

به نام خدا

ترجمه کتاب شیمی تجزیه اسکوگ وست

صفحات ۷۷ الی ۸۱

تهیه شده توسط مریم قاسمعلی پور

استاد هاشمی موسوی

مرحله ی ۲: معادله ی موازنه نشان می دهد که

تعداد مول AgNO_3 برابر است با :

$$\begin{aligned} \text{amount AgNO}_3 = n_{\text{AgNO}_3} &= 0.02198 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3 \times \frac{2 \text{ mol AgNO}_3}{1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3} \\ &= 0.04396 \text{ mol AgNO}_3 \end{aligned}$$

در این مثال ضریب استوکیومتری برابر است با:

$$(2 \text{ mol AgNO}_3)/(1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3)$$

مرحله ی سوم: وزن AgNO_3 برابر است با :

$$0.04396 \text{ mol AgNO}_3 \times \frac{169.9 \text{ g AgNO}_3}{\text{mol AgNO}_3} = 7.47 \text{ g AgNO}_3$$

$$\text{(ب) } \text{Ag}_2\text{CO}_3 \text{ مقدار مول} = \text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ مقدار مول} = 0.02198 \text{ mol}$$

وزن Ag_2CO_3 برابر است با :

$$0.02198 \text{ mol Ag}_2\text{CO}_3 \times \frac{275.7 \text{ g Ag}_2\text{CO}_3}{\text{mol Ag}_2\text{CO}_3} = 6.06 \text{ g Ag}_2\text{CO}_3$$

مثال ۴-۱۳

وقتی که ۲۵ میلی لیتر از AgNO_3 ۰/۲ مولار با ۵۰ میلی لیتر سدیم کربنات ۰/۰۸ مولار ترکیب می شود، چه مقدار Ag_2CO_3 با جرم مولی ۲۷۵/۷ گرم بر مول تشکیل می شود؟

راه حل

ترکیب این دو محلول در یکی از سه حالت ممکن زیر اتفاق می افتد:

ا: مقدار اضافی AgNO_3 بعد از تکمیل شدن واکنش باقی بماند.

ب: مقدار اضافی از سدیم کربنات بعد از تکمیل واکنش باقی بماند.

ج: مقدار اضافی از هیچ کدام از عامل ها وجود نداشته باشد (تعداد مول های Na_2CO_3 دقیقاً دوبرابر معادل تعداد مول های AgNO_3 می باشد).

در گام اول ما باید ثابت کنیم که این حالت ها با محاسبه ی مقدار مول واکنش دهنده های موجود قبل از اینکه محلول ها با هم ترکیب بشوند انجام می شود.

مقدار مول اولیه برابر است با :

مقدار مول AgNO_3 برابر است با:

$$\text{amount AgNO}_3 = n_{\text{AgNO}_3} = 25.0 \text{ mL AgNO}_3 \times \frac{1 \text{ L AgNO}_3}{1000 \text{ mL AgNO}_3} \\ \times \frac{0.200 \text{ mol AgNO}_3}{1 \text{ L AgNO}_3} = 5.00 \times 10^{-3} \text{ mol AgNO}_3$$

مقدار مول سدیم کربنات برابر است با :

$$\text{amount Na}_2\text{CO}_3 = n_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 50.0 \text{ mL Na}_2\text{CO}_3 \text{ soln} \times \frac{1 \text{ L Na}_2\text{CO}_3}{1000 \text{ mL Na}_2\text{CO}_3} \\ \times \frac{0.0800 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3}{1 \text{ L Na}_2\text{CO}_3} = 4.00 \times 10^{-3} \text{ mol Na}_2\text{CO}_3$$

به دلیل اینکه تمام یون کربنات با دو یون نقره واکنش می دهد، مقدار مول AgNO_3 مورد نیاز برای واکنش با کربنات سدیم برابر است با:

$$2 \times 4.00 \times 10^{-3} = 8 \times 10^{-3}$$

زمانی که نیترات نقره کافی باشد وضعیت دوم غالب می شود و بنابراین تعداد مول کربنات نقره ی تولید شده توسط مقدار نیترات نقره (I) موجود، محدود می شود. بنابراین جرم Ag_2CO_3 برابر است با:

$$\text{mass Ag}_2\text{CO}_3 = 5.00 \times 10^{-3} \text{ mol AgNO}_3 \times \frac{1 \text{ mol Ag}_2\text{CO}_3}{2 \text{ mol AgNO}_3} \times \frac{275.7 \text{ g Ag}_2\text{CO}_3}{\text{mol Ag}_2\text{CO}_3} \\ = 0.689 \text{ g Ag}_2\text{CO}_3$$

مثال ۴-۱۴

وقتی که ۲۵ میلی لیتر از نیترات نقره (I) ۰/۲ مولار با ۵۰ میلی لیتر از سدیم کربنات ۰/۸ مولار ترکیب می شود، غلظت مولار تجزیه ای کربنات سدیم در محلول تولید شده چند می شود؟

راه حل

همان گونه که در مثال قبلی برای تشکیل 5.00×10^{-3} مول نیترات نقره ، 2.5×10^{-3} مول کربنات سدیم مورد نیاز است. مقدار مول سدیم کربنات باقی مانده به صورت زیر است :

$$n_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 4.00 \times 10^{-3} \text{ mol Na}_2\text{CO}_3 - 5.00 \times 10^{-3} \text{ mol AgNO}_3 \times \frac{1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3}{2 \text{ mol AgNO}_3} \\ = 1.50 \times 10^{-3} \text{ mol Na}_2\text{CO}_3$$

بنابراین، غلظت مولار تعداد مول های کربنات سدیم در لیتر است. بدین ترتیب:

$$c_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{1.50 \times 10^{-3} \text{ mol Na}_2\text{CO}_3}{(50.0 + 25.0) \text{ mL}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 0.0200 \text{ M Na}_2\text{CO}_3$$

در این بخش، ما تعدادی از مفاهیم اساسی شیمی را مرور کردیم و مهارت لازم و ضروری برای مطالعه ی موثر در شیمی تجزیه را به دست آوردیم. در ادامه این بخش همان طوری که روش های تجزیه ی شیمیایی را فرا گرفتید ثابت تشکیل را خواهید آموخت.

تمرین های وب:

این فصل تصویری از ساختار کره سیلیکون مورد استفاده شده تقریباً کامل برای تعیین عدد آووگادرو به وجود آورد. وقتی که اندازه گیری تکمیل شد، کیلوگرم دوباره از جرم یک سیلندر $Pt-Ir$ موجود در پاریس تا جرم چندگانه ی شناخته شده ی عدد آووگادرو اتمهای سیلیکون، دوباره تعریف می شود. این به اصطلاح کیلوگرم سیلیکون نامیده می شود. با استفاده از موتور جستجوگر به آدرس www.cengage.com/chemistry/skoog/fac9 بروید. از قسمت منوی مربوطه، تمرین های وب را پیدا کنید. بخش ۴ فصل را مشخص کنید و در لینک مقاله ی انجمن سلطنتی وب سایت شیمی، مقاله ی پیتر اتکینز را که به صورت پرمعنی و واضح، کیلوگرم سیلیکون را تعریف کرد کلیک کنید و مقاله را بخوانید. سپس لینک مقاله ی ثابت عدد آووگادرو در همان وب سایت را کلیک کنید. ثابت پلانک، عدد آووگادرو و کیلوگرم سیلیکون ذکر شده چه می باشند؟ عدم قطعیت عدد آووگادرو در حال حاضر چه مقدار است؟ درجه ی تحقق عدم قطعیت عدد آووگادرو چیست؟

سوالات و مسائل

۴/۱. مفاهیم زیر را تعریف کنید.

(ا). میلی مول

(ب). جرم مولی

(ج). جرم میلی مولی

(د). ppm

۴/۲. تفاوت بین غلظت مولی تجزیه ای و غلظت مولی جزیی چیست؟

۴/۳. دو مثال از واحدهای مشتق شده از مبنای اساسی واحدهای SI را ذکر کنید.

۴/۴. با استفاده از یک واحد با پیشوند مناسب کمیت های زیر را ساده کنید.

(ا). هرتز 3.2×10^8

(ب). گرم 4.56×10^{-7}

(ج). میکرومول 8.43×10^7

(د). ثانیه 6.5×10^{10}

(ذ). نانومتر 8.96×10^6

(ه). گرم 48000

۴/۵. نشان دهید که یک گرم، یک مول از واحد جرم اتمی یکپارچه و بهم پیوسته می باشد.

۴-۶ (یکی از واحدهای اندازه گیری که پیشنهاد می کنیم کیلوگرم استاندارد است که به زودی به صورت ۱۰۰۰/۱۲ اتمهای کربن عدد آووگادرو تعریف میشود. ثابت کنید که این حالت از نظر ریاضی صحیح است. مفهوم جدید کیلو گرم را توضیح دهید.

۴-۷ (تعداد یون های Na^+ را در ۲/۹۲ گرم Na_3PO_4 محاسبه کنید.

۴-۸ (تعداد یون های K^+ را در ۳/۴۱ مول K_2HPO_4 محاسبه کنید.

۴-۹ (مقدار عنصر مشخص شده (تعداد مول) را محاسبه کنید:

(ا) B_2O_3 ۸/۷۵ گرم

www.ShimiPedia.ir

hm124.ir

ب) $167/2$ میلی گرم $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$

ج) $4/96$ گرم Mn_3O_4

د) 333 میلی گرم CaC_2O_4

۱۰-۴) مقدار میلی مول های گونه های مشخص شده را محاسبه کنید:

ا) 850 میلی گرم P_2O_5

ب) 40 گرم CO_2

ج) $12/92$ گرم NaHCO_3

د) 57 میلی گرم MgNH_4PO_4

۱۱-۴) مقدار میلی مول در نمک را محاسبه کنید:

ا) 2 میلی لیتر HClO_4 $0/32$ مولار

ب) 25 لیتر K_2CrO_4 $10^{-3} \times 8/05$ مولار

ج) 6 لیتر محلول آبی که شامل $6/75$ ppm AgNO_3

د) 537 میلی لیتر KOH $0/02$ مولار

۱۲-۴) مقدار میلی مول نمک را محاسبه کنید:

ا) 2 لیتر KMnO_4 $0/0555$ مولار

ب) 750 میلی لیتر KSCN $10^{-3} \times 3/25$ مولار

ج) $3/05$ لیتر محلول آبی که شامل $3/33$ ppm CuSO_4

د) 250 میلی لیتر KCl $0/414$ مولار

۱۳-۴) به میلی گرم تبدیل کنید:

ا) $0/367$ مول HNO_3

ب) 245 میلی مول MgO

ج) $12/5$ مول H_3NO_3

د) $4/95$ مول $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$

۱۴-۴) به گرم تبدیل کنید:

ا) $3/2$ مول KBr

ب) ۱۸/۹ میلی مول PbO

ج) ۶/۰۲ مول MgSO₄

د) ۱۰/۰۹ میلی مول Fe(NH₄)₂(SO₄)₂ · 6H₂O

۱۵- (۴) مقدار میلی گرم های محلول را محاسبه کنید:

ا) ۱۶ میلی لیتر ساکاروز ۰/۰۵۵۵ مولار

ب) ۱/۹۲ لیتر H₂O × ۱۰^{-۳} ۳/۷۶ مولار

ج) ۳۵۶ میلی لیتر محلول آبی که شامل ۲/۹۶ ppm Pb(NO₃)₂

د) ۵/۷۵ میلی لیتر KNO₃ ۰/۰۸۱۹ مولار

۱۶- (۴) مقدار گرم های محلول را محاسبه کنید:

ا) ۲۵۰ میلی لیتر H₂O₂ ۲/۶۴ مولار

ب) ۳۷ میلی لیتر بنزوئیک اسید ۵/۷۵ × ۱۰^{-۴} مولار

ج) ۴/۵ لیتر محلول آبی که شامل ۷/۳۱ ppm SnCl₂

د) ۱۱/۷ میلی لیتر KBrO₃ ۰/۰۲۲۵ مولار

۱۷- (۴) مقدار P را برای هریک از یونهای مشخص شده ، محاسبه کنید:

ا) Na⁺, OH⁻, Cl⁻ در محلول ۰/۰۶۳۵ مولار NaCl و ۰/۰۴۰۳ مولار NaOH

ب) Ba²⁺, Mn²⁺, Cl⁻ در محلول ۴/۶۵ × ۱۰^{-۳} مولار BaCl₂ و ۲/۵۴ مولار MnCl₂

ج) Zn²⁺, Cl⁻, H²⁺ در محلول ۰/۴ مولار HCl و ۰/۱ مولار ZnCl₂

د) NO³⁻, Zn²⁺, Cu²⁺ در محلول ۵/۷۸ × ۱۰^{-۲} مولار BaCl₂ Cu(NO₃)₂ و ۰/۲۰۴ مولار Zn(NO₃)₂

ذ) Fe(CN)₆⁴⁻, OH⁻, K⁺ در محلول ۱/۶۲ × ۱۰^{-۷} مولار K₄Fe(CN)₆ و ۵/۱۲ × ۱۰^{-۷} مولار KOH

ه) ClO₄⁻, Ba²⁺, H⁺ در محلول ۲/۳۵ × ۱۰^{-۴} مولار Ba(ClO₄)₂ و ۴/۷۵ × ۱۰^{-۴} مولار HClO₄

۱۸- (۴) غلظت یون H₃O⁺ را در محلول هایی با PH زیر محاسبه کنید:

ا) ۴/۳۱ (ب) ۴/۴۸ (ج) ۰/۵۹ (د) ۱۳/۸۹ (ذ) ۷/۶۲ (ه) ۵/۳۲ (م) ۰/۷۶ (ن) ۰/۴۲

۱۹- (۴) تابع P را برای هریک از یونهای محلول زیر محاسبه کنید:

ا) ۰/۰۳ مولار NaBr

ب) ۰/۰۲ مولار BaBr₂

ج) $5/5 \times 10^{-2}$ مولار $Ba(OH)_2$

د) $0/02$ مولار HCl و $0/01$ مولار $NaCl$

ذ) $5/5 \times 10^{-2}$ مولار $CaCl_2$ و $6/6 \times 10^{-2}$ مولار $BaCl_2$

و) $2/8 \times 10^{-2}$ مولار $Zn(NO_3)_2$ و $6/6 \times 10^{-7}$ مولار $Cd(NO_3)_2$

۲۰- ۴) تابع P را به مولار تبدیل کنید:

ا) $pH = 1/020$ ب) $pOH = 0/025$ ج) $pBr = 7/77$ د) $pCa = -0/221$ ذ) $pLi = 13/35$

ه) $pNO_3 = 0/034$ و) $pMn = 0/135$ م) $pCl = 9/67$

۲۱- ۴) آب دریا با میانگین دارای حداکثر $1/08 \times 10^{-2}$ ppm Na^+ و 720 ppm SO_4^{2-} می باشد. محاسبه کنید:

ا) با احتساب اینکه میانگین دانسیته آب دریا $1/02$ g/ml می باشد Na^+ و SO_4^{2-} را محاسبه کنید.

ب) pNa و pSO_4 آب دریا را حساب کنید.

۲۲- ۴) خون انسان بالغ شامل 300 نانو مول هموگلوبین در یک لیتر پلاسما و $2/2$ میلی مول در یک لیتر خون می باشد. محاسبه کنید:

ا) مولاریته در سرخرگ را محاسبه کنید.

ب) pHb پلاسما در سرم خونی انسان را محاسبه کنید.

۲۳- ۴) محلولی با حجم 2 لیتر از حل کردن $5/76$ گرم KCl و $277/85$ g/ml $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ در آب کافی تهیه گردید. محاسبه کنید:

ا) مولاریته $KCl \cdot MgCl_2$ در محلول

ب) مولاریته Mg^{2+}

ج) مولاریته Cl^-

د) درصد وزنی - حجمی $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$

ذ) میلی مولهای Cl^- در 25 میلی لیتر محلول

م) K^+ ppm

ن) pMg محلول

و) pCl محلول

۲۴- ۴) محلولی با حجم 775 میلی لیتر از حل کردن 1210 میلی گرم $K_3Fe(CN)_6$ (g/ml) $329/2$ در آب کافی تهیه گردید. محاسبه کنید:

ا) مولاریته $K_3Fe(CN)_6$ را در محلول

ب) مولاریته K^+

ج) مولاریته $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$

د) درصد وزنی - حجمی $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$

ذ) میلی مولهای K^+ در ۵۰ میلی لیتر محلول

م) $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ppm

ن) pK محلول

و) $\text{pFe}(\text{CN})_6$ محلول

۴-۲۵) محلول ۶/۴۲٪ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (w/w) ($241/86 \text{ g/mol}$) دارای دانسیته $1/0.59 \text{ g/ml}$ می باشد. محاسبه کنید:

آ) مولاریته $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ را در محلول

ب) مولاریته NO_3^- را در محلول

ج) گرم $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ را در یک لیتر محلول

۴-۲۶) محلول ۱۲/۵٪ NiCl_2 (w/w) ($129/61 \text{ g/mol}$) دارای دانسیته $1/1.49 \text{ g/ml}$ می باشد. محاسبه کنید:

آ) مولاریته NiCl_2 را در محلول

ب) مولاریته Cl^- را در محلول

ج) گرم NiCl_2 را در یک لیتر محلول

۴-۲۷) طرز تهیه را توضیح دهید:

آ) ۵۰۰ میلی لیتر محلول آبی ۴/۷۵٪ (w/v) اتانول ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $46/1 \text{ g/mol}$)

ب) ۵۰۰ گرم محلول آبی ۴/۷۵٪ (w/w) اتانول

ج) ۵۰۰ میلی لیتر محلول آبی ۴/۷۵٪ (v/v) اتانول

۴-۲۸) طرز تهیه را توضیح دهید:

آ) ۲/۵ لیتر محلول آبی ۲۱٪ (w/v) گلیسرول ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ $92/1 \text{ g/mol}$)

ب) ۲/۵ کیلوگرم محلول آبی ۲۱٪ (w/w) گلیسرول

ج) ۲/۵ لیتر محلول آبی ۲۱٪ (v/v) گلیسرول

۴-۲۹) طرز تهیه ۷۵۰ میلی لیتر H_3PO_4 ۶ مولار با استفاده از معرف تجاری H_3PO_4 ۸۶٪ (w/w) و دانسته ویژه ۱/۷۱ را توضیح دهید.

۳۰-۴) طرز تهیه ۹۰۰ میلی لیتر H_3NO_3 ۳ مولار با استفاده از معرف تجاری H_3NO_3 ۷۰/۵ % (w/w) و دانسته ویژه ۱/۴۲ را توضیح دهید.

۳۱-۴) طرز تهیه را توضیح دهید:

(ا) ۵۰۰ میلی لیتر H_3PO_4 ۰/۰۷۵ مولار با استفاده از معرف جامد

(ب) الیتر HCl ۰/۲۸۵ مولار با استفاده از محلول اولیه ۶ مولار تهیه شده از معرف

(ج) ۴۰۰ میلی لیتر K^+ ۰/۰۸۱۰ مولار با استفاده از $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ جامد

(د) ۶۰۰ میلی لیتر محلول BaCl_2 ۳% (w/v) از محلول ۰/۴ مولار BaCl_2

(ذ) ۲ لیتر HClO_4 ۰/۱۲ مولار با استفاده از معرف تجاری HClO_4 ۷۱ % (w/w) و دانسته ویژه ۱/۶۷

(م) ۹ لیتر محلول Na^+ ۶۰ ppm با استفاده از Na_2SO_4 جامد

۳۲-۴) طرز تهیه را توضیح دهید:

(ا) ۵ لیتر KMnO_4 ۰/۰۵ مولار با استفاده از معرف جامد

(ب) ۴ لیتر HClO_4 ۰/۲۵ مولار با استفاده از محلول اولیه ۸ مولار تهیه شده از معرف

(ج) ۴۰۰ میلی لیتر Mg^{2+} ۰/۰۲۵ مولار با استفاده از Mg^{2+} جامد

(د) ۲۰۰ میلی لیتر محلول CuSO_4 ۱% (w/v) از محلول ۰/۳۶۵ مولار CuSO_4

(ذ) ۱/۵ لیتر NaOH ۰/۲۱۵ مولار با استفاده از معرف تجاری NaOH ۵۰ % (w/w) و دانسته ویژه ۱/۵۲۵

(م) ۱/۵ لیتر محلول K^+ ۱۲ ppm با استفاده از $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ جامد

۳۳-۴) جرم $\text{La}(\text{IO})_3$ جامد (۶۶۳/۶g/mol) در مخلوط ۵۰ میلی لیتر La^{3+} ۰/۲۵ مولار و ۷۵ میلی لیتر IO_3^- ۰/۳۰۲ مولار را حساب کنید.

۳۴-۴) جرم PbCl_2 جامد (۲۷۸/۱g/mol) در مخلوط ۲۰۰ میلی لیتر Pb^{2+} ۰/۱۲۵ مولار و ۴۰۰ میلی لیتر Cl^- ۰/۱۷۵ مولار را حساب کنید.

۳۵-۴) دقیقاً ۰/۲۲۲ گرم Na_2CO_3 خالص در ۱۰۰ میلی لیتر HCl ۰/۰۷۳۱ مولار حل شد:

(ا) چند گرم CO_2 حاصل می شود؟

(ب) مولاریته واکنش دهنده اضافه شده چند است؟ (HCl یا Na_2CO_3)

۳۶- ۴) دقیقاً ۲۵ میلی لیتر Na_3PO_4 ۰/۳۷۵۷ مولار با ۱۰۰ میلی لیتر HgNO_3 ۰/۵۱۵۱ مولار مخلوط شد:

(ا) چند گرم Hg_3PO_4 جامد حاصل می شود؟

(ب) مولاریته گونه هایی که واکنش نداده اند بعد از تکمیل واکنش چند است؟ (HgNO_3 یا Na_3PO_4)

۳۷- ۴) دقیقاً ۷۵ میلی لیتر Na_2SO_3 ۰/۳۱۳۲ مولار با ۱۵۰ میلی لیتر HClO_4 ۰/۴۰۲۵ مولار باهم واکنش دادند و جهت حذف SO_2 جوشانده شد:

(ا) چند گرم SO_2 استخراج شد؟

(ب) مولاریته گونه هایی که واکنش نداده اند بعد از تکمیل واکنش چند است؟ (HClO_4 یا Na_2SO_3)

۳۸- ۴) چند میلی گرم رسوب NH_4PO_4 از واکنش ۲۰۰ میلی لیتر محلول MgCl_2 با درصد وزنی - حجمی ۱% همراه با ۴۰ میلی لیتر Na_3PO_4 ۰/۱۷۵۳ مولار و NH_4^+ اضافی حاصل می شود؟ مولاریته گونه هایی که واکنش دهنده بعد از تشکیل رسوب چند است؟ (Na_3PO_4 یا MgCl_2)

۳۹- ۴) چه حجمی از AgNO_3 ۰/۰۱ مولار برای رسوب تمام I^- در محلول ۲۰۰ میلی لیتری KI ۲۴/۳۲ ppt نیاز است؟

۴۰- ۴) دقیقاً ۷۵۰ میلی لیتر محلولی شامل $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ۴۸۰/۴ ppm مخلوط شده با ۲۰۰ میلی لیتر محلول $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ۰/۳۰۹۰ مولار می باشد:

(a) چند گرم BaSO_4 جامد حاصل می شود؟

(b) مولاریته گونه هایی که واکنش نداده اند بعد از تکمیل واکنش چند است؟ ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ یا $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$)

۴۱- ۴) مسئله چالشی: مطابق کنی و همکارانش، عدد آوگادرو (N_A) ممکن است با استفاده معادله زیر با اندازه گیری کره ساختار تک بلور بسیار خالص سیلیکون محاسبه گردد:

$$N_A = \frac{n \cdot M_{Si} \cdot V}{M \cdot a^3}$$

N_A = عدد آوگادرو

n = تعداد اتم های هر یک از سلهای شبکه کریستالی سیلیکون = ۸

M_{Si} = جرم مولکولی سیلیکون

V = حجم کره سیلیکون

m = جرم کره

$$a = \text{پارامتر شبکه کریستالی} = \sqrt{d(220)^2 + 2^2 + 0^2}$$

(ا) مشتق معادله عدد آوگادرو

(ب) از داده های جمع آوری شده توسط اندریس و همکاران، برای کره AVO28-S5 در جدول زیر، دانسیته سیلیکون و پارامتر عدم قطعیت نسبی را محاسبه کنید. شما شاید محاسبه کردن پارامتر عدم قطعیت نسبی را تا زمان خواندن فصل ۶ به تعویق بیندازید.

متغیرها	مقدار	عدم قطعیت نسبی
Cm ³ حجم کره	۴۳۱/۰۵۹۰۵۹	۲۳ × ۱۰ ^{-۹}
g جرم کره	۱۰۰۰/۰۸۷۵۶۰	۳ × ۱۰ ^{-۹}
g/mol جرم مولی	۲۷/۹۷۶۹۷۰۲۶	۶ × ۱۰ ^{-۹}
d(220) فضای شبکه	۵۴۳/۰۹۹۶۲۴	۱۱ × ۱۰ ^{-۹}

(c) عدد آوگادرو و عدم قطعیت آن را حساب کنید.

(d) ما داده ها را فقط برای یکی از دو کره سیلیکون در این مطالعه ارائه داده ایم. برای محاسبه دومین مقدار عدد آوگادرو به داده های کره AVO28-S8 یادداشت ۳ مراجعه کنید. بعد از مطالعه فصل ۷ مقادیر به دست آمده برای عدد آوگادرو را مقایسه کنید و توضیح دهید که آیا تفاوت دو عدد از نظر آماری قابل توجه است. اگر تفاوت دو عدد از نظر آماری قابل توجه نیست، میانگین عدد آوگادرو را از روی کره ها و عدم قطعیت میانگین ، محاسبه کنید.

(e) کدامیک از نسبت های جدول از نظر آماری بر محاسبه شما تاثیرگذارتر است و چرا؟

(f) چه روش های آزمایشی برای اندازه گیری مقادیر جدول استفاده شده است؟

(g) درباره نسبت های آزمایشی موثر در عدم قطعیت هریک از اندازه گیری ها را توضیح دهید.

(h) راهی را برای بهبود اندازه گیری عدد آوگادرو پیشنهاد دهید.

(i) از موتور جستجوگر جهت پیدا کردن وب سایت NIST، برای مقادیر بنیادی فیزیکی (۲۰۱۰ و یا قدیمی تر)، استفاده کنید. مقادیر پذیرفته شده برای عدد آوگادرو و عدم قطعیت را نگاه کنید و با مقادیری که خودتان محاسبه کردید مقایسه کنید و با ذکر دلیل علت تفاوت ما بین آنها را توضیح دهید.

(j) چه نوآوری های جدیدی از دهه های قبل منجر به دست یافتن به سیلیکون خالص گردیده است؟ چه مراحل در سال های اخیر جهت کم کردن خطاهای مربوط به ناخالصی ها برای به دست آوردن کره تقریباً بی نقص استفاده شده است؟

ترجمه مبانی شیمی تجزیه

مترجم:

ندا باذل

برآورد پول شده ی S، که ما آن را Spooled می نامیم، یک میانگین سنگین برآوردهای شخصی است. برای محاسبه ی Spooled، انحراف از میانگین برای هر زیر مجموعه به توان ۲ می رسد. سپس انحراف های به توان رسیده ی تمام زیر مجموعه ها جمع شده و با عدد مناسب درجه های آزادی تقسیم می شوند. Spooled از طریق بدست آوردن ریشه ی مربع عدد بدست آمده، حاصل می شود. یک درجه ی آزادی برای هر زیر مجموعه گم می شود. از این رو، تعداد درجات آزادی برای s پولد شده برابر است با تعداد مقیاس ها منهای زیر مجموعه ها. معادله ۶-۷ در شکل ۴-۶، فرمول کلی را برای بدست آوردن Spooled برای داده های t را نمایش داده است. مثال ۲۶ کاربرد این نوع از محاسبه را نشان می دهد.

$$S_{pooled} = \frac{\sum_{i=1}^{N_1} (x_i - \bar{x}_1)^2 + \sum_{j=1}^{N_2} (x_j - \bar{x}_2)^2 + \sum_{k=1}^{N_3} (x_k - \bar{x}_3)^2 + \dots}{N_1 + N_2 + N_3 + \dots - N_t} \quad (6-7)$$

شکل ۶-۷: فرمول محاسبه ی یک انحراف استاندارد پولد شده N_1 : تعداد نتایج در داده های اول، N_2 فرمول محاسبه ی دوم و غیره. N_t تعداد کل داده های پولد شده می باشد.

مثال ۶-۲: سطوح گلوکز به طور معمول در بیماران دیابتی اندازه گیری می شود. محتوی گلوکز در یک بیمار با سطوح گلوکز متوسط در ماه های مختلف توسط روش آنالیزی طیف سنجی اندازه گیری می شد. یک رژیم غذایی با قند کم برای بیمار در نظر گرفته شد تا

سطوح گلوکز کاهش یابد. نتایج زیر در طی یک مطالعه جهت تعیین اثرگذاری رژیم غذایی بدست آمدند. یک برآورد پولد شده ی انحراف استاندارد را برای این روش محاسبه کنید.

حل: برای ماه اول، جمع مربعات در ستون بعدی و آخر مانند زیر محاسبه شد:

دیگر مجموع مربعات هم به طور مشابه بدست آمدند و سپس انحراف استاندارد پولد شده بدست آمد. توجه داشته باشید که این مقدار پولد شده برآورد بهتری از σ می باشد. همچنین توجه کنید که یک درجه ی آزادی برای هر یک از چهار گروه داده ها گم شده است. به دلیل اینکه ۲۰ درجه ی آزادی باقی می ماند، مقدار محاسبه شده ی S می تواند یک برآورد مناسب برای σ باشد.

در قسمت دوم از کاربرد نرم افزار Excel در شیمی آنالیزی، ما از یک فایل Excel برای محاسبه ی انحراف استاندارد پول شده استفاده کردیم. دستور DEVSQ در Excel برای یافتن جمع مربعات انحراف ها می باشد. شما نیز ممکن است برای حل مسائل انحراف استاندارد پولد شده در انتهای این بخش، از Excel استفاده کنید.

۵-B-۶ واریانس و دیگر مقیاس های دقت

اگرچه انحراف استاندارد نمونه برای گزارش دقت داده های آنالیز شده به کار می رود، اما سه مورد دیگر نیز برای این کار وجود دارند.

واریانس (S^2)

واریانس فقط توان انحراف استاندارد است. واریانس نمونه S^2 یک برآورد از واریانس جمعیت σ^2 است که به صورت زیر می باشد:

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N-1} = \frac{\sum_{i=1}^N (d_i)^2}{N-1} \quad (6-8)$$

توجه کنید که انحراف استاندارد واحدهای یکسانی با داده ها دارد، در حالی که واریانس واحدهای به توان ۲ رسیده ی داده را دارا می باشد. دانشمندان تمایل دارند تا از انحراف استاندارد به جای واریانس استفاده کنند، زیرا برای نشان دادن دقت آسان تر می باشد. مزیت استفاده از واریانس این است که واریانس ها در اکثر مراجع یکسان هستند.

انحراف استاندارد نسبی (RSD) و ضریب تغییرات (CV)

انحراف های استاندارد به جای مطلق بودن، اغلب نسبی در نظر گرفته می شوند. ما RSD را با تقسیم کردن انحراف استاندارد بر روی میانگین داده ها بدست می آوریم. RSD اغلب با علامت S_r نشان داده شده و فرمول آن به صورت زیر است:

$$RSD = s_r = \frac{s}{x}$$

نتایج اغلب به ppt یا درصد (با ضرب آن در عدد ۱۰۰) بیان می شوند. برای مثال:

$$RSD \text{ in ppt} = \frac{s}{x} \times 1000 \text{ ppt}$$

انحراف استاندارد ضرب در ۱۰۰٪، ضریب تغییرات نام دارد (CV).

$$CV = RSD \text{ in percent} = \frac{s}{x} \times 100\% \quad 6-9$$

انحراف های استاندارد نسبی اغلب تصویری شفاف تر و واضح تر از کیفیت داده ها می دهند (در مقایسه با انحراف های استاندارد مطلق). به عنوان یک مثال، فرض کنید که اندازه گیری یک مس، انحراف استاندارد برابر ۲mg دارد. اگر نمونه مقدار میانگینی برابر با ۵۰mg دارد، $CV = 4\% \left(\frac{2}{5} \times 100\% \right)$. برای یک نمونه ی حاوی ۱۰mg، $CV = 20\%$ می باشد.

دامنه (W)

دامنه (w) مورد دیگری است که بعضی وقت ها برای شرح دقت استفاده می شود. آن اختلاف بین بزرگترین مقدار در جدول داده و کوچکترین مقدار می باشد. بنابراین، دامنه ی داده ها در شکل ۱-۵ (۱۹/۴-۲۰/۳) می باشد. 0.9ppmFe

دامنه در نتایج برای یک ماه در مثال ۲-۶ برابر است با، $47\text{mg/L} = 1122 - 1075$
 مثال ۳-۶: برای گروه داده ها در مثال ۱-۶، الف) واریانس ب) انحراف استاندارد نسبی به ppt ج) ضریب تغییرات و د) دامنه را محاسبه کنید.
 حل: در مثال ۱-۶ ما یافتیم:

$$\bar{x} = 0.754 \text{ ppm Pb} \quad \text{و} \quad S = 0.0038 \text{ ppm Pb}$$

$$(a) = s^r = (0.0038)^r = 1.4 \times 10^{-5}$$

$$(b) RSD = \frac{0.0038}{0.754} = \times 100 \text{ ppt} = 5.0 \text{ ppt}$$

$$(c) CV = \frac{0.0038}{0.754} = \times 100\% = 0.5\%$$

$$(d) = w = 0.760 - 0.751 = 0.009 \text{ ppm Pb}$$

۶C- انحراف استاندارد نتایج محاسبه شده :

اغلب ما باید انحراف استاندارد نتیجه ای را برآورد کنیم که از دو نقطه ی داده ای آزمایشی یا بیشتر محاسبه شده است که هر یک از آن ها یک انحراف استاندارد نمونه ی مشخص دارند. همانطور که در جدول ۴-۶ نشان داده شده روش برآورد بستگی به نوع محاسبات دارد. روابط نشان داده شده در این جدول از ضمیمه ی ۹ ناشی می شوند.

جدول ۴-۶

	$y = a + b - c$	$s_y = \sqrt{s_a^2 + s_b^2 + s_c^2} \quad (1)$
	$y = a \times b \times c$	$\frac{s_y}{y} = \sqrt{\left(\frac{s_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{s_b}{b}\right)^2 + \left(\frac{s_c}{c}\right)^2} \quad (2)$
	$y = a^x$	$\frac{s_y}{y} = x \left(\frac{s_a}{a}\right) \quad (3)$
	$y = \log_{10} a$	$s_y = 0.434 \frac{s_a}{a} \quad (4)$
	$y = \text{antilog}_{10} a$	$\frac{s_y}{y} = 2.303 s_a \quad (5)$

۱-۶C انحراف استاندارد یک جمع یا اختلاف

جمع زیر را در نظر بگیرید:

$$+0.50(\pm 0.02)$$

$$+40.10(\pm 0.03)$$

$$-10.97(\pm 0.05)$$

$$\hline 20.63$$

اعداد داخل پرانتز انحراف های استاندارد مطلق هستند. اگر سه انحراف استاندارد شخصی اتفاق بیفتد، انحرافی استاندارد جمع به بزرگی $+0.02+0.03+0.05=+0.10$ یا $-0.02-0.03-0.05=-0.10$ می باشند. در دست دیگر، ممکن است که سه انحراف استاندارد با هم ترکیب شده و مقداری برابر صفر را بدست دهند. $+0.02+0.03-0.05=0$ یا $-0.02-0.03+0.05=0$ هر چند، انحراف استاندارد جمع بین دو مقدار خواهد گرفت. واریانس یک جمع یا تفاوت برابر است با جمع واریانس های فردی. محتمل ترین مقدار برای یک انحراف استاندارد یک جمع یا اختلاف، از طریق گرفتن جذر جمع مربعات انحراف ها استاندارد مطلق فردی می باشد.

$$y = a(\pm s_a) + b(\pm s_b) + c(\pm s_c)$$

بنابراین انحراف استاندارد نتیجه SY می باشد:

$$s_y^2 = s_a^2 + s_b^2 + s_c^2$$

$$s_y = \sqrt{s_a^2 + s_b^2 + s_c^2} \quad (6-10)$$

جایی که Sa، Sb و Sc انحراف استاندارد سه مورد سازنده ی نتایج هستند. جایگزین کردن انحرافات استاندارد از مثال های موجود می دهد:

$$s_y = \sqrt{(\pm 0.02)^2 + (\pm 0.03)^2 + (\pm 0.05)^2} = \pm 0.06$$

و جمع باید $2.64(\pm 0.06)$ گزارش شود.

۲-۶C- انحراف استاندارد یک محصول یا خارج قسمت

محاسبه ی زیر را در نظر بگیرید، جایی که اعداد داخل پرانتز، دوباره انحراف های استاندارد مطلق اند:

$$\frac{4.10(\pm 0.02) \times 0.0050(\pm 0.0001)}{1.97(\pm 0.04)} = 0.010406(\pm ?)$$

در این حالت، انحراف های استاندارد دو تا از اعداد در محاسبه بزرگتر از خود نتیجه هستند. به طور مشهود، ما به یک روش متفاوت برای ضرب و تقسیم نیاز داریم. همانطور که در جدول ۴-۶ نشان داده شده، انحراف استاندارد نسبی یک محصول یا خارج قسمت از طریق انحراف های استاندارد نسبی اعداد سازنده ی نتیجه ی محاسبه شده تعیین می شود. برای مثال، در مورد

$$y = \frac{a \times b}{c} \quad 6-11$$

ما انحراف استاندارد نسبی را از طریق جمع کردن توان های انحراف های استاندارد نسبی a, b, c و سپس جذر گرفتن از آن بدست می آوریم:

$$\frac{s_y}{y} = \sqrt{\left(\frac{s_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{s_b}{b}\right)^2 + \left(\frac{s_c}{c}\right)^2} \quad 6-12$$

کاربرد این فرمول برای مثال عددی می دهد.....

$$\begin{aligned} \frac{s_y}{y} &= \sqrt{\left(\frac{\pm 0.02}{4.10}\right)^2 + \left(\frac{\pm 0.0001}{0.0050}\right)^2 + \left(\frac{\pm 0.04}{1.97}\right)^2} \\ &= \sqrt{(0.0049)^2 + (0.0200)^2 + (0.0203)^2} = \pm 0.0289 \end{aligned}$$

برای کامل کردن محاسبه، ما باید انحراف استاندارد مطلق نمونه را پیدا کنیم.....

$$s_y = y \times (\pm 0.0289) = 0.0104 \times (\pm 0.0289) = \pm 0.000301$$

توجه کنید که اگر y یک عدد منفی است، ما باید با $\frac{sy}{y}$ به عنوان یک مقدار مطلق رفتار کنیم. مثال ۴-۶ محاسبه ی انصراف استاندارد نتیجه را برای محاسبات پیچیده تر نشان می دهد.

ترجمه مبانی شیمی تجزیه

مترجم:

ندا باذل

۹B- موازنه ی شیمیایی

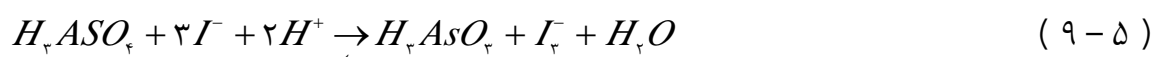
بسیاری از واکنش های استفاده در شیمی تجزیه ای، هرگز منجر به تبدیل کامل واکنش دهنده به محصول نمی شوند. در عوض، آن ها وارد فرایندی به نام موازنه ی شیمیایی می شوند که در آن نسبت محتوی واکنش دهنده ها و فرآورده ها ثابت است.

حالت های موازنه ی ثابت، موازنه های جبری هستند که روابط محتوایی را بین واکنش دهنده و فرآورده ها در موازنه شرح می دهد. از میان چیزهای دیگر، موازنه ی ثابت به محاسبه ی خطا در یک آنالیز حاصل از کمیت ماده ی غیر واکنشی که وقتی موازنه واکنش داده شده باقی می ماند، اجازه می دهد.

در ادامه ی بحث، ما از استفاده ی حالت های موازنه ی ثابت برای بدست آوردن اطلاعات درباره ی سیستم های تجزیه ای پرده برمی داریم که در آن ها بیش از یک یا دو موازنه وجود دارد. بخش ۱۱ این روش ها را به سیستم های شامل چندین معادله ی یکسان بسط می دهد. چنین سیستم های پیچیده ای اغلب در شیمی تجزیه ای یافت می شوند.

۹B-۱ حالت موازنه

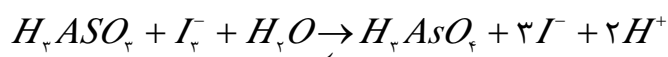
واکنش شیمیایی زیر را در نظر بگیرید:



ما می توانیم سرعت این واکنش و مسیر آن به سمت راست را از طریق ظهور رنگ قرمز- نارنجی یون I_3^- دنبال کنیم (دیگر مواد موجود در واکنش بی رنگ

هستند). برای مثال اگر ۱mmol آرسینک اسید (H₃AsO₄) به ۱۰۰ml طول ۳mmol پتاسیوم یدی افزوده شود، رنگ قرمز یون I_۳⁻ فوراً ظاهری شود. در عرض چند ثانیه، شدت رنگ ثابت می شود و نشان دهنده ی این است که محتوی I_۳⁻ ثابت شده است.

یک محصول شدت رنگ شیمیایی نیز می تواند با افزودن ۱mmol آرسنسون اسید، H₃AsO₃ به ۱۰۰mmol محلول ۱mmol I_۳⁻ تولید شود. در این جا، شدت رنگ در ابتدا بیشتر از محلول اول است، اما به سرعت در طول واکنش کاهش می یابد.



در نهایت، رنگ هر دو محلول قابل شناسایی است، ترکیبات بی شمار دیگر نیز می توانند به کار بروند.

نتایج آزمایش های نشان داده شده در ظرف ۱-۳ نشان می دهند که رابطه ی محتوایی در موازنه ی شیمیایی به حالت موازنه بستگی دارد که این رابطه با به کار بردن تنش در سیستم تغییر می کند. این تنش ها شامل تغییرات دمایی، تغییرات فشاری، یا تغییر در کل محتوی یک واکنش دهنده یا فرآورده می باشد. این اثرات می توانند به طور کیفی از ۱ طریق اصل Le chatlier پیش بینی شوند. این اصل بیان می کند که موقعیت موازنه ی شیمیایی همیشه در جهتی تغییر می کند که تمایل به آزاد کردن اثر یک تنش به کار رفته را دارد؟ برای مثال، یک افزایش در دمای یک

سیستم، رابطه‌ی محتوایی را در جهت‌ی تغییر می‌دهد که تمایل به جذب گرما دارد، و یک افزایش در فشار برای مشارکت‌کننده‌هایی است که حجم کلی کمتری را اشغال می‌کنند.

در یک آزمایش، اثر معرفی یک مقدار اضافی از یک واکنش‌دهنده یا فرآورده برای ترکیب واکنش، بسیار مهم است. تنش نتیجه شده از طریق یک تغییر در موازنه در جهت‌ی که تمایل دارد از ساده‌ی افزوده شده استفاده کند، بوجود می‌آید. از این رو، برای موازنه، ما افزودن H_3AsO_4 یا یون‌های هیدروژن که موجب یک افزایش در رنگ می‌شوند را در نظر گرفته‌ایم. افزودن اسید آرسنوس اثر برعکس دارد. تغییر یک موازنه با تغییر دادن مقدار یکی از واکنش‌دهنده‌ها یا فرآورده‌ها، اثر عمل جرمی نام دارد. مطالعات نظری و تجربی درباره‌ی سیستم‌های واکنشی در سطح مولکولی نشان می‌دهند که واکنش در میان مواد مشارکتی حتی بعد از اتمام موازنه نیز ادامه می‌یابد. نسبت محتوی واکنش‌دهنده و فرآورده ثابت است، زیرا سرعت واکنش‌های روبه‌جلو و برعکس دقیقاً برابر است. به عبارت دیگر، موازنه‌ی شیمیایی یک حالت پویاست که در آن سرعت واکنش‌های روبه‌جلو و برعکس قابل شناسایی می‌باشد.

۲-۹B حالت‌های موازنه‌ی ثابت

اثر محتوی یا فشار بر روی موقعیت یک موازنه‌ی شیمیایی در موارد متعددی از طریق حالت موازنه‌ی

ثابت شرح گردیده است. این حالت ها از ترمودینامیک ناشی می شوند. آن ها مهم اند زیرا به ما اجازه می دهند، جهت و کامل شدن واکنش شیمیایی را پیش بینی کنیم. موازنه ی زیر را در نظر بگیرید:



جایی که اعداد بزرگ فرمول های واکنش دهنده ها و فرآورده های شیمیایی را نمایش می دهند و حروف ایتالیک کوچک، اعدادی هستند که برای موازنه به کار می روند. از این رو، معادله می گوید که:

$$K = \frac{[Y]^y [Z]^z}{[W]^w [X]^x} \quad 9-7$$

اگر در معادله ی 9-7 واکنش دهنده یا فرآورده یک مایع خالص، یک جامد خالص، یا یک محلول باشد، هیچ موردی برای این مواد در حالت موازنه ی ثابت وجود ندارد.

$$K = \frac{[Y]^y}{[W]^w [X]^x}$$

K ثابت در معادله ی 9-7 کمیت مرتبط با دما می باشد.

معادله ی 9-7 فقط یک مثال و تقریبی از حالت موازنه ی ثابت ترمودینامیک می باشد، ما تقریبی از این معادله را استفاده می کنیم، زیرا آن کمتر خسته کننده و زمان بر است.

۹B-۳ انواع ثابت های موازنه در شیمی تجزیه ای

جدول 9-۲ انواع موازنه های شیمیایی و موازنه های ثابت که در شیمی تجزیه ای مهم اند را به نمایش می

گذارد. کاربرد پایه ای بعضی از این ها در سه بخش زیر نشان داده می شوند.

جدول ۹-۲

۹B-۴ کاربرد ثابت فرآورده ی یونی برای آب

محلول های آبی شامل محتوی کمی یون های هیدرونیوم و هیدروکسید اند.



یک ثابت موازنه برای این واکنش می تواند به صورت زیر نوشته شود (همانطور که در ۹-۷ نشان داده شد).

$$K = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]^2} \quad 9-10$$

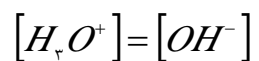
محتوی آب در محلول های آبی رقیق زیاد است، هر چند، در مقایسه با محتوی هیدرونیوم و هیدروکسید این امر صحت دارد. در نتیجه، $[H_2O]^2$ در فرمول ۹-۱۰ می تواند به عنوان یک ثابت در نظر گرفته شود و ما می نویسیم،

$$K[H_2O]^2 = K_w = [H_3O^+][OH^-] \quad 9-11$$

جایی که K_w ثابت فرآورده ی یونی برای آب می باشد. شکل ۹-۲: چرا آب (H_2O) در حالت های موازنه ی ثابت برای محلول های آبی ظاهر نمی شود.

در یک محلول آبی رقیق، محتوی مولار آب می شود: مثال ۹-۱ محتوی یون هیدرونیوم و هیدروکسید را در آب خالص در دمای $25^\circ C$ و $100^\circ C$ محاسبه کنید.

حل: به دلیل اینکه H_3O^+ ، OH^- فقط از محلول آب بوجود می آیند، محتوی آن ها باید یکی باشد:



ما این مساوات را در معادله ۹-۱۱ به کار بردیم تا

$$[H_3O^+]^2 = [OH^-]^2 = K_w$$

$$[H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{K_w}$$

ترجمه مبانی شیمی تجزیه

مترجم:

مهسا حبیبی

Ion	Activity Coefficient at Indicated Ionic Strength					
	α_{γ} , nm	0.001	0.005	0.01	0.05	0.1
H ₃ O ⁺	0.9	0.967	0.934	0.913	0.85	0.83
Li ⁺ , C ₆ H ₅ COO ⁻	0.6	0.966	0.930	0.907	0.83	0.80
Na ⁺ , IO ₃ ⁻ , HSO ₃ ⁻ , HCO ₃ ⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻ , H ₂ AsO ₄ ⁻ , OAc ⁻	0.4-0.45	0.965	0.927	0.902	0.82	0.77
OH ⁻ , F ⁻ , SCN ⁻ , HS ⁻ , ClO ₃ ⁻ , ClO ₄ ⁻ , BrO ₃ ⁻ , IO ₃ ⁻ , MnO ₄ ⁻	0.35	0.965	0.926	0.900	0.81	0.76
K ⁺ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , CN ⁻ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ , HCOO ⁻	0.3	0.965	0.925	0.899	0.81	0.75
Rb ⁺ , Cs ⁺ , Tl ⁺ , Ag ⁺ , NH ₄ ⁺	0.25	0.965	0.925	0.897	0.80	0.75
Mg ²⁺ , Be ²⁺	0.8	0.872	0.756	0.690	0.52	0.44
Ca ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Sn ²⁺ , Mn ²⁺ , Fe ²⁺ , Ni ²⁺ , Co ²⁺ , Phthalate ²⁻	0.6	0.870	0.748	0.676	0.48	0.40
Sr ²⁺ , Ba ²⁺ , Cd ²⁺ , Hg ²⁺ , S ²⁻	0.5	0.869	0.743	0.668	0.46	0.38
Pb ²⁺ , CO ₃ ²⁻ , SO ₃ ²⁻ , C ₂ O ₄ ²⁻	0.45	0.868	0.741	0.665	0.45	0.36
Hg ₂ ²⁺ , SO ₄ ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , Cr ₄ ²⁻ , HPO ₄ ²⁻	0.40	0.867	0.738	0.661	0.44	0.35
Al ³⁺ , Fe ³⁺ , Cr ³⁺ , La ³⁺ , Ce ³⁺	0.9	0.737	0.540	0.443	0.24	0.18
PO ₄ ³⁻ , Fe(CN) ₆ ³⁻	0.4	0.726	0.505	0.394	0.16	0.095
Th ⁴⁺ , Zr ⁴⁺ , Ce ⁴⁺ , Sn ⁴⁺	1.1	0.587	0.348	0.252	0.10	0.063
Fe(CN) ₆ ⁴⁻	0.5	0.569	0.305	0.200	0.047	0.020

باردار شدن یون در محلول. به عبارت دیگر، اندازه گیری خواص یونهای منحصر فرد در حضور یون با جهت بار مخالف و مولکول های حلال غیر ممکن است.

ما باید به این نکته اشاره کنیم که محاسبه ی ضرایب واکنش در آزمایش های تجربی در جدول 2-10 ذکر شده است.

مشخصات ۱-۱۰

معنای ضریب واکنش

ضریب واکنش الکترولیت های AmBn تعریف شده به عنوان:

$$\gamma_{\pm} = \text{mean activity coefficient} = (\gamma_A^m \gamma_B^n)^{1/(m+n)}$$

ضرایب واکنش می تواند از چند روش اندازه گیری شده اما به روش تجربی امکان پذیر نیست، برای حل این موارد به ضرایب واکنش های فردی برای γ_A و γ_B نیاز داریم، برای مثال اگر:

$$K_{sp} = [A]^m [B]^n \cdot \gamma_A^m \gamma_B^n = [A]^m [B]^n \gamma_{\pm}^{(m+n)}$$

ما می توانیم K_{sp} را با اندازه گیری حلالیت AmBn در یک محلول که در آن غلظت الکترولیت به صفر می رسد به دست آوریم

اندازه گیری غلظت μ_1 در حلال به ما مقدار [A] و [B] را می دهد

این اطلاعات برای محاسبه ی $\gamma_{\pm}^{(m+n)} = \gamma_A^m \gamma_B^n$ برای یون های با غلظت μ_1

این مهم است که بفهمیم در این روش داده های تجربی به اندازه کافی اجازه محاسبات γ_a و γ_b را نمی دهد به نظر می رسد که هیچ اطلاعات تجربی اضافی که به این ارزیابی کمک کند وجود ندارد. این وضعیت به طور کلی است و تعیین تجربی ضریب واکنش فردی غیر ممکن است.

A < معادله ی ۱۰-۵ را برای محاسبه ی ضریب واکنش Hg^{2+} در کحلولی با غلظت مولی ۰/۸۵ مولار. قطر یون را برای تاثیر بهتر ۰/۵ nm در نظر می گیریم

B < مقدار به دست آمده ضریب واکنش در A را توسط اطلاعات درون یابی خطی داده شده در جدول ۲ با ضریب واکنش یونی با غلظت ۰/۰۱ و ۰/۰۵ M مقایسه کنید

a)

$$-\log \gamma_{Hg^{2+}} = \frac{(0.51)(2)^2 \sqrt{0.085}}{1 + (3.3)(0.5) \sqrt{0.085}} \approx 0.4016$$

$$\gamma_{Hg^{2+}} = 10^{-0.4016} = 0.397 \approx 0.40$$

b) From Table 10-1

μ	$\gamma_{Hg^{2+}}$
0.1M	0.38
0.05M	0.46

Thus, when $\Delta\mu = (0.10 \text{ M} - 0.05 \text{ M}) = 0.05 \text{ M}$, $\Delta\gamma_{Hg^{2+}} = 0.46 - 0.38 = 0.08$.
At an ionic strength of 0.085 M,

$$\Delta\mu = (0.100 \text{ M} - 0.085 \text{ M}) = 0.015 \text{ M}$$

and

$$\Delta\gamma_{Hg^{2+}} = \frac{0.015}{0.05} \times 0.08 = 0.024$$

Thus,

$$\Delta\gamma_{Hg^{2+}} = 0.38 + 0.024 = 0.404 \approx 0.40$$

تقدار ضریب واکنش یونی که در جدول ۱۰-۲ نشان داده نشده میتواند مانند مثال ۱۰-۳ با تقریبی ای درون یابی نشان داده شود

بر اساس توافق بین محاسبات و آزمایش های تجربی ضریب واکنش یونی ما می توانی حدس بزیم که رابطه هوکل و اطلاعات در جدول ۱۰-۲ مقدار ضریب واکنش یونی را تا ۰/۱ M بالا می برد. فراتر از این مقدار معادله نتیجه نمی دهد و ما باید مقدار دقیق ضرایب تجربی را وارد کنیم

محاسبه ی تعادل با استفاده از ضریب تعادل

محاسبات تعادل با استفاده از محصولات واکنش این نتیجه را می دهد که داده های تجربی هرچه به غلظت مولار نزدیک تر باشد دقیق تر است مگر در مواردی که در غیر این صورت مشخص، ثابت تعادل موجود در جداول معمولاً در فعالیت های مبتنی بر و در نتیجه ثابت ترمودینامیکی نمونه که به دنبال نشان دادن چگونگی ضرایب فعالیت از جدول ۱۰-۲ با ثابت تعادل ترمودینامیکی استفاده می شود

نحوه ی یافتن خطای نسبی توسط غلظت واکنش در محاسبه حلالیت 2 (IO3) در 0.033 M از منیزیم و در نتیجه انحلال ترمودینامیکی برای

IO3) 2 1.57 3 1029

به پیوست 2مراجعه کنید

راه حل:

۱، اندازه گیری میزان حلالیت محصول در فعالیت:

$$K_{sp} = a_{Ba^{2+}} \cdot a_{IO_3^-}^2 = 1.57 \times 10^{-9}$$

در این معادله فعالیت های باریم و یونهای یودیت قرار دارند که در آن جایگزینی واکنش در این معادله با ضریب فعالیت و غلظت از معادله ۱۰-۲ به دست می آید

$$K_{sp} = \gamma_{Ba^{2+}} [Ba^{2+}] \cdot \gamma_{IO_3^-}^2 [IO_3^-]^2$$

ضرایب واکنش برای دو یون هستند و با جایگذاری این عبارت:

$$K'_{sp} = \frac{K_{sp}}{\gamma_{Ba^{2+}} \gamma_{IO_3^-}^2} = [Ba^{2+}][IO_3^-]^2$$

در نهایت جواب مبتنی بر غلظت-حلالیت است.
و قدرت یونی به دست آمده از عبارت ۱۰/۲ این چنین است:

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{1}{2} ([Mg^{2+}] \times 2^2 + [IO_3^-] \times 1^2) \\ &= \frac{1}{2} (0.033 M \times 4 + 0.066 M \times 1) = 0.099 M \approx 0.1 M \end{aligned}$$

در محاسبه ما فرض کردیم که یونهای موجود آمده Ba21 و IO32 از رسوب واکنش یونی میزان قابل توجهی نیست. این ساده سازی توجیهی است برای حلالیت کم یودیت باریم و غلظت نسبتا بالای منیزیم (IO3) ۲. در موقعیت هایی که این فرض امکان پذیر نمی باشد، غلظت دو یون را می توان با محاسبه حلالیت که در آن فعالیت و غلظت فرض می شود (به عنوان مثال در ۳-۹، ۴-۹، و ۹ تقریبی -۵) یکسان در نظر گرفت. در اینجا با توجه به جدول ۱۰-۲، قدرت یونی با مقدار ۰/۱ M، را پیدا می کنیم:

$$\gamma_{Ba^{2+}} = 0.38 \quad \gamma_{IO_3^-} = 0.77$$

اگر قدرت یونی محاسبه شده با یکی از ستون های جدول مطابقت نداشت

می توان از معادله 5-10 کمک گرفت.

جایگزینی عبارات ترمودینامیکی حلالیت می دهد:

$$K'_{sp} = \frac{1.57 \times 10^{-9}}{(0.38)(0.77)^2} = 6.97 \times 10^{-9}$$

$$[Ba^{2+}][IO_3^-]^2 = 6.97 \times 10^{-9} \quad hm124.ir$$

شرایط حال حاضر به عنوان مبنای محاسباتی حلالیت قبل از آن در نظر گرفته می شود،

$$\text{solubility} = [\text{Ba}^{2+}]$$

$$[\text{IO}_3^-] = 2 \times 0.033 \text{ M} + 2[\text{Ba}^{2+}] \approx 0.066 \text{ M}$$

$$[\text{Ba}^{2+}](0.066)^2 = 6.97 \times 10^{-9}$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = \text{solubility} = 1.60 \times 10^{-6} \text{ M}$$

اگر ما واکنش ها را نادیده بگیریم، حلالیتی به شرح زیر خواهیم

داشت:

$$[\text{Ba}^{2+}](0.066)^2 = 1.57 \times 10^{-9}$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = \text{solubility} = 3.60 \times 10^{-7} \text{ M}$$

$$\text{relative error} = \frac{3.60 \times 10^{-7} - 1.60 \times 10^{-6}}{1.60 \times 10^{-6}} \times 100\% = -77\%$$

مثال ۵:

برای محاسبه غلظت یون هیدرونیوم از واکنش هایی استفاده می کنیم که غلظت HNO_2 ، 0.120 M است و این واکنش در 0.050 M NaCl قرار دارد. درصد خطای نسبی وارد شده در واکنش چیست؟

$$\mu = \frac{1}{2} (0.0500 \text{ M} \times 1^2 + 0.0500 \text{ M} \times 1^2) = 0.0500 \text{ M}$$

در جدول 10-2 قدرت یونی، 0.050 M بیان شده است که:

$$\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} = 0.85 \quad \gamma_{\text{NO}_2^-} = 0.81$$

با توجه به قانون ۴ در صفحه ۲۴۰ می توانیم بنویسیم:

$$\gamma_{\text{HNO}_2} = 1.0$$

این سه نتیجه به ما اجازه ی محاسبه ی ثابت تفکیک غلظت بر اساس ثابت ترمودینامیکی

7.13×10^{-4}

$$K'_1 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]} = \frac{K_a \cdot \gamma_{\text{HNO}_2}}{\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} \gamma_{\text{NO}_2^-}} = \frac{7.1 \times 10^{-4} \times 1.0}{0.85 \times 0.81} = 1.03 \times 10^{-3}$$

بر اساس نتایج به دست آمده در مثال ۷-۹ می توانیم بنویسیم:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K'_1 \times c_1} = \sqrt{1.03 \times 10^{-3} \times 0.120} = 1.11 \times 10^{-2} \text{ M}$$

توجه داشته باشید که مقدار ضریب فعالیت است: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 9.2 \times 10^{-3} \text{ M}$.

$$\text{خطای نسبی} = \frac{9.2 \times 10^{-3} - 1.11 \times 10^{-2}}{1.11 \times 10^{-2}} \times 100\% = -17\%$$

www.ShimiPedia.ir

در این مثال، فرض ما این است که سهم تفکیک اسید به قدرت یونی قابل چشم پوشی است علاوه بر این، ما برای محاسبه غلظت یون هیدرونیوم راه حل تقریبی ای را استفاده می کنیم مشکل 19-10 برای بحث در مورد این تقریب را مشاهده کنید

4-10B حذف ضرایب واکنش در محاسبات تعادل:

ما در ضرایب واکنش به طور معمول اشتباهاتی در زمینه ی استفاده از غلظت مولار در مثال های کاربردی داریم. این اشتباهات ساده در محاسبات و تا حد زیادی در مقدار عددی زیاد به چشم نمی آید. برای بسیاری از اهداف، خطای به دست آمده توسط این فرض مقداری ثابت و جدانشدنی است. البته در بسیاری مواقع اگر از حد معقول بزرگ تر باشد منجر به نتیجه گیری غلط میشود. نمونه های قبلی نشان دهنده ی این است که بی توجهی به میزان خطا باعث بوجود آمدن اشتباهات بسیار بزرگتری در انتها خواهد شد و حتما به این موضوع توجه داشته باشید، به عنوان مثال، در واکنش 4-10 غلظت از اشتباهات منجر به خطا در حدود 277٪ می شد. در مواردی که یکی از شرایط آن تعویض غلظت است و در آن غلظت یونی بزرگتر از 0.1 مولار است به احتمال زیاد منجر به حداکثر خطا می شود و اختلاف قابل توجهی در انتها رخ می دهد یا حتی بزرگتر (و یا وقتی که یون های شرکت کننده، غلظت های متعدد دارد) حتما به جدول 2-10 مراجعه کنید. همانطور که در اغلب موارد هنگامی که راه حل ها دارای نقاط قوت یونی بیشتر از 0.01 M است، بهتر است از برنامه هایی مثل اکسل و اینچنین موارد که به ثبت بیشتر و دقیق تر کمک می کند کمک بگیریم تا بتوانیم نتایج دقیق تری به دست آوریم. همچنین توجه داشته باشید که کاهش غلظت در حلالیت اکثرا ناشی از حضور یک یون مشترک در رسوب یون است و بیشتر در مواقعی بوجود می آید که بخش مخالف با غلظت بزرگتر الکتروولیت از نمک حاوی یون مشترک است



خلاصه مطالب بالا: در فصل 5 نحوه ی استفاده از برنامه ی اکسل تشریح شده است که در آن مقادیر متعدد قدرت بونی در شرایط مختلف سنجیده و در انتها به میانگین ثابت و بسیار نزدیک تر به واقعیت می رسیم و سپس در محاسبات برای پیدا کردن ضرایب واکنش میرسیم، که به نوبه خود استفاده زیادی برای به دست آوردن یک مقدار جدید برای انحلال دارد. این فرایند تکرار و بررسی تا رسیدن به یک مقدار ثابت ادامه می یابد. اکسل بهترین حل کننده این شکل موارد است و سپس برای پیدا کردن حلالیت به طور مستقیم از یک معادله که شامل تمام متغیرهای آن است استفاده می شود.

ترجمه مبانی شیمی تجزیه

مترجم:

فرهاد جباری

پرسش‌ها و مسئله‌ها

۱۰,۱. تفاوت میان موارد زیر را مشخص کنید

a. فعالیت و ضریب فعالیت

b. ثابت‌های تعادل غلظت و ترمودینامیکی

۱۰,۲. ویژگی‌های عمومی ضرایب فعالیت را بگویید

۱۰,۳. با صرف نظر از هرگونه اثرگذاری تغییرات حجم، آیا انتظار دارید زمانی که NaOH به محلول رقیق

موارد زیر اضافه می‌شود، توان یونی ۱. افزایش پیدا کند، ۲. کاهش پیدا کند یا ۳. بدون تغییر باقی بماند:

a. کلرید منیزیم: $[\text{Mg}(\text{OH})_2(s)]$

b. اسید هیدرو کلریک

c. اسید استیک

۱۰,۴. با صرف نظر از هرگونه اثرگذاری تغییرات حجم، آیا انتظار دارید زمانی که کلرید آهن III به موارد زیر

اضافه می‌شود، توان یونی ۱. افزایش پیدا کند، ۲. کاهش پیدا کند یا ۳. بدون تغییر باقی بماند:

(a) HCl?

(b) NaOH?

(c) AgNO_3 ?

۱۰,۵. توضیح دهید که چرا ضریب فعالیت برای یون‌های محلول در آب معمولاً کمتر از خود آب است؟

۱۰,۶. توضیح دهید که چرا ضریب فعالیت برای یک مولکول خنثی معمولاً ۱ است؟

۱۰,۸. مقدار عددی ضریب فعالیت آمونیاک آبی (NH_3) در توان بونی ۰,۲ چه قدر است؟

۱۰,۹. توان یونی یک محلول را بررسی کنید که به صورت زیر باشد:

*(a) 0.030 M in FeSO_4 .

(b) 0.30 M in $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$.

*(c) 0.30 M in FeCl_3 and 0.20 M in FeCl_2 .

(d) 0.030 M in $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ and 0.060 M in $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$.

۱۰,۱۰. از معادله ۱۰,۵ برای محاسبه ضریب فعالیت موارد زیر استفاده کنید:

*(a) Fe^{3+} at $\mu = 0.062$.

(b) Pb^{2+} at $\mu = 0.042$.

*(c) Ce^{4+} at $\mu = 0.070$.

(d) Sn^{4+} at $\mu = 0.045$.

۱۰,۱۱. ضرایب فعالیت را برای گونه‌های مسئله ۱۰,۱۰ از طریق برون یابی خطی داده‌های جدول محاسبه

کنید.

۱۲. ده. برای محلولی که در آن $\mu = 8.0 \times 10^{-2}$ است، K'_{sp} را برای موارد زیر محاسبه کنید:

*(a) AgSCN .

(b) PbI_2 .

*(c) $\text{La}(\text{IO}_3)_3$.

(d) MgNH_4PO_4 .

۱۳. ۱۰. از فعالیت‌ها برای محاسبه انحلال پذیری مولی $\text{Zn}(\text{OH})_2$ در موارد زیر استفاده کنید:

www.ShimiPedia.ir

hm124.ir

a. 0.0200 M KCl.

b. 0.0300 M K₂SO₄.

c. محلولی که زمانی حاصل می‌شود که شما ۴۰ میلی لیتر از 0.250 M KOH را با ۶۰ میلی لیتر از

0.0250 M ZnCl₂ درهم می‌آمیزید.

۱۴. ۱۰. انحلال پذیره ترکیبات زیر را در 0.0333 M محلول Mg(ClO₄)₂ با استفاده از ۱.

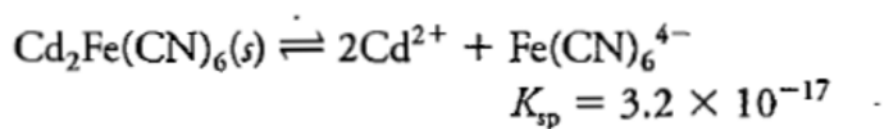
فعالیت‌ها و ۲. غلظت‌های مولی محاسبه کنید:

(a) AgSCN.

(b) PbI₂.

(c) BaSO₄.

(d) Cd₂Fe(CN)₆.



۱۵. ۱۰. انحلال پذیری های ترکیب‌های زیر را در 0.0167 M محلول Ba(NO₃)₂ با استفاده از ۱.

فعالیت‌ها و ۲. غلظت‌های مولی محاسبه کنید:

(a) AgIO₃.

(b) Mg(OH)₂.

(c) BaSO₄.

(d) La(IO₃)₃.

۱۰.۱۶. در صد خطای نسبی در انحلال پذیری را با استفاده از غلظت ها به جای فعالیت ها برای ترکیبات زیر در 0.0500 M KNO_3 با استفاده از انحلال پذیر ترمودینامیک محصولات در ضمیمه ۲ محاسبه کنید.

- *(a) CuCl ($\alpha_{\text{Cu}^-} = 0.3 \text{ nm}$)
- (b) Fe(OH)_2
- *(c) Fe(OH)_3
- (d) $\text{La(IO}_3)_3$
- *(e) Ag_3AsO_4 ($\alpha_{\text{AsO}_4^{3-}} = 0.4 \text{ nm}$)

۱۰.۱۷. در صد خطای نسبی در غلظت یون هیدرونیوم را با استفاده از غلظت ها به جای فعالیت ها در محاسبه PH محلول های بافر ریر با استفاده از ثابت های ترمودینامیک ضمیمه ۳ محاسبه کنید.

- *(a) 0.150 M HOAc and 0.250 M NaOAc
- (b) 0.0400 M NH_3 and $0.100 \text{ M NH}_4\text{Cl}$
- (c) $0.0200 \text{ M ClCH}_2\text{COOH}$ and $0.0500 \text{ M ClCH}_2\text{COONa}$ ($\alpha_{\text{ClCH}_2\text{COO}^-} = 0.35$)

۱۰.۱۸. یک صفحه گسترده را برای محاسبه ضرایب فعالیت در فرمتی مشابه جدول ۱۰.۲ طراحی کنید و

بسازید. مقادیر α_x را در سلول های A3، A4 و A5 و غیره وارد کنید و بارهای یونی را در سلول های B3،

B4، B5 و غیره در سلول های C2:G2 مجموعه مشابهی از مقادیر را برای توان یونی فهرست شده در

جدول ۱۰.۲ وارد کنید. فرمول های ضرایب فعالیت را در سلول های C3:G3 وارد کنید. از مرجع هایی مطلق

سلول برای توان یونی در فرمول های خودتان برای ضرایب فعالیت استفاده کنید. در نهایت، فرمول های

ضریب فعالیت را در ردیف های زیر ردیف C از طریق برجسته سازی (هایلایت) C3:G3 و پایین کشیدن

دسته fill وارد کنید. ضرایب فعالیت محاسبه شده را با جدول ۱۰,۲ مقایسه کنید. آیا تفاوتی مشاهده

می‌کنید؟ در این صورت توضیح دهید.

۱۰. ۱۹. مسئله تشریحی. در مثال ۱۰,۵ ما از اثرات اسید نیتروس روی استحکام یونی صرف نظر کردیم. ما

همچنین از راه حل ساده سازی شده ای برای غلظت یون هیدرو استفاده کردیم:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a c_a}$$

a. یک راه حل تکرار پذیر را برای مسئله ارائه کنید که در آن حقیقتاً توان یونی محاسبه شود-ابتدا بدون در

نظر گرفتن انحلال اسید؛ سپس ضرایب فعالیت متناظر را برای یون‌هایی که از معادلهٔ دبی-هوکل استفاده

می‌کنند، محاسبه کنید، یک K_a جدید را محاسبه کنید، و یک مقدار جدید را برای $[\text{H}_3\text{O}^+]$ بیابید. فرایند

را تکرار کنید، اما این بار از غلظت‌های H_3O^+ and NO_2^- به همراه 0.05 M NaCl برای استحکام یونی جدید

استفاده نمایید. دوباره، ضرایب فعالیت، K_a و یک مقدار جدید برای $[\text{H}_3\text{O}^+]$ را بیابید. این کار را تا زمانی

ادامه دهید که دو مقدار پیاپی از $[\text{H}_3\text{O}^+]$ را بیابید که برابر با محدوده ۰,۱٪ باشند. شما به چه تعداد تکرار

نیاز دارید؟ خطای نسبی بین مقدار نهایی و مقدار به دست آمده در مثال ۱۰,۵ بدون تصحیح فعالیت چقدر

است؟ خطای نسبی بین مقدار اول و مقدار آخری که محاسبه کردید چقدر است؟ ممکن است لازم باشد از

یک صفحه گسترده برای کمک به این محاسبات استفاده کنید.

b. همین محاسبات را انجام دهید اما این بار غلظت یون هیدرونیوم را با استفاده از معادله درجه دوم یا روش

تقریب‌های پیاپی در هر بار که یک استحکام یونی جدید را محاسبه می‌کند، استفاده نمایید. چه میزان

پیشرفت نسبت به نتایجی که در a به دست آمدند، حاصل شده است؟

b. تصحیح‌هایی از نوع مواردی که در b انجام دادید، در چه زمانی مورد نیاز هستند؟ چه شاخص‌هایی را

برای تعیین این موضوع به کار می‌گیرید که آیا تصحیح‌ها باید استفاده شوند یا خیر؟

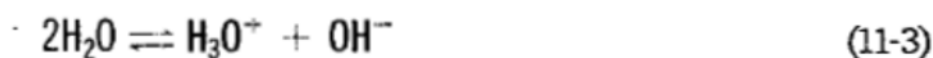
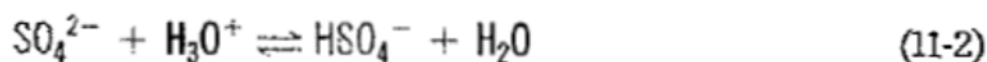
c. فرض کنید که در حال تعیین غلظت‌های بونی یک ماتریس پیچیده مانند سرم خون یا ادرار هستید. آیا

می‌توان تصحیح فعالیت را در چنین سیستمی انجام داد؟ توضیح دهید.

محلول‌های آبی معمولاً حاوی گونه‌هایی هستند که با یکدیگر و آب فعل و انفعال می‌کنند تا دو یا چند

تعادل هم‌زمان را به وجود بیاورند. برای مثال، ما یک نمک نه‌چندان انحلال‌پذیر را در آب حل می‌کنیم.

سه تعادل وجود دارند:



اگر یون‌های هیدرونیوم به این سیستم اضافه شوند، تعادل دوم به واسطه اثر یون مشترک به سمت راست خواهد رفت. کاهش حاصل در غلظت سولفات باعث می‌شود که تعادل اول نیز به سمت راست برود، که این باعث افزایش انحلال پذیری سولفات باریوم خواهد شد.

انحلال پذیری سولفات باریوم نیز در هنگامی که یون‌های استات به یک تعلیق آبی از سولفات باریوم اضافه می‌شوند، افزایش پیدا می‌کند زیرا یون‌های استات یک کمپلکس انحلال پذیر را با یون‌های باریوم می‌سازد بصورتی که در واکنش زیر مشخص است:



اثر یون مشترک دوباره باعث می‌شود که این تعادل و تعادل انحلال پذیری معادله ۱۱،۱ به سمت راست بروند. پس انحلال پذیری سولفات باریوم افزایش پیدا می‌کند.

اگر ما بخواهیم انحلال پذیری سولفات باریوم را در یک سیستم حاوی یون‌های استات و هیدرونیوم محاسبه کنیم، باید نه تنها تعادل انحلال پذیری بلکه همچنین سه تعادل دیگر را نیز در نظر می‌گیریم. با این حال می‌بینیم که استفاده از چهار عبارت ثابت تعادل برای محاسبه انحلال پذیری بسیار دشوارتر و پیچیده‌تر از این روش ساده مطرح شده در مثال‌های ۹،۳، ۹،۴ و ۰،۵ است. برای حل این گونه مسئله‌های پیچیده، یک روش سیستماتیک مورد نیاز است. ما از این روش برای توصیف اثر PH و تشکیل کمپلکس‌های انحلال

پذیری رسوبات تحلیلی معمول استفاده می‌کنیم. در فصل‌های بعد ما از اصول این روش سیستماتیک برای

حل مسئله‌هایی با تعادل‌های چندگانه از انواع مختلف بهره می‌گیریم.

حل مسئله‌های چند-تعادلی با استفاده از یک روش سیستماتیک

برای حل یک مسئله چند-تعادلی ما باید حداکثر تعداد معادلات مستقل را برابر با گونه‌های شیمیایی در

سیستم مورد مطالعه بنویسیم. برای مثال، اگر بخواهیم انحلال پذیری سولفات باریم در محلول اسیدی را

محاسبه کنیم، باید غلظت همه گونه‌های محلول را محاسبه نماییم. در این مثال، پنج گونه وجود دارند:

$[Ba^{2+}]$, $[SO_4^{2-}]$, $[HSO_4^-]$, $[H_3O^+]$, and $[OH^-]$. برای محاسبه انحلال پذیری سولفات باریم با دقت بالا در این

محلول، ضروری است که معادلات جبری مستقلی را که به طور هم‌زمان برای تعیین پنج غلظت حل

می‌شوند، ارائه کنیم.

ما از سه نوع معادله جبری برای حل مسئله‌های چند-تعادلی استفاده می‌کنیم: عبارات ثابت تعادل، معادلات

تعادل جرم، و یک معادله تعادل بار منفرد. در بخش 9b نشان دادیم که چگونه عبارات ثابت تعادل ارائه

می‌شوند. در اینجا می‌خواهیم روی دو نوع معادله دیگر تمرکز کنیم.

معادلات تعادل جرم

معادلات تعادل جرم مرتبط کننده غلظت‌های تعادلی گونه‌های مختلف یک محلول با محلول دیگر، و نیز با

غلظت‌های تحلیلی مواد حل شده مختلف هستند. برای توضیح این مطلب فرض کنید که ما می‌خواهیم یک

محلول آبی از نمک NaA را تهیه کنیم که در آن A^- باز مزدوج یک اسید ضعیف HA است. برای هر مول

از NaA که حل می‌شود، در حالت تعادل، محلول باید حاوی یک مول از A در همه اشکال آن باشد. مقداری

از A^- از محلول نمک، پروتون‌ها را از آب می‌گیرد تا به HA تبدیل شود و بقیه در محلول به صورت A^-

باقی می‌ماند. اما بدون توجه به هرگونه واکنش شیمیایی که در تشکیل محلول رخ می‌دهد، ما باید تعداد

مشابهی از مول‌های A (و در نتیجه جرم مشابهی از A) را پیش از انحلال ماده حل شونده به صورت که پس

از رسیدن محلول به تعادل میابیم، داشته باشیم. از آنجا که همه مواد حل شونده در حجم مشابهی از محلول

قرار دارند، غلظت A پیش از انحلال برابر است با غلظت کلی همه اشکال A در محلول تعادل. در نهایت،

معادلات تعادل جسم نتیجه مستقیم بقای جرم، مول‌ها، و در این مورد، غلظت هستند. برای نوشتن عبارات

تعادل جرم، باید ویژگی‌ها و مقادیر همه مواد حل شونده در محلول، چگونگی تهیه محلول و تعادل‌های

محلول را بدانیم.

به‌عنوان مثال اول برای تعادل جرم، می‌خواهیم جزییات حالتی را بررسی کنیم که در آن اسید ضعیف HA با

غلظت تحلیلی مولی C_{HA} در آب حل می‌شود. هدف ما بیان عبارات تعادل جرم برای این سیستم است. نوع

اول عبارت تعادل جرم مبتنی است بر اطلاعات دقیق از مقدار C_{HA} که از توضیح محلول حاصل می‌شوند.

همان‌طور که در صفحه ۲۱۳ آمده است، در تعادل دو این محلول نقش آفرینی می‌کنند.



تنها منبع دوگانه حاوی HA و A^- ، ماده حل شونده اصلی HA است که غلظت تحلیلی آن c_{HA} خواهد

بود. از آنجا که همه A^- و HA در محلول ناشی از کمیت اندازه‌گیری شده ماده حل شده HA است،

می‌توانیم معادله اول تعادل جرم خودمان را به صورت زیر بنویسیم:

$$c_{HA} = [HA] + [A^-]$$

نوع دوم عبارت تعادل جرم مبتنی است بر اطلاعات دقیق ما از تعادل های محلول. یون‌های هیدرونیوم در

محلول ناشی از دو منبع هستند: انحلال HA و انحلال آب. پس غلظت کلی H_3O^+ مجموع دو غلظت

حاصل از این منابع است:

$$[H_3O^+] = [H_3O^+]_{HA} + [H_3O^+]_{H_2O}$$

با این حال، از تعادل‌های پیش‌گفته، غلظت هیدرونیوم از انحلال اسید $[H_3O^+]_{HA}$ برابر با $[A^-]$ خواهد بود و

غلظت هیدرونیوم از آب $[H_3O^+]_{H_2O}$ برابر با $[OH^-]$ است. در نتیجه داریم:

$$[H_3O^+] = [A^-] + [OH^-]$$

این گونه عبارت تعادل جرم را معمولاً معادله تعادل پروتون می‌نامند زیرا همه منابع پروتون را در نظر

می‌گیرد. همان‌طور که مشاهده خواهیم کرد، این تعادل آخر بسیار جالب توجه و سودمند است، زیرا

تعیین‌کننده بقای یک کمیت دیگر، بار، است.

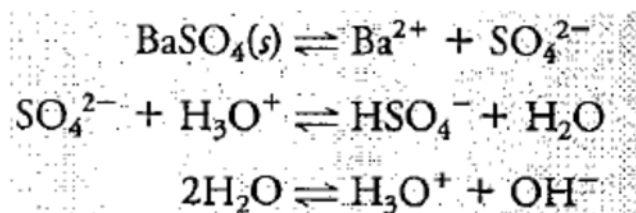
در مثال‌های ۱۱،۱ و ۱۱،۲، ما عبارات تعادل جرم را برای دو نمک انحلال ناپذیر در حضور دو ماده حل شونده دیگر که روی انحلال پذیری نمک‌ها اثر می‌گذارند، بررسی می‌کنیم.

مثال ۱۱،۱:

عبارات تعادل جرم را برای یک 0.0100 M محلول HCl بنویسید که در تعامل با مازاد BaSO_4 جامد باشد.

حل

همان طور که از معادلات ۱،۱ و ۱۱،۲ و ۱۱،۳ مشاهده می‌کنیم، سه تعادل در این محلول وجود دارند:

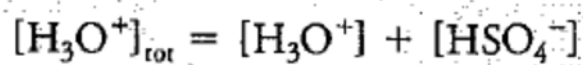


از آنجا که تنها منبع برای دو گونه سولفات، BaSO_4 محلول است، غلظت یون باریوم باید برابر با غلظت کلی گونه‌های حاوی سولفات باشد، در نتیجه معادله تعادل جرم اول خودمان را به صورت زیر می‌نویسیم.

$$[\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{HSO}_4^-]$$

براساس واکنش دوم، یون‌های هیدرونیوم در محلول یا فاقد H_3O^+ هستند و یا با SO_4^{2-} واکنش کنند تا HSO_4^- را شکل دهند.

می‌توانیم آن را به صورت زیر بنویسیم.



۱۴،۴۱. PH را پس از افزودن 0.00, 5.00, 15.00, 25.00, 40.00, 45.00, 49.00, 50.00, 51.00, 55.00, and 60.00 mL از

0.1000 M NaOH در تیتراسیون 50.00 mL از موارد ذیل محاسبه کنید:

- *(a) 0.1000 M HNO₂.**
- (b) 0.1000 M pyridinium chlorio**
- *(c) 0.1000 M lactic acid.**

۱۴،۴۲. PH را پس از افزودن 0.00, 5.00, 15.00, 25.00, 40.00, 45.00, 49.00, 50.00, 51.00, 55.00, and 60.00 mL از

0.1000 M HCl در تیتراسیون 50.00 mL از موارد ذیل محاسبه کنید:

- (a) 0.1000 M ammonia.**
- (b) 0.1000 M hydrazine.**
- (c) 0.1000 M sodium cyanide.**

۱۴،۴۳. PH را پس از افزودن 0.00, 5.00, 15.00, 25.00, 40.00, 45.00, 49.00, 50.00, 51.00, 55.00, and 60.00 mL از واکنشگر در

در تیتراسیون 50.00 mL از موارد ذیل محاسبه کنید:

www.ShimiPedia.ir

hm124.ir

- * (a) 0.01000 M chloroacetic acid with 0.01000 M NaOH.
 - (b) 0.1000 M anilinium chloride with 0.1000 M NaOH.
 - * (c) 0.1000 M hypochlorous acid with 0.1000 M NaOH.
 - (d) 0.1000 M hydroxylamine with 0.1000 M HCl.
- Construct titration curves from the data.

۱۴،۴۴. α_0 و α_1 را برای موارد زیر محاسبه کنید:

a. اسید استیک محلول با PH ۵،۳۲۰

b. اسید پیکریک در محلولی با PH ۱،۲۵۰

c. اسید هیدرو کلرس در محلولی با PH ۷

d. اسید هیدروزیلامین در محلولی با PH ۵،۱۲

e. پیپریدین در محلولی با PH ۱۰،۰۸

۱۴،۴۵. غلظت تعادلی متیل آمونیاک را در محلولی که دارای غلظت تحلیلی CH_3NH_2 برابر با ۰،۱۲۰ و PH

۱۱،۴۷۱ است، محاسبه کنید.

۱۴،۴۶. غلظت تعادلی HCOOH غیر محلول را در غلظت اسید فرمیک ۰،۰۸۵۰ با PH ۳،۲۰۰ محاسبه

کنید.

۱۴،۴۷. جاهای خالی را در جدول زیر پر کنید.

Acid	Molar Analytical Concentration, c_T		pH	[HA]	[A ⁻]	α_0	α_1
	$(c_T = c_{HA} + c_{A^-})$						
*Lactic	0.120	—	—	—	—	0.640	—
Iodic	0.200	—	—	—	—	—	0.765
*Butanoic	—	—	5.00	0.644	—	—	—
Hypochlorous	0.280	—	7.00	—	—	—	—
Nitrous	—	—	—	—	0.105	0.413	0.587
Hydrogen cyanide	—	—	—	0.145	0.221	—	—
*Sulfamic	0.250	—	1.20	—	—	—	—

۱۴،۴۸. مسئله تشریحی: این عکس نشان دهنده یک بورت است که دارای حداقل دو نقیصه مقیاس اسن که

در هنگام ساخت بوجود آمده اند.

پرسش‌های زیر را در مورد بورت، مبدأ آن و کاربری آن پاسخ دهید.

a. تحت چه شرایطی بورت قابل کاربری است؟

b. با این فرض که کاربر به نقایص بورت توجه نکند، چه خطایی می‌تواند در صورتی اتفاق می‌افتد که سطح

مایع بین ۴۳ میلی لیتر و ۴۸ ml باشد؟

c. فرض کنید که مقدار اولیه تیتراسیون ۰،۰۰ باشد (بسیار نامحتمل) و خطای نسبی را در حجم در صورتی

محاسبه کنید که مقدار نهایی، ۴۳ باشد (علامت بالا). در صورتی که مقدار مشابهی روی علامت پایین وجود

داشته باشد، چه نوع خطای نسبی وجود دارد؟ همین محاسبات را برای مقدار نهایی در ۴۸ ml انجام دهید.

آن‌ها چه چیز را در خصوص نوع خطای ناشی از نقیصه بورت نشان می‌دهند؟

d. سن بورت را حدس بزنید. چگونه می‌توانید بفهمید که علایم روی شیشه ایجاد شده‌اند؟ آیا این احتمال وجود دارد که همین نوع نقیصه در بورت‌های تولیدی امروز وجود داشته باشد؟ منطق خود را توضیح دهید.

e. معمولاً فرض می‌شود که ابزارهای مدرن الکترونیکی مربوط به شیمی مانند PH سنج، ترازو، تیترا تور و اسپکتروفوتومترها فاقد نقایصی هستند که در عرض مشاهده کردید. در مورد هوشمندی این فرض توضیح دهید.

بورت‌ها در تیترا تورهای اتوماتیک حاوی یک موتور متصل به پلانژر گردنده با ملخ هستند که تیرانت را همانند انتقال مایعات توسط سرنگ هیپودرمی، انتقال می‌دهد. فاصله حرکت پلانژر متناسب با حجم مایع انتقالی است. چه نوع نقایصی در تولید می‌تواند منجر به عدم دقت چشم انتقال به واسطه این دستگاه‌ها شود؟

g. چه مراحل را باید برای اجتناب از خطای اندازه‌گیری در هنگام استفاده از ابزارهای مدرن شیمی طی کنید؟

فصل ۱۵: سیستم‌های اسید/باز پیچیده

در این فصل ما به توصیف روش‌های پردازش سیستم‌های پیچیده اسید/باز می‌پردازیم، که شامل محاسبه منحنی‌های تیتراسیون نیز می‌باشد. ما سیستم‌های کمپلکس را به صورت محلول‌های ساخته‌شده از موارد

زیر تعریف می‌کنیم: دو اسید یا دو باز با توان متفاوت؛ یک اسید یا باز که دارای دو گروه عاملی اسیدی یا بازی، یا بیشتر، باشد؛ یک ماده آمفی پروتی.

مخلوط اسیدهای قوی و ضعیف، یا بازهای قوی و ضعیف

هر یک از مؤلفه‌های یک مخلوط که حاوی یک اسید قوی و اسید ضعیف (یا باز قوی و باز ضعیف) باشند می‌تواند به این شرط تعیین شود که این دو دارای مرتبه بزرگی یکسانی باشند و این که ثابت انحلال برای اسید ضعیف یا باز ضعیف، کمتر از حدود 10^{-4} باشد. برای نشان دادن اینکه این عبارت صحیح است، مثال ۱۵،۱ مشخص کند که چگونه منحنی تیتراسیون می‌تواند برای محلول حاوی غلظت‌های نسبتاً برابری از HCl و HA به کار گرفته شود که HA یک اسید ضعیف با ثابت انحلال 10^{-4} می‌باشد.

مثال ۱۵،۱: PH یک مخلوط را محاسبه کنید که 0.1200 M در اسید هیدروکلریک و 0.0800 M

در اسید ضعیف HA ($K_a = 1.00 \times 10^{-4}$) در طی تیتراسیون، با 0.1000 M KOH باشد.

نتایج مربوط به اضافه کردن حجم‌های زیر از بازی را مقایسه کنید: (a) 0.00 mL و (b) 5.00 mL .

حل

a. 0.00 mL KOH

غلظت یون هیدرونیوم مولی در این مخلوط برابر با غلظت HCl بعلاوه غلظت یون های هیدرو نیوم است که ناشی از انحلال HA و H2O می‌باشد. اما در حضور این دو اسید، می‌توانیم مطمئن شویم که غلظت یون‌های

هیدرونیوم از انحلال آب بسیار کوچک است. بدین ترتیب تنها دو منبع دیگر از پروتون‌ها را در نظر

می‌گیریم. پس باید بگوییم

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = c_{\text{HCl}}^0 + [\text{A}^-] = 0.1200 + [\text{A}^-]$$

توجه داشته باشید که $[\text{A}^-]$ برابر با غلظت یون‌های هیدرونیوم حاصل از انحلال HA است.

در اینجا فرض کنید که وجود اسید قوی باعث فرو نشانی انحلال HA می‌شود به گونه‌ای که

$$[\text{A}^-] \ll 0.1200 \text{ M}; \text{ پس:}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \approx 0.1200 \text{ M, and the pH is 0.92}$$

برای شرکت در این فرض، مقدار مشروط $[\text{H}_3\text{O}^+]$ در عبارت ثابت انحلال برای HA جایگذاری می‌شود.

هنگامی که این عبارت بازآرایی می‌شود، داریم:

$$\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{1.00 \times 10^{-4}}{0.1200} = 8.33 \times 10^{-4}$$

آن را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$[\text{HA}] = [\text{A}^-] / (8.33 \times 10^{-4})$$

از غلظت اسید ضعیف، می‌توانیم عبارت تعادل جرم را به صورت زیر بنویسیم:

$$c_{\text{HA}}^0 = [\text{HA}] + [\text{A}^-] = 0.0800 \text{ M}$$

با جایگذاری مقدار $[\text{HA}]$ از معادله پیش داریم:

$$[\text{A}^-]/(8.33 \times 10^{-4}) + [\text{A}^-] \approx (1.20 \times 10^3) [\text{A}^-] = 0.0800 \text{ M}$$

$$[\text{A}^-] = 6.7 \times 10^{-5} \text{ M}$$

مشاهده می‌کنیم که $[\text{A}^-]$ بسیار کوچک‌تر از 0.1200 M است، همان‌طور که فرض شگون

5.00 mL KOH .b

$$c_{\text{HCl}} = \frac{25.00 \times 0.1200 - 5.00 \times 0.100}{25.00 + 5.00} = 0.0833 \text{ M}$$

و می‌توانیم بگوییم:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0.0833 + [\text{A}^-] \approx 0.0833 \text{ M}$$

$$\text{pH} = 1.08$$

برای تعیین اینکه آیا فرض ما همچنان صحیح است یا خیر، $[\text{A}^-]$ را محاسبه می‌کنیم-همان‌طور که در

بخش a محاسبه کرده و با اطلاع از اینکه غلظت HA هم اکنون **0.0667**

$0.0800 \times 25.00/30.00 =$ است، و می‌بینیم که:

$$[A^-] = 8.0 \times 10^{-5} M$$

که بسیار کوچک تر از $0.0833 M$ است.

مثال پیش گفته نشان می دهد که اسید هیدرو کلریک، انحلال اسید ضعیف را در مراحل اولیه تیتراسیون فرو

نشانی می کند تا جایی که می توانیم فرض کنیم $[A^-] \ll c_{HCl}$ و $[H_3O^+] = c_{HCl}$. به عبارت دیگر، غلظت یون

هیدرونیوم به سادگی غلظت مولی اصیل قوی خواهد بود.

تقریب مورد استفاده در مثال ۱۵,۱ می تواند اعمال شود تا زمانی که بیشتر اسید هیدرو کلریک توسط

تیترانت خنثی سازی شود. بدین ترتیب، منحنی مراحل اولیه تیتراسیون مشابه چیزی است که برای یک

$0.1200 M$ از محلولی از یک اسید قوی ترسیم می شود. اما همان طور که در مثال ۱۵,۲ نشان داده

می شود، وجود HA را می توان با نزدیک شدن به اولین نقطه پایان در تیتراسیون مدنظر قرار داد.

مثال ۱۵,۲: PH محلول حاصل را پس از افزودن $29.00 mL$ از $0.1000 M NaOH$ به

$25.00 mL$ محلول توصیف شده در مثال قبل، محاسبه کنید.

حل

در این مورد:

$$c_{\text{HCl}} = \frac{25.00 \times 0.1200 - 29.00 \times 0.1000}{25.00 + 29.00} = 1.85 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$c_{\text{HA}} = \frac{25.00 \times 0.0800}{54.00} = 3.70 \times 10^{-2} \text{ M}$$

که همانند مثال قبل، یک نتیجه شرطی بر مبنای این فرض که $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.85 \times 10^{-3} \text{ M}$

می تواند به مقدار $1.90 \times 10^{-3} \text{ M}$ برای $[\text{A}^-]$ دسته دوم، حاصل می شود و به مشاهده می کنیم که

$[\text{A}^-]$ دیگر چندان کوچک تر از $[\text{H}_3\text{O}^+]$ نیست و باید داشته باشیم:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = c_{\text{HCl}} + [\text{A}^-] = 1.85 \times 10^{-3} + [\text{A}^-] \quad (15-1)$$

به علاوه، از ملاحظات تعادل جرم داریم:

$$[\text{HA}] + [\text{A}^-] = c_{\text{HA}} = 3.70 \times 10^{-2} \quad (15-2)$$

با بازآرایی عبارت ثابت انحلال اسید برای HA داریم:

$$[\text{HA}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{1.00 \times 10^{-4}}$$

جایگزین کردن این عبارت در معادله ۱۵،۲ می دهد:

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{1.00 \times 10^{-4}} + [\text{A}^-] = 3.70 \times 10^{-2}$$

$$[\text{A}^-] = \frac{3.70 \times 10^{-6}}{[\text{H}_3\text{O}^+] + 1.00 \times 10^{-4}}$$

با جایگزین کردن $[\text{A}^-]$ و $[\text{HCl}]$ در معادله ۱۵,۱ داریم:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.85 \times 10^{-3} + \frac{3.70 \times 10^{-6}}{[\text{H}_3\text{O}^+] + 1.00 \times 10^{-4}}$$

با ضرب دو طرف برای از میان بردن مخرج و موجر مضاف داریم:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - (1.75 \times 10^{-3})[\text{H}_3\text{O}^+] - 3.885 \times 10^{-6} = 0$$

با حل معادله درجه دوم داریم:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 3.03 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 2.52$$

توجه داشته باشید که اثرگذاری غلظت یون هیدرو نیوم از $\text{HCl} (1.85 \times 10^{-3} \text{ M})$ و

نیز دارای مقدار مشابهی است. بدین ترتیب، $\text{HA} (3.03 \times 10^{-3} \text{ M} - 1.85 \times 10^{-3} \text{ M})$

می‌توانیم فرض مطرح شده در معادله ۱۵,۱ را داشته باشیم.

در هنگامی که مقدار باز اضافه شده برابر با مقدار اصیلی هیدرو کلریک که موجود باشد، محلول از همه

جنبه‌ها مشابه محلول تهیه شده با انحلال کمیت های مناسب از کلرید سدیم و اسید ضعیف در حجم

مشابهی از آب است. با این حال، کلرید سدیم روی PH اثر نمی‌گذارد (با صرف‌نظر از توان یونی مضاعفی)؛ در نتیجه، بقیه منحنی تیتراسیون مشابه محلول رقیق HA است.

شکل منحنی برای مخلوط اسیدهای ضعیف و قوی، و در نتیجه اطلاعاتی که می‌توانیم از آن به دست آوریم، بستگی به شاخص توان اسید ضعیف دارد. شکل ۱۵,۱ نشان دهنده تغییرات PH است که در طی تیتراسیون محدوده‌های حاوی اسید هیدروکلریک و چندین اسید ضعیف با ثابت‌های انحلال مختلف، به‌وجود می‌آید نقطه توجه داشته باشید که افزایش PH در نقطه هم‌ارز اول در هنگامی که اسید ضعیف دارای ثابت انحلال نسبتاً بزرگی باشد، کوچک یا لاموجود است. برای این تیتراسیون‌ها، تنها تعداد کل میلی‌مول‌های اسید ضعیف و قوی می‌توانند به‌دقت تعیین شوند. بالعکس، زمانی که اسید ضعیف دارای یک ثابت انحلال کوچک باشد، تنها مقدار اسید قوی می‌تواند تعیین شود. برای اسیدهای ضعیف با توان میانی، معمولاً دو نقطه انتهایی سودمند وجود دارد.

امکان تعیین میزان هر مولفه در یک مخلوط تحت محدودیت‌های گفته‌شده برای سیستم اسید ضعیف/اسید قوی، وجود دارد که حاوی یک باز قوی و یک باز ضعیف باشد. ساختار منحنی‌های تیتراسیون برای مخلوط بازها مشابه مخلوط‌های اسیدی است.

ترجمه مبانی شیمی تجزیه

مترجم:

نرجس تنگی

حل کردن مشکلات موازنه برای سیستم های پیچیده

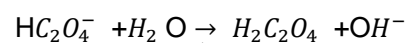
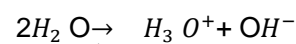
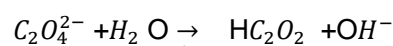
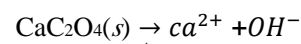
با جایگزاری کردن در معادله ۱۳-۱۱ خواهیم داشت:

$$[Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}] = 1.7 \times 10^{-9}$$

$$[Ca^{2+}]^5 = \text{solubility} = \sqrt{2.85 \times 1.7 \times 10^{-9}} = 7.0 \times 10^{-5} \text{ M}$$

محاسبه ی انحلال پذیری وقتی pH متغیر است :

محاسبه ی انحلال پذیری یک رسوب مثل کلسیم اگزالات در یک راه حل که در آن pH ثابت نیست و الان به طور قابل توجه ای پیچیده تر است از مثالی که ما بررسی کردیم. بنا بر این برای تعیین حلالیت CaC_2O_4 در اب خالص در این مثال چهار موازنه برای بررسی است



در مثال ۷-۱۱ غلظت یون هیدروکسید نا معلوم می شود از این رو یک معادله ی جبری اضافی را باید توسعه داد تا حلالیت کلسیم اگزالات را محاسبه کنیم

این سخت نیست تا شش معادله ی مورد نیاز برای محاسبه ی کلسیم اگزالات را بنویسیم. (شکل ۱-۱۱ را ببینید) هر چند حل کردن شش معادله ی اصلی خسته کننده و وقت گیر است.

عبارت جبری مورد نیاز برای محاسبه ی حلالیت CaC_2O_4 در اب

مانند مثال ۷-۱۱ حلالیت برابر است با غلظت کاتیون (Ca^{2+})

$$\text{solubility} = [Ca^{2+}] = [Ca^{2+}] + [HC_2O_4^-] + [C_2O_4^{2-}]$$

در این مورد هر چند ما باید یک تعادل اضافی تفکیک اب را حساب کنیم

عبارت ثابت تعادل برای چهار تعادل:

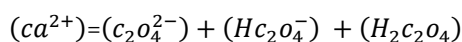
$$K_{sp} = [Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}] = 1.7 \times 10^{-9}$$

$$K_2 = \frac{[H_3O^+][C_2O_4^{2-}]}{[HC_2O_4^-]} = 5.24 \times 10^{-5}$$

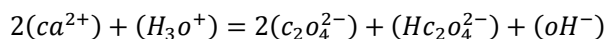
$$K_1 = \frac{[H_3O^+][HC_2O_4^-]}{[H_2C_2O_4]} = 5.60 \times 10^{-2}$$

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = 1 \times 10^{-14}$$

معادله ی موازنه ی انرژی به شکل زیر است :



معادله ی تعادل به شکل زیر است:

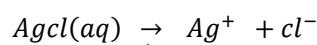
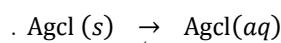


حالا ما شش مجهول داریم (ca^{2+}) و $(c_2o_4^{2-})$ و $(Hc_2o_4^-)$ و $(H_2c_2o_4)$ و (H_3o^+) و (oH^-)

و شش معادله ی {۱۱-۲۲ و ۱۱-۱۷} بنابراین در اصل مشکل می تواند دقیق حل شود .

۱۱B-۳ اثر املاح جدا نکننده در محاسبات بارش

تا کنون ما در نظر گرفتیم فقط املاح کاملاً جدا شده به هنگام حل شدن در رسانه ی ابی با این حال چند مواد معدنی مانند کلسیم سولفات و نقره هالید ها که عمل می کنند به عنوان الکترولیت ضعیف و تنها بخشی از آن در اب است . به عنوان مثال یک راه حل از اشباع نقره کلرید شامل مقدار قابل توجه ای جدا نشونه ی مولکول نقره کلرید به خوبی یون نقره و کلرید است . در این مورد دو تعادل مورد نیاز برای توصیف سیستم است



ثابت تعادل برای اولین بار به این شکل عمل می کند:

$$k = \frac{(Agcl(aq))}{Agcl(s)}$$

که در راه حل ان صورت کسر غلظت گونه جدا کننده است و مخرج کسر غلظت نقره کلرید در فاز جامد است . مخرج کسر ثابت است و با این حال (صفحه ی ۲۰۸) و به همین ترتیب معادله به شکل زیر می تواند نوشته شود .

$$(Agcl(Aq)) = k(Agcl(s)) = k_s = 3.6 \times 10^{-7}$$

که در ان K ثابت برای تعادل است که در معادله ی ۱۱-۲۳ نشان داده شده است. در دمای داده شده غلظت نقره کلرید جدا کننده ثابت است و مستقل از یون کلرید و نقره است.

غلظت معادله ی ثابت k_d برای واکنش تفکیک به شکل زیر است (معادله ی ۱۱-۲۴)

$$\frac{(Ag^+)(cl^-)}{(Agcl(aq))} = k_d = 5.0 \times 10^{-4}$$

محصول این دو ثابت به محصول انحلال برابر است با :

$$(ag^+)(cl^-) = k_d k_s = k_{sp}$$

همان طور که در مثال (۱۱-۸) نشان داده شد هر دو واکنش ۱۱-۲۳ و ۱۱-۲۴ کمک به حلالیت کلرید نقره در اب است

مثال ۸-۱۱

محاسبه ی انحلال پذیری $AgCl$ در آب مقطر

راه حل

$$Solubility = s = (AgCl(aq)) + (Ag^+)$$

$$(Ag^+) = (Cl^-)$$

$$(Ag^+)(Cl^-) = 1.82 \times 10^{-10}$$

$$(Ag^+) = \sqrt{1.82 \times 10^{-10}} = 1.35 \times 10^{-5}$$

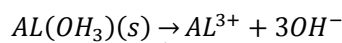
با جایگذاری این مقدار در معادله ی ۲۵-۱۱ خواهیم داشت

$$S = 1.35 \times 10^{-5} + 3.6 \times 10^{-7} = 1.38 \times 10^{-5} M$$

در این مثال توجه داشته باشید که غلظت $(AgCl(aq))$ منجر به خطای ۲ درصدی می شود.

4-11B حلالت رسوب در حضور عوامل کمپلکس

حلالت رسوب ممکن است به طرز چشم گیری افزایش یابد در حضور معرفی از کمپلکس با انیون یا کاتیون رسوب برای مثال یون فلورید جلوگیری می کند از بارش کمی هیدروکسید آلومینیوم. حتی اگر محصول انحلال این رسوب به طور قابل توجه ای کوچک باشد (2×10^{-32}). علت افزایش حلالت توسط معادلات نشان داده شده است.



حلالت رسوب همیشه در حضور عامل کمپلکس است که با کاتیون از رسوب واکنش می دهد



این مجموعه از فلورید به اندازه ی کافی پایدار است تا به یون های فلورید برای رقابت موفقیت آمیز با یون های هیدروکسید برای یون های آلومینیوم اجازه دهد.

بسیاری از رسوبات خیلی سریع در حضور معرف به شکل محلول در کمپلکس واکنش نشان می دهند. در یک تجزیه و تحلیل وزنی این گرایش ممکن است اثر نا مطلوب داشته باشد اگر کاهش بهبود انالیت ها زیاد باشد بیشتر از معرف استفاده می شود. برای مثال نقره معمولاً توسط رسوب یون نقره تعیین شده با اضافه کردن بیش از حد پتاسیم کلرید اثر معرف اضافی پیچیده است همان طور که نشان داده شد زیر مجموعه ای از معادلات که سیستم را توصیف می کند به شکل زیر است ک





توجه داشته باشید که تعادل (۱۱-۲۸) و در نتیجه تعادل (۱۱-۲۷) تغییر جهت به سمت چپ با یون کلرید اضافه اما تعادل (۱۱-۲۹) و (۱۱-۳۰) از چپ به راست تغییر می دهد در همان شرایط در نتیجه این اثر مخالف است که طرح حلالیت نقره کلرید اضافه حد اقل را نمایش می دهد. مثال ۱۱-۹ نشان می دهد که چگونه این رفتار را می توان از لحاظ کمی توصیف کرد.

مثال ۱۱-۹

نتیجه گرفتن یک معادله که اثر غلظت تحلیلی توصیف KCl در حلالیت محلول $AgCl$ محاسبه غلظت KCl که حلالیت حداقل است.

راه حل

قدم اول: تعادل مربوط به معادلات ۱۱-۲۷ و ۱۱-۳۰ از طریق توصیف های مربوط

قدم دوم: تعریف حلالیت ملار نا شناخته S از $AgCl$ به مجموع غلظت حاوی گونه های نقره ای برابر است با

$$solubility = s = (AgCl(aq)) + (Ag^+) + (AgCl^-) + (AgCl_3^{2-}) \quad 11-31$$

قدم سوم: عبارت ثابت تعادل موجود شامل:

$$(Ag^+)(Cl^-) = K_{sp} = 1.82 \times 10^{-10} \quad 11-32$$

$$\frac{(Ag^+)(Cl^-)}{(AgCl(aq))} = K_d = 3.9 \times 10^{-4} \quad 11-33$$

$$\frac{(AgCl_2^-)}{(AgCl(aq))(Cl^-)} = K_2 = 2.0 \times 10^{-5} \quad 11-35$$

$$\frac{(AgCl_3^{2-})}{(AgCl_2^-)(Cl^-)} = K_3 = 1 \quad 11-35$$

قدم ۴: معادله ی موازنه ی جرم:

$$(Cl^-) = c_{KCl} + (Ag^+) - (AgCl_2^-) - 2(AgCl_3^{2-}) \quad 11-36$$

دوره دوم در سمت راست این معادله یون کلرید می دهد. غلظت تولید شده توسط انحلال رسوب و دو دوره بعدی به کاهش در غلظت یون کلرید ناشی از تشکیل دو کم-پلکس کلرو از $AgCl$

قدم پنجم: معادله ی تعادل

در بعضی از نمونه های قبل معادله ی موازنه ی بار همان معادله ی موازنه ی جرم است. ما با معادله ی موازنه ی بار شروع می کنیم.

$$(k^+) + (Ag^+) = (Cl^-) + (AgCl_2^-) + 2(AgCl_3^{2-})$$

اگر ما جایگزاری کنیم $c_{KCl} = (k^+)$ در معادله می فهمیم

$$c_{KCl} + (Ag^+) = (Cl^-) + (AgCl_2^-) + 2(AgCl_3^{2-})$$

این عبارت مشابه با بیان موازنه ی جرم در مرحله ی چهارم است.

قدم ششم: ما پنج معادله ی (۱۱-۳۲) و (۱۱-۳۶) و مجهولات (Ag^+) و $(AgCl_2^-)$ و $(AgCl_3^{2-})$ و (Cl^-) و $(AgCl(aq))$ ،

قدم هفتم: فرضیات

فرض می کنیم که بیش از یک طیف غلظت یون کلرید داریم، حلالیت $AgCl$ آن قدر کوچک است که معادله ی ۱۱-۳۶ را می توان به خوبی ساده کرد با فرض این که

$$(Ag^+) - (AgCl_2^-) - 2(AgCl_3^{2-}) \ll c_{KCl}$$

معلوم نیست که این فرض معتبر است اما این تلاش سختی است به دلیل این که تا حد زیادی مشکل است

با این فرض پس از آن معادله ی ۱۱-۳۶ کاهش می یابد به

$$(Cl^-) = c_{KCl} \quad 11-37$$

قدم هشتم: حل معادلات برای راحتی، معادلات ضرب ۱۱-۳۴، ۳۵-۱۱ می دهد .

$$\frac{AgCl_3^{2-}}{(Cl^-)^2} = k_2 k_3 = 2.0 \times 10^{-5} \times 1 = 2.0 \times 10^{-5} \quad 11-38$$

برای محاسبه ی $(AgCl(aq))$ تقسیم می کنیم معادله ی ۱۱-۳۲ را به معادله ی ۱۱-۳۳ و تنظیم مجدد آن :

$$(AgCl(aq)) = \frac{k_{sp}}{k_d} = \frac{1.82 \times 10^{-10}}{3.9 \times 10^{-4}} = 4.7 \times 10^{-7}$$

توجه داشته باشید که غلظت این گونه ثابت است و مستقل از غلظت کلرید .

تعویض از معادلات ۱۱-۳۹، ۱۱-۳۲، ۱۱-۳۳، ۱۱-۳۸، در معادله ی ۱۱-۳۱

بیان حلالیت از نظر غلظت یون کلرید و چند ثابت .

$$s = \frac{k_{sp}}{k_d} + \frac{k_{sp}}{(Cl^-)} + k_2(Cl^-) + k_2 k_3 (Cl)^2 \quad 11-40$$

با جایگزین کردن معادله ی ۱۱-۳۷ در معادله ی ۱۱-۴۰ ما رابطه ی مورد نظر را بین حلالیت و غلظت تحلیلی محلول KCl پیدا می کنیم:

$$s = \frac{k_{sp}}{k_d} + \frac{k_{sp}}{c_{KCl}} + k_2 c_{KCl} + k_2 k_3 c_{KCl}^2 \quad 11-41$$

برای پیدا کردن کم ترین مقدار در s مجموع مشتق s با توجه به c_{KCl} برابر با صفر است.

$$\frac{ds}{dc_{KCl}} = 0 = \frac{k_{sp}}{c_{KCl}^2} + k_2 + 2k_2 k_3 c_{KCl}$$

$$2k_2 k_3 c_{KCl}^3 + c_{KCl}^2 k_2 - k_{sp} = 0$$

با جایگذاری مقادیر عددی می دهد:

$$(4.0 \times 10^{-5})c_{KCl}^3 + (2.0 \times 10^{-5})c_{KCl}^2 - 1.82 \times 10^{-10} = 0$$

به نام خدا

ترجمه کتاب مبانی شیمی تجزیه

(صفحه ۲۹۲-۲۹۶)

استاد

دکترسید حسین هاشمی موسوی

دانشجو

فاطمه احمدبیگی

۹۱۱۵۴۱۱۰۷۹

پاییز ۱۳۹۳

www.ShimiPedia.ir

hm124.ir

یک نمونه ۱/۱۳۲۴ گرمی سنگ آهن به وسیله انحلال در HCl مورد بررسی قرار گرفت. محلول حاصله به وسیله آب رقیق شد، و با افزودن NH₃ آهن (III) به صورت اکسید آبدار (Fe₂O₃.xH₂O) رسوب کرد. پس از فیلترینگ و شستشو برای رسیدن به ۰/۵۳۹۴ گرم Fe₂O₃ خالص (۱۵۹/۶۲ g/mol) ماده باقی مانده در دمای بالا مشتعل شد. مطلوب است محاسبه درصد Fe (۵۵/۸۴۷ g/mol) و درصد Fe₃O₄ (۲۳۱/۵۴ g/mol) در نمونه.

حل :

برای هر دو مرحله این مسئله نیاز داریم تا مول Fe₂O₃ را محاسبه کنیم. پس

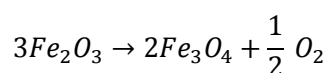
$$\begin{aligned} \text{میزان } Fe_2O_3 &= 0.5394 \text{ g } Fe_2O_3 \times \frac{1 \text{ mol } Fe_2O_3}{159.69 \text{ g } Fe_2O_3} \\ &= 3.3778 \times 10^{-3} \text{ mol } Fe_2O_3 \end{aligned}$$

الف) مول Fe دوبرابر مول Fe₂O₃ است

$$\begin{aligned} \text{جرم } Fe &= 3.3778 \times 10^{-3} \text{ mol } Fe_2O_3 \times \frac{2 \text{ mol } Fe}{\text{mol } Fe_2O_3} \times \frac{55.847 \text{ g } Fe}{\text{mol } Fe} \\ &= 0.37728 \text{ g } Fe \end{aligned}$$

$$\%Fe = \frac{0.37728 \text{ g } Fe}{1.1324 \text{ g نمونه}} \times 100\% = 33.32 \%$$

ب) همان طور که در رابطه تعادلی زیر مشاهده می‌شود، ۳ مول Fe₂O₃ با دو مول Fe₃O₄ در تعادل شیمیایی می‌باشند.



$$\begin{aligned} \text{جرم } Fe_3O_4 &= 3.3778 \times 10^{-3} \text{ mol } Fe_2O_3 \times \frac{2 \text{ mol } Fe_3O_4}{3 \text{ mol } Fe_2O_3} \times \frac{231.54 \text{ g } Fe_3O_4}{\text{mol } Fe_3O_4} \\ &= 0.52140 \text{ g } Fe_3O_4 \end{aligned}$$

$$\%Fe_3O_4 = \frac{0.52140 \text{ g } Fe_3O_4}{1.1324 \text{ g نمونه}} \times 100\% = 46.04\%$$

توجه کنید که همه عوامل ثابت در هر قسمت مسئله هستند جرم مولار و نرخ استوکیومتری، می تواند از ترکیب فاکتورهای منفرد باشد که آن را فاکتور حجمی می نامند. برای قسمت الف داریم:

$$\text{فاکتور حجمی} = \frac{1 \text{ mol Fe}_2\text{O}_3}{159.69 \text{ g Fe}_2\text{O}_3} \times \frac{2 \text{ mol Fe}}{\text{mol Fe}_2\text{O}_3} \times \frac{55.84 \text{ g Fe}}{\text{mol Fe}} = 0.69944 \frac{\text{g Fe}}{\text{g Fe}_2\text{O}_3}$$

برای قسمت (ب)، فاکتور حجمی برابر است با

$$\begin{aligned} \text{فاکتور حجمی} &= \frac{1 \text{ mol Fe}_2\text{O}_3}{159.69 \text{ g Fe}_2\text{O}_3} \times \frac{2 \text{ mol Fe}_3\text{O}_4}{3 \text{ mol Fe}_2\text{O}_3} \times \frac{231.54 \text{ g Fe}_3\text{O}_4}{\text{mol Fe}_3\text{O}_4} \\ &= 0.96662 \frac{\text{g Fe}_3\text{O}_4}{\text{g Fe}_2\text{O}_3} \end{aligned}$$

مثال ۱۲-۳

۰/۲۳۵۶ گرم نمونه شامل NaCl (۵۸/۴۴ g/mol) و BaCl_2 (۲۰۸/۲۳ g/mol) به همراه ۰/۴۶۳۷ گرم AgCl (۱۴۳/۳۲ g/mol) خشک می باشد. درصد هر هالوژن را در نمونه محاسبه کنید.

حل

اگر x جرم NaCl به گرم و y جرم BaCl_2 به گرم باشد، می توان نوشت:

$$x + y = 0.2356 \text{ g نمونه}$$

برای به دست آوردن جرم AgCl از NaCl ، برای تعداد مول AgCl که از NaCl تشکیل شده می توان نوشت:

$$\text{مقدار } \text{AgCl} \text{ از } \text{NaCl} = x \text{ g NaCl} \times \frac{1 \text{ mol NaCl}}{58.44 \text{ g NaCl}} \times \frac{1 \text{ mol AgCl}}{\text{mol NaCl}}$$

$$= 0.017111 x \text{ mol AgCl}$$

جرم AgCl از منبع NaCl برابر است

$$\text{جرم } \text{AgCl} \text{ از } \text{NaCl} = 0.017111 x \text{ mol AgCl} \times 143.32 \frac{\text{g AgCl}}{\text{mol AgCl}}$$

$$= 2.4524 x \text{ g AgCl}$$

به همین روش، می توان مول های AgCl از BaCl_2 را نوشت

$$\text{مقدار } AgCl \text{ از } BaCl_2 = y \text{ g } BaCl_2 \times \frac{1 \text{ mol } BaCl_2}{208.23 \text{ g } BaCl_2} \times \frac{2 \text{ mol } AgCl}{\text{mol } BaCl_2}$$

$$= 9.605 \times 10^{-3} y \text{ mol } AgCl$$

$$\text{جرم } AgCl \text{ از } BaCl_2 = 9.605 \times 10^{-3} y \text{ mol } AgCl \times 143.32 \frac{\text{g } AgCl}{\text{mol } AgCl}$$

$$= 1.3766 y \text{ g } AgCl$$

از آنجایی که ۰/۴۶۳۷ گرم $AgCl$ از دو جزء به دست می آید، می توان نوشت

$$2.4524x \text{ g } AgCl + 1.3766y \text{ g } AgCl = 0.4637 \text{ g } AgCl, \text{ یا به طرز ساده تر,}$$

$$2.4524 x + 1.3766 y = 0.4637$$

با توجه به رابطه اول داریم:

$$y = 0.2356 - x$$

$$2.4524x + 1.3766(0.2356 - x) = 0.4637$$

که می توان دوباره نوشت

$$1.0758x = 0.13942$$

$$x = \text{جرم } NaCl = 0.12960 \text{ g } NaCl$$

$$\%NaCl = \frac{0.12960 \text{ g } NaCl}{0.2356 \text{ g نمونه}} \times 100\% = 55.01\%$$

$$\%BaCl_2 = 100.00\% - 55.01\% = 44.99\%$$

خلاصه: در برخی از مسائل شیمیایی به طور همزمان ۲ یا چند رابطه باید حل شود تا نتیجه مطلوب به دست آید. مثال ۳-۱۲ از این نوع مسائل است. در فصل ۶ کاربرد اکسل مایکروسافت در شیمی تجزیه ویرایش دوم روش تعیین و ماتریس معکوس برای حل چنین مسائلی پرداخته است. روش ماتریس برای حل سیستم چهار معادله و چهار مجهول گسترش پیدا کرده. روش ماتریس برای تایید نتیجه مثال ۳-

کاربرد روش وزنی

روش‌های وزنی به مرحله درجه‌بندی و استاندارد کردن نیاز ندارند (در صورتی که تمام روش‌های تجزیه‌ای دیگر به جز کولون سنجی نیاز دارند)، زیرا نتایج مستقیماً از داده‌های تجربی وزنه‌ای اتمی‌حاسبه می‌شوند. لذا، هنگامی که تنها یک یا دو نمونه مورد آزمایش قرار دارد، روش وزنی بهترین روش است. زیرا در مقایسه با روش‌هایی که به تهیه استاندارد و درجه‌بندی نیاز دارد به وقت و کوشش کمتری نیاز دارد.

روش‌های وزنی برای آنیون‌ها و کاتیون‌های معدنی به علاوه برای برخی مواد خنثی مانند آب دی‌اکسید سولفور دی‌اکسید کربن و یدها توسعه یافت. انواع مواد آلی نیز به روش وزنی تعیین خواهند شد. مثال‌ها شامل لاکتوز محصولات لبنی، سالیسیلات‌ها در آماده‌سازی دارو، فنل فتالین در ملین‌کننده‌ها، کلسترول در غلات و بنز آلدیید در عصاره بادام. در واقع روش وزنی پرکاربردترین روش اجرایی در بین روش‌های تجزیه‌ای می‌باشند.

رسوب دهنده‌های معدنی

جدول ۱۲-۲ لیست رسوب دهنده‌های معدنی متداول را نشان می‌دهد. این واکنش‌گرها معمولاً یک نمک یا اکسید آبدار کم محلول تشکیل می‌دهند همان‌گونه که می‌بینید برای هر واکنش‌گر تعداد زیادی نمونه وجود دارد. تعداد کمی از واکنش‌گرهای معدنی انتخاب می‌شوند.

جدول ۱۲-۲

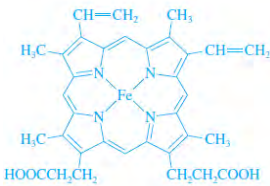
Some Inorganic Precipitating Agents	
Precipitating Agent	Element Precipitated*
$\text{NH}_3(aq)$	Be (BeO), Al (Al_2O_3), Sc (Sc_2O_3), Cr (Cr_2O_3) [†] , Fe (Fe_2O_3), Ga (Ga_2O_3), Zr (ZrO_2), In (In_2O_3), Sn (SnO_2), U (U_3O_8)
H_2S	Cu (CuO) [†] , Zn (ZnO or ZnSO_4), Ge (GeO_2), As (As_2O_3 or As_2O_5), Mo (MoO_3), Sn (SnO_2) [†] , Sb (Sb_2O_3), or Sb_2O_5 , Bi (Bi_2S_3)
$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	Hg (HgS), Co (Co_3O_4)
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	Mg ($\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$), Al (AlPO_4), Mn ($\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$), Zn ($\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$), Zr ($\text{Zr}_2\text{P}_2\text{O}_7$), Cd ($\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$), Bi (BiPO_4)
H_2SO_4	Li, Mn, Sr, Cd, Pb, Ba (all as sulfates)
H_2PtCl_6	K (K_2PtCl_6 or Pt), Rb (Rb_2PtCl_6), Cs (Cs_2PtCl_6)
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	Ca (CaO), Sr (SrO), Th (ThO_2)
$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$	Cd (CdMoO_4) [†] , Pb (PbMoO_4)
HCl	Ag (AgCl), Hg (Hg_2Cl_2), Na (as NaCl from butyl alcohol), Si (SiO_2)
AgNO_3	Cl (AgCl), Br (AgBr), I (AgI)
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	Bi (Bi_2O_3)
NH_4SCN	Cu [$\text{Cu}_2(\text{SCN})_2$]
NaHCO_3	Ru, Os, Ir (precipitated as hydrous oxides, reduced with H_2 to metallic state)
HNO_3	Sn (SnO_2)
H_5IO_6	Hg [$\text{Hg}_5(\text{IO}_6)_2$]
NaCl , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	F (PbClF)
BaCl_2	SO_4^{2-} (BaSO_4)
MgCl_2 , NH_4Cl	PO_4^{3-} ($\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$)

نماد پررنگ نشان می‌دهد که تجزیه وزنی روش ارجح برای عنصر یا یون است. شکل توزین در پرانتز نشان داده شده است. ستاره نشان‌دهنده آن است که روش وزنی به ندرت به کار گرفته می‌شود. خط زیر رسوب مطمئن‌ترین روش وزنی را نشان می‌دهد.

12-c2 عوامل کاهش

جدول ۱۲-۳ چند واکنش‌گر که یک آنالیت را به حالت عنصری برای وزن کردن خود تبدیل می‌کند را نشان می‌دهد.

12-c2 رسوب دهنده های آلی



کی‌لیت یک ترکیب فاز آلی حلقه ای است که در آن فاز قسمتی از یک یا چند حلقه پنج یا شش عضوی است. کی‌لیت نشان داده شده در زیر هم نشان داده شده در زیر هم است که قسمتی از هموگلوبین است. یعنی ملکول حامل اکسیژن در خون انسان به ۴ حلقه شش عضوی که با Fe^{2+} تشکیل می‌شوند است.

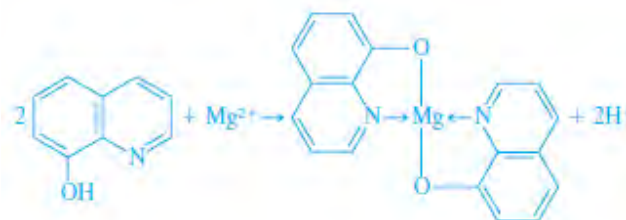
تعداد زیادی واکنش‌گر آلی برای تعیین وزن سنجی مواد معدنی توسعه یافته اند. برخی از این واکنش‌گرها بیشتر از واکنش‌گرهای معدنی که جدول ۱۲-۲ نام برده شده اند در واکنش‌ها استفاده می‌شوند. دو نوع واکنش‌گر آلی وجود دارند یک نوع از آن‌ها محصولات غیر یونی با حلالیت کم تشکیل می‌دهند که محصولات کوردینیتی نامیده می‌شوند و نوع دوم واکنش‌گرهای آلی موادی تشکیل می‌دهند که اتصالاتی بین مواد معدنی و واکنش‌گرها ایجاد می‌کنند که تا حد زیادی یونی است.

واکنش‌گرهای آلی که ترکیبات کوردینانسی کم محلول تشکیل می‌دهند. معمولاً حاوی حداقل ۲ گروه عاملی می‌باشند. هر یک از این دو گروه قادر است با به اشتراک گذاشتن یک زوج الکترون با کاتیون پیوند ایجاد کند. گروه‌های عاملی به گونه‌ای در مولکول قرار گرفته اند که حلقه پنج یا شش عضوی از واکنش به دست آید. واکنش‌گرهایی که ترکیباتی از این نوع را تشکیل می‌دهند عوامل کی‌لیت‌ساز نام دارند و محصولات آن‌ها کی‌لیت نامیده می‌شوند.

کی‌لیت‌های فلزی تقریباً غیر قطبی اند و در نتیجه انحلالشان در آب کم و در مایعات آلی زیاد است. این ترکیبات معمولاً دانسیته ی پایینی دارند و رنگی هستند. از آنجایی که ترکیبات کوردینانسی با آب تر نمی‌شوند، به راحتی در دمای پایین رطوبت خود را از دست می‌دهند. دو واکنش‌گر کی‌لیت ساز که کاربرد فراوانی دارند در زیر آمده اند.

هیدروکسی کینولین (اکسین)

تقریباً ۲ تا ۲ جین از کاتیون‌های کی‌لیت‌های کم محلول با ۸ - هیدروکسی کینولین تشکیل می‌دهند. ساختار منیزم ۸ - هیدروکسی کینولین نماینده این کی‌لیت‌ها می‌باشد.

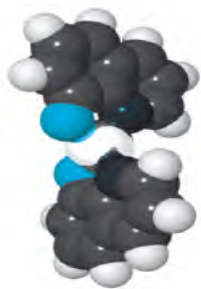


انحلال پذیری ۸ - هیدروکسی کینولات فلزات گسترده ای از کاتیون به کاتیون تغییر می‌کند و به PH وابسته است. زیرا ۸ - هیدروکسی کینولین همیشه در حین کی‌لیت شده پروتون از دست می‌دهد.

جدول ۱۲-۳

Some Reducing Agents Used in Gravimetric Methods

Reducing Agent	Analyte
SO_2	Se, Au
$SO_2 + H_2NOH$	Te
H_2NOH	Se
$H_2C_2O_4$	Au
H_2	Re, Ir
HCOOH	Pt
$NaNO_2$	Au
$SnCl_2$	Hg
Electrolytic reduction	Co, Ni, Cu, Zn Ag, In, Sn, Sb, Cd, Re, Bi

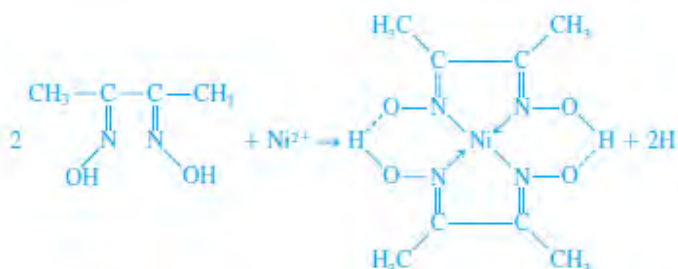
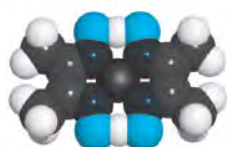


دهد. بنابراین در کاربرد ۸ - هیدروکسی کینولین با کنترل PH می توان درجه قابل توجهی گزینش پذیری به دست آورد.

دی متیل گلی اکسیم

دی متیل گلی اکسیم عامل رسوب دهنده آلی می باشد که از نظر ویژگی منحصر به فرد است. فقط نیکل (II) را از محیط قلیایی ضعیف رسوب می دهد. واکنش به این صورت است

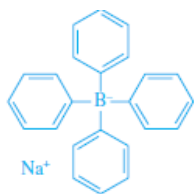
ساختار منیزم ۸ - هیدروکسی کینولین



نیکل دی متیل گلی اکسیم تماشایی است. در صفحه رنگی ۷ نشان داده شده، رنگ قرمز زنده خوش رنگی دارد.

این رسوب به گونه ای حجیم است که تنها مقادیر کمی از نیکل را می توان به راحتی مورد عمل قرار داد. این رسوب همچنین هنگام صاف کردن و شستشو تمایل شدیدی به بالا خیزیدن از کناره های ظرف دارد. رسوب جامد را می توان به آسانی در ۱۱۰°C خشک کرد و ترکیب آن طبق فرمول نشان داده شده است.

سدیم تترا فنیل بورات



سدیم تترا فنیل بورات

سدیم تترا فنیل بورات $(C_6H_5)_4B_2Na_1$ ، یک مثال مهم واکنشگر رسوب دهنده آلی است که رسوب های نمک ماندنی تشکیل می دهد. در محلول های اسید معدنی سرد برای یون های پتاسیم و آمونیوم یک عامل رسوب دهنده نزدیک به ویژه است. ترکیب رسوب های استوکیومتری و حاوی یک مول یون پتاسیوم یا آمونیاک برای هر مول یون تترا فنیل بور است. این ترکیبات یونی به آسانی صاف می شوند و می توان آن ها را در ۱۰۵°C تا ۱۲۰ °C به وزن ثابت رساند. تنها جیوه (II) ، روبیدینیوم و سزیم مزاحم می شوند و باید با اعمال قبلی خارج شوند.

4 - 12c تجزیه گروه های عاملی آلی



چند واکنش گر به طور گزینشی با برخی از گروه های عاملی آلی واکنش می دهند و بنابراین می توانند برای تعیین اکثر ترکیبات حاوی این گروه ها به کار برده شوند. فهرستی از واکنش گر های گروه های عاملی در جدول ۴-۱۲ داده شده است. بسیاری از واکنش های نشان داده شده را می توان برای حجم سنجی و تعیین طیف نور سنجی به کار برد.

الگوی ساختاری سدیم تترا فنیل بورات

Gravimetric Methods for Organic Functional Groups		
Functional Group	Basis for Method	Reaction and Product Weighed*
Carbonyl	Mass of precipitate with 2,4-dinitrophenylhydrazine	$RCHO + H_2NNHC_6H_3(NO_2)_2 \rightarrow R-CH=N-NHC_6H_3(NO_2)_2(s) + H_2O$ (RCOR' reacts similarly)
Aromatic carbonyl	Mass of CO ₂ formed at 230°C in quinoline; CO ₂ distilled, absorbed, and weighed	$ArCHO \xrightarrow[CuCO_3]{230^\circ C} Ar + CO_2(g)$
Methoxyl and ethoxyl	Mass of AgI formed after distillation and decomposition of CH ₃ I or C ₂ H ₅ I	$\left. \begin{array}{l} ROCH_3 + HI \rightarrow ROH + CH_3I \\ RCOOH_3 + HI \rightarrow RCOOH + CH_3I \\ ROC_2H_5 + HI \rightarrow ROH + C_2H_5I \end{array} \right\} CH_3I + Ag^+ + H_2O \rightarrow AgI(s) + CH_3OH$
Aromatic nitro	Mass loss of Sn	$RNO_2 + \frac{3}{2}Sn(s) + 6H^+ \rightarrow RNH_2 + \frac{3}{2}Sn^{4+} + 2H_2O$
Azo	Mass loss of Cu	$RN=NR' + 2Cu(s) + 4H^+ \rightarrow RNH_2 + R'NH_2 + 2Cu^{2+}$
Phosphate	Mass of Ba salt	$\begin{array}{c} O \\ \\ ROP(OH)_2 + Ba^{2+} \rightarrow ROPO_2Ba(s) + 2H^+ \end{array}$
Sulfamic acid	Mass of BaSO ₄ after oxidation with HNO ₂	$RNH_2SO_3H + HNO_2 + Ba^{2+} \rightarrow ROH + BaSO_4(s) + N_2 + 2H^+$
Sulfinic acid	Mass of Fe ₂ O ₃ after ignition of Fe(III) sulfinate	$3ROSOH + Fe^{3+} \rightarrow (ROSO)_3Fe(s) + 3H^+$ $(ROSO)_3Fe \xrightarrow{O_2} CO_2 + H_2O + SO_2 + Fe_2O_3(s)$

به نام خدا

ترجمه صفحات ۳۰۷ تا ۳۱۱ کتاب مبانی شیمی تجزیه

استاد

دکترسید حسین هاشمی موسوی

دانشجو

محیا امیدی

9115412328

www.ShimiPedia.ir

hm124.ir

۱۳-۲ محاسبه مولاریته محلول های استاندارد

در سه مثالی که در ادامه داریم چگونگی محاسبه غلظت واکنشگرهای حجمی نشان داده می شود.

مثال ۱-۱۳

توضیح دهید چگونه میتوانیم ۲ لیتر محلول $AgNO_3$ ، ۰,۰۵ مولار ($169,87g/mol$) از ماده جامدی با خلوص استاندارد اولیه به دست آوریم.

$$AgNO_3 \text{ مقدار} = V_{\text{محلول}} (L) \times C_{AgNO_3} \left(\frac{mol}{L} \right) = 2 (L) \times \frac{0.005 mol_{Na_2CO_3}}{L} = 0.01 mol_{AgNO_3}$$

برای دستیابی به جرم $AgNO_3$ از رابطه ی ۱۳-۲ می نویسیم:

$$AgNO_3 \text{ جرم} = \frac{0.1 mol_{AgNO_3} \times 169.87 g_{AgNO_3}}{mol_{AgNO_3}} = 16.987 g_{AgNO_3}$$

بنابراین محلول را از حل کردن ۱۶,۹۸۷ g از $AgNO_3$ در آب و رقیق کردن تا دولیتر تهیه می کنیم.

مثال ۲-۱۳

برای درجه بندی کردن یک روش نورسنجی شعله ای ، به محلول استاندارد ۰,۰۱ مولار از Na^+ جهت اندازه گیری این عنصر نیاز داریم. چگونگی تهیه ۵۰۰mL از محلول مورد نظر شرح دهید. ($105,99g/ml$)

می خواهیم جرم واکنشگر مورد نیاز برای مولاریته ۰,۰۱ را محاسبه کنیم. در اینجا از روش میلی مول استفاده می کنیم ، چون حجم بر حسب میلی متر است. چون در تفکیک Na_2CO_3 دو یون Na^+ حاصل می شود بنابراین تعداد میلی مول های Na_2CO_3 برابر است با:

$$Na_2CO_3 \text{ مقدار} = 500 \text{ mL} \times \frac{0.01 \text{ mmol}_{Na^+}}{\text{mL}} \times \frac{1 \text{ mmol}_{Na_2CO_3}}{2 \text{ mmol}_{Na^+}}$$

از تعریف میلی مول می نویسیم:

$$Na_2CO_3 \text{ جرم} = 2.5 \text{ mmol}_{Na_2CO_3} \times 105.99 \frac{\text{mg}_{Na_2CO_3}}{\text{mmol}_{Na_2CO_3}} = 264.975 \text{ Na}_2\text{CO}_3$$

از آنجا که داریم ۱۰۰۰ mg/g یا ۰,۰۰۱ g/mg، بنابراین محلول مورد نظر از حل کردن ۰,۲۶۵ g Na_2CO_3 در آب و رقیق کردن آن تا 500ml به دست می آید.

تیتراسیون در شیمی تجزیه

مثال ۱۳-۳:

چگونه می توان از محلول تهیه شده در مثال ۱۳-۲ محلول هایی به مقدار 50mL با غلظت های ۰,۰۰۵ مولار، ۰,۰۰۲ مولار و ۰,۰۰۱ مولار از Na^+ تهیه کرد؟

تعداد میلی مولهای Na^+ برداشته شده از محلول غلیظ باید با تعداد آنها در محلول رقیق برابر باشد. پس:

$$\text{مقدار } Na^+ \text{ در محلول رقیق} = \text{مقدار } Na^+ \text{ در محلول غلیظ}$$

یادآوری می کنیم که تعداد میلی مول ها برابر است با تعداد میلی مولها در هر میلی لیتر ضربدر تعداد میلی لیترها

$$V_{\text{رقیق}} \times C_{\text{رقیق}} = V_{\text{غلیظ}} \times C_{\text{غلیظ}}$$

که در آن $V_{\text{غلیظ}}$ و $V_{\text{رقیق}}$ به ترتیب حجم بر حسب میلی لیتر محلول های غلیظ و رقیق و همچنین $C_{\text{غلیظ}}$ و $C_{\text{رقیق}}$ غلظت مولار Na^+ مربوطه اند. برای محلول ۰,۰۰۵ مولار این معادله به صورت زیر بازنویسی می شود:

$$V_{\text{غلیظ}} = \frac{C_{\text{رقیق}} \times V_{\text{رقیق}}}{C_{\text{غلیظ}}} = \frac{5 \text{ mL} \times 0.005 \text{ mmol/mL}}{0.01 \text{ mmol Na}^+/\text{mL}} = 25 \text{ mL}$$

پس برای ساخت ۵۰ میلی لیتر از Na^+ با 0.005 M لازم است مقدار ۲۵ mL محلول غلیظ را تا دقیقاً ۵۰ mL رقیق کنیم.

محاسبات را برای دو مولاریته دیگر تکرار کنید و نشان دهید با رقیق کردن ۱۰,۰ و ۵,۰۰ میلی لیتر از محلول غلیظ تا ۵۰ میلی لیتر، محلول های مورد نظر تهیه خواهند شد.

۱۳-۳ پردازش داده های تیتراسیون

در این قسمت دو نوح محاسبات حجمی را شرح میدهم. اول شامل محاسبه مولاریته محلولهایی است که نسبت به یک استاندارد اولیه و یا نسبت به یک استاندارد دیگر استاندارد شده اند. دوم شامل محاسبه مقدار آنالیت در یک نمونه با استفاده از داده های تیتراسیون است. هر دو نوع بر پایه سه رابطه جبری استوارند. دو رابطه از این سه رابطه مشتمل بر معادلات ۱-۱۳ و ۳-۱۳ است، که هر دو بر پایه میلی مول و میلی لیتر قرار دارند. رابطه سوم نیز نسبت به استوکیومتری تعداد میلی مول های آنالیت به تعداد میلی مول های بیشتر کننده است.

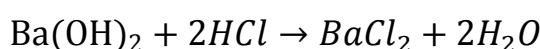
محاسبه مولاریته با استفاده از داده های حاصل از استاندارد کردن

در مثالهای ۱۳-۴ و ۱۳-۵ چگونگی پردازش داده های حاصل از استاندارد کردن نشان داده شده است.

۵۰ mL محلول HCl برای رسیدن به نقطه پایانی با شناساگر سبز بروموکرزول mL از ۰,۰۱۹۶۳ M Ba(OH)₂ نیاز دارد. مولاریته HCl را حساب کنید.

۰,۰۱۹۶۳ M Ba(OH)₂ نیاز دارد. مولاریته HCl را محاسبه کنید.

در تیتراسیون، ۱ میلی مول Ba(OH)₂ با ۲ میلی مول HCl واکنش میدهد:



پس نسبت استوکیومتری برابر است با

$$\text{نسبت استوکیومتری} = \frac{2 \text{ mmol HCl}}{1 \text{ mmol Ba(OH)}_2}$$

تعداد میلی مولهای استاندارد با جایگزین کردن در معادله 3-13 به دست می آید:

$$\text{مقدار Ba(OH)}_2 = 29.71 \text{ mL Ba(OH)}_2 \times 0.01963 \frac{\text{mmol Ba(OH)}_2}{\text{mL Ba(OH)}_2}$$

برای بدست آوردن تعداد میلی مولهای HCl، این نتیجه را در نسبت استوکیومتری که در ابتدا تعیین کردیم ضرب می کنیم:

$$\text{مقدار HCl} = (29.71 \times 0.01963) \text{ mmol Ba(OH)}_2 \times \frac{2 \text{ mmol HCl}}{1 \text{ mmol Ba(OH)}_2}$$

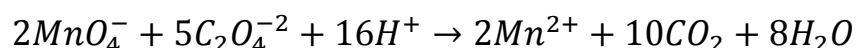
برای بدست آوردن تعداد میلی مولهای HCl در هر میلی لیتر، مقدار فوق را بر حجم اسید تقسیم می کنیم. پس:

$$c_{\text{HCl}} = \frac{(29.71 \times 0.01963 \times 2) \text{ mmol HCl}}{50 \text{ mL HCl}} = 0.023328 \frac{\text{mmol HCl}}{\text{mL HCl}} = 0.02333 \text{ M}$$

برای تعیین تعداد ارقام با معنی جهت نگه داشتن در محاسبات حجمی، فرض می شود که نسبت استوکیومتری بدون هیچگونه ابهامی دقیقاً معلوم است.

مثال 5-13

تیتراسون 0.2121 g از $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ خالص (134 g/mol) به 43.31 mL KMnO_4 نیاز دارد. مولاریته محلول KMnO_4 چیست؟ واکنش شیمیایی چنین است:



از این معادله نتیجه میگیریم که

$$\text{نسبت استوکیومتری} = \frac{2 \text{ mmol}_{\text{KMnO}_4}}{5 \text{ mmol}_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}}$$

مقدار استاندارد اولیه $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ از معادله 1-13 به دست می آید:

$$\text{مقدار } \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 0.2121 \text{ g}_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} \times \frac{1 \text{ mmol}_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{0.13400 \text{ g}_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}}$$

برای بدست آوردن تعداد میلی مولهای KMnO_4 ، نتیجه به دست آمده را در نسبت استوکیومتری ضرب می کنیم:

$$\text{مقدار } \text{KMnO}_4 = \frac{0.2121}{0.1340} \text{ mmol}_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} \times \frac{2 \text{ mmol}_{\text{KMnO}_4}}{5 \text{ mmol}_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}}$$

اکنون مولاریته از تقسیم مقدار بالا بر حجم KMnO_4 مصرف شده، بدست می آید. پس:

$$C_{\text{KMnO}_4} = \frac{\left(\frac{0.2121}{0.13400} \times \frac{4}{5}\right) \text{ mmol}_{\text{KMnO}_4}}{43.31 \text{ mL}_{\text{KMnO}_4}} = 0.01462 \text{ M}$$

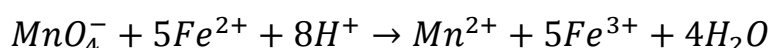
توجه کنید که واحد ها در تمامی محاسبات ذکر شده تا به وسیله آن درستی روابط استفاده شده در مثال های ۱۳-۴ و ۱۳-۵ را امتحان کنیم.

محاسبه کمیت آنالیت با استفاده از داده های تیتراسیون

همانطور که در مثال های بعدی نشان داده می شود در نگرش اصولی توضیح داده شده برای محاسبه غلظت آنالیت از داده های تیتراسیون هم استفاده خواهد شد.

مثال 6-13

یک نمونه 0.8040 گرمی از کانی آهن را در اسید حل می کنند. سزس آهن را به Fe^{2+} کاهش داده و با mL 47.22 محلول $KMnO_4$ 0.02242 M تیترو می کنند. نتایج این تجزیه را بر حسب (الف) درصد Fe (55.84 g/mol) و (ب) درصد Fe_3O_4 (231.54 g/mol) محاسبه کنید. واکنش آنالیت با واکنشگر بر طبق معادله زیر است:



(الف)

$$\text{نسبت استوکیومتری} = \frac{5 \text{ mmol}_{Fe^{2+}}}{1 \text{ mmol}_{KMnO_4}}$$

$$\text{مقدار } KMnO_4 = 47.22 \text{ mL}_{KMnO_4} \times \frac{0.02242 \text{ mmol}_{KMnO_4}}{\text{mL}_{KMnO_4}}$$

$$\text{مقدار } Fe^{2+} = (47.22 \times 0.02242) \text{ mmol}_{KMnO_4} \times \frac{5 \text{ mmol}_{Fe^{2+}}}{1 \text{ mmol}_{KMnO_4}}$$

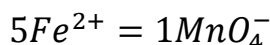
بدین ترتیب جرم Fe^{2+} چنین است:

$$\text{جرم } Fe^{2+} = (47.22 \times 0.02242 \times 5) \text{ mmol}_{Fe^{2+}} \times 0.055847 \frac{g_{Fe^{2+}}}{\text{mmol}_{Fe^{2+}}}$$

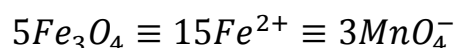
درصد Fe^{2+} برابر است با:

$$\%Fe = \frac{(47.22 \times 0.02242 \times 5 \times 0.55847) g_{Fe^{2+}}}{0.8040 g_{\text{نمونه}}} \times 100\% = 36.77\%$$

(ب) برای تعیین نسبت درست استوکیومتری، ملاحظه می کنیم که



بنابراین



و

$$\text{نسبت استوکیومتری} = \frac{5 \text{ mmol}_{Fe_3O_4}}{3 \text{ mmol}_{KMnO_4}}$$

مانند بند (الف)،

$$KMnO_4 \text{ مقدار} = \frac{47.22 \text{ mL}_{KMnO_4} \times 0.02242 \text{ mmol}_{KMnO_4}}{\text{mL}_{KMnO_4}}$$

$$Fe_3O_4 \text{ مقدار} = (47.22 \times 0.02242) \text{ mmol}_{KMnO_4} \times \frac{5 \text{ mmol}_{Fe_3O_4}}{3 \text{ mmol}_{KMnO_4}}$$

$$Fe_3O_4 \text{ جرم} = (47.22 \times 0.02242 \times \frac{5}{3}) \text{ mmol}_{Fe_3O_4} \times 0.23154 \frac{g_{Fe_3O_4}}{\text{mmol}_{Fe_3O_4}}$$

$$\%Fe_3O_4 = \frac{\left(47.22 \times 0.02242 \times \frac{5}{3}\right) \times 0.23154 g_{Fe_3O_4}}{0.8040 g_{\text{نمونه}}} \times 100\% = 50.81\%$$

نکته 1-13

راه حل دیگر برای مثال 6-13 (الف)

برای بعضی افراد ساده تر است که در حل مسئله به شکلی عمل کنند که واحد ها در منفرجه کسر عبارت بعدی توسط واحد های در صورت کسر قبلی حذف شوند تا جایی که واحد های جواب مسئله به دست آید. مثلا برای حل بند (الف) مثال 6-13 می توان چنین نوشت:

$$47.22 \text{ mL}_{KMnO_4} \times \frac{0.02242 \text{ mmol}_{KMnO_4}}{\text{mL}_{KMnO_4}} \times \frac{5 \text{ mmol}_{Fe}}{1 \text{ mmol}_{KMnO_4}} \times \frac{0.05585 \text{ g}_{Fe}}{\text{mmol}_{Fe}} \\ \times \frac{1}{0.8040 \text{ g}_{\text{نمونه}}} \times 100\% = 36.77\% Fe$$

۰۲ از این فرآیند غالبا با عنوان مشخصه متناظر یاد می شود. برای توضیح بیشتر به بررسی ابعادی به سایت ویکی پدیا

مراجعه کنید. در متون گذشته گاهی اوقات اشتباهها " به آن بررسی ابعادی گفته میشود.

ترجمه مبانی شیمی تجزیه

مترجم:

مهسا میرجعفری

در صورتی که پیش بینی های لازم برای رفع این تداخل صورت نگیرد، نتایج بالا برای درصد مس مشاهده خواهد شد زیرا ید ایجاد شده معیاری از مقدار مس (II) و آهن (III) در نمونه است. اندازه گیری این خطا توسط کسری آلودگی آهن، که مستقل از مقدار نمونه است تثبیت شده است. مثلا اگر مقدار نمونه دو برابر شود، به عنوان مثال، مقدار ید آزاد شده توسط مس و آهن آلوده کننده نیز دو برابری شود. بنابراین، مقدار درصد مس گزارش شده مستقل از اندازه نمونه خواهد بود.

۵-۳ آشکارسازی خطاهای سیستماتیک دستگاه و شخصی

بعضی از خطاهای سیستماتیک دستگاه را می توان با مدرج کردن یافت و تصحیح کرد. مدرج کردن دوره ای دستگاه همواره مطلوب است، زیرا حساسیت اکثر دستگاهها طی زمان در اثر فرسایش، خوردگی، و استفاده ناصحیح، تغییر می کند. تعداد زیادی از خطاهای سیستماتیک دستگاه مربوط به انواع تداخل است که در آن گونه ای که در نمونه حضور دارد بر جواب آنالیت اثر می گذارد. مدرج کردن ساده، این نوع تاثیرات را جبران نمی کند. در مقابل، روشهایی را که در بخش ۸-ج-۳ شرح داده شده است، می توان در هنگام حضور این نوع تداخل ها مورد استفاده قرار داد. اکثر خطاهای شخصی را می توان با مراقبت و انضباط به حداقل کاهش داد. کنترل سیستماتیک مدرج های دستگاه، یادداشت ها، و محاسبات، عادت خوبی است. معمولا میتوان با انتخاب دقیق روش تجزیه ای، از خطاهایی که به محدودیت شخص آزمایش کننده مربوط است اجتناب کرد.

۵-۴ روش آشکارسازی خطاهای سیستماتیک

Bias در روش تجزیه ای را به سختی می توان آشکار کرد. ممکن است یک یا چند مرحله از مراحل زیر برای تشخیص و تنظیم خطای سیستماتیک در روش تجزیه ای به کار برد.

تجزیه نمونه های استاندارد

بهترین راه ارزیابی Bias روش تجزیه ای شامل تجزیه مواد استاندارد و مرجع است. موادی که محتوی، یک یا چند آنالیت با غلظت معلوم هستند. مواد استاندارد مرجع را می توان به چند طریق به دست آورد.

گاهی می توان مواد استاندارد را با سنتز تهیه کرد. در این حالت، مقادیر به دقت اندازه گیری شده از اجزای خالص ماده را به نحوی مخلوط می کنند تا نمونه همگنی به دست آید که ترکیب آن بر پایه مواد انتخاب شده، کاملا معلوم باشد. ترکیب کلی ماده استاندارد مرجع باید تقریبا نزدیک به ترکیب نمونه های مورد تجزیه باشد. برای اطمینان از دقیقا معلوم بودن غلظت آنالیت باید دقت و مراقبت بسیاری معطوف داشت. متاسفانه، ممکن است

استاندارد مرجع تداخل های غیر منتظره را نمایان نسازد، بنابراین، صحت اندازه گیری ممکن است مشخص نباشد و این شیوه اغلب جنبه کاربردی ندارد.

مواد استاندارد مرجع را می توان از بعضی از منابع دولتی و صنعتی خریداری کرد. مثلا، موسسه ملی استانداردها و فناوری (NIST) (قبلا تحت نام اداره ملی استاندارد ها) بیش از ۱۳۰۰ ماده استاندارد مرجع از جمله سنگها و کانیها، مخلوط گازها، انواع شیشه، مخلوط هیدروکربنها، بسپارها، گرد و غبار شهری، آب باران، و رسوبات رودخانه ای را عرضه می کند. غلظت یک یا چند جزء در این مواد بر طبق یکی از سه روش اندازه گیری شده است (۱) انجام تجزیه با روش مرجعی که قبلا ارزیابی شده است. (۲) انجام تجزیه با دو یا چند روش اندازه گیری مستقل و قابل اطمینان، و (۳) انجام تجزیه با شبکه ای از آزمایشگاههای همکاری کننده که از نظر فنی شایستگی داشته و دانش کافی در مورد ماده تحت بررسی قرار دارند. ضمنا چند مرکز تجاری نیز مواد تجزیه شده را برای بررسی روش تجزیه عرضه می کند.

اغلب، تجزیه مواد استاندارد مرجع نتایج متفاوتی با مقدار پذیرفته شده را به ما می دهند. سپس این سوال مطرح می شود که آیا این تفاوت به Bias مربوط است و یا به خطای تصادفی در بخش ۷-ب-۱، یک آزمون آماری ارائه شده است که می تواند پاسخ گوی این سوال باشد.

تجزیه مستقل

اگر نمونه استاندارد موجود نباشد، میتوان از یک روش تجزیه ای مستقل و مطمئن به صورت موازی با روش تحت ارزیابی استفاده کرد. روش مستقل باید تا حدی که امکان پذیر است با روش تحت مطالعه متفاوت باشد. در این صورت، این احتمال که بعضی از عوامل متعارف در نمونه بر روی دو روش تاثیر یکسان داشته باشند، به حداقل کاهش می یابد. در اینجا نیز، باید از یک آزمون آماری برای تعیین این که آیا هر تفاوتی حاصل خطاهای تصادفی در دو روش است و یا به Bias روش تحت مطالعه مربوط است، استفاده کرد (به بخش ۷-ب-۲ مراجعه کنید).

اندازه گیری شاهد

شاهد محتوی واکنشگرها و حلال هایی است که در اندازه گیری مورد استفاده قرار می گیرند، اما فاقد آنالیت است. غالبا، بسیاری از اجزای سازنده ی نمونه به شاهد افزوده می شود تا شرایط محیطی آنالیت که اغلب به نام **ماتریس نمونه** نامیده می شود، شبیه سازی شود. در اندازه گیری شاهد، تمامی مراحل تجزیه بر روی نمونه شاهد نیز انجام می شود. اندازه گیری شاهد موجب آشکار شدن خطاهای مرتبط با ناخالصیها و آلوده کننده های موجود در واکنشگرها و ظروف مورد استفاده در تجزیه می شود. ضمنا از شاهد برای تصحیح داده ها از نظر حجم واکنشگر مورد نیاز برای تغییر رنگ شناساگر استفاده می شود.

تغییر در اندازه نمونه

در مثال ۵-۲ نشان داده شده است که با افزایش اندازه یک نمونه، تاثیر خطای ثابت کاهش می یابد. بنابراین، خطاهای ثابت را می توان با تغییر اندازه نمونه، شناسایی کرد.

WEB WORKS

روش های آماری نه تنها در شیمی بلکه در تمامی حرفه ها از اهمیت فوق العاده برخوردارند. روزنامه ها، مجلات، تلویزیون، ما را با آمارهای گیج کننده و غالبا گمراه کننده، بمباران می کنند. به www.cengage.com/chemistry/skoog/fac9 مراجعه کنید، بخش ۵ را انتخاب و به قسمت WEB WORKS بروید. در آنجا با وبگاه ارتباط خواهید یافت که محتوی اطلاعات جالبی از آمار برای کاربران است. از این ارتباط استفاده کرده و تعاریف مرتبط به میانگین و میانه را ملاحظه کنید. مثالهای جالبی را با استفاده از حقوق خواهید یافت که تمایز بین دو معیار طرف توجه را شفاف می سازد، سودمندی مقایسه این دو را نشان دهید، اهمیت استفاده از معیاری صحیح برای یک سری از داده های خاص را مورد توجه قرار دهید. برای ۹ حقوق آرایه شده، میانگین یا میانه، کدام بزرگتر است؟ چرا این دو در این حالت تا بدین حد متاوت اند؟

سوالات و مسائل

۱. تفاوت بین موارد زیر را شرح دهید.

الف) خطای تصادف و سیستماتیک

ب) خطای ثابت و متناسب

ج) خطای مطلق و نسبی

د) میانگین و میانه

۲. دو خطای سیستماتیک و دو خطای تصادفی را در اندازه گیری پهنای یک میز سه متری توسط یک خط کش فلزی ۱ متری پیشنهاد کنید.

۳. سه نوع خطای سیستماتیک را نام ببرید.

۴. حداقل سه خطای سیستماتیک را که در توزین یک ماده ی جامد با یک ترازوی تجزیه ای امکان وقوع دارد، شرح دهید.

۵. در استفاده از پی پت برای انتقال حجم معلومی از مایع، حداقل سه طریقی را که از آنها امکان وقوع خطای سیستماتیک وجود دارد را شرح دهید.

۶. خطاهای سیستماتیک روش چگونه آشکار سازی می شوند؟

۷. با تغییر اندازه نمونه چه نوع خطاهای سیستماتیک آشکار سازی می شوند؟

۸. یک روش تجزیه ای مقدار وزن طلا را به مقدار ۰,۴ میلی گرم کمتر بدست می آورد. درصد خطای نسبی را که در اثر این عدم قطعیت ایجاد می شود محاسبه کنید، در صورتی که وزن طلا در نمونه برابر باشد با:

الف) ۵۰۰ (ب) ۲۵۰ (ج) ۱۵۰ (د) ۷۰

۹. از روشی که در مسئله ۸ شرح داده شد برای تجزیه سنگ معدنی که در حدود ۲٪ طلا دارد، استفاده می شود. چه حداقل وزنی از نمونه رو باید پردازیم اگر بخواهیم که خطای نسبی حاصل از اتلاف ۰,۴ میلی گرم فراتر از اندازه های زیر نباشد:

الف) ۰,۱٪ (ب) ۰,۴٪ (ج) ۰,۸٪ (د) ۱,۱٪

۱۰. تغییر رنگ یک شناساگر شیمیایی نیازمند تیتراسیون اضافی به مقدار ۰,۴ میلی لیتر است. درصد خطای نسبی را در حجم های تیتراسیون کننده زیر محاسبه کنید:

الف) ۵۰,۰۰ میلی لیتر (ب) ۱۰,۰ میلی لیتر (ج) ۲۵,۰۰ میلی لیتر (د) ۳۰,۰ میلی لیتر

۱۱. طی تجزیه عنصر Zn مقدار ۰,۴ میلی گرم افت ملاحظه می شود. اگر وزن Zn در نمونه برابر با هر یک از مقادیر زیر باشد، در صد خطای نسبی را محاسبه کنید:

الف) ۳۰ میلی گرم (ب) ۱۵۰ میلی گرم (ج) ۳۰۰ میلی گرم (د) ۵۰۰ میلی گرم

۱۲. میانگین و میانه را برای هر کدام از سری داده های زیر بدست آورید. انحراف از میانگین را برای هر یک از داده ها در آن سری تعیین کنید و انحراف میانگین را برای هر سری به دست آورید. در صورت تمایل می توانید از کار برگ استفاده کنید.

الف) 0.0110 0.0104 0.0105

24.73 24.81 24.77 24.68 24.53 (ب)

188 190 194 187 (ج)

4.52×10^{-3} 4.47×10^{-3}
 4.63×10^{-3} 4.48×10^{-3}
 4.53×10^{-3} 4.58×10^{-3} (د)

39.83 39.61 39.25 39.68 (ه)

850 862 849 869 865 (و)

۱۳) مسئله چالش: Richards و Willard جرم اتمی لیتیم را تعیین و داده ها زیر را گرد آوری کردند:

Experiment	Molar mass, g/mol
1	6.9391
2	6.9407
3	6.9409
4	6.9399
5	6.9407
6	6.9391
7	6.9406

الف) جرم اتمی میانگین اندازه گیری شده توسط این دو فرد را به دست آورید.

ب) جرم اتمی میانه را بدست آورید.

ج) فرض کنید که در حال حاضر مقدار پذیرفته شده ی جرم اتمی لیتیم همان مقدار حقیقی باشد، خطای مطلق و درصد خطای نسبی مقدار میانگین که توسط این دو فرد بدست آمده است محاسبه کنید.

د) در نشریات شیمی حداقل سه کمیت برای جرم اتمی لیتیم را که از ۱۹۱۰ تاکنون بدست آمده است، بیابید و آنها را در یک جدول کاربرد به ترتیب اولویت تاریخی همراه با مقادیر از سال ۱۸۱۷ به بعد که در جدول صفحه ۱۰ مقاله این دو نفر درج شده است، مرتب کنید. یک منحنی بر پایه تغییرات جرم اتمی نسبت به سال رسم کنید و نشان دهید که چگونه جرم اتمی لیتیم طی دو قرن گذشته تغییر کرده است. به دلایل احتمالی تغییر ناگهانی مقادیر جرم اتمی در جدول سالهای ۱۸۳۰ اشاره کنید.

ه) تجربیات بسیار مشروح که توسط این دو نفر ارائه شده است. نشانگر آن است که تغییرات قابل توجه در جرم اتمی لیتیم غیر متحمل است. بر پایه محاسبات بند (ج) در رابطه با این نظر بحث کنید.

و) چه عواملی منجر به تغییرات جرم اتمی از سال ۱۹۱۰ تاکنون شده است؟

ز) صحت یک جرم اتمی را چگونه تعیین می کنند؟

فصل ۶) خطاهای تصادفی در تجزیه شیمیایی

توزیع مبتنی بر احتمال بحث شده در این فصل نقش بنیادی در استفاده از آمار قضاوت در اعتماد پذیری داده ها و برای آزمون انواع فرضیات دارد. شکل و منحنی نشان داده شده در حاشیه یک وسیله مکانیکی است که شکل توزیع احتمال نرمال را تشکیل می دهد.



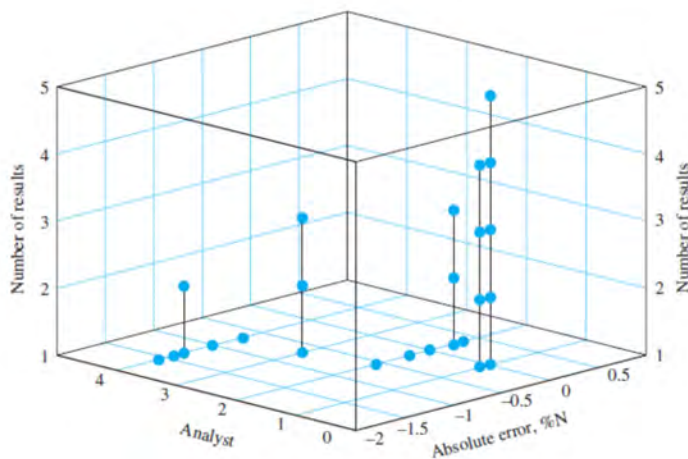
هر ده دقیقه ۳۰۰۰۰۰ گلوله از بالای مرکز ماشین به پایین می ریزد این ماشین شبکه ی منظمی از میخهای بلند دارد که به صورت تصادفی گلوله ها را منحرف می کنند. هر بار که یک گلوله به میخی برخورد می کند شانس ۵۰ به ۵۰ دارد که در سمت چپ یا راست بیفتد. پس از آن که هر گلوله از میان صفوف منظم میخها عبور کرد، به درون یکی از حفره های عمودی با بدنه ی شفاف می افتد. ارتفاع ستون گلوله ها در هر حفره که بر روی هم قرار گرفته اند متناسب با احتمال افتادن گلوله در آن حفره است. منحنی یکنواخت و ملایمی که در شکل ملاحظه می شود، توزیع احتمال را به نمایش می گذارد.

تمامی اندازه گیری ها حاوی خطاهای تصادفی اند. در این فصل، منابع خطای تصادفی، تعیین بزرگی و اثر آنها بر نتایج محاسبه شده از تجزیه شیمیایی را مورد توجه قرار می دهیم. ضمناً قرارداد ارقامی با معنی را معرفی می کنیم و کاربرد آنها را در گزارش نتایج تجزیه ای شرح می دهیم.

۶A ماهیت خطاهای تصادفی

خطاهای تصادفی یا نامعین در هر اندازه گیری وجود دارد. این خطاها هرگز به طور کامل حذف نمیشوند و اغلب منشاء عمده عدم قطعیت در اندازه گیری اند. خطاهای تصادفی در اثر تعداد زیادی متغیرهای غیر قابل کنترل که جزء غیر قابل اجتناب هر تجزیه اند، ایجاد می شوند. بسیاری از عوامل موثر در خطای تصادفی را نمیتوان به طور قطع تشخیص داد. حتی اگر به تشخیص آنها قادر باشیم، معمولاً اندازه گیری آنها غیر ممکن است، زیرا اکثر آنها آنقدر کوچک اند که به تنهایی آشکار پذیر نیستند. به هر حال، اثر جمعی عدم قطعیت های منفرد موجب می شود که اندازه گیری های همتا به صورت تصادفی حول میانگین یک مجموعه داده نوسان کنند. مثلاً

، پراکندگی داده ها در شکلهای ۱-۵ و ۳-۵ نتیجه ی مستقیم انباشتگی عدم قطعیت های تصادفی کوچک اند. داده های نیتروژن Kjeldahl مربوط به شکل ۳-۵ را مجدداً به صورت سه بعدی در شکل ۱-۶ رسم کرده ایم تا بهتر دقت و صحت هر تجزیه گر ملاحظه شود. توجه کنید که خطای تصادفی در نتایج تجزیه گره های ۲ و ۴ بسیار بیشتر از مورد تجزیه گره های ۱ و ۳ است. نتایج تجزیه گر ۳، دقت خوب و صحت بد دارد. نتایج تجزیه گر ۱ نشانگر دقت فوق العاده خوب و صحت خوب است.



شکل ۱-۶ نمودار سه بعدی که خطای مطلق را در اندازه گیری نیتروژن به روش Kjeldahl برای چهار تجزیه گر متفاوت نشان می دهد. ملاحظه کنید که نتایج تجزیه گر ۱ هم دقیق و هم صحیح است. نتایج تجزیه گر ۳ دقیق است، اما خطای مطلق بزرگ است. نتایج تجزیه گر ۲ و ۴ هر دو غیر صحیح و ناصحیح هستند.

A6-1 منابع خطای تصادفی

از این که چگونه عدم قطعیت های کوچک و آشکار پذیر تولید می کنند. به طریق زیر به ایده ای کیفی دست می یابیم. شرایطی را تصور کنید که در آن فقط چهار خطای تصادفی کوچک جمع می شوند تا یک خطای کلی به ما بدهند. فرض می کنیم که هر خطا احتمال یکسانی برای وقوع دارد و این که هر خطا می تواند باعث شود تا نتیجه ی نهایی به مقدار ثابت $\pm U$ کمتر یا بیشتر شود.

در جدول 6-1 تمامی راههای ممکن که چهار خطا می توانند با هم جمع شوند تا انحرافات نشان داده شده از مقدار را به دست ، نشان داده شده است.

TABLE 6-1

Possible Combinations of Four Equal-Sized Uncertainties			
Combinations of Uncertainties	Magnitude of Random Error	Number of Combinations	Relative Frequency
$+U_1 + U_2 + U_3 + U_4$	$+4U$	1	$1/16 = 0.0625$
$-U_1 + U_2 + U_3 + U_4$	$+2U$	4	$4/16 = 0.250$
$+U_1 - U_2 + U_3 + U_4$			
$+U_1 + U_2 - U_3 + U_4$			
$+U_1 + U_2 + U_3 - U_4$			
$-U_1 - U_2 + U_3 + U_4$	0	6	$6/16 = 0.375$
$+U_1 + U_2 - U_3 - U_4$			
$+U_1 - U_2 + U_3 - U_4$			
$-U_1 + U_2 - U_3 + U_4$			
$-U_1 + U_2 + U_3 - U_4$			
$+U_1 - U_2 - U_3 + U_4$			
$+U_1 - U_2 - U_3 - U_4$	$-2U$	4	$4/16 = 0.250$
$-U_1 + U_2 - U_3 - U_4$			
$-U_1 - U_2 + U_3 - U_4$			
$-U_1 - U_2 - U_3 + U_4$			
$-U_1 - U_2 - U_3 - U_4$	$-4U$	1	$1/16 = 0.0625$

ملاحظه می کنید که فقط یک ترکیب به یک انحراف $4U$ + ، چهار ترکیب به یک انحراف $2U$ + ، و شش ترکیب به یک انحراف 0 U منجر می شود. خطاهای منفی نیز رابطه مشابهی دارند. نسبت $1:4:6:4:1$ معیاری از احتمال برای یک انحراف از هر یک از مقادیر است.

جناب استاد هاشمی موسوی

تحقیق شیمی تجزیه صفحه

۳۳۷ الی ۳۴۱

پیمان اسماعیلی

۷
12/11/2014

www.ShimiPedia.ir

hm124.ir

<p>حل برای بازده های $[A^+]$ $[A^-] = (K_a)$ اگر این دو معادله آخری را در معادله شارژ تعادلی جایگزین کنیم $[Na^+] + [H_3O^+] =$ بادوباره مرتب کردن این معادله معادله سیستم اصلی تیتراسیون کامل را بدست می آوریم $[H_3O^+] + (K_a + [Na^+])[H_3O^+]^2 + (k_a[Na^+] - c_1 K_a - K_w)[H_3O^+] - K_w K_a = 0$ ما باید این معادله حجمی را برای هر حجم NaOH که اضافه گردد حل کنیم یا به صورت نرم افزارهای گسترده ساده شده برای این تمرین. غلظت بدست آمده H_3O^+ تبدیل میشه به مقادیر PH. روشهای معمولی ای که میسازه منحنی های تیتراسیون PH از حجم NaOH</p>	<p>توجه کنید که معادله اصلی میتواند بدست بیاد به وسیله محاسبه Na^+ مستقیما مرتبط است به حجم افزوده شده در معادله دوم که به صورت برجسته نشان داده شده است</p>
---	---

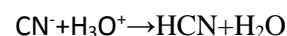
Spreadsheet summary در فصل ۷ بخش تیتراسیونهای اسید / باز با عنوان analytical chemistry applications of Microsoft excel in انجام محاسبات و رسم منحنی های تیتراسیون یک اسید ضعیف با یک باز قوی استفاده شد. از excel goal seek برای حل رابطه موازنه بار جهت تعیین غلظت H_3O^+ و ph بهره برداری شد.

۱۴د منحنی تیتراسیون بازهای ضعیف

محاسبات مورد نیاز برای رسم منحنی های تیتراسیون یک باز ضعیف مشابه مورد اسید ضعیف است.

مثال ۴-۱۴

۵۰۰۰۰ میلی لیتر محلول NaCN 0.0500 M با محلول HCL 0.1000 M نیتتر شده است واکنش چنین است



PH را بعد از افزایش الف) ۰/۰۰ (ب) ۱۰/۰۰ (ج) ۲۵/۰۰ (د) ۲۶/۰۰ میلی لیتر اسید محاسبه کنید

$$\frac{[OH^-][HCN]}{[CN^-]} = \frac{K_w}{k_a} = 1 * 10^{-14} / 6.2 * 10^{-10} = 1.61 * 10^{-5}$$

$$[CN^-] = C_{NaCN} - [OH^-] = C_{NaCN} = 0.050 M$$

باجایگزینی در رابطه ثابت تفکیک بعد از نوآرایی

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b c_{\text{NaCN}}} = \sqrt{1.61 \times 10^{-5} \times 0.0500} = 8.97 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 14.00 - [-\log(8.97 \times 10^{-4})] = 10.95$$

ب) ۱۰/۰۰ میلی لیتر از واکنشگر

افزایش اسید بافری را با ترکیب زیر ایجاد میکند:

$$c_{\text{NaCN}} = \frac{50.00 \times 0.0500 - 10.00 \times 0.1000}{60.00} = \frac{1.500}{60.00} \text{ M}$$

$$c_{\text{HCN}} = \frac{10.00 \times 0.1000}{60.00} = \frac{1.000}{60.00} \text{ M}$$

اکنون این مقادیر را در رابطه ثابت تفکیک اسید HCN قرار میدهیم تا $[\text{H}_3\text{O}^+]$ مستقیماً بدست آید (یادداشت حاشیه را ملاحظه کنید):

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{6.2 \times 10^{-10} \times (1.000/60.00)}{1.500/60.00} = 4.13 \times 10^{-10} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log(4.13 \times 10^{-10}) = 9.38$$

چالش: نشان دهید که PH بافر را می توان بر پایه K_a مربوط به HCN همانطور که در اینجا اجرا شده است انجام داد. همچنین از K_b استفاده کردیم زیرا $[\text{H}_3\text{O}^+]$ را مستقیماً به دست میدهد. K_b غلظت $[\text{OH}^-]$ را در اختیار میگذارد

ج) ۲۵/۰۰ میلی لیتر از واکنشگر

این حجم با نقطه هم ارزی منطبق است جایی که گونه حل شده اصلی اسید ضعیف HCN است پس

$$c_{\text{HCN}} = \frac{25.00 \times 0.1000}{75.00} = 0.03333 \text{ M}$$

با به کار گیری معادله ۹-۲۲ داریم

از آنجا که HCN گونه حل شده اصلی دو نقطه هم ارزی است بنابراین PH اسیدی است

وقتی که یک باز ضعیف را تیتر میکنید از شناساگر با گستره تغییر رنگ اسیدی استفاده کنید. وقتی که یک اسید ضعیف را تیتر میکنید شناساگر با گستره تغییر رنگ بازی را به کار

بیرید

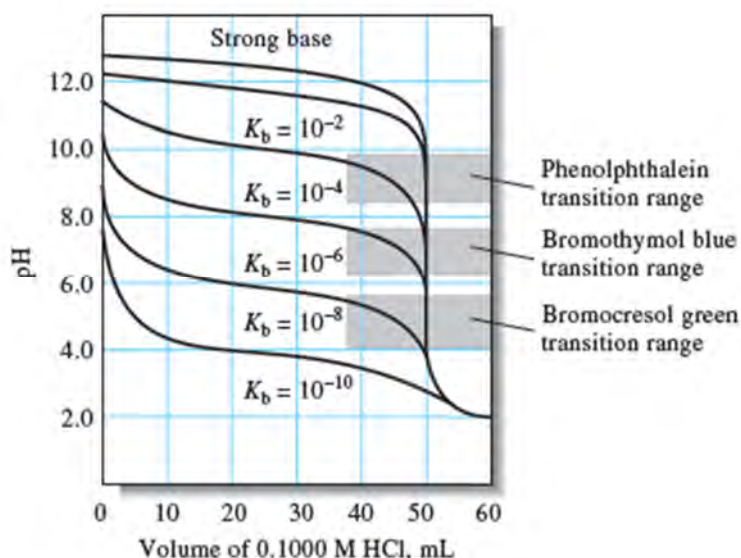
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a c_{\text{HCN}}} = \sqrt{6.2 \times 10^{-10} \times 0.03333} = 4.55 \times 10^{-6} \text{ M}$$
$$\text{pH} = -\log(4.55 \times 10^{-6}) = 5.34$$

(د) ۲۶/۰۰ میلی لیتر از واکنشگر

اکنون اسید قوی اضافی مانع از تفکیک HCN میشود تا جایی که مهم ان در PH ناچیز میشود پس

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = c_{\text{HCl}} = \frac{26.00 \times 0.1000 - 50.00 \times 0.0500}{76.00} = 1.32 \times 10^{-3} \text{ M}$$
$$\text{pH} = -\log(1.32 \times 10^{-3}) = 2.88$$

در شکل ۷-۱۴ منحنی تیتراسیون فرضی برای یک سری باز ضعیف با قدرتهای مختلف نشان داده شده است . منحنیها حاکی از این است که برای بازی های ضیف باید از شناساگرهای با گستره تغییر رنگ اسیدی استفاده میشود.

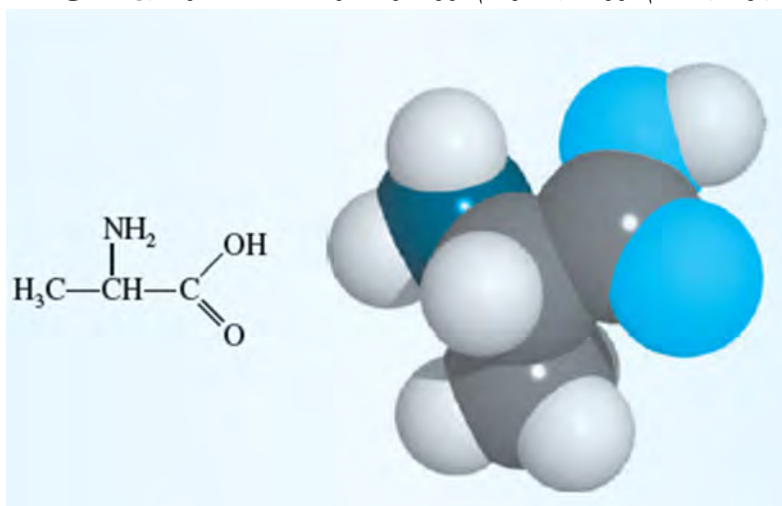


شکا ۷-۱۴ اثر قدرت باز (K_b) بر منحنی تیتراسیون. هر منحنی نشانگر تیتراسیون ۵۰۰۰۰ میلی لیتر از 0.1000 M باز با HCL 0.1000 M است .

نکته ۷-۱۴

تعیین مقادیر K_b برای آمینو اسید ها

آمینو اسیدها هم گروه اسیدی و هم گروه بازی دارند . مثلا ساختار آلانین مطابق شکل ۱۴ و ۱ – است

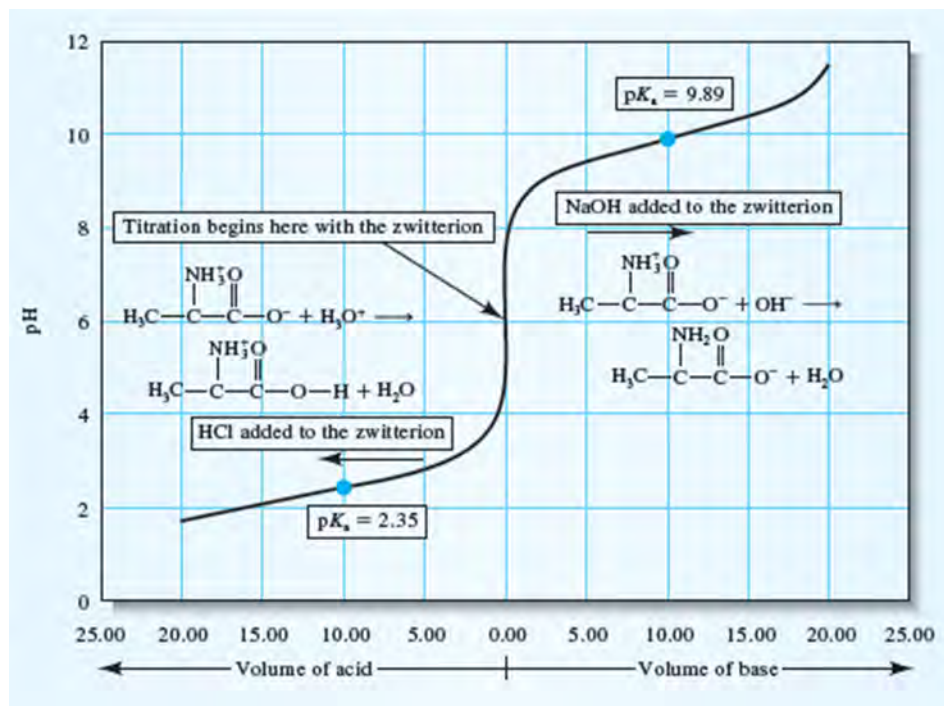


شکل ۱۴ و ۱- ساختار و الگوی مولکولی آلانین . آلانین یک آمینو اسید است . میتواند به دو شکل تصویر آینه ای شکل چپ گرد (L) و شکل راست گرد (D) وجود داشته باشد

گروه آمینی رفتار بازی دارد در حالیکه گروه کربوکسیلی به صورت اسید عمل میکند در محلول آبی آمینو اسید یک مولکولی پوینده درونی و یا یون دو قطبی است . بدین ترتیب گروه آمینی یک پروتون دریافت میکنند و دارای بار مثبت میشود . و در مقابل گروه کربوکسیلی که یک پروتون از دست داده است صاحب بار منفی میشود .

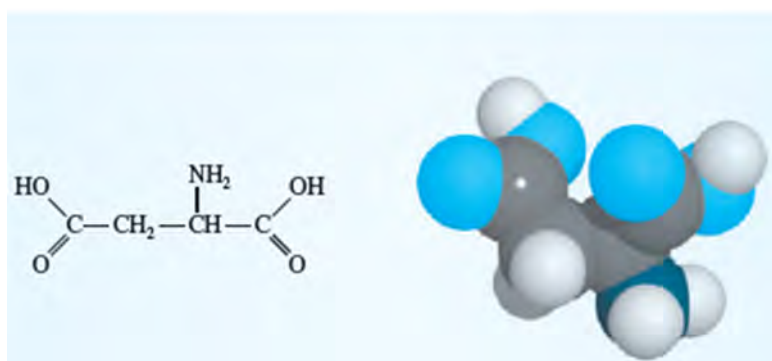
مقادیر PK_a برای آمینو اسیدها را میتوان به سهولت با دستور العمل مشروح در طراح ۱۴-۳ بدست آورد. از آنجا که یون دو قطبی داری هر دو ویژگی اسیدی و بازی است میتوان دو pk برای آن تعیین کرد. PK پروتن زدایی گروه آمین پروتون دار شده را میتوان با افزایش باز بدست آورد. در حالیکه pk برای پروتون دار شدن گروه کربوکسیل را میتوان با افزایش اسید تعیین کرد. در عمل محلولی با غلظت معلوم از آمینو اسید تهیه میشود . در نتیجه مقدار اسید یا بازی را که برای رسیدن تا نیمه راه نقطه هم ارزی باید اضافه کنیم میدانیم . منحنی تغییرات PH در برابر حجم اسید یا باز اضافه شده در شکل ۱۴ و ۲- نشان داده شده است . در اینجا تیتراسیون از وسط منحنی شروع میشود (۰/۰۰ میلی لیتر اضافه شده است) و فقط تا نقطه ای ادامه میابد که نیمی از حجم برای رسیدن به هم ارزی نیاز است . ملاحظه کنید که در این مثال برای آلانین مقدار ۲۰ میلی لیتر از HCL برای پروتون دار کردن کامل گروه کربوکسیل مورد نیاز است . با افزایش اسید به یون دو قطبی منحنی سمت چپ حاصل میشود. با افزایش ۱۰ میلی

لیتر از HCl به محلول PH با pK_a گروه کربوکسیل یعنی $2/35$ برابر میشود



در شکل ۱۴ و ۲- منحنی تیتراسیون ۲۰ میلی لیتر آلانین ۰.۱۰۰۰ M با NaOH ۰.۱۰۰۰ M و HCl ۰.۱۰۰۰ M نشان داده شده است و ملاحظه کنید که قبل از اینکه هیچ اسید یا بازی افزوده شود. یون دو قطبی حضور دارد. افزایش اسید گروه کربوکسیل را پروتون دار میکند با $pK_a = 9/89$

با افزایش NaOH به یون دو قطبی میتوان PK را برای پروتون زدایی گروه NH_3^+ تعیین کرد. در اینجا ۲۰ میلی لیتر از باز برای پروتون زدایی کامل نیاز است. با افزایش ۱۰ میلی لیتر از NaOH. pK_a با PH. گروه آمین $9/89$ برابر میشود. مقادیر pK_a را برای سایر آمینو اسیدها و زیست مولکولهای پیچیده تر مانند پپتیدها و پروتئینها میتوان به روش مشابه به دست آورد. بعضی از آمینو اسیدها بیش از یک گروه کربوکسیل یا آمین دارند. آسپارتیک اسید مثالی در این زمینه است (شکل ۱۴ و ۳-).



در شکل ۱۴ و ۳- آسپارتیک اسید یک آمینو اسید با دو گروه کربوکسیلی است. این ماده را میتوان با فنیل آلانین ترکیب کرد و شیرین کننده مصنوعی آسپارتام را ساخت که شیرین تر و کمتر چاق کننده در مقایسه به شکر معمولی (ساکاروز) است.

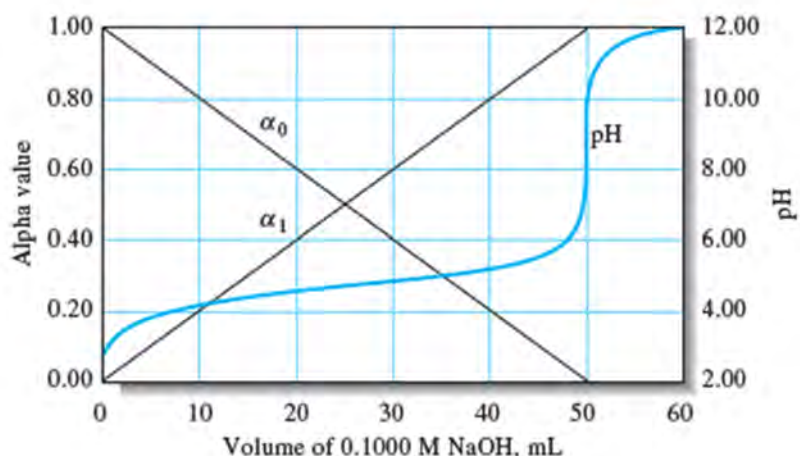
توجه به این نکته حائز اهمیت است که عموماً آمینو اسیدها را نمیتوان به طور کمی با روش تیتراسیون مستقیم اندازه گیری کرد. زیر اغلب نقطه پایانی واضحی که در آن یون دو قطبی به طور کامل پروتون دار و یا پروتون زدوده شود وجود ندارد. معمولاً آمینو اسیدها رو با کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا شناسایی و اندازه گیری میکنند. (فصل ۳۳ را ببینید) و یا از روشهای طیف بینی استفاده میکنند (به قسمت ۵ مراجعه کنید)

۱۴ ه) ترکیب محلولهای تیتراسیون اسید / باز

غالبا تغییراتی که در ترکیب محلول اسید ضعیف یا باز ضعیف طی تیتراسیون اتفاق می افتد مورد توجه ماست . این تغییرات را میتوان با رسم غلظت تعادلی نسبی آلفا صفر به صورت تابعی از PH محلول ملاحظه کرد

در شکل ۸-۱۴ خطوط مستقیم با نشانهای آلفا صفر و آلفا یک توسط معادلات ۳۵-۹ و ۳۶-۹ و با استفاده از مقادیر $[H_3O^+]$ که در ستون ۲ جدول ۳-۱۴ نشان داده شده است . محاسبه شده اند . منحنی تیتراسیون واقعی نیز به صورت خط منحنی در شکل ۸-۱۴ ملاحظه میشود . توجه کنید که در ابتدای تیتراسیون آلفا صفر تقریبا برابر با ۱ (۰/۹۸۷) است بدین معنی که ۹۸/۷ % از گونه های دارای استات به شکل HOAc است و فقط ۱/۳ % به صورت OAc^- حضور دارد در نقطه هم ارزی آلفا صفر به $1.1 \cdot 10^{-4}$ کاهش میابد و آلفا ۱ به سمت ۱ میل میکندو بنابراین فقط ۰/۰۱۱ % از گونه های دارای استات به صورت HOAc است ملاحظه کنید که در نیمه تیتراسیون (۲۵ میلی لیتر) آلفا صفر و آلفا ۱ هر دو برابر ۰/۵ است

شکل ۸-۱۴ منحنی تغییرات مقادیر نسبی استیک اسید و یون استات طی تیتراسیون. خطوط مستقیم نشانگر تغییر مقادیر نسبی (آلفا صفر) HOAc و (آلفا ۱) OAc^-

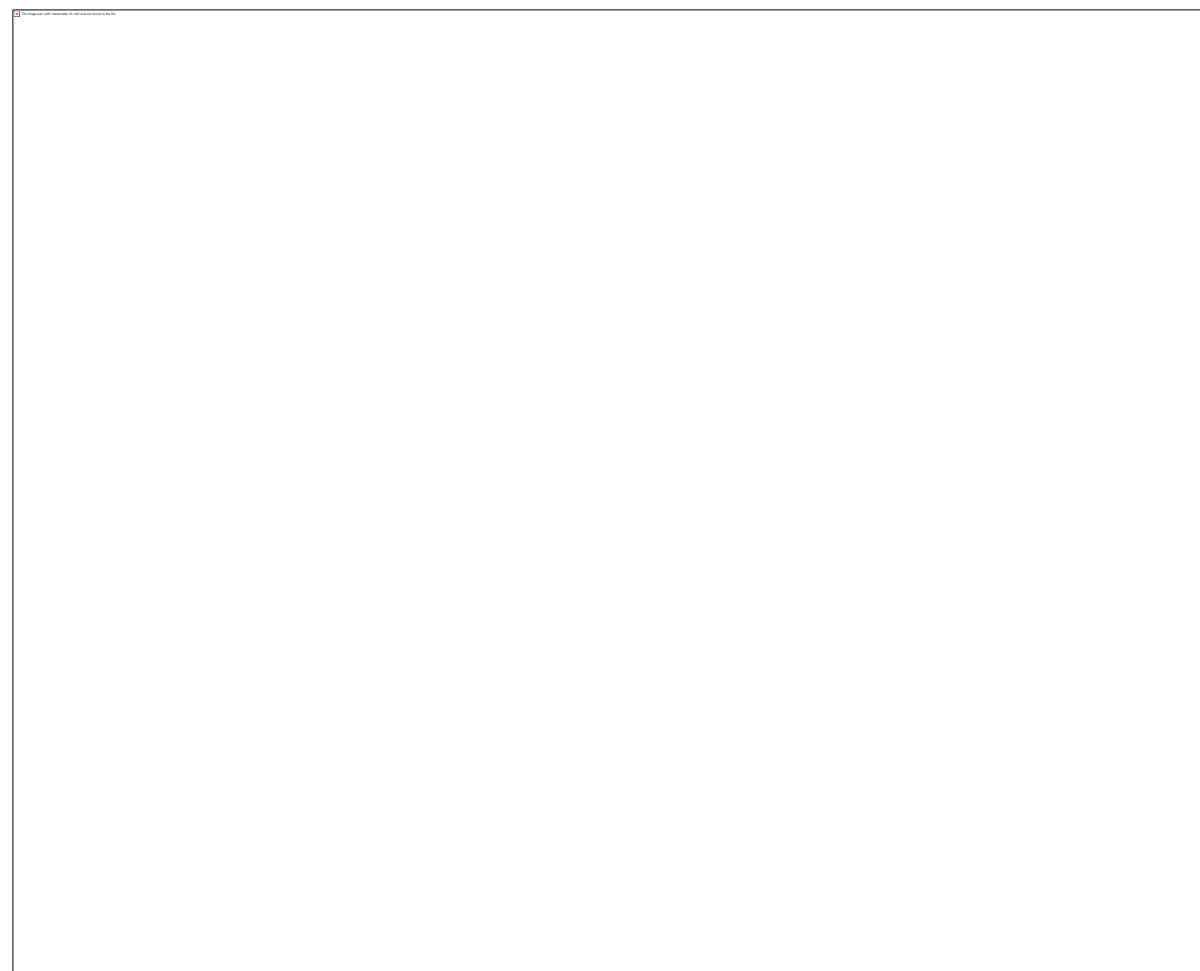


ترجمه مبانی شیمی تجزیه

مترجم:

میترا آقایی

آشنایی با روش های طیف شیمیایی



اندازه گیری های مبتنی بر نور یا دیگر شکل های پرتو الکترو مغناطیس کاربرد گسترده ای در شیمی تجزیه دارند. بر هم کنش بین پرتو و ماده موضوع علمی است که طیف بینی می نامند. اساس طیف بینی تجزیه ای را اندازه گیری تشکیل می دهد. می توانیم روش های طیف بینی را بر اساس ناحیه طیف الکترو مغناطیسی که در اندازه گیری دخالت دارد، طبقه بندی کنیم. ناحیه های طیفی مورد استفاده عبارت است از: پرتو های گاما، پرتو های X، فرا بنفش (UV)، مرئی، زیر قرمز (IR)، ریز موج و فرکانس رادیویی (RF). در واقع گستره استفاده از مفهوم طیف بینی بیش از روش های ذکر شده است و فونونی مانند طیف بینی اکوستیک، جرمی و الکترونی را نیز که شامل تابش الکترو مغناطیس نمی شوند، در بر می گیرد.

طیف بینی در گسترش نظریه اتمی پیشرفته نقش حیاتی داشته است. علاوه بر این شاید روش های طیف شیمیایی پر کاربرد ترین ابزارهای آشکار سازی ساختار مولکولی و اندازه گیری کمی و کیفی ترکیبات معدنی و آلی باشند. در این بخش بحث خواهیم کرد درباره اصول اساسی مورد نیاز برای درک اندازه گیری هایی که با تابش الکترو مغناطیس انجام می شوند به خصوص آن هایی که با جذب UV، مرئی و IR مرتبط هستند. ماهیت تابش الکترو مغناطیس و بر هم کنش آن ماده مورد تاکید

است. چهار فصل بعدی به دستگاه های طیف بینی (فصل ۲۵)، طیف بینی جذب مولکولی (فصل ۲۶)، طیف بینی فلئور تابی مولکولی (فصل ۲۷) و طیف بینی اتمی (فصل ۲۸) اختصاص دارد.

۲۴ الف) خواص تابش الکترومغناطیس

تابش الکترومغناطیس شکلی از انرژی است که با سرعت های بسیار زیادی در فضا عبور می کند. ما تابش الکترومغناطیس در ناحیه فرابنفش و گاهی اوقات در ناحیه مرئی را نور می نامیم، هر چند که به بیانی سخت گیرانه تر این عبارت فقط به تابش مرئی بر می گردد. تابش الکترومغناطیس را می توان به عنوان موجی با خواص طول موج، فرکانس، شدت و دامنه توصیف کرد. برخلاف امواج صوتی نور به هیچ محیطی برای انتقال نیاز ندارد، بنابراین این به راحتی می تواند از خلا عبور کند. نور همچنین با سرعتی یک میلیون بار بیشتر از صوت انتقال پیدا می کند.

مدل موجی در درک پدیده های مرتبط با جذب و نشر انرژی تابشی موفق نیست. برای چنین فرآیند هایی تابش الکترومغناطیس می تواند مانند بسته های مجزای انرژی یا ذراتی به نام فوتون یا کوانتوم رفتار کند. عملکرد دوگانه پرتو به صورت ذره ای و موجی متقابلاً انحصاری نیست اما مکمل یکدیگر است. در حقیقت همان طور که خواهیم دید انرژی یک فوتون مستقیماً متناسب است با فرکانس آن. به طور مشابه این دوگانگی در جریان های الکترون ها، پروتون ه و ذرات اساسی دیگر صدق می کند. که می تواند اثرات تداخلی و تفریقی ایجاد کنند که به نوعی با رفتار موجی در ارتباط است.

۲۴ الف-۱- خواص موج

در بر خورد با پدیده هایی مانند بازتاب، شکست، تداخل و پراش با تابش الکترومغناطیس به راحتی می توان مانند موج های عمود بر هم نوسان الکتریکی و میدان مغناطیسی مطابق شکل ۲۴-الف رفتار کرد. میدان الکتریکی برای یک موج تک فرکانس به صورت سینوسی در فضا و زمان نوسان می کند. (شکل ۱-۲۴ ب) در اینجا میدان الکتریکی به صورت برداری نشان داده می شود که طول آن متناسب با قدرت میدان است. همچنین در این نمودار محور x یا زمان بر حسب پرتو عبور کرده از یک نقطه ثابت در فضا یا مسافت در یک زمان ثابت است. توجه دارید مسیری که میدان در آن نوسان می کند متناسب است با مسیری که پرتو در آن انتشار می یابد.

مشخصات موج

در شکل ۱-۲۴ ب دامنه موج سینوسی نشان داده شده و طول موج تعریف شده است. مدت زمان لازم بر حسب ثانیه برای عبور دو بیشینه یا دو کمینه متوالی از نقطه ثابت در فضا دوره تناوب p ، تابش نامیده می شود. فرکانس ν ، تعداد نوسان های بردار میدان $\frac{1}{p}$ است.

فرکانس یک موج نوری یا هر موج تابش الکترو مغناطیس با منبعی که آن را نشر می کند معین می شود و از هر محیطی که عبور کند ثابت باقی می ماند. در مقابل با سرعت انتشار ν ، یعنی سرعت حرکت جبهه موج در محیط هم به نوع محیط هم به فرکانس بستگی دارد. طول موج λ ، مطابق شکل ۱-۲۴ ب مسافت خطی میان دو بیشینه یا دو کمینه متوالی موج است. حاصل ضرب دو فرکانس (بر حسب طول موج بر واحد زمان) در طول موج (بر حسب مسافت بر موج) طبق معادله ۱-۲۴ سرعت انتشار موج را بر حسب مسافت بر واحد زمان می دهد. توجه دارید که هم سرعت انتشار هم طول موج به محیط بستگی دارند.

$$v = \lambda \nu$$

در جدول ۱-۲۴ واحدهای طول موج برای چند بازه طیفی داده شده است.

سرعت نور

در خلا نور با حداکثر سرعت خود انتشار پیدا می کند. این سرعت انتشار که با نماد ویژه c نشان داده می شود 2.99792×10^8 متر بر ثانیه است. سرعت انتشار نور در هوا فقط حدود 0.03% کمتر است از سرعت انتشار آن در خلاء. بنابراین سرعت انتشار نور برای خلاء یا هوا از معادله ۱-۲۴ به آسانی به دست می آید.

$$c = \lambda \nu = 3 \times 10^8$$

متر بر ثانیه

در محیط مادی نور به علت بر هم کنش میان میدان الکترومغناطیسی و الکترون های داخل اتم ها یا مولکول های محیط با سرعتی کمتر از c انتشار پیدا می کند. چون فرکانس تابش ثابت است، طول موج باید در هنگام عبور نور از خلاء به محیط مادی کاهش پیدا کند. (معادله ۱-۲۴). این اثر در شکل ۱-۲۴ نشان داده شده است برای یک تابش مرئی. میبینید که این اثر می تواند کاملاً بزرگ باشد.

عدد موج راه دیگری برای توصیف تابش الکترومغناطیس که به صورت تعداد موج ها بر سانتی متر تعریف می شود و برابر با $1/\lambda$ است. واحد عدد موج طبق تعریف $1/\text{cm}$ است.

مثال ۱-۲۴

عدد موج پرتو تابش زیر قرمزی با طول موج ۵ میکرو متر را محاسبه کنید.

$$\text{عدد موج} = \frac{1}{5\mu\text{m} \times 10^{-4} \text{ cm}/\mu\text{m}} = 2000 \text{ 1/cm}$$

شدت و توان تابش

توان تابش p بر حسب وات (w) انرژی پرتویی است که به سطح معینی در واحد زمان می‌رسد. شدت، توان تابش بر واحد زاویه فضایی است. هر دو کمیت با مربع دامنه میدان الکتریکی متناسب هستند (شکل ۱-۲۴ ب). توان تابش و شدت اغلب معادل هم به کار می‌روند. هر چند دقیقاً صحیح نیست.

۲۴ الف- ۲ ماهیت ذره ای نور: فوتون

در تعداد زیادی از برهم کنش میان تابش و ماده بهتر است نور را به صورت فوتون یا کوانتوم در نظر بگیریم. رابطه انرژی یک فوتون با طول موج، فرکانس و عدد موج آن را به صورت زیر می‌توان بیان کرد:

$$E = hv = hc/\lambda$$

که h ثابت پلانک ($6.63 \times 10^{34} \text{ j/s}$) است. می‌بینید که عدد موج و فرکانس در مقابل طول موج قرار داشته با انرژی فوتون رابطه مستقیم دارند. توان تابشی یک پرتو مستقیماً متناسب است با تعداد فوتون‌ها در هر ثانیه.

۲۴ ب بر هم کنش تابش و ماده

جالب‌ترین انواع برهم کنش‌ها در طیف بینی شامل انتقالات بین ترازهای مختلف انرژی گونه‌های شیمیایی است. انواع دیگر برهم کنش‌ها از قبیل بازتاب، شکست، پراکندگی کشسان، تداخل و پراش اغلب به خواص توده‌ای مواد وابسته است تا به ترازهای انرژی ملکول‌ها یا اتم‌های خاص. گرچه این برهم کنش‌های توده‌ای همچنین در طیف بینی جالب هستند، در اینجا بحث خود را محدود می‌کنیم به برهم کنش‌هایی که شامل انتقالات تراز انرژی می‌شوند. انواع ویژه برهم کنش‌هایی که مشاهده می‌کنیم به شدت وابسته است به انرژی تابش به کار رفته و حالت آشکار سازی.

۲۴ ب- ۱ طیف الکترومغناطیس

طیف الکترومغناطیس ، گستره بزرگی از انرژی ها (فرکانس ها) و در نتیجه طول موج ها (جدول ۲۴-۲) را پوشش میدهد . فرکانسهای مورد استفاده از 10^{19} Hz > (برای پرتوهای گاما) ، تا 10^3 Hz (برای امواج رادیویی) متغییرند . برای مثال ، انرژی فوتون پرتو X ، تقریباً 10000 برابر انرژی فوتون نشر شده از یک حباب لامپ معمولی و 10^{15} برابر فوتون فرکانس رادیویی است .

ناحیه مرئی ، که چشمان می بیند فقط بخش کوچکی از کل طیف است . انواع دیگر تابش مانند پرتو گاما یا امواج رادیویی فقط در انرژی فوتون هایشان با نور مرئی با هم تفاوت دارند .

شکل ۲۴-۳ نواحی ای از طیف الکترومغناطیس را نشان می دهد که در تجزیه های طیف بینی مورد استفاده قرار می گیرند . همچنین انواع انتقالات اتمی و مولکولی که حاصل بر هم کنش های تابش با یک نمونه اند ، نشان داده شده است . ملاحظه می کنید که تابش کم انرژی مورد استفاده در رزونانس مغناطیسی و رزونانس اسپین الکترون تغییرات ظریفی از قبیل تغییر در اسپین را باعث می شود . تابش پر انرژی مورد استفاده در طیف بینی پرتو گاما اثرات بسیار جالب تری از قبیل تغییرات پیکربندی هسته ای را باعث می شود .

به نام خدای مهربون

ترجمه ی بخشی از کتاب شیمی تجزیه ی دستگاهی

صفحات ۶۶۱-۶۶۵ کتاب اسگوک

نام و نام خانوادگی استاد:جناب آقای دکتر سید حسین هاشمی

نام و نام خانوادگی دانشجو:سید مرتضی حسینی

نیمسال اول سال تحصیلی ۹۳-۹۴

محل و روزهای تشکیل کلاس:دانشکده فنی واحد تهران جنوب و
روزهای یکشنبه کد صبح

زمان تنظیم:آذرماه ۹۳

گستره

کاربرد روشهای جذبی کمی نه تنها بیشمار هستند بلکه همچنین در هر یک از زمینه هایی که به کسب اطلاعات بیشتر در این زمینه را می توانید با مراجعه به برخی از مقالات مروری که هر دو سال یکبار در شیمی تجزیه منتشر می شود و از تک نوشته های روی این موضوع بدست آورید.

کاربرد در گونه های جاذب:

تعیین طیف سنجی نوری هر ترکیب آلی حاوی یک یا چند گروه رنگساز فهرست شده عملی است. علاوه بر این گونه های بیشماری تابش فرابنفش یا مریی را جذب می کنند و بنابراین می توان آنها را با روشهای نورسنجی یا طیف نور سنجی مستقیم تعیین کرد. در بین اینها می توان از یونهای نیتريت و نیترات اکسید های نیتروژن هالوژنهای عنصری اوزون و اکثر فلزات واسطه در یک حالت اکسایش یا دیگری نام برد.

کاربرد در گونه های ناجاذب:

بسیاری از آنالیت های معدنی و آلی ناجاذب را می توان با ترکیب کردن آنها با ترکیب کردن آنها با یک واکنشگر رنگساز جهت تولید محصولی که در ناحیه فرابنفش یا مریی جذب کند به طریقه طیف سنجی نوری تعیین کرد. کاربرد موفقیت آمیز چنین واکنشگرهایی معمولاً مستلزم آن است که واکنش بین آنالیت و واکنشگر را باید تا مرحله ی تکمیل پیش برد.

واکنشگرهای تشکیل دهنده ی رنگ معدنی نوعی عبارتند از یون تیوسیانات برای آهن کبالت و مولیبدن و آنیون هیدروژن پروکسید برای تیتانیوم و انادیم و کروم و یون یدید برای بیسموت پالادیوم و تلور. عامل های کی لیت ساز آلی که از اهمیت به مراتب بیشتری برخوردارند کمپلکسهای رنگی پایدار با کاتیونها تشکیل می

دهند. این مثالها عبارتند از دی اتیل دی تیو کر بامات و دی فنیل تیو کر بازون. از تیو کر بامات برای تعیین مس و دی فنیل تیو کر بازون برای سرب و 10^{-1} - فنانترویلین برای آهن و دی متیل گلی اکسیم برای نیکل. واکنشهای تشکیل رنگ برای دوتای اول این واکنشگرها هستند. در کاربرد واکنش آخری در اندازه گیری نورسنجی نیکل محلولی آبی از کاتیون با محلولی از عامل کی لیت ساز در یک مایع آلی امتزاج ناپذیر استخراج می شود. جذب لایه آلی با رنگ قرمز روشن حاصل به عنوان معیاری از غلظت فلز بکار میرود.

جزئیات روش:

برای بکارگیری یک روش طیف سنجی نوری در آغاز باید شرایطی را به کار گرفت که رابطه ی تکرار پذیری بین غلظت و جذب برقرار شود.

گزینش طول موج: ماکسیم حساسیت زمانی بدست می آید که طول موج برگزیده برای اندازه گیری نورسنجی با پیک جذب آنالیت یکی باشد زیرا در این طول موج است که تغییر در جذب به ازای واحد غلظت بیشترین خواهد بود. به علاوه منحنی جذب اغلب در ماکسیم خود نسبتاً صاف است که به خطی بودن خوبی منجر می شود و احتمال کمتری برای خطای حاصل از شکست در گذاشتن طول موج دقیق دستگاه به وجود می آورد. در مورد اندازه گیری های نورسنجی یک صافی که رنگ آن مکمل رنگ محلول آنالیت است برگزیده می شود. چنین گزینشی به حساسیت زیاد و همچنین به احتمال بیشتر برای بدست آوردن یک منحنی درجه بندی خطی منجر می شود.

پارامترهای که بر جذب تاثیر می گذارند: جذب یک محلول اغلب تحت تاثیر متغیرهای مانند ماهیت حلال دما غلظت الکتروولیت زمان واکنش و وجود اجسام مزاحم قرار می گیرد. آثار این متغیرها را باید بررسی کرد تا شرایطی را بدست آورد که داده های تکرار پذیری بدست دهد.

تمیز کردن و دستکاری سلولها:

اندازه گیری طیف سنجی نوری صحیح به سلولهای جفت و جور شده با کیفیت بالایی نیاز است که برای مشاهده ی تفاوت های حاصل از خراش خط خوردگی و کهنگی به طور منظم در برابر یکدیگر درجه بندی شوند. روشهای تمیز کردن سلولها از اهمیت ویژه ای برخوردار است.

تعیین رابطه بین جذب و غلظت: محلولهای استاندارد برای درجه بندی باید ترکیبی تا حد امکان مشابه ترکیب نمونه داشته باشند و باید گستره ی نسبتا قبولی از غلظتهای آنالیت را در برگیرند. به ندرت می توان فرض کرد که چون از قانون بیر پیروی می شود تنها با یک استاندارد تک بتوان ضریب جذب مولی را اندازه گرفت. همچنین با اطمینان کمی می توان اساس تجزیه را بر مبنای ضریب جذب مولی گزارش شده در نوشتارها قرار داد زیرا ضرایب جذب مولی اغلب از دستگاه به دستگاه تغییر می کند حتی اگر الگوی یکسانی بکار گرفته شود.

روش افزایش استاندارد: پایان دادن بر مشکلات مربوط به تهیه مجموعه ای از استانداردهایی که ترکیب کلی آنها شباهت نزدیک به ترکیب نمونه داشته باشد می تواند اکثرا بسیار دشوار و یا حتی ناممکن باشد. تحت این شرایط استفاده از روش افزایش استاندارد می تواند مفید باشد. در این روش مقدار معلومی از استاندارد به حجمی از نمونه افزوده و جذب نمونه قبل و بعد از این افزایش اندازه گیری می شود. با فرض اینکه از قانون بیر پیروی می شود غلظت آنالیت را می توان از دو جذب دو حجم غلظت استاندارد بدست آورد.

تجزیه مخلوط ها: جذب کل یک محلول در هر طول موج معین برابر با مجموع جذبهای اجزای سازنده ی تک در محلول است. این رابطه این امکان را فراهم می سازد تا غلظت اجزای سازنده ی تک یک مخلوط تعیین شود حتی اگر طیفهای آنها همپوشانی کامل داشته باشد واضح است که دو جزء در جذب مخلوط در هر طول موجی شرکت دارند. برای تجزیه این مخلوط ابتدا ضریب جذب مولی برای ۱ و ۲ در طول موج های مشخص تعیین می شود و با محلول استاندارد کافی باید

مطمئن شد که از قانون بیر در گستره ی جذبی که جذب نمونه در آن واقع شده است پیروی می گردد. توجه کنید طول موج های انتخاب شده طول موج هایی نیستند که دو طیف تفاوت قابل توجهی داشته باشند. برای تکمیل تجزیه جذب مخلوط در هر دو طول موج تعیین می شود.

مخلوط های حاوی بیش از دو گونه ی جاذب را می توان در اصل تجزیه کرد در صورتی که حداقل یک جذب اضافی برای هر جزء سازنده دیگر گرفته شود. با وجود این با افزایش تعداد اندازه گیری ها عدم قطعیت در داده های حاصل افزایش می یابد. برخی از طیف های نورسنجی رایانه ای جدیدتر قادرند با تعیین تکراری سیستم این عدم قطعیت ها را به حداقل برسانند. یعنی این دستگاه ها تعداد زیادتری نقاط داده از مجهول ثبت می کنند و با بدست آوردن طیف های مصنوعی برای غلظت های مختلف اجزای سازنده به طور موثرتری تمامی طیف مجهول را تا حد امکان جفت و جور مینمایند. سپس طیفهای بدست آمده را با طیف های آنالیت مقایسه می کنند تا کاملاً جفت و جور شود. البته طیف های محلولهای استاندارد اجزای سازنده مورد نیاز خواهند بود.

ترجمه مبانی شیمی تجزیه

مترجم:

سید جواد حسینی

شکل ۱۱-۲۴ یک نمودار سطح انرژی جزئی سدیم است که نشان دهنده جذب اتمی عمده ترانس میباشند.

این انتقال توسط فلش های رنگی که بین سطوح رخ می دهد نشان داده شده است . انتقال الکترون تکی بیرونی سدیم در دمای معمولی اتاق و یا در حالت اساسی اوربیتال 3S به اوربیتال های 3P 4P 5P برانگیخته می شود.

این برانگیختگیها توسط جذب فوتون تابشی انرژی به وجود می آیند که برآیند تفاوت انرژی ما بین حالت های برانگیخته شده و حالت زمینی 3S میباشند.

انتقال بین دو اوربیتال انتقال الکترونی نامیده می شود.

طیف جذب اتمی معمولاً به دلیل ابزاری دشوار ثبت نشده است به جای این جذب اتمی در یک طول موج به وسیله یک منبع اندازه گیری بسیار باریک و دقیق ثبت می شود.

جذب مولکولی:

مولکول ها تحت سه نوع انتقال تدریجی زمان که توسط مادون قرمز و ماوراء بنفش برانگیخته می شود تقسیم بندی می شوند.

برای ماوراءبنفش و نورمرئی زمانی اتفاق می افتد که الکترون ها به پایین ترین انرژی مولکولی خود می رسند و یا اوربیتال اتمی به بالاترین انرژی اوربیتال خود رسیده باشد. ما قبلاً متذکر شده ایم که باید انرژی فوتون دقیقاً همان اختلاف انرژی بین دو انرژی مداری باشد.

علاوه بر انتقال الکترونی مولکول ها دو نوع دیگر انتقال وجود دارد که ناشی از تشعش می باشد. ۱- انتقال ارتعاشی ۲- انتقال چرخشی

انتقال ارتعاشی زمانی رخ میدهد که یک مولکول دارای سطح انرژی کوانتینیزه بالایی باشد و یا عوامل نگهدارنده بین مولکولی باعث به وجود آمدن این انتقال می شود.

شکل ۱۲-۲۴ یک نمونه نمودار سطح انرژی است که برخی از فرایندهای را که بین یک گونه پلی اتومیک و مادون قرمز و ماورای بنفش و نور جزئی رخ میدهد را به تصویر می کشد انرژی E_1 و E_2 دو انرژی از چندین انرژی برانگیخته شده مولکولی می باشد که رابطه بین انرژی و حالت E_0 را نشان میدهد. به علاوه می توان رابطه نسبی بسیاری از حالت‌های ارتعاشی مرتبط با هر ایالت الکترونیکی را توسط خطوط افقی نشان داد.

شما می توانید یک ایده خوب از ماهیت منطقه ارتعاشی را با یک شروع ارتعاشی با اتم و یا متصل به هر دو را که به پایان می رسد به تصویر بکشید. در تصویر ۱۳-۲۴ این ماهیت ارتعاشی نشان داده شده است. با هر ارتعاشی اتم به همدیگر نزدیک شده و سپس از یکدیگر دور می شوند. انرژی پتانسیل چنین سیستمی در هر لحظه به حد کشیده شدن و فشرده شدن آن بستگی دارد.

توی دنیای واقعی ماکروسکوپیکی انرژی از سیستم به طور مداوم تغییر می کند و وقتی که انرژی به طور کامل فشرده شده به حداکثر خود می رسد. برخلاف این، انرژی یک سیستم اتمی می تواند تنها از سطح انرژی ارتعاشی باشد که انرژی گسسته نامیده می شود.

شکل ۱۴-۲۴ چهار نوع مولکول ارتعاشی را نشان می دهد.

انرژی مرتبط با این ارتعاشاتی معمولاً از یکدیگر و مرتبط به انرژی کششی متفاوتی مابین ارتعاشات میباشد.

برخی از این مراحل ارتعاشاتی مرتبط به همدیگر با خط هایی با نشان های ۱، ۲، ۳، ۴، در شکل ۱۲-۲۴ نشان داده شده است.

(کمترین مرحله ارتعاش با ۰ نشان داده شده است)

توجه داشته باشد که اختلاف انرژی مابین ارتعاشات به صورت قابل توجهی کوچکتر از انرژی مابین اکترولیک هاست.

همچنین آنها نشان نمیدهند که مولکوها دارای بسیاری از حالت‌های چرخشی تدریجی است که همراه با حرکت چرخشی مولکول در اطراف مرکز ثقل خود میباشد.

این فرایند انرژی چرخشی بر روی هر یک از این ارتعاشات در نمودار انرژی نشان داده شده است.

اختلاف انرژی مابین این فرایند ها آنقدر کوچکتر از اختلاف فرایند ارتعاشات است که قابل مشاهده در نمودار نیست.

انرژی کلی E مرتبط با مولکول ها است که با این فرمول نشان داده می شود.

$$E = E_{\text{چرخشی}} + E_{\text{ارتعاشی}} + E_{\text{الکترونیکی}}$$

انرژی الکترونیکی انرژی است که مرتبط با اوربیتال تخصصی خارجی مولکول می باشد

انرژی ارتعاشی انرژی است که مولکولی است که در کل مربوط به ارتعاشات انتراتومیک می باشد

انرژی چرخشی انرژی مرتبط با چرخش مولکول در مرکز ثقل خود می باشد.

جذب مادون قرمز:

عموماً مادون قرمز دارای انرژی مافی برای انتقال الکترونیکی هایی باشد ولی آن می تواند انرژی چرخشی و ارتعاشی را به انتقالی به حالت اکترونیکی زمینی مولکولی وارد سازد.

چهار تا از این انتقالها در قسمت پایینی سمت چپ شکل ۱۲-۲۴ نشان داده شده است.

برای رویداد جذب، منبع تشعشع فرکانس های مربوط به انرژی را منتشر می کند که با طول چهارفلش نشان داده شده است.

جذب ماورای بنفش و نور مرئی

فلش های مرکزی توی شکل ۱۲-۲۴ جذب مولکول نامرئی مورد نظر را از پنج طول موج نشان می دهد و در نتیجه ارتقاء الکترون به پنج سطح ارتعاشی و الکترونیکی برانگیخته می شود.

فوتون اشعه ماوراءبنفش که پر انرژی هستند جذب مورد نیاز برای تولید جذب را توسط ۵ فلش به سمت راست نشان می دهد.

شکل ۱۲-۲۴ نشان می دهد که جذب مولکولی در ماوراءبنفش و مناطق قابل مشاهده و تولید نوارهای جذبی از نزدیکی خطوط هم طول به یکدیگر حاصل می شود.

انرژی یک مولکول خیلی بیشتر از آن است که در نمودار نشان داده شده است. بنابراین نوارهای جذبی از تعداد زیادی خطوط متشکل شده است.

در یک راه حل ، گونه جذب توسط مولکول های حلال احاطه، و ماهیت باند جذب مولکولی اغلب نامشخص است چرا که تمایل برخورد به گسترش انرژی محدوده کوانتومی به قله جذب صاف و مستمد است.

در شکل زیر طیف قابل مشاهده ای از ۱،۲،۴،۵ را نشان می دهد که به ۳ دسته تقسیم بندی شده است.

مرحله گاز، غیرقطبی و قطبی

توجه داشته باشد که در مرحله گاز مولکولی تترازین تکی برای اینکه آزاد مرتعش و چرخش کنند از یکدیگر جدا شده پس در نتیجه قله های جذبی تکی زیادی از انتقال بین ارتعاشات

گوناگون و مناطق دورانی در طیف ظاهر می شود. در حالت مایع و غیرقطبی از آنجایی که مولکولهای تترازین نمی توانند به آزادی حرکت دورانی داشته باشند ما می توانیم ساختاری را در طیف مشاهده کنیم در حالت قطبی مثل آب برخورد مکرر و تعامل بین مولکول تترازین و مولکولهای آب باعث می شود سطح ارتعاشی انرژی از حالت نامنظم اصلاح شود. همچنین طیف به صورت یک اوج گسترده تک ظاهر می شود.

روند نشان داده شده در طیف تترازین در این شکل همانند نمونه ای از طیف UV قابل مشاهده از مولکولهای دیگر در همین شرایط است.

محدودیت های قانون بیر

اینجا چند استثناء خطی بین جذب و طول مسیر وجود دارد که به علت غلظت ثابت است. ما اغلب مشاهده می کنیم تناسب مستقیم ارتعاشی بین جذب و غلظت را در حالیکه زمانی در طول مسیر ثابت است.

بعضی از این انحراف ها، انحراف های واقعی نامیده می شوند که انحراف ها اساسی و نماینده در محدودیت این قانون است دیگر انحراف ناشی از وسایل اندازه گیری است که ما استفاده می کنیم برای مشاهده و یا از تغییرات شیمیایی که تحت شرایط عوض می شوند می باشد.

محدودیت های واقعی قانون بیر

قانون بیر:

شرح رفتارهای جذب را تنها از راه حل های رقیق در این زمینه را بیان کند و همچنین قانون های محدود کننده را بیان می کند.

غلظت مواد حدود 01m% است و فاصله متوسط مابین یونها و یا مولکولهای محدود جذب و توزیع قسمتهای هر بخش تاثیرگذار مشخص شده است و نسبت به مولکولهای همسایه توضیح می دهد . زیرا این گسترش متقابل بستگی به غلظت دارد و وقوع این پدیده از انحراف مابین روابط خطوط غلظت و جذب میباشد.

همچنین تاثیری در موارد مشابه رقیق سازی جاذبه ها که شامل غلظت بالای گونه های دیگر است رخ می دهد وقتی که یون ها خیلی به هم نزدیک هستند.

ضریب انحراف شیمی

در مثال 5-z4 نشان داده شده، ضریب انحراف از قانون بیر زمانی است که جذب جزئی را تحمل می کند.

واکنش با حلال را به محصول که جذب متفاوتی از آنالیت دارد و سمت خروجی را می توان از جذب مولی آن پیش بینی کرد . متأسفانه ما معمولاً بی خبر از این روشهای موارد آنالیت استفاده می کنیم فرصت اینکه بخواهیم اصلاح اندازه گیری ها را انجام دهیم را نداریم. برای پایان دادن کارهایی را انجام می دهیم که شامل تعادل دمی مرپلی مرهاست. در کمپلکس ماده های تعادلی زمانی که یکی از آنها در کمپلکس در این زمان، تعادل اسید-باز است که افزایش قدرت حلالیت آنالیت را در پی دارد.

مثال 5-z4

محلول شامل غلظتها مختلف در شناساگر اسید HIN با $K=1.42 \times 10^{-5}$ و $0.1M HCl$ و $NaOH$ ۰/۱ موارد وجود دارد نمودار جذب آنها از غلظت غیرخطی هستند در هر گونه HIN و zn انحراف از قانون بیر 30nm و 570nm است اگر ما غلظت تعادلی HIN و zn را می دانستیم تفکیک HIN بپردازیم و غلظت $[IN] + Cc[HIN]$ را می دانیم ما می توانیم جذب محلول را با $C=Z*B$ حساب کنیم.

به بزرگی ثابت تفکیک اسید اشاره شده است همه این مفاهیم قابل استفاده در HIN را از محلول HCL جدا نمی کند ولی In را از NaOH جدا می کند ضریب جذب مول در دو طول موج در جدول زیر هست ما پیدا کنیم 1.0cm-cell در محلول تامپون و تنظیم شناساگر در غلظت 2.00×10^{-5} و $16.00 \times 2 \times 10^{-5}$ ابتدا باید پیدا کنیم غلظت In و HIN محلول تامپون 2.00×10^{-5} است. بعلاوه موازنه را انجام داده و شناساگر به ما می گوید

$$\frac{[\text{In}^-]^2}{2.00 \times 10^{-5} - [\text{In}^-]} = 1.42 \times 10^{-5}$$

در این معادله قابلیت حلالت در $[\text{In}] = 1.12 \times 10^{-15}$ و $[\text{HIN}] = 0.88 \times 10^{-15}$ می باشد. این جذب در طول موج هست که به وسیله ی جانشینی و ارزش پیدا نمی کند.

در نمودار نشان داده شده و دو طول موج در شکل دادن اطلاعات، شبیه راههای قبلی بدست می آوریم در نمودار و شکل ۱۵-۲۴ توضیح داده شده و هر گونه انحراف از قانون بیر اتفاق می افتد زمانی که قابلیت جذب تفکیک یا تجمع سیستم را متحمل می شود. تذکر در امتداد کجی در مقابل دو طول موج است.

شماره صفحات:

از صفحه ۶۶۶ تا ۶۷۰

سعیده برزویی بهرام

شکل ۲۴-۱۱ بخشی از نمودار سطح انرژی برای سدیم است که تغییرات جذب اتمی را نشان می دهد.

انتقالات نشان داده شده با پیکان رنگی بین سطوح، موقعی اتفاق می افتد که تک الکترونی بیرون سدیم از حالت پایه اوربیتال 3s به اوربیتال های 3P, 4P و 5P برانگیخته شود.

این برانگیختگی ها که به وسیله جذب فوتون از تابش انرژی هستند متناسب اند با انرژی بین حالت برانگیخته و حالت 3S پایه.

انتقال بین دو اوربیتال مختلف انتقال الکترونی نامیده می شود. طیف جذب اتمی معمولاً به دلیل مشکلات ابزاری ثبت نشده است. در عوض، جذب اتمی اندازه گیری یک طول موج با پهنای بسیار کم نزدیک به منبع تکفام است (به بخش 28D نگاه کنید).

مثال ۲۴-۴

تفاوت انرژی بین اوربیتال های 3P و 3S در شکل ۲۴-۱۱b، $2/107$ الکترون ولت است.

طول موجی از تابش که جذب در الکترون برانگیخته از حالت 3S به 3P است را محاسبه کنید.

$$(1.60310219 \text{ J} = 1 \text{ eV})$$

بر اساس معادله ۲۴-۳ می دهد:

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

$$= \frac{6.63 \times 10^{-34} \text{ Js} \times 3.00 \times 10^{10} \text{ cm/s} \times 10^7 \text{ nm/cm}}{2.107 \text{ eV} \times 1.60 \times 10^{-19} \text{ J/eV}} = 590 \text{ nm}$$

جذب مولکولی

مولکول تحت سه نوع انتقال کوانتایی قرار میگیرد. موقعی که بر انگیزته می شود به وسیله ی UV و مرئی و تابش IR.

برای ماوراء بنفش و مرئی، تحریک زمانی رخ می دهد که یک الکترون ساکن که در یک اوربیتال اتمی یا مولکولی کم انرژی است به یک اوربیتال با انرژی بالا می رسند.

قبلا ذکر کردیم که انرژی $h\nu$ از یک فوتون باید دقیقا همانند اختلاف انرژی بین دو اوربیتال باشد.

علاوه بر این انتقال الکترونی، مولکول های نشان داده شده به گونه ای دیگر انتقالات ناشی از تابش انجام می دهند: انتقال ارتعاشی و انتقال چرخشی.

انتقال ارتعاشی به این دلیل رخ می دهد که یک مولکول دارای بسیاری از سطوح کوانتیزه یا حالت های اوربیتالی مرتبط با پیوند هایی است که مولکول ها را کنار یکدیگر نگه داشته اند.

شکل ۲۴-۱۲ بخشی از نمودار سطح انرژی است که برخی از فرآیندهایی که یک گونه چند اتمی IR و مرئی و UV را جذب می کند را نشان می دهد.

انرژی E_1 و E_2 ، دو تا از چندین حالت های الکترونی برانگیزته از یک مولکول اند، آزاد شدن انرژی از حالت پایه ی E_0 نشان داده شده است. علاوه بر این، انرژی نسبی تعداد بسیاری از حالت های پایه ارتعاشی مرتبط با هر پایه الکترونی توسط خطوط افقی روشن تر نشان داده شده است.

شما می توانید یک ایده از ماهیت حالت های ارتعاشی توسط تصویری از یک پیوند در یک مولکول مثل فنری ارتعاشی اتم متصل به هر دو به پایان می رسد دریافت کنید.

در شکل ۲۴-۱۳ a ، دو نوع کشش ارتعاشی نمایش داده می شود.

با هر لرزش و ارتعاش، به سمت جلو حرکت می کنند و سپس حرکت ها مجزا از یکدیگر می شود. (اول حرکت مرتبط با هم و سپس مجزا از هم)

انرژی پتانسیل چنین سیستم هایی در هر لحظه بستگی به فضایی دارد که اجزاء در آن فضا، فنری است، کشیده یا مترکم.

برای یک دنیای واقعی ماکروسکوپی، انرژی سیستم به طور مداوم تغییر می کند و به حداکثر می رسد، هنگامی که حالت فنری به طور کامل کشیده یا فشرده می شود. در مقابل، انرژی یک سیستم فنری از ابعاد اتمی (پیوند های شیمیایی) می تواند تنها انرژی های گسسته خاصی را که سطح انرژی ارتعاشی نامیده می شود داشته باشد.

شکل ۲۴-۱۳ b چهار نوع دیگر از ارتعاشات مولکولی را نشان می دهد.

انرژی های مرتبط با این پایه های ارتعاشی معمولاً از یکدیگر و از انرژی های مرتبط با ارتعاشات کششی مرتبط است. برخی از انرژی سطوح ارتعاشی در ارتباط با هر یک از حالت های الکترونی از یک مولکول که توسط خطوط نشانه دار ۱ و ۲ و ۳ و ۴ در شکل ۲۴-۱۲ نشان داده شده است (پایین تری نسبت به سطح ارتعاشی با نشانه ۰).

توجه داشته باشید که تفاوت در انرژی میان حالت های ارتعاشی به طور قابل توجهی کوچکتر از بین سطوح انرژی پایه های الکترونی (معمولاً منظور از نظر بزرگی و شدت کوچکتر است).

اگر چه آنها نشان داده نشده اند، یک مولکول حالت های چرخشی کوانتیزه بسیاری دارد که با حرکت ارتعاشی در اطراف مرکز ثقل مولکول در ارتباط هستند.

این حالت های انرژی چرخشی بر روی هر یک از حالت های ارتعاشی نشان داده شده در نمودار انرژی قرار گرفته اند.

تفاوت انرژی بین این حالت ها کوچکتر

از حالت ارتعاشی از لحاظ اندازه و حجمشان است بنابر این در نمودار نشان داده نشده اند.

E انرژی کل مربوط به یک مولکول است که به وسیله فرمول زیر مشخص می شود:

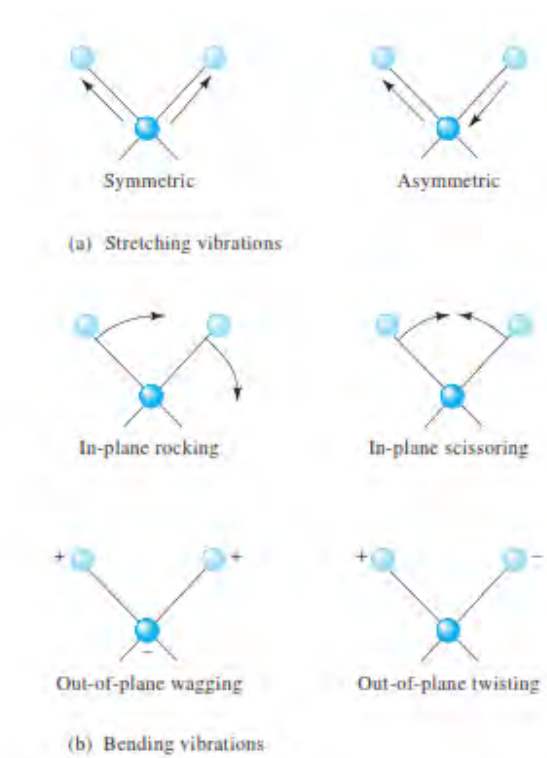
$$E = E_{\text{چرخشی}} + E_{\text{ارتعاشی}} + E_{\text{الکترونی}}$$

که در آن الکترونی E مربوط به الکترون ها در اوربیتال های مختلف خارج از مولکول است، ارتعاشی E انرژی ای از مولکول به علت ارتعاشات درون اتمی است و چرخشی E انرژی مرتبط با چرخش مولکول حول مرکز ثقل آن است.

جذب مادون قرمز:

اشعه مادون قرمز به طور کلی انرژی کافی را ندارد که انتقال الکترونی بتواند صورت بگیرد؛ اما می تواند باعث وادار کردن آنها به ارتعاش و چرخش نسبت به حالت الکترونی پایه شان در مولکول شود.

چهار تا از آنها در شکل آمده است:



انتقال هایی که در پایین سمت چپ شکل قسمت ۲۴-۱۲ نشان داده شده اند ($\lambda_1-\lambda_4$) ، برای جذبی که اتفاق می افتد هستند؛ در منبع تابشی موجود، فرکانس تابشی دقیقاً متناظر با انرژی نشان داده شده به وسیله طول پیکان ها است.

جذب اشعه ماوراء بنفش و مرئی:

فلش مرکزی در شکل ۲۴-۱۲ نشان می دهد که مولکول مورد نظر نور مرئی را از پنج طول موج λ_1 تا λ_5 جذب می کند.

در نتیجه انرژی به پنج سطح ارتعاشی برانگیخته E_1 ارتقاء پیدا می کند. فوتون ها ماوراء بنفش که پر انرژی تر هستند برای جذب لازمند که در شکل توسط فلش ها نشان داده شده است. شکل ۲۴-۱۱ نشان می دهد که جذب مولکولی در UV و مرئی در مناطق تشکیل پیوند هاست که با خطوط فضایی به دقت تشکیل شده است.

یک مولکول واقعی سطوح انرژی زیادی دارد که می توان در نمودار آن را نشان داد، بنابراین، یک باند جذب معمولی شامل تعداد زیادی از خطوط است. در یک محلول، جذب گونه توسط مولکول های حلال که آن را احاطه کرده اند صورت می گیرد و ماهیت باند جذب مولکولی غالباً نامشخص است زیرا که برخورد تمایل به گسترش انرژی حالت های کوانتومی دارد، داشتن یک قله جذب صاف و پیوسته.

شکل ۲۱-۱۴ طیف مرئی را برای 10^2 و 10^4 -تترازین که سه نوع به دست آمد را نشان می دهد: فاز گازی، حلال ناقطبی و حلال قطبی (محلول آبی)

توجه کنید که در فاز گازی (شکل ۲۴-۱۴a را ببینید) متعلق به مولکول تترازین است که فضای کافی از یکدیگر دارند که بتوانند آزادانه بچرخند و ارتعاش داشته باشند بنابراین قله ها جذب منحصر به فرد زیادی نتیجه گرفته می شود از حالت چرخشی و ارتعاشی گوناگون که در طیف ظاهر می شود. در حالت های مایع و حلال های قطبی (شکل ۲۴-۱۴b را ببینید) ، با این حال مولکول تترازین نمی تواند به طور آزادانه بچرخد به طوری که ما می توانیم به خوبی آن را در طیف ببینیم. علاوه بر این در یک حلال قطبی مانند آب (شکل ۲۴-۱۴c را ببینید) برخورد مکرر و تعاملات بین تترازین و مولکول های آب باعث می شود سطح ارتعاشی در

یک راه نامنظم انرژی ها اصلاح شود. از این رو طیف به صورت یک پیک یکتایی پهن به نظر می رسد.

روند نشان داده شده در طیف تترازین در این شکل نمونه ای از طیف UV-مرئی قابل مشاهده از مولکول های دیگر ثبت شده در شرایط مشابه هستند.

3-24C قانون حد بیر

چند استثنا برای رابطه خطی بین جذب و طول مسیر در غلظت ثابت وجود دارد:

انحراف مشاهده شده فرکانسمان رابطه مستقیم دارد بین جذب و غلظت، در حالی که طول مسیر b ثابت است.

برخی از این انحرافات، انحراف واقعی نامیده می شوند و نشان دهنده قانون حد واقعی است.

بقیه اش نتایج هستند که ما برای اندازه گیری جذب استفاده کردیم. (انحراف ابزاری) یا تغییرات شیمیایی که به خاطر تغییرات غلظت رخ می دهد. (انحراف شیمیایی).

قانون حد واقعی بیر

قانون بیر تنها رفتار جذب را از محلول های رقیق توصیف میکند و این مفهوم قانون حد است.

در غلظت های بیش از حدود $0.01M$ میانگین فاصله بین یون ها یا مولکول ها از گونه های جاذب، از نقطه ای که هر ذره بر توزیع بار و سپس وسعت جذب همسایگان خود اثر می گذارد، کاهش یافته اند.

از آن جا که میزان تعادل بستگی به غلظت دارد، وقوع این پدیده باعث انحراف از رابطه ی خطی بین جذب و غلظت می شود. اثر مشابه گاهی اوقات در محلول های رقیق و جاذب که حاوی غلظت بالایی از گونه های دیگر هستند، به ویژه الکترولیت رخ می دهد.

هنگامی که یون ها خیلی به همدیگر نزدیک هستند، مولار جاذب در آنالیت می تواند تغییر داشته باشد به خاطر فعل و انفعالات الکترواستاتیک که می تواند به انحراف از قانون بیر منجر شود.

انحراف شیمیایی

همان طور که در مثال ۲۴-۵ نشان داده شده است، به نظر می رسد که انحراف از قانون بیر زمانی که گونه های جاذب دستخوش تجمع تفکیک یا با حلال وارد واکنش شوند محصولی را می دهند که به طور متفاوتی از آنالیت جذب می کند.

حجمی از انحراف ها می تواند از مولار جذب شده ها از گونه های جاذب و ثابت تعادل برای این تعادل را پیش بینی کرد. متأسفانه، از آنجایی که ما معمولاً غافل از چنین فرآیند های موثری بر آنالیت هستیم، اغلب هیچ فرصتی برای اصلاح اندازه گیری وجود ندارد.

تعادل نمونه که شیب آن به ما اثری شامل تعادل مونومر - دایمر، تعادل کمپلکس - فلز که در آن بیش تر یک کمپلکس موجود است تعادل اسید - باز و تعادل پیوستگی حلال - آنالیت را می دهد.

مثال ۲۴-۵

مطلوبی حاوی غلظت های مختلفی از شاخص های اسیدی H_{In} با $K_a = 1.42 \times 10^{-5}$ در $0.1M$ HCl و $0.1M$ $NaOH$ آماده شده است. در هر دو واسطه قطعه ای از جاذب هر یک به اندازه $430nm$ یا $570nm$ در مقابل غلظت شناساگر کل غیر خطی می باشند. با این حال، هر دو واسطه در فضای خاص H_{In} یا In_2 موافق با قانون بیر در $430nm$ و $570nm$. از این رو اگر ما بدانیم که غلظت تعادلی از H_{In} و In_2 چقدر است ما می توانیم جبران کنیم برای تفکیک کردن اتفاقاتی که در H_{In} می افتد.

معمولاً هر چند غلظت های منحصر به فرد شناخته شده نیستند (مجهول اند) و تنها کل غلظت C_{total} ، $5[H_{In}] + [In_2]$ شناخته شده است. اجازه بدهید که جذب را محاسبه کنیم برای محلولی با $C_{total} = 2.00 \times 10^{-5}$ مولار که قدرت تفکیک ثابت اسید را نشان می دهد که برای همه ی اهداف عملی استفاده می شود. شناساگر یک

چیز کامل از یک فرم جدا نشدنی از HIn در محلول HCl و به طور کامل از In^{2-} در سود جدا می شود.

مولار گونه جذب شده در این دو طول موج یافت می شود:

	ϵ_{430}	ϵ_{570}
HIn (HCl solution)	6.30×10^2	7.12×10^3
In^- (NaOH solution)	2.06×10^4	9.60×10^2

ما می خواهیم بدانیم که برای پیدا کردن جذب سلول یک سانتی متری از طریق محلول های غیر بافری از شناساگر در محدوده غلظت $2.00 \times 10^{-5} \text{ M}$ تا $16 \times 10^{-5} \text{ M}$.

اجازه بدهید اول غلظتی از HIn و In^{2-} را در محلول غیر بافری $2.00 \times 10^{-5} \text{ M}$ پیدا کنیم.

از معادله واکنش تفکیک ، ما می دانیم که $[\text{H}^+] = [\text{In}^-]$. علاوه بر این، بیان موازنه جرم برای شناساگر به ما می گوید که $[\text{In}^-] + [\text{HIn}] = 2.00 \times 10^{-5} \text{ M}$. با جایگزین کردن این روابط در معادله K_a ما می توانیم آن را پیدا کنیم.

$$\frac{[\text{In}^-]^2}{2 \times 10^{-5} - [\text{In}^-]} = 1.42 \times 10^{-5}$$

این معادله می تواند حل $[\text{In}^-] = 1.12 \times 10^{-5}$ و $[\text{HIn}] = 0.88 \times 10^{-5}$ مولار را به ما بدهد.

جذب در دو طول موج با جایگزین کردن مقادیر e و b و c در رابطه ی ۲۴-۱۳ به دست می آید(قانون بیر).

نتیجه آن این است:

$$. A_{430} = 0.236 \text{ و } A_{570} = 0.073$$

به طور مشابه ما می توانیم A را برای چندین مقادیر C_{total} محاسبه کنیم. باقی اطلاعات به دست آمده از همان روش در جدول ۲۴-۴ نشان داده شده است. شکل ۲۴-۱۵ قسمتی از دو طول موج را نشان می دهد که از اطلاعات به دست آمده به شیوه مشابه ساخته شده اند.

چالش: انجام محاسبات تایید می کند که در آن غلظت های تجزیه ای از HIn برابر 8.00×10^{-5} است.

قسمتی از شکل ۲۴-۱۵ نشان می دهد چند نوع از انحراف از قانون بیر را که اتفاق می افتد موقعی که سیستم جذب دست خوش گسستگی یا تجمع یافتگی می شود. توجه کنید که جهت انحراف در دو طول موج است.

TABLE 24-4

Absorbance Data for Several Concentrations of the Indicator in Example 24-5

$c_{HIn} \text{ M}$	$[HIn]$	$[In^-]$	A_{430}	A_{570}
2.00×10^{-5}	0.88×10^{-5}	1.12×10^{-5}	0.236	0.073
4.00×10^{-5}	2.22×10^{-5}	1.78×10^{-5}	0.381	0.175
8.00×10^{-5}	5.27×10^{-5}	2.73×10^{-5}	0.596	0.401
12.0×10^{-5}	8.52×10^{-5}	3.48×10^{-5}	0.771	0.640
16.0×10^{-5}	11.9×10^{-5}	4.11×10^{-5}	0.922	0.887

به نام خدا

نام استاد : دکتر موسوی

نام درس : از تجزیه دستگاہی

نام دانشجو : حدیثه جعفری

ساعت تشکیل کلاس : یکشنبه - ساعت ۹:۱۰ تا ۱۲:۲۰

ترجمه : از صفحه ۶۷۱ تا ۶۷۲

شکل ۱۵-۲۴ انحراف های شیمیایی از قانون بیر برای محلول های بافری نشده شناساگر

HIn

همان طور که در مثال ۵-۲۴ نشان داده شد و مقادیر جذب در غلظت های مختلف شناساگر محاسبه شده اند. ملاحظه می کنید در ۴۳۰ نانومتر انحرافات مثبت و در ۵۷۰ نانومتر انحرافات منفی وجود دارد. در ۴۳۰ نانومتر جذب در ابتدا در نتیجه ی شکل یونیده شده شناساگر است و در حقیقت متناسب با کسر یونش یافته است. کسر یونش یافته به صورت غیر خطی با غلظت کل تغییر می کند. کسر یونش یافته در غلظت های کل کوچکتر

HIn + In

بزرگتر از این کسر در غلظت های کل بالاتر بزرگتر است و خطای مثبت اتفاق می افتد. در ۵۷۰ نانومتر جذب HIn اساسا ناشی از اسید تفکیک نشده ی است.

کسر در این شکل از مقدار کم شروع شده به صورت غیر خطی با غلظت کل افزایش می یابد و همان طور که نشان داده می شود انحراف منفی را پدید می آورد.

➤ انحرافات از قانون بیر اغلب وقتی رخ می دهد که تابش چند فام در اندازه گیری جذب به کار رود .

انحرافات دستگاهی: تابش چند فام

پیروی کامل از قانون بیر وقتی محقق می شود که اندازه گیری ها با تابش تک فام انجام شود. در عمل منابع چندفامی که توزیع پیوسته ای از طول موج دارند و به همراه یک شبکه یا صافی استفاده می شود تا در اطراف طول موجی که باید به کار گرفته شود و نوار طول موج تقریباً متقارنی جدا کنند. (بخش ۲۵ الف-۳).

انحرافی که در زیر می بینید اثر تابش چند فام و بر قانون بیر نشان می دهد. پرتوی از تابش شامل فقط دو طول موج و را در نظر بگیرید. فرض می کنیم قانون بیر برای هر یک از طول موج ها صادق است و برای می توانیم بنویسیم: $A = \log p'/p = E'bc$, $p'_0/p' = 10^{E'bc}$

که p'_0 ورودی و p' توان خروجی در لاندرا است. نماد های b, c به ترتیب طول مسیر و غلظت جذب کننده و E' ضریب جذب مولار در لاندرا هستند. پس: $p'' = p'_0 10^{-E'bc}$ و به طور مشابه برای لاندرا داریم: $p' = p'_0 10^{-E'bc}$

هنگامی که اندازه گیری جذبی با تابش مرکب از هر دو طول موج انجام شود و توان پرتو خروجی از محلول حاصل جمع توان های خروجی در دو طول موج $p' + p''$ است. همچنین مجموع توان ورودی حاصل جمع $p'_0 + p''_0$ است. بنابراین جذب اندازه گیری شده A_m به صورت زیر است:

$$A_m = \log(p'_0 + p''_0)$$

($p'_0 + p''_0$ سپس p', p'' را جیگزاری میکنیم و خواهیم داشت:

$$A_m = \log(p'_0 + p''_0 / p'_0 10^{-E'bc} + p''_0 10^{-E'bc})$$

$$A_m = \log(p'_0 + p''_0) - \log(p'_0 + p''_0)(10^{-E'bc})$$

می بینیم که وقتی E', E'' باشد و این معادله به صورت زیر خلاصه می شود:

$$A_m = \log(p'_0 + p''_0) - \log(p'_0 + p''_0)(10^{-E'bc})$$

$$= \log(p'_0 + p''_0) - \log(p'_0 + p''_0) - \log(10^{-E'bc})$$

$$= E'bc = E''bc$$

و از قانون بیر پیروی می کند. همان طور که در شکل ۲۴-۱۶ نشان داده شده است و وقتی ضرایب جذب مولی متفاوت باشند و رابطه میان A_m و غلظت خطی نخواهد بود. به علاوه با افزایش اختلاف میان E', E'' انحراف از خطی بودن نیز افزایش می یابد. این انحراف با اضافه شدن طول موج ها گسترش می یابد و اثر همان باقی می ماند.

اگر نوار طول موج های انتخاب شده برای اندازه گیری های طیف نور سنجی مطابق با ناحیه ای طیف جذبی باشد که در آن ضریب مولار انالیت اساساً ثابت است. انحراف های از قانون بیر حداقل خواهد بود. بسیاری از نوارهای مولکولی در ناحیه UV/Vis با این توصیف مطابقت دارند. برای این موارد قانون بیر مطابق با آنچه که در نوار A شکل ۲۴-۱۷ نشان داده شده درست است. بعضی از نوارهای جذبی در ناحیه UV/VIS و بسیاری دیگر در ناحیه زیر قرمز بسیار کوچک هستند و مطابق آنچه که در نوار b شکل ۲۴-۱۷ نشان داده شده است. انحراف از قانون بیر در مورد آنها متداول است. بنابراین برای جلوگیری از انحراف بهتر است نوار طول موج را نزدیک به طول موج جذب بیشینه انتخاب کنیم یعنی جایی که ضریب جذب انالیت با طول موج کمتر تغییر می کنند. خطوط جذب اتمی انقدر باریک هستند که نیاز به منابع خاصی هست تا از قانون بیر پیروی کنند. در این باره در فصل ۲۵ الف-۲ بحث خواهیم کرد.

• نور چند فام و یا چند رنگ نوری است متشکل از چند طول نور لامپ تنگستن. نور تک فام را می

توان با صافی یا پراش یا بازتاب نور چندفام تولید کرد (فصل ۲۵ بخش ۲۵ الف-۳)

شکل ۲۴-۱۶ انحراف از قانون بیر با تابش چندفام جذب کننده دارای ضرایب جذب مولی نشان داده شده در دو طول موج لاتدا "ولندا" است.

ترجمه صفحه ۶۷۳, ۶۷۴, ۶۷۵ :

انحرافات دستگاهی : تابش هرز

تابش هرز تابشی است از دستگاه که خارج از نوار طول موج انتخاب شده برای اندازه گیری است. این تابش اغلب نتیجه پراکندگی و بازتاب از سطح شبکه ها و عدسی ها یا اینه ها و صافی ها و پنجره ها است. وقتی اندازه گیری ها در حضور تابش هرز انجام می شود و جذب مشاهده شده به صورت زیر است:

$$A' = \text{Log} p_0 + p_s/p + p_s$$

که p_s توان تابش هرز است. شکل ۲۴-۱۸ نموداری از جذب ظاهری A' بر حسب غلظت برای ترازهای مختلف P_s نسبت به p_0 را نشان می‌دهد. تابش هرز همیشه سبب می‌شود جذب اشکار شده کمتر از جذب واقعی باشد. انحرافات حاصل از تابش هرز اغلب در مقادیر جذب بالا با معنی‌اند. چون ترازهای تابش هرز در دستگاه‌های پیشرفته می‌تواند به بزرگی ۰/۵٪ باشد و ترازهای جذبی بزرگتر از ۲/۰ به ندرت اندازه‌گیری می‌شوند مگر اینکه تدابیر خاصی به عمل آید یا دستگاه‌های ویژه‌ای با ترازهای هرز واقعا کم به کار گرفته شود. بعضی دستگاه‌های صافی ارزان می‌توانند انحراف از قانون بیر را به دلیل ترازهای تابش هرز بالا یا حضور نور چندفام در جذب کمتر از ۱/۰ نشان دهند.

سل‌های ناجور :

یک انحراف تقریباً جزئی اما مهم دیگر از تبعیت به قانون بیر به وسیله سل‌های ناجور ایجاد می‌شود. اگر سل‌هایی که محلول‌های انالیت و شاهد را در خود نکه می‌دارند طول یکسانی نداشته باشند و در خواص نوری هم ارز نباشند. عرض از میدانی در منحنی درجه بندی پدید می‌آید و به جای معادله ۲۴-۸ و $A = Ebc + K$ معادله واقعی خواهد بود. با استفاده از سل‌های کاملاً مشابه یا روش برازش خطی برای محاسبه شیب و عرض از مبدا منحنی درجه بندی می‌توان از این خطا جلوگیری کرد. در اغلب موارد این بهترین عملکرد است زیرا اگر محلول شاهد کاملاً نتواند تداخلات را جبران کند عرض از مبدا پدید می‌آید. راه دیگر برای جلوگیری از مشکل سل ناجور در دستگاه‌های شاهد و انالیت است. پس از خواندن شاهد سل به وسیله مکنده خالی شسته و با محلول انالیت پر می‌شود.

- شکل ۲۴-۱۷ اثر تابش چندفام بر قانون بیر. در قله ی طیف جذبی مطابق نوار A ضریب جذب انالیت تقریباً ثابت است. ملاحظه می‌کنید که در انتهای نمودار قانون بیر نوار A یک رابطه خطی نشان می‌دهد. در طیف نوار B مطابق با ناحیه طیفی است که ضریب جذب انالیت تغییر می‌کند. انحراف از قانون بیر در نمودار پایینی دیده می‌شود.

- شکل ۲۴-۱۸ انحراف از قانون بیر به سبب سطوح مختلف تابش هرز ملاحظه می‌کنید که جذب از سطحی دورتر از غلظت در ترازهای بالای تابش هرز آغاز می‌شود. تابش هرز همیشه بیشینه جذبی را که می‌توان به دست آورد محدود می‌کند زیرا وقتی جذب بالاست توان تابشی که از نمونه عبور کرده است می‌تواند هم اندازه با سطح تابش هرز یا کمتر از آن باشد.

خلاصه صفحه گسترده :

در فصل ۱۲ از کاربرد های Excel در شیمی تجزیه صفحه گسترده هایی برای بررسی اثرات تعادلات شیمیایی و تابش هرز بر اندازه گیری های جذبی ارائه شده اند. متغییر های شیمیایی و فیزیکی ممکن است برای مشاهده اثرات آنها بر خروجی های دستگاه تغییر کند.

D-۲۴ نشر تابش الکترومغناطیس :

اتم ها یون ها و مولکول ها در اثر چند فرایند به یک یا چند تراز بالاتر برانگیخته شوند. این فرایندها عبارتند از بمباران با الکترون ها یا دیگر ذرات بنیادی قرار گرفتن در معرض دمای بالای یک پلاسما شعله یا یک جرقه الکتریکی یا قرار گرفتن در معرض منبعی از تابش الکترومغناطیس. عمر یک گونه ی برانگیخته معمولاً ناپایدار و گذرا $10^{-9}S, 10^{-6} S$ است و اسایش به تراز انرژی یا حالت پایه با رها کردن انرژی اضافی به صورت تابش الکترومغناطیس گرما یا شاید هر دو حالت رخ دهد.

۱-D-۲۴ طیف های نشری :

تابش حاصل از یک منبع به راحتی به وسیله ی یک طیف نشری مشخص می شود که معمولاً به صورت نمودار توان نسبی تابش نشر شده به عنوان تابعی از طول موج یا فرکانس. شکل ۱۹-۲۴ یک طیف نشری متداول را نشان می دهد که با مکش یک محلول شور اب به داخل شعله اکسی هیدروژن به دست آمده است. سه نوع طیف در شکل اضافه شده اند: طیف خطی و طیف نواری و طیف پیوسته. طیف خطی متشکل از یک سری پیک های تیز و کاملاً مشخص است که با برانگیختگی اتم های منفرد به وجود می آیند. طیف نواری متشکل از چند گروه از خطوط بسیار نزدیک به هم است که کاملاً از هم جدا نشده اند. منشاء این نوارها وجود مولکول ها یا رادیکال های کوچک در منبع شعله است. سرانجام طیف پیوسته به صورت خط چینی نشان داده شده است که مسوول افزایش پس زمینه ای است که در بالای $nm 350$ ظاهر می شود. طیف های خطی و نواری بر روی این طیف پیوسته اضافه شده اند. منشأ طیف پیوسته در صفحه ۲۶۶ شرح داده شده است.

طیف های خطی :

طیف های خطی هنگامی پدید می آیند که گونه های تابش کننده ذرات اتمی منفرد کاملاً جدا از یکدیگرند مانند گازها. ذرات منفرد در یک محیط گازی مستقل از یکدیگر رفتار کرده طیف در اغلب موارد شامل یک سری خطوط نیز با پهنای 10^{-1} تا 10^{-2} (10^{-2} تا 10^{-3} nm) است. در شکل ۲۴-۱۹ خطوط سدیم و پتاسیم و استرنسیم و کلسیم و منیزیم مشخص شده اند.

- گونه های شیمیایی را می توان با ۱ بمباران با الکترون ها ۲ گرما دادن در یک پلاسما شعله یا جرقه الکتریکی ۳ قرار دادن در معرض تابش یک پرتو نور یه نشر نور واداشت.

➤ پهنای اتم ها در محیطی نظیر شعله یا پلاسما حدود 0.1 تا $0.1A$ است. طول موج های خطوط اتمی برای هر عنصر به فرد است و اغلب برای تجزیه های کیفی استفاده می شود.

نمودار تراز انرژی در شکل ۲۴-۲۰ منشأ سه خط ظاهر شده در طیف نشری شکل ۲۴-۱۹ را نشان می دهد. خط افقی که با $3S$ در شکل ۲۴-۲۰ علامت گذاری شده مطابق با کمترین انرژی یا حالت پایه اتم E_0 است. خطوط افقی که با $3P, 4P, 4d$ علامت گذاری شده اند سه تراز انرژی الکترونی بالاتر سدیم هستند. ملاحظه می کنید که هر یک از حالت های p, d به دو تراز انرژی بسیار نزدیک به هم شکافته می شوند که حاصل اسپین الکترونی است. لایه خارجی تر الکترونی در حالت پایه اوربیتال $3s$ اتم سدیم می تواند با جذب انرژی گرمایی و الکتریکی یا تابشی به هر یک از این سطوح برانگیخته شود. سپس وقتی این الکترون ها به وسیله جذب به دو حالت $3p$ ارتقا می یابد و تراز های انرژی $E_{3p}, E_{3p'}$ نشان دهنده انرژی های اتم هستند. ارتقا یافتن به حالت ها با خط ابی میان سطوح $3p, 3s$ در شکل ۲۴-۲۰ نشان داده شده است. چند نانو ثانیه پس از برانگیختگی الکترون از حالت $3p$ به حالت پایه بر می گردد و فوتونی نشر می کند که طول موج آن با معادله ۲۴-۵ به دست می آید.

- شکل ۲۴-۱۹ طیف نشری یک نمونه شور اب که با شعله اکسی هیدروژن به دست آمده است. طیف شامل طیف های خطی و نواری و پیوسته اجزای تشکیل دهنده نمونه است. طول موج های خاص گونه های شرکت کننده در طیف کنار هر مورد فهرست شده اند.

به طریقی مشابه اسایش از حالت $3p'$ به حالت پایه فوتونی با 589.0 nm = لاندا λ ایجاد می کند. این فرایند نشر یک بار دیگر مجدداً توسط خط ابی سطوح $3p, 3s$ در شکل ۲۰-۲۴ نشان داده شده است. نتیجه این خواهد بود که فرایند نشر از دو سطح بسیار نزدیک $3p$ منجر به تولید دو خط در طیف نشری می شود که دوتایی نامیده می شوند.

➤ شکل ۲۰-۲۴ نمودار تراز انرژی سدیم که در آن خطوط افقی نشان دهنده اوربیتال های اتمی هستند که به ترتیب نام گذاری شده اند. درجه بندی عمودی اوربیتال برحسب الکترون (ev) است و انرژی های حالت برانگیخته را نسبت به حالت پایه می توان از روی محور عمودی خواند. خطوط ابی انتقالات مجاز حاصل از نشر طول موج های مختلف (بر حسب nm) را نشان می دهد که کنار خطوط نوشته شده است. خط چین افقی نشان دهنده انرژی یونش سدیم است.



عنوان:

ترجمه

تهیه کننده: نیلوفر آصفی

نام استاد: جناب آقای دکتر سید هاشمی موسوی

(رشته: شیمی)

این خطوط که با گذارهای D_1 و D_2 در شکل ۲۴-۲۰ نشان داده شده اند، همان خطوط مشهور D فران هوفر هستند که در مورد ویژه ۲۴-۱ درباره آن بحث شد. شدت آنها به قدری است که کاملاً جدای از مقیاس در گوشه سمت راست و بالای طیف نشری شکل ۲۴-۱۹ قرار دارند. گذار حالت پرنترژی تر $4p$ به حالت پایه (شکل ۲۴-۲۰) دوتایی دیگری در یک طول موج پایین تر ایجاد می کند. خطی که در حدود 330nm در شکل ۲۴-۱۹ پدیدار شده است از این انتقالات است. گذار از $4d$ به $3p$ دوتایی سومی را در 568 به وجود می آورد. ملاحظه می کنید که هر سه این دو تایی ها در طیف نشری شکل ۲۴-۱۹ به صورت خطوط تنها ظاهر شده اند. این امر نتیجه‌ی استفاده از یک طیف سنج با قدرت تفکیک محدود برای طیف گیری است. که در بخش های ۲۵ الف-۳ و ۲۸ الف-۱ بحث خواهد شد. شایان ذکر است که توجه طول، موج های نشری نشان داده در شکل ۲۴-۲۰ با طول موج های پیک های جذبی سدیم (شکل ۲۴-۱۱) یکسان هستند زیرا انتقالات میان جفت حالت های یکسان رخ می دهد. در اولین نگاه به نظر می رسد که تابش می تواند به وسیله اتم های میان جفت حالت های نشان داده شده در شکل ۲۴-۲۰ جذب و نشر شود، اما در حقیقت فقط انتقالات معینی مجازند و بقیه ممنوع هستند. انتقالات مجاز و ممنوع برای تولید خطوط در طیف های اتمی عناصر به وسیله قانون های مکانیک کوانتومی معین می شوند که قوانین انتخاب نام دارند. این قوانین خارج از حوزه بحث ماست.

طیف های نواری

طیف های نواری اغلب به دلیل وجود رادیکال ها یا مولکول های کوچک گازی در منابع طیفی ایجاد می شود. برای مثال، در شکل ۲۴-۱۹، نوارهای OH ، MgOH و MgO که علامت گذاری شده اند یک سری خطوط نزدیک به هم را نشان می دهند که به خوبی توسط دستگاهی

که طیف از آن به دست آمده است، تفکیک نشده اند، نوارها از ترازهای ارتعاشی کوانتیده‌ی پر جمعیت ناشی می‌شوند که بر روی تراز انرژی الکترونیک حالت پایه یک مولکول قرار دارند. برای بحث درباره طیف های نواری، بخش ۲۸ ب- ۳ را ببینید.

(طیف نواری نشری از خطوط بسیار نزدیک به هم تشکیل شده که تفکیک آنها مشکل است.)

طیف های فیوخته

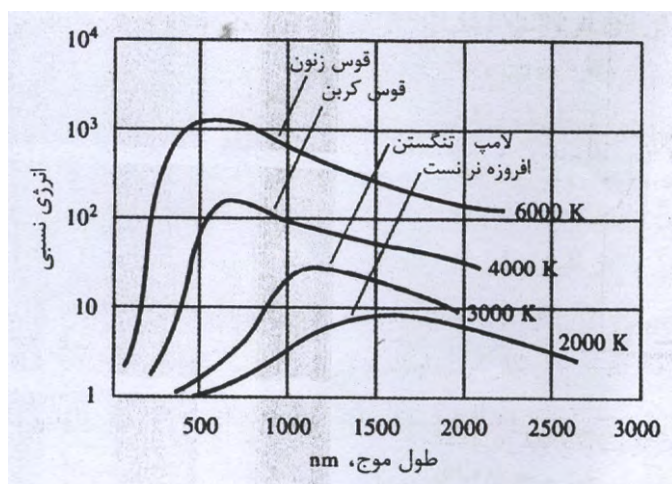
همان طور که در شکل ۲۴-۲۱ نشان داده شده، تابش پیوخته واقعی وقتی تولید می‌شود که جامداتی مانند کربن و تنگستن در اثر گرما برافروخته شوند. تابش گرمایی از این نوع که تابش جسم سیاه نام دارد عمدتاً از ویژگی های دمای سطح نشر کننده است نه ماده ای است که سطح از آن ساخته شده است. تابش جسم سیاه به وسیله نوسانات مولکولی و اتمی بسیار زیادی ایجاد می‌شود که در جامد متراکم به وسیله انرژی گرمایی برانگیخته شده است. ملاحظه می‌کنید که پیک های انرژی در شکل ۲۴-۲۱ با افزایش دما به سمت طول موج های کوتاه تر انتقال می‌یابد. همان طور که شکل نشان می‌دهد، دماهای بسیار بالایی نیاز است تا منبعی را که با گرما برانگیخته می‌شود وادار می‌سازیم تا کسر عمده ای انرژی خود را به صورت نشر فرابنفش آزاد سازد.

بخشی از تابش زمینه پیوخته در طیف شعله که در شکل ۲۴-۱۹ می‌بینید احتمالاً از نشر گرمایی ذرات سفید شده در اثر گرما شعله است. توجه دارید که با نزدیک شده طول موج به ناحیه فرابنفش طیف این زمینه به سرعت کاهش می‌یابد.

همان طور که در فصل ۲۵ خواهیم دید، جامدات گرم شده منابع مهمی در تابش های زیر قرمز مرئی و طول موج بلندتر از فرابنفش در دستگاه های تجزیه ای هستند.

(طیف های نشری پیوسته هیچ ویژگی خاصی ندارند و معمولاً با گرما دادن جامدات تا دمای بالا

تولید می شود.)



اثر غلظت بر روی طیف های خطی و نواری

توان تابش، P ، یک خط یا نوار به طور مستقیم به تعداد مولکول ها یا اتم های برانگیخته بستگی دارد که آن نیز به نوبه خود متناسب با غلظت کل C گونه های موجود در منبع است. بنابراین می توان رابطه زیر را نوشت:

$$P = kC$$

که k ثابت تناسب است. این رابطه اساس طیف بینی نشری کمی است که جزئیات آن را در بخش ۲۸ پ شرح می دهیم.

۲۴-ت-۲ نشر به وسیله فلئورتابی و فسفر تابی

فلوئورتابی و فسفر تابی از لحاظ تجزیه ای فرایندهای نشری مهمی هستند زیرا در آنها اتم ها یا مولکول ها به وسیله جذب پرتویی از تابش الکترومغناطیس برانگیخته می شوند. سپس گونه های برانگیخته شده به حالت پایه بر می گردند و انرژی اضافی آنها به صورت فوتون آزاد می شود. فلوئورتابی بسیار سریع تر از فسفر تابی رخ می دهد و معمولاً در حدود 10^{-5} s (یا کمتر) از زمان برانگیختگی کامل می شود. نشر فسفر تابی ممکن است برای دقایق یا حتی ساعت ها پس از قطع تابش دهی به طول انجامد. چون فلوئورتابی نسبت به فسفر تابی در شیمی تجزیه بسیار با اهمیت تر است. بحث خود را بر روی فلوئورتابی متمرکز می کنیم.

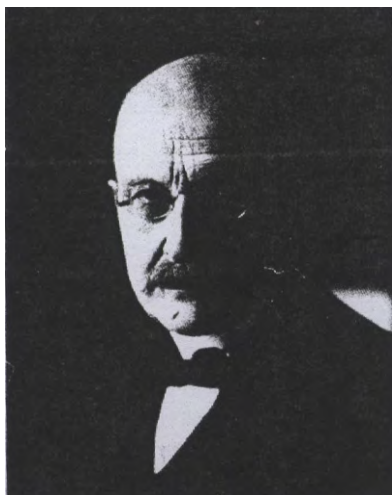
فلوئورتابی اتمی

اتم های گازی وقتی در معرض تابشی با طول موج دقیقاً همانند با یکی از خطوط جذبی (یا نشری) عنصر مورد نظر قرار نگیرند، فلوئورتابی می کنند. برای مثال، اتم های سدیم گازی با جذب تابش ۵۸۹ نانومتری مطابق شکل ۲۴-۲۰ به حالت انرژی برانگیخته E_{3p} برانگیخته می شوند. سپس ممکن است آسایش با نشر مجدد تابش فلوئورتابی طول موج معین اتفاق بیفتد. وقتی طول موج های برانگیختگی و نشر یکسان باشند نشر حاصل، فلوئورتابی رزونانسی نامیده می شود. اتم های سدیم اگر در معرض تابش ۳۳۰ نانومتری یا ۲۸۵ نانومتری قرار گیرند، می توانند فلوئورتابی رزونانسی نیز از خود نشان دهند. به علاوه، عنصر می تواند در میان مجموعه ای از برخوردهای غیر تابشی با دیگر گونه ها در محیط، با اولین آسایش به تراز انرژی E_{3p} ، فلوئورتابی غیر رزونانسی را تولید کند. آسایش بعدی به حالت پایه بیا نشر یک فوتون ۵۸۹ نانومتری یا با برخوردهای فعالیت زدای دیگر رخ می دهد.

(فلوئورتابی رزونانسی تابشی است که طول موج آن برابر طول موج تابش برانگیخته کننده‌ی فلوئورتابی باشد.)

فلوئورتابی مولکولی

فلوئورتابی یک فرایند نورتابی فوتونی است که در آن مطابق شکل ۲۲-۲۴ الف) اتم‌ها یا مولکول‌ها با جذب تابش الکترومغناطیس برانگیخته می‌شوند. سپس گونه‌های براگیخته شده با برگشت به حالت پایه انرژی اضافی خود را به صورت فوتون‌هایی از دست می‌دهند. همان‌طور که در بخش ۲۴ ت ذکر کردیم، عمر یک گونه برانگیخته کوتاه است زیرا چند مکانیسم وجود دارد که به وسیله آن اتم یا مولکول برانگیخته می‌تواند انرژی اضافی خود را از دست داده به حالت پایه خود آسایش یابد. دو نوع از مهمترین این مکانیسم‌ها یعنی آسایش غیر تابشی و نشر فلوئورتابی در شکل‌های ۲۲-۲۴ ب و پ نشان داده شده‌اند.

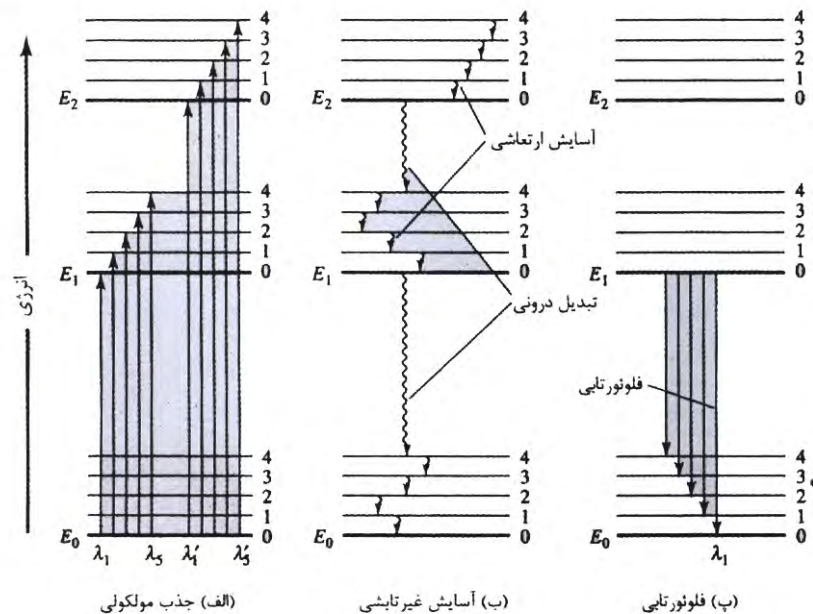


در سال ۱۹۰۰ ماکس پلانک (۱۸۵۸-۱۹۴۷) فرمولی را (که اکنون قانون تابشی پلانک نام دارد) کشف کرد که منحنی‌های نشان داده شده در شکل ۲۱-۲۴ بسیار شبیه آن بود و این کشف را با گسترش نظریه ای دنبال نمود که مبتنی بر دو فرض راجع به نوسان اتم‌ها یا مولکول‌ها در تابش کننده‌های جسم سیاه بود. فرض اول این بود که اولاً این گونه‌ها می‌توانند فقط انرژی‌های مجاز داشته باشند و ثانیاً می‌توانند

واحدها یا کوانتوم‌های مجزای انرژی را جذب یا نشر کنند. این فرضیات که در معادله ۲۴-۳ آورده شده است اساس گسترش نظریه کوانتوم است و منجر به دریافت جایزه نوبل فیزیک در ۱۹۱۸ توسط او شد.

آسایش غیر تابشی

دو نوع آسایش غیر تابشی در شکل ۲۲-۲۴ نشان داده اند. فعالیت زدایی ارتعاشی یا آسایش که با پیکان های موج دار کوتاه میان ترازهای انرژی ارتعاشی مشخص شده اند در طی برخورد های میان مولکول های برانگیخته و مولکول های حلال رخ می دهند. در طی این برخوردها انرژی ارتعاشی اضافی طی چند مرحله که در شکل نشان داده شده است به مولکول های حلال منتقل می شود. افزایش انرژی ارتعاشی حلال به صورت اندک افزایش دمای محیط آشکار می شود.



آسایش ارتعاشی چنان فرایند پربازدهی است که عمر متوسط حالت ارتعاشی برانگیخته فقط حدود 10^{-15} s است. آسایش غیر تابشی میان پایین تر از ارتعاشی یک حالت الکترونی برانگیخته تراز ارتعاشی بالاتر یک حالت الکترونی دیگر نیز ممکن است رخ دهد. این نوع آسایش که تبدیل درونی نامیده می شود با دو پیکام موج دار بلند تر در شکل ۲۲-۲۴ ترسیم شده است کارایی کمتری نسبت به آسایش ارتعاشی دارد به طوری که زمان عمر متوسط حالت برانگیخته میان

10^{-9} s تا 10^{-6} s است. مکانیسم های این نوع از آسایش هنوز به طور کامل درک نشده، ولی اثر ویژه آن، بالا رفتن دمای محیط است.

شکل ۲۲-۲۴ نمودار تراز انرژی، نشان دهنده برخی از تغییرات انرژی که در طی جذب، آسایش غیر تابشی و فلوئورتابی به وسیله گونه های مولکولی رخ می دهد.

فلوئورتابی

تعداد نسبی مولکول های فلوئورتاب کم است زیرا فلوئورتابی نیازمند ساختاری ویژه است که سرعت فرایندهای آسایش غیر تابشی نشان داده شده در شکل ۲۲-۲۴ ب را کم کرده سرعت آسایش فلوئورتابی را که در شکل ۲۲-۲۴ پ نشان داده شده است زیاد می کند. اغلب مولکول فاقد چنین ویژگی هایی هستند و آسایش غیر تابشی در سرعتی که به قدر کافی بزرگتر از سرعت آسایش تابشی است پیش می رود و بنابراین فلوئورتابی اتفاق نمی افتد. همان طور که در شکل ۲۲-۲۴ پ نشان داده شده است، نوارهای تابشی وقتی تولید می شود که مولکول ها از پایین ترین حالت ارتعاشی یک حالت برانگیخته E_1 به چند تراز ارتعاشی حالت پایه E_0 آسایش کند. مانند نوارهای جذبی و مولکولی، نوارهای فلوئورتابی مولکولی نیز از تعداد زیادی خطوط نزدیک به هم تشکیل شده اند که معمولاً تفکیک آنها مشکل است. توجه دارید که گذار از E_1 به پایین ترین حالت ارتعاشی حالت پایه (λ_1) بالاترین انرژی را در تمام انتقالات در نوار دارد. در نتیجه، تمام خطوط دیگر که در سطوح ارتعاشی بالاتر حالت پایه به پایان می رسند، انرژی کمتری دارند و نقشه فلوئورتابی که تولید می کنند در طول موج های کمتر از λ_1 است. این بدان معنی است که نوارهای فلوئورتابی مولکولی دارای خطوط بزرگی هستند که طول موج آنها بلندتر از نوار تابش

جذبی مسؤول برانگیختگی آنهاست. این جابجایی در طول موج، گاهی جابجایی استوک نامیده می شود.

(جابجایی استوک مربوط به تابش فلوئورتایی است که در طول موج های بلندتر از طول موج تابشی مورد استفاده برای برانگیختگی فلوئورتایی رخ می دهد).

کار در وب

برای آنکه مطالب بیشتری در خصوص قانون بیر فرا بگیرید، از Google کمک بگیرید و of Terms Used in photochemistry Glossary آیوپاک را بیابید. ببینید جذب مولی یک ترکیب (ϵ) چه ارتباطی با سطح مقطع جذب (σ) دارد. سطح مقطع جذب را در عدد آووگادرو ضرب کنید و به نتیجه توجه کنید. اگر جذب به جای تعریف رایج بر حسب لگاریتم ددهی به صورت $A = \ln(P/P_0)$ می شد، نتیجه چه تغییری می کرد؟ واحد σ چیست؟ کدام یک از دو کمیت ϵ یا σ کمیتی ماکروسکوپی است؟ کدام کمیت، میکروسکوپی است؟ توجه دارید که عبارت مورد تأیید برای جذب پذیری مولی (molar absorptivity) ضریب جذب مولی (molar absorption coefficient) است.

پرسش ها و مسائل

۱-۲۴ چرا محلول $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ آبی رنگ است؟

۲-۲۴ رابطه میان (الف) جذب و عبور، (ب) ضریب جذب α و ضریب جذب مولار ϵ چیست؟

۳-۲۴ عواملی را معین کنید که سبب انحراف از خطی بودن رابطه قانون بیر می شوند.

۴-۲۴ تفاوت میان انحراف های واقعی از قانون بیر و عوامل دستگاهی یا شیمیایی انحراف را

شرح دهید.

۲۴-۵ گذار الکترونی یا یک گذار ارتعاشی از چه جهت مشابهت دارد؟ تفاوت آنها در چیست؟

۲۴-۶ فرکانس موارد زیر را بر حسب هرتز محاسبه کنید:

(الف) پرتو X با طول موج 2.97Å

(ب) یک خط نشری مس در 324.7nm

(پ) خطی در 632.8nm که توسط لیزر He-Ne تولید شده است.

(ت) خروجی یک لیزر CO₂ در 10.6μm

(ث) یک پیک جذبی زیر قرمز در 3.75μm

(ج) یک پرتو ریز موج در 1.86cm

۲۴-۷ طول موج موارد زیر را بر حسب سانتی متر محاسبه کنید:

(الف) فرستنده برج فرودگاه در 118.6Hz.

(ب) فرستنده VOR (کمک راهنمای رادیو) در 114.10kHz.

(پ) یک علامت NMR در 135MHz.

(ث) یک پیک جذبی زیر قرمز با طول موج 1375 cm^{-1} .

۲۴-۸ یک طیف نور سنج زیر قرمز ساده معمولی گستره طول موج 3-5μm را پوشش می

دهد. گستره آن را بر حسب (الف) عدد موج و (ب) هرتز بیان کنید.

۲۴-۹ گستره طول موج یک دستگاه فرابنفش/مرئی/زیرقرمز نزدیک 185-3000nm است.

گستره های عدد موج و فرکانس آن چقدر است؟

۲۴-۱۰ فرکانس بر حسب هرتز و انرژی بر حسب ژول یک فوتون تابش X با طول موج

2.35Å را محاسبه کنید.

۲۴-۱۱ طول موج و انرژی بر حسب ژول را برای علامتی در 220MHz محاسبه کنید.

۱۲-۲۴ طول موج را در موارد زیر محاسبه کنید.

(الف) خط سدیم در 589nm در یک محلول آبی با ضریب شکست 1.27.

(ب) خروجی یک لیزر در 632.8nm در عبور از تکه ای از کوارتز با ضریب شکست 1.55.

۱۳-۲۴ در صورتی که طول مسیر را بر حسب سانتی متر و غلظت را بر حسب موارد زیر بیان

کنیم، واحد ضریب جذب چه خواهد بود؟

(الف) قسمت در میلیون

(ب) میکروگرم در لیتر

(پ) درصد وزنی - حجمی

(ت) گرم در لیتر

۱۴-۲۴ جذب های زیر را بر حسب درصد عبور بیان کنید.

(a) 0.0350

(b) 0.936

(c) 0.310

(d) 0.232

(e) 0.494

(f) 0.104

۱۵-۲۴ داده های عبوری ضمیمه را به جذب تبدیل کنید.

a)	A	%T	$\frac{\epsilon}{L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}}$	$\frac{\alpha}{\text{cm}^{-1} \text{ ppm}^{-1}}$	$\frac{b}{\text{cm}}$	$\frac{c}{M \text{ ppm}}$
b)	0.172		4.23×10^3		1.00	
c)	0.520	44.9	7.95×10^3	0.0258	1.00	1.35×10^{-4}
d)		39.6	3.73×10^3	0.0912	0.100	1.71×10^{-3} 1.76
e)		83.6	3.73×10^3		0.100	1.71×10^{-3}
f)	0.798				1.00	33.3
g)	0.798				1.50	33.6
h)		11.1	1.35×10^4			7.07×10^{-5}
i)		5.23	1.35×10^4			7.07×10^{-5}
j)	0.179				1.00	7.19×10^{-5}

به نام خدا

نام استاد:

استاد هاشمی موسوی

تهیه کننده:

فرانک وطنی

۱۶-۲۴ درصد عبور محلول هایی را محاسبه کنید که جذب آنها دو برابر جذب محلولهای مسأله ۱۴-۲۴ است.

۱۷-۲۴ جذب محلول هایی با نصف عبور محلول های مسأله ۱۵-۲۴ را محاسبه کنید.

۱۸-۲۴ جاهای خالی را در جدول ب ضمیمه ارزیابی کنید. هر جا لازم باشد جرم مولی آنالیت ۲۰۰ فرض شود.

۱۹-۲۴ محلولی شامل 8.75ppm KMnO_4 در 520nm عبوری برابر با 0.743 در یک سل 1.00 سانتی متری دارد. ضریب جذب مولار KMnO_4 را محاسبه کنید.

۲۰-۲۴ بریلیم (II) با استیل استون (166.2g/mol) کمپلکس تشکیل می دهد. ضریب جذب مولار کمپلکس را محاسبه کنید، در صورتی که محلول 1.34ppm آن وقتی در یک سل 1.00 سانتی متری در 295nm یعنی طول موج جذب بیشینه، اندازه گیری شود.

۲۱-۲۴ ضریب جذب مولار کمپلکس FeSCN^{2+} در 580nm یعنی طول موج بیشینه برابر با $7.00 \times 10^3 \text{L cm}^{-1} \text{mol}^{-1}$ است. مطلوب است:

(الف) جذب یک محلول $3.75 \times 10^{-5} \text{M}$ کمپلکس در طول موج 580nm در یک سل 1.00 سانتی متری.

(ب) جذب محلولی که غلظت کمپلکس در آن دو برابر محلول بخش (الف) است.

(پ) عبور محلول های شرح داده شده در بخش های (الف) و (ب).

(ت) جذب محلولی که عبوری آن نصف مقدار عبوری بخش (الف) است.

۲۲-۲۴ 5.00MI از محلولی شامل 5.94 ppm آهن (III) را با مقدار اضافی مناسب از KSCN واکنش داده تا حجم 50.0ML رقیق کرد جذب محلول حاصل در 580nm و در یک سل 2.50 سانتی متر چقدر است؟ برای داده های ضریب جذب ، مسأله ۲۱-۲۴ را ببینید. ۲۳-۲۴ ضریب جذب مولار محلولی حاوی کمپلکس تشکیل شده میان Bi(III) و تیواوره در 470nm برابر با $6.24 \times 10^3 L cm^{-1} mol^{-1}$ است.

(الف) جذب یک محلول $6.24 \times 10^{-5} M$ کمپلکس در 470nm در یک سل 1.00 سانتی متری چقدر است؟

(ب) درصد عبور محلول شرح داده شده در (الف) چقدر است؟

(پ) وقتی در 470nm در یک سل 5.00 سانتی متری اندازه گیری شود ، چقدر است؟

۲۴-۲۴ ضریب جذب مولار کمپلکس تشکیل شده میان ؟؟؟؟؟؟؟ فناترولین در 435nm یعنی طول موج جذب بیشینه، برابر $7000 L cm^{-1} mol^{-1}$ است. مطلوب است:

(الف) جذب یک محلول $6.77 \times 10^{-5} M$ کمپلکس را وقتی 435nm در یک سل 1.00 سانتی متری اندازه گیری می شود.

(ب) درصد عبور محلول قسمت (الف)

(پ) غلظت محلولی که در یک سل 5.00 سانتی متری همان جذب محلول قسمت (الف) را دارد.

(ت) طول مسیر لازم برای یک محلول $3.40 \times 10^{-5} M$ که جذب همانند محلول قسمت (الف) دارد.

۲۴-۲۵ محلولی با جذب واقعی $[A = -\log P/P_0]$ برابر 2.10 در یک طیف نو
رسنج با درصد تابش هرز P_s/P_0 برابر 75 قرار دارد. چه جذب A' ای باید اندازه گیری
شود؟ چه درصد خطایی نتیجه می شود؟
۲۴-۲۶ ترکیب X به وسیله یک طیف نور سنج UV/Vis اندازه گیری شد، منحنی
درجه بندی رسم شده از محلول های استاندارد X نتایج زیر را به دست می دهد:

$A=0.24, 0.50\text{ppm}$

$A=0.36, 1.5\text{ppm}$

$A=0.44, 2.5\text{ppm}$

$A=0.59, 3.5\text{ppm}$

$A=0.70, 4.5\text{ppm}$

شیب، عرض از مبدأ منحنی درجه بندی، خطای استاندارد در γ غلظت محلول
مجهول X و انحراف استاندارد در غلظت را محاسبه کنید. نموداری از منحنی استاندارد رسم
کنید و غلظت مجهول را به صورت دستی روی نمودار مشخص کنید.

۲۴-۲۷ یک روش معمول برای اندازه گیری فسفر موجود در ادرار این است که
نمونه را پس از جدا کردن پروتئین، با مولیبدن (VI) واکنش نشان داده سپس کمپلکس ۱۲-
مولیبدو فسفات را با آسکوربیک اسید کاهش می دهیم تا گونه ای با رنگ شدید آبی به نام
آبی مولیبدن تولید کند. جذب آبی مولیبدن در 650nm قابل اندازه گیری است.

بیماری در طول ۲۴ ساعت 1122MI ادرار تولید کرد. یک محلول 1.00 میلی لیتری
از نمونه با Mo(VI) و آسکوربیک اسید واکنش داده سپس تا حجم 50.00MI رقیق شد.
منحنی درجه بندی با محلول های استاندارد 1.00 میلی لیتری از فسفات همانند روشی که

در مورد ادرار به کار رفت آماده شد. جذب استاندارد ها و نمونه ادرار در 650nm به صورت زیر به دست می آید:

محلول	جذب در 650nm
1.00ppmP	0.230
2.00ppmP	0.436
3.00ppmP	0.638
4.00ppmP	0.848
نمونه ادرار	0.518

الف) شیب، عرض از مبدأ و خطای استاندارد در γ منحنی درجه بندی را محاسبه کنید. نموداری برای منحنی درجه بندی رسم کنید. تعداد ppm های فسفر در نمونه ادرار و انحراف استاندارد آن را از روی معادله کمترین مربعات خط به دست آورید. غلظت مجهول را با مقدار به دست آمده به صورت دستی از منحنی درجه بندی مقایسه کنید.

ب) بیمار در هر روز چه جرمی از فسفر بر حسب گرم از دست داده است؟

پ) غلظت فسفات در ادرار بر حسب Mm چقدر است؟

۲۴-۲۸ نیتريت معمولاً به روش رنگ سنجی با استفاده از واکنشی اندازه گیری می شود که واکنش گریس نامیده می شود. در این واکنش، نمونه شامل نیتريت سولفانيل ايمید و N- (۱- نفتیل) اتیلان دی آمین واکنش می دهد تا یک گونه ی رنگی تشکیل شود که در 550nm جذب دارد. با استفاده از یک دستگاه تجزیه جریان خودکار، نتایج زیر برای محلول های استاندارد نیتريت و برای محلول صورت یک مقدار مجهول به دست آمد:

محلول	جذب در 650nm
-------	--------------

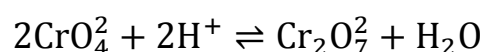
2.00 μM	0.065
6.00 μM	0.205
10.00 μM	0.338
14.00 μM	0.474
18.00 μM	0.598
مجهول	0.402

(الف) شیب، عرض از مبدأ و انحراف استاندارد منحنی درجه بندی را پیدا کنید.

(ب) نمودار منحنی درجه بندی را رسم کنید.

(پ) غلظت نیتريت در نمونه و انحراف استاندارد آن را اندازه گیری کنید.

۲۴-۲۹ ثابت تعادل واکنش زیر 4.2×10^{14} است:



ضریب جذب مولار دو گونه اصلی در محلول $K_2Cr_2O_7$ به صورت زیر است:

λ, nm	$\epsilon_1(CrO_4^{2-})$	$\epsilon_1(Cr_2O_7^{2-})$
345	1.84×10^3	10.7×10^2
370	4.81×10^3	7.28×10^2
400	1.88×10^3	1.89×10^2

چهار محلول با حل کردن 4.00×10^{-4} و 3.00×10^{-4} و 2.00×10^{-4} و

1.00×10^{-4} مول از $K_2Cr_2O_7$ در آب و رقیق کردن آنها تا 1.00L با PH بافری 5.60

تهیه شدند. مقادیر جذب نظری (در سل های 1.00 سانتی متری) هر محلول را محاسبه

کنید و نمودار داده ها در (الف) 354nm (ب) 370nm و (پ) 400nm رسم کنید.

(۲۴-۳۰) مسأله چالش برانگیز . NIST یک بانک اطلاعاتی طیفی عناصر را در

<http://physlab2.Nist.gov> نگهداری می کند. ترازهای انرژی که در زیر آورده شده

برای لیتیم طبیعی از این بانک اطلاعاتی به دست آمده اند:

آرایش الکترونی	تراز، eV
$1s^2 2s^1$	0.00000

$1s^22p^1$	1.847819 1.847861
$1s^23s^1$	3.373130
$1s^23p^1$	3.834260 3.834260
$1s^23d^1$	3.878609 3.878614
$1s^24s^1$	4.340944
$1s^24p^1$	4.521650 4.521650
$1s^24d^1$	4.540722 4.540725

(الف) یک نمودار تراز انرژی جری مشابه شکل ۲۴-۲۰ رسم کنید. هر تراز انرژی را با اوربیتال مربوط به آن علامت گذاری کنید. اولین انرژی یونش لیتیم را در سایت NIST پیدا کرده آن را با یک خط افقی روی نمودار خود نشان می دهد.

(ب) در وب سایت NIST بر ریو Ical Reference Data کلیک کنید . سپس روی Atomic Spectral Data کلیک کرد روی آیگون Lines کلیک کنید. از طریق فرمی که ظاهر می شود. خطوط طیفی Li می ان 300nm و 700nm شامل اطلاعات ترازهای انرژی ، را بازیابی کنید. توجه دارید که جدول بازیابی حاوی طول موج ، شدت نسبی و تغییرات در آرایش گذارهایی است که را هر خط ناشی می شود. خطوط اتصال نمودار تراز انرژی جزئی از قسمت (الف) متصل کنید تا گذار نشان دهد و هر خط را با طول موج نشر آن علامت گذاری کدام یک از گذارها در نمودار شما دوتایی هستند؟

(پ) از داده های شدت بر حسب طول موج که در (ب) باز کردید، برای رسم طرح کلی یک طیف نشری برای لیتیم استفاده کنید. اگر یک نمونه ای $LiCO_3$ را در شعله قرار دهید، رنگ چه خواهد شد؟

(ت) توضیح دهید که چگونه طیف شعله یک ترکیب یونی لیتیم LiCO_3 طیف اتم های لیتیم طبیعی را آشکار می کند.

(ث) به نظر می رسد که هیچ خط نشری برای لیتیم میان و 610nm ظاهر نشده است. چرا این چنین است؟

(ج) شرح دهید که چگونه اطلاعات به دست آمده در این مسأله می توان برای آشکار کردن حضور لیتیم در ادرار استفاده کرد. لیتیم را از لحاظ کمی چگونه تعیین خواهید کرد؟
دستگاه های طیف سنجی نوری

ستاره درخشان در وسط عکس مقابل، ابرنواختر 1987a است که اولین ابر نواختر قابل رویت با چشم غیر مسلح است که از ۴۰۰ سال گذشته مشاهده شده است. نقاط سیاه روی تصویر ستاره ها با قرار گرفتن یک فیلم عکاسی ، دو سال پیش از آن که ابر نواختر در ۲۳ فوریه ۱۹۸۷ ظاهر شود، ایجاد شده است. هم زمان با ابر نواختر انفجار غیر معمولی از نوترینوها، به وسیله آشکار ساز تازه تعمیر شده ی زیر زمینی بروک هون واقع در ایروین، میشیگان ثبت شد. این آشکار ساز از ۶۸۰۰ متر مکعب حجم آب احاطه شده با ۲۰۴۸ لوله فوتومولتی پلایر با حساسیت بالا و سطح گسترده تشکیل است که در یک معدن نمک زیر دریاچه ای قرار دارد. وقتی حداقل بیست عدد از فوتو مولتی پلایرها تپی از تابش چرنکوف آبی حاصل از برخورد نوترینوها با مولکولهای آب موجود در آشکار ساز را در مدت زمان 55ns آشکار کنند. می توان قضاوت کرد که یک نوترینو پدید آمده است. این آشکار ساز و دیگر هماندهای آن در کوششی برای آشکار سازی تلاشی خود بخودی پروتون ها در مولکول های آب موجود در آشکار ساز ساخته شدند. این آزمایش ها بسیار طولانی اند و داده های آشکار ساز به طور پیوسته ثبت می شود. این آشکار ساز مترصد

نشان دادن انفجار نوترینو از ابرنواختر 1987a است. فوتومولتی پلایر یکی از آشکار سازهای تابشی است که در این فصل شرح داده می شود.

اجزای تشکیل دهنده اصلی دستگاه های تجزیه ای طیف بینی جذبی و همچنین طیف بینی نشری و فلورنتابی در عمل و در شرایط کارایی معمول شباهتی بارز دارند و تفاوتی ندارد که این دستگاه ها برای تابش فرابنفش (UV) مرئی یا زیر قرمز (IR) طراحی شده باشند. به دلیل تشابهات ، چنین دستگاه هایی را اغلب دستگاه های نوری می نامند هر چند که چشم فقط به ناحیه مرئی حساس است. در این فصل ، ابتدا ویژگی هایی را بررسی می کنیم که اجزای مشترک تمام دستگاه های نوری هستند، سپس ویژگی های دستگاه های متداول طراحی شده برای طیف بینی جذبی UV ، مرئی و IR بررسی می شود.

۲۵ الف اجزای دستگاه

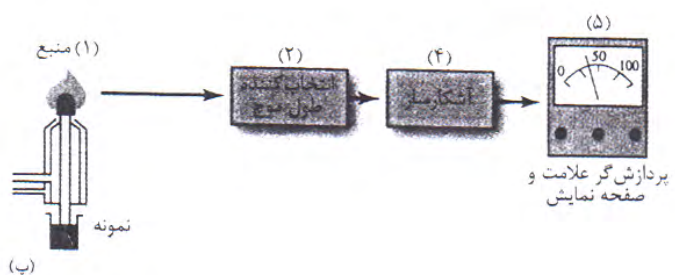
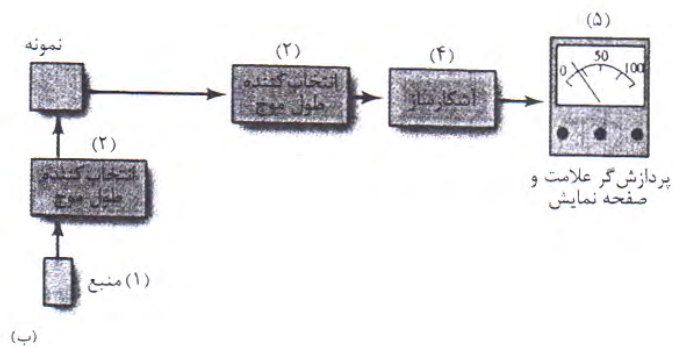
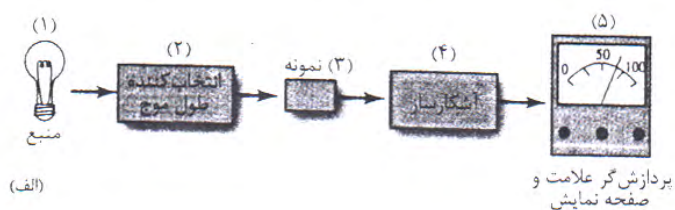
اغلب دستگاه های طیف بینی که در نواحی UV/Vis و IR به کار می روند از پنج بخش تشکیل شده اند: (۱) منبع انرژی تابشی، (۲) انتخاب کننده طول موج که ناحیه محدودی از طیف را برای اندازه گیری جدا می کند؛ (۳) یک یا چند نگه دارنده نمونه، (۴) آشکار ساز تابشی که انرژی تابشی را به علامت الکتریکی قابل اندازه گیری تبدیل می کند؛ و (۵) واحد پردازش علامت و خروجی که معمولاً صورت سخت افزار الکترونیکی و دستگاه های پیشرفته یک کامپیوتر است. شکل ۱-۲۵ سه پیکر بندی از این اجزا را برای انجام اندازه گیری های طیف بینی نوری نشان می دهد. همانطور که در شکل می توان دید، اجزای (۳) و (۴) و (۵) در هر سه نوع اندازه گیری، پیکر بندی مشابهی دارند.

• ما اغلب نواحی UV/Vis و IR طیف را ناحیه نوری می نامیم. گرچه عصب نوری فقط به تابش مرئی پاسخگو است، دیگر فقط به تابش مرئی پاسخگو است،

دیگر نواحی نیز مشمول این نامگذاری اند زیرا عدسی ها، آینه ها، منشورها و شبکه های مورد استفاده مشابه اند و به روشی مشابه علم می کنند. بنابراین ، طیف بینی نواحی UV/VVis و IR را اغلب طیف بینی نوری می نامند.

شکل ۲۵ - ۱ اجزای انواع مختلف دستگاه های طیف بینی نوری. در (الف) ترتیب اجزا برای اندازه گیری های جذبی نشان داده شده است.

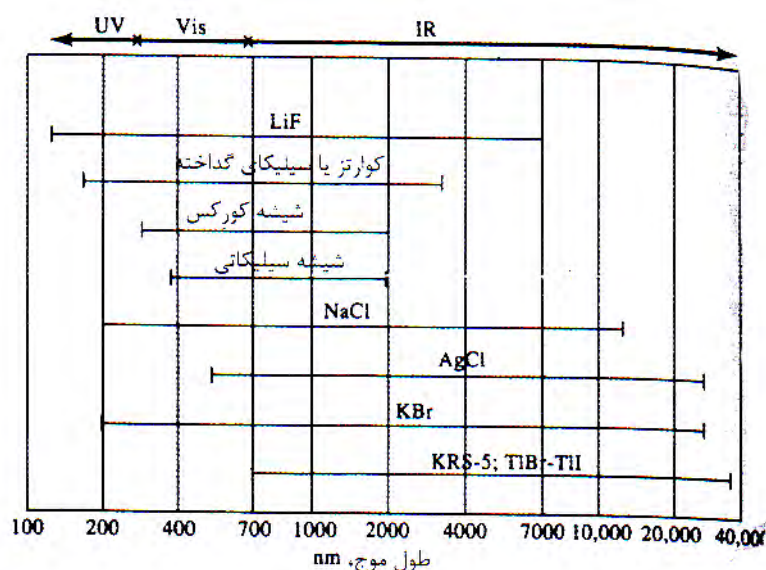
ملاحظه می کنید که طول موج انتخاب شده منبع تابش به میان نمونه فرستاده می شود و تابش عبور کرده به وسیله آشکار ساز / پردازشگر علامت / واحد خروجی اندازه گیری می شود. در برخی دستگاه ها ، موقعیت نمونه و انتخاب کننده طول موج برعکس است. در (ب) پیکربندی اندازه گیری ها فلئور تابی نشان داده شده است. در اینجا، به دو انتخاب کننده طول موج نیاز داریم تا طول موج های برانگیختگی و نشر را گزینش کند. تابش انتخاب شده از منبع وارد نمونه شده تابش نشر شده معمولاً به جهت جلوگیری از پراکندگی در زوایای قائم اندازه گیری می شود. در (پ) پیکر بندی طیف بینی نشری نشان داده شده است. در اینجا یک منبع انرژی گرمایی، مانند شعله یا پلاسما ، بخاری از آنالیت تولید می کند که تابش جدا شده توسط انتخاب کننده طول موج را نشر نموده سپس به وسیله آشکار ساز به علامت الکتریکی تبدیل می شود.



دو طرح اول که به طیف بینی جذبی و فلوئورتابی مربوط می شوند، به منبع تابش داخلی نیاز داریم در اندازه گیری جذبی (شکل ۱-۲۵ الف) تضعیف تابش منبع در طول موج انتخاب اندازه گیری می شود. در اندازه گیری فلوئورتابی (شکل ۱-۲۵ ب) این منبع آنالیت را ؟؟؟؟ می کند و سبب تابش نشری خاصی می شود که معمولاً در زاویه 90° نسبت به پرتو فروید اندازه گیری می شود. در طیف بینی نشری (شکل ۱-۲۵ پ) خود نمونه نشر کننده است و به هیچ تابش داخلی نیازی نیست. در روشهای نشری، نمونه معمولاً به داخل یک پلاسما یا شعله فرستاده می شود که انرژی گرمایی کافی برای نشر تابش خاص آنالیت ایجاد می کنند. جزئیات بیشتر روش های فلوئورتابی و نشری به ترتیب در فصل ۲۷ و ۲۸ شرح داده می شود.

۲۵-۱ مواد نوری

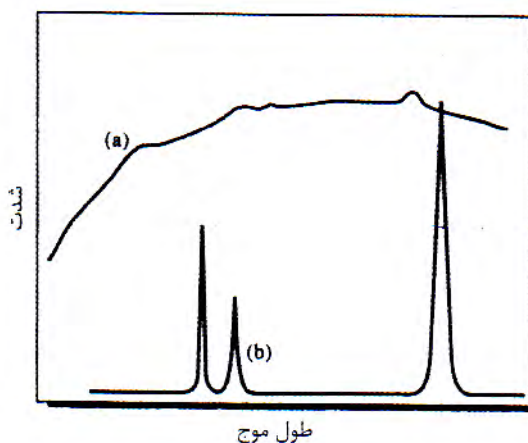
سل ها، پنجره ها، عدسی ها، و عناصر انتخاب کننده طول موج در یک دستگاه طیف بینی نوری به تابش را در گستره طول موج مورد بررسی عبور می دهند، شکل ۲۵-۲ گستره طول موج قابل استفاده برای چند لوازم نوری را نشان می دهد که در نواحی طیفی UV و مرئی و IR استفاده می شود معمولاً شیشه سیلیکاتی برای استفاده در ناحیه مرئی کاملاً مناسب است و مزیت چشمگیر آن قید پایین است. شیشه در ناحیه UV با طول موج هایی کمتر از 380nm جذب دارد و سیلیکات گداخته شده ای کوارتز باید جایگزین شود. همچنین در ناحیه IR شیشه، کوارتز و سیلیکات گداخته شده همگی در طول موج های بلند تر از حدود 2.5 μm جذب دارند. بنابراین، عناصر تئوری طیف بینی IR معمولاً از نمک های هالید یا در برخی موارد از مواد پلیمری ساخته می شوند.



۲۵ الف ۲- منابع طیف بینی

برای این که منبعی برای مطالعات طیف بینی مناسب باشد باید بتواند پرتوی از تابش با توان کافی برای آشکار سازی و اندازه گیری تولید کند. به علاوه، توان خروجی آن

باید در دوره های مناسبی از زمان پایدار باشد. معمولاً برای پایداری خوب، یک منبع تغذیه منظم باید توان الکتریکی را برای منبع تابش تأمین کند. منابع طیف بینی دو نوع هستند: منابع پیوستاری، که تابشی نشر می‌کند که فقط شدت آن به کندی نسبت به طول موج تغییر می‌کند و منابع خطی که تعداد محدودی خطوط طیفی نشر می‌کنند که هر یک از آنها گستره بسیار محدودی از طول موج‌ها را در بر می‌گیرند. تفاوت میان این منابع در شکل ۳-۲۵ نشان داده شده است. منابع را همچنین می‌توان به صورت منابع پیوسته که تابش را به صورت پیوسته با زمان نشر می‌کنند، یا منابع تپنده که تابش را به صورت انفجاری نشر می‌کنند، طبقه بندی کرد.



شکل ۳-۲۵ گستره های عبور برای مواد نوری مختلف، شیشه های ساده در ناحیه مرئی مناسب اند در حالی که در ناحیه $UV (< 380nm)$ سیلیکای گذاخته شده یا کوارتز مورد نیاز است. نمک های هالید $NaCl, AgCl, KBr$ اغلب در ناحیه IR استفاده می‌شوند اما اشکال آن‌ها این است که گران هستند و تا حدودی در آب حل می‌شوند.

- منبع پیوستاری، توزیع گسترده ای از طول موج را در یک گستره طیفی ایجاد می‌کند. این توزیع به عنوان پیوستار طیفی شناخته می‌شوند.

" بنام خدا "



ترجمه کتاب اسکوگ- وست (صفحه ۶۸۶ الی ۶۹۰)

تهیه کننده : سوده ادیب مقدم

استاد مربوطه : جناب آقای دکتر هاشمی موسوی

کد : یکشنبه

www.ShimiPedia.ir

منبع	ناحیه طول موجی nm	نوع طیف بینی
لامپ زنونی	250-600	فلوئور تاب مولکولی
لامپ های H_2 و D_2	160-380	جذب مولکولی UV
لامپ تنگستن / هالوژن	240-2500	جذب مولکولی IR نزدیک / UV/Vis
لامپ تنگستن	350-2200	جذب مولکولی مرئی / IR نزدیک
افروزه نرنست	400-20000	جذب مولکولی IR
سیم نیکروم	750-20000	جذب مولکولی IR
گلوبار	1200-20000	جذب مولکولی IR

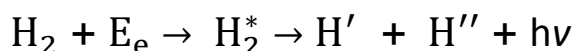
جدول ۲۵-۱ منابع پیوستاری برای طیف سنجی نوری

منابع پیوستاری در ناحیه فرابنفش / مرئی

پرکاربردترین منابع پیوستاری مورد استفاده در ناحیه UV/Vis در جدول ۲۵-۱ فهرست شده است. یک لامپ رشته ای تنگستن معمولی توزیع طول موجی از 350-2200 nm را فراهم می کند (شکل ۲۵-۴). معمولاً این لامپ ها در دمای حدودی 2900K کار می کنند که تابش مفیدی از 350-2200 nm تولید می کنند. لامپ های تنگستن- هالوژن لامپ های کوارتز- هالوژن نیز نامیده می شوند. شامل مقدار کمی ید در پوششی از کوارتز هستند که رشته تنگستی را در بر دارد. کوارتز این امکان را می دهد که رشته تنگستی در دمای حدود 3500K عمل کند تا منجر به شدت های بیشتر شده گستره لامپ به خوبی در ناحیه UV قرار گیرد. طول عمر لامپ تنگستن- هالوژن بیش از دوبرابر لامپ های معمولی تنگستن است زیرا در لامپ های نوع دوم طول عمر با تصعید تنگستن

از رشته محدود می شود. تنگستن تصعید شده در حضور ید واکنش داده مولکول های گازی WI_2 تولید می کند. این مولکول ها سپس به سمت رشته داغ ساطع شده تجزیه می گردند و به صورت اتم های W دوباره روی رشته رسوب می کنند. این لامپ ها به دلیل طول موج وسیع شدت بیشتر و دوام بیشترشان کاربردهای بسیار زیادی در دستگاه های طیف بینی پیشرفته پیدا کرده اند.

لامپ های دوتریم و همچنین هیدروژن اغلب برای تولید تابش پیوسته در ناحیه UV به کار می روند. لامپ دوتریم تشکیل شده از یک لوله استوانه ای شامل دوتریم با فشار کم و پنجره کوارتزی برای خروج تابش است (شکل ۲۵-۵). مکانیسم تولید طیف پیوسته توسط این منبع شامل تشکیل یک مولکول برانگیخته D_2^* (یا H_2^*) از طریق جذب انرژی الکتریکی می شود. این گونه تفکیک شده در ادامه دواتم هیدروژن یا دوتریم و یک فوتون فرابنفش تولید می کند. واکنش ها برای هیدروژن به صورت زیر است:



که E_e انرژی الکتریکی جذب شده توسط مولکول می باشد. انرژی واکنش کلی بصورت زیر است:

$$E_e = E_{H_2^*} = E_{H'} + E_{H''} + E_{hv}$$

که $E_{H_2^*}$ انرژی کوانتیده ثابت H_2^* و $E_{H'}$ و $E_{H''}$ انرژی جنبشی دواتم هیدروژن هستند. مجموع دوانرژی آخر می تواند از صفر تا $E_{H_2^*}$ تغییر کند. بنابراین انرژی و فرکانس فوتون نیز می تواند در این گستره انرژی ها تغییر کند. این بدان معنی است که وقتی دوانرژی جنبشی به طور اتفاقی کوچک باشند hv بزرگ خواهد بود و وقتی دو انرژی بزرگ باشند hv کوچک خواهد بود. در نتیجه لامپ های هیدروژن یک طیف پیوسته واقعی از حدود 160 nm تا شروع ناحیه مرئی تولید می کنند. اکثر لامپ های جدید که برای تابش فرابنفش استفاده می شوند دارای دوتریم و از نوع ولتاژ پایین هستند که در آنها میان یک رشته اکسید-اندود گرم شده و یک الکتروود فلزی قوس الکتریکی تشکیل می

شود (شکل ۲۵-۵ a). رشته در پتانسیل حدود 40 V گرم می شود و الکترون هایی برای ثابت نگه داشتن یک جریان مستقیم تولید میکند. یک منبع تغذیه تنظیم برای شدت های ثابت لازم است. همانطور که در شکل (۲۵-۵ b) نشان داده شده است لامپ های هیدروژن و دوتریم هر دو در ناحیه 160-375 nm طیف پیوسته مفیدی تولید می کنند. لامپ دوتریم کاربرد گسترده تری نسبت به لامپ هیدروژن دارد زیرا شدت آن خیلی بیشتر است. در طول موج های بلندتر از 360 nm لامپ ها خطوط نشری تولید می کنند که بر روی طیف پیوسته قرار می گیرند. برای بسیاری از کاربردها این خطوط مزاحم هستند ولی می توان از آنها در درجه بندی طول موج دستگاه های جذبی استفاده نمود.

منابع دیگر فرابنفش - مرئی

علاوه بر منابع پیوستاری که درباره آن توضیح دادیم منابع خطی نیز برای استفاده در ناحیه فرابنفش- مرئی مهم اند. لامپ های قوس جیوه با فشار پایین منابع متداولی هستند که در آشکارسازی کروماتوگرافی مایع به کار می روند. خط مشخصه ی نشر شده به وسیله این منابع خط 253.7nm جیوه است. لامپ های کاتد توخالی نیز که در فصل 28 درباره آن صحبت خواهیم کرد کاربردهای ویژه ای در طیف بینی جذب اتمی دارند. لیزرها (درمورد ویژه ۲۵-۱) نیز در طیف بینی مولکولی و اتمی هم برای تک طول موج و هم برای کاربردهای پوششی استفاده می شوند. لیزرهای رنگینه ای قابل تنظیم می توانند تمام گستره های طول موجی چندصد نانومتری را پوشش کنند مشروط بر آن که بیش از یک رنگینه به کار گرفته می شود.

مورد ویژه ۲۵-۱

منابع لیزر: تخیل نور

لیزرها به عنوان منبع در انواع معینی از طیف بینی تجزیه ای مفید شناخته شده اند. برای درک عملکرد یک لیزر تجمعی از اتم ها یا مولکول های برهم کنش کننده با یک موج الکترومغناطیس را در نظر بگیرید. برای فهم بهتر مطلب فرض می کنیم اتم ها یا مولکول ها دو تراز انرژی دارند. یک

تراز بالاتر ۲ با انرژی E_2 و یک تراز پایین تر ۱ با انرژی E_1 . اگر موج الکترومغناطیس فرکانسی مطابق با اختلاف انرژی میان دو تراز داشته باشند گونه های برانگیخته در تراز ۲ می توانند تابش نوری با همان فرکانس و فاز موج الکترومغناطیس را القا کنند. هر نشر تحریکی یک فوتون تولید می کند در حالیکه جذبی یک فوتون می گیرد. تعداد فوتون ها در هر ثانیه که شار تابشی ϕ نامیده می شود با فاصله برهم کنش تابش با تجمع اتم ها یا مولکول ها تغییر می کند. تغییر در شار $d\phi$ طبق معادله زیر متناسب با خود شار تفاوت جمعیت تراز ها $(n_1 - n_2)$ و طول مسیر برهم کنش dz است:

$$d\phi = k\phi (n_1 - n_2) dz$$

k ثابت تناسب است که به جذب گونه های جاذب بستگی دارد. اگر جمعیت بالاتر تراز را بتوان بیش از تراز پایین تر نمود بهره خالصی در شار پدید می آید و سیستم مانند یک تقویت کننده عمل می کند. اگر $n_2 > n_1$ شود گفته می شود که سیستم اتمی یا مولکولی یک محیط فعال است و وارونگی جمعیت رخ داده است. تقویت کننده حاصل لیزر نام دارد که به معنی تقویت نور با نشر القایی تابش است. تقویت کننده نوری را می توان با جایگزین کردن محیط فعال درون یک حفره تشدید کننده متشکل از دو آئینه مطابق شکل (۲۵ - ۱۴) به نوسانگر تبدیل کرد. وقتی بهره محیط فعال با اتلاف های سیستم برابر شود نوسان لیزر شروع می شود. وارونگی جمعیت اغلب در یک سیستم چند تراز اتمی یا مولکولی رخ می دهد که در آن فرآیند برانگیختگی به نام دمش صورت می گیرد.

دمش بوسیله ی روش های الکتریکی نوری یا واکنش های شیمیایی انجام می شود. در بعضی موارد وارونگی جمعیت را می توان برای تولید یک پرتو خروجی موج پیوسته (CW) به کاربرد که نسبت به زمان پیوستگی دارد. در موارد دیگر عمل لیزر کردن خود به خود خاتمه می یابد چون لیزر به روش تپنده برای تولید زنجیره ای تکراری از تپ یا کنش تک ضربه ای عمل نموده است.

انواع گوناگونی از لیزر وجود دارد. لیزرهای اولیه لیزرهای حالت جامد بودند که در آنها محیط فعال یک بلور یا قوت بود. افزون بر لیزر یا قوت لیزر های حالت جامد دیگری نیز موجودند. یک ماده بسیار پر مصرف شامل غلظت کمی از Nd^{3+} جایگزین شده در ایتريم-آلومینیوم-گارنت (YAG) می شود. ماده فعال به شکل یک میله در آمده به طریق نوری به وسیله یک لامپ فلاش مطابق شکل (a/F۲-۲۵) دمش می کند. گذارها در شکل (b/F۲-۲۵) نشان داده شده اند. لیزر Nd:YAG های نانو ثانیه ای و با توان خروجی بسیار زیاد در طول موجی $1.60\mu m$ تولید می کند.

لیزر Nd:YAG یک منبع دمش متداول برای لیزرهای رنگینه ای تنظیم پذیر است. لیزر بسیار متداول هلیوم-نئون (Ne-He) یک لیزر گازی است که به طریق cw عمل می کند. از این لیزر به طور گسترده به عنوان همسوساز نوری و به عنوان منبع برای بعضی از انواع طیف بینی استفاده می شود. لیزر نیتروژن با گذار مولکول نیتروژن در $337.1nm$ عمل می کند. این لیزر یک لیزر تپنده خود پایان ده است که به تپ الکتریکی بسیار کوتاهی برای دمش انتقالات مورد نظر نیاز دارد. همانطور که بعدا گفته خواهد شد لیزر N_2 برای دمش لیزرهای رنگینه ای تنظیم پذیر بسیار متداول است. لیزرهای اکسیمر، دویار یا سه پار برانگیخته، در زمره جدیدترین لیزرهای گازی هستند. لیزرهای اکسیمر هالیدهای گازهای نجیب اولین بار در ۱۹۷۵ به کار گرفته شدند.

در یک نوع مرسوم مخلوط گازی Ar، F_2 و He وقتی تخلیه الکتریکی می شود اکسیمرهای ArF تولید می کند. لیزر اکسیمر یک منبع مهم UV برای مطالعات نور شیمیایی کاربردهای فلئور تابی و دمش لیزرهای رنگینه ای تنظیم پذیر است. لیزرهای رنگینه ای لیزرهای مایع حاوی یک رنگ فلئور تاب مانند یکی از رودآمین ها، کومارین یا فلئورسین هستند. این لیزرها در طول موج هایی از ناحیه IR تا ناحیه UV عمل می کنند. عمل لیزر کردن معمولا میان اولین حالت یکتایی برانگیخته و حالت پایه رخ می دهد. این لیزرها را می توان به وسیله لامپ های فلاش یا بوسیله لامپ های دیگر به همان شیوه ای که گفته شد لیزر کردن می تواند تا گستره طول موج 40-50 nm ادامه یابد.

نوارپه‌نی که لیزر کردن بر روی آن رخ می‌دهد با قرار دادن توری، صافی، منشور یا یک عنصر تداخل سنجی درون حفره لیزر، لیزر رنگینه‌ای را برای تنظیم مناسب سازد. لیزرهای رنگینه‌ای برای طیف بینی فلئورتابی مولکولی و بسیاری کاربردهای دیگر مفیدند.

لیزرهای نیمه رسانا که به لیزرهای دیودی نیز معروف هستند وارونگی جمعیت را میان نوار رسانش و نوار ظرفیت یک دیود با اتصال خط تیره Pn بدست می‌آورند. ترکیبات مختلفی از مواد نیمه رسانا می‌توانند خروجی متفاوتی از طول موج ایجاد کنند. لیزرهای دیودی را می‌توان در فواصل طول موجی اندک تنظیم کرد. چنین لیزرهایی خروجی‌های ناحیه IR را ایجاد می‌کنند. از آنها می‌توان در دستگاه‌هایی مانند پخش کننده سی دی، درایو سی دی، چاپگر لیزری و دستگاه‌های طیف بینی مانند طیف بینی رامان بطور گسترده استفاده کرد. تابش لیزر کاملاً جهت دار و از لحاظ طیفی خالص و همدوست و دارای شدتی بالاست. این خواص کاربردهای پژوهشی زیادی را امکان پذیر ساخته‌اند که تحقق یافتن آنها با منابع سنتی براحتی میسر نبود. برخلاف پیشرفتهای زیاد در علم و فناوری‌های لیزری فقط در همین اواخر بوده است که لیزرها در دستگاه‌های تجزیه‌ای به‌طور معمول استفاده می‌شوند حتی امروزه استفاده از لیزرهای پرتوان Nd:YAG و اکسیمر دشوار است. در آینده‌ای نزدیک شاهد پیشرفت‌های زیادی در فناوری لیزر خواهیم بود.

منابع پیوسته در ناحیه زیرقرمز

منابع پیوسته برای تابش IR معمولاً جامدات بی اثر گرم شده هستند. منبع گلوبار یک میله سیلیکون کاربید است که با عبور الکتریسیته از آن تا حدود 1500°C گرم می‌شود و در تابش زیرقرمز نشر می‌کند. جدول ۱-۲۵ گستره طول موج این منابع را نشان می‌دهد.

افروزه نرست استوانه‌ای از اکسیدهای زیرکونیوم و ایتیم است که وقتی توسط جریان الکتریکی تا دمای بالایی گرم می‌شود تابش IR منتشر می‌کند. پیچه‌های سیم نیکروم که به طریق الکتریکی گرم شده‌اند نیز به عنوان منابع ارزان تر IR استفاده می‌شوند.

۲۵-۳ a انتخاب کننده های طول موج

دستگاه های طیف بینی در ناحیه های UV و مرئی معمولاً با یک یا چند ابزار مجهز شده اند تا تابش اندازه گیری شده را به نواری باریک محدود کنند که توسط آنالیت جذب یا نشر می شود. چنین ابزارهایی انتخاب پذیری و حساسیت دستگاه را به طور گسترده ای افزایش می دهند. علاوه بر آن برای اندازه گیری های جذبی (در بخش ۲۴-۲ دیدیم) نوارهای باریک تابش احتمال انحراف از قانون بیر را در اثر تابش چندفام کاهش می دهند. دستگاه های زیادی از تک فام ساز یا صافی برای جدا کردن نوار طول موج مورد نظر استفاده می کنند طوری که فقط نواری که به آن توجه داریم شناسایی و اندازه گیری شود. دستگاه های دیگر از طیف نگار برای پخش یا انتشار طول موج ها استفاده می کنند به طوری که بتوان آنها را با یک آشکار ساز چند کاناله آشکار نمود.

تک فام سازها و چند فام سازها

همانطور که در شکل ۲۵-۶ a نشان داده شده است، تک فام سازها به طور کلی برای پراکندن تابش به طول موج جزء خود یک توری انعکاسی دارند (به ویژگی ۲۵-۳ مراجعه شود).

ترجمه مبانی شیمی تجزیه

مترجم:

سنا سودانی

همانطور که در شکل 25-6b دیده می شود ابزار منشور برای این منظور استفاده می شود با چرخش گریٹینگ، طول موج های مختلف را می توان به طریق شکاف خروج منتقل می کند. خروجی طول موج مونوکروماتور است بنابراین به طور مداوم بیش از یک قابل توجهی متغیر محدوده طیفی. در محدوده طول موج گذشت مونوکروماتور، به نام گذر طیفی و یا پهنای باند موثر، می تواند کمتر از 1 نانومتر برای متوسط ابزار گران قیمت به بیش از 20 نانومتر برای سیستم های ارزان قیمت. از آنجا که از سهولت است که با طول موج را می توان با بر مونوکروماتور- تغییرابزار، این سیستم به طور گسترده ای برای برنامه های کاربردی اسکن طیفی استفاده و همچنین برنامه های کاربردی نیاز به طول موج ثابت. با ابزار حاوی یک

طیف نگار، نمونه و انتخاب طول موج از پیکربندی معکوس در شکل نشان داده شده است. 25-1a مانند مونوکروماتور، طیف نگار شامل توری پراش برای پراکنده طیف. با این حال، طیف نگار ندارد خروج شکاف، بنابراین طیف پراکنده فاحش بر یک آشکارساز چند طول موج. ابزار هنوز هم دیگر

مورد استفاده برای طیف انتشار حاوی وسیله ای به نام پلی کروماتور، که شامل شکاف خروج متعدد و آشکارسازهای متعدد. این ترتیب اجازه می دهد تا بسیاری از طول موج گسسته به طور همزمان اندازه گیری می شود. شکل 25-6a نشان می دهد طراحی یک مونوکروماتور معمولی گریٹینگ. تابش از یک منبع وارد کرومات مونیو از طریق باز کردن مستطیل شکل باریک و یا شکاف. تابش است و سپس توسط یک آینه مقعر، که به تولید یک پرتو موازی موازی قرار دادن که سطح بازتابی گریٹینگ اعصاب. نتایج پراکندگی زاویه از پراش، که در سطح منعکس کننده رخ می دهد. برای نشان دادن، تابش از ورود به مونوکروماتور به عنوان متشکل از فقط دو طول موج، I_1 و I_2 ، که در آن نشان داده شده است بیش از I_2 است. مسیر تابش طولانی تر طول موج پس از آن منعکس از گریٹینگ توسط خطوط نقش برآب نشان داده شده است. خطوط جامد نشان دادن مسیر طول موج کوتاه تر. توجه داشته باشید که کوتاه تر I_2 تابش طول موج منعکس کردن گریٹینگ در زاویه واضح تر از I_1 است. این است که، پراکندگی زاویه ای از تابش می گیرد در سطح گریٹینگ. دو طول موج ها توسط دیگر متمرکز آینه مقعر بر روی صفحه کانونی از مونوکروماتور، جایی که آنها به عنوان نظر می رسد دو عکس از شکاف ورودی، یکی برای I_1 و دیگری به عنوان I_2 با چرخش گریٹینگ

یا یکی از این تصاویر را می توان در شکاف خروج متمرکز شده است. اگر یک آشکارساز واقع شده است

در شکاف خروج از مونوکروماتور در شکل 25-6a و گریٹینگ چرخش است تا که یکی از خطوط نشان داده شده است) مثلا، (I_1 است در سراسر شکاف از I_1 2 DL اسکن به I_1

(DL که در آن تفاوت کوچک با طول موج است)، خروجی آشکارساز طول میکشد

شکل نشان داده شده در شکل 25-7.3 پهنای باند موثر از مونوکروماتور، که در شکل تعریف شده است، بستگی به اندازه و کیفیت عنصر پراکنده کردن، عرض شکاف، و فاصله کانونی از مونوکروماتور. با کیفیت بالا مونوکروماتور خواهد پهنای باند موثر چند دهم نانومتر نمایشگاه

و یا در ماوراء بنفش / منطقه قابل مشاهده کمتر است. پهنای باند موثر مونوکروماتور که برای اکثر برنامه های کاربردی کمی رضایت بخش است از حدود 1 تا 20 نانومتر است.

بسیاری از مونوکروماتور با شکاف قابل تنظیم به اجازه برخی از کنترل مجهز بیش از پهنای باند. یک شکاف باریک پهنای باند موثر کاهش می یابد بلکه کاهش می یابد قدرت پرتو ظهور. بنابراین، حداقل پهنای باند، عملی ممکن است با حساسیت آشکارساز محدود شده است. برای تجزیه و تحلیل کیفی، شکاف باریک و حداقل پهنای باند موثر مورد نیاز اگر طیف است تا از باریک ساخته شده

قله. برای کار کمی، از سوی دیگر، شکاف گسترده تر اجازه بهره برداری از سیستم آشکارساز در تقویت پایین تر، که به نوبه خود فراهم می کند تکرارپذیری بیشتر

باسخ. شبکه اکثر توری در مونوکروماتور مدرن توری ماکت، که به دست آمده است با ساخت ریخته گری از گریتنینگ کارشناسی ارشد. دومی شامل یک سخت، نوری تخت، سطح صیقلی که در آن با مناسب شکل الماس ابزار رد شده تعداد زیادی از شیار موازی و نزدیک به طول. مشخصات مقطعی بزرگ از چند شیار معمولی در شکل 8-25 نشان داده شده است. گریتنینگ برای ماوراء بنفش و منطقه قابل مشاهده به طور معمول 50-6000 شیار / میلیمتر، با-1200 2400 موجود است

شایع ترین. ساخت و ساز از استاد گریتنینگ خوب خسته کننده است، وقت گیر، و گران قیمت به این دلیل که شیار باید در اندازه یکسان باشند، دقیقاً موازی، و به همان اندازه در طول گریتنینگ (3 تا 10 سانتی متر (فاصله. توری بدل هستند از گریتنینگ کارشناسی ارشد توسط یک فرایند ریخته گری رزین مایع که از نزدیک حفظ شکل دقت نوری از استاد اصلی شبکه شانه عسل بر روی یک سطح رزین روشن است. این سطح معمولاً با آلومینیوم و یا گاهی اوقات طلا یا پلاتین پوشیده شده به طوری که آن را منعکس تابش الکترومغناطیسی.

Echelette گریتنینگ. یکی از رایج ترین انواع توری بازتاب گریتنینگ **echelette** است. شکل 8-25 نمودار از این نوع را نشان می دهد از گریتنینگ، که شیاردار یا ها روشن شد به طوری که آن را تا به چهره نسبتاً گسترده که در آن بازتاب رخ می دهد و باریک استفاده نشده مواجه 0.4 این هندسه فراهم می کند بسیار کارآمد

پراش اشعه. در شکل 8-25، پرتو موازی از تابش تک رنگ روش سطح گریتنینگ در زاویه من نسبت به نرمال گریتنینگ. این حادثه

پرتو به عنوان متشکل از سه پرتوهای موازی که یک جبهه موج را تشکیل می دهند به تصویر کشیده

برچسب 1، 2، 3. پرتو پراشیده است که در تحقیق زاویه، که بستگی به منعکس

طول موج تابش. در ویژگی 2-25، ما نشان می دهد که زاویه بازتاب R است

مربوط به طول موج تابش دریافتی توسط معادله

معادله 1-25 نشان می دهد که ارزش چند ال وجود دارد برای پراش داده شده

R زاویه. بنابراین، اگر یک خط مرتبه اول (N 5 1) از 900 نانومتر است در تحقیق یافت، مرتبه دوم

خطوط (450 نانومتر (و سوم سفارش 300) نانومتر (نیز در این زاویه به نظر می رسد. معمولاً، مرتبه اول

خط است شدیدترین، و ممکن است که به طراحی توری که تمرکز تا آنجا که 90 درصد از شدت حادثه در این جهت. خطوط مرتبه بالاتر می توانید

به طور کلی توسط فیلتر و یا یک منشور برداشته شود. به عنوان مثال، شیشه، که تابش جذب

زیر 350 نانومتر، حذف طیف بالا جهت ارتباط با مرتبه اول تابش در بسیاری از منطقه قابل مشاهده است.

مزیت عمده ای از مونوکروماتور گریٹینگ است که، در مقایسه با یک منشور

مونوکروماتور، پراکندگی در طول هواپیما فاصله کانونی است برای تمام اهداف عملی خطی.

شکل 9-25 نشان می دهد این خاصیت که تا حد زیادی ساده طراحی مونوکروماتور.

شبکه مقعر. شبکه را می توان بر روی یک سطح مقعر در حد تشکیل همان شیوه به عنوان بر روی یک سطح هواپیما. گریٹینگ مقعر اجازه طراحی مونوکروماتور

بدون تعدیل کمکی و تمرکز آینه یا لنز زیرا

سطح مقعر هر دو تابش پراکنده و آن را در شکاف خروج تمرکز دارد. مونوکروماتور

حاوی گریٹینگ مقعر هستند کارآمد هزینه، و کاهش در تعداد سطوح نوری توان انرژی خود را افزایش می دهد.

شبکه های هولوگرافی. یکی از محصولات است که از تکنولوژی لیزر ظهور روش های نوری) به جای مکانیکی (برای تشکیل توری در هواپیما و یا است

سطوح شیشه ای مقعر. توری های هولوگرافی تولید شده در این راه در رو به افزایش به نظر می رسد

تعداد در سازه های نوری مدرن، حتی برخی از گران قیمت کمتر آنهایی که. از آنجا که توری های هولوگرافی در معرض خطاهای مکانیکی حاکم نمی

موتور، آنها شکل شیار برتر و صافی نمایشگاه و در نتیجه تولید طیف که

می آزادتر از اشعه های ولگرد و ارواح) تصاویر دو. (توری هولوگرافی بدل

اساساً از استاد توری های 3-25 توصیف غیر قابل تشخیص

روند حاکم برای هر دو توری مکانیکی حکومت و خود را هولو گرافیکی حکومت می کرد.

پراکندگی / UV نور مرئی را می توان در مورد آورده کارگردانی پرتو چند رنگ از طریق گریتینگ انتقال و یا بر روی سطح بازتابی گریتینگ. بازتاب گریتینگ است تا حد زیادی شایع تر است. توری ماکت، که در بسیاری از مونوکروماتور استفاده می شود، از تولید استاد گریتینگ. استاد گریتینگ شامل تعداد زیادی از شیار موازی و نزدیک به طول حکومت در سخت، جلا سطح را با یک الماس ابزار مناسب شکل گرفته است. برای / UV قابل مشاهده

منطقه، گریتینگ خواهد 50-6000 شیار شامل mm21، با 1200-2400 بودن شایع ترین. توری استاد توسط ابزار حاکم الماس است که توسط یک اداره حکومت حاکم موتور. ساخت و ساز از یک استاد گریتینگ خوب خسته کننده، زمان بر و گران است، چرا که شیار باید یکسان در اندازه، دقیقاً موازی، و به همان اندازه فاصله است بیش از معمول 3 تا 10 سانتی متر طول از گریتینگ. از آنجا که از مشکل در ساخت و ساز، چند توری کارشناسی ارشد تولید می شوند. دوران مدرن از توری قدمت آن به 1880s تا زمانی که هنری رولند ساخته یک موتور قادر به حاکم توری تا 6 اینچ در عرض با بیش از 100، 000 شیار. طراحی ساده موتور رولند در نشان داده شده است شکل 3-25F با استفاده از این دستگاه، یک پیچ با دقت بالا حرکت کالسکه گریتینگ، در حالی که یک قلم الماس کاهش شیار موازی کوچک. تصور کنید دستی حاکم گریتینگ با 100، 000 شیار در عرض 6 اینچ! موتور مورد نیاز در اطراف هنری A. رولند (1848-1901) یک آمریکایی بود فیزیکدان و رئیس جمهور اول از فیزیک آمریکا انجمن. او همچنین اولین رئیس فیزیک بود وزارت در دانشگاه جانز هاپکینز. اگر چه او کار برجسته در مناطق مختلف برق انجام داد و مغناطیس، او بهترین روش برای در حال توسعه شناخته شده تولید توری های پراش با کیفیت بالا.

ترجمه مبانی شیمی تجزیه

مترجم:

علی رضانی

در شکل ۲۵-۳ نمودار ساده از موتور حاکم رولند. پیچ با دقت بالا تنها باعث حرکت توری می شود. سپس نقطه الماس بر روی توری که قائم بر روی یک آینه مقعر است حرکت می کند. ماشین آلات از این نوع مدل برای بسیاری از موتورهای حاکم پس از زمان رولند ساخته شده بودند. موتورهای حاکم در میان دستگاه های مکانیکی ماکروسکوپی حساس ترین و دقیق ترین است که تا کنون ساخته شده است. در نتیجه این توری ها نقش اساسی در بسیاری از پیشرفت های مهم در علم در قرن گذشته داشته است.

۵ ساعت فقط برای گرم کردن به دمای تقریباً یکنواخت لازم است. پس از این دوره گرم کردن، نزدیک به بیش از ۱۵ ساعت برای به دست آوردن یک لایه یکنواخت از روان کننده بر روی سطح مورد نیاز است. تنها پس از این زمان الماس کاهش یافته که فرایند آغاز شود. توری بزرگ تقریباً نیاز یک هفته را تولید می کند.

دو پیشرفت مهم توسط استرانگ در ۱۹۳۰s ساخته شده است. مهمترین رسوب خلاء آلومینیوم بر روی جاهای خالی شیشه ای به عنوان یک رسانه بود. لایه نازک از آلومینیوم یک سطح بسیار نرم و صاف کرد و سایش بر روی الماس ابزار کاهش می یابد. پیشرفت دوم استرانگ این بود که به حرکت خالی توری به جای ابزار الماس رسید.

امروزه، موتورهای حاکم از تداخل (ویژگی ۲۵-۷ را ببینید) کنترل بر روند حاکم استفاده می کنند. کمتر از پنجاه موتورهای حاکم در سرتاسر جهان استفاده می شود. حتی اگر همه این موتورهای ۲۴ ساعت در روز قرار گرفتند، آنها نمی تواند شروع به پاسخگویی به تقاضا کنند. خوشبختانه، پوشش های مدرن و تکنولوژی رزین ساخته شده است که این امکان را به تولید توری ماکت با کیفیت بسیار بالایی دهد. توری بدل توسط رسوب خلاء آلومینیوم بر روی یک توری خوب به یک تبدیل می شود. لایه آلومینیوم

است متعاقباً توسط مواد از نوعی اپوکسی پوشش داده می شود. سپس مواد پلیمریزاسیون شده و نسخه عینی از مواد اصلی جدا می شود. توری ماکت امروزه نسبت به توری اصلی تولید شده در گذشته بهتر هستند. راه دیگری که توری ساخته می شوند در نتیجه از تکنولوژی لیزر است. این توری هولوگرافی توسط پوشش یک صفحه شیشه ای تخت با ماده ای است که به نور (لاک نوری) ساخته شده است. سپس پرتوهای از یک جفت لیزر یکسان سطح شیشه ای پوشش داده برخورد می کند. نتیجه حاشیه تداخل (ویژگی ۲۵-۷ را ببینید) از دو پرتو حساس لاک نوری، تولید مناطق است که می تواند حل شود یا ساختار شیارگونه را رها کند. سپس آلومینیوم به روی سطح خلا گذاشته می شود تا بازتاب توری تولید کند. فاصله از شیار را می توان با تغییر زاویه از دو پرتو لیزر با توجه به یک دیگر تغییر داد. نزدیک به مش کامل با عنوان بسیاری از ۶۰۰۰

خط در هر میلی متر می تواند در این راه در هزینه های نسبتا پایین تولید شده باشد. توری هولوگرافی کاملا به عنوان به لحاظ نور خروجی خود را به عنوان توری حکومت، موثر نیست. با این حال، آنها می توانند خطوط نادرست، به نام ارواح گریتینگ از بین بردن و کاهش نور پراکنده شده است که از خطاهای حاکم است.

فیلتر اشعه

فیلتر با مسدود کردن و یا جذب همه اما یک گروه محدود از تابش به کار گیرند. فیلتر دخالت و فیلترهای جذب: همانطور که در شکل نشان داده شده است ۲۵-۱۰، دو نوع فیلتر در طیف سنجی استفاده می شود. این فیلترها به طور کلی انتقال کسری بسیار بیشتر از تابش در طول موج های اسمی خود نسبت به فیلترهای جذب می دهد.

فیلتر دخالت

فیلتر تداخل با اشعه ماوراء بنفش و نور مرئی با طول موج تا زمانی که حدود ۱۴ میلی متر در منطقه مادون قرمز استفاده می شود. همانطور که از نام پیداست، فیلتر تداخل متکی بر دخالت نوری برای ارائه یک گروه نسبتا باریک از اشعه، به طور معمول ۵ تا ۲۰ نانومتر در عرض بستگی دارد. همانطور که در شکل نشان داده شده است ۲۵-۱۱a، فیلتر میانجی شامل یک لایه بسیار نازک از مواد دی الکتریک شفاف (اغلب فلورید کلسیم یا منیزیم فلوراید) در هر دو طرف با یک فیلم از فلز است که به اندازه کافی نازک پوشش داده شده به انتقال حدود نیمی از تابش قابل توجه آن و منعکس نیمه دیگر است. این آرایه ساندویچ بین دو صفحه شیشه ای است که آن را از اتمسفر محافظت می کند. هنگامی که تابش اعتصاب آرایه مرکزی در زاویه ۹۰ درجه، حدود نیم است که توسط لایه های فلزی برای اولین بار منتقل می شود و نیم دیگر منعکس شده است. تابش انتقال تحت یک پارتیشن های مشابه زمانی که آن را لایه دوم از فلز می رسد. اگر بخش منعکس شده از لایه دوم است از طول موج مناسب، آن است که تا حدی از بخش داخلی از لایه اول در مرحله با نور وارده از همان طول موج منعکس شده است. نتیجه تداخل سازنده از تابش این طول موج و مخرب حذف ترین طول موج های دیگر است. همانطور که در ویژگی ۲۵-۴ نشان داده شده است، طول موج اسمی برای Imax فیلتر دخالت است از رابطه که در آن T ضخامت لایه فلوراید مرکزی داده می شود، ساعت ضریب شکست آن است، و n یک عدد صحیح است. لایه های شیشه ای از فیلتر ها معمولا انتخاب به جذب تمام اما یکی از طول موج های منتقل شده توسط لایه مرکزی، در نتیجه محدود کردن انتقال فیلتر به یک سفارش است.

اساس معادله ۲۵-۲

ارتباط بین ضخامت لایه تی دی الکتریک و طول موج L منتقل می توان با کمک شکل ۲۵-۱۱ b یافت. به منظور وضوح، پرتو واقعه نشان داده شده است پس از رسیدن به زاویه u عمود است. در نقطه ۱، تابش است تا حدی منعکس شده است و تا حدی انتقال به نقطه ۱ که در آن بازتاب نسبی و انتقال دوباره می گیرد. همین روند در ۲، ۲ اتفاق می افتد، و غیره. برای تقویت در نقطه ۲ رخ می دهد، فاصله طی شده توسط اشعه منعکس شده در ۱ باید برخی از طول موج های متعدد آن در $L9$ متوسط باشد. از آنجا که طول مسیر بین سطوح می تواند به عنوان بیان شده $T / \cos t$ ، به شرطی که برای تقویت $2T / n195$ ، چون تو، که در آن n تعداد کمی کل است. در استفاده معمولی، تو به صفر، و چون تو روش وحدت به طوری که معادله به دست آمده از شکل ۲۵-۱۱ ساده است.

که در آن $L9$ طول موج تابش در دی الکتریک و T است ضخامت دی الکتریک است. طول موج متناظر در هوا برابر است با

که در آن h ضریب شکست محیط دی الکتریک می باشد. بنابراین، طول موج تابش منتقل شده توسط فیلتر هستند.

شکل ۲۵-۱۰ ویژگی های عملکرد از یک فیلتر دخالت معمولی را نشان می دهد. اکثر فیلترهای این نوع پهنای باند کمتر از ۱/۵٪ از طول موج، اسمی، هر چند این رقم به ۰/۱۵ درصد در برخی از فیلترهای باریک باند کاهش داد. فیلترهای باریک باند حق حداکثر پخش و انتشار انتقال در حدود ۱۰٪ است.

فیلترهای جذب:

فیلترهای جذب، که به طور کلی کم هزینه تر و محکم تر فیلتر دخالت، در استفاده به منطقه قابل مشاهده محدود شده است. این نوع از فیلتر معمولاً از یک صفحه شیشه ای رنگی که بخشی از تابش جذب و انتقال باند مورد نظر از طول موج تشکیل شده است. فیلترهای جذب پهنای باند موثر است که از شاید ۲۵۰-۳۰ نانومتر متغیر است. فیلترها که ارائه دقیقترین پهنای باند نیز بخش قابل توجهی از تابش مورد نظر جذب و ممکن است عبور از ۱٪ یا کمتر در قله باند را دارند. شکل ۲۵-۱۰ در تضاد مشخصات عملکرد یک فیلتر جذب معمولی با همتای دخالت آن است. فیلتر شیشه ای با حداکثر عبور در سرتاسر منطقه قابل مشاهده در دسترس از منابع تجاری می باشد. در حالی که ویژگی های عملکرد خود و مجزا هستند به کسانی که از فیلتر دخالت تحتانی، هزینه

های خود را بطور قابل ملاحظه کمتر، و می توان آنها را برای بسیاری از برنامه های معمول کافی است.

فیلتر مزایای استفاده از سادگی، استحکام، و هزینه کم است. با این حال، از یک فیلتر تنها می تواند منزوی یک گروه واحد از طول موج، یک فیلتر جدید باید برای یک گروه متفاوت طول موج استفاده می شود. بنابراین، ابزار فیلتر تنها هنگامی استفاده شود که اندازه گیری ها در طول موج ثابت ساخته شده و یا زمانی که طول موج به ندرت تغییر می کند.

در منطقه از طیف IR، ابزار مدرن طیف پراکنده نه در همه، هر چند این روش معمول با سازه های قدیمی بود. در عوض، تداخل استفاده می شود، و تداخل سازنده و مخرب امواج الکترومغناطیسی برای به دست آوردن اطلاعات طیفی از یک تکنیک به نام تبدیل فوریه استفاده می شود. این ابزار IR بیشتر در ویژگی ۲۵-۷ و در بخش C-2۲۶ بحث شده است.

۴۲۵-A بررسی و اندازه گیری انرژی تابشی:

برای به دست آوردن اطلاعات طیفی، قدرت تابشی انتقال، فلورسان یا ساطع شده، باید در برخی از شیوه تشخیص داده و تبدیل به یک کمیت قابل اندازه گیری است. آشکارساز یک دستگاه که برای شناسایی، سوابق، و یا نشان می دهد تغییر در یکی از متغیرها در محیط زیست خود را از قبیل فشار، دما، و یا تابش الکترومغناطیسی است. نمونه آشنا از آشکارسازهای شامل فیلم عکاسی برای نشان دادن حضور تابش الکترومغناطیسی یا رادیو اکتیو، اشاره گر یک تعادل برای نشان تفاوت جرم و سطح جیوه در دماسنج برای نشان دما است. چشم انسان نیز یک آشکارساز. آن نور مرئی به یک سیگنال الکتریکی است که به مغز از طریق زنجیره ای از سلول های عصبی در عصب بینایی منتقل می شود و چشم انداز تولید تبدیل می کند.

همواره در ابزار مدرن، اطلاعات مورد علاقه است کد گذاری و پردازش به عنوان یک سیگنال الکتریکی است. سیگنال قرار دارند. مبدل مقادیر غیرالکتریکی، مانند شدت نور، pH محلول، حجم و دما، به سیگنال های الکتریکی است که می تواند پس از آن تقویت شده، دستکاری، و در نهایت به تعداد متناسب با بزرگی کمیت اصلی تبدیل می کند. ما تنها مبدل تابش در این بخش مورد بحث قرار می دهیم.

(مبدل تبدیل انواع مختلفی از مقادیر فیزیکی و شیمیایی را به سیگنال های الکتریکی، مانند بار الکتریکی، جریان، یا ولتاژ می کند.)

خواص تابش مبدل:

مبدل ایده آل برای تابش الکترومغناطیسی به سرعت به سطوح پایین انرژی تابشی بیش از یک طیف گسترده ای طول موج پاسخ می دهد. علاوه بر این، آن را به تولید سیگنال الکتریکی است که به راحتی تکثیر و دارای سطح نویز الکتریکی پایین است (ویژگی ۲۵-۵ را ببینید). (منابع سر و صدا شایع عبارتند از لرزش، پیکاپ از خطوط ۶۰ هرتز، تخییرات دما، ولتاژ و فرکانس یا نوسانات در قدرت.)

ابزار برای طیف سنجی نوری:

جدول ۲-۲۵

آشکارسازهای مشترک برای جذب

نوع	طول موج
آشکارسازهای فوتون	لوله عکس
	لوله های چند عکس
	دیودها عکس سیلیکون
	سلول های هادی عکس
آشکارسازهای حرارتی	زوج های حرارتی
	متر فلزی
	سلول های پنوماتیک
	دستگاه برق

در نهایت، سیگنال الکتریکی تولید شده توسط مبدل خطی باید به قدرت P تابشی پرتو مربوط، همانطور که در معادله ۲۵-۳ نشان داده شده است:

$$G = KP + K^1$$

که در آن G پاسخ الکتریکی از آشکارساز در واحد جریان، ولتاژ، و یا مسؤل است. K ثابت تناسب حساسیت آشکارساز از لحاظ پاسخ برق به ازای هر واحد ورودی برق اندازه گیری تابشی است. بسیاری از مبدل های این نمایشگاه یک پاسخ ثابت کوچک K₉، شناخته شده به عنوان یک جریان تاریک، حتی زمانی که هیچ تابش سطوح خود ضربه می زند. ابزار مبدل است که دارای یک پاسخ تیره فعلی قابل معمولاً با یک مدار

الکترونیکی و یا برنامه کامپیوتری مجهز به صورت خودکار جریان تاریک تفریق است. بنابراین، در شرایط عادی، ما می توانیم معادله ۲۵-۳ را به ساده نماییم:

$$G = KP$$

(در حال حاضر جریان تیره تولید شده توسط یک مبدل تابش زمانی که هیچ نور به دستگاه است.)

انواع مبدل:

همانطور که در جدول ۲-۲۵ نشان داده شده است، دو نوع کلی از مبدل وجود دارد: یک نوع پاسخ به فوتون، از سوی دیگر به حرارت. تمام آشکارسازهای فوتون در تعامل تابش با سطح واکنش بر اساس هر دو برای تولید الکترون (خروج الکترون از فلز در اثر نیروی تابشی نور و غیره) و یا برای ترویج الکترون به ایالات انرژی است که در آن آنها می توانند برق (انتقال عکس) انجام دهد. تنها UV، قابل مشاهده است، و نزدیک به IR تابش دارای انرژی کافی برای خروج الکترون از فلز در اثر نیروی تابشی نور و غیره باعث به رخ می دهد؛ بنابراین، آشکارسازهای انتشار عکس محدود به طول موج های کوتاه تر از حدود ۲ میلی متر (۲۰۰۰ نانومتر). عکس هادی را می توان در نزدیک، اواسط، و دور IR مناطق از طیف استفاده کرد.

(به طور کلی، سیگنال های تولید شده توسط ابزار تحلیلی در راه تصادفی در نوسان است چون تعداد زیادی از متغیرهای کنترل نمی شود. این نوسانات، که محدود کردن حساسیت دستگاه، به سر و صدا نامیده می شود. اصطلاحات در رادیو که در آن حضور نوسانات سیگنال ناخواسته قابل شنیدن به عنوان شخص، یا سر و صدا است سرچشمه گرفته است.)

ویژگی ۲۵-۵:

سیگنال، سر و صدا، و نسبت سیگنال به نویز

خروجی یک ابزار تحلیلی نوسان در یک راه تصادفی است. این نوسانات محدود دقت دستگاه و در نتیجه خالص تعداد زیادی از متغیرهای تصادفی کنترل نشده در دستگاه در سیستم شیمیایی مورد مطالعه است. یک مثال از چنین متغیری از ورود تصادفی از فوتون در فوتوکاتد از یک لوله افزاینده فوتوالکتریک است. اصطلاح سر و صدا برای توصیف این نوسانات، و هر یک از متغیرهای کنترل نشده یک منبع سر و صدا است.

به نام خدا

نام استاد: دکتر هاشمی

گردآورنده: علی رضانی

به نام خدا

نام : علی

نام خانوادگی : اسماعیلی نایه

نام استاد : جناب آقای دکتر هاشمی
موسوی

تحقیق : ترجمه صفحات ۷۰۵ - ۷۰۱ اسکوگ
وست

دانشگاه آزاد واحد تهران جنوب (علوم
پایه)

www.ShimiPedia.ir

hm124.ir

(شکل F-4۲۵ طیف جذبی هموگلوبین با سطوح سیگنال یکسان اما مقادیر مختلف سر و صدا. توجه داشته باشید که منحنی بر محور جذب برای وضوح جبران شده اند.)

این اصطلاح از مهندسی صوتی و الکترونیکی که در آن نوسانات سیگنال نامطلوب به گوش به عنوان شخص، یا سر و صدا به نظر می رسد می آید. ارزش متوسط خروجی از دستگاه های الکترونیکی است که به نام سیگنال، و انحراف استاندارد از سیگنال اندازه گیری سر و صدا است.

شکل مهمی از شایستگی برای ابزار تحلیلی، استریو، بازیکنان فشرده دیسک، و بسیاری از دیگر انواع دستگاه های الکترونیکی نسبت سیگنال به نویز است. نسبت سیگنال به نویز است که معمولاً به عنوان نسبت مقدار متوسط سیگنال خروجی به انحراف استاندارد آن تعریف شده است. رفتار سیگنال به نویز از دستگاه جذب در طیف هموگلوبین نشان داده شده در شکل F-25 نشان داده شده است. طیف در پایین شکل است $S/N = 5$ 100، و شما به راحتی می توانید انتخاب کنید از حداکثر جذب در طول موج ۵۴۰ نانومتر و ۵۸۰ نانومتر است. به عنوان S/N تنزل به حدود دو در طیف دوم از بالای شکل، قله به سختی قابل مشاهده است. جایی بین $S/N = 5$ ، 2 و $S/N = 5$ 1، قله در دسترس نباشد به سر و صدا ناپدید می شوند و غیر ممکن برای شناسایی هستند. به عنوان ابزار مدرن کامپیوتری و مدارهای الکترونیکی پیچیده کنترل تبدیل شده اند، روش های مختلف برای افزایش نسبت سیگنال به نویز خروجی دستگاه توسعه یافته اند. این روش ها عبارتند از فیلتر آنالوگ، قفل در تقویت، به طور متوسط واکن باری، صاف، و تبدیل فوریه.

به طور کلی، ما تابش IR را با اندازه گیری افزایش دمای یک ماده حساس حرارتی واقع در مسیر پرتو و یا با اندازه گیری افزایش هدایت الکتریکی یک عکس انجام مواد زمانی که آن را تابش IR را جذب تشخیص می دهد. از آنجا که تغییرات درجه حرارت ناشی از جذب انرژی IR کوچک هستند، درجه حرارت محیط باید به دقت کنترل برای جلوگیری از اشتباهات بزرگ است. سیستم آشکارساز اغلب حساسیت و دقت دستگاه IR رامحدود می کند.

آشکارسازهای فوتون:

انواع به طور گسترده استفاده از آشکارسازهای فوتون شامل لوله های عکس، لوله های چند برابر عکس، دیودها عکس سیلیکون، آرایه دیود حساس نسبت به نور، و دستگاه های انتقال بار مانند بار همراه و بار تزریق دستگاه است.

لوله های عکس و عکس لوله های چند برابر:

پاسخ یک لوله و یا یک عکس عکس نتایج چند برابر لوله از عکس اثر برق است. همانطور که در شکل نشان داده شده است ۲۵-۱۲، لوله عکس شامل یک کاتد استوانه عکس نیمه و یک آند سیم مهر و موم شده در داخل شیشه ای شفاف تخلیه و یا پاکت کوارتز است. سطوح مقعر کاتد پشتیبانی از لایه ای از مواد انتشار عکس، مانند فلزات قلیایی یا اکسید فلزی که زمانی که با توجه به انرژی مناسب تابش الکترون منتشر می کند. هنگامی که یک ولتاژ در سراسر الکتروود اعمال شود، الکترون ساطع عکس به آند سیم با بار مثبت جذب می کند. این الکترون ها تولید جریان عکس در مدار در شکل ۲۵-۱۲ نشان داده شده است. سپس این جریان می تواند تقویت شده و اندازه گیری شود. تعداد الکترون ها عکس خارج شده از کاتد عکس در واحد زمان به طور مستقیم به قدرت تابشی پرتو قابل توجه سطح متناسب است. با اعمال ولتاژ در حدود ۹۰ V یا بیشتر، همه این الکترون ها عکس ها در آند جمع آوری شده برای تولید یک جریان عکس دارد که آن نیز متناسب با توان تابشی از پرتو است. (عکس الکترون الکترونی است که از یک سطح حساس به عکس توسط تابش الکترومغناطیسی خارج هستند. در حال حاضر عکس در حال حاضر در یک مدار خارجی است که در آن میزان تخلیه از فوتوالکترون محدود است.)

لوله چند عکس (PMT) در ساخت و ساز شبیه به لوله عکس است، اما به طور قابل توجهی حساس تر است. فوتوکاتد شبیه به لوله عکس با الکترون در حال قرار گرفتن در معرض تابش های ساطع شده است. با این حال، به جای یک آند سیم تک، PMT دارای یک سری از الکترودهای به نام دینود است، همانطور که در شکل نشان داده شده است ۲۵-۱۳. الکترون ساطع شده از کاتد به سمت اولین دینود که ۹۰-۱۰۰ V مثبت نگهداری با توجه به کاتد شتاب است. هر فوتوالکترون شتاب که سطح دینود اعتصابات چندین الکترون، الکترون ثانویه نامیده می شود، که پس از آن شتاب به دینود 2، که برگزار شد از دینود 100-190 V مثبت تر است. باز هم، تقویت الکترون (GAIN) رخ می دهد. در آن زمان این فرایند در هر یک از دینود تکرار شده است، ۱۰۵-۱۰۷ الکترون ها را برای هر فوتون تولید شده است. این آبخار از الکترون است که در نهایت در آند جمع آوری شده به ارائه یک جریان متوسط است که بیشتر به صورت الکترونیکی تقویت شده و اندازه گیری شده است. (لوله های افزاینده فوتوالکتریک در

میان به طور گسترده استفاده می شود انواع مبدل برای تشخیص اشعه ماوراء بنفش / نور مرئی هستند. مزیت عمده عکس تقویت داخلی است. درباره ۱۰۶-۱۰۷ الکترون ها در آند برای هر فوتون که اعتصاب فوتوکاتد از یک لوله چند عکس (PMT) تولید می شود.)

شکل ۲۵-۱۲: لوله عکس و من به همراه مدار. در حال حاضر عکس های ناشی از تابش باعث ولتاژ (V 5 IR) در سراسر مقاومت اندازه گیری. این ولتاژ است که پس از آن تقویت شده و اندازه گیری شده است.

شکل ۲۵-۱۳: نمودار یک لوله چند عکس. (الف) عکس، (ب) مشخصات مقطعی. و (ج) نمودار نشان دادن قطبش الکتریکی دینود و اندازه گیری از فوتون. تابش قابل توجه کاتد حساس عکس (ب) منجر به الکترون ها عکس از اثر فوتوالکتریک می دهد. دینود D1 است در یک ولتاژ مثبت با توجه به کاتد عکس برگزار می شود. الکترون ساطع شده از کاتد به دینود اول جذب و شتاب در این زمینه است. هر الکترون قابل توجه دینود D1 در نتیجه منجر به ۲-۴ الکترون ثانویه است. این جذب به دینود D2، که دوباره با توجه به دینود D1 مثبت است. تقویت و در نتیجه در آند می تواند ۱۰۶ یا بیشتر شود. عامل تقویت دقیق آن بستگی به تعداد دینود و اختلاف ولتاژ بین هر دینود دارد. این تقویت داخلی به صورت خودکار یکی از مزیت های عمده ای از لوله های چند عکس است. با ابزار مدرن، از ورود پالس از فوتون های فردی را می توان شناسایی و شمارش به جای این که به عنوان یک جریان متوسط اندازه گیری شد. در این روش، به نام شمارش فوتون، در سطوح نور بسیار پایین سودمند است. (با ابزار دقیق الکترونیکی مدرن، ممکن است برای تشخیص پالس الکترونی ناشی از ورود فوتون فرد در کاتد عکس از است PMT. پالس شمارش، و شمارش انباشته اندازه گیری شدت تابش الکترومغناطیسی برخورد کننده به PMT است. شمارش فوتون سودمند است که شدت نور، یا فرکانس از رسیدن فوتون در فوتوکاتد، کم است.)

سلول های حساس به نور:

پیشنهاد منفی برای سنسورهای حساس به نور از یک فیلم نازک از یک ماده نیمه هادی تشکیل شده است، مانند سولفید سرب، کادمیوم تلورید جیوه (MCT)، و یا ایندیم آنتیمونید، اغلب روی یک سطح شیشه ای نارسانا سپرده و مهر و موم شده در پاکت را ترک کردند. جذب تابش توسط این مواد را ترویج الکترونیهای ظرفیتی نارسانا به حالت انرژی بالاتر، که باعث کاهش مقاومت الکتریکی نیمه هادی است. به طور معمول، رسانای نور در سری با منبع ولتاژ و بار مقاومت قرار داده، و افت ولتاژ در سراسر مقاومت

بار به عنوان یک اندازه گیری از قدرت تابش پرتو تابش می کند. آشکارسازهای PBS و InSb کاملاً مردمی در منطقه نزدیک به IR از طیف است. آشکارساز MCT در مناطق اواسط و دور IR مفید است که با مایع N₂ سرد برای به حداقل رساندن سر و صدا حرارتی است. این نرم افزار مهم است در فوریه مادون قرمز تبدیل طیف است.

دیوهای سیلیکون عکس و عکس دیود:

سیلیکون کریستالی نیمه هادی، ماده که هدایت الکتریکی کمتر از یک فلز، اما بیشتر از یک عایق الکتریکی است. سیلیکون یک عنصر گروه IV است و در نتیجه دارای چهار الکترونهای ظرفیتی است. در یک کریستال سیلیکون، هر یک از این الکترون ها با الکترونها از چهار اتم سیلیکون دیگر ترکیب به شکل چهار پیوند کووالانسی است. در دمای اتاق، تحریک حرارتی کافی در این ساختار برای آزادسازی یک الکترون گاه به گاه از حالت متصل به آن رخ می دهد، خروج از آن را به صورت رایگان به حرکت در سراسر کریستال است. تحریک حرارتی یک الکترون برگ پشت یک منطقه با بار مثبت یک سوراخ، که، مانند الکترون نیز همراه نامیده می شود. مکانیسم حرکت سوراخ گام به گام است، با یک الکترون محدود از یک اتم سیلیکون همسایه پریدن به منطقه الکترون کمبود (سوراخ) و در نتیجه یکی دیگر از سوراخ مثبت در پی آن ایجاد می شود. حرکت الکترون و حفره در جهت مخالف در نیمه هادی ها منبع هدایت در این دستگاه است. (یک نیمه هادی یک ماده با خاصیت هدایت نهفته است که بین یک فلز و یک دی الکتریک که (عایق) می باشد.)

هدایت از سیلیکون را می توان تا حد زیادی با دوپینگ افزایش یافته است، یک فرایند است که در آن مقدار کنترل شده کوچک (حدود ۱ پی پی ام) از یک عنصر گروه V یا گروه III به طور یکنواخت در سراسر بلور سیلیکون توزیع شده است.

به عنوان مثال، وقتی که یک کریستال است با یک عنصر گروه V، مانند آرسنیک دوپ، چهار نفر از پنج تن از الکترونهای ظرفیتی از فرم ناخالص ساز ها پیوند کووالانسی با چهار اتم سیلیکون ترک یک الکترون آزاد برای انجام (شکل ۲۵-۱۴ را ببینید). هنگامی که سیلیکون است با یک عنصر گروه III، مانند گالیم، که اما سه الکترونهای ظرفیتی، بیش از سوراخ توسعه، همچنین افزایش هدایت دوپ (شکل ۲۵-۱۵ را ببینید). یک نیمه هادی شامل الکترون (بار منفی) است نیمه هادی نوع n نامیده می شوند، و شامل بیش از سوراخ (بار مثبت) نوع p است. در نیمه هادی نوع n، الکترونها حامل اکثریت. در یک نوع p، حفره ها حامل اکثریت است.

فن آوری سیلیکون در حال حاضر آن را ممکن می سازد برای ساخت آنچه که یک اتصال PN یا یک دیود PN، که رسانا در یک جهت و نه در دیگر نامیده می شود. شکل ۲۵-۱۶ شماتیک از یک دیود سیلیکون است. اتصال PN به عنوان یک خط نقش بر آب از وسط از کریستال نشان داده شده است. سیم برق به هر دو انتهای دستگاه متصل شده است. شکل ۲۵-۱۶ نشان می دهد که محل اتصال در حالت انتقال آن، در جایی که ترمینال مثبت یک منبع DC به ناحیه p و ترمینال منفی به ناحیه n متصل شده است. دیود رو به جلو در این شرایط مغرضانه گفته می شود. الکترون اضافی در ناحیه n و حفره مثبت در ناحیه p به سمت محل اتصال، جایی که آنها ترکیب و نابودی یکدیگر حرکت می کند. ترمینال منفی منبع تزریق الکترون های جدید به منطقه N، که می تواند فرآیند هدایت ادامه دهد. ترمینال مثبت عصاره الکترونها از ناحیه p، در نتیجه باعث ایجاد حفره های جدید که رایگان برای مهاجرت به سمت محل اتصال PN است.

دیودها عکس های نیمه هادی دستگاه PN-محل اتصال که با تشکیل جفت الکترون حفره به نور تابشی پاسخ می دهند. هنگامی که یک ولتاژ به دیود PN به طوری که نیمه هادی نوع p با توجه به نیمه هادی نوع n منفی است اعمال شود، دیود گفته می شود که گرایش معکوس شود. شکل ۲۵-۱۶ رفتار یک دیود سیلیکون تحت بایاس معکوس را نشان می دهد. حامل اکثریت هستند به دور از محل اتصال کشیده شده، یک لایه تخلیه نارسانا است. رسانش تحت بایاس معکوس تنها حدود ۱۰۲۶-۱۰۲۸ که تحت تاثیر رو به جلو است. به عبارت دیگر، یک دیود سیلیکون انجام در یک جهت و نه در دیگر و گفته می شود که یک یکسو کننده جاری است. دیود سیلیکون معکوس بایاس می تواند به عنوان یک مبدل اشعه خدمت به دلیل فوتون اشعه ماوراء بنفش و مرئی به اندازه کافی پر انرژی برای ایجاد الکترون و حفره های اضافی زمانی که آنها اعتصاب لایه تخلیه محل اتصال PN است. در نتیجه افزایش فعلی می توان اندازه گیری و به طور مستقیم به قدرت تابشی متناسب است. آشکارساز سیلیکونی حساس تر از یک لوله خلاء عکس ساده اما حساس کمتر از یک لوله افزایش فوتوالکتریک است.

آشکارسازهای دیود آرایه: دیودهای عکس سیلیکون مهم تبدیل شده اند به تازگی به دلیل ۱۰۰۰ یا بیشتر می تواند در کنار بر روی یک چیپ سیلیکونی کوچک با عرض دیود فرد بودن تنها در مورد ۰/۰۲ میلی متر ساخته شده است. با یک یا دو نفر از آشکارسازهای دیود آرایه قرار داده شده در امتداد طول هواپیما فاصله کانونی یک مونوکروماتور، تمام طول موج گذشت می تواند به طور همزمان تحت نظارت، به این ترتیب طیف شکلک ممکن است. اگر تعداد اتهامات نور ناشی از در واحد زمان است بزرگ نسبت به حامل های بار حرارتی تولید شده، در حال حاضر در یک مدار

خارجی، در شرایط معکوس بایاس شده است، به طور مستقیم به این حادثه قدرت تابشی مربوط است. آشکار سازهای فوتودیود سیلیکونی بسیار به سرعت در حال پاسخ، معمولاً در نانو ثانیه است. آرایه دیود همچنین می تواند به صورت تجاری با دستگاه های جلویی به نام تقویت کننده های تصویر به ارائه سود و اجازه می دهد تشخیص سطوح نور کم گرفته شود.

دستگاه انتقال بار: آرایه دیود حساس نسبت می تواند عملکرد لوله های افزایش یافته فوتوالکتریک از نظر حساسیت، محدوده دینامیکی، و نسبت سیگنال به نویز مطابقت ندارد. بنابراین، استفاده از آنها به شرایط محدود که در آن مزیت چند مهمتر کاستی های دیگر خود را شده است.

(فوتودیود سیلیکونی یک دیود سیلیکون معکوس بایاس شده است که برای اندازه گیری قدرت تابشی استفاده می شود.)

ترجمه مبانی شیمی تجزیه

مترجم:

مرضیه درویشی

ترجمه شکل

شکل ۱) باز خوانی رقمی-محفظه دستگاه الکترولیز-انتخاب طول موج-تنظیم ۰٪-تنظیم ۱۰۰٪

شکل ۲) عدسی زمینه-لامپتنگستن-شبكة-هدایت روشنایی-صافی-قسمت ورودی-عدسی قابل مشاهده-طول موج میله سرب-مسدود کردن-نمونه-جامد حالت اشکار ساز

شکل ۵-۱۹-۲- در ۲۰ در طیف نگار یک فتوگراف در ۱ نمایش داده شده است. در ۲ یک دیاگرام نوری میبینیم. نور فیلامنت تنگستن عبور میکند از داخل شکاف تک نگار, بازتاب شبکه ای از پراش نور و طول موج انتخابی از نوار میانی عبور میکند و خارج میشود از شکاف داخلی اتاق نمونه. تقویت میکند و نمایش می دهد در حالت جامد آشکار ساز معکوس مسکند نور قوی که داخل یک سیگنال مربوطه الکترونیکی تقویت میکند و نمایش میدهد در نمایشگر.

طیف ۲۰۰ معکوس میکند باریکه نوری را در دمای علمی فیشر تواضع دارد و به طور جدا از آن حفاظت می کند.

شعاع سیگنال سندهایی از الگوی بجا را ترسیم میکند و در بالا دنباله ی مقداری از اندازه جذب یک سیگنال طوج موج فوران میکند, در جهت سادگی ابزارها از ابزار و بهای کم و برای سهولت ارائه جداگانه, مزیت حفاظت چندین ابزارها از هزار تا چندین هزار دلار می باشد. علاوه بر آن, اساس شعاع سیگنال چند مجرائی پایه وسیله ها در آرایش آشکار سازها در جاهای زیادی قابل استفاده در بند ۲۵-۳ مطرح شده است.

۲۵-۳ ابزار نور افکن :

بسیاری از نور نور سنج های جدید و طیف نگارها اساسشان در دو برابر شدن شعاع زمینه است. شکل ۲۵-۲۰ نمایش می دهد دو برابر شدن شعاع زمینه های (بی و سی) در مقایسه با آرا.

ابزار هایی برای نور سنج نوری:

ترجمه شکل آ) عبور میکند- فیلتر یا تک نگتر – دوربین عکاسی – سل نمونه – سل منبع – نور سنج – تقویت میکند- خروجی خوانده شده

ترجمه شکل بی) عبور میکند- فیلتر یا تک نگار – دوربین عکاسی- پرتو شکافته- آئینه – سل نمونه- سل منبع – نور سنج (۱)- نور سنج (۲)- تقویت کننده مختلف – خروجی خوانده شده

ترجمه شکل سی) عبور میکند – فیلتر یا تک نگار – ناحیه آئینه – سل منبع – آئینه شبکه ای- سل نمونه – آئینه – ناحیه آئینه – دید جلو آئینه- نمای پشت-نور سنج- تقویت کننده – آشکار ساز بدون اثر

شکل ۲۵-۲۰- ابزار زمینه برای طیف هایی دیدن (یو وی) یا طیف نگار ها :

گوشه کتاب ۷۱۲

در (آ) یک شکل نور افکن نمایش داده شده ,تابش برای فیلتر یا مونو کروماتور عبور کننده از میان هر یک از این دو تا سل منبع و سل نمونه بعد از نور سنج گیر است.

در (بی)یک دوتایی نور افکن در فضای ابزار نمایش داده شده است در این ابزار انعاس می یابد برای فیلتر یا مونو کروماتور در داخل دو نور افکن در یک زمان شکافته شده , عبور میکند از میان سل های منبع و نمونه بعد از دو گیرنده مطابق نور سنج ها .

در دوتایی نور افکن ها در موقعیت ابزار (سی) نور افکن به طور متناوب میفرستد در میان سل های منبع و نمونه بعد از شکافتگی یک شکل نور سنج . یک دوره عمدتا چند میلی ثانیه به طور جداگانه نور افکن ها عبور می دهد انها را از میان دو سل.

متن صفحه ۷۱۲:

شکل نور سیستم (آ)، شکل ۲۵-۲۰ (بی) - مثال می زند یک نور افکن دو تایی در فضای وسیله در هر دو نور افکن نمونه با یک آینه (وی) شکل شکافنده ی نور افکن می نامند ، یک نور اکن عبور میکند از میان یک منعکس کننده انتخابی یک نور سنج و دومین عبور در یک زمان بین نمونه و دومین تطابق نور سنج.

دومین تولید افزایش یافته سهم آن ها در لگاریتم سهم آن ها را میگیرند، الکترونیکی یا محاسبه می کنند و نمایش می دهند در تولید وسیله.

شکل ۲۵-۲ (سی) مثال میزند یک نور افکن دو تایی در طیف سنج در این زمینه و نور افکن جدا میکند در زمان به وسیله یک ناحیه ی آینه چرخشی که هدایت میکند تمام سل وقتی که در میان نمونه سل است .

تپیدن از انعکاس تا وقتی که به وسیله ی آینه ی دیگر که پخش میکند در منبع نور افکن و منبع نمونه نور افکن در آشکار ساز . نور افکن دوتایی در زمان نزدیک شدن عموماً ترجیح داده شده سراسر نور افکن دوتایی در فضا زیرا دشواری در تطابق در آشکار ساز است.

صفحه ۷۱۳ :

نور افکن دوتایی وسیله های ارائه بهتر که وقتی آنها جبران میکند برای همه اما بسیاری نوسان تند در نوسان بازده عبور میکند . یه علاوه نور افکن دوتایی زمینه تمام دنباله منبع برای ثبت پیوسته از طیف جذبی است .

۲۵ (بی) - ۳ : ابزار های چند مجرای:

دیود نوری را منظم میکند و شارژ وسایا انتقالی را و مطرح می کند در بند ۲۵ (آ) - ۴ و اساس ابزارهای چند مجرای برای جذب (یو وی) دیدنی هستند . این ابزارها معمولاً از یک پرتو زمینه مثال می زند در شکل ۲۵-۲۱ . به وسیله ی سیستم های چند مجرای، سیستم های پراکنده کننده است یک طیف سنج شبکه ی جایگاه بعد از نمونه یا منبع سل است . دیود نور منظم میکند در جایگاه یک صفحه ی مرکزی از طیف سنج . این آشکار ساز اجازه میدهد چند مجرا از یک

طیف با تک پرتو زمینه نظم می دهد , جریان تاریکی را به دست می آورد و ذخیره می کند در حافظه ی کامپیوتر . بعد از آن , طیف منبع گرفته میشود و ذخیره می شود در حافظه بعد از جریان کاهشی تاریکی .

در آخر , طیف خام از نمونه گرفته می شود و بعد از جریان کاهشی تاریکی ارزش نمونه تقسیم می شود به وسیله منبع پخش کننده هر طول موج انتخابی از هر گروه طیف جذبی .

ابزار چند مجرایی می تواند همچنین تربیب بدهد در برتو دو تایی در زمان ثبت طیف سنج ها . طیف سنج نمایش می دهد در شکل ۲۵-۲۱ می تواند تنظیم کند به وسیله اکثر کامپیوتر های شخصی .

ابزارها (بدون کامپیوتر) می توانند خریداری کنند در حدود ده هزار . چندین کارخانه ابزار متحد شدند و نظم دتدند سیستم های آشکار کننده با تار چشمی جستجو کردند که انتقال می دهد روشنایی از نمونه . این ابزارهای چند مجرایی در مکان مناسب اجاره می دهند در مکان مناسب که حرکت می کند در طیف نما.

۲۵-(سی) طیف نگار فرسرخ :

دو نوع از طیف نگار ها هستند که استفاده می شود در طیف نمای (آی آر): نوع پراکنده کننده و گونه ی تغییر شکل یافته فوریر

دستگاه های (آی آر) قدیمی تر بودند تقریبا , همیشه پراکنده کننده زمینه نور – دوتایی بودند بعد از نور دوتایی در زمان گوناگونی نمایش داده شده در شکل ۲۵-۲۰-(سی) به جز مکانی از قسمتی از سل به وسیله منبع تک نگار بود , بر می گرداند . در بسیاری ابزارهای (یو وی) دیدنی سل تعیین می کند بین تک نگار و آشکار گر در گذشته اجتناب می کردند از نور سنج ها در نمونه , که ممکن است اتفاق افتد اگر نمونه , آشکار هستند با شدت زیاد از منبع .

ترجمه شکل :

طیف سنج - حائل انحراف روشنائی تصفیه کننده- منبع عدسی - شکاف - شبکه
- لامپ تنگستن - لامپ دوتریوم- منبع عدسی - صف دیود نوری

پاورقی:

مگر اینکه طور دیگر ثبت شود و مندرجات در این صفحه هستند اطلاعات
مذاکره شده .

صفحه ۷۱۴:

ثبت میکند دیود نوری و منظم می کند ابزارهای اجتناب کننده این موضوع بدین
ترتیب کوتاه میکند زمان ترائه نمونه نور افکن را . تابش فروسرخ در تقابل به
مقدار کافی فعال نیست . سبب ترکیب طیف ها می شود . همچنین , بسیاری
هستند ساع کننده خوبی از تابش (آی آر) . به این دلیل عامل مشترک در تقسیم
کردن نمونه است معمولا تعیین کننده محل بین منبع و تک نگار در یک ابزار
(آی آر) .

در ابتدا مطرح شده است در این قسمت ترکیب کننده از ابزار های (آی آر)
اختلاف مهم آن ابزار های دیدنی (یو وی) است . همچنین منبع (آی آر) در نوبت
جامد است و آشکار ساز های (آی آر) واکنش نشان می دهد سریع تر نسبت به
فوتون ها . به علاوه ترکیب کننده نوری از ابزارهای (آی آر) ایجاد می کنند و
جلا می دهند نمک ها از قبیل سدیم کلرید یا پتاسیم برمید .

وقتی که فروسرخ فوریر تغییر شکل می یابد طیف نگار اول ظاهر شده است در
محل , در ابتدای ۱۹۷۰ . آن ها بزرگ , گران (بیشتر از صد هزار دلار) بودند و
لازم داشتن , تکرار شوند تنظیمات مکانیکی . به این دلیل خودشان به کار می
بودند و محدود می کردند در خواست های خاص را که مشخصه خاص آن ها
(سرعت زیاد , نتیجه عالی , حساسیت بالا و طول موج دقیق عالی و دقت)
واجب بودند . بعد از ۱۹۹۰ و اگر چه ابزارهای فروسرخ تغییر شکل یافته
فوریر اندازه ی سر سکو تغییر کرده بود و بسیار معتبر و آسان محافظت می کنند

. به علاوه ,مدل های نمونه همین طور تکرار طیف نگار پراکنده کننده است .
بنابراین, ابزارهای فرسرخ تغییر شکل یافته فوریر نشان می دهند ابزارهای
پراکنده کننده بزرگ را در بسیاری از آزمایشگاه ها ابزارهای انتقال فرو سرخ
پرتو (آی آر) شامل عنصر پراکنندگی می باشند و طول موج ها را دریافت می
کند و می شمارد ,در یک زمان . در عوض یک تک نگار که طول قسمت
تداخلی را استفاده می کند , الگو های تداخلی را تولید می کند و شامل می شود
اطلاعات طیف فرو سرخ را . تعدادی از انواع منابع مورد استفاده در ابزارهای
پراکنده کننده ,مورد استفاده قرار می گیرد در طیف نگار های فرو سرخ فوریر
تغییر شکل یافته . ترانسفورماتور ها هستند به طور نمونه تراکسین سولفات یک
ایجاد کننده قطب الکتریکی ترانسفورماتور یا جیوه کادمیوم تلورید هادی نور
است . در دسته به دست آوردن تشعشع نیرو کار کرده طول موج اندازه گیری
میانی با ترکیب منبع در هر راه که می تواند بفهمند به وسیله شیوه ی ریاضیات
از انتقالات فوریر . این عملکرد نیازمند سرعت بالا انجام محاسبات ضروری
کامپیوتر است . نظریه اندازه گیری انتقالات فوریر مطرح می کند در نمایه ۲۵-۷-۱۲ .

بسیاری جای ویژه ای طیف فرسرخ تغییر شکل یافته از یک تک پرتو ایت .
در دسته جمع کردن طیف از نمونه اولین طیف زمینه به دست می آید به وسیله ی
انتقالات فوریر از نمودار تداخلی زمینه (حلال ,آبپوشیده , دی اکسید کربن) بعدا
, طیف نمونه هست که به دست می آورند . در آخر ,نسبت طیف نمونه تک پرتو
که زمینه طیف محاسبه می شود واندازه گنجایش یا انتقال در برابر طول موج یا
عدد موج نمایش می دهد . بعد از آن جای ویژه ابزارها پاک می کند طیف نگار
را با ساکن یا خشک ,دی اکسید کربن آزاد هوا تبدیل می شود به زمینه ی جذبی
از بخار آب و دی اکسید کربن . فایده زیاد ابزار فرو سرخ فوریر تغییر شکل
یافته در حدود ابزار پراکنده کننده شامل سرعت بهتر و حساسیت و نیروی گرد
آوری نور بهتر و درجه بندی دقت طول موج بیشتر ,زمینه مکانیکی نمونه و
زودودن مجازی از هر سهم از نور سرگردان و انتشار (آی آر) . به واسطه این

برتری تقریباً همه ی ابزارهای جدید (آی آر) دارای سیستم فرسرخ تغییر شکل یافته هستند .

کنار صفحه ۷۱۴ :

اولی (آلبرت آبراهام میشلسون (۱۹۳۱-۱۸۵۲۹) بود یکی از موید و مبتکران اهل آزمایش در همه زمان ها . او بود یک صاحب درجه در دانشگاه نیروی دریایی ایالت متحده آمریکا و سرانجام استاد فیزیک در دانشگاهی از شیکاگو شد . او دگرگون کرد ملاک هایی موازی در تاسیس برای دید تازه از دانشگاه , او اختراع کرد انداگیری تداخل را که شرح داده در تمایه ۷-۲۵ . تعیین می کند که اثر حرکت زمین در شتاب نور_ برای بسیار اختراع هایش و در خواست مطالعه از روشنایی و میشلسون جایزه نوبل سال ۱۹۰۷ را گرفت .

در زمان مرگش , میشلسون و همکارش قصد داشتند اندازه سرعت روشنایی در مقیاس میل گرفتن خلا مکان مجزا در چه مقدار در ایروان کالیفرنیا .

دومی) ابزار تغییر شکل دادن فوریر آشکار میکند , همه طول موج (آی آر) در همه حال . آن ها نور بزرگتر گرد آورنده نیرو نسبت به ابزار های پزاکندگی در نتیجه دقت بهتر است . اگرچه محاسبه می کردند از تغییر شکل دادن فوریر با محاسبات زیاد آن ها .

آسان ترین انجام شونده با سرعت بالا کامپیوترهای شخصی و اختصاص می دادند به خودشان .

نمایه صفحه ۷۱۵ :

چگونه یک طیف سنج تغییر شکل یافته فرسرخ فوریر کار می کند؟
طیف سنج فرسرخ فوریر تغییر شکل یافته مورد استفاده یک مبتکر اختراع می نامند , اندازه گیری تداخل میشلسون هر کدام توسعه بود در سال های بسیار قبل توسط آلبرت آبراهام میشلسون برای ساختن مختصر و مفید اندازه گیری طول موج تابش الکترو مغناطیسی و برای ساختن

باور نکردنی و دقیق مسافت اندازه گیری ها . قانون هایی از اندازه گیری تداخل مورد استفاده هستند در بسیاری زمینه ی علمی شیمی , فیزیک , علوم مقیاسات , و کار بست پذیر در بسیاری ناحیه ها از طیف الکترو مغناطیسی .

یک الگو از یک مقیاس تداخل میشلسون را نمایش می دهد در شکل ۶-۲۰-۲۵ عبارت است از یک موازی ساز منبع روشن , نمایش می دهد در سمت چپ از الگو یک آینه ساکن بالا , یک آینه متحرک در راست و یک شکافت دهنده ی نور و یک آشکار ساز منبع روشن ممکن است پیوسته منبع در طیف نگار تغییر شکل یافته فروسرخ فوریر یا ممکن است منبع تک نگار هم چنین لیزری یا یک لامپ سدیم برای دیگر استفاده شود هم چنین برای استفاده دیگر برای مثال اندازه گیری فاصله در آینه ها, دقت جلا دادن , شیشه فرا بنفش بایک با یک انعکاس پوشش بخارته نشین در جلوی سولفات ها, در آینه ی متحرک معمولا چند صعود کننده در باریکه ی معین در بردارد که اجازه می دهند, حرکت کند در امتداد جستجوگر از تابش نور هنگامی که باقی منده ستونی را در الگونمایش می دهد.

کلید بهره برداری از تداخل شکاف دهنده نور هنگامی که اندکی نقره فام شدن آینه مانند دو راه آینه ها بعد از دیدن جزئی ذخیره می کند وجلا می دهد اتاق کنترل را. شکاف دهنده نور اجازه می دهد یک شکستنی از پایین افتادن نور در گذشته از میان آینه و شکستنی دیگر انعکاس یابد. این دستگاه کار می کند در هدایت هر دو بنابراین سقوط نور است اندکی انعکاس می شود و اندکی انتقال می یابد .

برای سادگی ما استفاده می کنیم از منبع روشن ما که خط آسمانی از یک لیزر یون آرگون . پرتو (آ) از منبع برخورد می کند در شکاف دهنده ی نور می پوشا ند در طرف روشن بنابراین پرتو (آ) داخل شیشه اندکی منعکس می شود خارج طرف پوشانده شده . اگر پدیدار شود به واسطه ی شکاف دهنده نور از پرتوی (آ پیرین) و حرکت می کند به

طرف بالای شکاف دهنده ی نور. قسمتس از پرتو سپس انتقال می یابد به طرف پایین از میان شکاف دهنده ی نور به سوی آشکار ساز, اگر نور تلف شود مقدار زیادی از آن بر اثر متقابل هر کدام .

ترجمه شکل :

آئینه ساکن – آئینه متحرکت – آشکار ساز – نمونه – شکافنده ی نور – منبع

شکل ۶-۲۵ (اف) الگویی از یک تقایل میشلسون است . یک پرتو در نتیجه منبع روشن سمت چپ است , شکافنده به سوی دو پرتو به وسیله ی شکاف دهنده ی پرتو . دو پرتو حرکت می دهد در باریکه جدا و برخورد می کنند در آشکار ساز دو پرتوی (آ پیرین و ب) برخورد میکنند در تعدادی ناحیه از فضا و به واسطه ی یک الگو های تداخل . آئینه متحرک در سمت راست حرکت می کند و الگو های تداخل انتقال می دهند سر تا سر آشکار ساز و نوسان گر علامت نوری . نتیجه انعکاس طیف تداخلی ثبت می کند و استفاده می کند از یک اندازه از نیروی انتشار پرتو همه ی طول موج های یک جاذب نمونه هست پس از داخل شدن داخل پرتو و یک نمونه طیف تداخلی ثبت میشود. دو طیف تداخلی هستند پس استفاده میشود از کامپیوتر در جذب طیف نمونه.

ترجمه مبانی شیمی تجزیه

مترجم:

پریسا ایمانی

«وسایل برای طیف سنج نوری»

اثر شبکه‌ای آینه‌ی ثابت و پرتو شکاف دهنده، چنددستی و پراکنده شدن تلاقی پرتو A در ردیاب است. (پرتو A'). در فعل و انفعال اولیه‌اش توسط پرتو شکاف دهنده، چنددستی پرتو A ، پرتوها را به طرف راست آینه‌ی متغییر پراکنده کرده است مانند پرتو B . پس از آن به سمت چپ پرتو شکاف دهنده منعکس شده است. جایی که منعکس شده است به سمت پایین ردیاب است. با هم ترازوی دقیق، اصابت هر دو پرتوی B و A' در ردیاب، در یک نقطه‌ی مشابه است. روی هم رفته، هدف دخالت فیزیک نور، شکافتن پرتو برخوردی، دو پرتو است که در میان فضا در امتداد مسیره‌های جداگانه حرکت می‌کند و پس در ردیاب از هم جدا می‌شوند. در این، ناحیه هست که دو پرتو یا جبهه‌ی امواج رادیویی برای تشکیل الگوی تداخل متقابلاً عمل می‌کند. اصل بنیاد الگوی تداخل در شکل $25F - 7$ نشان داده شده است، که نمایش دو بعدی فعل و انفعال دو موج رادیویی کروی شکل است. پرتو A' و پرتو B همگرا شدن و همانند دو نقطه‌ی منبع نمایش نور متقابل عمل کردن. در بخش بالایی تصویر. هنگامی که دو پرتو با هم تداخل می‌کنند. الگویی شبیه به آنچه که نشان داده شده است را تشکیل می‌دهند. در مناطقی که امواج به طور سازنده با هم تداخل می‌کنند، نوارهای روشنی ظاهر می‌شوند و در جایی که تداخل ویرانگرا اتفاق می‌افتد نوارهای تیره‌ای تشکیل می‌شود. نوارهای تیره و روشن، در چین‌های تداخل، نامیده می‌شود. این چین‌ها در ردیاب همانند تصویر خروجی در شکل پایینی نشان داده می‌شود.

زیر شکل: تصویر $25 F - 7$: نمایش دو بعدی تداخل امواج رادیویی

دو رنگی تناوب یکسان پرتو A' و پرتو B در شکل بالا، الگوی تداخل در وسط، و تداخل، امواج رادیویی به صورت سازنده و به صورت مخرب .

تصویر نشان می‌دهد در پایین خروجی تداخل میشل سان را در حالت افقی و عمودی.

«طیف‌سنجی مادون قرمز»

در تفسیرهای نخستین تداخل میشل‌سان، ردیاب توسط تلسکوپ و چشم بشر را حمایت می‌کند. چین‌ها به واسطه‌ی تلسکوپ شمارش یا اندازه‌گیری می‌شود. هنگامی که آینه‌ی متحرک در سرعت ثابتی به سمت چپ حرکت می‌کند.

رفته رفته الگوی تداخل از ماورای ردیاب به سرعت می‌گذرد در حالی که مسیری که پرتو B حرکت می‌کند رفته رفته کوتاه می‌شود. شکل الگوی تداخل به همان صورت باقی می‌ماند اما موقعیت تداخل سازنده و مخرب تغییر جهت می‌دهد در حالی که اختلاف مسیر تغییر می‌کند. برای مثال، اگر طول موج لیزر منبع‌ها باشد در حالی که ما آینه را به مسافت حرکت دهیم، اختلاف مسیریابین دو پرتو با تغییر می‌کند و جایی که ما پرتو سازنده را داشتیم، اکنون پرتو مخرب را داریم.

اگر ما آینه را یک دیگر حرکت بدهیم، اختلاف مسیر دوباره تغییر می‌کند و ما دوباره به تداخل سازنده بر می‌گردیم. هنگامی که آینه حرکت می‌کند، در موج رادیویی در فضا، نسبت به یکدیگر تغییر مکان می‌دهند و تناوب چین‌های تیره و روشن از ردیاب می‌گذرد نظیر آنچه که در شکل نشان داده شده است. در ردیاب، ما منحنی شدت سینوسی را در عکس پیدا کردیم. این منحنی (منحنی تداخل) نامیده می‌شود. اگر شبکه‌ای حرکت یکسان پایدار آینه که شدت روشنی در خروجی تداخل است، به صورت اصولی تنظیم شده یا تغییر داده شده است در یک راه کنترل شده به صورت دقیق، همان‌طور که در شکل نشان داده شده است.

با تکرار، تداخل آینه در سرعت ثابت و کنترل شده حرکت می‌کند. راه دقیق‌تر و بهتری برای تنظیم کردن حرکت آینه وجود دارد که تداخل موازی ثانویه را به کار می‌برد. در این مثال ما فقط فرض می‌کنیم که می‌توانیم اندازه بگیریم و یا تنظیم کنیم پیشرفت آینه را و می‌توانیم به طور قابل ملاحظه‌ای هر حرکت ناپداری را جبران کنیم.

زیر شکل: تصویر شکل منحنی تداخل در بازده تداخل میشل‌سان: الگوی تداخل در بازده تداخل که نتیجه‌ی تشکیل منبع تک رنگی می‌باشد. سیگنال متغیر به صورت سینوسی، در ردیاب.

توسط الگوی تولید شده است. بسامد سیگنال در . الگوی تداخل در بازده تداخل یک نتیجه‌ی تشکیل منبع دورنگی می‌باشد. سیگنال ترکیبی که تولید شده است توسط الگوی تداخل. همان‌طور که در ردیاب پایین آمده است. طیف مساعد بسامد منبع دورنگی.

«وسایل برای طیف‌سنجی نوری»

تداخل میشل‌سان را منبع تک رنگی دایر کردیم که آن سیگنال متنوعی را به صورت سینوسی در ردیاب تولید می‌کرد، هنگامی که در سرعتی ثابت حرکت می‌کرد. اکنون، ما باید تحقیق کنیم و اطلاعات مقدماتی را به دست آوریم که چه اتفاقی افتاده است برای سیگنال‌ها یکبار دیگر، که ثبت شده است.

گر چه ویژگی‌های تداخل میشل‌سان بیش از یک قرن شناخته شده است و ابزار ریاضی برای سرو کار داشتن با اطلاعات در فضا تقریباً دو قرن بوده است، ابزار نمی‌توانست طبق روال برای طیف بی استفاده شود تا این که پیشرفت‌هایی اتفاق افتاد. ابتدا کامپیوترهای سرعت بالا، کم‌خرج در دسترس بودند، دوم روش‌های مناسب به طور قابل شمارش اختراع شد برای به کار بردن شمار زیادی از محاسبات روتین که باید برای اطلاعات خام به دست آمده در آزمایشات تدافعی به کار برد. به طور خلاصه اصول ترکیبی فوریر و آنالیز آن به ما می‌گوید که هر شکل موجی می‌تواند نشان داده شود به عنوان ردیفی از شکل موج سینوسی و به طور متناسب ، هر ترکیب شکل موج سینوسی می‌تواند تبدیل شود به یک سری فرکانس سینوسی.

ما می‌توانیم این عقیده را به کار ببریم برای سیگنال سینوسی ردیاب در خروجی تداخل میشل‌سان که در شکل نشان داده شده است. اگر در تصویر ما سیگنال را برای آنالیز فوریر از راه محاسبه‌ی علمی کامپیوتری تحت کنترل در بیاوریم که آن تغییر شکل فوریر اول نامیده می‌شود. ما طیف بسامد را به دست می‌آوریم که در تصویر نشان داده شده است.

توجه کنید که در شکل موج اصلی در شکل سیگنالی وابسته به زمان است. خروجی حاصل از سیگنالی وابسته به بساعد است. به عبارت دیگر، در قلمرو زمان فراوانی سیگنالها را در بر می گیرد و در قلمرو فرکانس ، توان را به آنها بر می گرداند. از آنجایی که بازده تداخل موج سینوسی متعلق به فرکانس سیگنال است، طیف بسامد نشان می دهد، خنثی کردن فرکانس را (فرکانس موج سینوسی اصلی). این فرکانس متناسب با فرکانس چشمی توسط منبع لیزر انتشار می شود اما به مقدار کمتری، به طوری که آن می تواند اندازه بگیرد و به صورت الکترونیکی با مهارت انجام شود. اکنون ما تداخل را اصلاح می کنیم یا تغییر می دهیم آن را به طوری که ما می توانیم موج سینوسی ثانوی را در خروجی به دست آوریم. یک راه برای انجام دادن این هست که به سادگی طول موج ثانوی برای منبع نورمان اضافه شود. به طور تجربی، لیزر ثانویه یا نور تک رنگی دیگر در ورودی تداخل به ما پرتویی می دهد که شامل دو طول موج می باشد. برای مثال به ما اجازه می دهد فرض کنیم که طول موج ثانویه یک چهارم آن طول موج اولیه مان است، به طوری که فرکانس ثانویه است.

به علاوه ، ما فرض می کنیم که شدت آن شدت نور اصلی مان است. در نتیجه، پیدایش سیگنال در خروجی تداخل الگوی مختصر پیچیده ای را نمایش می دهد نسبت به آن که در مثال طول موج واحد هست همان طور که در شکل نشان داده شده است. نقطه ی سیگنال ردیاب مانند مجموع دو موج سینوسی ظاهر می شود همان طور که در شکل نمایش داده شده است. ما در آن هنگام را برای سیگنال سینوسی پیچیده برای تولید طیف بسامد به کار می بریم. تصویر .

این طیف فقط در فرکانس در را معدوم می کند و اندازه های نسبی در فرکانس متناسب هستند برای دامنه های دو موج سینوسی که سیگنال اصلی را درست می کند، دو فرکانس مشابه دو طول موج در منبع تداخل هستند و توان و قدرت منبع را در دو طول موج آشکار می کند. در تصویر نشان می دهد که چگونه تداخل میشل سان در آزمایشات علمی استفاده شده است و ما نور روشن ورودی را به

صورت پی‌درپی قرار می‌دهیم در تصویر دیده می‌شود که شامل شمار زیادی از طول موج در ورودی تداخل می‌باشد. همان‌طور که آینه در طول مسیر خودش حرکت می‌کند تمام طول موج‌ها به‌طور همزمان تنظیم می‌شوند. منحنی تداخل شامل تمامی اطلاعاتی است که ما در آزمایش طیف‌سنجی راجع به شدت منبع در تمامی طول موج‌های ترکیب شونده نیاز داریم. همان‌طور که در مبحث قبلی اشاره شد، فواید زیادی برای به دست آمدن شدت اطلاعات در راه وجود دارد، که کمتر از کاربرد طیف‌سنج است.

طیف منبع نور روشن پی‌درپی.

منحنی منبع نور در که در خروجی میشل‌سان تولید شده است.

ابتدا سرعت برتری وجود دارد در آینه می‌تواند حرکت کند در لحظه و کامپیوتر ردیاب می‌پیوندد که می‌تواند تمامی اطلاعات لازم را در طی مسیر آینه جمع‌آوری کند. در همان دم، کمی از ثانیه‌های بیشتر کامپیوتر می‌تواند را انجام دهد و طیف فرکانس را که محتوی تمامی اطلاعات تداخل است را تولید کند. بعد از آن فایده‌ی گلت است که شاره می‌کند به این که تداخل میشل‌سان مستعد تولید سیگنال‌ها به پارازیت‌های بلندتر به نسبت معین ثابت در زمان کوتاه‌تر است که پراکندگی برابر در طیف سنج‌هاست.

در انتها، ما توانایی عملیاتی جک کونیترا را داریم که اجازه می‌دهد ۱۰ تا ۲۰۰ زمان تابش بیشتر عبور کند از میان نمونه‌ی قابل مقایسه با طیف سنج‌های استاندارد پراکنده. این فواید اغلب متمایل به انحراف هستند با کمترین حساسیت ردیاب‌ها که در طیف سنج‌های (تبدیل نور مادون قرمز) استفاده شده است.

طبق این رویدادها، سرعت پیشرفت اندازه‌گیری و سادگی و اعتبار، طیف‌سنج‌ها؟ اولیه شدند. ما بعضی از این موضوعات را مجدداً در فصل ۲۶ مطرح کردیم. بفرز این موضوع، در بحث طیف‌سنج

ما نشان دادیم که چه طور تداخل میشل سان می تواند فزونی اطلاعات را برای منابع روشن تابع طول موج فراهم کند.

برای جمع آوری طیف (مادون قرمز) یک نمونه، ابتدا ما باید منبع نقطه‌ای عطف منحنی تداخل را بدون هیچ نمونه‌ای در مسیر روشن فراهم کنیم. همان طور که در شکل نشان داده شده است سپس نمونه قرار داده شده در مسیر، همان طور که نشان داده شده است توسط فلش؟ بین دو خط تیره در تصویر، و یکبار دیگر ما آینه را بررسی می کنیم و منحنی تداخل لحظه‌ای را به دست می آوریم. در طیف سنج، نمونه در اشعه‌ی مادون قرمز فرو برده می شود، به طوری که پرتوها در تداخل نازک می شوند.

تفاوت بین نمونه‌ی دوم و نقطه‌ی عطف منحنی بعداً محاسبه می شود. از آنجائی که اختلاف منحنی فقط به جذب تابش توسط نمونه بستگی دارد، اطلاعات به دست آمده را نمایش داده است، که نمونه‌ی طیف سنج (مادون قرمز) را تولید می کند. ما مثالی ویژه در باره‌ی این پیشرفت را در فصل ۲۶ مطرح می کنیم. در انتها، ما باید ثبت کنیم که می تواند کاربرد کامپیوتر شخصی مدرن را با نرم افزار مناسب انجام دهد بسیاری از نرم افزارها بسته بندی می شوند مانند و حتی نرم افزار اکسل تابع آنالیز فوریه را دارند که در آن ساخته شده است.

این ابزارها به طور گسترده در علم، مهندسی استفاده می شود. برای وظایف پردازش سیگنال، محدوده‌ی عریض استفاده می شود. کارهای شبکه: به کار برید نقشه‌ی جستجو را برای پیدا کردن شرکت‌هایی که تولید می کند ماهیت تک رنگی برای چندین وبسایت این شرکت‌ها و پیدا کند / مونوکرا تصویر مرئی طرح که بهتر است از نتیجه‌ی تعریف مونوکرا ماتور: (می تواند پدیده‌ی استفاده پراکندگی نوری در یک منشور و یا که از پراش با استفاده از نور و یا پراش، فضای رنگی نور را از هم جدا کند.) چندین مشخصات مهم مونوکرا موتورها را تهیه کنید و توصیف کنید که چه مفهومی دارند و چه کاربردی دارند که آنها اثر می کنند بر کیفیت اندازه گیری‌های طیف بین خورشیدی

تجزیه‌ای، از مشخصات مهم، اگر در دسترس باشد، ؟ قائل باشد. تعیین کنید فاکتورهایی را که بیشترین اثر قابل توجه را روی قیمت مونوکرا ماتورها دارند.

مونوکرا ماتور دستگاهی نوری است که انتقال یک نوار باریک مکانیکی انتخاب از طول موج از نور و یا دیگر تابش انتخاب از طیف وسیع‌تری از طول موجود در ورودی.

سوالات و اشکالات:

توصیف کنید اختلاف‌های بین نسبت واحدهای ذیل را و لیست کنید همه‌ی فواید ویژه‌ای که تصرف شده با دیگر حالت جامد دیده حساس نسبت به نور و لامپ حساس نسبت به نور مانند ردیاب‌هایی برای تابش الکترو مغناطیسی لامپ حساس نسبت به نور و لامپ افزایشدهی فوتوالکتریک لوله‌ها. متغیرها و مونوکرا ماتورها مانند ؟ طول و موج. طیف سنج‌های قراردادی و نظم دیود.

تعریف کنید اثر باند (نوار) پهن یک مولکولی اماتور را.

چرا آنالیز کیفی و کمی اغلب مستلزم پهنای شکاف مونوکرا موتورهای مختلف است؟

چرا لامپ‌های افزایشدهی فوتوالکتریک لوله‌ها برای ردیابی اشعه‌ی مادون قرمز مناسب نیستند؟

چرا بعضی اوقات ید به عنوان لامپ تنگستن معرفی می‌شود؟

توصیف کنید اختلاف‌های بین ؟ واحدها و فواید مخصوص آنها را لیست کنید. طیف سنج‌ها و نورسنج‌ها، طیف‌سنج‌ها و چندرنگی‌ها تک رنگی‌ها و چندرنگی‌ها. وسایل تک‌پرتویی و دوپرتویی ، برای اندازه‌گیری قدرت جذب.

قانون جابه‌جایی وین اظهار می کند که حداکثر طول موج در زیرسنج‌ها برای تابش جسم سیاه (نوعی تابش الکترومغناطیسی در داخل و یا اطراف بدن در تعادل ترمودینامیکی با محیط آن و یا ساطع شده از جسم سیاه). هست که ، دما در کلیون است. حساب کنید حداکثر طول موج را برای یک جسم سیاه که گرم شده است تا .

قانون استفان اظهار می‌کند که انتهای کل تابع شده ، به وسیله‌ی جسم سیاه در هر احد زمان و برای هر واحد منطقه هست که برابر با هست برای جسم سیاه توصیف شده در شکل ۲۵-۷. (قانون استفان می‌گوید که قدرت ساطع در واحد سطح از سطح یک جسم سیاه به طور مستقیم به توان چهارم دمای مطلق آن تناسب است.)

نسبت توصیف شده در مسئله‌ی ۷-۲۵ و ۸-۲۵ ممکن است کمک کند به حل کردن زیر محاسبه کنید حداکثر انتشار طول موج رشته‌ی تنگستن لامپ را که به کار می‌افتد در 2870K و تا 3000K.

محاسبه کنید انرژی کل خروجی لامپ را در .

حداقل نیازی که لازم است برای به دست آوردن نتایج قابل تکثیر با طیف سنج‌های تک پرتویی چقدر است؟

هدف تنظیم ، تنظیم یا تعامل، طیف سنج چیست؟

چرا آزمایشات متغیر باید کنترل شده باشد برای اطمینان داخل تحلیل اطلاعات قابل تکثیر.

فواید برتر انتقال فوریه (تبدیل فوریه) وسایل به پراکندگی وسایل IR چیست؟

نورسنج با واکنش خطی به تابش نمایش می‌دهد مطالعه‌ی با فاصله در مسیری روشن و هنگامی که فاصله جابه‌جا می‌شود با محلول جاذب محاسبه کنید. درصد پراکنش و قدرت جذب محلول جاذب، درصد انتظار پراکنش تمرکز جذب کننده تمرکز جذب کننده‌ی محلول اصلی است. درصد پراکنش انتظار می‌رود اگر مسیر روشن در میان محلول اصلی دو تا هست.

نورسنج با واکنش خطی به تابش ثبت شده‌ی جریان حساس به نور با محلول سفید در مسیر روشن جانشین با محصول محلول جاذب پاسخ حساب کنید. درصد پراکنش محلول نمونه قوت جذب محلول نمونه، پراکنش انتظار می‌رود برای محلول، در حالی که تمرکز جاذب محلول نمونه‌ی اصلی می‌باشد. پراکنش انتظار می‌دهد برای محلول دو برابر تمرکز محلول نمونه هست.

چگونه لامپ دیوتر استمرار کمتر طیف سنج خطی در ماورابنفش را تولید می کند.

تفاوت های بین ردیاب فوتون و ردیاب حرارتی چیست؟

توصیف کنید تفاوت طرح اصلی بین یک طیف سنج برای اندازه گیری های جذب و طیف سنج برای نشر مطالعات.

توصیف کنید چگونه نورسنج جذبی و نورسنج فلورسانس از یکدیگر اختلاف دارند؟

چه اطلاعاتی برای توصیف کردن نمایش مشخصات فیلتر تداخل نیاز است؟

تعریف کنید. ترانسفورماتور، جریان سیاه، نوع نیمه رسانا. موج حامل. تقلیل لایه، تابش پراکنده در یک مونوکروماتور.

فیلتر تداخل ساخته شده است برای جداسازی نوار جذب. اگر تصمیم وابسته باشد به تداخل اولیه،

چه غلظتی باید عایق لایه باشد؟ فهرست بازتابنده. چه طول موج هایی باید پراکنده شوند؟

اطلاعات زیر گرفته شده از نظم دیود طیف سنج در آزمایش برای اندازه گیری طیف، ترکیب

EDTA ستون برچسب دار محلول؟ سیگنال نسبی، به دست آمده با نمنه محلول در سلول بعد از

کاهش سیگنال تیره است.

ستون برچسب دار (حلال)؟ سیگنال مرجع به دست آمده فقط با حلال در سلول بعد از کاهش

سیگنال تیره است.

پیدا کنید پراکندگی را در هر طول موج و جذب را در هر طول موج. رسم کنید طیف مرکب را.

«به نام خدا»

استاد: دکتر هاشمی موسوی

دانشجو: رایحه فقیهی

ترجمه ی کتاب اسکوگ وست ویرایش نهم

صفحات ۷۲۱-۷۲۵

سوال چالش برانگیز: هورلیک قاعده ی ریاضی تبدیلات فوریه را شرح داد و آنها را از لحاظ گرافیکی تفسیر کرد و شرح داد که آنها چگونه می توانند بکاربرده شوند در اسپکتروسکوپی تجزیه ای.

موارد زیر را بخوانید و به سوالات پاسخ بدهید.

بازه ی زمانی و حوزه ی بسامد را تعیین کنید.

معادله ی انتگرال فوریه و تبدیل آنها را بنویسید و هر یک از پارامترهای معادله را معین کنید.

این مقاله نشان می دهد علامت های بازه ی زمانی برای موج کسینوسی ۳۲ دور و موج کسینوسی ۲۱ دور مثل تبدیلات فوریه اند. چگونه شکل بازه ی فرکانسی با تغییر دورها در شکل موجی اولیه تغییر می کند؟

نویسنده، پدیده ی تعدیل را شرح داده. پدیده ی تعدیل چه تاثیری بر روی موج کسینوسی اصلی دارد؟ چه تاثیری بر روی نتیجه ی تبدیلات فوریه دارد؟

تابع تفکیک چیست؟

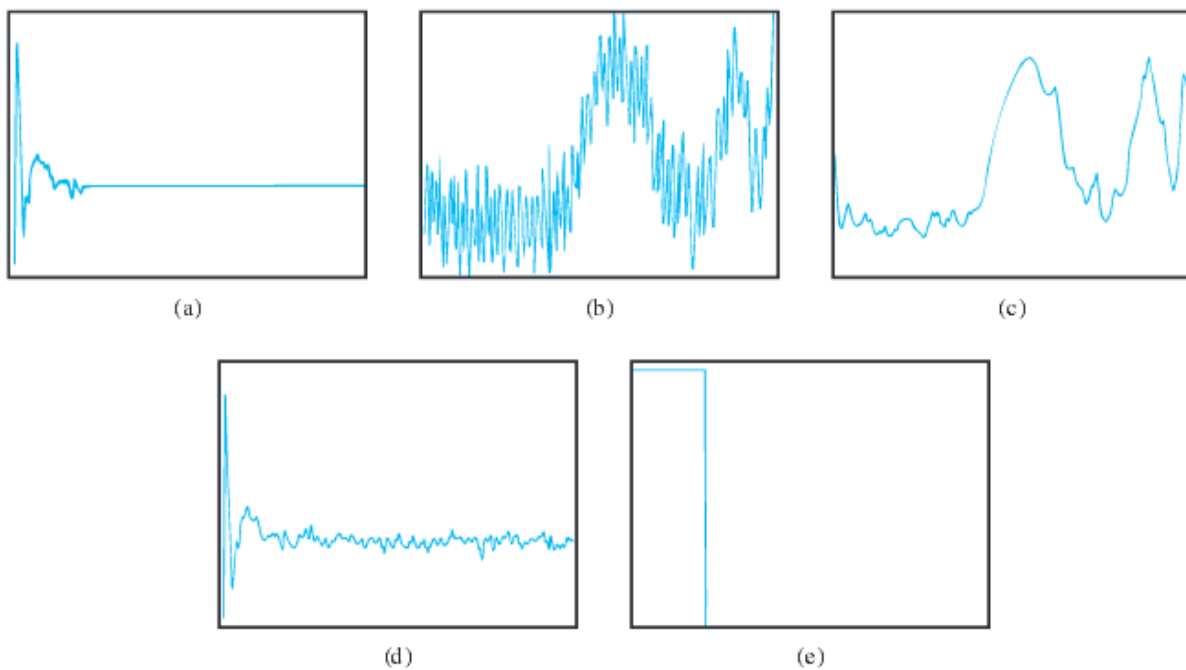
فرآیند پیچش چیست؟

مطرح کنید که چگونه انتخاب ثابت تفکیک میتواند در ظاهر طیف تاثیر بگذارد؟

پیچش ممکن است در کاهش مقدار پارازیت در طیف نویزی بکار برده شود. نمودار بازه ی زمانی و بازه ی فرکانسی سیگنال ها رو در نظر بگیرید. محورهای پنج نمودار را عنوان بندی کنید. برای مثال، b باید نامگذاری شود به عنوان منحنی ای برای نمایش میدان نوسان بر حسب زمان. هر یک از منحنی ها را در بازه ی زمانی و یا فرکانسی سیگنال ها مشخص کنید.

روابط ریاضی میان منحنی ها را شرح دهید. برای مثال چگونه می توانید از a به d و e برسید؟

مهم ترین عملی که می تواند نویزها را در طیف اسپکتروسکوپی کاهش دهد را مطرح کنید.



فصل ۲۶

طیف بینی جذب مولکولی

www.ShimiPedia.ir

hm124.ir

صنعت شیشه سازی یکی از قدیمی ترین فنون ها است که داده های مربوط به آن از دوره ی نوسنگی یعنی نزدیک به ۱۰۰۰۰ سال پیش است.

شیشه ی معمولی شفاف است چون الکترون های ظرفیت در ساختار سیلیکات انرژی کافی از نور مرئی دریافت نمیکنند تا از حالت پایه در نوار ظرفیت ساختار سیلیکات به نوار هدایت برانگیخته شوند.

ابتدا مصریان دوهزارسال قبل از میلاد شیشه سازی را فراگرفتن و ترکیبات مختلفی را به شیشه پیوند زدند تا شیشه های رنگی تولید کنند. این افزودنی ها اغلب شامل فلزات واسطه اند که ترازهای انرژی قابل دسترسی را تامین کرده به طوری که جذب نور اتفاق می افتاد و در نتیجه شیشه ها رنگی می شدند. شیشه های رنگی به طور وسیعی در هنر و معماری بکار برده می شوند برای مثال پنجره ای با شیشه هایی رنگی که در اینجا نشان داده شده است. طیف بینی نوری توسط طیف جذبی ثبت شده ی آنها استفاده می شود. از این اطلاعات در رشته های متعدد و مختلفی استفاده می شود. برای مثال، در ریشه یابی تاریخ هنر و گسترش کارهای هنری، معماری و تحقیق های دادگاهی و ربط دادن شواهد در بررسی های جنایی استفاده می شود.

طیف بینی مولکولی کاربرد وسیعی در شناسایی و تشخیص بسیاری از گونه های آلی، معدنی و زیست شیمیایی دارد بر اساس تابش های فرابنفش و مرئی و مادون قرمز. طیف بینی جذبی فرابنفش مرئی مولکولی در آغاز برای تجزیه های کمی به کار رفتند و بعد از آن احتمالاً در آزمایشگاه های شیمی و پزشکی کاربردهای وسیع تری نسبت به روش های دیگر پیدا کرد.

طیف بینی جذبی مادون قرمز روشی قدرتمند برای تعیین ساختار ترکیبات معدنی و آلی است. هم چنین امروزه نقش مهمی در تجزیه های کمی به ویژه در زمینه آلودگی هوا دارد.

طیف بینی جذب مولکولی UV-VIS

در این قسمت ابتدا به گونه های مولکولی که تابش های فرابنفش و مرئی را جذب می کنند خواهیم پرداخت. سپس کاربردهای کیفی و کمی طیف بینی را در محدوده ی فرابنفش مرئی

شرح خواهیم داد. جذب فرابنفش مرئی نیز برای تیتراسیون های طیف نور سنجی و مطالعات ترکیب یون های کمپلکس بکاربرده می شود.

گونه های جاذب

در بخش 2-24C دیدیم که جذب تابش فرابنفش مرئی معمولاً توسط مولکول ها در یک یا چند نوار جذبی الکترونی پدید می آید که تشکیل شده از خطوط بسیاری که نزدیک بهم اند.

هرخط از انتقال یک الکترون از حالت پایه به یکی از چند حالت انرژی چرخشی یا ارتعاشی متناظر با حالت انرژی الکترونی برانگیخته به وجود می آید. چون تعداد حالت های چرخشی و ارتعاشی زیاد است و انرژی آنها اختلاف کمی باهم دارند تعداد خطوط موجود در این نوار زیاد است و تفکیک آنها از هم بسیار کوچک است.

همانطور که در شکل a 14-24 دیدیم، طیف جذبی مرئی برای بخار $^{21}2^34^1$ -تترازین ساختار خوبی نشان می دهد که نتیجه ی ترازهای ارتعاشی و چرخشی زیاد متناظر با حالت های الکترونی برانگیخته این مولکول آروماتیک است. مولکولهای جداگانه تترازین به اندازه ی کافی از هم جدا هستند در حالت گازی، که می توانند به طور آزاد چرخش و ارتعاش کنند و در نتیجه تعداد زیاد حالت های انرژی ارتعاشی و چرخشی خطوط جذبی تکی فراوان پدید می آید. در حالت مترکم و یا در محلول مولکول های تترازین چرخش کمتری دارند. بنابراین ناپدید می شوند خط های حاصل از اختلاف های انرژی چرخشی سطوح. علاوه بر آن زمانی که مولکول های حلال مولکولهای تترازین را دربرمیگیرند انرژی های ترازهای ارتعاشی مختلف به صورت پراکنده تغییر خواهد کرد و انرژی یک حالت معین در نمونه ای از مولکولهای حل شونده به صورت یک پیک منفرد پهن ظاهر می گردد. این اثر در حلال های قطبی مانند آب بیشتر از حلال های غیرقطبی هیدروکربنی دیده می شود مانند شکل های 14-24b و 14-24c .

جذب توسط ترکیبات آلی

جذب توسط مولکول های آلی در گستره طول موج میان ۱۸۰-۷۸۰ nm از برهمکنش بین فوتون و الکترون هایی ناشی می شود که هر یک به طور مستقیم در تشکیل پیوند شرکت دارند و یا با اتم هایی مثل اکسیژن، گوگرد، نیتروژن و هالوژن جانشین شده اند.

طول موجی که هر مولکول آلی در آن جذب دارد بستگی به چگونگی استحکام الکترون های متصل به آن دارد. الکترون های مشترک در پیوندهای ساده ی کربن-کربن ویا کربن هیدروژن آنقدر محکم هستند که برانگیختگی آنها به انرژی هایی متناظر با طول موج های محدوده ی فرابنفش نیاز دارد. طیف های پیوند های ساده برای اهداف تجزیه ای کاربرد وسیعی ندارند به علت مشکلات عملی در این محدوده. این مشکلات در اثر وجود کوآرترز و همچنین اجزا تشکیل دهنده ی هوا که در این ناحیه جذب دارند بوجود می آید و بایداز طیف های نورسنج تخلیه شده با لوازم نوری لیتیم فلئورید استفاده شود.

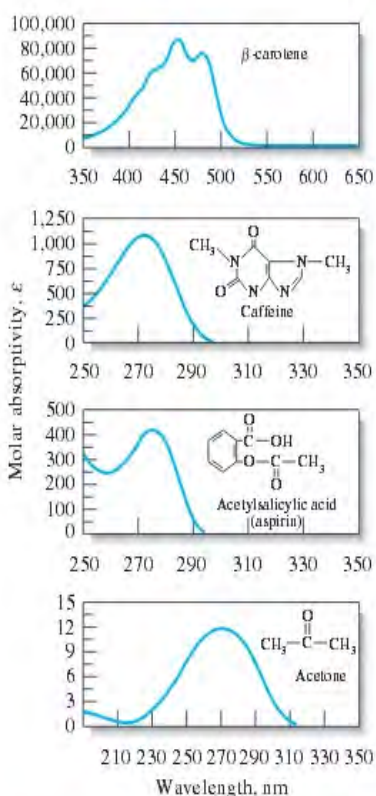


Figure 26-1 Absorption spectra for typical organic compounds.

TABLE 26-1

Absorption Characteristics of Some Common Organic Chromophores				
Chromophore	Example	Solvent	λ_{max} nm	ϵ_{max}
Alkene	$C_6H_{13}CH=CH_2$	<i>n</i> -Heptane	177	13,000
Conjugated alkene	$CH_2=CHCH=CH_2$	<i>n</i> -Heptane	217	21,000
Alkyne	$C_3H_{11}C\equiv C-CH_3$	<i>n</i> -Heptane	178	10,000
			196	2,000
			225	160
Carbonyl	$CH_3C(=O)CH_3$	<i>n</i> -Hexane	186	1,000
			280	16
	$CH_3C(=O)CH_2OH$	<i>n</i> -Hexane	180	Large
			293	12
Carboxyl	$CH_3C(=O)OH$	Ethanol	204	41
Amido	$CH_3C(=O)NH_2$	Water	214	60
Azo	$CH_3N=NCH_3$	Ethanol	339	5
Nitro	CH_3NO_2	Isooctane	280	22
Nitroso	C_4H_9NO	Ethyl ether	300	100
			665	20
Nitrate	$C_2H_5ONO_2$	Dioxane	270	12
Aromatic	Benzene	<i>n</i> -Hexane	204	7,900
			256	200

الکترون هایی که در پیوندهای دوگانه و سه گانه مولکول های آلی وجود دارند خیلی محکم نیستند پس آسان به وسیله ی تابش برانگیخته می شوند. پس گونه هایی که پیوند های غیر

اشباع دارند معمولاً پیک های جذبی خوبی به نمایش می گذارند. گروه های عاملی غیر اشباع آلی که در نواحی فرابنفش و مرئی جذب دارند به عنوان رنگ ساز شناخته می شوند.

جدول ۱-۲۶ فهرستی از رنگ سازهای متداول است و طول موج تقریبی را که هر یک در آن جذب دارند نشان می دهد. داده های موقعیت و شدت پیک فقط به عنوان یک راهنمای کلی در اهداف شناسایی بکار می رود. در حالی که هر دو توسط اثرات حلال مثل جزئیات ساختاری دیگر مولکول تحت تاثیر قرار می گیرند.

همچنین همبستگی بین دو یا چند رنگ ساز باعث جابجایی حداکثر مقدار پیک به سمت طول موج های بلندتر می شود. در نهایت اثرات ارتعاشی پیک های جذبی را در نواحی فرابنفش و مرئی پهن می کند که دقت اندازه گیری بیشینه یک پیک جذبی را با دشوار مواجه می سازد. طیف های متداول ترکیبات آلی در شکل ۱-۲۶ نشان داده شده اند.

ترکیبات آلی سیر شده اتم های متفاوت مثل اکسیژن، نیتروژن، گوگرد یا هالوژن ها الکترون های ناپیوندی دارند که با تابش در ناحیه ۱۷۰-۲۵۰ نانومتر، برانگیخته می شوند. جدول ۲-۲۶ تعدادی از این ترکیبات را نشان داده است. برخی از این ترکیبات مانند الکل ها و اترها حلال های متداولی هستند که جذب آنها در این ناحیه از اندازه گیری جذب آنالیت های حل شده در آنها در طول موج های کمتر از ۱۸۰-۲۰۰ نانومتر جلوگیری می کند. بعضی اوقات، جذب در این محدوده برای اندازه گیری ترکیبات حاوی هالوژن و گوگرد بکار می رود.

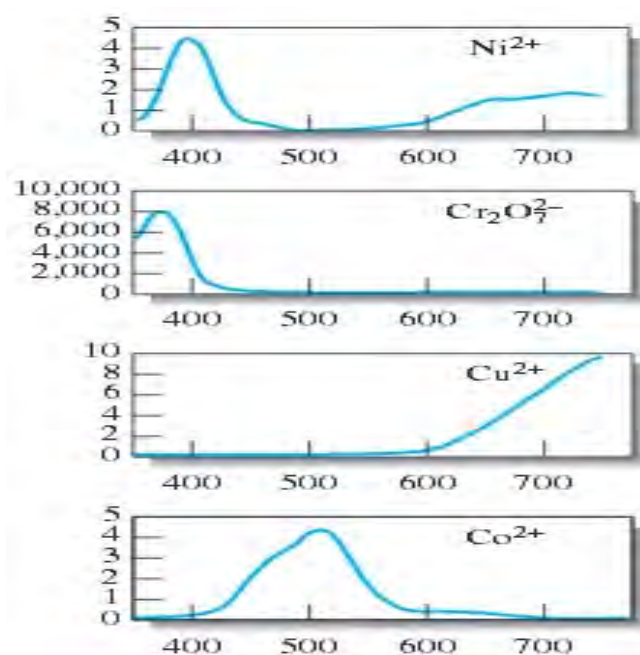
جذب توسط گونه های معدنی

به طور معمول، یونها و کمپلکس های عناصر در دو سری واسطه اول نوارهای پهنی از تابش مرئی را در حداقل یکی از حالت های اکسایش خود جذب می کنند در نتیجه رنگی هستند. (شکل ۲-۲۶).

جذب شامل گذارهای میان اوربیتال های d پر شده و پر نشده با انرژی هایی وابسته به لیگاند های متصل به یون های فلز می شود. اختلاف انرژی بین اوربیتال های d (به عبارتی موقعیت پیک جذبی آن) به موقعیت عنصر در جدول تناوبی حالت اکسایش و نوع لیگاند متصل به آن بستگی دارد.

طیف جذبی یون های سری واسطه لانتانیدها و اکتینیدها با آنچه در شکل ۲-۲۶ نشان داده شده است، متفاوت است. الکترون هایی که باعث جذب در این عناصر می شوند (4f و 5f)

تحت تاثیر داخلی الکترون هایی پوشیده می شوند که اوربیتال هارا با اعداد کوانتومی اصلی بزرگتر اشغال می کنند. در نتیجه نوارها باریکتر شده نسبتا توسط گونه هایی که به الکترون های خارجی متصل اند تاثیر نمی پذیرند (شکل ۳-۲۶).



جذب انتقال بار

برای اندازه گیری های کمی، جذب انتقال بار بسیار مهم است زیرا ضرایب جذب مولی معمولاً بزرگتر از ۱۰۰۰۰ هستند که به حساسیت بالا منجر می شود. بسیاری از کمپلکس های آلی و معدنی این نوع جذب را نشان می دهند و به همین علت کمپلکس انتقال بار نامیده می شوند. کمپلکس انتقال بار شامل یک گروه الکترون دهنده متصل به یک گروه الکترون گیرنده می باشد. زمانی که این ماده تابش جذب می کند یک الکترون از دهنده به گیرنده منتقل می شود. بنابراین، حالت برانگیخته، محصول نوعی فرآیند اکسایش-کاهش داخلی است. این حالت با آنچه که یک رنگ ساز آلی به نمایش می گذارد، تفاوت دارد زیرا در آن حالت الکترون برانگیخته در یک اوربیتال مولکولی که بین دو یا چند اتم مشترک است، قرار دارد. مثال های آشنای کمپلکس های انتقال بار عبارتند از: کمپلکس فنول آهنی (III)، کمپلکس ۱'۱۰-فنانترولین آهن (II)، کمپلکس یدید مولکولی و کمپلکس فرو یا فری سیانید که مسئول رنگ آبی پروس است. رنگ قرمز کمپلکس آهن (III) تیوسیانات مثال دیگری از جذب کمپلکس بار است. جذب یک فوتون به انتقال یک الکترون از یون تیوسیانات به اوربیتال منجر میشود که مربوط به یون آهن (III) است. محصول آن گونه ی برانگیخته ایست که شامل آهن (II) و رادیکال تیوسیانات می شود. مانند دیگر انواع برانگیختگی الکترونی، الکترون در این کمپلکس پس از دوره ی کوتاهی به حالت اولیه اش بازمی گردد. با این وجود، گاهی یک کمپلکس برانگیخته ممکن است تفکیک شود و محصولهای اکسایش/کاهش نور شیمیایی تولید کند. در شکل ۴-۲۶ سه طیف کمپلکس های انتقال بار نشان داده شده اند. در بیشتر کمپلکس های انتقال بار حاوی یون فلز، فلز به عنوان گیرنده الکترون است. یک استثنا در کمپلکس های ۱'۱۰-فنانترولین آهن (III) (بخش ۸-۳۸-N^{۲-}) و مس (I) دیده می شود که لیگاند گیرنده و فلز دهنده الکترون است. تعداد کمی از این کمپلکس ها شناخته شده اند.

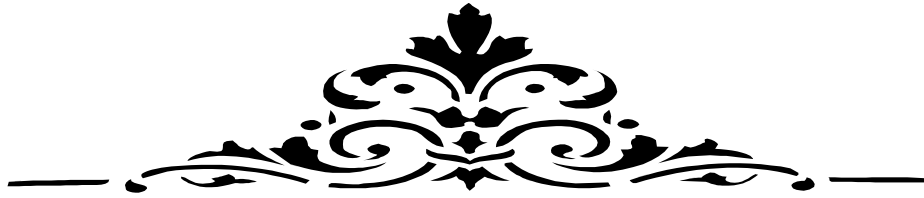
کاربردهای کیفی طیف بینی فرابنفش، مرئی

اندازه گیری های طیف نورسنجی با تابش فرابنفش برای آشکارسازی گروه های رنگ ساز مانند جدول ۲۶-۱ مفید است. زیرا بخش های بزرگی از بیشتر مولکول های آلی کمپلکس، تابش فرابنفش بزرگتر از ۱۸۰ نانومتر را عبور می دهند و پیدایش یک یا چند پیک در محدوده ی ۲۰۰-۴۰۰ نانومتر به وضوح وجود گروه های اشباع نشده و یا اتم هایی نظیر گوگرد یا هالوژن هارا نشان می دهد. معمولاً می توان با مقایسه ی طیف یک آنالیت با طیف مولکول های ساده شامل گروه های رنگ ساز مختلف به شناسایی گروه های جاذب

رسید. معمولاً طیف های فرابنفش ساختار مناسبی ایجاد نمی کنند که بتوان یک آنالیت را به راحتی شناسایی کرد.

* بسمه تعالی *

ترجمه کتاب مبانی شیمی تجزیه



نام و نام خانوادگی: ریحانه سادات حسینی

شماره دانشجویی: ۹۰۱۵۳۱۰۴۴۷

استاد: جناب آقای دکتر هاشمی

صفحات ترجمه شده: 731-735



دانشگاه آزاد اسلامی واحد
تهران جنوب

www.ShimiPedia.ir

که واریانس نسبی در نتیجه 2 (SC / CX) از مجموع واریانس نسبی m و b است، این است که،

$$\left(\frac{Sc}{Sx}\right)^2 = \left(\frac{Sm}{m}\right)^2 + \left(\frac{Sb}{b}\right)^2$$

که در آن Sm و Sb به ترتیب انحراف استاندارد از شیب و عرض از مبدأ می باشد. با در نظر گرفتن ریشه دوم این معادله، ما می توانیم برای انحراف استاندارد در غلظت Sc حل کنیم:

$$Sc = Cx \sqrt{\left(\frac{Sm}{m}\right)^2 + \left(\frac{Sb}{b}\right)^2} \quad (26 - 3)$$

مثال 1-26

ده میلی متر از نمونه های آب طبیعی به میزان مساوی توسط پیپت برداشته و به بالن ژوژه 50.00 میلی لیتری منتقل شده است. دقیقاً 0.00، 5.00، 10.00، 15.00، و 20.00 میلی لیتر از محلول استاندارد حاوی 11.1 PPM از Fe^{3+} به هر کدام اضافه شده است، و پس از آن یک مقدار اضافی از یون تیوسیانات کمپلکس قرمز آهن $(SCN)^{2+}$ را به ما می دهد. پس از رقیق سازی و به حجم رساندن، جذب برای پنج محلول، با فوتومتر مجهز به یک فیلتر سبز انجام شد، و نتایج به ترتیب 0.240، 0.437، 0.621، 0.809، 1.009 (سل 0.982 سانتی متر). الف - مقدار غلظت آهن در نمونه آب چقدر است؟ ب - انحراف استاندارد شیب، عرض از مبدأ و غلظت آهن را محاسبه کنید.

راه حل:

در این مسئله 11.1 ppm Cs، 10.00 ml Vx و 50.00 ml Vt است. نمودار این داده ها، در شکل 8-26، نشان داده شده است. نشان می دهد که از قانون بیرلامبرت تبعیت می کند. برای به دست آوردن معادله خط در شکل 8-26، از روش نشان داده شده در مثال 8-4 صفحات (174-175) پیروی می کند. نتیجه 0.03820 m و 0.2412 b است. بنابراین،

$$As = 0.03820Vs + 0.2412$$

با جایگزینی در رابطه ۲۶-۲

$$C_s = \frac{(0.2412)(11.1 \text{ ppm Fe}^3 +)}{(0.03820 \text{ ml} - 1)(10.00 \text{ ml})} = 7.01 \text{ ppm Fe}^3 +$$

معادلات 8-16 و 8-17 انحراف استاندارد از شیب و عرض از مبدأ را نشان می دهد. به این معنا که، $S_{m5} = 3.07 \times 10^{-4}$ ، و $S_{b5} = 3.76 \times 10^{-4}$ است. با جایگزینی در رابطه 3-26 می دهد

$$S_c = 7.01 \text{ ppm Fe}^3 + \left(\frac{3.07 \times 10^{-4}}{0.03820} \right)^2 + \left(\frac{3.76 \times 10^{-4}}{0.2412} \right)^2$$

$$= 0.12 \text{ ppm Fe}^3 +$$

برای بهره بردن از صرفه جویی در زمان و یا نمونه، ممکن است با افزودن یک استاندارد تنها از دو افزایش از نمونه استفاده شود. در این صورت، V_s ml از استاندارد است که به یکی از دو نمونه اضافه شده است، و ما می توانیم بنویسیم:

$$A_1 = \epsilon b C_x$$

$$A_2 = \frac{\epsilon b V_x C_x}{V_t} + \frac{\epsilon b V_s C_s}{V_t}$$

که A_1 و A_2 به ترتیب جذب نمونه و نمونه به همراه استاندارد $V_t = V_x + V_s$ مقابل است اگر در معادله اول EB را در معادله دوم جایگزین کنیم، و برای حل C_x ، پیدا می کنیم

$$C_x = \frac{A_1 C_s V_s}{A_2 V_t - A_1 V_x} \quad (26 - 4)$$

روش استاندارد واحد نقطه ای افزون بر به طور ذاتی خطرناک تر از روش چند نقطه ای است بررسی روی خطی بودن با روش تک نقطه وجود ندارد، و نتایج به شدت بستگی به قابلیت اطمینان از یک اندازه گیری دارد.

خلاصه صفحه گسترده

در فصل ۱۲ از برنامه های میکروسافت اکسل در شیمی تجزیه، ویرایش دوم، از روش افزون استاندارد های متعدد برای تعیین غلظت محلول بررسی می کند. روش رگرسیون خطی معمولی و وزنی نیز به منظور تعیین غلظت و انحراف استاندارد استفاده می شود

مثال ۲-۲۶

روش افزایش استاندارد نقطه ای در تعیین فسفات به روش آبی مولیبدن مورد استفاده قرار گرفت. ۲ میلی لیتر از نمونه ادرار با معرف آبی مولیبدن برای تولید یک گونه جذب در ۸۲۰ نانومتر تحت درمان قرار گرفت و پس از آن نمونه به ۱۰۰ میلی لیتر رقیق شد. کسری از ۲۵,۰۰۰ میلی لیتر از این محلول جذب ۰,۴۲۸ را نشان داد. (راه حل ۱). با اضافه کردن از ۱,۰۰۰ میلی لیتر از محلول حاوی ۰,۰۵۰۰ میلی گرم فسفات به نمونه دوم ۲۵,۰ میلی لیتری جذب ۰,۵۱۷ را نشان داد. (راه حل ۲). از این داده ها برای محاسبه جرم فسفات در میلی گرم در هر میلی متر از نمونه استفاده کنید.

راه حل:

ما با جایگزینی در معادله ۲۶-۴ آنرا بدست می آوریم:

$$C_x = \frac{A1CsVs}{A2Vt - A1Vx} = \frac{(0.428)(0.0500 \frac{\text{mg po43}}{\text{ml}})(1.00 \text{ ml})}{(0.517)(26.00 \text{ ml}) - (0.428)(25.00 \text{ ml})}$$

$$= 0.0780 \text{ mg po4 3 -/ml}$$

این غلظت نمونه رقیق شده است. برای به دست آوردن غلظت نمونه ادرار اصلی، ما نیاز به مضرب $100.00 / 2.00$ داریم بنابراین،

غلظت فسفات

$$CPo = 0.0780 \frac{\text{mg}}{\text{l}} \times \frac{100.00 \text{ ml}}{2.00 \text{ ml}} = 0.390 \frac{\text{mg}}{\text{l}}$$

تجزیه و تحلیل از مخلوط. جذب کل محلول در هر طول موج داده شده است که برابر است با حاصل جمع جذب ها از اجزای منحصر به فرد در محلول (معادله 14-24)

این رابطه در اصل برای تعیین غلظت های اجزای سازنده منحصر به فرد از یک مخلوط حتی اگر طیف آنها به طور کامل با هم همپوشانی داشته باشد آن را امکان پذیر می سازد. به عنوان مثال، شکل 9-26 طیف یک محلول را نشان می دهد که حاوی مخلوطی از گونه M و گونه N و همچنین طیف جذبی برای ترکیبات منحصر به فرد است. واضح است که در آن هیچ طول موجی در جایی که جذب شده است به دلیل تنها یکی از این اجزاء وجود ندارد.

برای تجزیه و تحلیل مخلوط، جذب های خوانده شده برای M و N ابتدا در طول موج های L1 و L2 تعیین می شود. غلظت مولار از محلول های استاندارد M و N باید به گونه ای باشد که قانون بیر لامبرت تبعیت کند بیش از یک محدوده جذب که شامل جذب نمونه است. همانطور که در شکل 9-26 نشان داده شده است، طول موج باید انتخاب شده باشد به طوری که جذب مولار دو جزء متفاوت باشد. بنابراین، در λ_1 ، جذب مولار از جزء M است بسیار بزرگتر از که برای جزء N آن است. برای λ_2 صادق است. برای تکمیل این تجزیه و تحلیل، جذب مخلوط را در همان دو طول موج تعیین می کنند. برای شناسایی جذب مولار و راه طول مسیر، از روابط زیر پیروی می کنیم:

$$A_1 = \varepsilon_{M1}bc_M + \varepsilon_{N1}bc_N \quad (26 - 5)$$

$$A_2 = \varepsilon_{M2}bc_M + \varepsilon_{N2}bc_N \quad (26 - 6)$$

در جایی که زیرنویس شماره ۱ نشان می دهد اندازه گیری در L_1 ، و زیر نویس ۲ نشان می دهد اندازه گیری L_2 . با مقادیر شناخته شده از E و B ، معادلات 26-5 و 26-6 دو معادله در دو مجهول (C_M, C_N) می توان حل کرد به صورتی که در مثال 26-3 نشان داده شده است.

مثال 26-3

پالادیوم (II) و طلا (III) را می توان به طور همزمان توسط واکنش با methiomeprazine ($C_{19}H_{24}N_2S_2$) تعیین کرد. حداکثر جذب برای کمپلکس پالادیوم در 480 نانومتر رخ می دهد، در حالی که برای کمپلکس طلا در 635 نانومتر است. اطلاعات جذب مولار در این طول موج به شرح زیر است:

	$\epsilon, L \text{ MOL}^{-1} \text{ Cm}^{-1}$	
	۴۸۰ نانومتر	۶۳۵ نانومتر
کمپلکس پالادیوم	۳,۵۵	۵,۶۴
کمپلکس طلا	۲,۹۶	۱,۴۵

نمونه 25.0 میلی لیتری با بیش از methiomeprazine تحت آزمایش قرار گرفت و پس از آن به 50.0 میلی لیتر رقیق شد. محاسبه کنید غلظت مولار از پالادیوم (II)، و طلا (III)، در نمونه اگر محلول رقیق جذب 0.533 در 480 نانومتر و 0.590 در 635 نانومتر داشتند زمانی که در یک سل 1.00 سانتی متری اندازه گیری شد.

راه حل:

در 480 نانومتر از معادله 5-26،

$$A_{480} = \epsilon_{\text{Pd}480} b_{\text{CPd}} + \epsilon_{\text{Au}480} b_{\text{CAu}}$$

$$0.533 = (3.55 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}) (1.00 \text{ cm}^{-1}) c_{\text{Pd}} + (2.96 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}) (1.00 \text{ cm}^{-1}) c_{\text{Au}}$$

$$c_{\text{Pd}} = \frac{0.533 - 2.96 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1} c_{\text{Au}}}{3.55 \times 10^3}$$

در 635 نانومتر از معادله 6-26

$$A_{635} = \epsilon_{\text{Pd}(635)} b_{\text{CPd}} + \epsilon_{\text{Au}(635)} b_{\text{CAu}}$$

$$0.590 = (5.64 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}) (1.00 \text{ cm}) c_{\text{Pd}} + (1.45 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}) (1.00 \text{ cm}) c_{\text{Au}}$$

با جایگزینی برای غلظت پالادیوم در این عبارت می دهد:

$$0.590 = (5.64 \times 10^2 \text{ M}^{-1}) (0.533 - 2.96 \times 10^3 \text{ M}^{-1} c_{\text{Au}}) \div 3.55 \times 10^3 \text{ M}^{-1} + (1.45 \times 10^4 \text{ M}^{-1}) c_{\text{Au}} = 0.0847 - (4.70 \times 10^2 \text{ M}^{-1}) c_{\text{Au}} + (1.45 \times 10^4 \text{ M}^{-1}) c_{\text{Au}}$$

$$c_{\text{Au}} = (0.590 - 0.0847) \div (1.45 \times 10^4 \text{ M}^{-1} - 4.70 \times 10^2 \text{ M}^{-1}) = 3.60 \times 10^{-5} \text{ M}$$

و

$$c_{\text{Pd}} = 0.533 - (2.96 \times 10^3 \text{ M}^{-1})(3.60 \times 10^{-5} \text{ M}) \div 3.55 \times 10^3 \text{ M}^{-1} = 1.20 \times 10^{-4} \text{ M}$$

از آنجا که محلول دو برابر رقیق شد، غلظت پالادیم (II) و طلا (III) در نمونه اولیه به ترتیب $7.20 \times 10^{-5} \text{ M}$ و $2.40 \times 10^{-4} \text{ M}$ بوده است.

مخلوط حاوی بیش از دو گونه جذب را می توان مورد تجزیه و تحلیل قرار داد، در صورتی که حداقل، اگر یک اندازه گیری جذب اضافی برای هر جزء اضافی ساخته شده باشد. این عدم قطعیت در داده ها در نتیجه بزرگتر می شوند، با این حال، تعداد اندازه گیری ها افزایش می یابد. برخی از اسپکتروفتومترهای کامپیوتری قادر به حداقل رساندن این عدم قطعیت توسط overdetermining سیستم هستند. این ابزارها با استفاده بسیاری از امتیازات بیشتر اطلاعاتی از مجهولات و به طور موثر کل دامنه ناشناخته شده توسط محاسبه طیف سنتتیک برای غلظت های مختلف از اجزای مطابقت که ممکن است دقت بیشتری داشته باشند. طیف محاسبه و سپس اضافه شده است، و در مجموع با طیف محلول آنالیت تطبیق داشت. طیف برای محلول های استاندارد از هر جزء از مخلوط را به دست آورد و قبل از اندازه گیری در مخلوط آنالیت در حافظه کامپیوتر ذخیره شد.

خلاصه صفحه گسترده

در فصل ۱۲ از برنامه های میکروسافت اکسل در شیمی تجزیه، ویرایش دوم، با استفاده از روش صفحه گسترده برای تعیین غلظت مخلوط آنالیتها. راه حل های به مجموعه ای از معادلات یکسان با استفاده از تکنیک های تکراری، روش تعیین و دستکاری ماتریس ارزیابی می شوند.

اثر عدم قطعیت ابزاری⁷

صحت و دقت تجزیه و تحلیل اسپکتروفتومتری اغلب توسط خطای نامشخص، یا نویز محدود در ارتباط با ابزار دقیق است، همانطور که در فصل 25 اشاره کرد، اندازه گیری جذب اسپکتروفتومتری مستلزم آن سه مرحله است: تنظیم و یا اندازه گیری 0٪ T، تنظیم و یا اندازه گیری 100٪ T، و اندازه گیری ٪ T نمونه. خطاهای تصادفی در ارتباط با هر یک از این مراحل ترکیب را به یک خطای خالص تصادفی برای مقدار نهایی به دست آمده برای T است. ارتباط میان نویز در اندازه گیری T و در نتیجه عدم قطعیت غلظت را می توان با نوشتن قانون بیر لامبرت به صورت:

$$C = -\frac{1}{\epsilon b} \log T = \frac{-0.434}{\epsilon b} \ln T$$

با گرفتن مشتق جزئی از این رابطه در حالیکه ϵb ثابت است به عبارت

$$\sigma_C = \frac{-0.434}{\epsilon b T} \sigma_T$$

که در آن C می تواند به عنوان عدم قطعیت در C که از نویز (یا عدم قطعیت) در T با تقسیم این رابطه توسط قبل نتیجه می دهد:

$$\frac{\sigma_C}{C} = \frac{0.434}{\log T} \left(\frac{\sigma_T}{T} \right)$$

که در آن T/T خطای تصادفی نسبی در آن نسبت به نویز در سه مرحله اندازه گیری است، و C/C در نتیجه خطای غلظت تصادفی نسبی است. بهترین و مفید ترین اندازه گیری از خطای تصادفی T انحراف استاندارد ST، که ممکن است به راحتی برای یک ابزار داده شود با ساخت 20 یا تکرار بیشتر اندازه گیری های عبور از یک محلول جذب قابل اندازه گیری است. جایگزینی ST و SC برای مقادیر دیفرانسیل مربوطه در معادله 7-26 باعث می شود:

$$\frac{\sigma c}{c} = \frac{0.434}{\log T} \left(\frac{\sigma T}{T} \right)$$

که در آن $\sigma T / T$ انحراف استاندارد نسبی در عبور و SC / C در نتیجه انحراف استاندارد نسبی در غلظت است.

معادله 26-8 نشان می دهد که عدم قطعیت در اندازه گیری غلظت فتومتریک به شیوه ای کمپلکس با میزان عبور متفاوت است.

وضعیت حتی پیچیده تر نسبت به معادله پیشنهاد شده است، با این حال، به دلیل

ترجمه مبانی شیمی تجزیه

مترجم:

شیما آرام

جدول ۲۶-۴ طبقه بندی خطاهای واسط در اندازه گیری های عبوری

منابع	گروه	اثر T بر انحراف معیار نسبی غلظت	
$\sigma_T = k_1$	تفکیک در صفحه نمایش؛ نوفه آشکارساز گرمایی؛ نوفه تقویت کننده و جریان تاریک	$\frac{\sigma_c}{c} = \frac{0.434}{\log T} \times \frac{k_1}{T}$	(۱-۲۶)
$\sigma_T = k_2 \sqrt{T^2 + T}$	نوفه آشکارساز یونی	$\frac{\sigma_c}{c} = \frac{0.434}{\log T} \times k_2 \sqrt{1 + \frac{1}{T}}$	(۲-۲۶)
$\sigma_T = k_3 T$	عدم قطعیت در موقعیت سل؛ نوسان در شدت منبع	$\frac{\sigma_c}{c} = \frac{0.434}{\log T} \times k_3$	(۳-۲۶)

توجه σ_T انحراف معیار اندازه گیری عبور ، σ_c / c انحراف معیار نسبی اندازه گیری های غلظت T عبوری و k_1 ، k_2 ، k_3 ثابت ها برای یک دستگاه مشخص هستند.

خطاهای غلظت هنگامیکه $\sigma_T = k_1$ باشد برای بسیاری از نورسنجها و طیف نورسنجها ، انحراف معیار در اندازه گیری T ثابت و مستقل از بزرگی T است اغلب این نوع خطای تصادفی را در قرائت مستقیم دستگاه با قرائت کننده های قیاسی می بینیم که تفکیکی تقریبا محدودی دارند . اندازه مقدار متداول بصورتی است که یک قرائت را نمی توان بهتر از چند دهم درصد قرائت در کل مقیاس تکرار کرد و بزرگی این عدم قطعیت از یک انتها تا انتهای دیگر یکسان است . برای دستگاه های ارزان متداول انحراف معیار عبوری را حدود $\pm 0,003$ می یابیم . ($\sigma_T = \pm 0,003$)

مثال ۲۶-۴

یک تجزیه طیف نورسنجی با دستگاه دستی انجام شد که انحراف معیار مطلق عبوری را $\pm 0,003$ نشان میدهد . انحراف معیار نسبی در غلظت حاصل از این عدم قطعیت چقدر است هنگامیکه جذب محلول آنالیت (الف) $1,000$ و (ب) $2,000$ باشد ؟

الف برای تبدیل جذب عبوری :

$$\log T = -A = -1.000$$
$$T = \text{antilog}(-1.000) = 0.100$$

برای این دستگاه داریم $\sigma_T = k_1 = \pm 0,003$ با قراردادن این مقدار و $T=0,100$ در معادله ۸-۲۶ خواهیم داشت :

$$\frac{\sigma_c}{c} = \frac{0.434}{\log 0.100} \left(\frac{\pm 0.003}{0.100} \right) = \pm 0.013 = \pm 1.3\%$$

(ب) در $A = 2.000$ ، داریم: $T = \text{antilog}(-2.000) = 0.010$

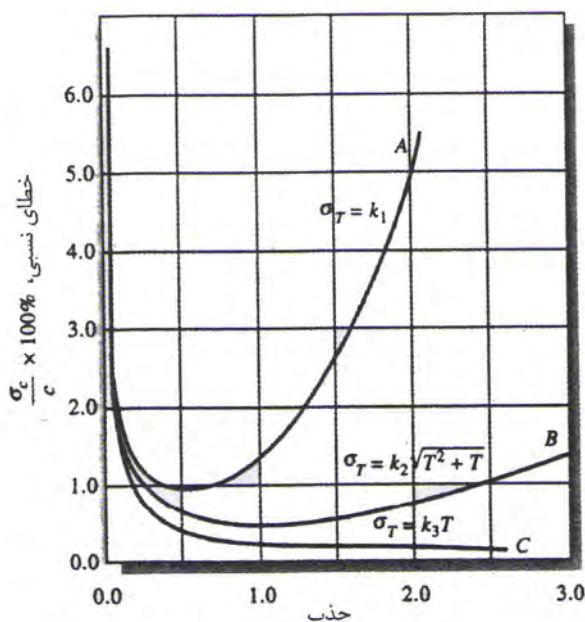
$$\frac{\sigma_c}{c} = \frac{0.434}{\log 0.010} \left(\frac{\pm 0.003}{0.010} \right) = \pm 0.065 = \pm 6.5\%$$

داده های رسم شده در منحنی A (شکل ۱۰-۲۶) از محاسبات مشابه در مثال ۴-۲۶ بدست آمده اند . ملاحظه می کنید که انحراف معیار نسبی غلظت در جذب حدود ۰,۵ از یک کمینه می گذرد و هنگامیکه جذب کمتر از حدود ۰,۱ یا بزرگتر از تقریباً ۱,۵ میشود به سرعت بالا میرود .

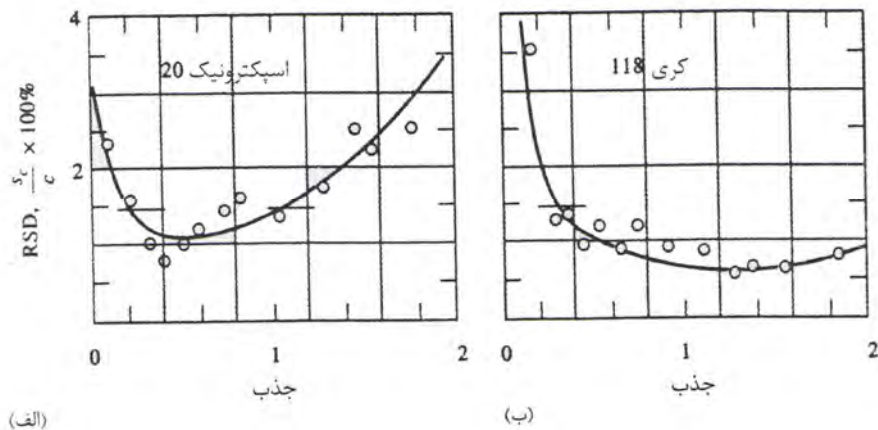
شکل ۲۶-۱۱ الف نمودار انحراف معیار نسبی برای غلظت های اندازه گیری شده تجربی بر حسب جذب است این داده ها بایک طیف نورسنج مشابه با شکل ۲۵-۱۹ به دست آمده اند برخورد این منحنی و منحنی A در شکل ۲۶-۱۰ نشان میدهد ه دستگاه مورد مطالعه تحت تاثیر خطای نامعین مطلق قرار دارد که مستقل از عبوری است . منشاء این عدم قطعیت احتمالا تفکیک محدود مقیاس عبوری است .

طیف نورسنج های زیر قرمز نیز خطای نامعین را نشان میدهد که مستقل از عبوری است . منشاء خطا در این دستگاه در آشکارسازی گرمایی قرار دارد. نوسانات در خروجی این نوع ترانسدیوسر ، مستقل از خروجی است در واقع در این نوسانات حتی در غیاب تابش نیز مشاهده میشوند .

نمودار تجربی دادهای حاصل از یک طیف نورسنج زیر قرمز ، ظاهری مشابه شکل ۲۶-۱۱ دارد به دلیل انحراف معیار بزرگتر همراه با اندازه گیریهای زیر قرمز ، منحنی بالاتر ظاهر شده است .



شکل ۲۶-۱۰ منحنی های خطا برای طبقه بندی های مختلف عدم قطعیت های دستگاهی.



خطا های غلظت هنگامیکه $\sigma_T = k_2 \sqrt{T + T}$ باشد. این نوع از عدم قطعیت تصادفی، مشخصه طیف نورسنج های بالاست. منشاء آن که معروف به نوفه ضربه است سبب میشود خروجی فوتو تکثیر کننده ها و فوتو لوله ها به طور تصادفی حول و حوش شک مقدار میانگین نوسان کند. معادله ۲۶-۱۰ در جدول ۲۶-۴ اثر نوفه ضربه را بر روی انحراف معیار نسبی اندازه گیری های غلظت نشان میدهد. نمودار این رابطه به صورت منحنی B در شکل ۲۶-۱۰ نشان داده شده است. این داده با فرض $k_2 = \pm 0,003$ یعنی مقدار متداول برای طیف نورسنج های با کیفیت بالا محاسبه شده اند.

شکل ۲۶-۱۱ ب نمودار مشابه دادهای تجربی به دست آمده با طیف نورسنج فرابنفش / مرئی تحقیقاتی با کیفیت بالا را نشان میدهد. توجه دارید که برخلاف دستگاه ارزان، جذب ۲,۰ یا بزرگتر در اینجا بدون پسرفت جدی در عدم قطعیت غلظت قابل اندازه گیری است.

خطاهای غلظت هنگامی که $\sigma_T = k_3 T$ در معادله ۲۶-۸ بیان میکنند که انحراف معیار نسبی غلظت از این نوع عدم قطعیت متناسب با عکس لگاریتم عبوری است (معادله ۲۶-۱۱ در جدول ۲۶-۴ منحنی C در شکل ۲۶-۱۰ که نموداری از معادله ۲۶-۱۱ است نشان میدهد که نوع عدم قطعیت در جذب های پایین (عبوری بالا ۹ اهمیت دارد اما در جذب های بالا به صفر نزدیک میشود).

در جذب های پایین دق بدست آمده با دستگاه های دوپرتویی کیفیت بالا اغلب با معادله ۲۶-۱۱ داده میشود. منبع این رفتار عدم موفقیت در قراردادن سل ها بصورت تکرار پذیر نسبت به پرتو در طی اندازه گیری هاست

این وابستگی به موقعیت احتمالا نته نقص های کوچک در نجره های سل است که باعث از دست رفتن در اثر بازتابش و تفاوت در شفافیت از یک سطح پنجره به سطح دیگر پنجره میشود .

با مقایسه دقت اندازه گیریهای جذب به عمل آمده به طریق معمول با اندازه گیریهای که در آنها سل ها در تمامی اوقات درست نگهداری شده اند و محلولهای همتا با یک سرنگ وارد آنها میشوند میتوان معادله ۲۶-۱۱ را ارزیابی کرد اگر آزمایش ها به این روش با یک طیف نورسنج با کیفیت بالا انجام شود برای k_3 مقدار ۰,۰۱۳ را به دست می آید . منحنی C در شکل ۲۶-۱۰ با قراردادن این مقدار عددی در معادله ۲۶-۱۱ بدست می آید . خطاها وضعیت قرار گرفتن سل بر تمام انواع اندازه گیریهای طیف نورسنجی که در آنها سل ها در طی اندازه گیری ها تغییر وضعیت میدهند ، تاثیر گذار است . همچنین نوسانات شدت منبع منجر به انحراف معیارهایی میشود که بوسیله معادله ۲۶-۱۱ شرح داده شده . این رفتار گاهی اوقات در دستگاه های تک پرتویی ارزان که منبع تغذیه ناپایدار دارند و در دستگاه های زیر قرمز رخ میدهد .

۲۶الف - ۴ تیتراسیون های نورسنجی و طیف نورسنجی

اندازه گیری های نورسنجی و طیف نورسنجی برای بدست آوردن نقاط هم ارزی تیتراسیون ها مفید هستند این کاربرد اندازه گیری های جذبی نیازمند این است که یک یا چند واکنش دهنده یا محصول تابش را جذب کنند یا یک شناساگر جذب کننده به محصول آنالیت افزوده گردد

منحنی های تیتراسیون

منحنی تیتراسیون نورسنجی نموداری از جذب (تصحیح شده برای تغییر حجم) برحسب حجم تیتران است اگر شرایط مناسب انتخاب شده باشند منحنی شامل دو خط مستقیم با شیب های متفاوت خواهد شد که یکی قبل از نقطه هم ارزی تیتراسیون و دیگری پس از ناحیه هم ارزی قرار میگیرد ، نقطه پایانی از تقاطع برون یابی شده دو خط بدست می آید .

شکل ۲۶-۱۲ منحنی تیتراسیون نورسنجی متداول را نشان می‌دهد شکل ۲۶-۱۲ الف منحنی تیتراسیون یک گونه غیر جاذب با یک نیران جاذب را نشان می‌دهد که با آنالیت یک محصول غیر جاذب ایجاد میکند مثالی از این نوع تیتراسیون یون تیو سولفات با یون تری یدید است. منحنی تیتراسیون برای شکل یک محصول جاذب از واکنش دهنده های بیرنگ در شکل ۲۶-۱۲ ب نشان داده شده است مثال آن تیتراسیون یون یدید با محلول استاندارد یون یدات برای تشکیل تری یدید است بقیه شکل های منحنی های بدست آمده با ترکیبات مخلف آنالیت ها تیتراسیون ها و محصولات است.

برای بدست آوردن منحنی های تیتراسیون با بخشهای خطی که بتوان برون یابی کرد سیستم های جاذب باید از قانون بیر پیروی کنند به علاوه جذب ها باید برای تغییرات حجم تصحیح شوند به این منظور حجم های مشاهده شده در $V + V$ ضرب میشوند که V حجم اولیه و V حجم تیتراسیون اضافه شده است

دستگاه وری

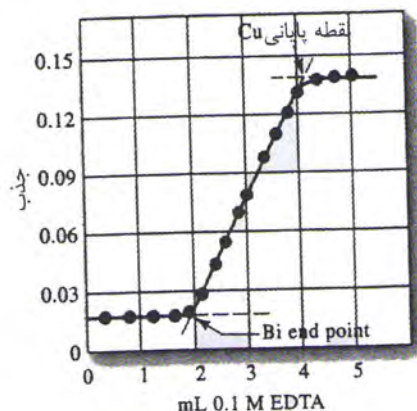
تیتراسیون نورسنجی معمولا با طیف نورسنج انجام میشود که بصورتی اصلاح شده تا ظرف تیتراسیون در مسیر نور قرار گیرد. پس از آن که دستگاه بر روی یک طول موج مناسب تنظیم شد یا یک صافی متناسب جاگذاری شد تنظیم $T \%$ به طریق معمول صورت میگیرد با عبور تابش از میان محلول آنالیت به سمت آشکارساز دستگاه با تغییر شدت منبع حساسیت آشکار ساز تنظیم میشود تا یک جذب مناسب بدست آید این کار معمولا برای اندازه گیری جذب واقعی لازم نیست زیرا مقادیر نسبی برای تعیین نقطه پایانی کاملا کافی است. سپس داده های تیتراسیون بدون تغییر در تنظیم دستگاه جمع آوری میشوند قدرت منبع تابش و پاسخ آشکارساز باید طی یک تیتراسیون نورسنجی ثابت بماند در تیتراسیون های نورسنجی اغلب از ظروف استوانه ای شکل استفاده میشود و حرکت ندادن سل برای ثابت ماندن طول مسیر اهمیت دارد. برای تیتراسیون های نورسنجی هم از نور سنجهای صافی دارو هم از طیف نورسنجهای استفاده میشود برای اطمینان از پیروی از قانون بیر معمولا طیف نورسنجهای بر نورسنجهای ترجیح دارند زیرا پهنای نوار آنها باریکتر است

کاربردهای تیتراسیون های نورسنجی

تیتراسیون های نورسنجی معمولاً نتایج صحیح تری نسبت به اندازه گیری های نورسنجی مستقیم ایجاد می کنند زیرا برای تعیین نقطه پایانی از داده های چند اندازه گیری استفاده میشود علاوه بر این ، حضور سایر گونه های جاذب تداخل ایجاد نمی کند ، زیرا فقط تغییر در جذب ، اندازه گیری میشود .

یک مزیت نقاط پایانی اندازه گیری شده از پاره خط منحنی های تیتراسیون نورسنجی این است که داده های تجربی کاملاً دور از نقطه هم ارزی جمع اوری میشوند که جذب به آرامی در آنجا تغییر میکند در نتیجه ، ثابت هم ارزی برای واکنش الزاماً نباید به آن بزرگی باشد که برای منحنی تیتراسیون حلالی شکل (که به مشاهدات نزدیک نقطه هم ارزی بستگی دارد) لازم است . (مثلاً نقطه پایانی با شناساگر یا پتانسیل سنجی) به همین دلیل محلولهای خیلی رقیق تر را می توان با استفاده آشکار سازی نورسنجی تیترا نمود .

نقطه پایانی نورسنجی در انواع بسیاری از واکنش ها بکار برده میشود بطور مثال اغلب عوامل اکسید کننده ها استاندارد طیف های جذبی مشخصه ای دارند و بنابراین نقاط پایانی قابل تعیین لحاظ نورسنجی تولید میکنند گرچه اسید ها و بازهای استاندارد جذب ندارد افزون شناساگرهای اسید / باز انجام تیتراسیون های خنثی سازی نور سنجی را امکان پذیر میسازد همچنین نقطه پایانی نورسنجی در تیتراسیون های **edta** و دیگر عوامل کمپلکس ساز به خوبی استفاده میشود . شکل ۲۶-۱۳ کاربرد این روش را برای تیتراسیون موفق بیسموت (III) و مس (II) نشان میدهد در طول موج 745nm کاتیونها واکنش گر و کمپلکس تشکیل شده بیسموت هیچ جذبی ندارند ولی کمپلکس مس جذب دارد بنابراین در طی اولین بخش تیتراسیون



یعنی جائیکه کمپلکس بیسموت EDTA تشکیل میشود ($k_f = 6,3 * 10^{23}$) محلول هیچ جذبی از خود نشان نمی دهد تا جائیکه اساسا تمام بیسموت تیترا شود . با تشکیل اولین کمپلکس مس ($k_f = 6,3 * 10^{18}$) افزایش در جذب رخ میدهد . افزایش جذب تا رسیدن به نقطه هم ارزی مس ادامه می یابد . افزایش مقادیر بیشتری از واکنش گر هیچ تغییری در جذب ایجاد نمی کند دو نقطه پایانی کاملا مشخص مانند آنچه که در شکل ۲۶-۱۳ می بینیم نتیجه میشود . نقطه پایانی نوریسنجی برای تیتراسیون های رسوبی نیز بکار گرفته میشود . محصول جامد معلق باعث کاهش در توان تابش در اثر پراکندگی ذرات رسوب میشود . نقطه هم ارزی هنگامی پدید می آید که تشکیل رسوب متوقف شود و مقدار نور رسیده به آشکارساز ثابت بماند . این نوع آشکارسازی را نقطه پایانب کدورت سنجی می نامند زیرا مقدار نور رسیده به آشکارساز ، معیاری از کدورت محلول است .

خلاصه صفحه گسترده

در فصل از ۱۲ کاربردهای excel در شیمی تجزیه ، روش های به دست آوردن داده ها از تیتراسیون های طیف نوریسنجی بررسی شده است . داده های تیتراسیون با استفاده از روش کمترین مربعات تحلیل شده پارامترهای حاصل برای محاسبه غلظت آنالیت به کار می رود

ترجمه مبانی شیمی تجزیه

مترجم:

نساء حق گو

۲۶-۵ الف مطالعات طیف نورسنجی (اسپکتروفتومتری) یونهای کمپلکس

شکل 26-13 منحنی اسپکتروفتومتری در 745nm برای
100ml در محلولی که نسبت Bi^{3+} و Cu^{2+} 2.0×10^{-3} است

اسپکتروفتومتری ابزاری ارزشمند برای تعیین یونهای کمپلکس در محلول و اندازه گیری ثابت تشکیل آنهاست. قدرت این روش حقیقتاً بر این اساس است که اندازه گیری جذبی کمی را بدون مزاحمت تعادلات مورد بررسی میتوان اجرا کرد. اگرچه بسیاری از مطالعات اسپکتروفتومتری ترکیبات کمپلکس شامل سیستمهایی است که در آن واکنشگر با محصول جذب دارد و سیستمهای غیرجاذب را نیز میتوان با موفقیت مورد بررسی قرار داد. به طور مثال ترکیب بندی و ثابت تشکیل کمپلکس آهن ۲ و یک لیگاند غیر جاذب را با

اندازه گیری کاهش جذب ناشی از مخلوط شدن
محلولهای جاذب کمپلکس آهن ۲ و ۱

۱۰- فنانترولین با مقادیر مختلف لیگاند غیر جاذب
تعیین کرد موفقیت این عمل به مقدارهای شناخته
شده ثابت تشکیل ($kf = 2 \times 10^{22}$) و ترکیب
کمپلکس '۱' ۱۰- فنانترولین (1:3) با آهن ۲ بستگی
دارد.

سه روش رایج برای مطالعات کمپلکس - یون
عبارتند از : (1) روش تغییرات پیوسته (2) روش
نسبت مولی (3) روش نسبت میان شیب

ترکیب بندی یک کمپلکس در محلول را میتوان بدین جدا کردن کل کمپلکس به
صورت یک ترکیب خالص تعیین کرد

روش تغییرات پیوسته

در این روش محلولهای کاتیون و لیگاند با
غلظتهای تجزیه ای معلوم بایکدیگر ترکیب

میشوند که حجم کل و مولهای کل واکنشگرها در هر مخلوط ثابت باشد ولی نسبت مولی آنها بطرز منظم تغییر کند مثلاً (3:7, 2:8, 1:9 و...) سپس جذب هر محلول در طول موج مناسب اندازه گیری میشود و برای جذب محلول مخلوط اگر واکنشی رخ نداده باشد عملکرد لازم به عمل می آید و سپس جذب صحیح شده بر حسب کسر حجمی یکی از واکنشگرها $vm(vm+vl)$ رسم میشود که vm حجم محلول کاتیون و vl حجم محلول لیگاند است. نمودار تغییرات پیوسته در شکل 14-26 نمایش داده شده پیشینه (یا کمینه که اگر کمپلکس کمتر از واکنشگرها جذب کند) در نسبت حجمی vm/vl با نسبت ترکیب کاتیون و لیگاند در کمپلکس بوجود می آید

در شکل 14-26 $vm(vm+vl) = 0.33$ و $vl(vm+vl) = 0.66$ بنابراین $vm/vl = 0.33/0.66$

این نسبت فرمول $m/2$ را برای کمپلکس پیشنهاد میکند. انحنای خطوط در شکل 14-26 نتیجه‌ی کامل نشدن واکنش تشکیل کمپلکس است. ثابت تشکیل کمپلکس را از روی اندازه‌گیری انحرافات خطوط مستقیم نظری معین کرد. این خطوط در این صورت منحنی میشود که واکنش میان لیگاند و فلز تا کامل شدن پیشرفت کند

روش نسبت مولی

در این روش یک سری محلول تهیه میشود که در آنها غلظت تجزیه‌ای یک واکنشگر (کاتیون) ثابت نگه داشته میشود در حالی که غلظت واکنشدهنده دیگر تغییر میکند. سپس نمودار جذب بر حسب نسبت مولی واکنشگرها رسم میشود. اگر ثابت تشکیل قابل قبول باشد خطهای مستقیم بوجود می‌آید که شیبهای متفاوت دارند در نقطه‌ای از نسبت مولی باهم برخورد میکنند که مطابق با نسبت

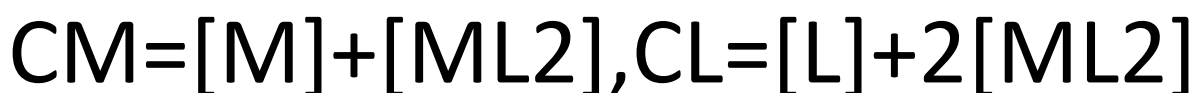
ترکیبی در کمپلکس است. نمودارهای نسبت مولی در شکل 15-26 نشان داده شده که لیگاند کمپلکس 1:2 در طول موج انتخاب شده جذب کرده که شیب پس از هم ارزی بزرگتر از صفر است. نتیجه گیری: کمپلکس 1:1 نقطه اولیه تیتراسیون، جذبی بزرگتر از صفر دارد کاتیون کمپلکس نشده جذب خواهد شد. ثابتهای تشکیل را از روی داده های منحنی نسبت مولی که واکنش در آن کمترین حد کامل شدن را دارد میتوان ارزیابی کرد.

شکل 14-26 نمودار تغییرات پیوسته برای کمپلکس $M12,1:2$

شکل 15-26 نمودارهای نسبت مولی
کمپلکس 1:1 و 1:2 بدلیل نزدیکی منحنیبه
خطوط بیرونی پایدار شده هرچه منحنی به خطوط
نزدیکتر باشد ثابت تشکیل کمپلکس بزرگتر
میشود و انحراف از خطوط بیشتر باشد ثابت
تشکیل کمپلکس کوچکتر میشود

مثال 5-26

برای محاسبه غلظتهای تعادلی تمام
گونه های موجود در واکنش تشکیل
کمپلکس 1:2 نشان داده شده در شکل
15-26 معادلاتی بنویسید



www.ShimiPedia.ir

که CM, CL غلظت‌های مولار M, L قبل واکنش هستند و جذب برای سلها

$$A = E_m[M] + E_l[L] + E_{ml}2[ML_2]$$

$E_M=0, E_M, E_{ML_2}$ از دو پاره خط

مستقیم منحنی بدست میاید با اندازه

گیری A داده هابر ای محاسبه سه

غلظت تعادلی و ثابت تشکیل بدست

می اید. از نمودار با تغییر متوالی شیب

تشکیل مرحله ای دو یا چند کمپلکس

پی برد به شرطی که ضرایب جذب

مولی کمپلکسها متفاوت باشد و ثابت

تشکیل انها نیز متفاوت باشد

روش نسبت میان شیب ها

این روش برای کمپلکسهای ضعیف است فقط برای سیستمهایی که یک کمپلکس تشکیل میدهند بکار میروند. در این روش فرضی (۱) واکنش تشکیل کمپلکس را میتوان با مقدار اضافی هریک از واکنشدهنده ها کامل کرد (2) از قانون بیر پیروی میکنند (3) کمپلکس در طول موج مشخص شده جذب دارد. واکنش کمپلکس $MxLy$ با واکنش x مول از کاتیون M با y مول از لیگاند تشکیل میشود: $xm + yl = mxly$ موازنه ی جرم به صورت زیر است

$$CM = [M] + x[MxLy], CL = [L] + y[MxLy]$$

CM و CL غلظتهای تجزیه ای مولار واکنش دهنده ها هستند. فرض کنیم که غلظتهای تجزیه ای خیلی زیاد L تعادل به سمت راست میرود و $[M]$ خیلی کوچکتر از $[MxLy]$ و سیستم از قانون بیر پیروی کند $A = Eb[MxLy] = Ebcm/x$ که E

ضریب جذب مولی $MxLy$ و b طول مسیر است نمودار جذب بر حسب Cm در حضور L کافی خطی که نشان دهنده $[M]$ خیلی کوچکتر از $x[MxLy]$ است. شیب این نمودار Eb/x است. وقتی Cm خیلی بزرگ باشد $[L]$ خیلی کوچکتر از $y[MxLy]$ و معادله موازنه جرم دوم به صورت زیر کاهش مییابد:

$$Cl=y[MxLy]$$

$$A2=Eb[MxLy]=Ebcl/y$$

نمودار A بر حسب CL در غلظت‌های بالای M خطی است شیب این خط Eb/y است. نسبت میان شیب دو خط مستقیم نسبت ترکیب M و L را میدهد

$$Eb/x \div Eb/y = y \div x$$

۲۶-ب روشهای اسپکتروفتومتری و فتومتری خودکار

اولین دستگاه تمام خودکار برای تجزیه های
شیمیایی (technicon auto analyzer)

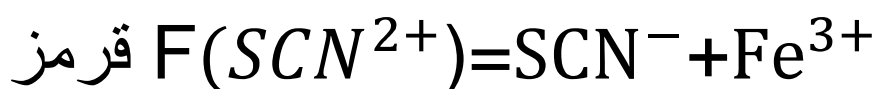
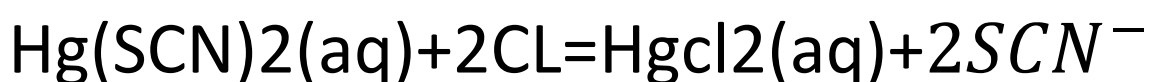
در سال ۱۹۷۵ به بازار آمد. این دستگاه برای
نیازهای آزمایشگاههای پزشکی طراحی شده بود
که نمونه های خون و ادرار را به صورت
روزمره برای بیشتر از ده گونه ای شیمیایی تجزیه
میکردند. تعداد درخواستهای چنین تجزیه هایی با
پیشرفت پزشکی خیلی زیاد است. ملزوما قیمت اها
باید قابل قبول باشد. این موضوعات انگیزه ی
گسترش سیستمهای تجزیه ای است که انجام چند
تجزیه را همزمان و با حداقل ورودی نمونه انسانی
ممکن میسازد. امروزه کاربرد دستگاههای
خودکار از آزمایشگاههایی برای کنترل فرایندهای
صنعتی انداره گیریهای روزمره طیف وسیعی از

گونه ها در هوا اب خاک ها مواد دارویی و محصولات کشاورزی گسترش پیدا کرده است در اکثریت این کاربردها مرحله اندازه گیری در تجزیه بوسیله نورسنجی طیف نورسنجی یا فلوئورتاب سنجی انجام میشود روشهای مختلف نمونه برداری خودکار مانند روشهای مجزا و پیوسته را توضیح میدهیم در این بخش درباره دستگاه وری و کاربردها تجزیه تزریق جریان با اشکارسازی اسپکتروفتومتری بحث میکنیم.

۲۶.ب ۱ دستگاه وری

شکل ۱۶-۲۶ الف نمودارگردشی ساده ترین سیستمهای تزریق جریان را نشان میدهد. واکنشگر رنگ سنجی برای یون کلرید بوسیله پمپ با حرکت دودی مستقیما به داخل یک شیر میرود که تزریق نمونه را به داخل جریان در حال گذر ممکن میسازد. نمونه و واکنشگر از داخل یک

پیچه واکنشگاه 50cm عبور کرده واکنشگر به داخل تویی نفوذ میکند و محصولی رنگی با واکنشهای زیر بدست میاید:



محلول از پیچه واکنشگاه عبور کرده به داخل یک اسپکتروفتومتر که دارای صافی تداخلی 480nm وارد میشود.

علامت خروجی این سیستم برای یک سری استانداردهای 5-75ppm کلرید در شکل ۱۶-۲۶ ب نشان داده شده و چهار تزریق از هر استاندارد انجام میشود تا تکرارپذیری سیستم انجام شود. منحنی ها پویشهای پرسرعت یکی از نمونه ها 30ppm و دیگری 75ppm کلرید میشود. و نشان میدهد که الودگی عرضی در جریان غیر

منقطع کمترین مقدار را دارد . و پس از 28s
زمان تزریق بعدی کمتر از ۱% انالیت سل
جریان وجود دارد. این سیستم برای اندازه گیری
یون کلرید در فاضلابها و نمونه های سرم با
موفقیت بکار بگرفته شده است

شکل ۲۶-۱۶ تعیین کلرید با تزریق جریان الف
نمودار جریان ب ۴ آزمایش برای ثبات روی
استانداردهای 5-75ppm یون کلرید د
پویش سریع از دو استاندارد برای حمل اهسته
انالیت کمتر از ۱% از آزمایشی به آزمایش دیگر
که علامت ۱% جایی است که در آن پاسخ برای
نمونه تزریق شده در 2s شروع میشود.

سیستم انتقال نمونه و واکنشگر

معمولا محلول در یک تجزیه تزریق جریان به وسیله پمپی با حرکت دودی وسیله ای که در آن یک جریان (مایع یا گاز) از داخل لوله ها پلاستیکی بوسیله غلتکهایی فشرده میشود به درون لوله انعطاف پذیر در سیستم پمپ میشود. شکل ۱۷-۲۶ اساس کار پمپ با حرکت دودی را نشان می دهد.

از پمپ با حرکت دودی میتوان چند لوله اضافی زیر لوله ای که نشان داده شده برای حمل چند کانال واکنشگر یا نمونه قرار دارد

بادامک فنردار یا نوار، لوله را در تمام مدت به دو یا چند غلتک فشار میدهد و یک جریان پیوسته سیال درون لوله بوجود می آید. پمپهای جدید معمولا ۸ تا ۱۰ غلتک دارند و به در یک پیکربندی دورانی قرار گرفته اند که هر لحظه

نیمی از انهالوله را فشار میدهد و جریانی ایجاد میکندکه فاقد تب است. سرعت جریان با سرعت موتور که باید بزرگتر از 30rpm باشد و قطر درونی لوله کنترل میشود. لوله ها با اندازه های متفاوت (i.d.=0.25-4mm) بصورت تجاری قابل تهیه است که امکان سرعت جریان هایی به کوچکی 0.0005ml/min تا بزرگی 40ml/min را ممکن میسازد. تزریق جریان با بکار بردن لوله های موپین از جنس سیلیکای ذوب شده (i.d.=25-100mm) یا فناوری آزمایشگاه روی یک تراشه کوچک شده اند. (مورد ۱-۸)

به نام خدا

موضوع: ترجمه کتاب اسگوگ

استاد: جناب آقای هاشمی موسوی

شماره صفحات: ۷۴۶ - ۷۵۰

تهیه کننده: شیمی قیومی

روز و تاریخ کلاس: یکشنبه ۱۳:۳۰ الی ۱۴:۳۰

تزریق کننده های نمونه و آشکارسازها

اندازه نمونه ها برای تجزیه های تزریق جریان در گستره کمتر از ۱ میکرولیتر تا ۲۰۰ میکرولیتر قرار دارد و برای اکثر کاربردها ۳۰-۱۰ میکرولیتر متداول است. برای یک تجزیه موفقیت آمیز تزریق محلول نمونه به سرعت و به صورت تویی یا تپ مایع اهمیت دارد. به علاوه تزریق نباید خللی در جریان حامل ایجاد کند. مفیدترین و مناسب ترین سیستم های تزریق کننده بر اساس حلقه های نمونه برداری مشابه آنهایی هستند که در کروماتوگرافی به کار میروند (به طور مثال شکل ۳۰-۴). روش عملکرد یک حلقه نمونه برداری در شکل ۲۶-۱۶ الف نشان داده شده است. با شیر حلقه در موقعیت نشان داده شده، جریان واکنش گر ها از درون راه فرعی صورت می گیرد. هنگامی که نمونه ای به داخل حلقه تزریق میشود و شیر ۹۰ درجه چرخانده میشود، نمونه به صورت یک منطقه منفرد و کاملاً مشخص وارد جریان میشود. برای تمام اهداف عملی، با قرار دادن شیر در این وضعیت جریان از درون راه فرعی قطع می شود زیرا قطر حلقه نمونه کاملاً بزرگتر از قطر لوله راه فرعی است. آشکارسازهای متداول در تجزیه های تزریق جریان، اغلب عبارتند از طیف نوری، نورسنج ها، نوریسنج ها و فلورسانس سنج ها. سیستم های الکتروشیمیایی، شکست سنج ها، طیف سنج های نوری و جذب اتمی نیز به کار گرفته می شوند.

جداسازی در تجزیه تزریق جریان

جداسازی ها به وسیله دیالیز، استخراج مایع/مایع و نفوذ گازی به سرعت با سیستم های تزریق جریان به طور خودکار انجام میشود.

دیالیز و نفوذ گاز: دیالیز اغلب در روش های جریان پیوسته برای جداسازی یون های معدنی مانند کلرید یا سدیم، یا مولکول های آلی کوچک مانند گلوکز از گونه های با وزن مولکولی بالا مانند پروتئین ها به کار می رود. یون ها و مولکول های کوچک با سرعت نسبتاً زیاد از میان غشاهای آب دوست سلولز استات یا نیترات نفوذ می کنند، در حالی که مولکول های بزرگ نفوذ نمی کنند. دیالیز معمولاً قبل از تعیین یون ها و مولکول های کوچک در کل سرم یا خون انجام می شود.

شکل ۲۶-۱۸ نموداری از شیوه دیالیز را نشان میدهد که در آن یون ها یا مولکول های کوچک آنالیت از محلول نمونه از طریق غشایی به درون جریان واکنش گر نفوذ می کند که اغلب دارای گونه ای است که با آنالیت تشکیل محصول رنگی می دهد و می توان آن را به طریق رنگ سنجی تعیین نمود. مولکول های بزرگ که در اندازه گیری تداخل می کنند، در جریان اصلی باقی میمانند و به پساب منتقل می شوند. غشا در میان دو صفحه تفلونی نگه داشته میشود که در آن کانال هایی مکمل یکدیگر بریده شده اند تا دو جریان عبوری را در جهت های مخالف غشا در خود جای دهند. انتقال گونه های کوچک از میان این غشا معمولاً کامل نیست.

(اغلب کمتر از ۵۰٪) بنابراین تجزیه کمی موفقیت آمیز به کنترل دقیق دما و سرعت های جریان نمونه ها و استانداردها نیاز دارد. چنین کنترل هایی به راحتی در سیستم های تزریق جریان انجام می شود.

نفوذ گاز از یک دهنده ی جریان حاوی آنالیت گازی به پذیرنده جریان حاوی واکنشگری که اندازه گیری آن را ممکن می سازد، روشی بسیار گزینش پذیر است که کاربرد قابل توجهی در تجزیه تزریق جریان پیدا کرده است. جداسازی ها به شیوه ای مشابه آنچه در شکل ۱۸-۲۶ نشان داده شده است، صورت میگیرد. لذا در این کاربرد، غشا معمولا یک ماده ریز منفذ آب گریز مانند تفلون یا پلی پروپیلن ایزوتاکتیک است. مثالی از این نوع روش جداسازی در روش اندازه گیری کربنات کل موجود در محلول آبی دیده می شود. در اینجا نمونه به درون جریانی از سولفوریک اسید رقیق تزریق می شود و سپس به درون یک واحد نفوذ گاز هدایت می گردد که در آنجا کربن دی اکسید آزاد شده به درون یک جریان پذیرنده شامل شناساگر اسید/باز نفوذ میکند. سپس این جریان از میان یک آشکارساز نوری می گذرد که علامتی مناسب با کربنات موجود در نمونه می دهد.

استخراج حلال: استخراج حلال (فصل ۳۰) روش جداسازی دیگری است که به راحتی در دستگاه تزریق جریان تجزا میشود. معمولا محلول آبی آنالیت با یک حلال آبی امتزاج ناپذیر مانند هگزان یا کلروفرم مخلوط می گردد که باعث انتقال آنالیت (یا تداخل کننده ها) به لایه آلی می شود. پس از عبور مخلوط از درون سیم پیچ لوله ای که در آن استخراج با زمان دهی صورت میگیرد، مایع چگال تر از مایع کم چگالی تر جدا شده یکی یا دیگری از میان آشکارسازی برای کامل شدن تجزیه عبور میکند. شکل ۱۹-۲۶ نمودار دستگاهی را نشان می دهد که آنالیت در آن به وسیله استخراج با کلروفرم جدا میشود.

شکل ۱۸-۲۶: شیوه جریان دیالیز. غشا در میان دو بلوک تفلونی شیاردار نگه داشته می شود.

۲۶ ب نمونه ای از کاربرد تجزیه با تزریق جریان

شکل ۱۹-۲۶ یک سیستم تزریق جریان را نشان می دهد که برای اندازه گیری طیف نورسنجی خودکار کافئین در قرص های حاوی استیل سالیسیلیک اسید پس از استخراج کافئین به درون کلروفرم طراحی شده است. حلال کلروفرم پس از سرد شدن در یک حمام یخ برای کاهش تبخیر با بخار نمونه قلیایی در یک لوله T شکل مخلوط می شود. پس از عبور از میان سیم پیچ استخراج 2-m مخلوط وارد یک لوله T شکل جداکننده می شود که به صورت دیفرانسیلی پمپ می شود به طوری که حدود ۳۵٪ فاز آلی حاوی کافئین از سل جریان عبور می کند، ۶۵٪ دیگر فاز آلی حاوی بقیه نمونه به سمت پساب می رود. برای جلوگیری از آلودگی سل جریان با آب، فیبرهای تفلون که با آب خیس نمی شوند در یک فرقه پیچیده شده در مدخل لوله

شکل طوری قرار داده شده اند که یک انحنای هموار رو به پایین تشکیل دهند. سپس جریان کلروفرم از طریق این انحنا به سل نور سنج می رسد که در آنجا غلظت کافئین بر اساس پیک جذبی آن در ۲۷۵ نانومتر تعیین میشود. خروجی نورسنج مشابه آن چیزی است که در شکل ۲۶-۱۶ ب نشان داده شده است.

شکل ۲۶-۱۹: دستگاه تزریق جریان برای تعیین کافئین در قرص های حاوی استیل سالیسیلیک اسید با چرخش ۹۰ درجه شیر، جریان در راه فرعی به دلیل قطر کوچک آن اساساً صفر است. R و L سیم پیچ های تفلونی با قطر های درونی ۰/۸ mm هستند. طول L ۲ mm و فاصله آن از نقطه تزریق میان p تا نقطه مخلوط شد ۰/۱۵ m است.

۲۶ پ طیف بینی جذبی زیرقرمز

طیف نورسنجی زیرقرمز ابزار قدرتمندی برای شناسایی ترکیبات آلی و معدنی خالص است، زیرا بجز تعداد کمی مولکول های جور هسته، مانند O_2 , N_2 , Cl_2 تمام گونه های مولکولی تابش زیرقرمز را جذب میکنند. علاوه بر این بجز مولکولهای کایرال در حالت بلوری، هر گونه ی مولکولی طیف جذب زیرقرمز منحصر به فردی دارد. بنابراین تشابه دقیق میان طیف ترکیبی با ساختار شناخته شده و طیف آنالیت، آن آنالیت را بی هیچ ابهامی شناسایی می کند. طیف بینی زیرقرمز ابزاری است که برای تجزیه های کمی نسبت به همتهای فرابنفش و مرئی خود کمتر رضایت بخش است زیرا به دلیل حساسیت و تکرار پذیری کمتر، از قانون بیر انحراف پیدا می کند. علاوه بر این اندازه گیری های جذب زیر قرمز دقت کمتری دارند. با این وجود در مواردی که دقت معتدلی مد نظر است، ماهیت یکتای طیف زیرقرمز، سطحی از حساسیت را در اندازه گیری کمی به دست می دهد که ممکن است این خصوصیات ناخواسته را تعدیل کند.

شکل ۲۶-۲۰: طیف زیر قرمز n-بوتانال (n-بوتیر آلدهید). محور عمودی بر حسب عبوری رسم شده است که قبلاً راجع به آن بحث شد. محور افقی بر حسب طول موج است که متناسب با فرکانس و انرژی است. اغلب طیف سنج های IR مدرن قادرند داده ها را بر حسب عبوری یا جذب بر روی محور عمودی و عدد موج یا طول موج بر روی محور افقی رسم کنند. طیف های IR معمولاً با افزایش فرکانس از چپ به راست رسم می شوند. طیف سنج های IR اولیه اغلب طیف هایی با افزایش طول موج از چپ به راست تولید می کردند که به مقیاس فرکانس کمکی از راست به چپ منجر می شد. توجه دارید که چند نوار با علامت های ارتعاشی که نوارها را تولید می کنند علامت گذاری شده اند.

انرژی تابش زیرقرمز می تواند انتقالات ارتعاشی و چرخشی بر انگیزته کند ولی برای انتقالات الکترونی مناسب نیست. همان طور که در شکل ۲۶-۲۰ نشان داده شده است طیف های زیرقرمز نوارهای جذبی باریک و نزدیک به هم به نمایش می گذارند که حاصل گزارهای میان ترازهای کوانتومی ارتعاشی مختلف اند تغییرات در تراز های چرخشی نیز ممکن است در نمونه های مایع و جامد یک سرس پیک برای هر حالت ارتعاشی ایجاد کند به هر حال چرخش اغلب بازداری و جلوگیری می شود و اثرات این اختلاف های کوچک انرژی آشکار سازی نمی شوند. بنابراین نمونه طیف زیرقرمز برای یک مایع مشابه آنچه در شکل ۲۶-۲۰ دیده میشود از یک سری نوارهای ارتعاشی تشکیل می شود.

تعداد شیوه هایی که مولکول می تواند ارتعاش کند به تعداد اتمها و بنابراین به تعداد پیوند های موجود در آن بستگی دارد. حتی برای یک ساده تعداد ارتعاش های ممکن زیاد است. مثلا n - بوتانال $(CH_3CH_2CH_2CHO)$ ۳۳ حالت ارتعاشی دارد که انرژی اغلب آنها با یکدیگر تفاوت دارد. نه تنها تمام این ارتعاشات نوارهای زیرقرمز تولید میکنند بلکه همان طور که در شکل ۲۶-۲۰ نشان داده شده است، طیف n - بوتانال نسبتا پیچیده است.

جذب زیرقرمز نه تنها با مولکول های آلی بلکه با کمپلکس های فلزی با پیوند کوالانسی که معمولا در گستره طول موج بلند تر از زیرقرمز فعالند نیز رخ میدهد. بنابراین مطالعات طیف نورسنجی زیرقرمز اطلاعات مفیدی درباره ی یون های فلزی کمپلکس فراهم می کند.

سه نوع دستگاه زیرقرمز در آزمایشگاه های پیشرفته یافت میشود: طیف سنج های پاشنده (یا طیف نورسنج ها)، طیف سنج های تبدیل فوریه و نور سنج های صافی. دو نوع اول برای بدست آوردن طیف های کامل شناسایی کیفی استفاده می شوند، در حالی که نورسنج ها برای کارهای کمی طراحی شده اند دستگاه های تبدیل فوریه و صافی غیر پاشنده اند یعنی هیچ توری یا منشوری برای پاشیدن تابش به طول موج های جزئی آن وجود ندارد.

دستگاه های پاشنده:

با یک تفاوت دستگاه های زیرقرمز پاشنده در طراحی کلی شبیه طیف نورسنج های دو پرتویی (در زمان) هستند که در شکل ۲۵-۲۰ پ نشان داده شده اند. تفاوت در محل قرار گیری جایگاه سل نسبت به تک فام ساز است. در دستگاه های فرابنفش مرئی سل ها همیشه میان تک فام ساز و آشکار ساز قرار دارند تا از

متلاشی شدن نور شیمیایی آنها جلوگیری شود. این مسئله هنگامی رخ می دهد که نمونه ها در معرض توان کامل منبع فرابنفش یا مرئی قرار گیرند در عوض تابش زیرقرمز به قدر کافی پر انرژی نیست تا موجب تلاشی نوری شود. بنابراین جایگاه سل می تواند میان منبع و تک فام ساز باشد. مزیت این چیدمان این است که هر تابش پخش یا نشر شده ای که در جایگاه سل تولید شود به طور قابل توجهی توسط تک فام ساز از بین می رود.

همان طور که در بخش ۲۵ الف نشان داده شد جزئیات اجزای دستگاه های زیر قرمز به طور قابل ملاحظه ای با دستگاه های فرا بنفش و مرئی تفاوت دارد. بنابراین منابع زیر قرمز، جامدات گرم شده هستند نه لامپ های دوتریمی و فرابنفش. تورهای زیر قرمز بسیار زیتر از آنهایی هستند که برای تابش فرابنفش/ مرئی لازم است و آشکارسازهای زیرقرمز به گرما پاسخ می دهند نه به فوتون ها. علاوه بر این اجزای نوری دستگاه های زیر قرمز از جامدات صیقلی مانند سدیم کلرید یا پتاسیم برمید ساخته شده می شوند.

◀ طیف سنج ftir هم اکنون متداول ترین طیف نورسنج زیرقرمز است. اکثریت دستگاه های زیر قرمز تجاری سیستم های ftir هستند.

● طیف نگاشت، ثبت علامتی است که به وسیله تداخل سنج مایکلسون تولید می شود. علامت با فرآیندهای ریاضی پردازش می شود که به عنوان تبدیل فوریه شناخته می شود و طیف IR را به وجود می آورد.

طیف سنج های تبدیل فوریه

طیف سنج های زیر قرمز تبدیل فوریه دارای مزیت های خارق العاده ای مانند حساسیت بالا قدرت تفکیک و سرعت جمع آوری داده ها هستند (داده های مربوط به یک طیف ورودی را می توان در 1s یا متر به دست آورد) در ابتدای ظهور دستگاه ها بزرگ پیچیده و دارای ابزارهای گرانی بودند که با رایانه های آزمایشگاهی پر هزینه کنترل می شدند. با تکامل دستگاه وری و کاهش قیمت رایانه ها همزمان با بهبود توان سرعت و سهولت کاربرد آنها طیف سنج ها در آزمایشگاه رواج یافتند.

دستگاه های تبدیل فوریه دارای عنصر پاشنده نیستند و تمام طول موج ها همزمان به وسیله تداخل سنج مایکلسون آشکارسازی و اندازه گیری می شوند که در مورد ویژه ۲۵-۷ شرح داده شد. برای جدا کردن طول موج ها لازم است علامت منبع، مدوله شده به طریقی از درون نمونه عبور کند که به صورت یک تداخل نگاشت ثبت شود. سپس تداخل نگاشت توسط یک تبدیل فوریه رمز گشایی شده و عملیات ریاضی به وسیله کامپیوتر که امروزه بخش محاسباتی تقریباً تمام طیف سنج هاست انجام می شود گرچه جزئیات نظری و

ریاضی اندازه گیری های تبدیل فوریه از حوصله ی این کتاب فراتر است عملیات کیفی در مورد ویژه ۲۵-۷ و ۲۶-۱ به شما تصویری از چگونگی جمع آوری علامت IR و چگونگی استخراج طیف ها از داده ها خواهد داد.

شکل ۲۶-۲۱ یک طیف سنج ftir رومیزی آموزشی متداول را نشان می دهد که دارای یک رایانه درون ساخته برای بدست آوردن، تحلیل و ارائه داده هاست. این دستگاه نسبتا ارزان است رایانه درون ساخته برای به دست آوردن، تحلیل و ارائه داده هاست این دستگاه نسبتا ارزان است (تقریبا ۱۱۰۰۰ دلار) قدرت تفکیکی برابر با 4 CM^{-1} دارد و نسبت علامت به نوفه آن ۵۰۰۰ اندازه گیری بر دقیقه است. طیف اندازه گیری شده بر روی صفحه lcd ظاهر می گردد تا قرائت و تفسیر شود می توان آن را چاپ کرد یا در کارت حافظه نگهداری و ذخیره نمود.

یک دستگاه تحقیقاتی ممکن است تا ۶۰۰۰۰ دلار یا بیشتر هم قیمت داشته باشد و قدرت تفکیک آن 1 CM^{-1} ۰/۱۲۵ یا بهتر باشد و نسبت علامت به نوفه ۳۳۰۰۰ یا بزرگتر را در یک دوره اندازه گیری یک دقیقه ای ارائه دهد. معمولا یک دستگاه تحقیقاتی به رایانه ای جدا مجهز می شود که این دارای مزایا و معایبی است. با رایانه جداگانه، هنگامی که پردازش گر قدیمی می شود که انتظار میرود که هر دو یا دو سال اتفاق بیفتد، یک رایانه جدیدتر و قویتر برای پردازش داده ها می توان خریداری نمود و به راحتی به طیف سنج متصل کرد. علاوه بر این رایانه جدا معمولا نسبت به رایانه ای که با طیف سنج بسته شده توان بسیار بیشتری برای پردازش داده ها و ذخیره ی آنها دارد. مزیت دیگر رایانه مجزا نرم افزار و بانک اطلاعاتی طیف هاست که به راحتی نصب می شود و برای پردازش داده هایطیفی و مربوط ساختن طیف های اندازه گیری شده به طیف های مواد معلوم استفاده می شود. علاوه بر این رایانه مجزا به سهولت ذخیره اطلاعات بر روی سیدی یا دی دی را امکان پذیر می سازد و اگر رایانه به یک شبکه محلی عمومی متصل باشد، می توان طیف ها را برای همکاران ارسال کرد و نرم افزارها یا سخت افزارها را به سادگی ارتقا داد و بر روی رایانه طیف سنج نصب نمود.



شکل ۲۶-۲۱: تصویر یک طیف سنج ftir رومیزی آموزشی. طیف ها در عرض چند ثانیه ثبت شده بر روی یک صفحه ال سی دی جهت نمایش و تفسیر ظاهر میشوند. می توان طیف ها را برای بازار یابی های بعدی و تحلیل آنها بر روی کارت حافظه ذخیره یا چاپ کرد.

نورسنج های صافی

نورسنج های زیر قرمز طراحی شده برای پایش غلظت آلاینده های هوا مانند کربن مونوکسید، نیتروبنزن، وینیل کلرید، هیدروژن سیانید و پیریدین اغلب برای حصول اطمینان از پیروی قواعد وضع شده توسط موسسه بهداشت و ایمنی کار اطمینان به کار می روند.

صافی های تداخلی طراحی شده اند که هر یک برای اندازه گیری آلاینده های خاصی در دسترس اند. این ابزارها نواحی باریکی از تابش را در گستره ۱۴-۳ میکرو میلی لیتر عبور می دهند.

۲۶ پ-کاربردهای کیفی طیف نورسنجی زیرقرمز

طیف جذبی زیرقرمز حتی برای ترکیب نسبتاً ساده اغلب شامل آرایه ای در هم و برهم از نوارهای تیز و کمینه ها می شود. نوارهای جذبی مفید برای شناسایی گروه های عاملی در گستره طول موج کوتاه تر زیرقرمز (از حدود ۲/۵-۸/۵ میکرو میلی لیتر) قرار دارند یعنی جایی که موقعیت های بیشینه جذب فقط مربوط به اسکلت کربنی است که گروه ها به آن متصل اند. بنابراین بررسی این ناحیه طیفی اطلاعات قابل ملاحظه ای راجع به ساختار کلی مولکول مورد بررسی در اختیار می گذارد. جدول ۲۶-۵ موقعیت های مشخصه بیشینه جذب برخی از گروه های عاملی متداول را نشان می دهد.

ترجمه مبانی شیمی تجزیه

مترجم:

ناهید باصری

تولید طیف با طیف سنج FTIR:

در ویژگی ۲۵-۷، ما توصیف اصول عامل اساسی از تداخلسنج مایکلسون و عملکرد تبدیل فوری برای تولید یک طیف فرکانسی از تداخل اندازه گیری شد. شکل F-1۲۶ نمودار نوری برای تداخلسنج مایکلسون شبیه به یک در طیف سنج به تصویر کشیده که در شکل ۲۶-۲۰ نشان می دهد. تداخل است که در واقع اولین گام در تولید طیف IR که جمع آوری و ذخیره یک تداخل مرجع با هیچ نمونه در سلول نمونه است. سپس، نمونه در سلول قرار داده، و تداخل دوم جمع آوری شده است. شکل F-2A۲۶ نشان می دهد تداخل با استفاده از طیف سنج FTIR با متیلن دو تداخل موازی، یک به زیر و بم تابش IR را از منبع قبل از آن را از طریق نمونه و دوم به زیر و بم نور قرمز از لیزر هلیوم-نئون را به منظور ارائه سیگنال مرجع برای کسب اطلاعات از آشکارساز IR عبور می کند. خروجی دیجیتالی ابزار آشکارساز است و در حافظه کامپیوتر ذخیره شده است.

شکل F-1۲۶ نمودار ابزار طیف سنج FTIR عمومی است. تابش از تمام فرکانس های از منبع IR به تداخل جایی که توسط آینه در حال حرکت به سمت چپ مدوله منعکس شده است. تابش مدوله شده است و سپس از دو آینه در سمت راست از طریق نمونه در محفظه در پایین منعکس شده است. پس از عبور از نمونه، تابش سقوط در آشکارساز سیستم اکتساب داده ها متصل به آشکارساز ثبت سیگنال ها و فروشگاه های آن را در حافظه یک کامپیوتر به عنوان یک تداخل عمل می کند. (تجدید چاپ با اجازه از طهرم فیشر علمی.)

اولین گام در تولید طیف IR است که جمع آوری و ذخیره یک تداخل مرجع با هیچ نمونه در سلول نمونه. سپس، نمونه در سلول قرار داده، و تداخل دوم جمع آوری شده است. شکل F-2A۲۶ نشان می دهد تداخل با استفاده از طیف سنج FTIR با متیلن دو تداخل موازی، یک به زیر و بم تابش IR را از منبع قبل از آن را از طریق نمونه و دوم عبور می کند به زیر و بم نور قرمز از لیزر هلیوم-نئون را به منظور ارائه سیگنال مرجع برای کسب اطلاعات از آشکارساز IR. خروجی آشکارساز است دیجیتالی و ذخیره شده در حافظه کامپیوتر ابزار. کلرید، CH_2Cl_2 ، در سلول نمونه. تبدیل فوری است و سپس به دو تداخل اعمال شده به محاسبه طیف IR از مرجع و نمونه است. نسبت دو طیف

سپس می تواند به تولید طیف IR از آنالیت مانند یک نشان داده شده در شکل F-2B۲۶ محاسبه شود.

توجه کنید که طیف متیلان IR کلرید نمایشگاه سر و صدا کم است. از آنجا که یک تداخل تنها می تواند تنها در یک یا دو دوم اسکن، بسیاری از تداخل می تواند در یک زمان نسبتاً کوتاه اسکن و خلاصه در حافظه کامپیوتر است. این فرایند، که اغلب به طور متوسط سیگنال نامیده می شود، سر و صدا بر روی سیگنال نتیجه را کاهش می دهد و باعث بهبود نسبت سیگنال به نویز از طیف، به عنوان در ویژگی ۲۵-۵ توصیف و نشان داده شده در شکل F-4۲۵. این قابلیت کاهش سر و صدا و سرعت همراه با مزیت Fellgett و استفاده Jacquinet را (ویژگی ۲۵-۷ مراجعه کنید) باعث می شود طیف سنج FTIR یک ابزار شگفت انگیزی برای طیف گسترده ای از تجزیه و تحلیل کمی و کیفی است.

شکل F-2۲۶ تداخل به دست آمده از طیف سنج FTIR معمولی برای کلرید متیلان است. طرح نشان می دهد سیگنال خروجی آشکارساز به عنوان تابعی از زمان، و یا جابه جایی از آینه متحرک از تداخل. (ب) طیف IR از کلرید متیلان تولید شده توسط تبدیل فوریه از داده ها است توجه داشته باشید که تبدیل فوریه طول می کشد شدت سیگنال های جمع آوری شده به عنوان تابعی از زمان و تولید عبور به عنوان تابعی از فرکانس پس از تفریق از تداخل پس زمینه و پوسته پوسته شدن مناسب شود.

C-4۲۶ طیف سنج کمی مادون قرمز:

روش جذب مادون قرمز کمی تا حدودی از اشعه ماوراء بنفش خود و همتایان قابل مشاهده به دلیل پیچیدگی بیشتر از طیف، گستره محدود باند جذب، و قابلیت های ابزار در دسترس برای اندازه گیری در این منطقه طیفی متفاوت است.

اندازه گیری جذب:

با استفاده از سینی از نظر حلال و آنالیت است به ندرت برای اندازه گیری اشعه مادون قرمز عملی به دلیل دشوار است برای به دست آوردن سلول ها با ویژگی های انتقال یکسان. بخشی از این نتایج مشکل از تخریب شفافیت پنجره سلول مادون قرمز (کلرید سدیم به طور معمول جلا) با استفاده با توجه به توسط اثری از رطوبت در جو و در نمونه حمله. علاوه بر این، طول مسیر سخت برای تولید مثل به خاطر سلول های مادون قرمز اغلب کمتر از ۱ میلی متر ضخامت هستند. چنین سلول های باریک ملزم به اجازه انتقال شدت قابل اندازه گیری از اشعه مادون قرمز از طریق نمونه خالص و یا از طریق

راه حل های بسیار متمرکز از آنالیت. اندازه گیری در راه حل های آنالیت رقیق، به عنوان در طیف سنجی ماوراء بنفش و یا قابل مشاهده انجام می شود، معمولاً مشکل است زیرا چند حلال خوب است که بیش از مناطق قابل ملاحظه از طیف IR انتقال وجود دارد.

به این دلایل، جذب مرجع است که اغلب با به طور کامل در کار کیفی مادون قرمز توزیع، و شدت تابش عبور از نمونه است که به سادگی با آن از پرتو بدون مانع در مقایسه. روش دیگر، یک بشقاب نمک ممکن است به عنوان یک مرجع استفاده می شود. در هر صورت، عبور و در نتیجه اغلب کمتر از ۱۰۰٪، حتی در مناطق از طیف که در آن نمونه کاملاً شفاف است.

برنامه های کاربردی از طیف سنجی کمی مادون قرمز:

روش اسپکتروفتومتری مادون قرمز ارائه می دهد پتانسیل برای تعیین تعداد زیادی از مواد به دلیل تقریباً تمام گونه های مولکولی در منطقه IR جذب می کند. علاوه بر این، منحصر به فرد از طیف IR درجه ای از ویژگی است که همسان و یا بیش های نسبتاً چند روش تحلیلی دیگر را فراهم می کند. این ویژگی دارای کاربرد خاص به تجزیه و تحلیل مخلوط از ترکیبات آلی نزدیک مرتبط است.

گسترش اخیر مقررات دولت در آلاینده های جوی برای انواع ترکیبات شیمیایی خواستار توسعه روش حساس، سریع، و بسیار خاص است. روش جذب IR برای دیدار با این نیاز بهتر از هر ابزار تک تحلیلی دیگر به نظر می رسد.

جدول ۲۶-۶ انواع آلاینده ها در جو است که می تواند با ساده، نور سنج قابل حمل فیلتر مجهز به فیلتر دخالت جداگانه برای هر گونه آنالیت تعیین نشان می دهد. از بیش از ۴۰۰ مواد شیمیایی که برای حداکثر محدودیت قابل تحمل توسط OSHA، نیم و یا تنظیم شده است بیشتر ویژگی جذب است که آنها را به تعیین تابع های نورسنجی مادون قرمز و یا اسپکتروفتومتری است. با ترکیبات بسیاری از جذب، قله با هم تداخل دارند کاملاً رایج هستند. با وجود این نقطه ضعف بالقوه، روش درجه نسبتاً بالا از انتخاب را فراهم می کند.

کار اینترنتی:

تعیین محل NIST شیمی کتاب وب در وب، و انجام جستجو برای بنزن ۱،۳-دی متیل. چه داده ها را برای این ترکیب در سایت NIST در دسترس هستند؟ بر روی لینک به طیف IR کلیک کنید و متوجه شده باشید که چندین نسخه از طیف وجود دارد. آنها چگونه

یکسان، و چگونه آنها متفاوت است؟ که در آن طیف نشات گرفته است؟ گاز فاز ۲-
 cm21 طیف قطعنامه را انتخاب کنید. در نمایش تصویر دیجیتالی طیف کلیک کنید و
 چاپ یک نسخه از طیف. در حال حاضر، بازگشت به طیف IR و لینک خود را. تحت
 فاز گاز، بالاترین طیف قطعنامه با apodization واگن قطار بزرگتر را انتخاب کنید.
 در قطعنامه مورد نظر کلیک کنید برای بارگذاری طیف. توجه داشته باشید که این طیف
 ارائه absorptivity مولر در مقابل موج در حالی که قبل از طیف رزولوشن پایین تر
 عبور می دهد در مقابل موج. تفاوت عمده طیفی ذکر چیست؟ آیا قطعنامه های اضافی را
 هر گونه اطلاعات اضافی است؟ چگونه ممکن است طیف absorptivity مولر برای
 تجزیه و تحلیل کمی استفاده می شود؟ سعی کنید چند ترکیبات دیگر و مقایسه طیف فاز
 بخار با کیفیت پایین به وضوح بالا طیف کمی بیابید.

سوالات و مشکلات:

۱-۲۶ شرح تفاوت بین جفت زیر از شرایط و لیست هر گونه مزایای خاص یکی را بر
 دیگری: * (الف) اسپکتروفتومتر و فتومتر. (ب)، تک پرتوی و دو پرتو ابزار برای
 اندازه گیری جذب. * (C) اسپکتروفتومتر های معمولی و دیود-آرایه.

۲-۲۶ حداقل تک پرتوی مورد نیاز برای به دست آوردن نتایج قابل تکرار با
 اسپکتروفتومتر، چقدر است؟

۳-۲۶ چه متغیرهای تجربی برای اطمینان داده جذب تجدید باید کنترل شود؟

۴-۲۶ استفاده از روش های متعدد علاوه بر استاندارد بیش از روش علاوه بر
 استاندارد تک نقطه چیست؟

۵-۲۶ جذب مولر برای پیچیده تشکیل بین بیسموت (III) و طهر $9/32 \times 10^3$ L
 mol21 cm21 در ۴۷۰ نانومتر است. محاسبه طیف وسیعی از غلظت مجاز برای
 پیچیده اگر جذب این است که کمتر از ۰/۱۰ و نه بزرگتر از ۰/۹۰ زمانی که اندازه
 گیری ها در سلول ۱/۰۰ سانتی متر ساخته شده است.

۶-۲۶ جذب مولر برای راه حل های آبی فنل در ۲۱۱ نانومتر $6/17 \times 10^3$ L cm21
 mol21 است. محاسبه محدوده مجاز غلظت فنل اگر عبور است به کمتر از ۰/۸۵ و
 بیشتر از ۰/۷ در هنگام اندازه گیری ها در سلول ۱/۰۰ سانتی متر ساخته شده است.

۷-۲۶ لگاریتم از جذب مولر برای استون در اتانول ۲/۷۵ در ۳۶۶ نانومتر است. محاسبه طیف وسیعی از غلظت استون است که می تواند مورد استفاده قرار گیرد اگر جذب این که بیشتر از ۰/۱۰۰ و کمتر از ۲/۰۰۰ با یک سلول ۱/۵۰ سانتی متر است.

۸-۲۶ لگاریتم از جذب مولر از فنل در محلول آبی ۳/۸۱۲ در ۲۱۱ نانومتر است. محاسبه طیف وسیعی از غلظت فنل است که می تواند مورد استفاده قرار گیرد اگر جذب این که بیشتر از ۰/۱۵۰ و کمتر از ۱/۵۰۰ با یک سلول ۱/۲۵ سانتی متر است.

۹-۲۶ نور سنج با پاسخ خطی به تابش خواندن ۶۹۰ میلی ولت با خالی در مسیر نور و ۱۶۹ ولت زمانی که خالی توسط یک راه حل جذب جایگزین شد داد. محاسبه * (الف) گسیل و جذب از راه حل جذب. (ب) عبور مورد انتظار اگر غلظت جذب نیمی که از راه حل اصلی است. * (ج) عبور که انتظار می رود در صورتی که مسیر نور را از طریق راه حل اصلی دو برابر شده است.

۱۰-۲۶ نور سنج قابل حمل با پاسخ خطی به تابش ۷۵/۵ میلی آمپر با یک راه حل خالی در مسیر نور ثبت شده است. تعویض خالی با یک راه حل جذب منجر به پاسخ ۲۳/۷ میلی آمپر. محاسبه (الف) درصد عبور از محلول نمونه. * (ب) جذب از محلول نمونه. (ج) عبور برای یک راه حل انتظار می رود که در آن غلظت جذب یک سوم این است که از راه حل نمونه اصلی است. * (د) عبور برای یک راه حل است که دو بار غلظت محلول نمونه انتظار می رود.

۱۱-۲۶ طرح یک منحنی تیتراسیون فتومتریک برای تیتراسیون Sn^{2+} با MnO_4^- . چه تابش رنگ باید برای این تیتراسیون استفاده می شود؟ توضیح دهید.

۱۲-۲۶ آهن (III) با یون تیوسیاناتات (SCN) واکنش نشان می دهد به شکل پیچیده قرمز، آهن (21) SCN. طرح یک منحنی تیتراسیون فتومتریک برای آهن (III) با یون تیوسیاناتات زمانی که یک نور سنج با یک فیلتر سبز استفاده می شود به جمع آوری داده ها. چرا یک فیلتر سبز استفاده می شود؟

۱۳-۲۶ اسید Ethylenediaminetetraacetic جایگزین بیسموت (III) از پیچیده آن طهر: بی (توو) H_2Y^{2-} S BiY^{2-} 1 6tu 1 2H^+ 1 3 1 6 که در آن توو مولکول طهر است، (2CS) NH_2 . پیش بینی به شکل یک منحنی تیتراسیون فتومتریک بر اساس این فرآیند، با توجه به اینکه بی (III) / پیچیده طهر تنها گونه در سیستم که در ۴۶۵ نانومتر، طول موج برای تیتراسیون انتخاب جذب است.

۱۴-۲۶ .. ۱۰/۱۰۲۱ / ac60297a026: داده همراه (سلول ۱/۰۰ سانتی متر) برای

تیتراسیون اسپکتروفتومتری ۱۰/۰۰ میلی لیتر از پالادیم (II) با M نیتروسو (OW) R

رولینز و MM اولدهام، مقعد شیمی، سال ۱۹۷۱، ۴۳، ۲۶۲، DOI به دست آمد.

محاسبه غلظت از پالادیم (II) راه حل، با توجه به اینکه نسبت لیگاند به کاتیون در محصول رنگ ۲:۱ است.

۱۵-۲۶ نمونه نفت G-۴/۹۷ توسط خاکستر مرطوب تجزیه شد و پس از آن به ۵۰۰

میلی لیتر در یک فلاسک حجمی رقیق. کبالت با درمان ۲۵/۰۰ میلی لیتر مساوی از این

محلول رقیق شده به شرح زیر است مشخص شد:

فرض کنید که شرکت (II) / کلات لیگاند اطاعت قانون آجو و محاسبه درصد کبالت در نمونه اصلی است.

۱۶-۲۶ آهن (سوم) یک مجتمع با یون تیوسیانات است که فرمول آهن (21) SCN را

تشکیل میدهد. این مجموعه دارای یک حداکثر جذب در ۵۸۰ نانومتر است. نمونه از آب

چاه با توجه به طرح زیر مورد سنجش قرار گرفت. محاسبه غلظت آهن در قسمت در

میلیون است.

به نام ایزد تعالی

نام استاد: آقای هاشمی

نام دانشجو: ناهید باصری

ترجمه مبانی شیمی تجزیه

مترجم:

برسیان معینی

۱۷-۲۶ AJ Mukhedkar و NV Deshpande (مقعد شیمی، ۱۹۶۳، ۳۵، ۴۷، DOI:.. 10.1021 / ac60194a014) گزارش در تعیین همزمان برای کبالت و نیکل توسط مجتمع ۸-quinolinol خود را بر اساس جذب مولر (L مول-۱ CM-1) می آکو ۵ ۳۵۲۹ و انی ۵ ۳۲۲۸ در ۳۶۵ نانومتر و سازگار با محیط زیست ۵ ۴۲۸/۹ و انی ۵ ۰ در ۷۰۰ نانومتر است. محاسبه غلظت نیکل و کبالت در هر یک از راه حل های زیر (سلول ۱/۰۰ سانتی متر) است:

۱۸-۲۶ اطلاعات جذب مولر برای کبالت و نیکل مجتمع با ۲،۳- quinoxalinedithiol کشورهای عضو آکو ۵ ۳۶۴۰۰ و انی ۵ ۵۵۲۰ در ۵۱۰ نانومتر و سازگار با محیط زیست ۵ ۱۲۴۰ و انی ۵ ۱۷۵۰۰ در ۶۵۶ نانومتر می باشد. نمونه ۰/۴۲۵ گرم حل شده و رقیق به ۵۰/۱ میلی لیتر. کسری ۲۵/۱ میلی لیتری برای از بین بردن تداخل تحت درمان قرار گرفت. پس از علاوه بر این از ۲،۳- quinoxalinedithiol، حجم به ۵۰/۱ میلی لیتر تنظیم شده است. این راه حل جذب ۰/۴۴۶ در ۵۱۰ نانومتر و ۰/۳۲۶ در ۶۵۶ نانومتر در یک سلول ۱/۰۰ سانتی متر بود. محاسبه غلظت در قسمت در میلیون کبالت و نیکل در نمونه است.

۱۹-۲۶ شاخص هین دارای یک ثابت تفکیک اسید از ۴/۸۰ ۳ ۱۰۲۶ در دماهای معمولی است. اطلاعات جذب همراه برای ۸/۰۰ ۳ ۱۰۲۵ راه حل M شاخص در سلول ۱/۰۰ سانتی متر در رسانه به شدت اسیدی و به شدت قلیایی اندازه گیری عبارتند از:

برآورد طول موج که در آن جذب شده توسط شاخص مستقل از pH (که نقطه isosbestic شده است) می شود.

۲۰-۲۶ محاسبه جذب (سلول ۱/۰۰ سانتی متر) در طول موج ۴۵۰ نانومتر از یک راه حل که در آن غلظت کل مولر شاخص شرح داده شده در مسئله ۱۹-۲۶ ۸/۰۰ ۳ ۱۰۲۵ M است و pH * () ۴/۹۲، (ب) ۵/۴۶، * (ج) ۵/۹۳ و (د) ۶/۱۶ است.

۲۱-۲۶ جذب در ۵۹۵ نانومتر (سلول ۱/۰۰ سانتی متر) از یک راه حل این است که ۱/۲۵ ۳ ۱۰۲۴ M در شاخص مساله ۱۹-۲۶ و pH از (الف) ۵/۳۰، (ب) ۵/۷۰ و (ج) ۶/۱۰ چیست؟

۲۲-۲۶ چند راه حل بافر ۱/۰۰ ۳ ۱۰۲۴ M در شاخص مساله ۱۹-۲۶ انجام شد. اطلاعات جذب (سلول ۱/۰۰ سانتی متر) به شکل زیر هستند:

معینی

در هر راه حل PH را محاسبه کنید.

۲۳-۲۶ ساخت طیف جذبی برای 10^{-25} ۳ ۷/۰۰ راه حل M شاخص مساله ۱۹-۲۶ زمانی که اندازه گیری ها با سلول های $1/00$ سانتی متر ساخته شده است.

۲۴-۲۶ راه حل از P و Q به صورت جداگانه در محدوده غلظت زیادی اطاعت قانون آبجو با خدا ممنوع است. اطلاعات طیفی برای این گونه ها در سلول $1/00$ سانتی متر می باشد:

(الف) رسم طیف جذبی برای یک راه حل این است که 10^{-25} ۳ ۶/۴۵ M در P و 10^{-24} ۳ ۳/۲۱ M در Q.

(ب) محاسبه جذب (سلول $1/00$ سانتی متر) در 440 نانومتر از یک راه حل این است که 10^{-25} ۳ ۳/۸۶ M در P و 10^{-24} ۳ ۵/۳۷ M در Q.

(ج) محاسبه جذب (سلول $1/00$ سانتی متر) در 620 نانومتر از یک راه حل این است که 10^{-24} ۳ ۱/۸۹ M در P و 10^{-24} ۳ ۶/۸۴ M در Q.

۲۵-۲۶ با استفاده از داده ها در مسئله ۲۴-۲۶ برای محاسبه غلظت مولار P و Q در هر یک از راه حل های زیر استفاده کنید:

۲۶-۲۶ یک راه حل استاندارد از طریق رقت مناسب قرار داده شد تا غلظت آهن نشان داده شده در جدول همراه آهن (1-10، II)، پیچیده فنانتروالین سپس در $25/0$ میلی لیتر مساوی از این راه حل ها، زیر که هر کدام به $50/0$ میلی لیتر (صفحه رنگی ۱۵ را ببینید) رقیق شده تشکیل شد. جذب در جدول (سلول $1/00$ سانتی متر) در 510 نانومتر ثبت شد.

(الف) منحنی کالیبراسیون از این داده ها ترسیم کنید .

(ب) از روش حداقل مربعات برای پیدا کردن یک مربوط جذب معادله و غلظت آهن (II) استفاده کنید.

(ج) انحراف استاندارد از شیب و عرض از مبدأ را محاسبه کنید.

۲۷-۲۶ برای تعیین معمول آهن در $25/0$ میلی لیتر مساوی از آب زمین روشن توسعه یافته در مساله ۲۶-۲۶ مورد استفاده قرار گرفت.

معینی

اکسپرس غلظت (به عنوان پی پی ام آهن) در نمونه که داده جذب همراه (سلول ۱/۰۰ سانتی متر) به همراه داشت.

محاسبه انحراف استاندارد نسبی از نتیجه. محاسبه فرض داده جذب استفاده از سه اندازه گیری می تکرار کنید.

۲۶-۲۸ نمک سدیم از ۲-quinizarinsulfonic اسید (NaQ) به شکل یک مجموعه با Al31 که به شدت در ۵۶۰ nm.18 داده های جمع آوری شده در این سیستم ها در جدول ارائه شده جذب می کند. (الف) مشاهده فرمول های پیچیده از داده ها را پیدا کنید. در تمام راه حل، CAL 5 3.7 3 1025 M، و تمام اندازه گیری در سلول ۱/۰۰ سانتی متر ساخته شده است. (ب) جذب مولر از پیچیده را بیابید.

۲۶-۲۹ اطلاعات همراه در یک تحقیق sloperatio از پیچیده تشکیل بین Ni21 و اسید ۱-سیکلو پنتن-۱ (CDA-dithiocarboxylic) به دست آمد. اندازه گیری در ۵۳۰ نانومتر در سلول ۱/۰۰ سانتی متر ساخته شده است.

(الف) تعیین فرمول پیچیده است. از حداقل مربعات خطی به تجزیه و تحلیل داده ها استفاده شود.

(ب) یافتن جذب مولر از پیچیده و عدم قطعیت آن است.

۲۶-۳۰ اطلاعات جذب همراه در ۳۹۰ نانومتر در سلول ۱/۰۰ سانتی متر برای مطالعه مستمر-تنوع محصول رنگ تشکیل بین Cd21 و R. معرف کمپلکس ثبت شد. (الف) مشاهده نسبت لیگاند به فلز در محصول می باشد.

(ب) محاسبه مقدار متوسط برای absorptivity مولر از پیچیده و عدم قطعیت آن است. فرض کنید که در بخش های خطی از طرح فلز به طور کامل کمپلکس است.

(ج) محاسبه KF برای پیچیده با استفاده از نسبت استوکیومتری مشخص در (a) و داده های جذب در نقطه تقاطع دو خط تعمیم داد.

۲۶-۳۱ پالادیوم (II) به شکل یک مجتمع به شدت رنگ در pH 3.5 با arsenazo III در ۶۶۰ nm.19 یک شهاب سنگ در یک آسیاب توپ ساییده شد، و پودر حاصل با اسیدهای مختلف قوی معدنی هضم شد.

معینی

راه حل منجر به خشکی تبخیر شد، محلول در اسید هیدروکلریک رقیق، و از interferents توسط کروماتوگرافی تبادل یونی از هم جدا (نگاه کنید به بخش D۳۳).

راه حل منجر حاوی مقدار نامعلومی از پالادیم (II) و سپس به ۵۰/۰۰ میلی لیتر با pH 3.5 بافر رقیق شد. مساوی ده میلی لیتر از این راه حل آنالیت سپس به شش بطری حجمی ۵۰ میلی لیتری منتقل شدند. یک راه حل استاندارد و سپس آماده شد که ۱/۰۰۰ ۳ ۱۰۲۵ بود M در پالادیم (II). حجم محلول استاندارد نشان داده شده در جدول و سپس به بطری حجمی همراه با ۱۰/۰۰ میلی لیتر ۰/۰۱ M arsenazo III پیپت شد. هر راه حل و سپس به ۵۰/۰۰ میلی لیتر رقیق شد، و جذب هر راه حل در ۶۶۰ نانومتر در سلول ۱/۰۰ سانتی متر اندازه گیری شد.

(الف) داده های وارد یک صفحه گسترده و ساخت یک طرح اضافات استاندارد کنید.

(ب) شیب و عرض از مبدأ خط تعیین کنید.

(ج) انحراف استاندارد شیب و از رهگیری را تعیین کنید.

(د) غلظت پالادیم (II) در محلول آنالیت را محاسبه کنید.

(ز) یافتن انحراف استاندارد از غلظت اندازه گیری کنید.

۳۲-۲۶ عطارد (II) به شکل یک ۱:۱ پیچیده با کلرید triphenyl-tetrazolium (TTC)) که نمایشگاه حداکثر جذب در ۲۵۵ nm.20 جیوه (II) در نمونه خاک را به یک حلال آلی حاوی بیش از TTC استخراج شد، و راه حل منجر به ۱۰۰/۰ میلی لیتر در یک فلاسک حجمی رقیق شد. مساوی پنج میلیلیتر محلول آنالیت سپس به شش بطری حجمی ۲۵ میلی لیتری منتقل شدند. یک راه حل استاندارد و سپس آماده شد که ۵/۰۰ ۳ ۱۰۲۶ بود M در جیوه (II). سپس حجم محلول استاندارد نشان داده شده در جدول به فلاسک حجمی پیپت شد، و هر راه حل و سپس به ۲۵/۰۰ میلی لیتر رقیق شد. جذب هر راه حل در ۲۵۵ نانومتر در سلول های کوارتز ۱/۰۰ سانتی متر اندازه گیری شد.

(الف) داده های وارد یک صفحه گسترده، و ساخت یک طرح استاندارد شده است.

(ب) تعیین شیب و عرض از مبدأ تعیین کنید.

(ج) تعیین انحراف استاندارد شیب و از رهگیری کنید.

معینی

(د) غلظت جیوه (II) در محلول آنالیت محاسبه کنید.

(ز) یافتن انحراف استاندارد از غلظت اندازه گیری شود.

۲۶-۳۳ برآورد فرکانس از حداکثر جذب در طیف IR از کلرید متیلن نشان داده شده در شکل F-2۲۶. از این فرکانس، اختصاص ارتعاشات مولکولی کلرید متیلن به هر یک از گروههای موسیقی است. توجه کنید که برخی از فرکانس های گروه که شما نیاز در جدول ۲۶-۵ ذکر شده نیست، بنابراین شما باید به نگاه در جای دیگر بیابید.

۲۶-۳۴ مشکل چالش: (الف) نشان می دهد که ثابت تشکیل کلی برای میلیون پیچیده است.

که در آن جذب تجربی در یک مقدار داده شده در محور x در یک تنوع طرح مستمر است، Aextr است جذب مشخص از خطوط برون یابی مربوط به همان نقطه در x-axis، CM غلظت تحلیلی مولر از لیگاند، CL است غلظت تحلیلی مولر از فلز است، و n نسبت لیگاند به فلز در پیچیده است.

(ب) تحت چه مفروضات معادله معتبر است؟

(پ) C چیست؟

(ت) در مورد پیامدهای وقوع حداکثر در یک تنوع طرح مستمر در مقدار کمتر از ۰/۵. بحث کنید.

(ث) با استفاده از روش تغییرات مستمر، Calabrese و Khan22 مشخص پیچیده تشکیل بین ۱۲ و ۱۲. آنها ۲/۶۰ ۳ ۱۰۲۴ راه حل M از ۱۲ و ۱۲ به روش معمول برای به دست آوردن مجموعه داده های زیر ترکیب شده است. با استفاده از داده برای پیدا کردن ترکیب پیچیده ۱۲ / ۱۲.

(ج) به نظر می رسد طرح تغییرات مستمر به نامتقارن. مقاله های Calabrese و خان مشورت و این عدم تقارن را توضیح دهد.

(چ) استفاده از معادله در بخش (الف) به منظور تعیین ثابت تشکیل کمپلکس برای هر یک از سه نقطه مرکزی در تغییرات طرح مستمر است.

(ح) هر روند در سه مقدار ثابت تشکیل از نظر عدم تقارن از طرح توضیح دهید.

معینی

- (خ) مشاهده عدم قطعیت در ثابت تشکیل تعیین شده توسط این روش را بررسی کنید.
- (د) چه اثر، در صورت وجود، آیا ثابت تشکیل در توانایی برای تعیین ترکیب پیچیده با استفاده از روش تغییرات مداوم است؟
- (ذ) در مورد مزایای مختلف و مشکلات بالقوه از با استفاده از روش تغییرات پیوسته به عنوان یک روش کلی برای تعیین ترکیب و تشکیل ثابت یک ترکیب پیچیده است.

فصل ۲۷:-

طیف مولکولی فلورسانس:-

عکس میکروگراف نور ایمونوفلورسنت از سلول های سرطانی هلا است. سلول در وسط عکس در مرحله اولیه تقسیم سلولی تقسیم سلولی میتوزی است. کروموزوم قبل از تقسیم به شکل دو هسته متراکم. سلول ها رنگ آمیزی به فاش microfilaments اکتین و میکروتوبول ها از اسکلت سلولی، که به عنوان ساختارهای رشتهای اطراف هسته سلول ظاهر می شود. هسته از سلول ها با افشای سلول به آنتی بادی فلورسنت-ساختار خاص تجسم، تهیه شده توسط کووالان اتصال آنتی بادی عادی به مولکول های فلورسنت. آنتی بادی در هسته جمع آوری به طوری که زمانی که آنها به اشعه UV در معرض، آنها درخشش به عنوان در عکس نشان داده شده است. شیمی مشابه است در سنجش فلورسانس شرح داده شده در ویژگی ۲/۱۱ استفاده می شود.

فلورسانس یک فرایند فوتولومینسانس که در آن اتم یا مولکول توسط جذب تابش الکترومغناطیسی (فراخوان شکل ۲۴-۶) هیجان زده است. گونه هیجان زده سپس استراحت به حالت زمین، از دست دادن انرژی اضافی خود را به عنوان فوتون. یکی از ویژگی های جذاب ترین فلورسانس مولکولی حساسیت ذاتی آن است، که اغلب ۱-۳ مرتبه بهتر از طیف سنجی جذب است.

در واقع، تک مولکول از گونه های انتخاب شده توسط طیف سنجی فلورسانس تحت شرایط کنترل شده تشخیص داده شده است.

مزیت دیگر محدوده بزرگ غلظت خطی از روش فلورسانس، که به طور قابل توجهی گسترده تر از محدوده غلظت خطی در طیف سنجی جذب می باشد. روش فلورسانس هستند، با این حال، کمتر به طور گسترده ای قابل اجرا از روش جذب به دلیل تعداد کمتری از سیستم شیمیایی است که نشان می دهد فلورسانس قابل ملاحظه. فلورسانس نیز به بسیاری از اثرات تداخل زیست محیطی نسبت به روش های جذب. ما در اینجا در نظر برخی از مهم ترین جنبه های متد فلورسانس مولکولی است.

۲۷A نظریه مولکولی فلورسانس:

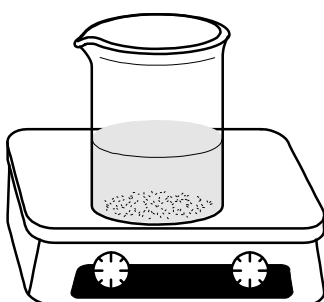
فلورسانس مولکولی است که توسط هیجان انگیز نمونه در طول موج جذب اندازه گیری، نیز نامیده می شود طول موج تحریک، و اندازه گیری انتشار در طول موج دیگر به نام انتشار و یا فلورسانس طول موج. به عنوان مثال، به صورت کاهش از شود. انرژی nicotinamide کوآنزیم (NADH) تابش در طول موج ۳۴۰ نانومتر را جذب، و مولکول با حداکثر انتشار در ۴۶۵ نانومتر تابش فوتولومینسانس منتشر می کند. معمولاً انتشار فوتولومینسانس است در زاویه سمت راست به پرتو واقعه اندازه گیری برای اجتناب از اندازه گیری اشعه حادثه (فراخوان شکل ۲۵-b۱). انتشار کوتاه مدت رخ می دهد که به نام فلورسانس، در حالی که لومینسانس است که بسیار طولانی مدت است که به نام تابندگی فسفری است. (نشر فلورسانس در ۱۰۲۵ و یا کمتر رخ می دهد. در مقابل، تابندگی فسفری ممکن است برای چند دقیقه و یا حتی ساعت به طول انجامد. فلورسانس بسیار به طور گسترده تر برای تجزیه و تحلیل شیمیایی از تابندگی فسفری استفاده می شود.)

معینی

به نام خدا

(ترجمه کتاب شیمی تجزیه دستگاهی اسکوگ وست)

(۷۶۵-۷۶۱)



فرانک حاجی کندی

شماره دانشجویی: ۹۰۱۵۳۱۱۲۵۷

نام استاد: جناب آقای دکتر موسوی

www.ShimiPedia.ir

الف) نظریه فلئور سانی مولکولی

شکل ۱.۲۷ نمودار انرژی جزئی برای یک گونه مولکولی فرضی است. سه حالت انرژی الکترونی e_0, e_1, e_2 نشان داده شده است که در آن e_0 حالت پایه و e_1, e_2 حالت‌های برانگیخته اند. در هر حالت الکترونی ۴ حالت ارتعاشی برانگیخته نشان داده شده است. شکل ۱.۲۷ نشان می‌دهد که چنانچه مولکول‌های این گونه در معرض نواری از تابش مرئی لانداندا ۱ تا لانداندا ۵ قرار گیرند تمامی ۵ حالت ارتعاشی حالت الکترونی با انرژی پایین تر e_1 به طور انی جمعیت دار میشوند. به همین نحو هنگامی که مولکولها با نواری از تابش دهی شوند ۵ تراز ارتعاشی حالت الکترونی با انرژی بالاتر e_2 برای مدت کوتاهی جمعیت دار میشوند.

الف-۱ فرایند های اسایش

به طوری که در بخش ۲۰ مشاهده شد طول عمر یک گونه برانگیخته کوتاه است. زیرا چندین راه وجود دارد که یک اتم یا مولکول برانگیخته می‌تواند انرژی اضافی خود را از دست بدهد و به حالت پایه خود برسد. ۲ راه از مهمترین این مکانیسم‌ها یعنی اسایش غیر تابشی و اسایش فلئور سانی در شکل نشان داده شده است. ۲ نوع اسایش غیر تابشی در شکل نشان داده شده است. غیر فعالسازی یا اسایش ارتعاشی با پیکانهای موجود در کوتاه بین تراز های ارتعاشی نشان داده شده است که طی برخورد بین مولکولهای برانگیخته و مولکولهای حلال انجام میشود. طی برخورد ها انرژی ارتعاشی اضافی در مجموعه ای از مراحل به مولکول های حلال منتقل میشود که در شکل نشان داده شده است.

زمان نشر فلئور سانی ۱۰ به توان ۵- ثانیه یا کمتر است. در مقابل زمان فسر سانی ممکن است چند دقیقه حتی ساعتها طول بکشد. کاربرد تجزیه ای فلئور سانی در مقایسه با فسر سانی بسیار بیشتر است.

زمان اسایش ارتعاشی ۱۰ به توان ۱۵- ثانیه یا کمتر است.

کسب انرژی ارتعاشی توسط مولکول های حلال به افزایش ناچیز در دمای محیط منجر میشود. اسایش ارتعاشی چنان فرایند موثری است که طول عمر میانگین حالت ارتعاشی برانگیخته تنها حدود ۱۰ به توان ۱۵- ثانیه است.

اسایش غیر تابشی بین پایین ترین تراز ارتعاشی یک حالت الکترونی برانگیخته و تراز ارتعاشی بالاتر یک حالت الکترونی دیگر نیز می‌تواند انجام شود. این نوع اسایش که بعضی اوقات تبدیل درونی نامیده میشود با ۲ پیکان موجود در بلند ترر شکل نشان داده شده است. کارایی تبدیل درونیدر مقایسه با اسایش ارتعاشی به مراتب کمتر است و بنا بر این طول عمر میانگین یک حالت برانگیخته الکترونی بین ۱۰ به توان ۶- و ۱۰ به توان ۹- است. مکانیسم هایی که توسط آنها این نوع اسایش انجام میشود کاملاً درک نشده. ولی اثر نهایی مجدداً افزایش بسیار کمی در دمای محیط است. فرایند اسایش دیگر یعنی فلئور سانی در شکل نشان داده شده است. توجه کنید که نوار های تابش هنگامی تولید میشود که مولکولها نور فلئور سانی نشر کنند. زیرا مولکول های برانگیخته به طریق الکترونی میتوانند به هر یک از چند حالت ارتعاشی حالت الکترونی پایه برگردند. نوار های فلئور

سانی مولکولی نیز مانند نوار های جذب مولکولی متشکل از تعداد بسیاری خط های نزدیک به هم اند که اغلب تفکیک آنها مشکل است.

زمان تبدیل درونی ۱۰ به توان ۶- تا ۱۰ به توان ۹- ثانیه است.

خط های رزونانسی و جابه جایی استوکس

توجه کنید خط هایی که در انتهای دو نوار فلوئور سانی در طرف طول موج کوتاه یا انرژی زیاد لاندای پریم ۱ و لاندای زگوند ۱ قرار دارند انرژی آنها برابر انرژی دو خطی است که با علامت های لاندای پریم ۱ و لاندای زگوند ۱ در نمودار جذب مشخص شده است. در شکل این خط ها را خط های رزونانسی میگویند زیرا طول موج های فلوئور سانی و جذب برابر اند. هم چنین توجه کنید که نوار های فلوئور سانی مولکولی در مقایسه با نوار تابش جذب شده مسئول برای تحریک است خط های عمدتاً به طول موج بلند تر یا انرژی کمتر تشکیل شده اند. این جابه جایی به طرف طول موج بلند تر را گاهی جابه جایی استوکس مینامند. برای درک بهتر جابه جایی استوکس بررسی کنیم هنگامی که مولکول مورد نظر توسط یک طول موج تک لاندای زگوند ۵ نور دهی میشود چه اتفاق می افتد. به طوری که در شکل نشان داده شده است جذب این تابش یک الکترون را به تراز ارتعاشی ۴ دو مین حالت الکترونی برانگیخته E_2 ارتقا میدهد. طی ۱۰ به توان ۵- ثانیه یا کمتر اسایش ارتعاشی به تراز ارتعاشی صفر E_2 انجام میشود. در این نقطه اسایش بیشتر میتواند از طریق غیر تابشی نشان داده شده در شکل یا از راه تابشی نشان داده شده در شکل تحقق یابد. در صورتی که راه تابشی دنبال شود اسایش به هر یک از چند تراز ارتعاشی حالت پایه انجام میشود و نواری (نوار ۲) از طول موج های نشر شده را که در شکل نشان داده شده است به دست میدهد. همه ی این خط ها در مقایسه با خط های برانگیخته لاندای زگوند ۵ انرژی کمتر یا طول موج بلند تر دارد. اجازه دهید مولکولهایی را در نظر بگیریم که در حالت برانگیخته E_2 متحمل تبدیل درونی به حالت الکترونی E_1 میشوند. مانند قبل اسایش بیشتر از طریق یک راه غیر تابشی یا راه تابشی به حالت پایه میتواند صورت گیرد. در حالت دوم نوار ۱ فلوئور سانی تولید میشود. توجه کنید که جابه جایی استوکس از تابش فرا بنفش به مرئی است. همچنین توجه کنید که نوار ۱ میتواند نه تنها توسط مکانیسمی که هم اکنون تشریح شد تولید شود بلکه توسط جذب تابش مرئی با طول موج های لاندای پریم ۱ تا لاندای زگوند ۵ نیز میتواند به دست آید.

رابطه بین طیف های برانگیخته و طیف های فلوئور سانی

از آنجا که تفاوت های انرژی بین حالت های ارتعاشی برای هر ۲ حالت پایه و برانگیخته تقریباً برابر است طیف جذبی یا طیف برانگیختگی و طیف فلوئور سانی یک ترکیب اغلب به صورت تصویر های آینه ای یک دیگر ظاهر میشوند و در خط رزونانسی هم پوشانی دارند این اثر توسط طیف ها در شکل نشان داده شده است.

۲گونه فلوئور سانی

به طوری که در شکل نشان داده شده است فلوئور سانی یکی از چند مکانیسمی است که با آن یک مولکول بعد از اینکه توسط جذب تابش برانگیخته شد به حالت پایه بر میگردد. بنا بر این تمام مولکول های جاذب این توان بالقوه را دارند که نور فلور سانی نشر کنند. با وجود این اکثر مولکولها نور

فلوئور سانی نشر نمیکنند زیرا ساختار آنها مسیر های غیر تابشی در اختیار می گذارند که توسط آنها اسایش میتواند سریع تر از نشر فلوئور سان صورت گیرد. بهره ی کوانتومی فلوئور سانی مولکولی به سادگی نسبت تعداد مولکولهایی است که فلوئور سانی به تعداد کل مولکول هایی که بر انگیزته می شوند نشر میکنند.

طول موج فلوئور سانی رزونانسی برابر طول موج تابشی است که باعث فلوئور سانی میشود.

طول موج فلوئور سانی جابه جای استوکس بلند تر از طول موج تابشی است که باعث فلوئور سانی میشود.

مولکولها با فلوئور سان بالا مانند فلوئور سین بهره های کوانتومی دارند که در بعضی شرایط به واحد نزدیک است. گونه های بدون فلوئور سان بهرا ای دارند که اساسا صفر است.

فلوئور سانی و ساختار

ترکیبات دارای حلقه های اروماتیک شدید ترین و مفید ترین نشر فلوئور سان مولکولی را به دست می دهند. با اینکه برخی از ترکیبات کربونیل الیفاتیک و الیسیکلیک و همچنین ساختار های با پیوند دو گانه به شدت مزدوج نیز نور فلوئور سانی نشر میکنند. ولی تعداد آنها در مقایسه با تعداد ترکیب های فلوئور سانی که سیستم های اروماتیک دارند کم است. اکثر هیدرو کربن های اروماتیک غیر استخلافی در محلول نور فلوئور سانی نشر میکنند و بهره ی کوانتومی با تعداد حلقه ها و درجه تراکم آنها افزایش می یابد. ساده ترین ناجور حلقه ها مانند پیریدین، فوران، تیوفن و پیرول فلوئور سانی مولکولی نشان نمی دهند ولی ساختار با حلقه جوش خورده حاوی این حلقه ها اغلب نور فلوئور سانی نشر می کنند. استخلاف روی حلقه ی اروماتیک باعث جابه جایی هایی در طول موج ماکسیمم جذب میشوند و از این رو تغییراتی در پیک های فلوئور سانی به وجود می آید. به علاوه استخلاف اغلب بر بهره ی کوانتومی اثر میگذارد. این آثار باداده ها در جدول نشان داده شده است.

اثر سختی ساختاری

به طور تجربی مشاهده شده است که فلوئور سانی در مولکولهای سخت بیشتر است مثلا در شرایط یکسان اندازه گیری بهره ی کوانتومی فلوئورن تقریبا ۱ است در حالیکه بهره ی کوانتومی بی فنیل حدود ۰.۲ است

به نظر میرسد کت تفاوت در این رفتار از افزایش سختی تولید شده توسط پل زدن گروه متیل در فلوئورن ناشی میشود. این سختی سرعت اسایش غیر تابشی را به حدی پایین می آورد که اسایش توسط فلوئور سانی وقت کافی خواهد داشت تا زود تر انجام شود. مثالهای مشابهی را می توان بیان کرد علاوه بر این نشر زیاد اغلب هنگامی نتیجه میشود که رنگینه های فلوئور سان کننده بر سطح جامدی جذب سطحی شوند. مجددا در اینجا سختی اضافه شده توسط جامد را می توان مسئول اثر مشاهده شده دانست. تاثیر سختی همچنین مسئول افزایش در فلوئور سانی برخی عوامل کیلیت ساز الی است هنگامی که این عوامل با یونها ی فلزی تشکیل کمپلکس می دهند مثلا شدت فلوئور سانی هیدروکسی کینولین بسیار کمتر از شدت فلوئور سانی کمپلکس روی ان است

بسیاری لز ترکیبات اروماتیک نور فلوئور سانی نشر میکنند.

اثر دما و حلال

در اکثر مولکولها بهره ی کوانتومی فلئور سانی با افزایش دما کاهش میابد زیرا فراوانی زیاد برخورد در دماهای بالاتر احتمال اسایش برخوردی را افزایش می دهد. کاهش در گرانروی حلال به نتیجه ی مشابهی منجر میشود.

اثر غلظت بر شدت فلئور سانی

توان تابش فلئور سان F متناسب با توان تابشی باریکه ی برانگیختهگی است که توسط سیستم جذب میشود:

$$F = K^{\cdot} (P_0 - P)$$

که در آن P_0 توان باریکه ی فرودی روی محلول و P توان انبعاث از عبور از طول b محیط است. ثابت K^{\cdot} به بهره ی کوانتومی فلئور سانی بستگی دارد. برای اینکه F را به غلظت c ذرات فلئور سان کننده ارتباط دهیم قانون بیر را به صورت زیر مینویسیم:

$$P/P_0 = 10^{-ebc}$$

که در آن e ضریب جذبی مولی گونه ی فلئور سان کننده و ebc جذب A است. از جانشین کردن معادله خواهیم داشت:

$$F = K^{\cdot} P_0 (1 - 10^{-ebc})$$

بسط عبارت نهایی در معادله به معادله زیر منجر میشود:

$$F = K^{\cdot} P_0 \{ 2.3ebc - (-2.3ebc)^2/2! - (-2.3ebc)^3/3! - \dots \}$$

در صورتی که $ebc = A < 0.05$ تمامی عبارتهای بعدی در کرشه نسبت به اول کوچک اند و بنا بر این میتوان نوشت:

$$F = 2.3K^{\cdot} ebcP_0$$

یا در P_0 ثابت

$$F = Kc$$

که در آن K یک عدد ثابت جدید و برابر $2.3K^{\cdot} ebcP_0$ است. بنا بر این منحنی توان فلئور سانی یک محلول در برابر غلظت گونه نشر کننده در غلظتهای پایین خطی است که در شکل نشان داده شده است.

مولکولهای سخت و کمپلکس هتامایل به نشر نور فلئور سانی دارند.

در صورتی که c به حدی بزرگ شود که جذب بزرگتر از حدود 0.05 گردد منحنی خطی نخواهد بود و F پایینتر از برون یابی منحنی با خط مستقیم قرار میگیرد این اثر نتیجه ی خود فرو نشانی

استپدیده ای که در آن مولکول های انالیت فلئور سانی تولید شده توسط سایر مولکول ها انالیت را جذب میکنند. در واقع در غلظت های بسیار زیاد F به یک ماکسیمم میرسد و سپس با افزایش غلظت شروع به کم شدن میکند.

دستگاه های فلئور سانی

پیکربندی نوعی را برای فلئور سانسنج ها و طیف فلئور سان سنجهها نشان می دهد. این اجزا با اجزای تشریح شده در بخش قبلی برای طیف بینی فرابنفش و مرئی یکی است. فلئور سان سنج مانند نور سنج صافی را برای گزینش طول موج به کار میگیرد. در مقابل اکثر طیف فلئور سان سنجهها یک صافی برای محدود کردن تابش برانگیختگی و یک تکفام ساز توری برای پاشاندن فلئور سانی حاصل از نمونه به کار میبرند. تعداد کمی از طیف فلئور سان سنج ها دو سیستم تک فام ساز دارند یکی برای تابش برانگیختگی و دیگری برای فلئور سانی.

به طوری که در شکل نشان داده شده است دستگاه های فلئور سانی معمولاً دو پرتویی اند تا افت و خیز های در توان منبع را جبران کنند. باریکه ی نمونه ابتدا از درون یک صافی اولیه یا یک تکفام ساز اولیه عبور میکند که تابشی در تمام جهات انتشار میابد ولی در زاویه قائم نسبت به باریکه برانگیختگی بهتر مشاهده میشود. پراکندگی زیاد از محلول و دیوار های سلول در سایر زوایا ممکن است باعث خطا های بزرگی در اندازه گیری شدت گردد. تابش نشر شده بعد از عبور از درون صافی یا تکفام ساز دوم به یک اشکار ساز فوتو الکتریک می رسد که یک پیک فلئور سانی را برای اندازه گیری جدا میکند.

منحنی درجه بندی برای تعیین طیف فلئور سان سنجی تروپتینان در پروتئین های محلول از عدسی چشم پستانداران.

طیف فلئور سان سنج ها با ۲ تکفامساز به کار میروند تا طیف نشر فلئور سانی و برانگیختگی فلئور سانی را بدست آورد. برای به دست آوردن طیف های نشری تک فام ساز برانگیختگی را در یک پیک جذب تنظیم میکنند و طیف برانگیختگی توسط نشانش تکفام ساز نشر در یک پیک فلئور سانی و پوشش نمونه با تکفام ساز برانگیختگی به دست می آید.

اجزای سازنده ی یک فلئور سان یا طیف فلئور سان سنج.

باریکه ی مرجع از درون یک تضعیف کننده عبور میکند تا توان آن را به حد توان تابش فلئور سانی کاهش دهند. سپس علامت های حاصل از فوتولوله های مرجع و نمونه توسط یک تقویت کننده تفاضلی پردازش میشود که خروجی آن روی یک سنجه یا ثبات به نمایش در می آید. پیچیدگی مشخصات عملکرد و قیمت فلئور سان سنج ها و طیف فلئور سان سنج ها مانند دستگاه های مشابه در اندازه گیری جذبی به طور گسترده ای متفاوت است. در بسیاری از موارد دستگاه های از نوع صافی دار در مقایسه با دستگاه های پیشرفته مبتنی بر تکفام ساز ها برای کار های تجزیه ای کمی مناسب تر اند به طور کلی فلئور سان سنج ها حساس تر از طیف فلئور سان سنج ها هستند. به علاوه منبع و اشکار ساز را می توان در دستگاه های ساده تر نیز دیکتر به نمونه قرار داد که باعث افزایش حساسیت میشود.

ترجمه مبانی شیمی تجزیه

مترجم:

شریف عسگری

سوالات و مشکلات:

۲۷-۱ به طور خلاصه توصیف یا تعریف * (الف) فلورسانس. (ب) آرامش ارتعاشی. * (ج) تبدیل داخلی است. (د) تابندگی فسفری. * (پ) استوکس از عملکرد کوانتومی اثر درون فیلتر. (ت) تحریک طیف.

۲۷-۲ چرا fluorometry طیفی حساس تر از روش اسپکتروفتومتری است؟

۲۷-۳ کدام ترکیب در هر یک از جفت زیر انتظار می رود شما را به یک عملکرد کوانتومی فلورسانس بیشتر؟ توضیح دهید.

۲۷-۴ چرا برخی از ترکیبات جذب نور می کنند در حالی که دیگران نمی کنند؟

۲۷-۵ ویژگی های ترکیبات آلی که نور را جذب می کنند توصیف کنید.

۲۷-۶ توضیح دهید که چرا فلورسانس مولکولی اغلب در طول موج طولانی تر از تابش هیجان انگیز رخ می دهد.

۲۷-۷ اجزای یک متر فیلتر فلورو و یک متر طیفی فلورو شرح دهید.

۲۷-۸ چرا اکثر ابزار فلورسانس دو پرتو در طراحی هستند؟

۲۷-۹ چرا متر فلورو اغلب مفید تر از طیفی متر فلورو برای تجزیه و تحلیل کمی است؟

۲۷-۱۰ فرم کاهش نیکوتینامید آدنین دینوکلوئوتید (NADH) کوآنزیم مهم و بسیار فلورسنت است. این حداکثر جذب طول موج ۳۴۰ نانومتر و حداکثر انتشار در ۴۶۵ نانومتر است. راه حل های استاندارد از NADH رو به این شدت فلورسانس زیر است:

(الف) ساخت یک صفحه گسترده و استفاده از آن به منظور جلب یک منحنی کالیبراسیون برای NADH.

(ب) یافتن شیب حداقل مربعات و رهگیری برای طرح در (الف).

(پ) محاسبه انحراف استاندارد شیب و انحراف استاندارد در مورد رگرسیون برای منحنی.

(ت) ناشناخته نمایشگاه شدت فلورسانس نسبی ۱۱/۳۴. استفاده از صفحه گسترده برای محاسبه غلظت NADH.

(ث) محاسبه انحراف استاندارد نسبی برای نتیجه را در قسمت (ت).

(ج) محاسبه انحراف استاندارد نسبی برای نتیجه را در قسمت (د) اگر خواندن ۱۲/۱۶ میانگین سه اندازه گیری شد.

۲۷-۱۱ حجم محلول استاندارد ۱/۱۰ پی پی ام از Zn21 نشان داده شده در جدول زیر به حزب محافظه کار جدایی، جدایی از پبیت شد منتقل هر کدام شامل ۵/۰۰ میلی لیتر از محلول روی ناشناخته است. هر کدام با سه مساوی ۵ میلی لیتر از CCl4 را که حاوی و فلورسانس خود را با یک متر فلورو اندازه گیری شد. نتایج اینگونه بود:

(الف) ساخت یک منحنی کار از داده ها.

(ب) محاسبه یک معادله خطی حداقل مربعات برای داده ها.

(ج) انحراف استاندارد شیب و انحراف استاندارد در مورد رگرسیون محاسبه کنید.

(د) محاسبه غلظت روی در نمونه.

(ت) محاسبه انحراف استاندارد برای نتیجه را در قسمت (د).

۲۷-۱۲ کینین در ۱/۶۶۴ گرم قرص ضد مالاریا در کافی ۰/۱۰ M هیدروکلراید منحل شد را به ۵۰۰ میلی لیتر از محلول. کسری ۱۵/۰۰ میلی لیتر پس از آن به ۱۰۰/۰ میلی لیتر با اسید رقیق شده است. شدت فلورسانس برای نمونه رقیق شده در ۳۴۷/۵ نانومتر قرائت از ۲۸۸ در مقیاس دلخواه فراهم شده است. یک راه حل گنه گنه ۱۰۰ پی پی ام استاندارد ثبت نام ۱۸۰ زمانی که در شرایط یکسان به کسانی که برای نمونه رقیق شده اندازه گیری شد. محاسبه جرم گنه گنه در میلی گرم در قرص.

۲۷-۱۳ تعیین در مساله ۲۷-۱۲ به استفاده از روش علاوه بر استاندارد اصلاح شد. در این مورد، یک قرص ۲/۱۹۶ گرم در کافی ۰/۱۰ M هیدروکلراید حل شد تا ۱/۰۰۰ L. رقت از کسری ۲۰/۰۰ میلی لیتر به ۱۰۰ میلی لیتر تولید یک راه حل که خواندن ۵۴۰ در ۳۴۷/۵ نانومتر داد. دوم نمونه ۲۰/۰۰ میلی لیتری با ۱۰/۰ میلی لیتر از محلول کینین ۵۰ پی پی ام قبل از رقت ۱۰۰ میلی لیتر مخلوط شد. شدت فلورسانس از این راه حل ۶۰۰. محاسبه غلظت در قسمت در میلیون از کینین در قرص بود.

۲۷-۱۴ چالش مساله: ۰/۰۰، ۱/۰۰، ۲/۰۰، ۳/۰۰ و میلی لیتر: حجم زیر یک راه حل F2 10.0 PPB استاندارد به چهار مساوی ۱۰/۰۰ میلی لیتر از نمونه آب اضافه شد. دقیقاً ۵/۰۰ میلی لیتر از محلول حاوی بیش از شدت جذب آل اسید پیچیده آلیزارین

گارنت R به هر یک از چهار راه حل اضافه شد، و آنها هر رقیق به ۵۰/۰ میلی لیتر شد. شدت فلورسانس از چهار راه حل به شرح زیر است:

(الف) شیمی از روش تحلیلی را توضیح دهید.

(ب) ساخت یک قطعه داده.

(ج) استفاده از این واقعیت است که فلورسانس با افزایش مقدار استاندارد و- به مشتق یک رابطه مانند معادله ۱-۲۶ برای اضافه استاندارد های متعدد کاهش می یابد. سپس این رابطه برای به دست آوردن معادله برای CX غلظت ناشناخته از نظر شیب و عرض از مبدأ از طرح اضافات استاندارد، شبیه به معادله ۲-۲۶ استفاده کنید.

(د) استفاده از حداقل مربعات خطی برای پیدا کردن معادله خط به نمایندگی از رابطه بین کاهش فلورسانس و حجم استاندارد فلوراید.

(ذ) محاسبه انحراف استاندارد از شیب و عرض از مبدأ.

(ر) محاسبه غلظت F2 در نمونه در ppb .

(ز) محاسبه انحراف استاندارد از نتیجه در (ر).

فصل ۲۸:

طیف اتمی:

آلودگی آب یک مشکل جدی در ایالات متحده و در دیگر کشورهای صنعتی است. عکس اینجا زمین بیش از استخراج نوار سمت چپ در بلمونت شهرستان، اوهایو نشان می دهد. استخراج آب های مختلف نشان داده شده است با مواد شیمیایی زباله آلوده. استخراج بزرگ در سمت راست مرکز شامل اسید سولفوریک، و استخراج کوچکتر شامل منگنز و کادمیوم. فلزات ردیابی در نمونه آب آلوده اغلب توسط یک تکنیک چند عنصر مانند طیف سنجی انتشار اتمی روش استقرار جفت پلاسما تعیین می شود. تکنیک های تک عنصر مانند طیف سنجی جذب اتمی نیز استفاده می شود. انتشار اتمی و روش جذب اتمی در این فصل توضیح داده شده است.

روش های طیفی اتمی برای تعیین کمی و کیفی بیش از ۷۰ عناصر استفاده می شود. به طور معمول، این روش می تواند قطعات در هر میلیون نفر به قطعات در هر میلیارد مقدار در برخی موارد، غلظت و حتی کوچکتر شناسایی، و. روش های طیفی اتمی نیز

سریع، راحت است، و معمولاً از انتخاب بالا است. این روش را می‌توان به دو گروه تقسیم می‌شوند؛ نوری metry1 طیفی اتمی و طیف سنجی جرمی اتمی است. ما بحث در مورد روش‌های نوری در این فصل و طیف سنجی جرمی در فصل ۲۹ است.

تعیین طیفی از گونه‌های اتمی را تنها می‌توان در رسانه‌های گازی که در آن اتمها یا یونهای ابتدایی، مانند Fe1، MG1، یا Al1، به خوبی از یکدیگر جدا انجام می‌شود. در نتیجه، اولین گام در همه مراحل طیفی اتمی بمباران اتمی، یک فرآیند است که در آن یک نمونه است فرار و تجزیه به گونه‌ای به عنوان تولید اتم‌های گاز فاز و یون‌ها است. بهره‌وری و تکرارپذیری مرحله عمل بمباران اتمی می‌تواند تأثیر زیادی بر حساسیت، دقت و صحت روش داشته باشد. به طور خلاصه، متمیزه یک قدم مهم در طیف سنجی اتمی است. (تمیزه یک فرآیند است که در آن یک نمونه به اتم فاز گاز یا یون ابتدایی تبدیل شده است.)

جدول ۱-۲۸ لیست چندین روش استفاده می‌شود که به تبدیل به پودر کردن نمونه برای طیف سنجی اتمی است. پلاسما القایی همراه، شعله‌های آتش، و اسپری الکتريکی از روش‌های عمل بمباران اتمی به طور گسترده استفاده می‌شود. ما در نظر گرفتن این سه روش متمیزه و پلاسما جریان مستقیم در این فصل. شعله‌های آتش و اسپری الکتريکی در جذب اتمی (AA) طیف سنجی یافت، در حالی که پلاسما استقرایی همراه است در انتشار نوری و در طیف سنجی جرمی اتمی استفاده می‌شود.

A۲۸ ریشه طیف اتومیک:

هنگامی که نمونه شده است را به اتم‌های گازی یا یون تبدیل، انواع مختلفی از طیف سنجی می‌تواند انجام شود. ما در اینجا تنها روش طیف سنجی نوری در نظر بگیرید. با اتم فاز گاز یا یون، هیچ ایالات انرژی ارتعاشی یا دورانی وجود دارد. این عدم بدان معنی است که تنها انتقال الکترونیکی رخ می‌دهد. بنابراین، انتشار اتمی، جذب، و طیف فلورسانس هستند تا از تعداد محدودی از خطوط طیفی باریک ساخته شده است.

A-1۲۸ انتشار طیف:

در طیف سنجی انتشار اتمی، اتمهای آنالیت‌ها در اثر گرما یا انرژی الکتريکی هیجان زده، همانطور که در شکل ۴-۲۴ نشان داده شده (صفحه رنگی ۱۶ برای طیف انتشار چند عنصر را ببینید). انرژی به طور معمول توسط یک پلاسما، شعله، ترشحات کم فشار، یا با یک لیزر قوی عرضه می‌شود. شکل ۱-۲۸ نمودار سطح انرژی جزئی برای سدیم اتمی نشان دادن منبع سه از خطوط برجسته‌ترین گازهای خروجی است. قبل

از منبع انرژی خارجی اعمال می شود، اتم های سدیم معمولاً در خود پایین ترین انرژی یا دولت زمین. سپس انرژی اعمال باعث می شود که اتم به لحظه ای در بالاتر انرژی و یا حالت برانگیخته. با اتم سدیم، به عنوان مثال، در حالت پایه، الکترونهاى ظرفیتی تنها در مدارى S^3 می باشد. انرژی خارجی به ترویج الکترونهاى بیرونی از خود دولت زمین S^3 اوربیتال به P^3 ، $4P$ ، $5P$ و یا اوربیتال هیجان زده دولت. بعد از چند نانو ثانیه، اتم هیجان زده استراحت به حالت زمین دادن تا انرژی خود را به عنوان فوتون تابش قابل مشاهده و یا اشعه ماورای بنفش. همانطور که در شکل ۲۸-۱ نشان داده شده است، طول موج تابش ساطع ۵۹۰، ۳۳۰، و ۲۸۵ نانومتر است. انتقال به و یا از دولت زمین نامیده می شود انتقال رزونانس، و خط طیفی حاصل نامیده می شود یک خط رزونانس است. (اوربیتال P اتمی در واقع در دو سطح انرژی است که تنها کمی متفاوت در انرژی تقسیم می شود. اختلاف انرژی بین دو سطح آنقدر کوچک است که انتشار به نظر می رسد یک خط، به عنوان شکل ۲۸-۱ پیشنهاد شده است. با طیف سنج با وضوح بالا بسیار، هر یک از خطوط به عنوان دو خط از نزدیک فاصله شناخته شده به عنوان یک لنگه به نظر می رسد.)

A-2۲۸ جذب طیف:

در طیف سنجی جذب اتمی، یک منبع خارجی از اشعه فاحش بر بخار آنالیت، همانطور که در شکل ۲۴-۵ نشان داده شده. اگر تابش منبع است از فرکانس مناسب (طول موج)، می توان آن را توسط اتم آنالیت جذب و ترویج آنها را به ایالات هیجان زده. شکل ۲۸-۲ نشان می دهد سه تن از خطوط جذب چند برای بخار سدیم. منبع این خطوط طیفی در نمودار انرژی جزئی نشان داده شده در شکل ۲۸-۲b نشان داد. در این مثال، جذب اشعه از ۲۸۵، ۳۳۰، و ۵۹۰ نانومتر تحریک الکترون تک بیرونی سدیم از سطح انرژی S^3 حالت پایه خود را به هیجان زده P^3 ، $4P$ ، $5P$ و اوربیتال بود. بعد از چند نانو ثانیه، اتم هیجان زده استراحت به حالت پایه خود را با انتقال انرژی اضافی خود را به دیگر اتم یا مولکول در محیط است. (توجه داشته باشید که طول موج جذب و انتشار خطوط برای سدیم یکسان هستند.)

طیف جذبی و انتشار برای سدیم نسبتاً ساده هستند و تنها چند خط تشکیل شده است. برای عناصری که دارای چندین الکترونهاى بیرونی است که می تواند هیجان زده، طیف جذب و انتشار ممکن است بسیار پیچیده تر است.

A-3۲۸ فلورسانس طیف:

در طیف سنجی فلورسانس اتمی، یک منبع خارجی است فقط به عنوان در جذب اتمی استفاده می شود، همانطور که در شکل ۲۴-۶ نشان داده شده است. به جای اندازه گیری منبع ضعیف قدرت تابشی، قدرت تابشی از فلورسانس، PF، اندازه گیری می شود، معمولاً در زاویه سمت راست به پرتو منبع. در چنین آزمایش، ما باید اجتناب و یا تبعیض علیه تابش منبع پراکنده. فلورسانس اتمی است که اغلب در همان طول موج به عنوان تابش منبع اندازه گیری و سپس فلورسانس رزونانس نامیده می شود.

A-4۲۸ عرض اتمی طیفی خطوط:

خطوط طیفی اتمی داشته عرض محدود است. با طیف سنج معمولی، عرض خط مشاهده شده است نه توسط سیستم اتمی اما با خواص طیف سنج تعیین می شود. با بسیار بالا اسپکترومتر قطعنامه و یا با تداخل، عرض واقعی خطوط طیفی می تواند اندازه گیری شود. عوامل متعددی به عرض خط طیف اتمی کمک کند.

گسترش طبیعی:

عرض طبیعی یک خط طیفی اتمی توسط عمر دولت هیجان زده و اصل عدم قطعیت هایزنبرگ تعیین می شود. طول عمر کوتاه تر، گسترده تر از خط و بالعکس. طول عمر تابشی نمونه از اتم در دستور ۱،۰۲۸ بازدید کنندگان هستند، منجر به عرض خط طبیعی در دستور ۱۰۲۵ نانومتر است.

برخورد گسترش:

برخورد اتم ها و مولکول ها در سرب فاز گاز به غیر فعال کردن حالت برانگیخته و در نتیجه گسترش خط طیفی. مقدار گسترش با غلظت (فشار جزئی) از شرکای برخورد را افزایش می دهد. به عنوان یک نتیجه، گسترش برخورد گاهی اوقات گسترش فشار نامیده می شود. گسترش فشار با افزایش دما افزایش می دهد. گسترش برخورد به شدت وابسته به رسانه های گازی است. برای اتم سدیم در شعله های آتش، مانند گسترش می تواند به عنوان بزرگ به عنوان ۳ ۳ ۱۰۲۳ نانومتر است. در رسانه های پر انرژی، مانند شعله های آتش و پلاسما، گسترش برخورد تا حد زیادی بیش از گسترش طبیعی است.

داپلر گسترش:

داپلر گسترش نتایج از حرکت سریع اتم به عنوان آنها منتشر می کنند و یا جذب تابش. اتم در حال حرکت به سمت آشکارساز منتشر می کنند طول موج که کمی کوتاهتر از طول موج ساطع شده از اتم های در حال حرکت در زاویه سمت راست به آشکارساز. این تفاوت جلوه ای از اثر داپلر به خوبی شناخته شده نشان داده شده در شکل ۲۸-۳ a

است. اثر برای اتم در حال حرکت به دور از آشکارساز معکوس را می توان در شکل ۲۸-۳ دیده می شود. اثر خالص افزایش در عرض خط انتشار است. دقیقا برای همین دلیل، اثر داپلر نیز باعث گسترش خطوط جذب است.

بسمه تعالی

نام استاد: آقای هاشمی

نام دانشجو: جواد شریف عسگری