

الله رب العالمين

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

مؤلف:

دکتر ملیکا ملک آرا

ناظر بر محتوا:

دکتر فاطمه علمی

۱۳۹۹

سروشناše	: ملکآرا، ملیکا - ۱۳۵۶:
عنوان و نام پدیدآور	: متدهای شناسایی و تجزیه مواد / دکتر ملیکا ملکآرا / نظرارت بر محتوا: دکتر فاطمه علمی
مشخصات نشر	: تهران: انتشارات اندیشه صعود، ۱۳۹۹
مشخصات ظاهري	: ۱۴۲ ص: نمودار
شابك	: ۹۷۸-۶۲۲-۹۷۰۵۳-۸-۴ : ۴۵۰/۰۰۰ ریال
وضعیت فهرست نویسی	: فیبا
موضوع	: متدهای شناسایی و تجزیه مواد.
موضوع	: شیمی تجزیه
موضوع	: Chemistry, Analytic
شناسه افزوده	: ملکآرا، ملیکا / ۱۳۵۶
شناسه افزوده	: علمی، فاطمه / ۱۳۵۶
شناسه افزوده	: خورسند، الهام / ۱۳۶۳
ردہ بندی کنگره	: QD75/2
ردہ بندی دینوی	: ۵۴۳
شماره کتابشناسی ملی	: ۷۳۱۴۳۰۸

متدهای شناسایي و تجزیه مواد

عنوان کتاب	: متدهای شناسایی و تجزیه مواد مولف: دکتر ملیکا ملکآرا / نظرارت بر محتوا: دکتر فاطمه علمی / ویراستار الهام خورسند
ناشر	: تهران: انتشارات اندیشه صعود، ۱۳۹۸
دفتر انتشارات	: تهران - خ انقلاب - پیج شمیران - خ نور محمدی - پلاک ۲۷ - واحد ۱۲ - ۷۷۶۴۱۰۸۹ -
مؤلف	: دکتر ملیکا ملک آرا
ویراستار علمي	: الهام خورسند
مدیر تولید	: اندیشه صعود
نظرارت بر محتوا	: دکتر فاطمه علمی
گرافيت و طراح جلد	: مریم پیغامی اشرفی نویر
شمارگان	: ۱ جلد ۱۰۰۰
نوبت چاپ	: اول، ۱۳۹۹
چاپ و صحافى	: انتشارات اندیشه صعود
ناظر چاپ	: انتشارات اندیشه صعود
قيمت	: ۴۵۰/۰۰۰ ریال

شابك: ۹۷۸-۶۲۲-۹۷۰۵۳-۸-۴

ISBN: 978-622-97053-8-4

فهرست

۱ مقدمه
۴ فیلترها
۴ منشور
۵ مسیر نوری در یک تکفام ساز:
۵ شبکه (Grating)
۶ تبدیل فوریه:
۷ قانون پیرلامبرت:
۸ دستگاه فوتومتر:
۸ کروماتوگرافی:
۱۱ پارامترهای کارایی:
۱۲ کروماتوگرافی لایه نازک (TLC)
۱۲ کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا (HPLC):
۱۳ کروماتوگرافی کاغذی (PC):
۱۴ روش‌های متداول کروماتوگرافی گازی:
۱۵ ستون‌های مورد استفاده در کروماتوگرافی گازی:
۱۷ مواد پایه در ستون‌های کروماتوگرافی گازی:
۱۸ تهییه ستون در کروماتوگرافی گازی:
۱۸ شرح سیستم ورودی به ستون:
۲۰ آشکارسازی کروماتوگرافی گازی:
۲۲ جداسازی در GC:
۲۳ فاز ساکن در ستون‌های کروماتوگرافی:
۲۵ تزریق یا Injection:
۲۷ دستگاه کروماتوگرافی گازی طیفسنج جرمی:

۲۹:GC / MS چگونگی کاربردی
۳۱:GC/MS محاسبات کمی در
۳۲:GC/MS کاربردهای
۳۲کروماتوگرافی
۳۵روش‌های نمونه‌گیری
۳۷* عواملی که روی شدت اثر دارد:
۴۰* چه عواملی روی پهنهای سیگنال اثر دارد:
۴۳حساسیت کالیبراسیون:
۴۴LOQ تعریف
۴۵(Dynamic range) محدوده‌ی دینامیکی
۴۷Spectrochemical measurment
۴۷اندازه‌گیری‌های طیف سنجی‌های شیمیایی
۵۱فلوئورسانس اتمی.
۵۴دیاگرام فلوئورسانس:
۵۵Scattering پخش نور:
۶۴(extra ordinary) پرتو غیرعادی
۶۸(مفروضات جذب نور):
۸۴Master grating

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

مقدمه

در دنیای امروز، کنترل کیفیت محصولات صنعتی و غیرصنعتی جایگاه ویژه خود را دارد و پایه و اساس آن را تجزیه‌های شیمیایی انجام شده به کمک روش‌های تجزیه دستگاهی تشکیل می‌دهد.

هدف یک تجزیه شیمیایی، فراهم آوردن اطلاعات دربارهٔ ترکیب نمونه‌ای از یک ماده است. در بعضی موارد اطلاعات کیفی و در مواردی دیگر، اطلاعات کمی مورد نظر است که این اطلاعات توسط اندازه‌گیری یکی از خواص فیزیکی به‌دست می‌آیند.

خواص فیزیکی که در تجزیه به کار گرفته می‌شوند عبارتند از: جرم، حجم، جذب تابش، نشر تابش، پراکندن تابش، شکست تابش، چرخش تابش، پتانسیل الکتریکی، رسانایی الکتریکی، جریان الکتریکی، کمیت الکتریسیته، نسبت جرم، بار و خواص گرمایی.

روش‌های جداسازی به این دلیل مورد احتیاج‌اند که خواص فیزیکی و شیمیایی مناسب برای اندازه‌گیری غلظت، معمولاً بین چندین عنصر یا ترکیب مشترک است مراحل روشن‌های جداسازی عبارتند از:

- ۱- نمونه‌برداری
- ۲- تهیه و انحلال مقدار معینی از نمونه
- ۳- جداسازی گونه‌ی مورد اندازه‌گیری از اجزاء سازنده‌ای که در سنجش نهایی مزاحمت ایجاد می‌کند.

تکنیک‌هایی نظیر کروماتوگرافی، تقطیر جزء به جزء، استخراج با جریان ناهمسو و الکتروولیز

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

در پتانسیل کنترل شده، از جمله روش‌های اختصاصی جداسازی می‌باشد.

انتخاب روش برای یک مسئله‌ی تجزیه‌ای از اهمیت خاصی برخوردار است و شیمیدان برای تصمیم‌گیری در انتخاب روش، باید پیچیدگی ماده‌ی مورد تجزیه، غلظت گونه‌ی مورد نظر، تعداد نمونه‌هایی که باید تجزیه شوند و دقت مورد نیاز را در نظر بگیرد.

روش‌های تجزیه‌ای مبتنی بر اندازه‌گیری خاصیت عبارتند از:

وزنی - حجمی - طیف نورسنجی (اشعه‌ی ایکس، UV، مرئی، IR)، رنگ‌سنجی، طیفبینی جذب اتمی، رزونانس مغناطیسی هسته و رزونانس اسپین الکترون - طیفبینی نشری (اشعه ایکس، UV، مرئی)، نورسنجی شعله‌ای، فلوئورسانس (اشعه‌ی ایکس، UV، مرئی)، روش‌های رادیوشیمیایی - کدری سنجی، نفلومتری، طیفبینی رامان - شکست سنجی و تداخل سنجی - روش‌های پراش اشعه‌ی ایکس و الکترون - قطبش سنجی، پاشندگی چرخش نوری و دورنگ نمایی دورانی - پتانسیل سنجی، پتانسیل سنجی با زمان رسانا سنجی - پلازوگرافی، تیتراسیون‌های آمپرسنجی - کولن سنجی - طیفسنجی جرمی - روش‌های رسانایی - حرارتی و آنتالپی.

دستگاه‌های در تجزیه به این معناست که به دستگاه می‌توان به صورت یک وسیله‌ی ارتباطی نگریست. دستگاه این هدف را در مراحل مختلف انجام می‌دهد:

۱- تولید یک علامت.

۲- تبدیل این علامت به علامتی با ماهیّت متفاوت (تبدیل).

۳- تقویت علامت تبدیل شده.

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

۴- و ارائه این علامت به صورت یک جابه‌جایی بر روی یک صفحه مدرج یا صفحه‌ی یک ثبات.

بسیاری از دستگاه‌ها یک مبدل را به کار می‌گیرند که علامت اوّلیه را به علامتی تبدیل می‌کند که آسان‌تر اندازه‌گیری می‌شود. حساسیت بسیاری از دستگاه‌ها با تقویت کردن علامت اوّلیه و یا شکل تبدیل شده‌ی آن افزوده می‌شود. علامت تبدیل شده و تقویت یافته از یک دستگاه، معمولاً به صورت جابه‌جایی خطی یا زاویه‌ای در طول یک صفحه‌ی مدرج ارائه می‌شود.

رشد تجزیه دستگاهی هم‌راستا با پیشرفت‌های الکترونیک بوده است، زیرا تولید، تبدیل، تقویت و ارائه‌ی یک علامت می‌تواند به راحتی و به سرعت توسط مدارهای الکترونیکی انجام پذیرد.

یکی از مباحث مهم و گسترده در شیمی تجزیه دستگاهی، مباحث مربوط به نور و اپتیک می‌باشد که شامل رفتار عبوری نور، خواص نوری ماده (انعکاس یا بازتابش، شکست نور یا ضریب شکست، پخش نور و جذب نور)، قوانین اپتیک (خطی، غیر خطی، هندسی)، مدارهای الکترونیکی و طیف نسبی می‌باشد.

اپتیک یکی از شاخه‌های علم فیزیک است که با بررسی ویژگی‌های نور و برهمکنش آن با ماده سروکار دارد. اپتیک هندسی به زمان آشوری‌ها در قرن نهم قبل از میلاد برمی‌گردد که از کره‌های صیقل داده شده به عنوان شیشه‌های آتشین استفاده می‌کردند. اپتیک غیر خطی شاخه‌ای از اپتیک است که رفتار نور در محیط غیر خطی را توضیح می‌دهد. رشته‌ای شدن

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

نور نتیجه‌ی پاسخ‌دهی غیر خطی محیط به انتشار نور است. ساختمان دستگاه‌های

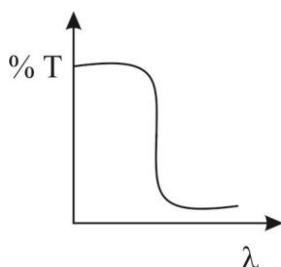
طیف‌سنجی به صورت زیر می‌باشد:

فیلترها

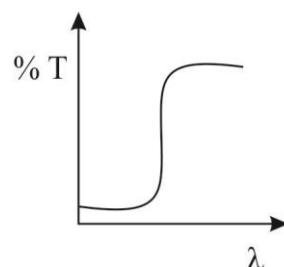
شامل:

فیلترهای جذبی

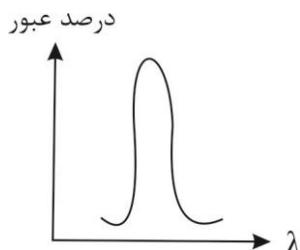
Short pass filter



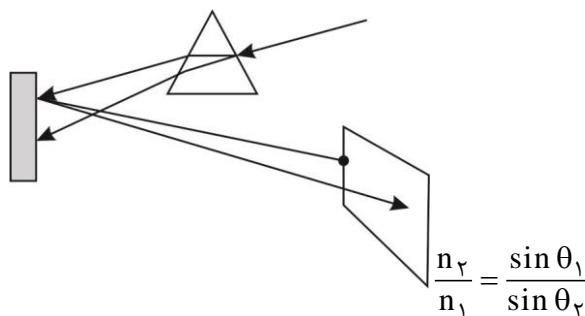
Long pass filter



فیلترهای تداخلی



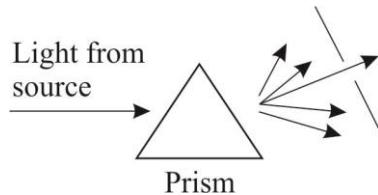
منشور:



متدهای شناسایی و تجزیه مواد

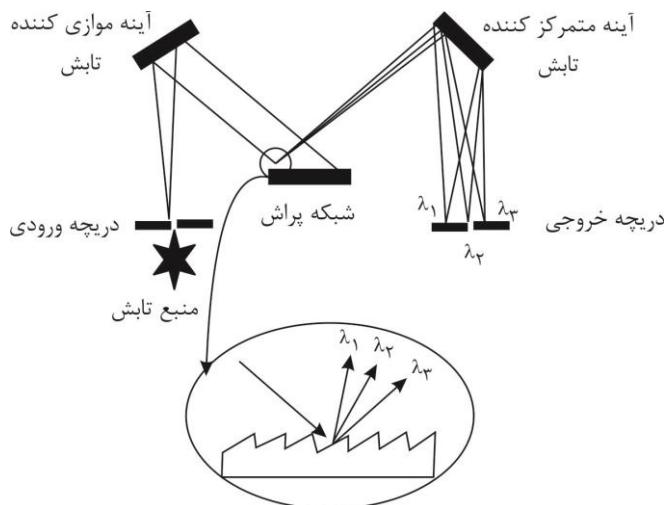
(زاویه شکست: θ_2) (زاویه برخورد: θ_1)

(ضریب شکست منشور: n_2) ضریب شکست محیط خارجی: n_1)

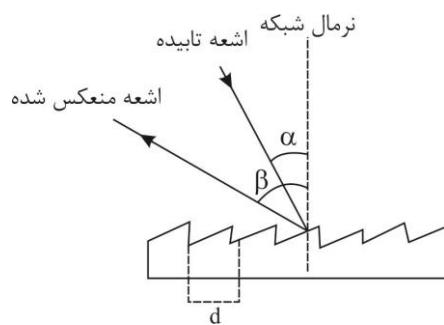


$$\frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{d\theta}{dn} \times \frac{dn}{d\lambda}$$

مسیر نوری در یک تکفام ساز:

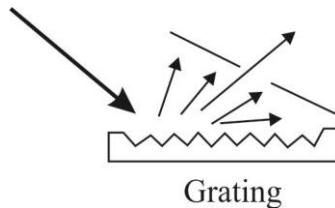


: (Grating) شبکه



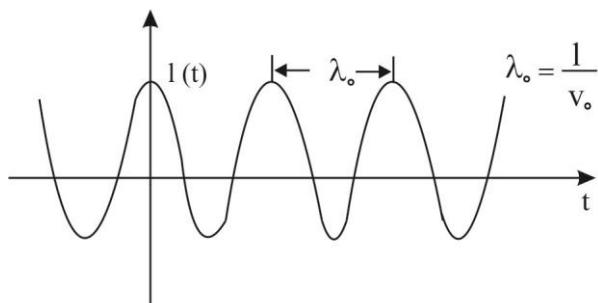
متدهای شناسایی و تجزیه مواد

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

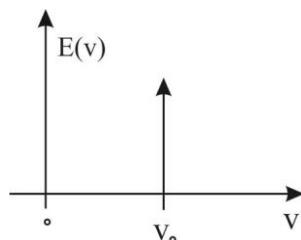


تبدیل فوریه:

طیف حوزه زمانی



طیف حوزه فرکانسی

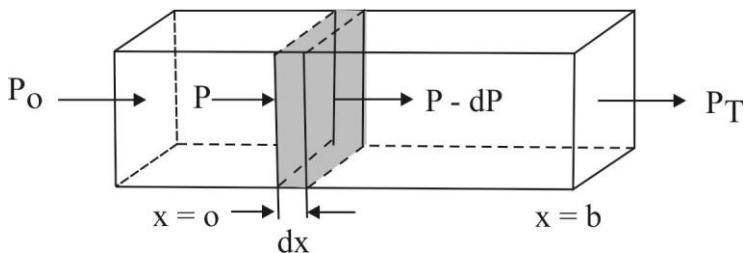


زوج‌های تبدیل فوریه:

$$I(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \beta(\lambda) \cos(\varepsilon\pi X \bar{v} d\bar{v})$$

$$\beta(\bar{v}) = \int_{-\infty}^{\infty} I(x) \cos(\varepsilon\pi X \bar{v}) dX$$

$$A = \varepsilon b C$$



فتو تکثیر کننده (photomultiplier)

الکترون‌های خارج شده از فتوکاتد به وسیله یک میدان الکتریکی سرعت گرفته و به دانیود برخورد می‌کنند تا الکترون‌های بیشتری را خارج کنند. این اثر آشار مانند ممکن است ۹ تا ۱۶ مرحله داشته باشد.

سلول‌های فتوولتایک (Photovoltaic cells)

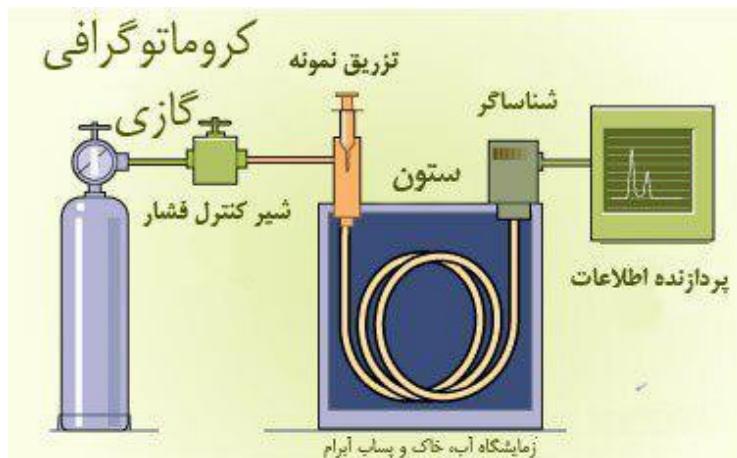
این دستگاه شدت فوتون‌ها را به وسیله ولتاژی که در لایه نیمه هادی ایجاد می‌شود اندازه‌گیری می‌کند.

فتولوله (Photo tubes)

در این آشکارساز فوتون‌های پر انرژی در برخورد با کاتد الکترون‌ها را جدا می‌کنند. جریان الکتریکی سیستم با شدت نوتون‌ها نسبت مستقیم دارد.

دستگاه فوتومتر:

کروماتوگرافی:



کروماتوگرافی شامل روش‌هایی فیزیکی است که طی آنها دو یا چند ترکیب در یک مخلوط

به وسیله‌ی توزیع متفاوت بین دو فاز ساکن و متحرک از یکدیگر جدا می‌شوند.

فاز متحرک: یک گاز یا یک مایع است که از روی ستون یا بستر کروماتوگرافی عبور می‌کند.

فاز ساکن: یک مایع یا یک جامد است که حرکت نمی‌کند.

اجزاء نمونه: توسط فاز متحرک از روی بستر فاز ساکن عبور داده می‌شوند.

تقسیم‌بندی کروماتوگرافی براساس ابزار فیزیکی که فاز ساکن و متحرک با آن‌ها در تماس

هستند:

۱- ستونی: فاز ساکن در یک لوله شیشه‌ای یا فلزی گنجانده می‌شود و فاز متحرک، مایع یا

گاز می‌باشد.

۲- مسطح: فاز ساکن بر روی شیشه یا صفحه پلاستیکی یا کاغذ است و فاز متحرک، اثر

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

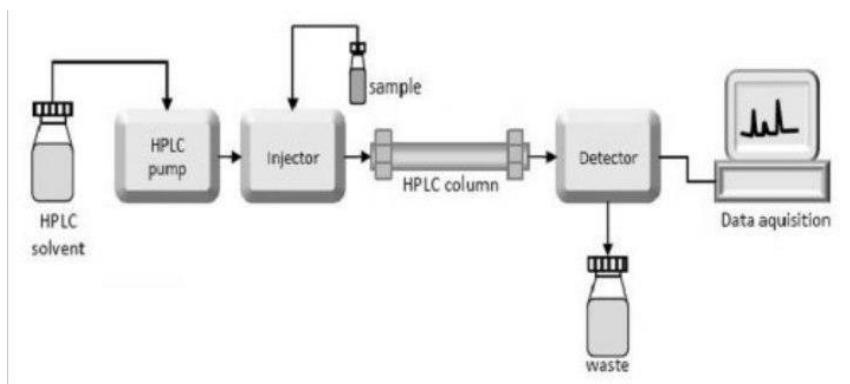
موئینهای یا نیروی ثقل می‌باشد.

تقسیم‌بندی کروماتوگرافی براساس نوع فاز ساکن و متحرک:

کروماتوگرافی مایعی: بیشتر برای جداسازی مواد آلی غیر فرار مورد استفاده قرار می‌گیرد.

مانند ترکیبات یونی، پلیمرها و مواد بیولوژیکی. کروماتوگرافی مایعی شامل فازهای زیر

می‌باشد:



1- جذبی Absorption Chromatography

2- تقسیمی Split Chromatography

3- تعویض یونی Ion exchange Chromatography

4- طرد مولکولی Molecular exclusion Chromatography

1- فازهای جذبی: آلومینا ← اغلب با فازهای متحرک هگزان، کلروفرم و ۲- پروپانول به کار می‌رود. کاربرد کاربرد ← به عنوان مثال جداسازی آمین‌ها.

سیلیکا ← اغلب با فازهای متحرک هگزان، کلروفرم و ۲- پروپانول به کار می‌رود. کاربرد ← جداسازی اترها، استرها، ویتامین‌های قابل حل در چربی و پورفیرین‌ها.

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

۲- فازهای تقسیمی:

فاز نرمال (NPLC) ← در کروماتوگرافی فاز نرمال اجزاء قطبی با شدت بیشتری نگهداری می‌شوند.

فاز معکوس (PPLC) ← در کروماتوگرافی فاز معکوس اجزاء قطبی سریع‌تر حرکت می‌کنند.

فاز مخلوط ← ترکیبی از دو فاز نرمال و معکوس می‌باشد.

۳- فازهای تعویض یونی:

فاز ثابت ← سیلیکا و پلی استرین اصلاح شده با گروههای عاملی مانند آمینهای ۴تاوی.

فاز متحرک ← محلول بافر آبی (NaCl , MgCl_2 , K_3PO_4 , NH_4SO_4) حاوی یون مخالف با یون‌های سطحی رزین.

۴- فازهای طرد مولکولی:

شامل یک ستون است که نمونه به داخل آن تزریق می‌شود. مولکول‌های کوچک‌تر وارد کانال‌ها می‌شوند و از سرعت آنها کاسته می‌شود. مولکول‌های بزرگ‌تر از میان فاز ساکن و حلal سریع‌تر عبور می‌کنند و زودتر از ستون خارج می‌شوند.

کارایی ستون: به سرعت پهن شدن نوار هنگام حرکت ماده حل شده در ستون یا صفحه مربوط می‌شود.

$$N = \left[\frac{t_R}{\sigma_{\text{total}}} \right]^2$$

$$\sigma_{\text{total}} = \sigma_{\text{column}} + \sigma_{\text{inject}} + \sigma_{\text{cell}} + \sigma_{\text{connect}}$$

پارامترهای کارایی:

$$N = 16 \left[\frac{t_R}{W_b} \right]^2 = 5 / 545 \left[\frac{t_R}{W_h} \right]^2$$

$$HETP = H = \frac{L_C}{N}$$

معادله ریاضی مربوط به ارتفاع صفحات تئوری و در نتیجه پهن شدن پیکها:

$$H = \frac{1}{\left(\frac{1}{H_{ed}} + \frac{1}{H_{mp}} \right)} + H_{Ld} + H_{Sm} + H_{Sp}$$

H_{ed} = پخش گردابی

H_{Ld} = پخش و نفوذ طولی ماده حل شده

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

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

H_{mp} = انتقال جرم مربوط به فاز متحرک

عوامل پهن شدن پیکها (عوامل بزرگ شدن H):

۱- سرعت زیاد فاز متحرک

۲- فضاهای خالی در لابه لای فاز ساکن

۳- حرکت‌های گردابی و چرخشی فاز متحرک

قدرت تفکیک در کروماتوگرافی (Resolution):

$$R = \frac{(t_{rB} - t_{rA})}{(t_{wA} + t_{wB})} \quad t_r = t_w \cdot \text{زمان تأخیر برای هر جزء}$$

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

$R \rightarrow 0$	پیک‌ها قابل تشخیص نیستند
$R \sim 1$	جدا سازی حداقل
$R \sim 1/5$	جدا سازی کامل

عامل گزینندگی یا بارداری نسبی (Selectivity factor)

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

هرچه مقدار α به یک نزدیک‌تر باشد جدا سازی مشکل‌تر است $\{ \alpha \rightarrow 1 \}$

کروماتوگرافی لایه نازک (Thin Layer Chromatography) (TLC)

در این نوع کروماتوگرافی: سطح صفحاتی از جنس شیشه، آلومینیوم یا پلاستیک با یک پودر جامد متخلخل مشکل از ذرات ریز به قطر $5-40 \mu\text{m}$ پوشیده می‌شود که فاز ساکن را تشکیل می‌دهد. این پودر جامد شامل سیلیکاژل آلومین، سلوزل، پلی‌آمید و رزین‌های تعویض یونی می‌باشند. ضخامت لایه بین $0.2-0.3 \text{ mm}$ برای کارهای تجزیه‌ای و $1-2 \text{ mm}$ برای کارهای کمی و تهییه‌ای می‌باشد.

$$R_{f(A)} = \frac{d_A}{d_S} \quad , \quad R_{f(B)} = \frac{d_B}{d_S}$$

کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا (HPLC):

در این روش قدرت تفکیک و حساسیت زیاد است و می‌توان جدا سازی و اندازه‌گیری را همزمان انجام داد. در این سیستم طول ستون مایع زیاد و عرض آن کم است فاز متحرک با فشار بالا در ستون رانده می‌شود و ذرات فاز ساکن بسیار ریز و فشرده هستند و این امر باعث ایجاد یک فشار معکوس می‌شود.

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

$$d = \frac{t'_{R(B)}}{t'_{R(A)}} = \frac{k_{R(A)}}{k_{R(B)}}$$

شویش گرادیانی: فرآیندی است که در آن ماده حل شده در اثر افزودن پیوسته حل تازه در یک ستون انتقال می‌یابد. فاز متحرک را شوینده می‌نامند. حرکت جسم حل شونده به طرف پایین ستون فقط می‌تواند در فاز متحرک انجام شود. سرعت متوسط حرکت جسم حل شده در ستون، به میزان زمانی که این جسم در فاز متحرک قرار دارد بستگی دارد.

مزایای شویش گرادیانی: زمان کل آنالیز کاهش می‌یابد، رزولوشن (قدرت تفکیک) افزایش می‌یابد، پیک‌های با شکل مناسب‌تر حاصل می‌شود، حساسیّت افزایش می‌یابد.

کروماتوگرافی کاغذی (PC):

روشی است در شیمی که با آن اجزاء یا قطعات یک مولکول را جدا می‌کنند. اجزای محلول در مکانی خاص روی کاغذ مخصوص کروماتوگرافی قرار داده می‌شوند. در این روش یک حلal (مانند آب، روغن یا ایزوبروپیل - الکل) جذب نوار کاغذی می‌شود در هین این اتفاق حلal بخشی از محتویات مخلوط را نیز با خود روی کاغذ به بالا می‌برد. مولکول‌های مختلف با سرعت‌های مختلف روی کاغذ بالا می‌روند و در نتیجه اجزای محلول جدا می‌شوند و در این حالت بر روی کاغذ کروماتوگرافی قابل مشاهده هستند.

کروماتوگرافی گازی: برای جداسازی و اندازه‌گیری اجزای نوار در یک مخلوط به کار می‌رود.

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

روش‌های متداول کروماتوگرافی گازی:

- کروماتوگرافی گازی (GC)

- کروماتوگرافی گاز - مایع (GLC)

- کروماتوگرافی گاز - جامد (GSC)

در کروماتوگرافی گازی، فاز متحرک یک گاز است و فاز ساکن می‌تواند مایع یا جامد باشد.

اگر فاز ساکن مایع باشد به آن GLC و اگر فاز ساکن جامد باشد به آن GSC گفته

می‌شود. کروماتوگرافی گاز - مایع (GLC)، براساس تقسیم اجزای یک نمونه بین دو فاز

مایع و گاز است. نمونه در فاز متحرک حل شده و فاز ساکن یک مایع دیر جوش است که به

صورت لایه نازکی بر روی یک جامد گستردہ شده است.

قسمت‌های گوناگون دستگاه GC عبارت است از:

(۱) سیلندر گاز حامل

(۲) ادوات تنظیم فشار و حریان

(۳) محل تزریق نمونه (Sample Injection)

(۴) ستون (Column)

(۵) آشکارساز (Detector)

(۶) محفظه‌های گرمکن (Oven)

(۷) ثبات، داده پرداز و نمایشگر (Recorder, Data system & Displayer)

گازی که به عنوان حامل در کروماتوگرافی گازی (GC) به کار می‌رود، در سیلندرهای گاز

ذخیره می‌شود. این گاز باید فشار و سرعت جریان ثابتی که توسط کنترل کننده‌های فشار

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

دائمًا تنظیم می‌گردد، داشته باشد.

نمونه‌های مورد آنالیز توسط سیستم تزریق، درون ستون وارد می‌شوند. عمل جداسازی اجزا توسط ستون انجام می‌گیرد و سپس این اجزا شسته شده و توسط دتکتور تشخیص داده می‌شوند. خروجی دتکتور توسط یک آمپلی‌فایر تقویت شده و سپس به یک سیستم ثبات فرستاده می‌شود. علائم خروجی از دتکتور که به صورت mV بر حسب زمان تقسیم می‌شود، یک کروماتوگرام نامیده می‌گردد.

یک کروماتوگرام شامل یک سری از پیک‌هاست که با اجزای موجود در نمونه مطابقت دارند و در یک جهت روی یک خط پایه قرار می‌گیرند. شناسایی پیک‌ها یا آنالیز کیفی، براساس زمان بازداری (یعنی زمانی که طول می‌کشد تا ترکیب از محل تزریق شسته شود) در نهایت از ستون خارج شود) استوار است و آنالیز کمی، براساس اندازه یا سطح زیر پیک به دست می‌آید.

سطح پیک‌ها به موارد زیر وابسته است:

مقدار ترکیبات (Amount of Components)

(Response Factor)

حجم دتکتور (Cell Volume)

زمان بودن در دتکتور (Residence Time)

ستون‌های مورد استفاده در کروماتوگرافی گازی:

۱) ستون‌های مویی

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

۲) ستون‌های فشرده

زمان بارداری (Retention Time)

عبور هر نمونه وارد شده به ستون کروماتوگرافی نیازمند زمان است، به عبارت دیگر زمان بین هدایت و ظهور آن در خارج ستون، تنها به سرعت فاز متحرک که از میان ستون عبور می‌کند بستگی دارد. زمانیکه طول می‌کشد نمونه وارد شده به ستون با میل ترکیبی صفر، نسبت به فاز ساکن تحت تأثیر فاز متحرک از ستون خارج شود، زمان نگه داشتن در ستون نامیده می‌شود. اجزای مخلوطی که میل ترکیبی با فاز ساکن دارند، باید نسبت به این زمان تأخیر داشته باشند. بنابراین زمان بین تزریق نمونه و شستشوی هر جزء، زمان بازداری نامیده می‌شود. زمان بازداری خالص، زمانی است که جزء نمونه در فاز ساکن صرف می‌کند. دو اثری که در طی یک عملیات کروماتوگرافی اتفاق می‌افتد و در جداسازی مهم هستند عبارتند از:

- ۱) زمان بازداری (RT): تفاوت زمان بازداری میان دو جزء در طی یک عملیات کروماتوگرافی لازم است تا جداسازی میان آنها صورت گیرد.
- ۲) پهنانی پیک: جزئی از یک نمونه که به وسیله دتکتور شناسائی شده، به عنوان یک سیگنال توسط یک ثبات (recorder)، به صورت پیک‌هایی به روی کروماتوگرام ثبت می‌شود. این پیک می‌تواند باریک یا پهن باشد اگر نمونه خیلی سریع از ستون عبور کند پیک باریک و اگر در زمان بیشتری عبور کند پیک پهن‌تر می‌شود.

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

$$\begin{cases} V'_r = V_r - V_o \\ V'_r = \text{حجم بازداری تنظیم شده یا حجم فاز شوینده} \\ V_o = \text{حجم بازداری فاز شوینده برای جزئی که در ستون توقفی ندارد} \\ V_r = \text{حجم بازداری} \end{cases}$$

$$\begin{cases} t'_r = t_r - t_o \\ t'_r = \text{زمان بازداری تنظیم شده یا زمان عبور فاز شوینده} \\ t_o = \text{زمان عبور فاز شوینده از ستون برای جزئی که در ستون توقفی ندارد} \\ t_r = \text{حجم بازداری} \end{cases}$$

$$\begin{cases} V_r = t_r F_c \\ F_c = \text{سرعت جریان تنظیم شده} \end{cases}$$

در کروماتوگرافی گازی (GC)، چون فاز متحرک گاز است و گاز نسبت به مایع تراکم پذیر است می‌بایست روی حجم تنظیم شده تصحیحی انجام شود تا حجم واقعی V_n به دست آید.

$$\begin{cases} V_n = JV'_r \\ J = \frac{3}{\gamma} \left[\left(P_i / P_o \right)^{\gamma} - 1 / \left(P_i / P_o \right)^{\gamma} - 1 \right] \\ P_i = \text{فشارورودی} \\ P_o = \text{فشارخروجی} \\ J = \text{ضریب تصحیح} \end{cases}$$

مواد پایه در ستون‌های کروماتوگرافی گازی:

- این مواد باید دارای سطح و منافذ زیادی باشند.
- فاز ساکن مایع متشکل از مایع فاز ساکن می‌باشد که روی این مواد پر منفذ اندود می‌گردد.

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

- اگر عمل انود کردن کامل انجام نگیرد، بخشی از مواد پایه به صورت فاز جامد جاذب عمل خواهند کرد.

تهییه ستون در کروماتوگرافی گازی:

- ابتدا ماده پایه را به فاز ساکن مایع آغشته می‌کنند.
- سپس ستون را از این ماده پر می‌کنند.
- قبل از نصب در کروماتوگرافی و استفاده از ستون، باید آن را آماده‌سازی نمود.
- ستون مناسب ستونی است که در کوتاهترین زمان بهترین نتایج از آن حاصل شود.

شرح سیستم ورودی به ستون:

- دمای سیستم ورودی می‌باشد، تا نمونه به محض ورود به بخار تبدیل شود.
- نمونه با حجمی در حد نانولیتر توسط سرنگ‌های میکرولیتر به ستون تزریق می‌شود.

انواع سیستم‌های ورودی:

- یک نوع سیستم ورودی که نمونه را یکجا تبخیر می‌کند. ← inlet

- و نوع دیگر سیستم ورودی شکافنده می‌باشد. ← Splitter inlet

آشکارسازها :Detectors

- دستکتور به عنوان چشم سیستم کروماتوگرافی، در برابر حضور اجزاء موجود در گاز حامل شسته شده از ستون، یک پاسخ الکتریکی می‌دهد. موارد زیر در ارتباط با آشکارساز حائز

اهمیت می‌باشد:

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

- انتخاب دتکتور (Detector selection): با توجه به کاربرد مورد نظر، یک دتکتور باید بتواند، تمام اجزاء شیمیایی یا یک گروه ویژه از موادی که از ستون بیرون می‌آیند را شناسایی کند.
- دقّت (Precision): سیگنال‌های داده شده توسط یک دتکتور باید در محدوده‌های معینی باشد، اگر این سیگنال‌ها تحت تأثیر خطاهای سیستمی و تصادفی قرار گیرند، دقّت دتکتور پایین می‌آید.
- سرعت (Rate): سرعت عبور اجزاء موجود در گاز حامل از میان دتکتور باید بالا باشد.
- قابلیّت تکرار یا تکرارپذیری (Repeatability): اگر دو جزء یکسان با مقادیر مساوی از دتکتور عبور کنند، علاوه بر زمان‌های اندازه‌گیری، دتکتور باید سیگنال‌های مشابه برای آنها بدهد.
- قابلیّت اطمینان (Reliability): یک دتکتور باید به گونه‌ای باشد که بتوان به پاسخ‌های آن اطمینان داشت.
- پاسخ (Response): پاسخ یک دتکتور به معنی واکنش آن به تغییراتی است که در ترکیب گاز حامل حاصل می‌شود و این پاسخ به نوع دتکتور و نوع اجزاء نمونه بستگی دارد.
- زمان پاسخ یک دتکتور (Response Time): عبارت است از زمان لازم برای پاسخ به یک تغییر در سیگنال.
- Noise: عبارت است از نوسان سیگنال که توسط نامنظم شدن خط پایه مشخص می‌شود. Noise در تعیین حساسیت یک سیستم مؤثر می‌باشد.

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

- **Drift**: یا انحراف، تغییر تدریجی سیستماتیک در سطح خط پایه می‌باشد.

- **Linearity**: یا خطی بودن یک دتکتور، از نظر کمی ضرورت دارد. در آنالیزهای کمی،

اگر مقادیر در داخل محدوده خطی باشند باید با تهییه یک منحنی کالیبراسیون به‌طور مداوم کنترل گرددند.

در دتکتورهای حساس به جرم (mass)، سیگنال به مقدار ترکیبات حاضر در دتکتور بستگی دارد، مانند دتکتور یونیزاسیون شعله‌ای (FID). در این دتکتورها سطح پیک‌ها به جرم و فاکتور پاسخ وابسته است. (Peak area)

در دتکتورهای حساس به غلظت (Density) مانند دتکتور هدایت گرمایی (TCD)، مساحت پیک با عکس سرعت جریان گاز حامل متناسب است و جریان گاز (flow) باید همواره ثابت باشد.

آشکارسازی کروماتوگرافی گازی:



۱) دتکتور یونیزاسیون شعله‌ای (FID): آشکارسازی حساس است و هدایت الکتریکی ناشی از یک شعله را اندازه می‌گیرد. با ورود ترکیبات آلی، پلاسمای شعله قابلیت هدایت

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

الکتریکی (conductivity)، مقدار زیادی افزایش می‌باید زیرا ترکیبات آلی موجب تولید یون‌ها و الکترون‌ها می‌شوند. الکترود کاتد نوک شعله و الکترود آند جمع کننده یون‌ها می‌باشد. عمل یک FID به عوامل زیر وابسته است:

- دمای شعله: به وسیله مقدار و نسبت H_2 به هوا کنترل می‌شود که معمولاً این نسبت $\frac{2}{5}$

می‌باشد.

- ساختمان دتکتور: طریقه نصب و شکل دتکتور، شکل الکترودها، پتانسیل الکتریکی بین ۲ الکترود و مسافت بین الکترودها از جمله عوامل اساسی در کارکرد دتکتور می‌باشد.

دتکتور FID نسبت به گروه‌های الکترون کشنده مانند هالوژن‌ها، آمین‌ها و هیدروکسیل‌ها حساس و نسبت به گازهای N_2 ، O_2 ، CO_2 ، کربن اکسیژن‌دار مانند کربونیل و کربوکسیلیک‌ها غیر حساس می‌باشد.

(۲) دتکتور رسانایی یا هدایت گرمایی یا کاتارومتر (TCD): آشکارسازی عمومی، ساده و بادوام است. اساس کار آن، تغییر هدایت گرمایی گاز است که به وسیله مقاومت فلزی واقع در محفظه گرمایش سنجیده می‌شود. با ورود ترکیبات آلی، هدایت پذیری گرمایی دتکتور کاهش می‌باید و دتکتور در محدوده دمایی بیشتری کار می‌کند. به این ترتیب میزان انرژی الکتریکی به کار رفته برای افزایش دمای فیلمان مورد سنجش قرار می‌گیرد. TCD معمولاً دارای یک سیستم ۲ کاناله است. از یک کانال گاز حامل خالص و از کانال دیگر گاز حاملی که از ستون خارج می‌شود عبور می‌کنند. این دتکتور برخلاف FID، نمونه را تخریب نمی‌کند.

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

(۳) دتکتور رباش الکترون (ECD): این دتکتور دارای یک منبع تولید اشعه β (بتا)

می‌باشد که گاز حامل را یونیزه می‌کند و دارای گزینش‌پذیری بالا می‌باشد. این دتکتور نسبت به هالوژن‌ها، انیدریدها و کتون‌ها حساس و نسبت به آمین‌ها، الکل‌ها و هیدروکربن‌ها غیر حساس می‌باشد.

جداسازی در GC:

برای به دست آوردن بهترین شرایط در کروماتوگرافی باید حتماً سه فاکتور جداسازی، سرعت و ظرفیت نمونه را مدنظر داشته باشیم که هر کدام از این عوامل به دو عامل دیگر بستگی دارد. به این معنی که اگر بخواهیم ستونی با حداکثر جداسازی داشته باشیم مسلماً مدت زمان آنالیز بسیار زیاد خواهد بود و همچنین میزان ظرفیت نمونه نیز کم خواهد شد.

برای حل شدن این مشکلات رعایت موارد زیر پیشنهاد می‌شود:

انتخاب ستون بلندتر \leftarrow برای بیشتر کردن k'

کم کردن دمای Oven \leftarrow جهت کم کردن سرعت جدا شدن نمونه از فاز ساکن و سپس افزایش k'

استفاده از فاز ساکن دیگر \leftarrow برای استفاده از تغییر در α

استفاده از یک ستون با کارائی بالاتر \leftarrow برای استفاده از فاکتور N_{th}

$$R_s = \frac{1}{4} \left(\frac{\alpha - 1}{\alpha} \right) \times \left(\frac{k_\beta}{k_\beta + 1} \right) \times \sqrt{N_{th}}$$

۱) k_A & k_β or Retention factor $k_\beta = \frac{t_R - t_O}{t_O}$ (فاکتور بازداری)

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

۲) α or Selectivity $\alpha = \frac{k_B}{k_A}$

$$N_{th} = 5 / 545 \left(\frac{t_R}{w_1} \right)^2 \text{ or } N_{th} = 16 \left(\frac{t_R}{w} \right)^2$$

۳) N_{th} or

- نوع گاز حامل و سرعت آن:

در برخی موارد، کم بودن N_{th} مشکلاتی می‌آفربند که تغییر گاز حامل می‌تواند آنها را برطرف کند. عموماً گاز حاملی که باید استفاده شود نیتروژن (N_2) است ولی چنانچه طول زمان آنالیز مشکل‌ساز شود، باید گاز حامل را هیدروژن انتخاب نمود.

- مشکلات مربوط به خارج از ستون:

حجم مردهای که معمولاً در بخش دتکتور واینجکتور قرار دارد.

حجم مردهای که در محل اتصال ستون به اینجکتور و دتکتور قرار دارد.

ضعف و قدرت تکنیک تزریق (تزریق ضعیف و نامناسب کارائی ستون را پایین می‌آورد).

فاز ساکن در ستون‌های کروماتوگرافی:

فاز ساکن مایع در ستون‌های موبی می‌تواند قطبی و غیر قطبی باشد. فاز ساکن جامد نیز می‌تواند پلیمر و یا ماده جاذب غیر آلی باشد. در نوع مایع، قطبیت و حلالت اجزاء نمونه قابل آنالیز باید از قبل مشخص شود زیرا ترکیبات قطبی در حلالت ای قطبی و ترکیبات غیر قطبی در حلالت ای غیر قطبی قابل حل می‌باشند.

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

پدیده (Over loading) یا بیش از حد بودن:

این پدیده حالتی است که مقدار اجزاء موجود در نمونه به قدری زیاد است که با رفتارهای کروماتوگرافی مغایرت دارد و پیک آن به صورت نامتقارن ظهر می‌کند. اگر فاز ساکن مایع باشد، این پیک به صورت یک پیک رو به جلو (fronting peak) و اگر فاز ساکن جامد باشد، این پیک به صورت دنباله‌دار (tailing peak) ظاهر می‌گردد.

پدیده Bleeding

این پدیده ناشی از تبخیر فاز ساکن، تجزیه محصولات یا عوامل آلوده کننده می‌باشد. پدیده Bleeding در آنالیز با برنامه دمایی به صورت یک انحراف رو به بالا در خط پایه دیده می‌شود. عوامل مؤثر در این پدیده:

۱) نوع فاز ساکن: هر نوع فاز ساکن دارای یک میزان قابلیت تبخیر در رسانایی گرمایی می‌باشد که عامل مؤثری در ایجاد پدیده Bleeding می‌باشد.

۲) مقدار فاز ساکن: هرچه ضخامت فاز ساکن بیشتر باشد، امکان Bleeding نیز بیشتر است.

۳) دما: گاهی با افزایش دما طی برنامه دمایی، پدیده Bleeding می‌شود.

۴) سرعت جریان گاز حامل: اگر flow یا سرعت جریان گاز حامل افزایش یابد، این پدیده نیز محتمل‌تر می‌شود. در شرایط مناسب سرعت گاز H_2 ، ۴ برابر بالاتر از N_2 و سرعت کار He نیز، ۲ برابر بالاتر از کار N_2 می‌باشد.

۵) دتکتور: نوع دتکتور، تنظیم و شکل هندسی دتکتور در پدیده Bleeding تأثیر دارد.

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

تزریق یا Injection

چون ستون‌های یونی دارای ظرفیت‌های پایینی برای گنجایش نمونه می‌باشند و با حضور نمونه بیش از ظرفیت ستون ممکن است پدیده Over loading به وجود بیاید، بنابراین روش‌های تزریق متعددی برای آنها وجود دارد.

(۱) تزریق نمونه‌های گازی: از طریق Valve انجام می‌گیرد و در اصطلاح GSV نامیده می‌شود (Gas Sampling Valve). قطعات لازم برای تزریق عبارتند از: - Valve یا شیرفلکه مخصوص تزریق که به حالت باز (inject) و بسته (fill) می‌تواند انجام وظیفه کند.

- Sample loop یا حلقه نمونه که به نسبت حجمی که باید نمونه تزریق گردد، دارای اندازه‌های مختلفی می‌تواند باشد.

- مسیرهای ورودی و خروجی نمونه که جهت شست‌وشوی لوب در ورود و خروج به کار می‌روند.

(۲) تزریق نمونه‌های مایع: تزریق نمونه‌های مایع به روش‌های مختلفی انجام می‌شود، این روش‌ها عبارتند از:

- تزریق مستقیم (The direct injection): یکی از معمولی‌ترین روش‌های تزریق در GC می‌باشد که روش تزریق تبخیری نیز نامیده می‌شود. تزریق در این روش به این صورت است که نمونه توسط سرنگ به درون یک محفظه‌ی گرم وارد می‌شود و در آنجا عمل تبخیر ناگهانی صورت می‌گیرد و سپس به وسیله‌ی جریان گاز حامل به درون ستون هدایت می‌گردد. سیستم injector مستقیم از ۴ قسمت اصلی تشکیل شده است: ورودی

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

نمونه - اتفاک بخار برای نمونه‌های مایع - قسمت ورودی گاز حامل - اتصال دهنده برای ستون.

دمای تزریق پارامتری مهم در تزریق نمونه می‌باشد، نمونه مایع باید به‌طور ناگهانی و سریع بخار گردد و دما باید به‌طور قابل توجهی بالاتر از نقطه جوش اجزاء نمونه باشد.

- تزریق تقسیمی (The split injection): اساس کار این نوع تزریق، تبخیر سریع نمونه می‌باشد. بخار حاصل از نمونه توسط سیستم Splitter تقسیم می‌شود و فقط مقدار کمی از نمونه وارد ستون می‌شود و قسمت اعظم آن توسط سوراخ Split از سیستم خارج می‌شود.

موارد مهم در سیستم تزریق تقسیمی عبارتند از:

الف) جریان (flow): مهم‌ترین وظیفه Splitter تقسیم نمونه به‌طور کامل می‌باشد که در سرعت جریان بالا اتفاق می‌افتد.

ب) سرعت تزریق: نمونه باید با سرعت بالا تبخیر گردد، اگر در این عمل وقفه ایجاد شود مسیر Split بخار بسته شده و بخار نمونه تماماً وارد ستون می‌شود، بنابراین تقسیم نمونه انجام نمی‌شود و در نهایت یک پیک پهنه ایجاد خواهد شد.

ج) دمای تزریق: دمای سیستم باید از نقطه جوش سنگین‌ترین جزء، بالاتر انتخاب شود تا عمل تبخیر نمونه، به سرعت انجام شود. گاهی مقداری از گرما اوسط تبخیر جذب می‌شود و یک افت دمایی اتفاق می‌افتد که می‌تواند باعث میان ترکیبات سنگین شود. افت دمایی به سه حالت ممکن است اتفاق افتد:

(۱) تزریق نمونه‌ها با حجم زیاد: هرچه حجم نمونه بیشتر شود، مقدار گرمای جذب شده

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

توسط آن نیز بیشتر می‌شود، بنابراین باید تا جای ممکن حجم محدود شود.

(۲) نمونه با اجزایی که نقطه جوش بالاتر از دمای injector دارند.

(۳) نمونه‌هایی که حلal آنها ظرفیت گرمایی بالا داشته باشد: نمونه‌هایی نظیر مخلوطهای آبی که به سبب داشتن آب، ظرفیت گرمایی بالایی دارند.

دستگاه کروماتوگرافی گازی طیفسنج جرمی:

این دستگاه یکی از پیشرفته‌ترین دستگاه‌ها در زمینه آنالیز دستگاهی است که از دو قسمت کروماتوگراف گازی و طیفسنج جرمی تشکیل شده است. در این سیستم ابتدا اجزای مخلوط، توسط ستون دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC) جداسازی می‌گردند، سپس وارد محفظه یونیزاسیون طیفسنج جرمی شده و در آنجا یونیزه می‌شوند و در آخر با استفاده از تجزیه‌گر جرمی، براساس نسبت جرم به بارشان (m/z) جداسازی می‌شوند.

با استفاده از این دستگاه می‌توان اطلاعات کمی و کیفی درباره وزن مولکولی و ساختار ترکیبات به دست آورد که در زمینه‌های محیط زیست، صنایع شیمیایی، دارویی، کشاورزی، پژوهشی، حقوقی و علم نانو کاربرد دارد.

اساس جداسازی کروماتوگرافی گازی \leftarrow بر پایه توزیع نمونه بین دو فاز استوار است. یکی از فازها بستری است ساکن و فاز دیگر گازی است که از میان آن می‌گذرد.

اگر فاز ساکن جامد باشد \leftarrow آن را کروماتوگرافی گاز - جامد می‌نامند. این روش به خواص جذب سطحی مواد موجود در ستون برای جدا کردن نمونه‌ها به ویژه گازها وابسته است.

اگر فاز ساکن مایع باشد \leftarrow آن را کروماتوگرافی گاز - مایع می‌نامند که در آن اجزای نمونه

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

باید از هم جدا شوند و با استفاده از گاز حامل وارد ستون شوند. اجزای موجود در نمونه، میان گاز حامل و حلال غیر فرار (فاز ساکن) که روی یک جسم جامد بی اثر با اندازه معلوم نگه داشته شده است انجام می شود.

حلال غیر فرار (فاز ساکن) \leftarrow به طور انتخابی حرکت اجزای موجود در نمونه را براساس ضریب توزیع مقاومتشان کند می کند که حاصل آن ایجاد نوارهای مجزا در گاز حامل می باشد که توسط آشکارساز به صورت تابعی از زمان ثبت می شوند.

اجزاء اصلی دستگاه طیفسنج جرمی عبارتند از:

(۱) پمپها: پمپها قادرند خلأ بسیار بالا که برای عملکرد طیفسنج جرمی ضروری است را فراهم نمایند، زیرا الکترون‌ها و یون‌های تشکیل شده در صورت نبودن خلأ، با مولکول‌های هوای موجود در تجزیه‌گر برخورد کرده، از بین رفته و به شناساگر نخواهند رسید.

(۲) حد واسط بین طیفسنج جرمی و کروماتوگراف گازی: وجود این حد واسط، برای انتقال نمونه از ستون کروماتوگراف به طیفسنج جرمی ضروری است.

(۳) محفظه یونیزاسیون و منبع الکترونی: مولکول‌ها، با ورود به محفظه یونیزاسیون طیفسنج جرمی که در خلأ بسیار بالا قرار دارد، توسط الکترون، بمباران شده و یونیزه می شوند و یون‌های تک بار، دارای بار چندتایی، دارای بار مشتبه یا منفی را به وجود می آورند. این یون‌ها با استفاده از میدان الکتریکی شتاب گرفته و مسیر تجزیه‌گر جرمی را طی می کنند و براساس نسبت جرم به بار (m/z) جداسازی شده و به سمت شناساگر می روند.

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

(۴) تجزیه‌گر جرمی: در تجزیه‌گر جرمی، یون‌ها براساس نسبت جرم به بارشان (m/z)

جداسازی می‌شوند. یک تجزیه‌گر جرمی ایده‌آل باید توانایی شناسایی اختلاف جرم‌های

جزئی را داشته باشد و به تعداد کافی از یون‌ها امکان عبور بدهد تا به شدت جریان‌های قابل

اندازه‌گیری منجر شود. این توانایی با قدرت تفکیک یا $R = m / \Delta m$ بیان می‌شود:

در این رابطه: $\Delta m \leftarrow$ تفاوت جرم بین دو پیک مجاور جدا شده و $m \leftarrow$ جرم اسمی پیک

اول می‌باشند.

(۵) لنزهای متمرکز: یون‌های عبوری از تجزیه‌گر جرمی با استفاده از لنزهای متمرکز، از

مسیر مستقیم خروجی از تجزیه‌گر منحرف شده و به سطح شناساگر برخورد می‌کنند. این

یون‌ها پس از برخورد به سطح شناساگر، آبشاری از الکترون‌ها به وجود می‌آورند که یک

جریان قوی قابل اندازه‌گیری است.

(۶) آشکارساز: انواع مختلفی از آشکارساز برای طیف سنج‌های جرمی وجود دارد که از بین

آنها آشکارساز تکثیر کننده الکترون بیشترین کاربرد را دارد. (توضیح لنزهای متمرکز)

(۷) سیستم کنترل داده‌ها.

چگونگی کاربردی GC/MS :

مراحل کار با این دستگاه به صورت زیر می‌باشد:

۱- راهاندازی: ابتدا باید پمپ مکانیکی برای ایجاد خلا را روشن کرد.

۲- انتخاب روش یونیزاسیون: که شامل روش‌های رایج در آزمایشگاه‌ها برای یونیزاسیون

الکتریکی و شیمیایی است روش یونیزاسیون الکترون، اطلاعاتی راجع به ساختار قطعه

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

شدن می‌دهد که به شناسایی ترکیب کمک می‌کند اما روش یونیزاسیون شیمیایی به تعیین وزن مولکولی ترکیب کمک می‌کند.

۳- انتخاب روش اسکن:

روش اول ← اسکن متوالی در یک محدوده جرمی مشخص است که برای ترکیبات ناشناخته و مخلوط‌های پیچیده استفاده می‌شود.

روش دوم ← که به آن نمایش یون انتخاب شده می‌گویند و در آن از جرم‌های خاصی که مشخصه‌ی ترکیب مورد آنالیز است استفاده می‌شود و کاربرد آن زمانی است که در جستجوی مقادیر کمی از ترکیبات ویژه یا تغییراتی در ساختار یک ترکیب در یک بازه زمانی مستقیم می‌باشد.

۴- آماده‌سازی و چگونگی تزریق نمونه: قبل از تزریق نمونه دو سر ستون کروماتوگرافی باید به انژکتور و طیف‌سنج جرمی متصل شود و خلاً لازم با استفاده از پمپ به وجود بیاید، یک محفظه‌ی شیشه‌ای تمیز مناسب در مسیر انژکتور قرار بگیرد، برنامه دمایی مناسب ستون مشخص شود، نمونه قبل از تزریق آماده‌سازی شده و در نهایت طیف‌سنج جرمی کالیبره و تنظیم شود.

۵- کالیبراسیون و تنظیمات دستگاهی: قبل از شروع کار با دستگاه، یک برنامه تنظیم خودکار روزانه اجرا می‌شود که مراحل کالیبراسیون و تنظیمات دستگاه به‌طور خودکار انجام می‌گیرد و دستگاه آماده تزریق نمونه می‌شود.

۶- جستجوی کتابخانه‌ای و جمع‌آوری اطلاعات: برای تفسیر طیف‌های حاصل از دانش قبلی

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

یا نتایج حاصل از جستجوی کتابخانه‌ای استفاده می‌شود و مواردی مانند تعیین محل یون مولکول و انتخاب نوع ساختار بسیار کمک کننده می‌باشند. هرچند دستگاه‌های امروزی مجهز به کتابخانه بوده و جستجوی کتابخانه‌ای به صورت خودکار انجام می‌شود اما در برخی موارد برای شناسایی دقیق و تعیین جرم اجزاء، نیاز به تخصص کاربر و محاسبات دقیق می‌باشد.

شاخص بازداری: اگر شرایط کروماتوگرافی ثابت نگه داشته شود، زمان خروج ترکیبات نیز ثابت می‌ماند. با این که استهلاک ستون و یا تأثیر ماتریس نمونه ممکن است زمان خروج این ترکیبات را تغییر دهد، اما اگر زمان خروج نسبی مربوط به دو استاندارد که همزمان تزریق شده‌اند اندازه‌گیری شود، تا حد زیادی این مشکل رفع می‌شود.

محاسبات کمی در GC/MS:

۱- روش سطح زیر منحنی ← با تقسیم سطح زیر منحنی هر جزء به سطح کل اجزاء، درصد سطح هر جزء را به‌طور تقریبی، درصد وزنی از آن جزء در نظر می‌گیرند.

۲- روش فاکتور پاسخ نسبی ← ابتدا مخلوطی از استاندارد اجزاء نمونه تهییه می‌شود، به‌طوریکه غلظت این استانداردها به‌طور تقریبی مشابه غلظت اجزاء در نمونه می‌باشد، سپس یکی از اجزاء به عنوان نمونه در نظر گرفته شده و فاکتور پاسخ نسبی آن معادل ۱ در نظر گرفته می‌شود. در انتها با استفاده از رابطه

$$RF_x = \frac{A_R \cdot W_x}{A_x \cdot W_R} = \frac{SA_R}{SA_x}$$

هر جزء به دست آمده و با استفاده از رابطه $W_x \% = \frac{A_x \cdot RF_n \cdot 100}{\sum (A_n \cdot RF_n)}$ درصد وزنی هر یک از

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

اجزاء نمونه تعیین می‌شود.

۳- روش استاندارد داخلی ← در این روش که بسیار دقیق است، مقدار مشخصی از یک استاندارد با غلظت مشخص به مقدار مشخصی از نمونه اضافه شده و به همین ترتیب همان مقدار به طرف دیگر اضافه می‌شود (به طور معمول حداقل سه وزن باید در نظر گرفته شود). سپس منحنی نسبت وزنی نمونه‌ها به استاندارد (W^n / W^{is}) در مقابل نسبت سطح زیر پیک نمونه‌ها به استاندارد (A^n / A^{is}) رسم شده و برای یک نمونه مجھول، محاسبات انجام می‌شود.

کاربردهای GC/MS:

- شناسایی آلاینده‌های زیست محیطی
- آنالیز ترکیباتی مانند آروماتیک‌ها، اسیدهای چرب، استرها، الکل‌ها، آلدئیدها، و اسانس‌ها
- استفاده از اطلاعات حاصل از این آنالیزها در حل و فصل مسائل حقوقی و دادگاهی
- در علم گیاهان دارویی و کشاورزی

کروماتوگرافی

ارزیابی خاصیت الکترویکی مواد

خواص اپتیکی واکنش ماده نسبت به نور چگونه است؟
بررسی خواص اپتیکی (طیف نسبی)
در روش طیف نسبی تنها روش است که حالت فیزیکی ماده مهم نیست.
جامد- مایع- گاز

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

در این روش ها محدودیت حالت ماده نداریم.

۱- خواص نوری ماده: جذب اتمی جذب نور

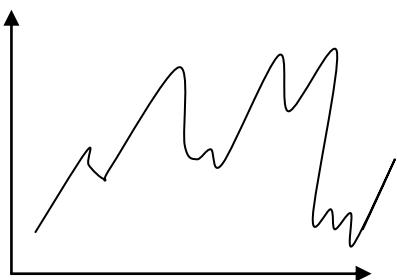
رفتار عبوری نور: IR یک طیف نسبی عبوری بر حسب (عدد موجی - عبور نور)

انعکاس یا بازتابش:

شکست نور یا ضریب شکست:

پخش نور:

چند فصل درخصوص مقدمات و کلیات طیفسنجی، علمی که از فیزیک وارد شیمی می شود.



۱۱ فصل تدریس می شود.

- قوانین optic

- محدودیت ابزارهای optic

- مدارهای الکترونیکی

- Noise -

- روش‌های طیفسنجی

Atomic absorption -

* طیفسنجی علمی است که از تأثیر متقابل نور و ماده صحبت می کند.

اگر این رفتارهای نوری را تبدیل به گراف کنیم طیف به دست می آید.

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

طیف Spectrum

اگر این تغییرات شدت نور در خصوص اتم رخ داده باشد طیف اتمی داریم. طیف مولکولی طبقه‌بندی براساس انتقالات الکترونی است.

ارتعاش چرخشی: چرخشی خالص

E_4 _____

در طیف الکترونی لحاظ شده اصلی ترازهای است.

E_3 _____

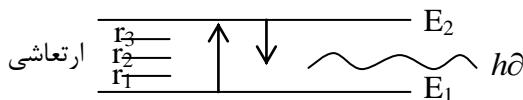
E_2 _____

ترازهای اصلی انرژی \uparrow E_1 (طیف)

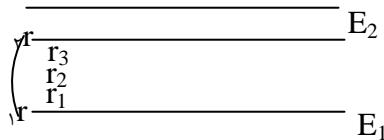
الکترونی)

لایه‌های فرعی اول ارتعاشی است و زیرمجموعه‌ها ارتعاشی چرخشی است.

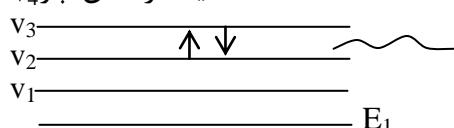
فقط ترازهای ارتعاشی عوض می‌شوند نه اصلی (۱) طیف الکترونی



V ثابت فقط r عوض می‌شود. (۳) طیف چرخشی E



(۲) طیف ارتعاش چرخشی E_2



متدهای شناسایی و تجزیه مواد

ماده و نور:

ماده حجم داشته باشد فضا را اشغال می کند: جامد، مایع، گاز

مقدار هم طبقه بندی می شود. حجم و جرم نمونه یک تقسیم بندی دیگر دارد؟

Bulk sample نمونه توده

Initial sample نمونه اولیه

Analytical sample Analysis Analytic نمونه تجزیه ای

نمونه توده به تمام نمونه گفته می شود.

روش های نمونه گیری

نمونه برداری تصادفی

بعد از نمونه برداری تصادفی دوباره بکبار دیگر هم نمونه برداری می کنیم تا نمونه به حد

آزمایشگاهی برسد.

نمونه تجزیه آن نمونه ای است که داخل آزمایشگاه می شود و ما به دنبال آن هستیم. به

طور مثال این pb برای نمونه کل رودخانه است.

انحراف استاندارد کمیت آماری

معدل \bar{x} نماینده کل نمونه است که مقدار واقعی μ است.

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}}$$

لذا همیشه بین \bar{x} و μ تفاوت صفر نیست.

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}}$$

$$\mu - \bar{x} = \pm \frac{ts}{\sqrt{n}}$$

وقتی که به آنالیت می‌رسیم می‌خواهیم analyte را اندازه‌گیری کنیم.

Macro analysis $> 0/1 \text{ gr}$

Semi $0/1 - 0/01$

Micro $0/001 \text{ ppt}$

Trace $< 0/001 \quad 10^{-6} \text{ ppm}$ فوق العاده ناچیز و مقادیر ناچیز کمیاب

Part per milione $\Rightarrow \text{ppm}$

$10^{-9} \text{ nano} \Rightarrow \text{ppb}$

در مقالات trace را به کار می‌برند ولی بعضی از مقالات ultra trace یا فراناچیز گویند.

بسته به ماده‌ی ما که اتم باشد یا مولکول، طیف اتمی یا طیف مولکولی داریم.

هدف اندازه‌گیری غلظت ماده در کل است.

و باید با تکنیک‌های sampling آشنا باشیم.

تابع چه متغیرهایی است. Signal

$$\text{Signal} = f(\lambda), (Ca), (x_i)$$

سایر متغیرها مثل pH و دما

غلظت آنالیت طول موج

(۳)

(۱)

(۲)

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

از نظر ریاضی می‌گویندتابع ما یک تابع چند متغیره است یعنی (۱) و (۲) و (۳)

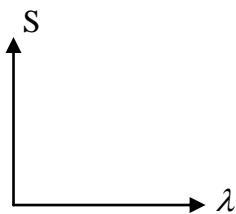
اگر ما بخواهیم اثر این متغیرها را بررسی کنیم از نظر ریاضی می‌توانیم چه کار کنیم؟

یکی از آن کارها این است که یکی را تغییر می‌دهیم و دو تای دیگر را ثابت می‌گیریم. بعد

دومی را تغییر داده بقیه را ثابت می‌گیریم و ...

$S = f(\lambda)_{Ca, xi}$ (غلظت و سایر متغیرها ثابت درنظر گرفته)

اثر طول موج بر سیگنال:



یک طول موج کوتاه دارد و یکی طول موج بلند دارد. محل پیک مربوط به ساختمان مولکول است.

ساختمان: مثلاً پیوند اشباع دارد، غیراشباع دارد، حلقه بنزن دارد یا گروه عاملی دارد ...

(۱) محل پیک \leftarrow ساختمان مولکول

(۲) شدت سیگنال \leftarrow شناسایی و تعیین مقدار دقیق تر.

هرچه سیگنال قوی‌تر و شدیدتر باشد تشخیص آن راحت‌تر است. خطا در تعیین غلظت کمتر است.

* عاملی که روی شدت اثر دارد:

۱- غلظت

۲- افزایش مسافتی است که نور در داخل ظرف طی می‌کند.

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

اگر ما ظرفی داریم که ۲ تا آنالیت دارد و ظرفی دیگر دارای چندین آنالیت است، کدام

سیگنال قوی‌تری دارد؟

(در ظرف دومی) analyte (بیشتر شدت بیشتر است)

در نمونه‌های واقعی غلظت همیشه کم است و غلظت‌های Trace هستند و از طرفی هم

وقتی مقدار کم است شدت کم است.

ما چه کار کنیم که غلظت زیاد شود؟

پیش تغليظ انجام دهیم.

يعنى مقدار را در واحد حجم زیاد کنیم. (افزایش مقدار در واحد حجم)

رایج‌ترین روش تغليظ extraction است. (استخراج)

مثال: ۵ نفر آدم را در می‌بریم رستورانی که ۱۰۰ نفر ظرفیت دارد. آیا این ۵ نفر رستوران را

شلوغ کرده‌اند؟!

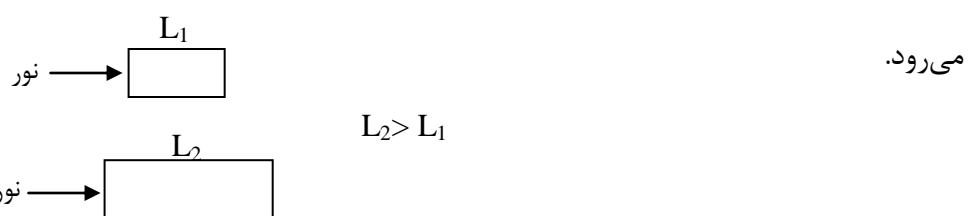
همینطوری است

حالا اگر این ۵ نفر را در یک ساندویچی ببریم که ۴ تا صندلی دارد، آیا این ساندویچی

شلوغ است؟

بله ← این یعنی پیش تغليظ یعنی ما مقدار را در واحد حجم زیاد کردیم.

در صورتی که ما همان مقدار را داریم و فقط تغليظ کرده‌ایم. غلیظ که شد شدت هم بالا



نور را به هر دو ظرف می‌تابانیم و عبور می‌دهیم ولی چون نور در L_2 مسافت

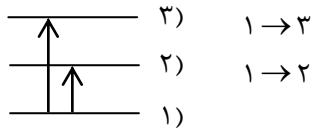
بیشتری را طی می‌کند، پس گونه‌های بیشتری سر راه آن هست پس

شدت سیگنال هم بیشتر است. در آزمایشگاه می‌گویند طول سل در صورتی که

عرض سل است و منظور از طول، طول مسیری است که نور حرکت کرده است.

۳- احتمال انتقال: یعنی چقدر احتمال وجود دارد که ما از یک تراز به تراز دیگر برویم.

۳ تا تراز داریم.



احتمال اینکه از تراز اول به ۳ برود بیشتر است یا اینکه از تراز اول به تراز ۲ برود؟! معلوم

نیست (انتگرال احتمال)

چیزی که اینجا مهم است انتگرالی است که در کوانتموم حل می‌کنند که محاسبه می‌کنند

تراز ۳ → ۱ و تراز ۲ → ۱ احتمال آن چگونه است؟ فرض می‌کنیم که درآمده ۳ → ۱

بهتر است.

پس اگر ما نوری بتابانیم آن شدت ۲ → ۱ مناسب است نه ۳ → ۱ شدت ضعیف است

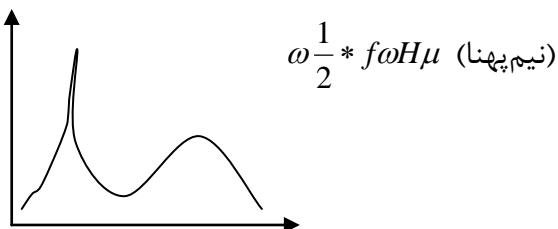
ولی اگر نوری بتابانیم که مناسب ۳ → ۱ باشد و انتگرال هم احتمال ۳ → ۱ را بیشتر

نشان داده است پس شدت سیگنال زیاد خواهد شد.

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

انتگرال احتمال می‌آید مشخص می‌کند کدام تراز و انرژی احتمال آن بیشتر است پس ما می‌فهمیم که نوری که باید بتابانیم اندازه و شدت آن باید به اندازهٔ مثلاً تراز ۳ \rightarrow باشد.

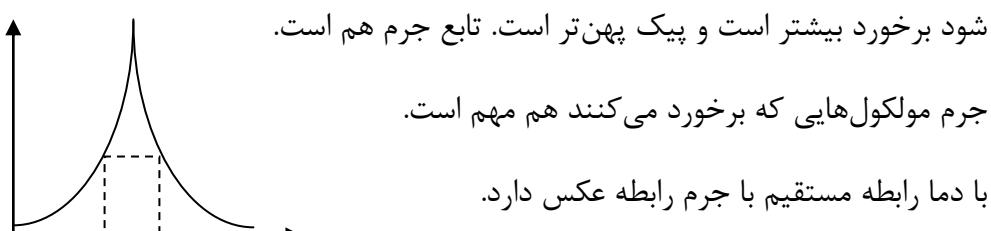
۴- پهنهای سیگنال: سیگنال باریک و شارپ بهتر است هر چه سیگنال پهن باشد می‌آید پایین‌تر اول ارتفاع را حساب کرده (عرضی که معادل نصف ارتفاع باشد) را پهنا و عرض گویند



* چه عواملی روی پهنهای سیگنال اثر دارد:

عرض سیگنال هم گفته می‌شود.

۱. عریض شوندگی برخوردی (برخورد مولکول‌ها به هم): تابع دما هست که هوا گرم



۲. عریض شوندگی (Doppler)

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

عرض سیگنال (عرضی)

معادل نصف ارتفاع)

$$(\omega \frac{1}{2})(f\omega H\mu)$$

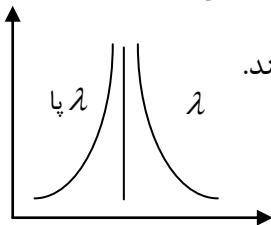
عرض شوندگی برخوردی با عرض شوندگی Doppler چه تفاوتی با هم دارند؟

پدیده **Doppler**: اگر ما یک ناظر ساکن داشته باشیم اگر به ناظر ساکن نزدیک شود

طول موج کوتاه و اگر به ناظر ساکن دور شویم طول موج بلند می‌شود.

ما اگر در کلاس باشیم وقتی در را باز می‌کنیم می‌توانیم با صدای پای دیگران بفهمیم که

دارد نزدیک می‌شود یا دور می‌شود که در اینجا ما می‌شویم ناظر و ساکن.



خط وسط جایی است که آن‌ها نسبت به ناظر ساکن حرکت می‌کنند.

ناظر ساکن در دستگاه‌های طیف‌سنجدی دتکتورها هستند.

مولکول‌های ما نسبت به دتکتور دور می‌شوند یا نزدیک می‌شوند و میانگین آن

و چیزی که Detector نشان می‌دهد یک پیک پهن است.

نزدیک و دور شدن تابع سرعت است. سرعت تابع دما است و جرم با دما رابطه مستقیم و با

غلظت رابطه عکس دارد.

وقتی طیف می‌بینیم ۱- محل ۲- شدت ۳- پهنا

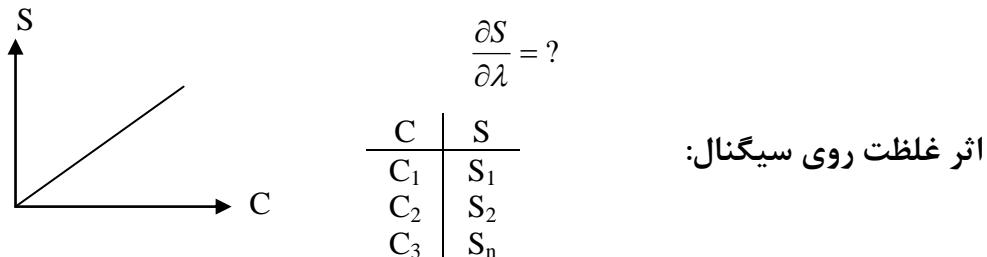
چقدر تغییرات طول موج خط ایجاد می‌کند؟ چون دیگر خط نیست و یک دامنه می‌شود.

چه مقدار $\Delta\lambda$ روی سیگنال وابسته خطا می‌شود؟

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

با مشتق حساب می‌شود.

ما از عبارت نسبت به طول موج مشتق بگیریم (اثر خطاب براساس طول موج)



اگر غلظت، غلظت استاندارد باشد (بدانیم غلظت چند است) به این خط منحنی کالیبراسیون گویند.

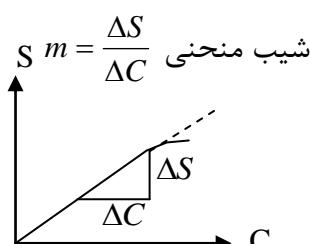
تغییر غلظت چقدر خطاب ایجاد می‌کند؟

یعنی اگر از $C_1 \rightarrow C_2 = C_1 + \Delta C$ برویم با تغییر غلظت چقدر خطاب در C حاصل می‌شود؟

$$\frac{\partial S}{\partial C} = ?$$

باید مشتق بگیریم.

چرا با ∂ نشان می‌دهند؟ چون چند تا متغیر داریم (مشتقات جزئی چند تا متغیر داریم) نشان‌دهندهی حساسیت کالیبراسیون است.



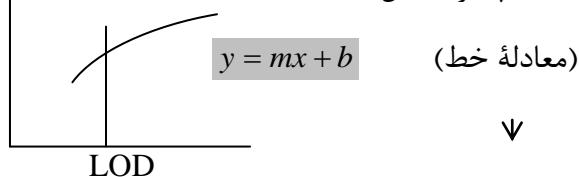
از 1 ppm به 2 ppm سیگنال ما چقدر عوض می‌شود؟

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

حساسیت کالیبراسیون:

حساسیت

حساسیت کالیبراسیون \Leftarrow شیب منحنی یعنی هرچه ΔC تغییر کند چقدر ΔS تغییر می‌کند؟
حساسیت تجزیه‌ای \Leftarrow به کمترین تغییرات غلظت چقدر حساس است؟



عرض از مبدأ که نشان دهندهٔ خط است که ما میخواهیم b صفر باشد.

وقتی منحنی کالیبراسیون را نگاه می‌کنیم حد تشخیص (LOC) می‌بینیم.

تعریف:

تعریف علمی: غلظتی از جسم مورد تجزیه‌ای که سیگنال آن ۲ تا ۳ برابر انحراف استاندارد

سیگنال بلانک (شاهد) باشد. ۹۵٪ برابر یعنی اطمینان

۹۹٪ برابر یعنی اطمینان 3σ انحراف معیار

۹۹٪ برابر یعنی اطمینان 3σ انحراف استاندارد

تعریف عادی: کمترین غلظتی است که دستگاه به آن پاسخ صحیح می‌دهد.

آیا نقطه‌ی شروع منحنی حد تشخیص است؟ خیر

دو برابر انحراف استاندارد معلوم شاهد پاسخ صحیح است. پس نقطه‌ی شروع خط LOD

نیست. حد تشخیص را باید از $blank$ به دست آوریم اگر $blank \Leftarrow 10^{-9}$ نشان دهد

نمی‌تواند 10^{-5} را اندازه بگیرد.

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

LOD : 10^{-4} ppm

فرض \Leftarrow

آیا می‌توان غلظت 10^{-5} را به عنوان مجھول اندازه‌گیری کنیم؟ خیر. چون از LOD کمتر است.

حد تشخیص یعنی ما تشخیص داده‌ایم که فلان چیز هست و با اطمینان ۹۵ تا ۹۹ درصد.

حد تعیین یعنی ما می‌خواهیم اطمینان بیشتری داشته باشیم که آنالیت حتماً به مقدار زیاد وجود دارد (بیشتر در داروسازی) (اطمینان از حضور آنالیت بالاست و در حد تشخیص نیست) به طور مثال از دور تشخیص داده ایم که فلانی زینب است ولی وقتی نزدیک شد دیدیم شبیه آن بود و آن نیست که این می‌شود حد تشخیص.

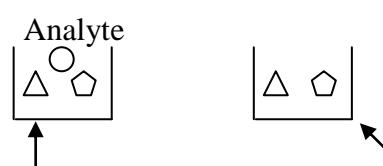
ولی یک وقتی با اطمینان می‌گوییم زینب آمد که این می‌شود حد تعیین و مطمئن هستیم.

LOQ

غلظتی از جسم مورد تجزیه‌ای که سیگنال آن 10 برابر انحراف استاندارد سیگنال بلانگ (شاهد) باشد.

معلول شاهد محلولی است که همه چیز داخل آن است به جز آنالیت

$$\text{Sample} = \text{analyte} + \text{Matrix}$$



نمونه

شاهد همان ماتریکس

(همه‌چیز به جز Analyte)

۵ برابر انحراف استاندارد شاهد یا 10 برابر انحراف استاندارد شاهد حد تعیین می‌شود.

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

در منحنی کالیبراسیون:

۴) محدوده‌ی

LOQ (۳)

LOD (۲)

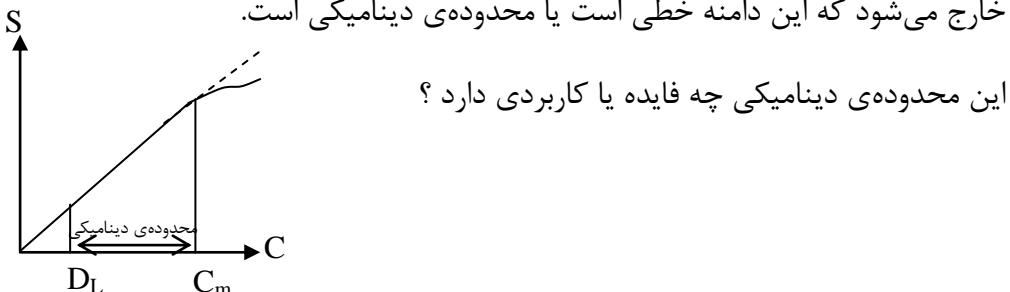
۱) شیب (حساسیت)

دینامیکی

محدوده‌ی دینامیکی (Dynamic range):

یعنی از جایی که LOD شروع می‌شود تا جایی که از حالت خطی

خارج می‌شود که این دامنه خطی است یا محدوده‌ی دینامیکی است.

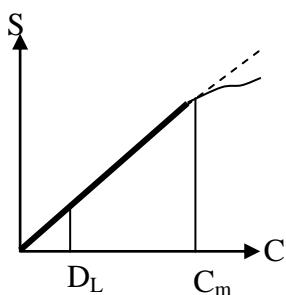


منحنی کالیبراسیون کلا چه فایده‌ای داشت؟ مجھول‌یابی که در گستره خطی است. که

پایین‌تر از LOD قبول نیست یعنی جایی است که ما بتوانیم مجھول را پیدا کنیم و این در

محدوده‌ی خطی امکان‌پذیر است.

قسمت خطی مهم بود \Leftrightarrow اگر منحنی خطی نباشد مناسب برای تعیین مجھول نیست.



اگر خیلی غلیظ باشد باید رقیق کنیم تا بیاید پایین و در محدوده‌ی خطی قرار گیرد.

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

اگر خیلی رقیق باشد و پایین باشد غلیظ می‌کنیم تا بالاتر بباید، تا در گستره خطی بیفتد.

امروزه در شیمی تجزیه علمی ایجاد شده که ما در این علم از امکانات ریاضی، آمار و

امکانات کامپیوتری (هوش مصنوعی)، پردازش داده‌ها استفاده می‌کنیم.

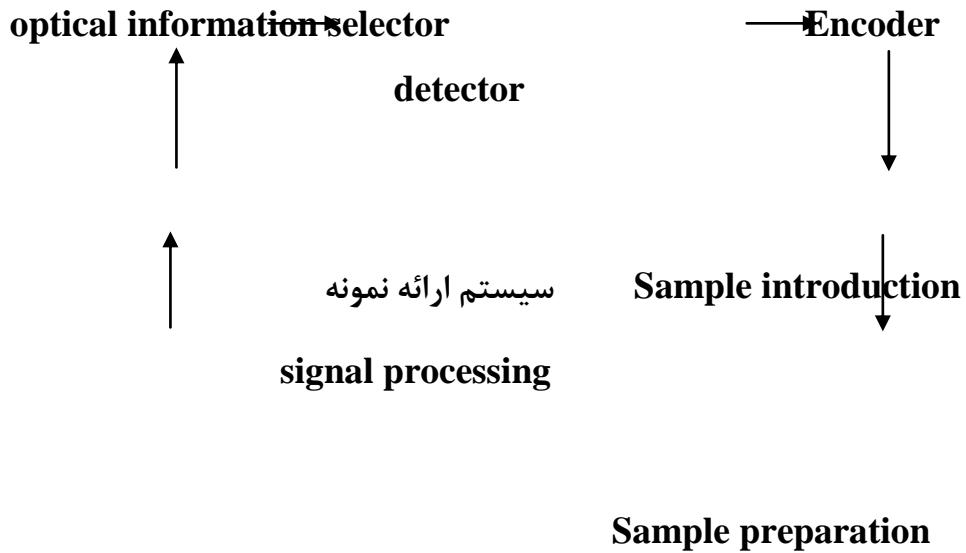
داده‌های ما در قسمت غیرخطی است یا زیر منحنی یا بالاست پس ما باید ناحیه غیرخطی

را خطی کنیم کمومتریکس مورد نیاز است.

شاخه‌ای از این علم Multi variate calibration کالیبراسیون چندمتغیره که کاری به

خطی بودن نداریم.

اندازه‌گیری‌های طیف سنجی‌های شیمیایی



Sample preparation

خروجی

سیستم ارائه نمونه بعضی وقت‌ها اتوماتیک و گاهی دستی است.

(۱) اتوماتیک

(۲) دستی (manually)

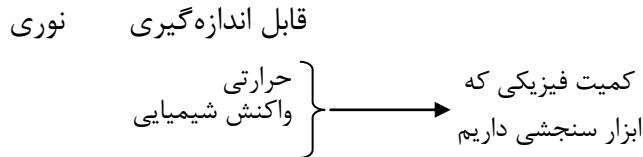
Encoder جایی است که نور و ماده باهم برخورد می‌کنند (رمزگذار) محلی که cell را داخل دستگاه گذاشته و درب آن را می‌بندیم.

جذب اتمی \leftarrow مشعل مجموع لامپ، مشعل encoder رمزگذاری

همه‌ی طول موج‌ها مفید نیست طیف وارد $\lambda - selector$ شد مقدارها با طول موج گزین از هم جدا شده و وارد مبدل یا آشکارساز می‌شود.

Signal \rightarrow Signal

متدهای شناسایی و تجزیه مواد



signal را تقویت کنیم و \log بگیریم این را پردازش سیگنال گویند.

محاسبات در بیرون از دستگاه با نرم‌افزارهای آماری را به نام کمومتریکس گویند. تلفیقی از

آزمایشگاه و کامپیوتر

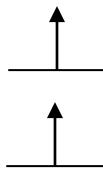
که خروجی پرینت می‌شود.

این اساس اکثر روش‌های طیف‌سنجی است.

جذب نور و رفتان الکترون از تراز پایین به تراز بالا

باید تابع $h\partial$ باشد و $h\partial$ جذب می‌شود

که مساوی با $\Delta E = h\partial$ باشد.



جذب نور را به‌طور مستقیم نمی‌توان سنجید.

$$A = -\log I = -\log \frac{P}{P_0}$$

نور خروجی
نور ورودی

جذب uv – visible

IR

Atomic absorption

توتیب توالی دستگاه چیست؟ دستگاه‌های اینست.

آشکارساز → ظرف نمونه → λ -selector → منبع نور

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

جنس ظرف نمونه حتما باید کوارتز باشد. اگر پرتو UV باشد.

پلاستیک-اگر پرتو visible باشد.

در ناحیه‌ای که ما کار می‌کنیم جذب ندارد یا جذبش ثابت است. در اثر تفاضل گیری جذب را حذف می‌کنیم.

می‌تواند جریان تاریک باشد.

جذب اجزای optic دستگاه آینه-grating

$$A_{\text{total}} = A_{\text{analyte}} + A_{\text{other materials}} + A_{\text{background}}$$

کمیتی به نام جریان تاریک (dark current) موقعی که منبع نور خاموش است ما signal داریم.

اگر دستگاه ما جذب اتمی بود ظرف cell ما شعله است.

شعله تولید سیگنال ناخواسته می‌کند که به آن Background (نقش زمینه) (جذب زمینه) گویند.

از بین تمام موارد فقط Analyte را می‌خواهیم. چون این سیگنال تشکیل شده از خیلی اجزاست ولی ما فقط Analyte را می‌خواهیم.

$$A_{\text{analyte}} = A_{\text{signal total}} - A_{\text{background}}$$

در سایر منابع ما Matrix داشتیم، نشر زمینه داشتیم، جریان تاریک داشتیم ...

برای برطرف کردن این سیگنال ناخواسته راه آزمایشگاهی، استفاده از محلول شاهد است.

محلول شاهد مشابه نمونه است و همه چیز دارد به جز آنالیت.

Blank : Matrix – Analyte

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

Matrix_{blank} = **Matrix**

Sample : Analyte + Matrix

sample

جذب آنالیت: جذب بلانک از جذب کل کم می شود

Absorption چیزی جز ولتاژ نیست.

ثبت آشکارساز signal processing →

Signal آشکارساز \leftrightarrow نور را به چریان الکترونیکی تبدیل می‌کند.

تقویت
حذف

در روش‌های نشری لامپ نداریم منبع نور نداریم و فقط با گرما نور می‌دهیم.

در اثر برخورد و حرارت به تراز بالا رفته و برمی‌گردد و یک فوتون می‌دهد و گرما که ما

φ_E را می‌سنجیم که شدت نور تابیده شده است. نور منتشر شده φ_E است.

گرما h ∂ + h

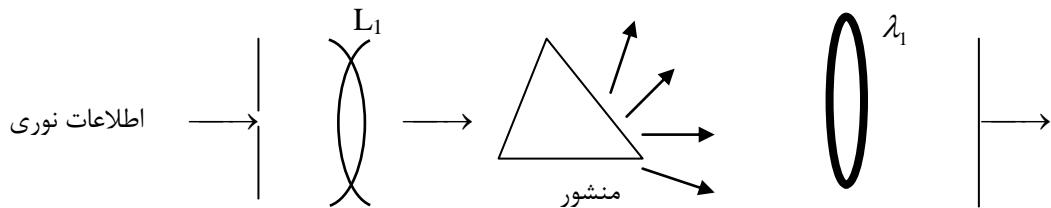
منبع برانگیختگی ما می‌تواند تخلیه الکتریکی باشد حرارت باشد، شعله یا هر چیز که حرارت می‌دهد.

λ -selector

$\Leftarrow \lambda$ -selector \Leftarrow ابزاری است که یک طول موج را از سایر طول موج‌ها جدا می‌کند.

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

گزینش گر طول موج می‌تواند منشور باشد. یعنی شکل پایین:



(focal plane)

صفحه کانونی عدسی

(Entrance slit)

تفکیک نور

طول موج موردنظر بیرون می‌آید

منشور را اگر بچرخانیم λ_2 به دست می‌آید.

(۱) اگر نور خروجی روی صفحه نمایش بیافتد یا روی دیوار، دستگاه اسپکتروسکوپ است.

(۲) اگر نور خروجی که از صفحه کانونی بیرون می‌آید بر روی فیلم عکاسی باشد دستگاه

اسپکتروگراف است.

(۳) اگر نور خروجی که از صفحه کانونی پرده نمایش یا فیلم عکاسی نباشد ابزار الکترونیکی

که شدت نور را نمایش می‌دهد دستگاه اسپکترومتر است.

(۴) اگر ابزار الکترونیکی شدت نور را هم اندازه‌گیری کند دستگاه اسپکتروفوتومتر است.

فلوئورسانس اتمی

معنی کلی: نور تابیدن - نشر کردن

لومیناس: ماده نور دهد —— → بدون گرم شدن —— → بدون آنکه با منبع نور برانگیخته

شود.

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

حالت خاص لومینانس \leftarrow حرارت هم بدھیم و آن را تشدید کنیم و به آن لومینانس حرارتی گویند.

حرارت Thermoluminance

نور Photoluminance

تفاوت روش نشری و روش فوتولومینانس چیست؟

برانگیختگی با منبع نور صورت می‌گیرد در فوتولومینانس

مثال‌های فوتولومینانس \leftarrow (۱) فسفرسانس زمان نشر زیاد است.

(۲) فلورسانس زمان نشر

کوتاه است.

(در جذب عبور را می‌سنجدیم)

(در نشر φ_E را سنجیدیم)

(در فلورسانس φ_L را می‌سنجدیم)

\leftarrow قانون بیرلامبرت



$$A = -\log \frac{\varphi}{\varphi_0} = \varepsilon b c$$

به غلظت ربط می‌دهیم در فرمول

گذاشته

معادله فلورسانس

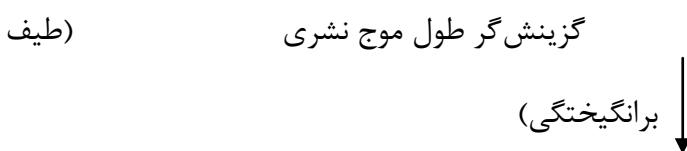
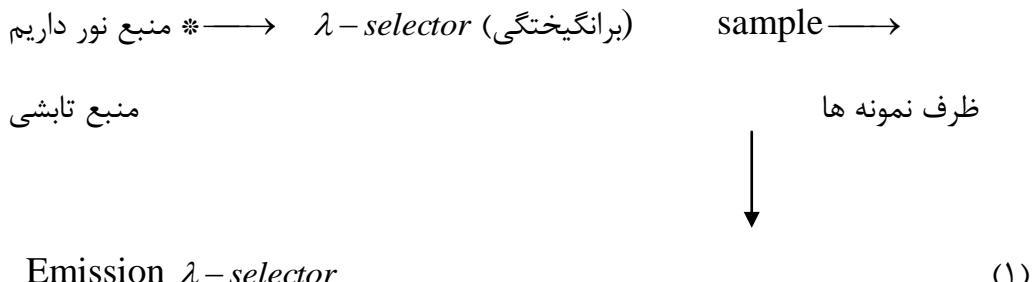


متدهای شناسایی و تجزیه مواد

غلظت

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

دیاگرام فلورسانس:



دوتا $\lambda - selector$ داریم که نسبت به هم عمود هستند که بین آنها sample قرار دارد.

اولی برانگیخته می‌کند و دومی نشر می‌دهد.

در جذب هم آنالیت داریم هم سایراجزه را داریم. اینجا هم همینطور.

$$\varphi_{total} = \varphi_{analyte} + \varphi_{\text{سایری}} + \varphi_E$$

نشر آنالیت بهوسیله گرما

$\varphi_E \leftarrow$ نشر حرارتی آنالیت است که معمولاً از آن صرف نظر می‌کنیم.

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

پس تا الان (۱) جذب اتمی (۲) نشر اتمی (۳) فلورسانس اتمی را گفتیم.

پخش نور: Scattering

در این روش‌ها نور در اثر برخورد از مسیر خود منحرف می‌شود که اینجا می‌گویند نور پخش شده است (انحراف پخش)

از نظر دیدگاه انرژی دو حالت دارد:

(۱) الاستیک، کشسان \leftarrow انرژی قبل از برخورد با انرژی بعد از برخورد ثابت و یکی است و فرقی ندارد که اکثر ذرات چنین رفتاری را دارند.

مثال: پخش رایلی که پخش کشسان است یعنی وقتی نور به ماده خورد و منحرف شد انرژی آن ثابت است فرکانس هم ثابت است و تغییری نمی‌کند. این موضوع در رایلی برای موادی گفته می‌شود که ابعاد آن نسبت به طول موج کوچک است.

(۲) غیرالاستیک، ناکشسان \leftarrow دو روش وجود دارد (۱) رامان
Brliouin (۲)

اندازه ذرات کوچک است ولی الاستیک نیست. یعنی وقتی برخورد کرد با انرژی قبل از برخورد یکسان نیست.

تفاوت Brliouin با Raman در چیست؟

در Raman تغییرات انرژی به دلیل جذب یا نشر انرژی ارتعاشی است ولی در Brliouin اساس پخش نور کاری به فوتون ارتعاشی ندارد، به بازتابش نور از امواج صوتی کار دارد.

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

پس اگر نور به امواج صوتی برخورد کند و در اثر بازتابش از امواج صوتی انرژی اش عوض شود Brliouin نام دارد.

چون ما نور داریم k داریم \Leftarrow

$$\varphi_s = k(\varphi_0 - \varphi)$$

scattering

اگر برخورد ذرات و ابعاد ذرات خیلی بزرگ شد یعنی بزرگتر از طول موج شد دو روش داریم که در تصفیه آب حتماً خواندیم (۱) نفلومتری (۲) کدرسنجدی در این دو روش نور ما الاستیک است.

ابعاد ذرات به مراتب بزرگتر از طول موج است و با چشم هم دیده می‌شوند.
اگر پخش نور را در زاویه 90° به منبع نور بخوانیم نفلومتری است.



کدرسنجدی زلال بودن آب را تشخیص می‌دهد و شاخصی است برای کدورت آب که ذراتی در آن معلق نباشد.

سایر روش‌هایی که در جدول ذکر شده است:

رفراکتومتری : میزان شکست نور را اندازه می‌گیرد.

پلاریمتری : برای آنانتیومرها، برای آن‌هایی که فعال نوری هستند استفاده می‌شود.

هر کدام از این روش‌ها ارقام شایستگی دارند حد تشخیص دارند، حد تعیین دارند و ...

هر کدام از این روش‌ها را ما استفاده کنیم این ارقام شایستگی را برای آن تعریف بکنیم.

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

در تمام این روش‌ها کمیت مورد اندازه‌گیری

لومینوسانس - پخش - نشر

ما می‌خواهیم راجع به سیستم اندازه‌گیری انرژی نور اطلاعاتی به دست آوریم که وقتی ما می‌گوییم I - می‌سنجم φ و φ را می‌سنجم باید بینیم چی را می‌سنجم؟! واحد آن چیست؟!

برای اندازه‌گیری نور دو تا سیستم هست: (۱) رادیومتری (۲) نورسنجی اولی که در سیستم SI هست رادیومتری است.

اولین مورد در جدول کتاب \Leftarrow هر تابعی و هر انرژی که تابشی باشد با نمادی مثل φ نشان می‌دهیم.

واحد انرژی آن (j) ژول است.

انرژی دو کمیت دیگر دارد: چگالی انرژی - شار تابشی

$$\text{تغییرات توان در واحد حجم} \Rightarrow U = \frac{\partial \varphi}{\partial V} \Rightarrow \text{چگالی}$$

$$\text{تغییرات توان به تغییرات زمان} \Rightarrow \varphi = \frac{\partial \varphi}{\partial t} \Rightarrow \text{شار تابشی}$$

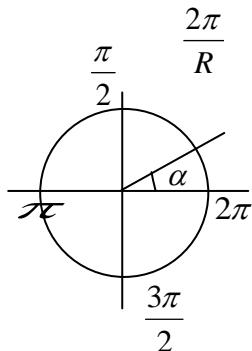
جدول شماره (۲-۱) کتاب

$$\text{تغییرات } \varphi \text{ در واحد زاویه‌ی فضایی} \Rightarrow I = \frac{\partial \varphi}{\partial \Omega} \text{ شدت نور}$$

(تغییرات زاویه)

(فضایی)

متدهای شناسایی و تجزیه مواد



رادیان ←

اگر دایره به 360° قسمتی تقسیم می‌شد واحد آن می‌شد درجه

اگر دایره به 40° قسمت تقسیم می‌گردید گرانتر می‌شد.

اگر این دایره مثلثاتی بود به $\frac{2\pi}{R}$ می‌شد.

در رادیان طول قوس دایره باید با شعاع دایره یکی باشد که می‌شود یک رادیان.

اگر رادیان را در فضای سه بعدی نگاه کنیم استرadian

$$\text{تغییرات شار در واحد سطح } \mu = \frac{\partial \varphi}{\partial A} \text{ توان نشر یا توان خروجی نشر}$$

اگر با این سطح زاویه داشتیم $\Rightarrow A \cos \theta$ می‌شد

اگر سطح ما با منبع نور زاویه داشته باشد می‌شد $\cos \theta$ زاویه‌ی ما

Projection area

$$j = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \Omega \partial V} \xrightarrow{\text{مشتق دوم}} j = \frac{\partial}{\partial \Omega} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial V} \right)^{\partial \varphi^2}$$

تغییرات φ در واحد حجم در واحد زاویه

$$(\text{Radians}) \beta_{(\lambda)} = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \Omega \partial A} \xrightarrow{\text{تابعندگی}} \beta = \frac{\partial}{\partial \Omega} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial A} \right)$$

تغییرات توان در واحد سطح در واحد زاویه

سیستم نورسنجی یا فوتومتری سیستمی است که براساس SI نیست براساس شمع کار می‌کند.

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

یک شمع یا یک کاندلا یعنی مقدار نوری که بتواند یا حداقل نوری که بتواند مساحت 1cm^2 را روشن کند و به چشم بباید و آن را ببینیم در سیستم نورسنجی براساس شمع کار می‌کند و می‌گویند شدت نوری که شمع دارد باید به اندازه‌های باشد که 1cm^2 مربع را روشن کند و به چشم بباید.

به این نوری که در واحد سطح دیده می‌شود Lux گفته می‌شود پس واحد انرژی ما اینجا است و ژول نیست.

در بعضی از دوربین‌های عکاسی نوشته می‌شد Lux[°]. یعنی وقتی که شمع خاموش است این دوربین باز هم فیلم می‌گیرد و در نور بسیار بسیار ضعیف هم فیلم می‌گیرد. جدول کتاب روش رادیومتری را با روش نورسنجی مقایسه کرده (جدول ۲-۲)

(نور) \Leftarrow optic روی ابزارهای نوری و نور بحث می‌کنیم.

با قوانین نور آشنا می‌شویم با ابزارهای نور آشنا می‌شویم و اینکه این ابزارها را باهم جور کنیم چه دستگاهی درست می‌شود. λ -selector تولید می‌کند که مهم‌ترین آن است. انتخاب‌گر طول موج هم تولید می‌کند.

در مورد قانون نور یک قانون مهمی داریم به نام قانون بقای نور \Leftarrow

$$\alpha_{(\lambda)} + \rho_{(\lambda)} + T_{(\lambda)} = 1$$

عبور نور بازتابش نور جذب نور

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

جذب نور تابع طول موج است یعنی در طول موج‌های مختلف جذب‌های مختلف هم فرق می‌کند. بازتابش نور که در طول موج‌های مختلف انعکاس و بازتابش هم فرق می‌کند در طول موج‌های مختلف عبور نورها فرق می‌کند.

پس نور ۳ حالت برایش اتفاق می‌افتد یا عبور می‌کند یا بازتابش دارد و منعکس می‌شود یا جذب می‌شود.

ما از روی قانون بقای نور می‌توانیم تکنیک‌های نورسنجی را استخراج کنیم. نوری که از این محیط عبور می‌کند می‌تواند شکست شود.

وقتی نور می‌خواهد از یک محیطی وارد محیطی دیگر شود ممکن است نسبت به کمیتی به نام خط عمود (حکم شاخص) منحرف شود به سمت بالا (نسبت به خط عمود) و ممکن است منحرف شود به سمت پایین شکست کمتر شود و ما در امتداد آن خط نیستیم.
- سرعت نور در دو محیط مختلف متفاوت است.

$$C = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}} \quad V = \frac{1}{\sqrt{\epsilon \mu}}$$

نور در خلاء

(محیطی که نور می‌خواهد از آن برود)

۶ قابلیت گذردهی الکتریکی است یعنی یک میدان الکتریکی از یک محیطی می‌تواند رد شود.

μ قابلیت انتقال یک محیط است.

(محیطی که نور می‌خواهد از آن رد شود)

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

می‌آییم نسبت این سرعت‌ها را در نظر می‌گیریم بعد این نسبت می‌شود یک عدد ثابت وقتی یک ماده‌ای یا یک نوری که می‌خواهد از داخل محیطی عبور کند آن محیط چقدر متراکم هست و چقدر اجازه‌ی عبور می‌دهد که به آن ایتا گویند. چقدر اجازه‌ی عبور بردار الکتریکی را می‌دهد؟!

پس در اصطلاح می‌گوییم قابلیت گذردۀ الکتریکی ولی به آن می‌گوییم قابلیت گذردۀ نور و حالا اگر این دو را به هم تقسیم کنیم \Leftarrow

$$\frac{C}{V} = \sqrt{\frac{\epsilon \cdot \mu}{\epsilon_0 \cdot \mu_0}}$$

ما نسبت گذردۀ الکتریکی یا قابلیت گذردۀ میدان الکتریکی را به آن ثابت دی‌الکتریک گویند.

$$k_D = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}$$
 ثابت دی‌الکتریک

ضریب شکست تابعی است از طول موج یعنی ضریب شکست با تغییر طول موج تغییر می‌کند. اگر ما شیشه داریم، نوری می‌تابانیم با طول موج 200nm رفتارش چه فرقی می‌کند وقتی طول موج ما 300nm است؟! وقتی شیشه در ناحیه مرئی است مثلاً در پدیده شکست فرکانس نور عوض نمی‌شود. نسبت تغییرات موج ما \Leftarrow اگر ما تغییرات ضریب شکست را در طول موج‌های مختلف اندازه‌گیری کنیم \Leftarrow

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2}$$

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

یک ظرف محلول رنگی داریم، طول موج‌های مختلف را می‌تابانیم و ضریب شکست را

می‌خوانیم \leftarrow پاشندگی گویند به این کار ولی تغییرات n با λ را پاشیده شدن گویند.

حالا این پرتو ما که از داخل یک محیط به محیطی می‌رود θ_2 زاویه شکست گویند و به

آن زاویه‌ای که نور را می‌تابانیم می‌گفتیم تابش

زاویه شکست داشتیم - زاویه θ_1 که وارد محیط می‌شود و تابع غلظت محیط دور و نزدیک

می‌شود - θ_1 داشتیم که زاویه تابش بود.

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2$$

قانون اسنل - دکات

زاویه $\sin \times$ ضریب شکست دوم = زاویه $\sin \times$ ضریب شکست

اول

با این قانون ما می‌توانیم میزان انحراف و میزان شکست نور را در اثر تغییر ضریب شکست

$$\frac{n_2}{n_1} \text{ حساب کنیم.}$$

یکی از کاربردهای این بلورها در تولید نور پلاریزه است. (استفاده از بلورهایی با شکست

مضاعف)

وقتی ما نوری می‌تابانیم می‌تواند علاوه بر اینکه عبور می‌کند منعکس هم شود.

يعنى به جاي اينكه از محيط دوم عبور كند بخشى از انرژى ما تلف شود،

يعنى منعکس شود چون ما نمي خواهيم منعکس شود و پس چون نمي خواهيم

اين مقدار نور منعکس شده تلف شده به حساب مي آيد. (نور ما در اثر بازتابش تلف شد)

بازتابش نور که تابع λ طول موج بود.

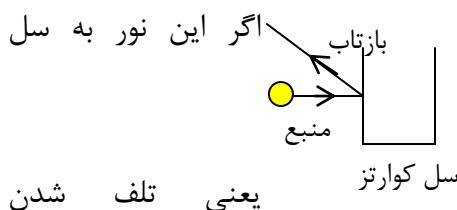
متدهای شناسایی و تجزیه مواد

با تغییر λ می‌توانیم میزان بازتابش هم عوض کنیم یعنی اتلاف نور تابع λ است.

اگر ما نور را تکفام بتابانیم \Leftarrow تک شعاعی باشد و یک λ داشته باشد (مونوکروماتیک)

(تک رنگ) باشد ρ می‌شود:

$$\rho = \left(\frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1} \right)^a \quad \text{معادله Fresnel}$$



بازتابش نور تابع اختلاف ضریب شکست یعنی اختلاف هوا با شیشه

و شیشه با محلول داخل ظرف یعنی اگر این اختلاف زیاد

باشد عملأً٪ ۱۰۰

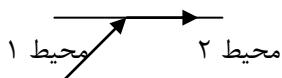
بازتابش پیدا می‌کند. اگر غیر از زاویه 90° باشد فرمولی

داریم

پرتو ما که دارد تابیده می‌شود به سطح عمود با زاویه θ_1 و با زاویه θ_2 خارج می‌شود که

θ_2 می‌تواند بزرگ و بزرگتر شود طوری که مماس شود با سطح ما

ما می‌توانیم با تغییر زاویه تابش طبق فرمول زاویه شکست را تغییر دهیم.

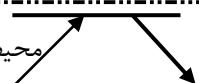


در این حالت زاویه تابشی که شکسته شده مماس، به این زاویه θ_c گفته می‌شود. پرتو

تابیده شده از محیط دیگر خارج نمی‌شود.

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

اگر پرتو را از زاویه حد بیشتر بتابانیم بازتابش کلی اتفاق می‌افتد.



موقعی اتفاق می‌افتد که از زاویه حد بزرگ‌تر بتابانیم.

سل‌های ATR در طیف سنجی IR از این پدیده تبعیت می‌کنند (بازتابش کلی) یعنی نور

به محیط بود و خارج نشد و نوری که می‌دهیم دوباره به محیط برگرد.

ما محیط‌هایی داریم، کربستال‌هایی داریم که وقتی نور را می‌تابانیم دو جور رفتار نشان

می‌دهند:

۱. رفتاری که از معادله اسنل-دکات تبعیت می‌کند و در این معادله صدق می‌کند. به آن

می‌گویند شکست عادی (ordinary refraction)

۲. رفتاری که از این قانون تبعیت نمی‌کند و در این معادله صدق نمی‌کند که پرتو غیرعادی

نام دارد.

پرتو غیرعادی (extra ordinary)

λ طول موج b ضریب شکست بود.

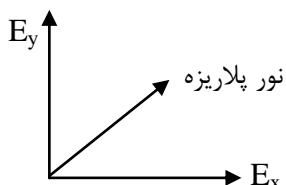
ولی $n_1 \leftarrow$ نوری که پلاریزه است یک جهت بیشتر ندارد و از نظر الکتریکی پلاریزه است و

ما در ریاضی خواندیم که هر بردار را می‌توانیم به دو بردار تفکیک کنیم و تبدیل کنیم یک

مؤلفه را E_x و E_y یک مؤلفه راستگرد و یک مؤلفه چپگرد است. حالا این مؤلفه‌ی ما

می‌خواهد از محیط رد شود و محیط ما ضریب شکست دارد و می‌شود شکست نور برای

راستگرد و شکست نور برای چپگرد.



$n_1 \leftarrow$ شکست نور برای مؤلفه‌ی چپگرد

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

\Leftarrow شکست نور برای مؤلفه‌ی راست‌گرد n_d

حالا اگر ما این α را به غلظت تقسیم کنیم \Leftarrow

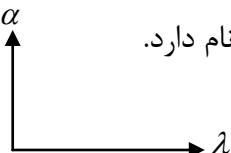
$$[\alpha] = \frac{\alpha}{b \cdot c} \quad \leftarrow$$

معمولًاً برای خط زرد سدیم استفاده می‌شود. (نشر سدیم) در آناتومرها استفاده می‌شود

این خط زرد سدیم.

اگر ما تغییرات α را که تابع λ است \Leftarrow اگر ما طول موج را تغییر دهیم و زاویه چرخش

α را بخوانیم یعنی منحنی α بدون λ که منحنی ORD نام دارد.



ORD (Optical Rotatory Dispersion)

\Leftarrow مؤلفه راستگرد و مؤلفه چپگرد \Leftarrow $\epsilon_L - \epsilon_d$

جذب نور جذب نور

وقتی از محیط می‌خواهد رد شود شکست داریم و بعد به آن می‌گوییم شکست چپگرد و شکست راستگرد.

$$\rho = \rho_\delta + \rho_\pi$$

$\sin \delta$	سینرسی	رفتار
$\tan \pi$	مماسی	رفتار

انعکاس نور (۲) تا مؤلفه دارد مؤلفه $\sin \delta$ و مؤلفه مماس $\tan \pi$

کدام است که برخورد می‌کند و بر می‌گردد؟ $\sin \delta$ ؟

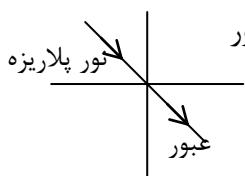
متدهای شناسایی و تجزیه مواد

در اثر انعکاس $\sin \theta$ را از $\tan \theta$ جدا می‌کنیم. وقتی که نوری جدا شد می‌گویند این نور پلاریزه شد.

راه دیگر پلاریزه شدن پس بازتابش نور است.

پلاریزه شدن \leftarrow با شکست مضاعف و با بازتابش نور ایجاد می‌شود.

سؤال: دو روش پلاریزه کردن نور را نام ببرید؟



۱. شکست مضاعف ۲. بازتابش نور ۳. پخش نور ۴. جذب نور

نور پلاریزه اگر نور بتابانیم اصلاً بازتابش ندارد.

یعنی سینوسی که بازتاب شد و از بین رفت

نوری که عبور می‌کند π است یعنی $\tan \pi$

نور پلاریزه در آنالیز تکنیکی را به وجود آورده که به آن تکنیک پلارومتری (قطبش‌سنجدی) گویند.

ترکیباتی که کربن کایوال داشتند ترکیباتی بودند که فعال نوری بودند. یعنی نور پلاریزه را

در سمت راست یا در سمت چپ بچرخانند (optically)

راست‌گرد یا چپ‌گرد می‌شد. زاویه‌ای که این نور چرخیده می‌شد با α نشان می‌دادند. طول ظرف سل

$$\alpha = \frac{180b}{\lambda} (n_L - n_d)$$

این پرتوی که از محیط عبور می‌کند که به صورت چپ‌گرد و راست‌گرد هست می‌تواند توسط محیط جذب هم شود؟ علاوه بر شکست جذب هم می‌شود.

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

$$\alpha = \varepsilon_L - \varepsilon_d \quad (\text{جذب نور})$$

جذب (تابع ضریب شکست نیست)

خلاصه \Leftarrow ما یک مؤلفه‌ای را پلاریزه گرفتیم به دو تا مؤلفه آن را تقسیم کردیم شد راست و چپ که یکبار این از محیط رد می‌شود می‌شکند و بار دیگر رد می‌شود می‌گوییم جذب می‌شود که از این دو حالت خارج نیست. اگر جذب را بگیریم روش ما نمودار ما می‌شود

(روش CD)

Circular dichroism (دورنگ نمایی دورانی)

اگر ضریب جذب معمولی ما تغییر کند و زاویه عوض شود.

ما در قانون بقاء نور موردی که گفته نشده \Leftarrow جذب نور است.

$$\alpha_{(\lambda)} = 1 - T_{(\lambda)}$$

$$\alpha_{(\lambda)} + \rho_{(\lambda)} + T_{(\lambda)} = 1 \Rightarrow \alpha_{(\lambda)} = 1 - T_{(\lambda)}$$

می‌بینیم که جذب مستقیم قابل اندازه‌گیری نیست و آن را می‌توان از عبور تشخیص داد که عبور قابل اندازه‌گیری است.

$$T = \frac{\varphi}{\varphi_0} \quad \text{نوری که می‌تابانیم} \quad \varphi_0 \text{ می‌شود}$$

(نسبت این دو است و تفاصل نیست و نباید



اشتباه نکنیم)

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

جذب $\alpha_{(\lambda)} = T_{(\lambda)} - 1$ را به غلظت ربط دادند. عبور نور را به غلظت ربط دادند و روشی به نام جذب سنجی به دست آمد.

$$A = \varepsilon b c$$

این قانون یک سری مفروضات دارد که این مفروضات اگر رعایت نشود می‌گویند انحراف از بیرلامبرت و یعنی این فرمول درست نیست.

(مفروضات جذب نور):

نوری که می‌تابانیم، این نور باید:

- تکفام باشد. یعنی طول موج λ داشته باشد. (نورهای چندطول موجی به درد

جذب نمی‌خورد)

- موازی و عمود باشد. مایل و از پایین غلط است باید عمود باشد. آینه‌های سهمی



گون کارشان همین است یعنی نور را موازی می‌کنند.

- نور تابیده شده نباید باعث اشباع شدگی شود. یعنی وقتی نور را می‌تابانیم نباید همه



بالا جمع شود و شدت نور ما نمی‌تواند هر مقداری باشد.

- در ظرف \leftrightarrow جاذب‌هایی که داخل ظرف هستند باید مستقل از هم عمل کنند یعنی

اگر در داخل یک ظرف 10° تا جاذب داریم 10° تا جذب هم باید باشد و در کل

یعنی ذرات به هم نچسبند و این عمل با رقیق شدن امکان‌پذیر است. رقیق شدن

باعث فاصله گرفتن گونه‌ها از هم می‌شود آن‌وقت رفتار مستقل دارند.

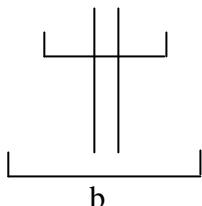
متدهای شناسایی و تجزیه مواد

آیا می‌توان محلوت غلیظ را بیرلامبرت کرد؟ خیر چون مستقل نیستند و باید رقیق شود.

بررسی تغییرات نور می‌آیند یک بخش کوچکی را میگیرند فرمول آن را در می‌آورند و بعد به

کل مجموعه با انتگرال می‌دهند.

$$d\varphi \propto \varphi_0 db$$



تغییرات توان برابر است با شدت نور در فاصله (عرض) مستطیل

طول ظرف b است الن آن می‌شود db و حالا این تناسب را

تبديل به تساوی می‌کنیم \Leftarrow

$$d\varphi = -kdb\varphi_0$$

منفی به دلیل این است که نور در اثر جذب شدن آن کاهش پیدا می‌کند.

$$\int \frac{d\varphi}{d\varphi_0} = \int -kdb \quad \rightarrow \quad \ln \varphi = -kb \quad \rightarrow \quad \ln \frac{\varphi}{\varphi_0} = -kb \quad \rightarrow \quad \varphi = \varphi_0 e^{-kb}$$

تغییرات توان یک تغییرات نمایی است.

اول شب زیاد است \uparrow سرعت تغییرات \uparrow زیاد است

هر چه پیش می‌رویم شب کم می‌شود \downarrow و سرعت \downarrow می‌شود.

این را تغییرات نمایی گویند.

$$k = k' \cdot C \quad \varphi = \varphi_0 e^{-k'bc}$$

ضریب k را هم می‌توان این طوری نوشت.

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

گفتیم که بیرلامبرت می‌آمد جذب و عبور را به غلظت ربط می‌دهند و φ و φ_0 را به غلظت

ربط می‌دهند ولی نشد در فرمول بالا $\varphi = \varphi_0 e^{-kb}$ می‌آییم در پایین ثابت تناسب را تابع

غلظت می‌کنیم.

$$-\log \frac{\varphi}{\varphi_0} = A \Rightarrow 0/4k'bc$$

(تبديل $\ln 0/4\log$ می‌خواهد)

ضریب خاموشی

$$A = -\log \frac{\varphi}{\varphi_0} = abc$$

واحد ندارد $a * (cm) b * (g / lit) C \Leftarrow A$ واحد ندارد (ثابت)

بود که به آن ضریب خاموشی گویند.

جذب A نسبت $\frac{\varphi}{\varphi_0}$ است پس واحد ندارد.

a ضریب خاموشی:

نشاندهنده میزان جذب نور به شرطی که ظرف 1cm و غلظت 1g/L باشد.

(هرچه a بزرگتر باشد جذب بیشتر است)

کدام نور را بیشتر جذب می‌کند؟ $a_2 = 20$ و $a_1 = 10$

a_2 جذب بیشتری دارد.

a میزان جذب را نشان می‌دهد به شرطی که

ظرف 1cm و غلظت 1g/L باشد.

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

ما به غیر از g/L یک واحد دیگر هم داشتیم mol/L (مولاریته)

اگر غلظت را مولاریته بگذاریم a می‌شد ε به قبلی که a بود می‌گفتند ضریب خاموشی ولی به این ضریب جذب مولی می‌گویند.

ضریب جذب مولی

$$A = \varepsilon b c \rightarrow \frac{\text{mol}}{\text{Lit}}$$

$$\text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$$

کدام نور را بیشتر جذب می‌کند؟ $\varepsilon = 10$ یا $\varepsilon = 20$ یا $\varepsilon = 20$ نور بیشتری جذب می‌کند. اکثرًا با ε کار می‌کنیم چون غلظت مولار است.

اینکه ظرف باید 1cm باشد و غلظت 1 مول بر لیتر و ما براین اساس $\varepsilon = 10$ و $\varepsilon = 20$ را می‌فهمیم که جذب $\varepsilon = 20$ بیشتر است که تابع موارد زیر است چون ظرف که 1cm و غلظت هم که یک مولار است. چرا جذب‌ها متفاوت است؟

◆ ۱- ساختار و ماهیت ماده مهم است.

به طور مثال (پیوند π - اشباع باشد) پیوند π جذب π چه مقدار می‌شود؟ فنل (رنگ قرمز و سبز) که رنگ قرمز طول موج بلندتر دارد و جذب آن بالاست و هم چنین پیوندهای π که خاصیت رزونانس دارند بیشتر جذب می‌کنند.

◆ ۲- حلal

حلال فاصله بین ترازهای انرژی آنالیت را تغییر می‌دهد. پس اینکه جسم در آب یا در کلروفرم یا در الکل یا هگزان حل شود مهم است و جذب یکی نیست.

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

PH قدرت یونی محیط دما

λ طول موج

همهی این عوامل است ولی حلل و λ از همه مهمتر است.

اما با λ تغییر می کند پس جذب 300nm با جذب در 400nm یکی نیست.

از قدیم حلل اگر آب باشد نمی نویسیم $\varepsilon^{510nm} = 0$ حلل آب چون ننوشته

تذکر: چون ذرات مستقل از هم هستند جذب خوانده شده مربوط به تک تک اجزاست یعنی

جذب خوانده شده جذب کل است.

اگر در ظرف سرب داریم و سایر مواد و از جمله حلل پس جذب ($\varphi \rightarrow U$) جذب

کل می شود:

$$A_{\text{total}} = A_1 + A_2 + \dots + A_n$$

$$A_T = A_{pb} + A_* + A_o + A_\Delta + \dots$$

هرچه که هست
↓
حلل

همه چیز به جز pb را بافت نمونه گویند یا matrix (جذب کل)

در اینجا مشکل ما جذب سرب است و ما جذب کل را می خوانیم.

$$A_T - A_{\text{matrix}} = A_{pb}$$

$$A_T - A_{bk} = A_{pb}$$

blank

(شاهد)

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

رایج‌ترین چیزی که همراه آنالیت است حلal است که معمولاً شاهد ما حلal است اگر

شاهد حلal جواب نداد می‌رویم شاهد واقعی درست می‌کنیم (شاهد Reajent) ساده‌ترین

شاهد آب است (حلal) اگر دیدیم جواب نگرفتیم باید شاهد را شبیه ماتریکس کنیم یعنی

علاوه بر حلal هرچه که هست را در آن قرار دهیم با همان غلظت.

تذکر: چون جذب‌ها با هم همپوشانی دارند، یعنی ذرات تحت تأثیر میدان هم قرار می‌گیرند

چه چیزی داریم؟

شرط استفاده از قانون بیرلامبرت این است که پیک‌ها با هم تداخل ندارند ولی اگر داشتند

می‌شود انحراف از قانون بیرلامبرت.

اگر گونه از هم مستقل بودند می‌توان با حل معادلات چند مجھولی غلظت اجزاء مخلوط را



مستقل - گونه‌ها از هم مستقل‌اند

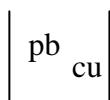


تداخل

محاسبه نمود.

در ظرف ۲ تا گونه هست pb و cu اگر مستقل باشند یک جذب توتال دارد برای سرب و

دیگری برای مس

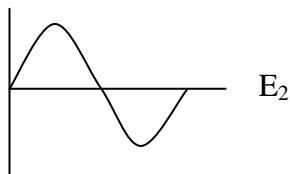
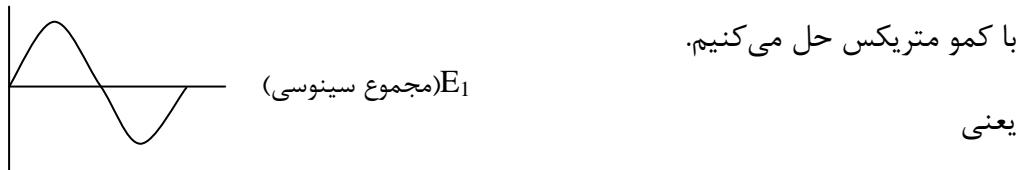


(دو معادله دو مجھول)

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

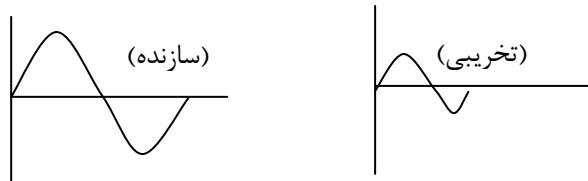
$$\begin{cases} A_{T(\lambda \max pb)} = A_1 + A_2 = \varepsilon_1 b_1 c_1 + \varepsilon_2 b_2 c_2 \\ A_{T(\lambda \max cu)} = A_1 + A_2 = \varepsilon_1 b c_1 + \varepsilon_2 b c_2 \end{cases}$$

مشکل بیرلامبرت هم که با کمو متريکس حل می‌کنيم اين است که ما تداخلات طيفی را



$$\begin{cases} E_1 + E_2 = \text{سازنده} \\ E_1 - E_2 = \text{شونده} \end{cases}$$

تخریب



اگر هميگر را تضعيف کنند نهايياً ممکن است صفر شود.

$$E = E_1 + E_2$$

$$E = E_1^\circ \sin \omega t + \varphi_1 + \varepsilon_2^\circ \sin \omega t + \varphi_2$$

(دامنه ارتفاع موج)

(قله تا محور X ها)

دامنهها با هم ترکيب شدند دامنه قوي شد و می‌توانند دامنه ها ترکيب شوند و ضعيف شوند.

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

دامنه جدید:

$$E = E_{\circ 1}^2 + E_{\circ 2}^2 + 2E_{\circ 1}E_{\circ 2} \cos(\varphi_2 - \varphi_1)$$

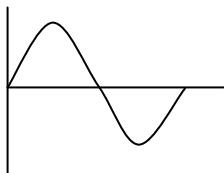
(تداخل نوری)

$$\Delta\varphi = \varphi_2 - \varphi_1$$

(اختلاف فاز)

اگر اختلاف فاز ثابت باشد هنگام تداخل یا صفر شود به این تداخل نور (Coherent) گویند لیزر یک نور کوهرنت است. (به درد تداخل می‌خورد)

اثر یانگ: یک منبع نور با دو تا روزنه و شکاف



$$\begin{cases} \text{سرواخ اول} \\ \text{سرواخ دوم} \end{cases}$$

نور داشتیم دو تا سرواخ در این خط بود، نور که از سرواخها می‌آمد بیرون می‌شد موج‌هایی که می‌خواهند با هم همپوشانی کنند.

چون اختلاف فازی که هر دو نور با هم می‌آید بیرون ثابت است تداخل سازنده است. d فاصله‌ی بین روزنه‌ها $\times \sin\theta$ می‌تواند بر تداخل اثر داشته باشد. تداخل $m\lambda$ است.

$$d \sin\theta = m\lambda$$

λ طول موج و m مرتبه تداخل است که یعنی اولین جایی که با هم برخورد کردند و بیشتر شدن هم همان جاست. برخورد دوم و سوم نیروی قوی ندارند.

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

در مورد عوامل نور حرف زدیم و قانونی به نام قانون بقای نور را بیان کردیم. اگر هر یک از عبارات صفر باشد روش طیف‌سنجی ما حاصل می‌شود.

$$\alpha_{(\lambda)} + \rho_{(\lambda)} + T_{(\lambda)} = 1$$

$$\rho_{(\lambda)} = 0 \Rightarrow \alpha_{(\lambda)} = 1 - T_{(\lambda)}$$

در قانون جذب چند تا عامل مهم بود:

۱. نور باید تکفام باشد ۲. عمود باشد ۳. محلول باید رقیق باشد.

$$T_{(\lambda)} = \frac{\varphi}{\varphi_0} \quad \text{يعني عبور که نسبت دو تا توان است.} \Leftarrow$$

$$A = \varepsilon b c \quad \text{قانون بیرلامبرت را خواندیم} \Leftarrow$$

جدبی که می‌خوانیم جذب total و مجموع گونه‌هاست که دستگاه نشان می‌دهد و به این خاطر که ما بتوانیم فقط جذب آنالیت را بخوانیم اشاره شد به اینکه از محلول شاهد استفاده می‌کنیم به همین دلیل هم هست که همه چیز در آن است به جز آنالیت.

در خصوص نور پلاریزه با هم حرف زدیم پلارومتری با آن انجام می‌دهند فرمول را گفتیم اختلاف فاز بین نور پلاریزه‌ها را به پلاریزه خطی، دایره‌ای، بیضوی می‌رساند..

نور پلاریزه نوری است که در یک راستا منتشر می‌شود و امتداد ارتعاشی آن ۱ است. فرمولی هم برای آن گفتیم که در آن چرخش نور و چرخش ویژه نور را در آن متوجه شدیم.

اگر مؤلفه را همان مؤلفه پلاریزه را به دو تا مؤلفه تقسیم کنیم که به این دو مؤلفه راست‌گرد و چپ‌گرد می‌گویند. اگر زاویه بین این دو مؤلفه 90° باشد این راست‌گرد و چپ‌گرد تشکیل یک دایره را می‌دهد که قطبش پذیری دایره‌ای نام دارد. اگر زاویه بین این‌ها

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

صفر درجه باشد یا 180° درجه باشد پلاریزاسیون خطی می‌شود و غیر از این زاویه‌ها ما به

آن پلاریزاسیون بیضوی گویند. (135° , 45°)

این پرتو اگر از محیط رد شود، یکبار ما می‌توانیم روی جذب آن اظهارنظر کنیم که تکنیکی را حاصل کرد به نام CD که اختلاف جذب هر دو با هم یا اینکه اختلاف ضریب شکست این دو با هم بود.

بخش دیگر تداخل نورها بود که دیدیم این‌ها راحت با هم جمع جبری می‌شوند. یک جمله داشتیم که حاصلضرب هر دوی این‌ها بود که جمله‌ی تداخلی نام داشت.

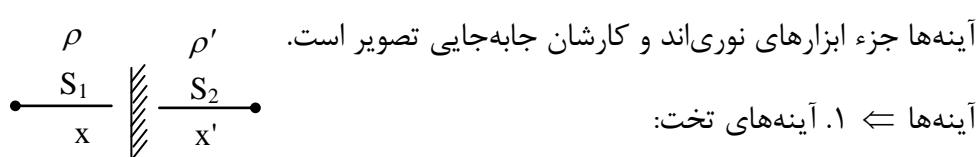
تداخل سازنده داشت که اختلاف فاز یا ثابت باشد یا صفر باشد. فرکانس این دو موج باید یکسان باشد برای اینکه ما پدیده تداخل را ببینیم پدیده یانگ را مثال زدیم.



عناصر اپتیکی

این عناصر برای اهداف مختلفی به کار برد هستند یا برای جابه‌جایی نور هست یا برای تغییر مسیر نور هست یا برای پلاریزه کردن نور هست یا برای درشت‌نمایی هست.

این ابزارهای اپتیکی یه دسته آینه‌ها هستند.



متدهای شناسایی و تجزیه مواد

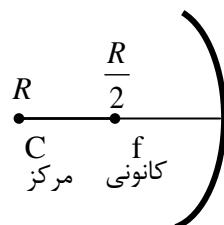
آینه‌هایی که جسم ما فاصله‌ی S_1 داشته باشد درست قرینه‌اش آن طرف S_2 می‌شود یعنی

تصویر آینه‌ای که ممکن است ما با p و q خوانده باشیم. فاصله جسم تا آینه p و فاصله

تصویر تا آینه p' تصویر مجازی است و نسبت طول جسم با نسبت طول تصویر یکی بود.

(یعنی نه بزرگ‌می‌کرد نه کوچک) $\Leftrightarrow 1 = \gamma$ بزرگ‌نمایی

تصویر هیچ تغییری در شدت آن حاصل نمی‌شد.



کانونی فاصله تصویر تا آینه فاصله جسم تا آینه

۲. آینه‌های کروی: \Leftarrow سطح رفلکس بیرون باشد محدب

\Leftarrow سطح رفلکس داخل باشد مقعر

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

در آینه‌های کروی مثل آینه‌های تخت محور نوری داریم و در روی این محور نوری دو نقطه

مهم داریم.

کانون \Leftarrow فاصله کانونی مرکز

مرکز می‌شد مرکز نیم‌دایره‌ها

کانونی نصف شعاع نیم دایره است.

$$\frac{R}{2} = f \text{ باشد } R = C \text{ اگر}$$

$\frac{1}{p} + \frac{1}{q} = \frac{1}{f}$ یا $\frac{1}{s_1} + \frac{1}{s_2} = \frac{1}{f}$ \Leftarrow در آینه‌ها فرمولی داریم

در مورد آینه‌های محدبی و مقعر ما دو تا تعریف داشتیم

به نام حقیقی و مجازی

تصویر حقیقی \Leftarrow تصویری که ما می‌توانیم آن را روی دیوار بیاندازیم یعنی در خود آینه نباشد.

تصویر مجازی \Leftarrow تصویری که ما نمی‌توانیم آن را روی دیوار منعکس کنیم و فقط در خود آینه است.

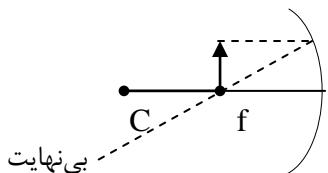
در آینه‌های کروی مجازی را منفی می‌گذاریم و علامت آن Θ است یعنی $q - x'$ یعنی اینکه اگر ما آینه تصویر داشتیم جلوی آینه است و پشت آینه می‌شد منفی چون مجازی است. اگر در آینه ما فاصله کانونی مجازی باشد آن هم منفی می‌گیریم. پس هرچه از کانون یا از تصویر مجازی بود منفی می‌گیریم.

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

اگر جسمی در کانون باشد تصویر آن می‌رود در بینهایت \Rightarrow قانون‌هایی اند که در جدول

آمده و بر عکس اگر جسم در بینهایت باشد تصویر در کانونی است.

اگر جسم در مرکز باشد تصویر ما در وارون مرکز است. (همان اندازه)



بنابراین ما با حرکت بین C تا آینه، تصویرمان هم به همین سرعت جابه‌جا می‌شود. فقط

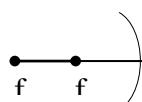
توجه داریم اگر مجازی بود منفی و اگر حقیقی بود خودش می‌شود. هم می‌تواند ۱ باشد

یا بزرگتر از ۱

برخلاف آینه‌های تخت می‌تواند گاما از ۱ هم بیشتر باشد. $1 \geq \gamma$ یعنی تصویر بزرگتر یا

شدت \uparrow باشد.

۳. آینه‌های شبیه کروی: (سهمی گون \Leftarrow قوس آنها زیاد است)



این آینه‌ها دو تا کانون دارند.

سطح منعکس کننده یا پشت آینه است \Leftarrow (آینه‌های خانه)

در آینه‌هایی که در دستگاه‌ها به کار می‌برند می‌گویند آینه ما front surface هست و

سطح جلوی آینه است.

این آینه‌ها بخار فلزاتی چون نقره‌اند بنابراین این آینه‌ها سطح منعکس کننده آنها جلوی آینه

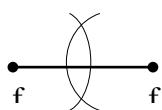
است. کارایی آنها بالاتر است.

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

جنس سطح منعکس‌کننده و ضخامت این آینه‌ها مهم است.

یعنی برای طول موج‌های مختلف آینه‌های مختلف داریم.

آینه‌ای که در ناحیه اشعه X است با آینه‌ای که در ناحیه IR است مختلف است.



لایه ضخامت منعکس‌کننده هم خیلی مهم است.

دسته‌ی دیگر ابزارهای اپتیکی عدسی‌ها (lens) هستند.

- مقعر

- محدب

دو تا کانون دارد و محور نوری که از مرکز عدسی رد می‌شود محور اصلی نور نامیده می‌شود.

یعنی می‌گویند محور اصلی می‌فهمیم که محورهای دیگری هم هست.

اگر عدسی محور نوری دیگری داشته باشد اول عدسی دارای خاصیت آستیگماتیسم است.

وقتی که چند تا محور نوری داشته باشیم نور دیگر در کانون متمرکز نمی‌شود و پخش

می‌شود. (تار دیدن چشم)

عیب دیگر عدسی‌ها: دارای خاصیت می‌توانند باشند به نام Coma

اشاره به این دارد که نور در یک نقطه متمرکز نمی‌شود بلکه نور به صورت دنباله است.

یعنی نوری که باید به این صورت باشد Coma به این صورت است.

عدسی که دستمان می‌گیریم اگر نوری که از آن رد می‌شود را بتوانیم روی یک نقطه جمع

کنیم درست است و اگر پخش شود پدیده‌ی Coma اتفاق می‌افتد.

ما با ترکیب عدسی‌ها می‌توانیم این محدودیت‌ها را برطرف کنیم.

عیب دیگر عدسی‌ها \Leftarrow انحراف رنگی عیب دیگر است یعنی عدسی نور را تجزیه می‌کند.

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

وظیفه عدسی فقط جایه‌جایی نور بود نه اینکه نور را تجزیه کند. یعنی این عدسی مرکب از یک سری منشور است که منشور خاصیت تجزیه دارد که عدسی اینجا نقش منشور را بازی کرده است.

در عدسی‌ها همان فرمول آینه‌ها هم استفاده می‌شود. چون فرض بر این است که در عدسی دو تا آینه را به هم چسباندیم.

$$\frac{1}{p} + \frac{1}{q} = \frac{1}{f}$$

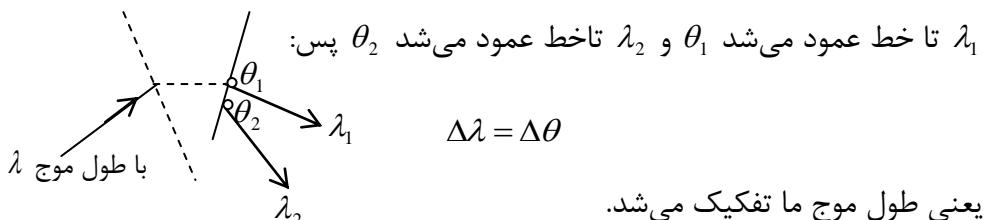
(فرمول ساخت عدسی)

$$\frac{1}{s_1} + \frac{1}{s_2} = \frac{1}{f} = (n - 1) \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right)$$

* n ضریب شکست و R_1, R_2 شعاع آینه‌ها هستند.

دسته‌ی دیگر از ابزارهای اپتیکی منشورها (prism) هستند.

کارهای مختلف می‌کنند مثلاً: - نور را پلاریزه کند. - جهت نور را عوض کند (زاویه بازتابش کلی) - تفکیک و تجزیه نور



$$\frac{\Delta\theta}{\Delta\lambda}$$

تغییرات زاویه
فاصله طول موج

(براساس زاویه پراکنده کردیم θ_2, θ_1)

* (زاویه پراکنده) Dispersion angle

$$\frac{d\theta}{d\lambda} = D_a$$

n را در این فرمول آوردیم که علت پراکنده وجود ضریب شکست است.

$$\frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{d\theta}{dn} \frac{dn}{d\lambda}$$

پراکنده‌گی زاویه‌ای تابع ضریب شکست هست و ضریب شکست تابع طول موج درنتیجه پراکنده‌گی زاویه‌ای تابع طول موج است.

* دسته‌ی دیگر از ابزارهای اپتیکی شبکه Grating (توری پراش) است.

یک لایه شفاف است که روی این لایه شفاف شیار کشیدند مثل CD، مثل شانه: وقتی نور به این شیارها برخورد می‌کند این نور در اثر انعکاس، تداخل صورت می‌گیرد.

به محض اینکه گفتیم تداخل یاد این می‌افتیم که سازنده یا مخرب باشد؟!

که ما دنبال سازنده هستیم و سازنده را با $(m\lambda)$ نشان می‌دهند.

$m\lambda = d(\sin\alpha \pm \sin\beta)$ منظور از منفی چیست؟

Grating (شبکه) ما به جای اینکه نور را بازتابش کند، می‌توانند Grating داشته باشیم که نور را از خود عبور دهد که به آن (عبوری Grating) گویند.

بنابراین نوری که عبور کرده آن طرف Grating می‌افتد و علامت آن منفی می‌شود که معمولاً از عبوری Grating کمتر استفاده می‌شود.

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

شیارکشیدن خیلی حساس است و وقتی این شیارها تعدادش زیاد می‌شود احتمال اینکه این شیارها روی هم بیافتدند هم خیلی زیاد است. به وجود آوردن شیارها با ضرافت و دقت بالا خیلی سخت است. گریتیتگ مادر درست می‌کنیم

Master grating

(با دقت زیاد ساخته می‌شوند)

و سایر گریتنیگ‌ها را از روی آن می‌سازیم. و کپی‌برداری و قالب‌گیری می‌کنند.

به این شبکه عنصر پراکنده‌ساز (منشور) یا عنصر پاشنده‌ساز (grating) گویند.

(عنصر پراکنده‌ساز) (dispersive element)

در این منشور و یا Grating ⇐ اگر سطح ما باشد و خط عمود هم داشته باشیم با زاویه‌ای مثل آلفا می‌خورد و باید زاویه‌ای مثل بتا منعکس می‌شود. حالا اگر با چند تا برخورد داشتیم ۲ تا بتا داریم.

اگر چند تا برخورد

$$\frac{dB}{d\lambda} = D_a \text{ پراکنده‌گی زاویه‌ای}$$

$$\Delta B = \Delta \lambda : \Delta$$

$$\frac{dB}{d\lambda} = \frac{|m|}{d \cos B} \quad |m| \text{ مرتبه‌ی تداخل است.}$$

فاصله شیارها



$$^{\circ}, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

ما تا الان مرتبه‌ی تداخل صفر نداشتیم. یعنی $m\lambda = 0$ است ⇐

اگر زاویه کوچک باشد در حد رادیان می‌شود $\sin \alpha$ را از دو طرف زد.

$$\alpha = -\beta$$

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

یعنی این grating ما دیگر نیست و آینه است وقتی $\beta = -\alpha$ یعنی فقط نور را منعکس کرده است.

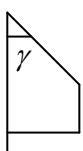
زمانی نقش grating را ایفا می‌کند که بتواند m از صفر بزرگتر باشد.

در رابطه قبل $\frac{dB}{d\lambda}$ (تفکیک زاویه‌ای) رابطه مستقیم با $|m|$ (مرتبه تداخل) دارد یعنی هرچه m بیشتر باشد تفکیک بیشتر است.

$\frac{dB}{d\lambda}$ با d مخرج رابطه عکس دارد که d یعنی فاصله شیارها

d هرچه بزرگتر تفکیک ما کمتر و خوب نیست. هرچه d کوچکتر باشد تفکیک بهتر است.
هرچه تفکیک \uparrow شود ظرفت در جداسازی طول موجها \uparrow بیشتر می‌شود.

چون m بالا رود درجه‌ی تفکیک گفتیم بهتر می‌شود ولی یک مشکلی وجود دارد:
اول هم این است که شیارها روی هم قرار می‌گیرند بنابراین برای اینکه ما بتوانیم از این مشکل رهایی پیدا کنیم.



در منشور شیارها را با یک زاویه‌ای نسبت به سطح منشور اُریب می‌دهند.

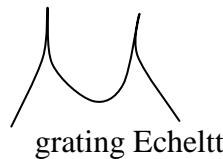
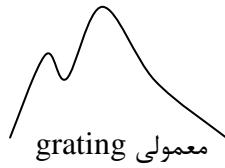
که به آن زاویه Blaze زاویه درخشش گویند.
درخشش

اینقدر این زاویه مهم است که به این Echellett grating \Leftarrow Grating گویند. یعنی هر وقت اِشِل گریتینگ شنیدیم یعنی Blaze است و شیارهای ما زاویه γ دارند. چه فایده‌ای دارد وقتی زاویه γ دارند؟

m هایی با مرتبه بالا می‌توانیم استفاده کنیم.

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

(تفکیک بالا دارد)

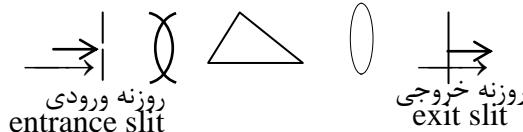


اگر این آینه‌ها و این grating‌ها را با هم داشته باشیم چه درمی‌آید؟!

آینه – آینه

عدسی – عدسی

منشور – grating



از ابتدا تا انتهای monocromator (تکرنگ ساز، تکفامساز) موتوكروماتور گویند که یک λ -selector است.

این طرح را یک دانشمند به نام Buhsen طراحی کرد.

اگر این طرف یعنی ورودی λ باشد از خروجی λ ‌ها به تفکیک می‌آیند بیرون.

$$\lambda \rightarrow \lambda_1 \rightarrow \lambda_2 \rightarrow \lambda_3 \rightarrow \dots$$

\downarrow

(روزنہ خروجی) (روزنہ ورودی)

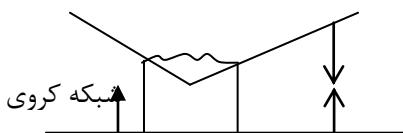
متدهای شناسایی و تجزیه مواد

برای اینکه λ_1 و λ_2 و ... بیرون بیایند این Grating باید شروع به چرخیدن کند.

دستگاه‌های امروز بیشتر از Grating استفاده می‌کنند.

منشور را برداشته که طرف چپ روزنه ورودی و سمت راست روزنه خروجی قرار داده است و ورودی خروجی روی یک صفحه و خطاطند.

آینه اول شبکه کروی است که وظیفه‌ی موازی کردن نور را دارد.



آینه دوم سهمی‌گون است که وظیفه متمرکز کردن در روزنه خروجی است. از روزنه خروجی λ_1 می‌آید بیرون بعد λ_2 و ... اگر grating به اندازه θ و پرتو به اندازه φ تغییر کند.

$$\alpha = \theta - \varphi$$

$$\beta = \theta + \varphi$$

در Grating ما دو زاویه داشتیم α و β زاویه تابش و بازتابش

$$m\lambda = d(\sin\alpha + \sin\beta)$$

$$m\lambda = d((\sin\theta - \varphi) + (\sin\theta + \varphi))$$

$$m\lambda = d \sin\theta \cos\varphi$$

در مثلثات خوانده‌ایم:

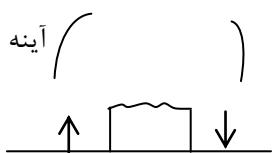
متدهای شناسایی و تجزیه مواد

$$\sin(A - B) + \sin(A + B) = 2 \sin A \cos B$$

$$m\lambda = 2d \sin\theta \cos\varphi$$

شرط تداخل از α و β به θ و φ چرخیده

آینده متمرکر کننده درست کانون آینه است و آینه موازی کننده هم همینطور.



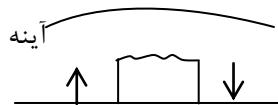
سوراخ ورودی سوراخ خروجی کانون آینه‌ها هستند.

صفحه‌ای که کانون‌ها را دربرگرفته صفحه کانونی نام دارد.

اگر خروجی ما بیفتند روی پرده نمایش اسپکتروسکوپ

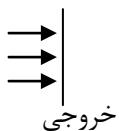
اگر روی فیلم عکاسی می‌افتد اسم دستگاه اسپکتروگراف

اگر خروجی روی آشکارساز الکترونی اسپکترومترنام داشته اگر شدت را نشان می‌داد



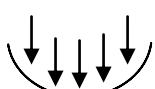
اسپکتروفوتومتر نام دارد.

تکفام ساز cherny-Turner دو تا آینه دارد.



تکفام ساز ebert monochromator یک آینه دارد.

اگر خروجی ما از یکی بیشتر بود.



poly chromator (چند فام ساز)

برای اینکه خروجی ما از یکی بیشتر باشد آن را روی نیم‌دایره (Roland) می‌اندازنند.

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

اگر خروجی ما فقط ۲ تا بود دو کاناله گویند یا fast reading (طیف سنج سریع خوان) گویند.

روی صفحه‌ی ما دچار تفکیک شده است ولی پراکندگی خطی (D_L) است.



با قبلی چه رابطه‌ای دارد؟ D_L

(پراکندگی زاویه‌ای) $D_L = f D_a$ (پراکندگی خطی یعنی روی خط جدا شدند)

$$D_L \propto D_a$$

$$\frac{dx}{d\lambda} = D_L^{-1} = (f \cdot D_a)^{-1}$$

$$\frac{d\theta}{d\lambda} \text{ در منشور } D_a$$

$$\frac{d\beta}{d\lambda} \text{ grating } D_a$$

نوری که از روزنه بیرون می‌آید از لبه شکاف خروجی چون خیلی ریز است ممکن است دچار

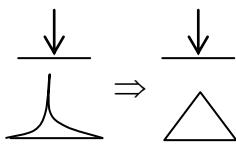
تفرق شود S_d

میزان شکست را S_d سیگنال تفرق گویند.

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

هر نوری که از سوراخی خارج شود دچار تفرق می‌شود که سیگنال آن S_d است. این نور به

خاطر ابزار اپتیکی که داریم (آینه و منشور و عدسی) دچار انحراف رنگی شوند. یکی هم



خودش اگر می‌خواهد بیرون بیاید.



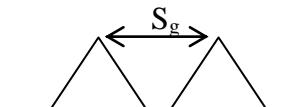
خودش که از روزنه بیرون می‌آید، به صورت مثلث است سیگنال

و این سیگنال را S_g گویند که S هندسی هم گویند.

$$S_{\text{کل}} = \underbrace{S_d + S_u}_{\downarrow} + S_g$$

اگر S_{\min} خیلی کوچک باشد می‌شود از آن صرفنظر کرد.

$$S_{\text{total}} = S_{\min} + S_g$$



همان S_g است.

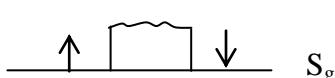
$\Delta\lambda = \Delta S_g$ (فاصله مثلث اول تا مثلث دوم)

$$\text{Resolution}) R_{th} = \frac{\lambda}{\Delta\lambda}$$



$\Delta\lambda = 2S_g = 2R_d \cdot w$ (عرض شکاف یا روزنه)

مقدار $\Delta\lambda$ ما هم تابع S_g است هم تابع R_d است و هم تابع عرض آن است.



عرض شکاف مهم است.

پرتویی که بیرون می‌آید با چه توانی بیرون می‌آید؟

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

S_g که بیرون می‌آید چقدر توان با خودش بیرون می‌آورد؟ چقدر نور می‌آید بیرون؟

$$\varphi = W H \Omega \cdot B \cdot T_{opt}$$

زاویه فضایی باید مؤثر باشد.

$$\Omega = \frac{\pi}{4} \left(\frac{1}{(f/n)^2} \right)$$

(F) سرعت انتقال تصویر

هر چه m درجه‌ی تداخل بیشتر باشد میزان جداسازی بیشتر است هر چه زاویه پراکندگی بازتر باشد و مرتبه‌ی تداخل بیشتر به نفع ماست. برای اینکه به خاصیت آن پی ببریم گریتینگ اِشِل را معرفی کردیم که این امکان را می‌دهد از زوایای پراکندگی بازتر یا مراتب تداخل بالاتر زاویه‌ای به نام ۷ تعریف شد.

این اگر در لاندahای مختلفی را بیرون دهد باید چه کرد؟ می‌چرخد و با زاویه‌ای مثل θ می‌چرخد. پراکندگی دیگری را تعریف کردیم به نام پراکندگی خطی یعنی همان سیگنال‌هایی که روی دیوار یا فیلم عکاسی می‌بینیم و با پراکندگی زاویه‌ای ارتباط دارد و فرمول آن هم نوشته‌یم.

نور که از روزنه خارج شود از نظر هندسی مشابه مثلث است و بعد سیگنال را حساب مکنیم که این signal که از روزنه خارج می‌شود متتشکل از سه جزء بود: S_g ، S_d ، S_a (مهما)

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

بعد گفتیم نوری که از این مونوکروماتور بیرون می‌آید توانش چقدر است؟! معادله هم نوشتیم.

شکل مونوکروماتور یا پلی کروماتور را از هر کدام یکی را یاد بگیرید.

ابزاری دیگر فیبرهای نوری **fiber optics** هستند.

قابل دسترس شدند - کابل برگردان شنیدیم (فیبر نوری است)



متشكل است از یک مغزی و غلاف یا از یک پوسته و گوشه

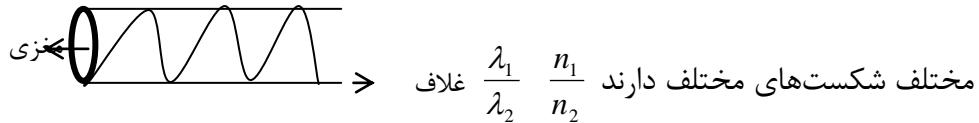
غلاف و پوسته (مغزی) Core crust

از لحاظ عملکرد \Leftarrow در اثر بازتابش کلی یعنی بیش از زاویه که بازتاب داشته باشیم.

یعنی مغزی نور در آن به صورت پلکانی حرکت می‌کند و نمی‌تواند از غلاف خارج شود.

چون ضریب شکست غلاف با مغزی فرق می‌کند و به اندازه 20° کمتر می‌گیریم.

فرکанс و طول موج دارد منعکس می‌شود و ما قبلاً گفتیم طول موج‌های



ما می‌توانیم طیف‌های وسیعی از λ ‌ها را عبور دهیم بدون اینکه با هم تداخل کنند.

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

حالا که تفاوت ضریب شکست داریم بازتابش کلی داریم.

$$n_1 \sin \theta = (n_1^2 - n_2^2)^{1/2}$$

پس ما تعداد زیادی طول موج را بازتابش کلی دهیم بدون اینکه تداخل کنند.

$\text{MgF}_2, \text{CaF}_2$



ابزار دیگر صافی تداخلی **Fabry – prot** هستند:

اساس اینکه طول موج‌ها را از هم جدا کند تداخل نور است و معروف‌ترین آن

دو تا آینه موازی به فاصله d است که بین آن دیالکتریک است. این دو آینه در

اثر بازتابش‌های متواالی تداخل نور انجام می‌شود و دو آینه می‌توانند بینهایت

$$m\lambda = 2d(n^2 - \sin^2 \theta)^{1/2} \quad \text{با هم تداخل کنند و ما تداخل سازنده می‌خواهیم.}$$

(تداخل سازنده)

دانشمندانی هستند که این صافی را ساخته‌اند. ما از رابطه‌ی قبلی می‌فهمیم که ما برای اینکه الگوی تداخلی داشته باشیم چه چیزهایی را می‌شود عوض کرد؟!

یکی d (فاصله بین دو آینه)، یکی m ضریب شکست نوری که در آن بازتابش می‌دهد (دیالکتریک) $\text{CaF}_2/\text{MgF}_2$ پس ما با تغییر دیالکتریک در وسط یعنی m می‌توانیم الگوی تداخلی را عوض کنیم. یکی هم سینوس زاویه است (زاویه تابش)

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

اگر تعدادی از صافی ها را کنار هم قرار دهیم سیستم ما سیستم تداخل سنج (اینترفرومتر) می شود. این صافی تواند تا حد اعشار سیگنال ها را جدا کند. قدرت تفکیک خیلی بالاست.

* ابزار دیگر شکافندهی پرتو نور Beam Splitter (BS) ابزارهایی است که می خواهند نور را تقسیم کنند و وقتی نور به آن برخورد می کند به دو

قسمت تقسیم می شود که می تواند $50 / 50$ یا $40 / 60$ باشد. یکی از آینه هایی که می تواند این تقسیم را انجام دهد، آینه های داغ هستند.

Hot mirror در

اگر ما نور را بتابانیم IR را از UV جدا می کند. پس اگر نور IR را منعکس کرد نور آینه ها است. Hot

اگر آینه ما نور را منعکس نکرد Cold mirror (آینه های سرد) گفته می شود.

آینه های نیمه شفاف \leftrightarrow به این تیپ آینه ها گویند چون یه بخشی را از خودش عبور می دهد و آینه 100% منعکس نمی کند و چون مقداری رفتار آینه را دارد IR منعکس کرده و قسمتی رفتار آینه را ندارد و UV را رد کرد.

چه آینه سرد و چه آینه داغ را partially mirror گویند.

(تداخل سنج) Interferometer

تداخل سنج ها براساس پراکندگی نور کار نمی کنند \leftrightarrow یعنی منشور ندارند. Grating هم ندارد.

Grating ها هم \leftrightarrow منشور ندارند.

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

تداخل سنج براساس تداخل نور است. که Michelson دستگاهی را پیشنهاد داد و به نام

خودش ثبت کرد که تداخل منبع Michelson نام دارد.

در تداخل سنج Michelson دو تا آینه داریم (۱) آینه ثابت fix mirror (آینه تخت)

(۲) آینه متحرک

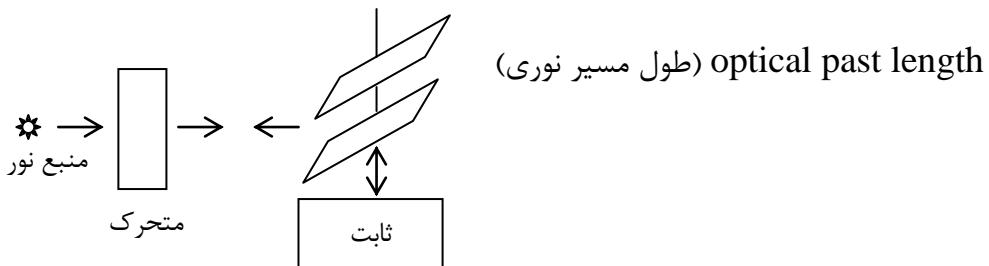
movable mirror (آینه تخت)

این دو آینه عمود برهم هستند.

ما اول یک منبع نور داریم \Leftarrow نور را به دو تا شکاف تقسیم کنیم که یکی به آینه تخت بخورد movable و دیگری به fix برخورد کند سپس یک پاشندهی نور می خواهیم که ۵۰ / تقسیم کند. از هر دو آینه بازتابش پیدا می کند و پایین با هم تداخل می کند.

چون مسیر نورها با هم مساوی است تداخل ما سازنده است

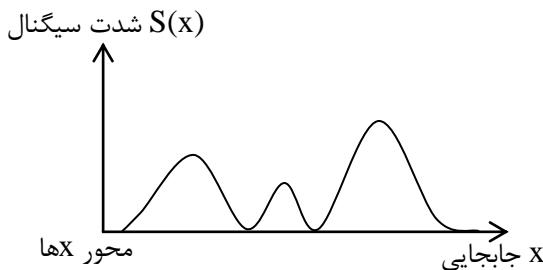
و منظور از مسیر نورها (opl) است.



آینه متحرک در روی محور Xها شروع به حرکت می کند عقب و جلو می رود و با عقب جلو کردن شکل روبه رو به دست می آید.

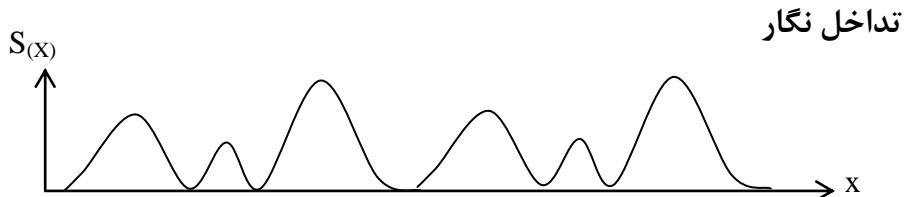
الگوی تداخلی مختلفی به دست می دهد. (اساس کار مایکلسون)

متدهای شناسایی و تجزیه مواد



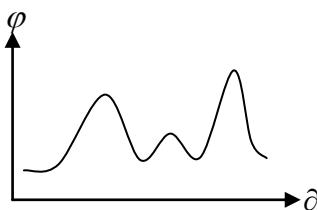
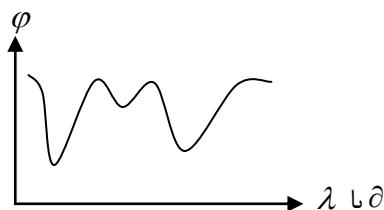
الگوی تداخلی (تداخل نگار) interferogram است که شدت سیگنال بر حسب جابجایی است. پس اینه ما عقب و جلو می‌رود روی محور Xها و تداخل سازنده می‌شود می‌رود بالا و تداخل تخریب‌شونده می‌شد می‌آید پایین دوباره به همین صورت.

این بالا پایین رفتن‌ها اصولی دارد که ما در محور Xها مضاربی از $\frac{\lambda}{4}$ داریم یعنی $\frac{1}{4}$ طول موج را دارند.



در شیمی این تداخل نگار زیاد اهمیت ندارد \Leftarrow در فیزیک تداخل سازنده است. ما پیوندها را می‌خواهیم که فشرده و کشیده می‌شوند مثل آینه‌ها.

گفت اگر مشکل فقط $S_{(x)}$ است و آمد $S_{(x)}$ را به شدت نور تبدیل کرد.



$$S(x) \rightarrow \varphi$$

Signal(x)

ما می خواهیم به جای $S(x)$ از φ استفاده کنیم پس آمد با معادله‌ی یا فوریر (fruvier) آن را بیان کرد:

انتگرال فوریر (همان تداخل نگار است)

$$S_x = \int \varphi \cos(4\pi x v) d\theta$$

$\varphi = \int S(x) \cos(4\pi x v) dx$ تبدیل فوریر S را به φ تبدیل کرد.

ما در تداخل سنج Michelson یک ویژگی دیگری هم داریم \Leftarrow
۱) شبکه و منشور ندارد. ۲) سیستم ما multiplex (یعنی در یک زمان مشخص همهی طول موج‌ها را داریم) است.

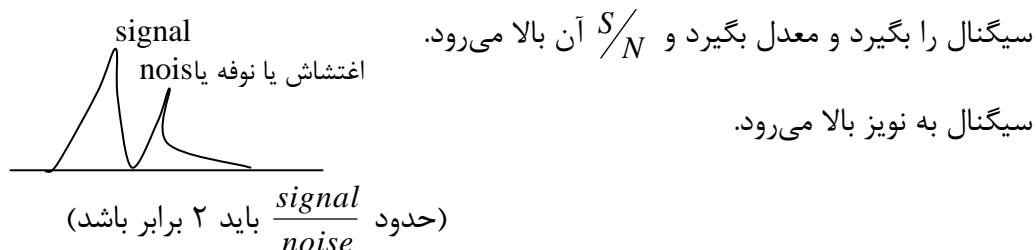
همهی طول موج‌ها به نمونه تابیده می‌شود. (براساس تداخل) Grating حرکت می‌کند ولی اینجا نداریم که حرکت کند ولی multiplex است که به‌آن flagget ویژگی گفته می‌شود.

سرعت آنالیت ما بالا رفته است به خاطر این ویژگی.

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

سرعت آنالیت مثلا اگر در طیف سنجی ۵ دقیقه طول می‌کشید در اینجا نمی‌شود. ۱ دقیقه

چون در یک زمان مشخص طول موج را به آنالیت می‌تاباند، آن وقت می‌تواند ۱۰۰ تا



S/N در مایکلsson بالا می‌بریم چون همه‌ی طول موج‌ها را در یک زمان مشخص به نمونه

می‌تابانیم و وقتی معدل می‌گیریم همه‌ی خطاهای خطا را از هم کسر می‌کند و S/N بالا می‌رود و بهبود پیدا می‌کند.

ما دستگاهی به نام FT-IR داریم چون S/N بالا و سرعت بالا دارد و با IR معمولی کار

نمی‌کنند یا FT / NMR

دو تا تداخل سنج دیگر داریم \Leftarrow

۱) مسیر مشترک ۲) ماخ زنیدر

۳) فیلتر تداخلی ۴) مایکلsson

منابع نوری و مبدل‌ها (Trans – Lucer)

منابع نوری = لامپ
مبدل‌ها = دتکتور

از نور ما چه انتظاراتی داریم:

یعنی شدت مهم است، طول موج داده شده، پخش فضایی، توان، پایداری و ... مهم است.

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

این ویژگی‌ها را نسبت به منبع مرجع محاسبه می‌کنیم منبع نور \leftarrow خصوصیاتش به صورت مطلق قابل اندازه‌گیری نیست و باید با یکی دیگر مقایسه شود یعنی یک لامپ مرجع درست کنیم و بگوییم نسبت به آن لامپ من توانش X مقدار است که این لامپ مرجع تابش جسم سیاه است.

جسم سیاه \leftarrow یعنی در یک دمای ثابت میزان نشر نور با میزان جذب نور با هم مساوی است.

چون نوری را منعکس نمی‌کند و بهش می‌گویند جسم سیاه
میزان نوری که می‌رود بالا با نشر نور جذب نور
به صورت مولکولی:
میزانی که می‌آید پایین باید یکی باشد.

ما اگر از بالا به پایین بیاییم به دو صورت نشر می‌کند؟!
نشر یا گسیل القایی و خودبه‌خودی \leftarrow spontaneous

جمع این دو تا
جذب باید برابر باشد تا جسم \leftarrow stimulated
القایی سیاه شود.

انیشتین فرمول نوشته:

$$B_{ij} \times u \times n_i = B_{ji} u n_j + A_{ji} n_j$$

انیشتین دو تا ضریب A (خودبه‌خودی) و B (القایی) تعریف کرد.

B_{ij} ضریب انیشتین جذب با این بالا می‌رود

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

u چگالی منبع نور

n_i تعداد گونه‌هایی که نور را جذب کردند از تراز پایین به بالا می‌رود

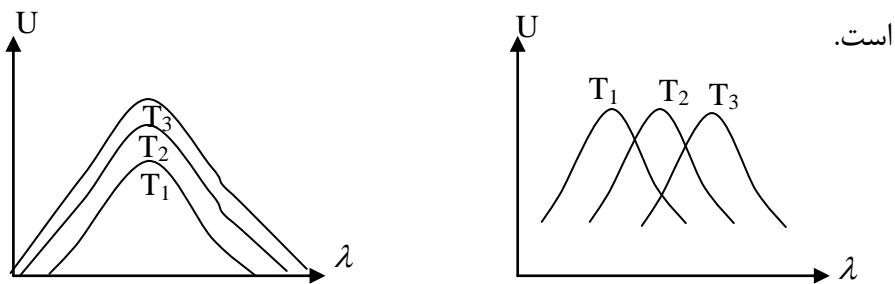
n_i تراز پایین n_J تراز بالا

A_{ji} یعنی آنهایی که از بالا به پایین می‌آیند و خود به خودی اند

n_j تعداد گونه‌هایی که بالا هستند.

تابع جسم داغ: تابش جسم ملتهب:

اگر ما جسمی را داغ کنیم برحسب λ انرژی آن را رسم کنیم در دمای T_1, T_2, T_3 این



دما T_2 شود سر منحنی کج می‌شود به سمت کمتر و چپ یعنی $T_3 > T_2 > T_1$ می‌رود

بالا می‌آید پایین و ثابت بالا نمی‌رود بالا رفتن دما و این طور نیست که بالا رفتن دما باعث

حجم بیشتر شود.

پلانک:

$$u^b = \frac{8\pi h\lambda^3}{C^3} \times \frac{1}{e^{-h\lambda/kT} - 1} \quad \leftarrow \text{برای جسم سیاه نوشته}$$

H ثابت بلانک است. K ثابت بولتزمن است.

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

در داخل جسم ما یه سری نوسان‌گرهست که انرژی ما متناسب با ∂ ها و فرکانس ها است.

فرکانس $E\alpha \partial$ انرژی

هرچه تندتر ضربان می‌زند انرژی آن هم بیشتر است.

هرچه سرعت \uparrow تعداد نوسانات \uparrow انرژی هم بیشتر \uparrow

$$E = h\partial \quad h \text{ ثابت بلانک}$$

اگر از ∂_1 ۵ تا داشتیم و از ∂_2 ۱۰ تا داشتیم از ∂_3 ۲۰ تا داشتیم انرژی ما هم همان اندازه

$$n) \quad E = nh\partial \quad n \text{ برابر و } 10 \text{ برابر و } 20 \text{ برابر و } h \text{ ثمارنده}$$

(شمارنده)

N عدد صحیح و شمارنده است چون انرژی پیوسته نیست و کوانتیزه است و پلکانی

است. $1h\partial, 2h\partial, 3h\partial$,

قانون رایلی جیمز (طول موج بلند) – قانون وین (طول موج کوتاه)

پلانک طول موج بلند و کوتاه را یکی کرد.

بر این اساس منابع نوری را ما می‌سازیم \leftarrow هرچه جز سیاه باشد می‌شود خاکستری

(تابش جسم خاکستری) چراغ خانه و اتومبیل و ... خاکستری‌اند.

Gray body radiation

جسم سیاه جذب و نشر آن یکی است ولی خاکستری جذب و نشر آن یکی نیست.

$$B = \varepsilon_{(\lambda)} T_{opt} B^b \quad (\text{تابندگی جسم خاکستری})$$

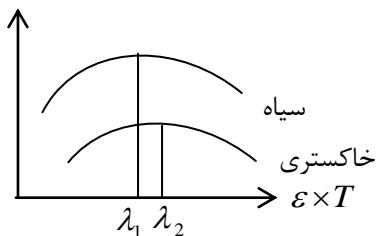
عنصری از جسم سیاه که آن مضرب ε است.

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

T عبور غلاف شیشه‌ای

ϵ خاصیت نوردهی

لامپ ما غلاف شیشه‌ای دارد T عبور آن و چقدر نور می‌دهد می‌شه ϵ



طبقه‌بندی منابع نور خاکستری: (لامپ)

* زمان نشر: ۱) نشر پیوسته به زمان \Leftarrow Continuous

Emission (قطع و وصل می‌شه)

۲) خاموش روشن کنیم \Leftarrow (ضربانی) pulse

* طول موج نشرشده:

۱) پیوستار است \Leftarrow continuum source

تعريف \Leftarrow لامپی است که خروجی آن در محدوده عریضی از طول موج قرار دارد.

این منابع نور در طیف‌سنجی مولکولی به طور عمده کاربرد دارد. لامپ H₂, زنون، لامپ

.W تنگستن

برای ناحیه UV مناسب (زیر ۳۰۰ نانومتر) برای ناحیه visible مناسب (لامپ اتاق

(۳۵۰-۸۰۰ نانومتر)

اگر ناحیه مادون قرمز یا IR می‌خوانیم \Leftarrow Nernst تابنده نرنست

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

از جنس فلزات نادر مثل توریوم، زیرکونیوم

لامپ گلوبار \Leftarrow از جنس کاربید سیلیسیوم است. (میله است)

(جدول ۴-۲ کتاب اینگل)



\Leftarrow Linear source (خطی است)

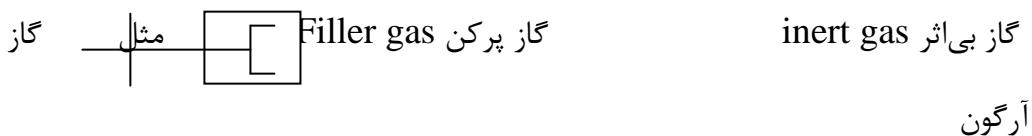
تعريف \Leftarrow خروجی در محدوده باریکی از طول موج قرار دارد.

Hallow Cathode (نام اختصاری مثال‌ها مهم است) مثل \Leftarrow لامپی با کاتد توخالی

Lamp (HCL)

لامپی داریم که یه کاتد دارد و کاتد آن شبیه استوانه است. داخل لامپ گاز بی‌اثر ریختیم

که به آن گاز پرکن گویند.



در اثر اختلاف‌پتانسیل Ar یونیزه می‌شود با اینکه یونیزاسیون خیلی بالاست در طیف‌سنجی

اتمی مورد استفاده است.

وقتی گار Ar یونیزه شود (بار Ar مثبت است) با شتاب به سطح کاتد برخورد می‌کند که

نتیجه این برخورد کندن سطح است و سطح کاتد بخار می‌شود و بخار اتمی تولید می‌شود.

وقتی محکم برخورد می‌کند یک لایه‌ای از سطح بخار می‌شود و بخار اتمی تولید می‌کند

که به این فرآیند، فرآیند spattering گویند.

بخار اتمی به طور مثال Cu باشد می‌شود بخار

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

بخار اتمی Zn باشد می‌شود بخار

اصلًاً بخار اتمی n باشد می‌شود بخار n

حالا این بخار n برانگیخته می‌شود که n^* نشان می‌دهندو از حالت برانگیخته به پایین می‌آید و نور و گرما می‌دهد و به حالت پایه برمی‌گردد. به همین دلیل لامپ هم نور می‌دهد و هم گرما. بخار که برانگیخته شد وقتی برمی‌گردد نور می‌دهد، نوری که می‌اید بیرون نور

M است یعنی یا نور Zn یا نور Cu یا هرچه باشد ...

اگر ما لامپ Cu داشتیم و نور آن هم Cu است. آیا می‌توانیم این نور را به Zn بتابانیم؟!

خیر

اگر نور ما که Cu است می‌توانیم به آنالیتی بتابانیم که Cu نیست؟ خیر باید از جنس خودش باشد. (جنس لامپ و آنالیت باید یکی باشد)

۱۰ تا عنصر داریم ۱۰ تا هم لامپ داریم.

امروزه لامپ‌هایی آلیاژی درست کردند (مخلوطی از چند فلز)

لامپی که هم Zn دارد هم Cu دارد هم Zn ، Cu

ولی خط Zn و Cu با هم فرق دارد.

پس باید عنصری را بگذاریم که خط‌های آن‌ها با هم تداخل نکند.

لامپ‌های ۶ عنصری و ۱۲ عنصری وجود دارد.

چرا لامپ‌ها استوانه‌ای است و کاتد و آند تخت نیست؟

(۱) بخار اتمی داخل لامپ پخش نشود

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

۲) نور را مستقیم از کاتد به آند بفرستد و پخش نشود.

راجع به منابع نور توضیح داده شد و دیدیم یک جسمی به نام جسم خاکستری داریم که از منابع نور عادی هستند و دیگری جسم سیاه که قانون پلانک را برای جسم سیاه بیان کردیم.

منابع نور را تقسیم‌بندی کردیم از نظر زمان پیوسته یا pulse است و دیگری از نظر ناحیه طول موج که از نظر ناحیه طول موج پیوسته یا خطی باشد و می‌تواند خطی پیوستار باشد. در لامپ کاتدی دیدیم که کاتد استوانه‌ای است و پدیده‌ای به نام spattering بخار اتمی تولید می‌کند و آن نشر می‌کند.

نشر آن فلز \Leftarrow پس اگر جنس استوانه Zn باشد می‌شود Cu و

...

آنالیت با نشر باید یکی باشد. (هر لامپ از جنس نمونه باشد)
منابع دیگر منابع خطی بدون الکترود است.

* لامپ (EDL)

در این لامپ محفظه‌ای از جنس کوارتز که داخل آن نمک فلز یا پودر فلز قرار داده شده و یک گاز بی‌اثر هم قرار داده شده است. ابتدا تخلیه الکتریکی در لامپ صورت می‌گیرد، آرگون (گاز بی‌اثر) یونیزه می‌شود که این تخلیه با یک سیم‌پیچ به نام سیم‌پیچ تسلا اتفاق می‌افتد.

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

در هنگامی که Ar یونیزه شد امواج رادیویی به لامپ اعمال می‌کند و القا می‌کند و یون‌ها در اثر میدان شتاب می‌گیرند و گرما تولید می‌کند و در این هنگام پودر فلز بخار می‌شود و برانگیخته می‌شود و نور می‌دهد و نشر می‌کند و می‌شود نور Zn، نور Ni ... شدت این نور از HCl بیشتر است. پس؛ در طیفسنجی‌هایی که شدت سیگنال با توان منبع نور متناسب است مثل فلورسانس اتمی بهتر است از EDL استهاده کنید چون شدت نور بالاتر است.

توان منبع نور شدت سیگنال

* لامپ‌هایی با افت حرارتی (TGL)

در این لامپ‌ها برای اینکه نمونه را گرم کند لامپ را درون آون قرار می‌دهند. شدت لامپ معادل EDL است.

منابع لیزر: Light Amplification (تقویت نور)

نور چطور تقویت شد؟! به وسیله نشر القایی تابش نشری (لیزر)

By stimulated Emission of Radiation Emission.

(نور تقویت شده‌ی القایی ناشی از تابش نشر) \Leftarrow (لیزر)

ببینیم چگونه در یک سیستم لیزر به وجود می‌آید؟!

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

در این سیستم که ما پرتو لیزر را به وجود می‌آوریم یک شرطی دارد که اکثر گونه‌ها بایستی به تراز بالاتر برانگیخته شده باشند یعنی تعداد گونه‌ها در تراز بالاتر به مراتب بیشتر از تعداد گونه‌ها در تراز پایین باشد.

به این شرط برگردانی جمعیت یا وارونگی جمعیت گویند.

Inversion population

$$N_2 \gg N_1$$

درست خلاف نظریه بولتز من \leftarrow مواد به طور عمدۀ در حالت پایداراند.

ما چطور نشر القایی ایجاد کنیم؟!

یک تیوب تهیه می‌کنیم که انتهای ابتدای تیوب آینه قرار دارد.

یک آینه، آینه کاملاً منعکس کننده است **Totally reflection** یعنی در هر طول موجی باشد منعکس می‌کند و در هر سطحی از انرژی باشی خاصیت آینه بودن خود را از دست نمی‌دهد ولی آینه دوم به صورت جزئی منعکس می‌کند یعنی برای همه طول موج‌ها نقش آینه را ندارد. داخل تیوب ماده‌ای که قرار است لیزر شود قرار می‌دهیم و آن را با روش‌هایی مثل روش‌های الکتریکی (تخلیه الکتریکی) یا در اثر واکنش‌های شیمیایی برانگیخته می‌کنند. نور که در اثر برانگیختگی حاصل می‌شود نور تولید شده به وسیله آینه در خودش منعکس می‌شود و اجازه خروج نمی‌دهد. (آینه‌ها اجازه نمی‌دهند) وقتی نور منعکس شده توسط آینه به داخل محیط برمی‌گردد می‌گویند القا صورت گرفته است. القای نور یعنی القای نوری که نشر شده خود بین آینه‌ها در حال رفت و برگشت است و تخلیه الکتریکی

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

همچنان در حال انجام است. این تکرار شده تا وارونگی اتفاق بیفتد. یعنی تعداد برانگیخته‌ها از آنهایی که برانگیخته نیستند بیشتر شود.

در این حالت یا آستانه آینه نیمه شفاف ما دیگر آینه نیست فقط یک دریچه خروجی است و نور از داخل تیوب بیرون می‌آید و نور لیزر است و پدیده لیزیک اتفاق می‌افتد.
 $N_2 >> N_1$ به فضایی که نور لیزر را تولید می‌کند، محیط فعال گویند.

اگر این محیط فعال از جنس گاز بود Gas Laser است ولی اگر محیط فعال جامد باشد و جامد را یون‌هایش را برانگیخته کردیم Solid State Laser می‌نامند.

لیزر گازی: (۱) لیزر CO_2 کربن دی اکسید

(۲) لیزر (حساس ساز) هلیوم – نئون (که نور لیزر می‌دهد)

در لیزرهای دوتایی معمولاً یکی کمک‌کننده است.

(۳) لیزر آرگون (یون آرگون)

لیزر جامدی: جامدی که برگردانی جمعیت روی آن اتفاق بیافتد $N_2 > N_1$

لیزر یاقوت اولین لیزر که تهیه شد

لیزر **yaj** (در پژوهشکی کاربرد دارد)

* **لیزر رنگی Dye Laser**

ترکیباتی مثل رودامین خاصیت لیزینگ (پخش نور به صورت لیزر) دارند. ولی برانگیختگی آنها با یک لیزر دیگر است.

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

یه محلولی از رودامین اگر با نوری مثل لیزر مورد تابش قرار دهیم یعنی با کمک یک لیزر دیگر یک لیزر بسازیم که در ناحیه مرئی است سبز قرمز آبی بنفس ا است. مخلوط رنگها هم استفاده می‌شود ولی اختلاف غلظت خیلی مهم است. اگر ما از مخلوط رنگها استفاده کنیم هم‌زمان چند تا پرتو لیزر داریم یعنی ۳ تا خط لیزر داریم.

* لیزرهای excimer laser

این لیزرها گازی‌اند که یه طرف آن Ar بی‌اثر است و طرف دیگر هالوژن است. پس از ترکیب هالوژن و گاز بی‌اثر تهیه می‌شود. نیمه‌هادی‌ها هم می‌توانند لیزر باشند.

ویژگی نور لیزر:

- ۱) یک نور کوهرنست است یا هم دوست است. یعنی فوتون‌هایی که ساخته می‌شوند یا با هم اختلاف فاز ندارند یا اختلاف فاز ثابت است. برخلاف نور (نور اتاق)
- ۲) در یک راستا منتشر می‌شود و پخش نمی‌شود. یک نقطه را روشن می‌کند.
- ۳) شدت آن زیاد است چون تعداد زیادی فوتون با هم پایین می‌آیند. چگالی تابش بالاست. برای اینکه شدت تابش را بالا ببریم از روشی استفاده می‌کنیم که (مدولاسیون) نام دارد. (یعنی یکی از خصوصیات نور را تقویت کنیم)

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

مدولاسیون جاذب رنگی اشباعی saturated Dye Absorber یعنی اینکه این رنگ و

جادب نمی‌گذارد اگر به آستانه رسید بیرون برود. نور را دوباره در خودش برمی‌گرداند. پس

تعداد گونه‌های برانگیخته بالا می‌رود پس از آستانه بیشتر می‌شود.

این نور را جذب می‌کند و تاحدی جذب می‌کند که از حد آستانه بالا می‌رود و سفید

می‌شود و جاذب سفید می‌شود که رنگی است و به صورت مایع است. حالا ما اگر

مدولاسیون را خاموش کنیم به محض اینکه saturated می‌شود سفید می‌شود و نور

می‌خورد نمی‌گذارد بیرون برود و آن را جذب می‌کند.

به طور مثال ما می‌توانیم برای رودامین سوئیچی بگذاریم یعنی سوئیچ کردن کیفیت از حد

آستانه به حد بالاتر سوئیچ کردیم و توان کیفیت بیشتر switch φ شده است. (بیش از حد

آستانه از لیزر نور می‌خواهیم)

۴) ویژگی دیگر نور تکفام بودن آن است.

نور لیزر نسبت به زمان ۲ حالت دارد: ۱) پالسی ۲) پیوسته

آشکارسازها: Transducer Detector

هدف ما در دستگاه طیفسنجی این است که نور را به یک کمیت فیزیکی قابل اندازه‌گیری

تبديل کنیم در این زمان آشکارسازها ۳ دسته‌اند.

۱) فوتونی ۲) حرارتی ۳) شیمیایی

هر کدام اجزایی دارند. آشکارساز ما از هر جنسی که باشد باید باید چند تا ویژگی داشته باشد

یعنی یک آشکارساز خوب:

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

1) زمان پاسخ باید کوتاه باشد. Response time

$$\psi = \frac{1}{2\pi f} \quad (f: \text{فرکانس})$$

2) حساسیت آن بالا باشد. Sensitivity $\varphi_{(z)}$

به عبارت دیگر تغییرات خروجی به تغییرات ورودی زیاد باشد.

$\frac{dx}{d\varphi}$ خروجی
نوری که می‌تابانیم $d\varphi$ نور (بالا باشد) کمیت فیزیکی (x)

به طور مثال خروجی جریان، ولتاژ، حرارت باشد.

3) باید پایدار باشد، یعنی حساسیت نسبت به زمان تغییر نکند و ثابت باشد.

4) آشکارساز خوب آشکارسازی است که S/N آن زیاد باشد.

5) گستره خطی آن وسیع باشد و خطی بودن یعنی میزان خروجی با میزان ورودی متناسب باشد.

* فوتوئنی:

اولین مورد آن \leftarrow Vacuum Photo tubo (pt) (لوله نوری خلأ)

یک تیوب داریم که یک کاتد دارد که داخل تیوب هوا نیست چون vacuum است و جنس کاتد از فلز قلیابی و قلیایی خاکی است و به راحتی یونیزه می‌شوند و به راحتی الکترون می‌دهند.

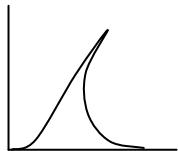
اول می‌آیند بین کاتد و آند اختلاف پتانسیل ایجاد می‌کنند. اختلاف پتانسیل \uparrow جریان \uparrow پتانسیلی به نام اشباع می‌رسیم که دیگر بالاتر رویم جریان بیشتر نمی‌شود.

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

دوم اینکه در این هنگام که در پتانسیل اشباع هستیم نور به کاتد می تابانیم $\Leftarrow 2 \text{ تا } 5$

الکترون جدا می شود که به آن فتوالکترون گفته می شود. (الکترون های نوری)

یک سیگنال می دهیم \Leftarrow اگر دتکتور خطی بود ارتفاع سیگنال معادل نوری است که به آن رسیده است.



سیگنال ما ارتفاع زیاد نیست و شدت زیاد نیست چون ۲ تا ۵ الکترون جدا شده

و برای تقویت آن دومی را ایجاد کردیم.

دومین مورد \Leftarrow photo multiplier tube (PMT) (لوله تکثیرکننده فوتون)

مثل قبلی است ولی بین کاتد و آند الکترود فرعی قرار می دهیم و به آن Dynode گفته می شود.

Dynode ها نسبت به هم یک در میان کاتد و آند هستند. پس الکترون در اینجا تکثیر می شود و اون ۲ تا ۵ تا الکترون تکثیر می شوند و آبشاری از الکترون به وجود می آید.

سرعت انتقال الکترون ها (I) از کاتد به سمت آند \Leftarrow

r_{cp} : نور تابیده شده

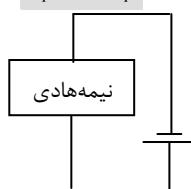
k : ضریب تناسب است. بازده کوانتمی است یعنی نور که می خورد چند تا الکترون می دهد ولی کوانتمی است و پیوسته نیست.

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

پس بازده داریم و بعد به سمت آند می‌رود و آن هم باید جذب کند و یک سرعت جذبی هم

دارد که می‌شود \Leftarrow

$$r_{cp} = \eta r_{cp}$$



η : ضریب جذب جمع‌آوری collective

* دتکتور نیمه‌هادی:

ترکیباتی که بین رسانا و نارسانا هستند از خانواده سیلیسیوم، ژرمانیوم، آرسنیک و ...

نیمه‌هادی را در اختلاف پتانسیل قرار می‌دهند یعنی بین دو صفحه قرار می‌دهند که یک صفحه‌ای که زیر آن است که از جنس آهن است و اونی که روی آن را می‌پوشاند طلاست و به اصطلاح می‌گویند ساندویچ شده است و آن را به باتری وصل کرده‌اند.

وقتی صفحه‌ها به برق وصل می‌شود در نیمه‌هادی تولید حفره و الکترون می‌کند. الکترون در مدار حرکت می‌کند پس تولید بار مثبت و منفی می‌کند و وقتی جریان ثابت شد ما نور می‌تابانیم و دوباره این نور حفره و الکترون تولید می‌کند.

در این حالت جریان فرق می‌کرد که تغییر جریان به خاطر نور تابیده شده بود.

Photo dyod

امروزه نیمه‌هادی‌ها را کنار هم چینند.

(قطعه جفت شده بار)

Charge Injection Device (CID) براساس نیمه‌هادی کار می‌کنند.

(قطعه تزریقی بار)

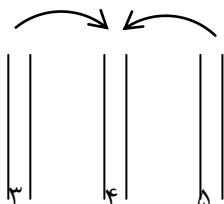
متدهای شناسایی و تجزیه مواد

CID , CCD چه هستند؟

نیمه‌هادی‌ها، یعنی اینکه ما از گروه سوم اضافه کنیم یا پنجم؟!

اگر از ۳ به ۴ اضافه کنیم چون الکترون‌ها کمتر از ۴ است می‌گویند نیمه‌هادی ما مثبت است و کمبود e دارد چون از ۳ اضافه شده و positive است (P) اگر از ۵ به ۴ اضافه کنیم ۵ الکترون اضافی دارد نسبت به ۴ پس Negative است (N).

اگر هر دو کنار هم بگذاریم می‌گویند (اتصال PN junction) PN داریم.



اگر این نیمه‌هادی‌ها به صورت ترانزیستور کنار هم قرار بگیرند ولی چه ترانزیستوری؟

Field Effect Transistor (FET) (ترانزیستور اثر میدان)

یعنی در این ترانزیستور میدان الکتریکی مبنای کار است. حالا ما این‌ها را کنار هم چیدیم می‌شود CCD و CID و دو بعدی است.

قبلی بر اثر میدان بود که (FET) نام داشت حالا حالت دیگری هم می‌توان آن را چید؛

(BJT) ترانزیستورهای

$\oplus \ominus \oplus$

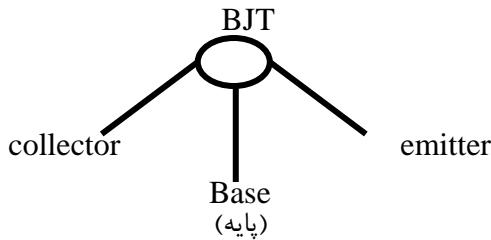
NPN

Bipolar junction

PNP

Transistor (دوقطبی)

متدهای شناسایی و تجزیه مواد



نسبت جریان collector به Base ضریب تقویت نام دارد.

اگر ما تعداد زیادی ترانزیستور داشته باشیم به آن مدار JC گویند.

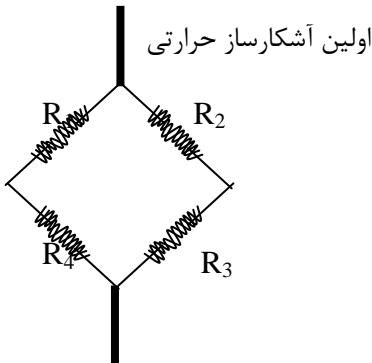
اولی pt دومی PNT اولی CID سومی CCD چهارمی CID پنجمی پیل ولتاژی

این شد خانواده آشکارسازهای فوتونی نه خانوادهای که انرژی زیادی باید بتابانیم تا e^- و جریان تولید شود. در فوتونی‌ها نوری که می‌تابانیم انرژی \uparrow و مستقیم به جریان و ولتاژ تبدیل می‌شود ولی ولتاژ ارجحیت دارد به جریان یعنی ولتاژ بالاتر است. چون چیزی که به جریان تبدیل شود به گرما تبدیل می‌شود پس بهتر است به ولتاژ تبدیل شود و باید مقاومت قرار دهیم که تبدیل به ولتاژ شود و اگر مقاومت نداشتم OPAM می‌شود که (تقویت کننده عملیاتی) operational Amplifier

* حرارتی:

نور به گرما تبدیل می‌شود و گرما به جریان یا پتانسیل تبدیل می‌شود. بولومتر از پل ایتسون استفاده کرده است. پل ایتسون 4 تا مقاومت بود که حاصلضرب روبه‌روها با هم برابر بود گالوانومتر صفر را نشان می‌داد یعنی؛

متدهای شناسایی و تجزیه مواد



$$R_1 R_3 = R_2 R_4$$

یکی از این بازوها مقابله نور قرار می‌دهیم و یکی از این مقاومت‌ها نور می‌دهیم و ۳ تای دیگر هیچ نوری به آن برخورد نمی‌کند و نفوذ نمی‌کند.

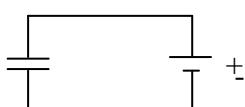
$$R = R_{\circ} (1 + \alpha \theta) : \text{ مقاومت تابع دماست}$$

پس وقتی دما تغییر کند مقاومت هم تغییر می‌کند و گالوانومتر دیگر صفر را نشان نمی‌دهد که به آن Blometer گویند.

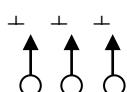
که در آن ۲ تا سیم را به هم پیچ می‌کنند و متصل می‌کنند که یک طرف دما ثابت است و نور نمی‌خورد ولی طرف دیگر را مقابله نور می‌تابانیم.

در فیزیک خوانده‌ایم اگر بین دو نقطه اختلاف دما بود جریان تولید می‌شود.

حساسیت این دستگاه‌ها 10^6 برابر است.



(خازن)

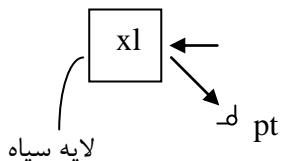


متدهای شناسایی و تجزیه مواد

*پیزوالکتریک :

این آشکارساز از مفهوم خازن استفاده می‌کند. خازن دو صفحه بود که به باطری وصل بود و بین این دو تا صفحه ماده‌ای را می‌ریزند به نام تری گلایسین سولفات (TGS) که این ماده همان دوقطبی و آن به دما حساس است. تری گلایسین سولفات (TGS) یعنی وقتی این ماده گرم می‌شود شروع به چرخیدن می‌کند پس اگر نور بدھیم مولکول‌ها می‌چرخند و تعداد بارهای + یا - تغییر می‌کند.

TGS وقتی در آینه در خلاف جهت باطری حرکت می‌کند سر مثبت به سمت - باطری می‌رود و سر منفی به سمت + باطری می‌رود وقتی نور می‌دھیم می‌چرخد و بار + و - هم مقدارش عوض می‌شود.



*پنوماتیک

یعنی یک سیالی از جنس گاز برای ماکار انجام می‌دهد. به خاطر گاز چنین اسمی دارد. یه تیوب داریم که گاز Xe زنون در آن است و یک طرف آن لایه سیاه دارد و یه طرف آن آینه است. آینه نور می‌خورد منعکس می‌شود می‌رود به pt که photo tube خلاً است. گرما لایه سیاه هم مقابله نور می‌گیرد چون همه‌ی اتم‌ها را جذب می‌کند مشکی است. گرما تولید می‌شود روی صفحه سیاه و آن را به گاز داخلی می‌دهد که انرژی جنبشی آن عوض

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

می‌شود. و انرژی گاز که بیشتر می‌شود تعداد ضربه به آینه آن طرف بیشتر می‌شود.

$$\frac{3}{2}KT = \text{انرژی جنبشی گاز}$$

(K: ثابت گاز و T: دما کلوین)

ما خواندیم نیرو یعنی تعداد برخورد و یعنی وقتی تعداد برخورد زیاد می‌شود نیرو وارد می‌کنیم و ظرف منبسط می‌شود و فاصله نور که بازتابش می‌کرد کم و زیاد می‌شود و هم نوری که می‌گیرد دور و نزدیک می‌شود.

معرفی منابع نور بود، راجع به آشکارسازها حرف زدیم و تابنده آن‌ها را دیدیم. دتکتورهای حرارتی معمولاً در طیف‌سننجی مادون قرمز کاربرد دارد چون بخش حرارتی IR است. آشکارسازهای فوتونی داشتیم برای UV-visible مناسب بود و دسته سوم آشکارسازهای شیمیایی بودند که اینها براساس یک واکنش شیمیایی وجود نور را تعیین می‌کنند مثل صفحات عکاسی، فیلم‌های رادیولوژی و ...

ابزاری به نام دانسیتومتر که شدت سیاه و سفیدی را در این‌ها مورد ارزیابی قرار می‌دهد.

پردازشگرهای سیگنال:

هر عملیاتی که روی یک سیگنال الکترونی انجام می‌شود را پردازشگر سیگنال گویند که این سیگنال از detector آمده است. حالا دتکتور می‌خواهد حرارتی، فوتونی، و ... باشد به پتانسیل یا ولتاژ تبدیل می‌شود.

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

مثلاً فرض می‌کنیم که عملیات ریاضی می‌خواهیم انجام دهیم یعنی انتگرال بگیریم یا مشتق و ... یا سیگنالی را حذف کنیم که مجموع این فعالیت‌ها را به عنوان پردازشگر سیگنال می‌شناسیم.

بخشی از این‌ها نرم‌افزاری است و با نرم‌افزار می‌توان این سیگنال‌ها را مرتب کرد و سیگنال‌های ناخواسته را حذف کرد و برخی را شدت دهیم و ...

دسته‌ی دیگری از روش‌ها روش‌های سخت‌افزاری است و ما باید مدار الکترونیکی داشته باشیم.

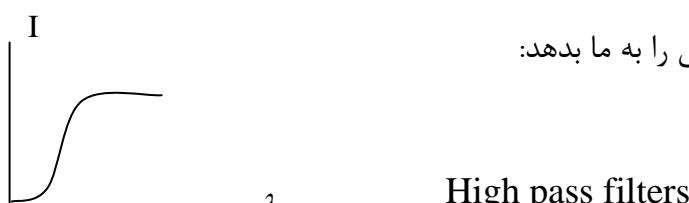
روش‌های سخت‌افزاری وقتی استفاده می‌شود اولین چیزی که به ذهن ما می‌آید صافی‌ها هستند.

صفافیِ filters *:

- به دو قسمت تقسیم می‌شوند:
۱) براساس جذب نور کار می‌کنند.
۲) براساس تداخل نور کار می‌کرند.

خروجی یک صافی معمولاً میزان عبور است که به طور معمول نمایش عبور است. که

ممکن است همچنین شکلی را به ما بدهد:

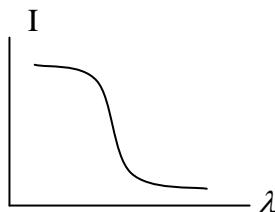


(صفافی بالاگذر)

(λهای پایین را حذف می‌کند) طول موج‌های بلند را از خود عبور می‌دهد.

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

طول موج‌های پایین‌تر می‌توانند نویز باشند، سیگنال ناخواسته باشند و ما با این نوع صافی



low pass filters

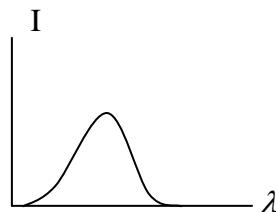
(صافی پایین‌گذر)

سیگنال‌های بالا را حذف می‌کند و اجازه عبور نمی‌دهد.

طول موج‌های کوتاه را از خود عبور می‌دهد.

در نویزهایی که طول موج بلند دارند استفاده می‌شود.

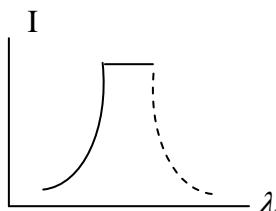
(صافی نوارگذر)



اگر ببینیم این صافی یک محدوده‌ی طول موجی را ما اجازه عبور می‌دهیم و از آن به پایین

حذف است از یه مقدار به بالا هم حذف است. (یه نوار و یه λ را از خود عبور می‌دهد)

(صافی میان‌گذر)



متدهای شناسایی و تجزیه مواد

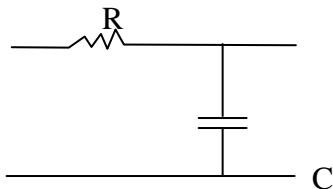
وقتی می خواهیم یک λ را حذف کنیم وقتی ما می خواهیم این سیگنال هایی را

نداشته باشیم نیاز به یک مداری داریم؛

یک مقاومت همین که به یک صفحه خازن وصل شده که خازن یک

خروجی آن آزاد است و مقاومت هم یک خروجی آن آزاد است.

صفی RC است که یک صافی پایین گذر است.

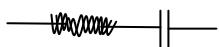


$$x_C = \frac{1}{2\pi f C} \quad (\text{مقاومت خازن})$$

ظرفیت خازن فرکانس

ممکنه ما در مدار خود صافی میان گذر داشته باشیم؛ سیم پیچ را به یک خازن می بندند

و مقاومت ظاهری سیم پیچ را با x_L نشان می دادیم؛



سیم پیچ (میان گذر)

شرط اینکه ما به حالت میان گذر برسیم این است که حالت رزونانس پیش بیاید یعنی

مقاومت ظاهری سیم پیچ با مقاومت ظاهری خازن مساوی شود یعنی دو تا فرمول با هم

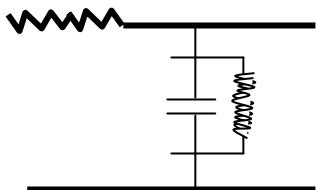
مساوی شود.

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

در حالت رزونانس یا حالت تشدید مقاومت خازن و مقاومت سیمپیج با هم برابر می‌شود

مقاومت خازن $X_L =$ سیگنال حاصل همان میان‌گذر است.

X_C مقاومت سیمپیج



یک مقاومت داریم، به یک خازن که این خازن با یک سیمپیج موازی است

وصل شده، هم R هم X_C و هم X_L را داریم. همین کارها را می‌شود با

آمپلی فایر هم انجام داد. آمپلی فایر (تقویت‌کننده)

آمپلی فایر مرکب از نیمه‌هادی‌ها بود یعنی اگر $n-p-n$ می‌نوشتیم یک آمپلی فایر بود و اگر

$p-n-p$ می‌نوشتیم یک آمپلی فایر دیگر بود.

علاوه بر این کارها عملیاتی دیگر هم می‌توانیم انجام دهیم. مثلاً تقویت کردن که به طور

مثال می‌خواهیم سیگنالی را تقویت کنیم و بعد از اینکه صاف کردیم آن را تقویت کنیم.

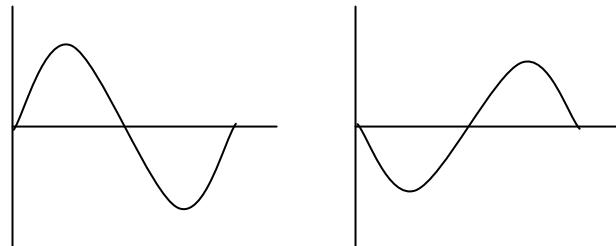
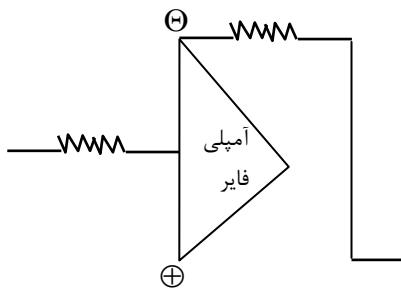
مداری که برای این حالت مناسب است یک آمپلی فایر است که به شکل زیر است.

یه مقاومت به آمپلی فایر می‌اید و یک مقاومت به خروجی می‌اید.

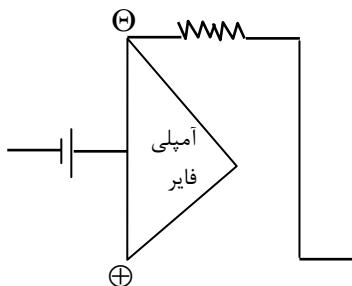
وظیفه دو تا مقاومت چیست؟ تقویت

اگر مقاومت به Θ وصل شود در سری علاوه بر تقویت معکوس هم می‌کند.

متدهای شناسایی و تجزیه مواد



معکوس یعنی؛ $\xrightarrow{\text{معکوس}}$



سیگنال را معکوس می‌کند.

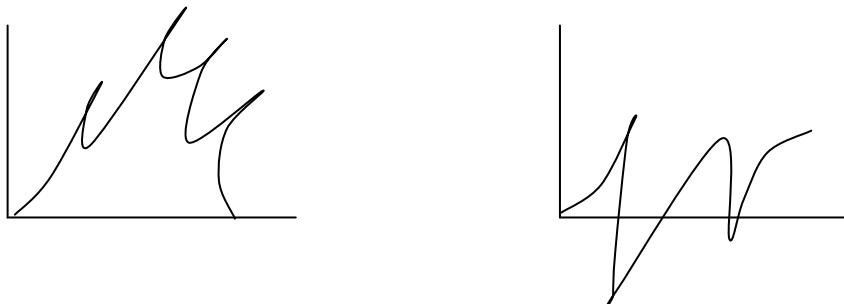
برای انتگرال‌گیری یا مشتق‌گرفتن؛

اگر یک خازن با آمپلی فایر سری باشد و یک مقاومت موازی با آن باشد

این سیستم برای ما مشتق می‌گیرد.

یعنی اگر \Leftarrow

ناحیه + و - پیدا می‌کند.



برای انتگرال گرفتن چون انتگرال عکس مشتق است پس برای مشتق رسم کرده و عکس می‌کنیم که می‌شود انتگرال گیری.

خازن پایین بود و مقاومت سری موازی و جاهاشون عوض می‌شود مقاومت می‌آید پایین و خازن می‌رود بالا. (مقاومت انتگرال گیر)

همین کارهایی که ما کردیم امکان نرمافزاری آن هم وجود دارد و می‌توان با نرمافزار Digital filtering، خازن قرار دهیم و ... نرمافزارهایی که وجود دارد

Wavelet transform

fourier Transform

موج‌ها را به صورت \sin حساب می‌کنند. \Leftarrow

(تبديل فرويه)

در مورد دستگاه‌ها ما دستگاه‌هایمان به دو صورت طراحی می‌شوند ۱) تک شعاعی Beam وقتی دستگاه تک‌شعاعی بود یعنی یک مسیر نور بیشتر در دستگاه نداریم که از

این مسیر هم برای شاهد استفاده می‌شود و هم برای نمونه. ۲) دوپرتوی Double beam

منبع هنوز داریم که می‌آید به $\lambda - selector$ می‌خورد بعد به Cell نمونه می‌خورد بعد به Detector می‌خورد که یک مسیر داریم، حالا ظرف نمونه را برمی‌داریم این دفعه شاهد را جایش می‌گذاریم.

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

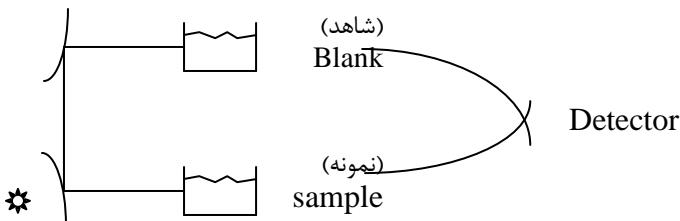
محدودیت این روش: روش (۱)

اگر خطای ناشی از نوسانات منبع نور λ -selector یا Detector بیافتد ممکن است از یک آنالیز به آنالیز دیگر فرق کند.

یعنی اگر نمونه را برداشتیم شاهد گذاشتیم منبع نور پایدار بوده و Detector پایدار بوده است و حالا شاهد را برداشتیم نمونه را می‌خواهیم بگذاریم و نمی‌توانیم تضمین کنیم که Detector خطا نداشته باشد و منبع پایدار باشد و نویز داشته باشد و این ایراد هست که در این روش احتمال نویز و خطا در آن زیاد است.

اگر سیستم ما دو پرتوی باشد؛ شکل ۴-۴۴ یعنی دو مسیر نور داریم.

$$\text{شاهد} = A_T - A_s$$



نور را به وسیله نیمه اسپیلیتر(شکافنده) به دو تا نور می‌شکافیم یکی از شاهد رد می‌شود و یکی از نمونه رد می‌شود. ما دو تا منبع نور داریم. یک منبع نور داریم و آن به دو مسیر نوری شکافته می‌شود.

هر خطای در شدت نور داشته باشیم همزمان در هر دو اتفاق می‌افتد. چونکه در هر دو اتفاق می‌افتد دیگر این خطا مهم نیست.

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

دو پرتو می‌توانند یک در میان بیایند و به Detector برخورد کنند. یعنی در مرحله اول نوری که از شاهد می‌آید می‌خورد به Detect و Detector می‌شود دفعه‌ی بعدی نوری که از نمونه می‌آید می‌خورد به دتکتور، این یک مدل است که می‌گویند دستگاه ما Double space است (مکان و زمان)

شکل a دو تا دتکتور دارد که یکی برای شاهد و دیگری برای نمونه است.

(1) Double Beam Space

دو پرتوی در فضا

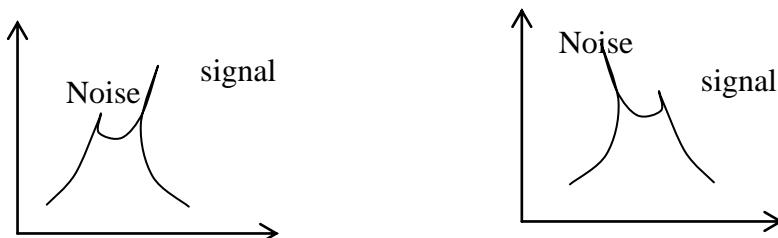
دو پرتو در زمان

(2) Double Beam in time

یعنی یک در میان و یک Detector دارد.

دستگاه‌هایی که دو تا مسیر نور دارند \leftrightarrow حساسیت \uparrow بالا دارند. خطای \downarrow پایین دارند و قیمت بالاتر است. این سیگنال‌هایی که ما می‌گیریم در حالت ایده‌آل دوست داریم که فقط سیگنال آنالیت باشد ولی می‌بینیم که همراه سیگنال آنالیت سیگنال‌های ناخواسته دیگری هم ظهر پیدا می‌کند که این سیگنال‌های ناخواسته را به طور کلی Noise (یعنی هر سیگنالی که مربوط به جسم مورد تجزیه نیست و اضافی است)، نوفه یا اغتشاش گویند.

این نویزها چون سیگنال ما را مورد تأثیر قرار می‌دهند معیاری را معرفی می‌کنند به نام $\frac{S}{N}$



متدهای شناسایی و تجزیه مواد

ما زمانی قابل اعتماد است که حداقل دو برابر و بیشتر باشد.

$$\frac{S}{N} \geq 2$$

این سیگنال قابل قبول است و کمتر از این قابل قبول نیست.

(خطای تصادفی داریم) Random Noise : (۱)

اگر سیگنال را تصادفی فرض کنیم یعنی سیگنال ما خاصیت Random دارد یعنی وقوع

آن $50 / 50$ است. پس $\frac{S}{N}$ می‌شود معکوس (RSD)؛

$$\frac{S}{N} = (RSD)^{-1}$$

(انحراف استاندارد نسبی) Relative Standard Deviation

اگر سیگنال خاصیت تصادفی داشت

انحراف استاندارد نسبی \leftarrow

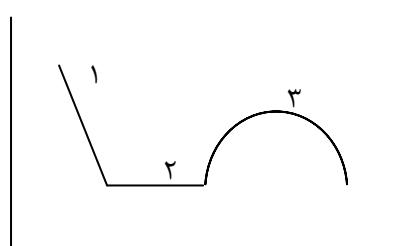
$$\frac{S}{\bar{x}} \Rightarrow$$

دکتور ما یا ولتاژ دارد یا جریان اینجا ولتاژ داریم پس در کتاب دیدیم که می‌گوید E که

برای sample است و اگر $\frac{E}{S}$ هم بگوییم می‌شود و هر دو یکی است اگر Noise تصادفی

باشند.

اگر سیگنال تصادفی نباشد؛



متدهای شناسایی و تجزیه مواد

۲) خطایی که داریم سیستماتیک است.

(۳) fundamental noise نویزهای مبنایی و اساسی و پایه

(۴) none fundamental noise نویزهای غیراساسی و غیرپایهای

نویزهای اساسی یا پایهای ناشی از محدودیت‌های ذاتی ماده است و کاری نمی‌شود برای آن کرد. پس اگر نور و ماده ذاتاً محدودیت داشته باشند هیچ کاریش نمی‌شود کرد و اساسی است. ولی غیر از این باشد، دستگاه فرسوده شده و لامپ شدت‌ش کم شده است و می‌شود غیراساسی و غیرپایهای است و دستگاه ایراد دارد.

نویز غیرتصادفی اساسی نیست یعنی ربطی به ذات ماده ندارد.

نویزها را برای اینکه طبقه‌بندی کنند روش‌های مختلفی هست که یک دسته از این روش‌ها

نمودار است. توان θ بر حسب λ

Noise براساس Nps طبقه‌بندی

Noise power spectrum توان طیف نویز براساس

سه دسته می‌شوند:

اول \Leftarrow اونی که داره پایین می‌آید یعنی هرچه فرکانس بالا می‌رود نویز پایین می‌آید.

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

دوم \Leftarrow قسمت تخت منحنی و صاف و مسطح است که بدترین نوع نویز است چون هیچ

ربطی به فرکانس ندارد و با تغییر فرکانس قابل تشخیص نیست پس بنیادی و اساسی است.

ذات ماده برمی‌گردد.

environmental noise

\Leftarrow سوم

يعنی اينكه دستگاه مثل آنتن از بيرون هرچه سيگنال را مي‌گيرد و نشان مي‌دهد مثل تلفن

خانه که وقتی موبایل کنارش است هنوز موبایل زنگ نزده در تلفن متوجه می‌شويم.

(نویز سوسو) (نویز اضافی) (6) (5) Shot noise

flicer noise

۵- نویز شات یا ضربه‌ای در محل‌های اتصال مدارات الکترونیکی اتفاق می‌افتد.

يعنی جاهایی که مدارات الکترونیکی به هم وصل می‌شوند، انتقال الکترون که می‌خواهد

صورت گیرد این انتقال الکترون می‌تواند به صورت ضربه‌ای اتفاق بیافتد که shot است.

۶- اگر نویزی که ما داریم بیش از مقدار محاسبه شده باشد به آن flicer noise گویند که

به آن نویز اضافی هم گویند.

در نقل و انتقال e عاملی که نویزها را تشدید می‌کند عامل حرارت است noise junhson

نویز جانسون یا نویز حرارتی Thermal noise

که گرم شدن دستگاه می‌تواند انتقالات الکترونی را آشفته کند و به آن نویز حرارتی یا

جانسون می‌گویند.

$$\sqrt{4kT \cdot R \cdot \Delta f}$$

$k \Leftarrow$ ثابت بولتزمن است

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

$T \Leftarrow$ دما بر حسب کلوین (k) (جذر دما باعث نویز است)

$R \Leftarrow$ مقاومت مدار که جریان از آن عبور می کند.

$\Delta f \Leftarrow$ تغییرات فرکانس (باند فرکانسی است که عبور می کند) یعنی؛

$$\Delta f = \int H|f|^2 df \quad H|f| \text{ تابع تبدیل گویند.}$$

Transfer function یعنی ولتاژی که خارج می شود به ولتاژی که وارد می شود.

داخل مدار جریانی که وارد می شود از مدار پشتی و از طرف دیگر خارج می شود نسبت

خروجی به ورودی را به آن تبدیل گویند که تابع فرکانس سیگنال است و $H|f|$ گویند.

E هم گفتیم نماینده‌ی پتانسیل است.

$$H|f| = \frac{E_{out}}{E_i} \quad \begin{matrix} \text{خروجی} \\ \text{ورودی} \end{matrix}$$

هرجا که سیگنال ما از یه نقطه به نقطه‌ی دیگر می رود یعنی جابه‌جا می شود و از یک قطعه

الکترونیکی وارد قطعه‌ی دیگر می شود، چند درصد آن تبدیل می شود ، این می شود E ولتاژ

تولید شده به ولتاژ وارد شده.

به این نقاط، نقاط تبدیل گویند. یعنی جایی که مدارها به هم وصل‌اند نقاطی که در آن به

هم متصل‌اند را گویند. $H|f|$ پس ما برای هر نقطه می توان تبدیلی فرمولی بنویسیم و از

آن انتگرال بگیریم و در فرمول جانسون گذاشت.

- کوآنتم نویز:

کوانتوم

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

اشاره به منبع نور دارد یعنی منبع نور به طور اتفاقی (نه آگاهانه) و تصادفی فوتون‌هایی غیر از فوتون‌هایی که برای آن تعریف شده نشر کند.

یعنی لامپ ما فوتونی نشر کند که آن فوتون در حیطه کارش نباشد و حیطه کارش مرئی است و اگر خارج از VIS فوتون دهی شود نویز کوانتموی است. چون تابع زمان است احتمال آن را از فرمول زیر پیدا می‌کنند.

$$\frac{(rt)^n \times e}{n!} \quad \text{توزیع پواسون}$$

یعنی پدیده‌هایی که نسبت به زمان متغیرند از این دستور پیروی می‌کنند و چون تابع زمان است رخدادش تبعیت می‌کند.

۹- نویز ثانویه: secondary emition noise

در خصوص Detector اتفاق می‌افتد که در اثر گرما می‌توانند signal اضافه‌تری تولید کنند.

۱۰- نویز دستگاهی:

که از خود دستگاه نویز ناخواسته تولید می‌شد. این نویز که ما داریم، ما باید برای هر کدام از روش‌هایمان عبارت $\frac{S}{N}$ را بنویسیم.

اگر سیگنالی که مربوط به آنالیت است به طور مثال با ولتاژ نشان دهیم این تقسیم می‌شود به ولتاژی که به آن گویند total، یا اینکه واریانس که مربوط به خروجی آنتالیت تقسیم بر

$$\frac{S}{N} = \frac{E_s}{E_{total}} \quad \text{مجموع واریانس‌ها.}$$

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

ما گفتیم signal با ϵ نمایش می‌دهیم اگر آنالیت باشد آن را با S نشان می‌دهیم و سایرین که در محیط تولید می‌شوند را با total نشان می‌دهند حالا می‌شود به جای نماد ϵ از واریانس استفاده کنیم.

$$\frac{\delta_s^2}{\delta_{total}} \quad \leftarrow \text{می‌توانیم بگوییم واریانس به واریانس کل} \rightleftharpoons$$

واریانس کل یعنی چه؟!

مجموع منابعی که می‌توانند در اندازه‌گیری ما تولید خطا کنند.

$$S_A = S_{total} - S_{blank} \quad (\text{شاهد})$$

Signal شاهد \leftarrow تا قبیل می‌دانستیم که شاهد محلولی است که آنالیت در آن نیست که این گفته برای حذف اثرات ماتریکس خوب بود. وقتی شاهد را با نمونه مقایسه می‌کردیم signal آنالیت به دست می‌آمد. گرفتاری موقعی بود که یک چیزی در نمونه باشد که در شاهد نباشد که اثرات matrix می‌گفتند. نقش سیگنال blank فقط این نیست.

وقتی ما می‌گوییم مجموع واریانس‌های منابع نویز، یکی از این منابع نویز حاصل از نشر ثانویه یا جریان تاریک است.

جریان تاریک \leftarrow برای Detector است که در غیاب نور دتکتور تولید ولتاژ می‌کند و علاوه بر این اگر قسمت‌های الکترونیکی دستگاه، به طور مثال آمپلی فایر (a) یا خروجی دستگاه r که با هم می‌شه آمپلی فایر a_r نویز داشته باشد به علاوه نویز جریان تاریک می‌شود.

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

پس محلول شاهد و blank ما فقط نقش اثرات ماتریکس نبود و دیدیم که در حذف نویزها هم کمک می‌کند.

$$\delta_{dl}^2 + \delta_{ar}^2 + \delta_{BE}^2$$

واریانس موادی که همراه آنالیت هستند می‌توانند تولید نویز کنند، این noise هم خاصیت shot flicer می‌توانند داشته باشند هم

پس نماینده‌ی دیگر محلول شاهد این است که noise‌هایی که برای سیگنال آنالیت اتفاق می‌افتد به طور کامل برای شاهد هم اتفاق بیفتند و وقتی ما طبق این دستور داریم کسر می‌کنیم، این noise‌ها خیلی‌هایشان حذف خواهد شد.

* در روش‌های نشر می‌بینیم که نسبت $\frac{S}{N}$ چگونه است؟!

* در روش‌های جذبی ببینیم که نسبت $\frac{S}{N}$ چگونه است؟!

در این دستگاه‌ها ما کلمه‌ای را می‌بینیم به نام Bias بایاس که اُریب است و نقش مهمی در کاهش سیگنال مزاحم دارد.

بایاس پتانسیلی یا جریانی است که دستگاه براساس آن آماده‌ی کار است.

دستگاه اگر بخواهد کار بکند، مثلاً آمپلی فایر یا دکتور یا هر قطعه الکترونیکی وقتی می‌خواهد کار کند نیاز به ولتاژ (E_S) دارد که این signal را از ولتاژ خودش بردارد یا جداگانه به آن می‌دهیم؟!

اگر جداگانه بدهیم می‌شود Bias. برای سیستم‌هایی مانند ژرمانیوم بایاس دستگاه بین ۱/۱۵ تا ۳/۵٪ است (ولت) و برای سیستم‌هایی که از جنس سیلیکون است بایاس دستگاه

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

۰/۵۵ تا ۰/۷۵ است. پس signal که می‌آید و ما به دستگاه می‌گوییم که ما از جای دیگر آن را تأمین کردیم و تغذیه کردیم و کاری به signal اصلی ما نداشته باشد و اینجوری بازده بالا می‌رود. قطعه الکترونیکی عامل مهمی است که تحت تأثیر Bias است و این ولتاژی که می‌دهیم بایاس مثبت و اگر نباشد منفی می‌شود.

بایاس به دو صورت رخ می‌دهد؛

- ۱) بایاس ساده \Leftarrow که در این حالت را مقاومت معمولاً با دستگاه سری شده است.
- ۲) خود بایاس \Leftarrow که در این حالت معمولاً بین پایه و جمع کننده self Bias آمپلی فایر مقاومتی در نظر می‌گیرند.

1. Charles E. Mortimer , Chemistry, S:xth Edition , Wadsworth Publishing Company. usa .1991.
2. Douglas A. Skoog, Donald M. Weot, F. James Holler, Fundamentals of Analytical Chemistry", Fifth Edition, Saunders College Publishing New York, 1992.
3. Robert T.Mollison / Robert N.Boyd, "Organic Chemistry :Fifth Edition , Allyn and Bacon, New york, 1987
4. P.w.Atkins, Physical Chemistry “ Fourth Edition , Oxford University Press, USA, 1994
5. The Merck Index: An Encyclopedia of Drugs, Chemicals, and Biologicals (Twelfth edition). Edited by S. Budavari and others. Rahway, N.J.: Merck & Co., Inc., 1996.
6. The No Waste Lab Manual--A Procedure That Eliminates Toxic Waste Production from Introductory Chemistry Laboratory Courses. Sacramento: California Department of Health Services, 1989.
7. NSTA Handbook, 1994-95. Arlington, Va.: National Science Teachers Association, 1994.
8. Planning and Managing Dissection Laboratories. Arlington, Va.:National Science Teachers Association, 1994.

متدهای شناسایی و تجزیه مواد

9. Prudent Practices in the Laboratory: Handling and Disposal of Chemicals. Washington, D.C.: National Academy Press, 1995.
10. The Responsible Use of Animals in Biology Classrooms, Including Alternatives to Dissection. Reston, Va.: National Association of Biology Teachers, 1990.
11. Safe Laboratories: Principle, Practices. Design, Remodeling. Edited by P. C. Ashbrook and M. M. Renfrew. Boca Raton, Fla.. Lewis Publishers, 1991.
12. Zumdahl, S.S. Introductory chemistry (3nd Ed) D.C. Heat and company, 1998.
13. Fine and Beall. Chemistry for Engineers and Scientists, Saunders college publishing 1990.
14. Burness James H.J. Chem Edue 1991, 68,919 4) Chemistry teacher Resources.
15. <http://www.lynx-ltd-org/chemistry/index.htm>
16. <http://w3.nainet/-bobsaisa/tutorial.htm>
17. <http://www.chemical>
18. Kinetics.chemdeu.org
19. <http://www.liv.ac/chemistry./Kinetics.html>