (بر اساس یونش در اثر منبع  
رادیاواکتیو)

232

www.csq.ir شیمی‌دانان پیام نور قم

## 6- تهیه ستون در GC

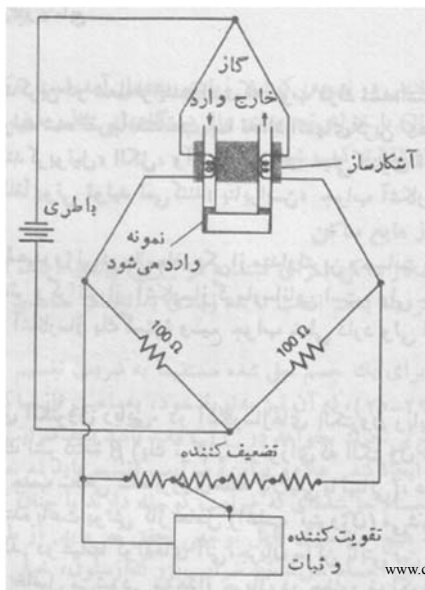
- الف- آغشته نمودن ماده پایه به فاز ساکن
- ب- پر کردن ستون با این ماده
- ج- آماده‌سازی ستون قبل از کروماتوگرافی  
(گرم نمودن تا دمای آزمایش)

ستون ایده‌آل  $\Leftarrow$  دارای تعداد N زیاد

231

www.csq.ir شیمی‌دانان پیام نور قم

1- دتکتور هدایت حرارتی TCD  
بر اساس هدایت حرارتی متفاوت گازها



دارای سیگنال قوی (بدون نیاز به تقویت)

دارای دو یا چهار فیلمان به صورت پل وتستون (دو فیلمان روبرو در یک گاز) مقاومت فیلمانها متناسب با سرعت انتقال حرارت به سلول توسط گاز حامل است و مقاومت متناسب با درجه حرارت است. پیدایش تغییر در هدایت گرمایی گاز سبب عدم تعادل در پل و در نتیجه تشکیل علامت هست.

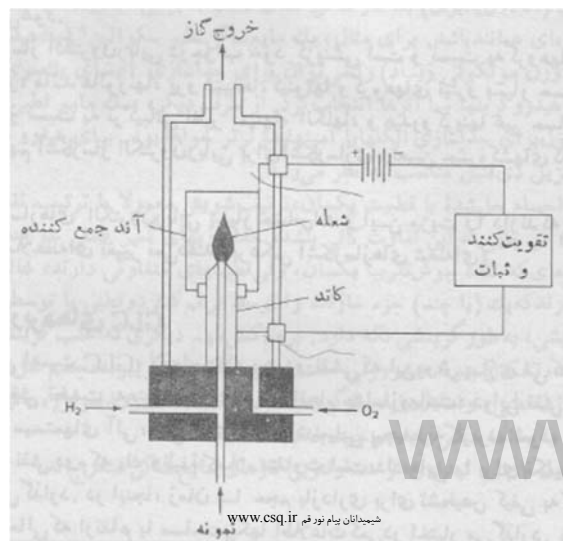
هدایت گرمایی اکثر بخارات آلی در مقایسه با هلیوم کم هست ← هلیوم بعنوان گاز حامل

مزایا TCD

- دتکتور دارای حساسیت بالا
- غیرتخریبی
- معایب
- غیرگزینش پذیر

2- دتکتور یونیزاسیون شعله ای FID

اساس: شعله هیدروژن - هوا در میدان الکترواستاتیکی قرار دارد



مزایای FID:

- دارای حساسیت بالا

- به کربنهای کاملاً اکسیژن دار مانند کربونیل ها ، کربوکسیلیک اسیدها یا مشابه های گوگرددار پاسخی نمی دهد. حتی به آب ، N<sub>2</sub> یا O<sub>2</sub> و یا CO<sub>2</sub> نیز پاسخی نمی دهد  
← مناسب برای نمونه های مرطوب یا نمونه های اتمسفری

معایب:

- تخریبی بودن دتکتور

### 3- آشکارساز ربایش الکترون ECD

اساس: شمارش تابشهاي خارج شده از يك منبع راديواکتيو و کاهش اين تابشها در اثر تمایل برخی گروههاي عاملي نسبت به الکترون



عبور گاز از میان منبع مولد اشعه بتا (الکترون  $^{63}\text{Ni}$ )  
← یونیزاسیون گاز حامل ( $\text{Ar-CH}_4$ ,  $\text{N}_2\text{-CH}_4$ ,  $\text{He-CH}_4$ )  
← تولید الکترون و کاتیون، الکترونها در اثر پتانسیل اعمال شده به آند حرکت کرده و جمع آوری می شود.

← اگر یک ترکیب در گاز حامل وجود داشته باشد (رباینده الکترون) با الکترون ترکیب می گردد شدت جریان کاهش می یابد و سیگنال تولید می گردد  
← (پیکهای منفی هستند).

مزایا:

- دارای حساسیت بسیار بالا  
- گزینش پذیری بالا (نسبت به آمین ها و الكلها و هیدروکربنها غیر حساس است)  
نسبت به هالوژنها، انیدریدها، پراکسیدها، کتنها و گروههاي نیتریک حساس هست  
← مشتق سازی در پیش ستون و پس ستون