

آیا جزوه را از سایت ما دانلود کرده اید؟

کتابخانه الکترونیکی **PNUEB**

پیام نوری ها بشتابید

مزایای عضویت در کتابخانه **PNUEB**:

دانلود رایگان و نامحدود خلاصه درس و جزوه

دانلود رایگان و نامحدود حل المسائل و راهنما

دانلود کتابچه نمونه سوالات دروس مختلف پیام نور با جواب

WWW.PNUEB.COM

کتابچه نمونه سوالات چیست؟

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

مراحل ساخت یک کتابچه نمونه سوال

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

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

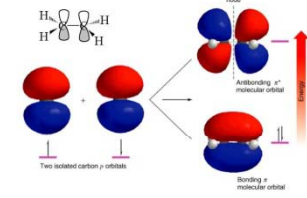
همچنین با توجه به تغییرات کدهای درسی دانشگاه استثنائات زیادی در ساخت کتابچه بوجود می آید که کار ساخت کتابچه را بسیار پیچیده می کند.

WWW.PNUEB.COM



PNUEB کتابخانه الکترونیکی

WWW.PNUEB.COM



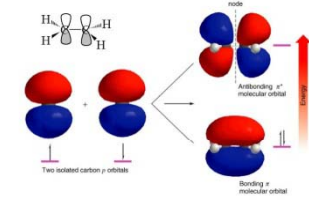
درس شیمی تجزیه دستگاہی

نام منبع: کتاب شیمی تجزیه دستگاہی تالیف Christian

(ترجمه سید احمد میر شکرایی)

تعداد واحد: ۳

تهیه کننده: مهران جوانبخت (دکتری شیمی تجزیه)



مقدمه اي بر روشهاي طيف بيني

طيف بيني **Uv-Vis**

طيف بينی مادون قرمز و رامان

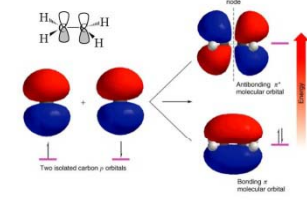
طيف سنجي جذب اتمي، نشر اتمي و فلورسانس اتمي

طيف بيني رزونانس مغناطيسي هسته

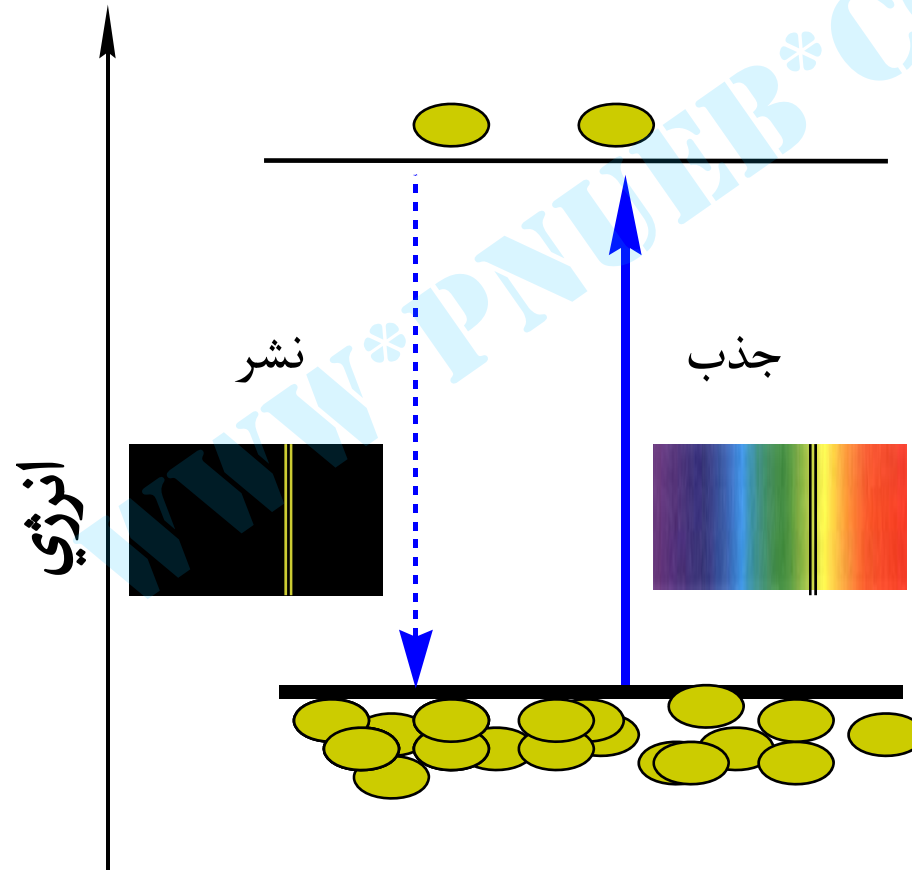
طيف سنجي جرمي

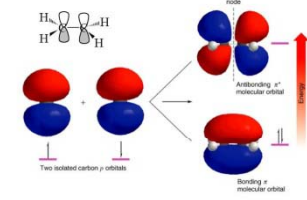
کروماتوگرافي فاز مایع و فاز جامد

کروماتوگرافي گازي



مقدمه ای بر روشهای طیف بینی

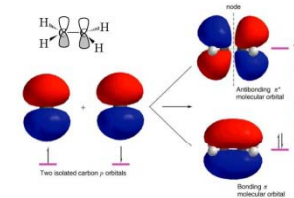




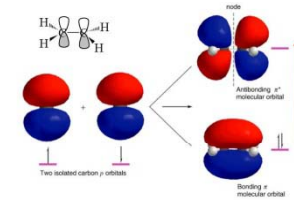
- ◆ مقدمه
- ◆ مبانی تئوری
- ◆ ساختمان دستگاه‌های طیف‌سنجی
 - ◆ فیلتر
 - ◆ منشور
 - ◆ تکفام‌ساز
 - ◆ آشکارساز
- ◆ طیف‌بینی تبدیل‌فوری
- ◆ تجزیه‌های کمی

WWW*PNUEB*COM

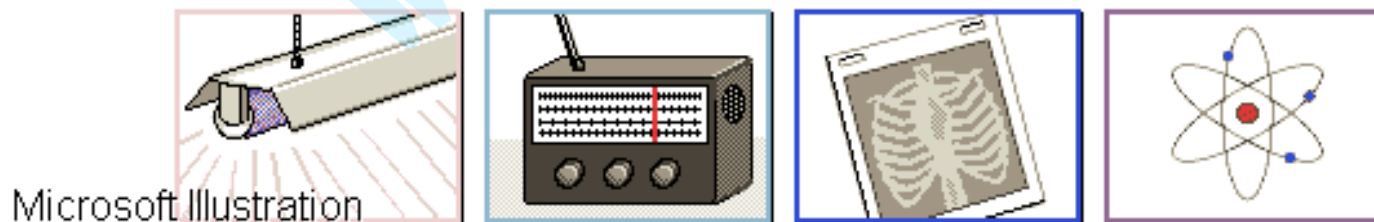
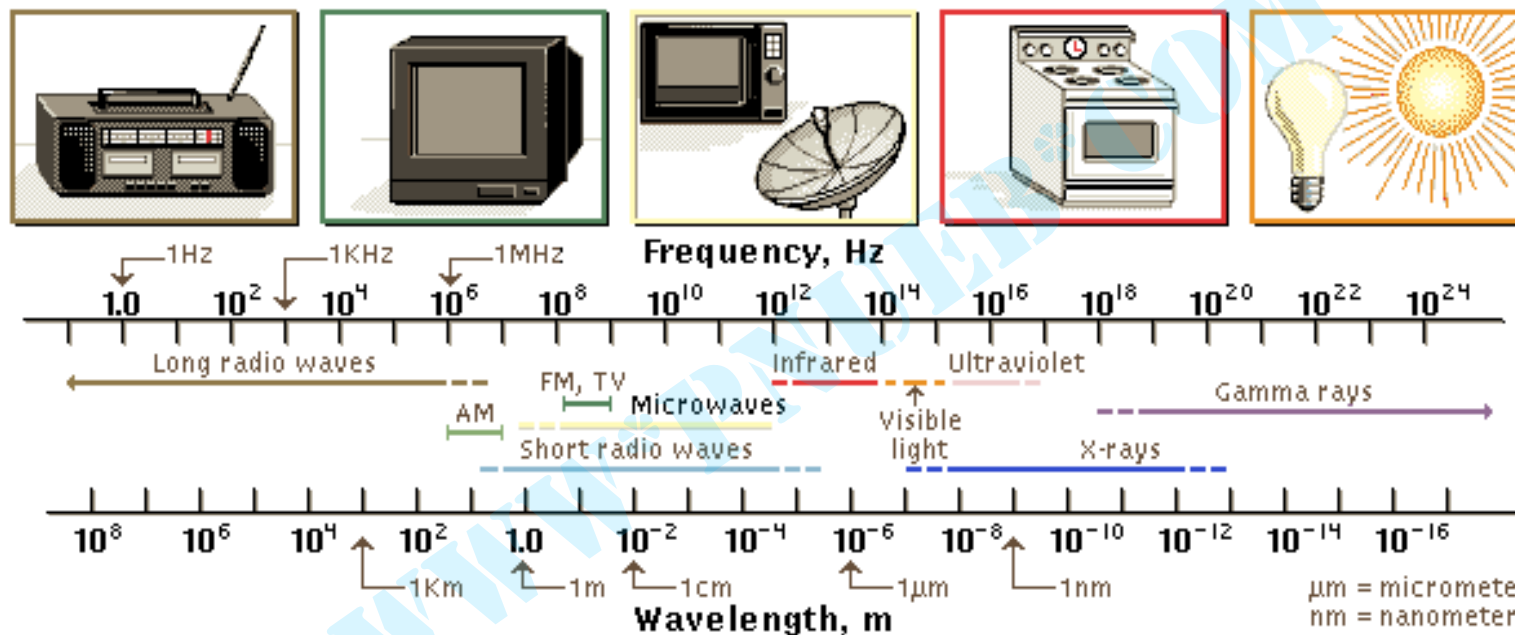
هدف از این فصل



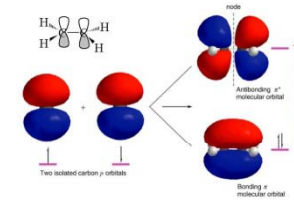
- آشنایی با محدوده فرکانس و طول موج تابشهای مختلف الکترو مغناطیسی
- کاربرد امواج الکترو مغناطیس در طیف بینی و طیف سنجی
- شرح مختصر مهمترین روشهای طیف بینی
- آشنایی کلی با دستگاهوری طیف سنج



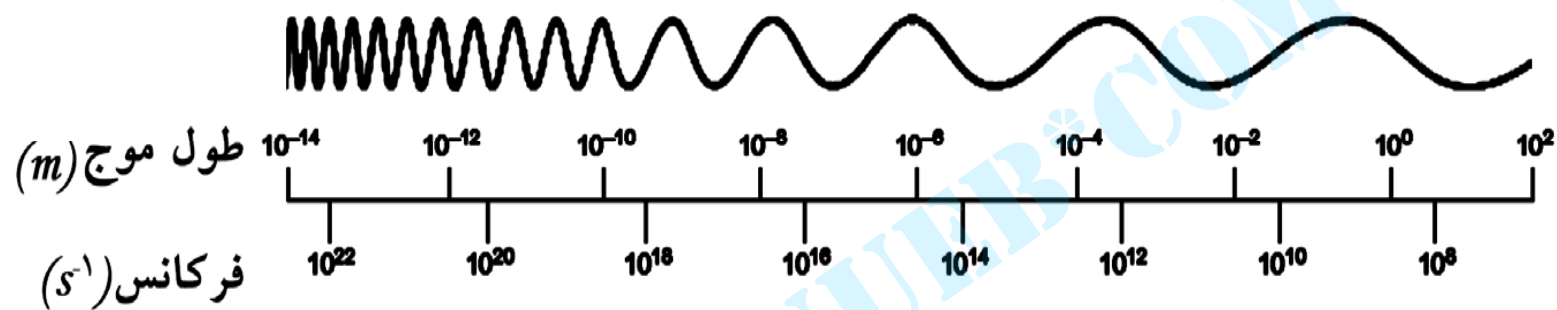
امواج الکترومغناطیس



Microsoft Illustration

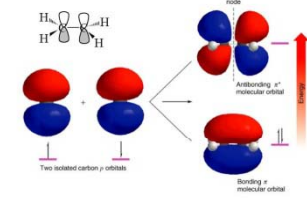


امواج الکترومغناطیس

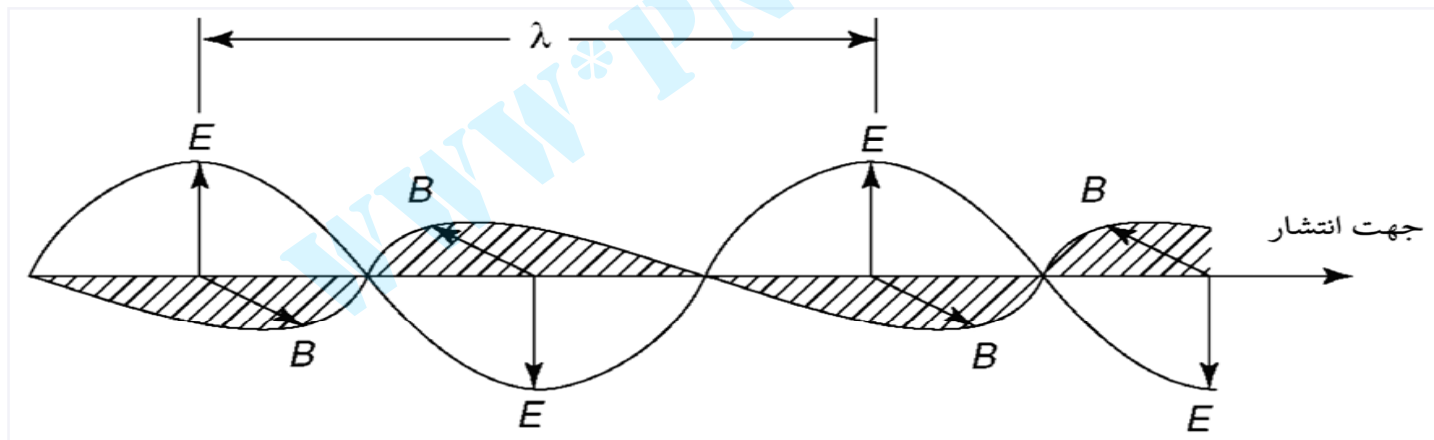


نوع انتقال	برانگیختگی هسته اتم	الکترونهاى لایه های داخلی	الکترونهاى ظرفیت	ارتعاشهای مولکول	چرخشهای مولکول	رزونانس مغناطیسی هسته	
ناحیه طیفی	اشعه γ	اشعه X	UV	Vis	IR	MW	RW

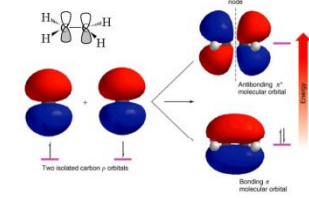
میدانهای الکتریکی و مغناطیسی نور الکترومغناطیس



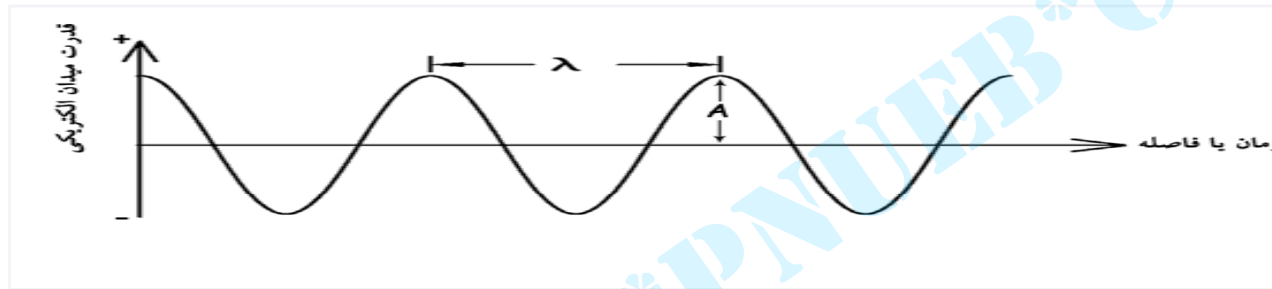
نمایش یک شعاع تک فام؛ میدانهای الکتریکی و مغناطیسی و جهت انتشار آنها



انرژی امواج الکترومغناطیس



نمایش دوبعدی بردار الکتریکی



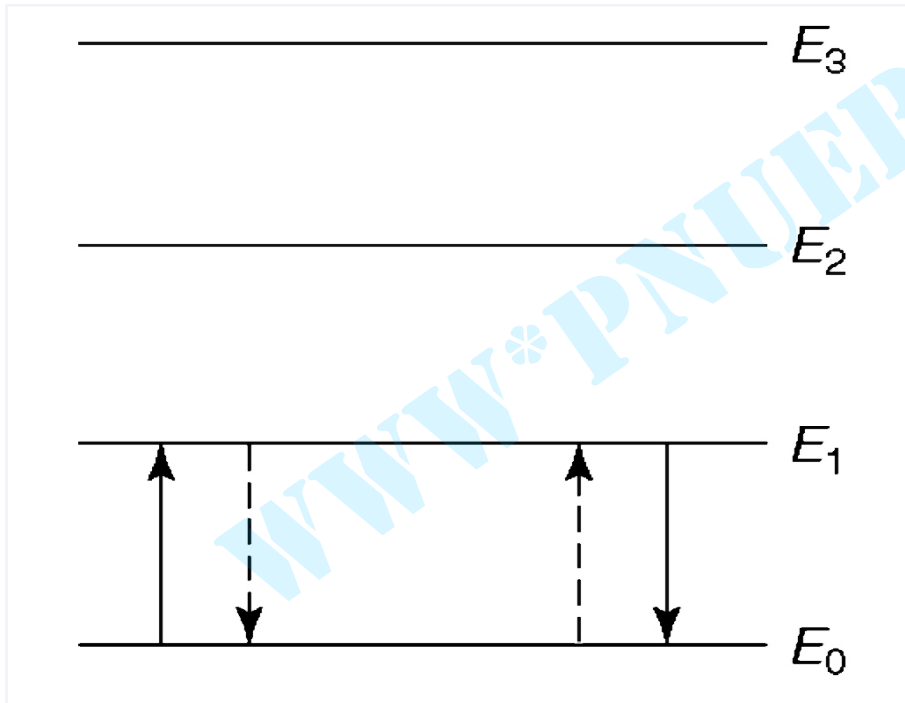
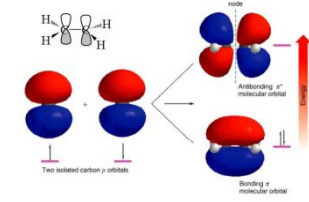
$$C = \lambda \nu$$

$$C = 99725/2 \times 10^8 \text{ m/s}$$

$$\text{Energy} = h\nu = hc/\lambda$$

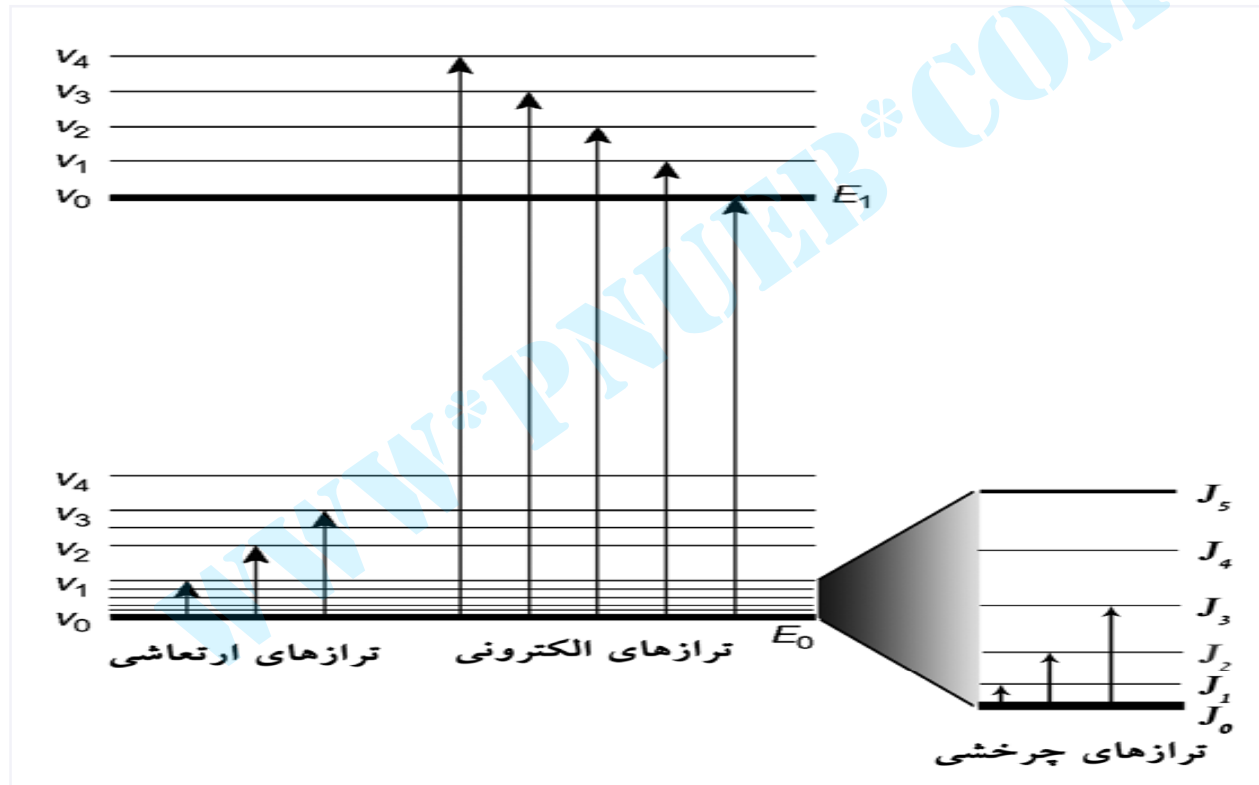
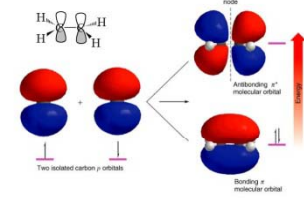
$$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ Js}$$

سطوح کوانتیدہ انرژی

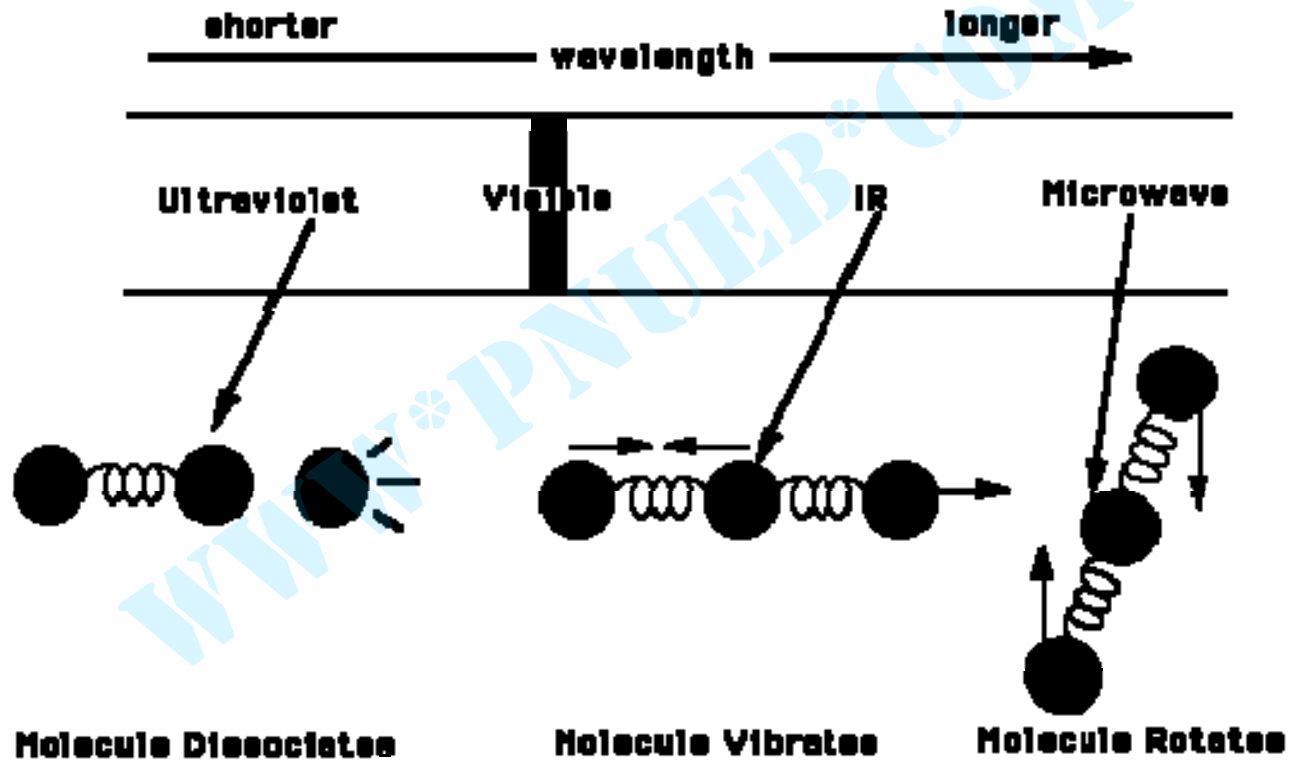
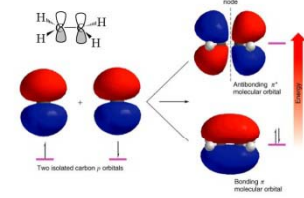


$$\nu = \frac{E_1 - E_0}{h}$$

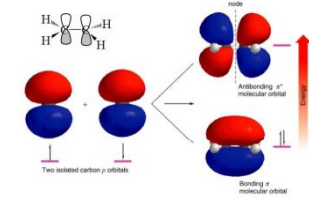
ترازهای چرخشی، ارتعاشی و الکترونی یک مولکول



ترازهای چرخشی، ارتعاشی و الکترونی یک مولکول



انواع روشهای طیف بینی



Absorption

جذبی

Emission

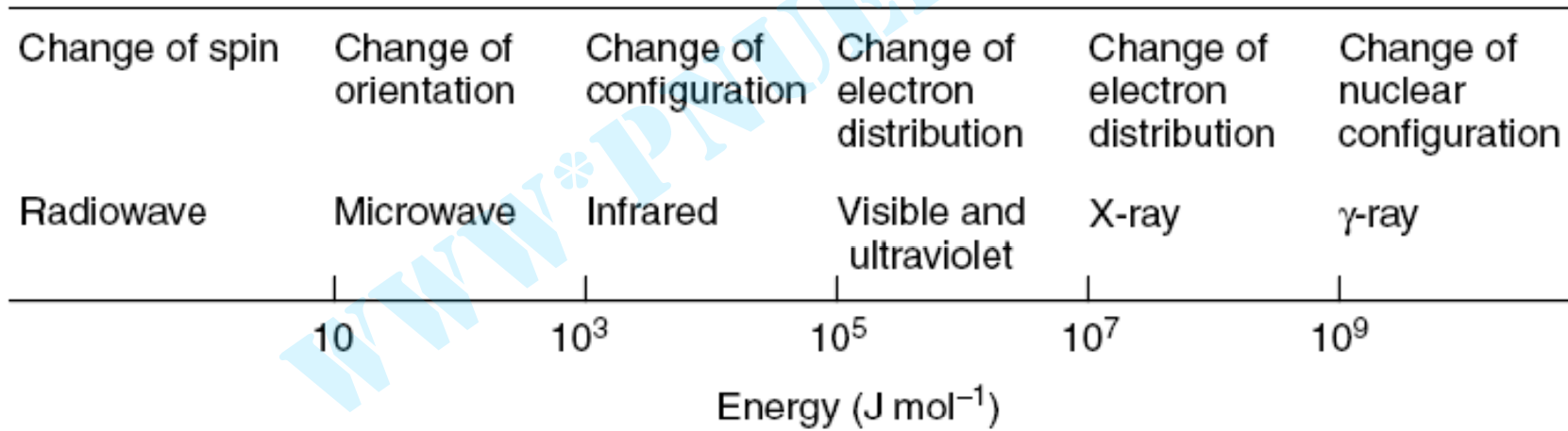
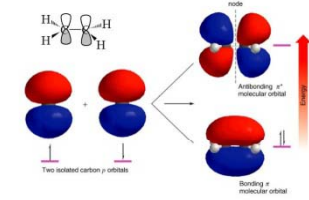
نشري

Scattering

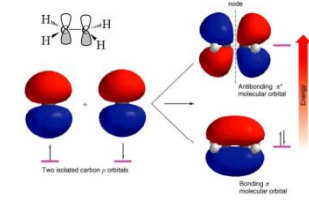
پراکندگی

WWW.PNUEB.COM

روشهای طیف بینی و حالت‌های انرژی



ساختمان دستگانه‌های طیف سنجی



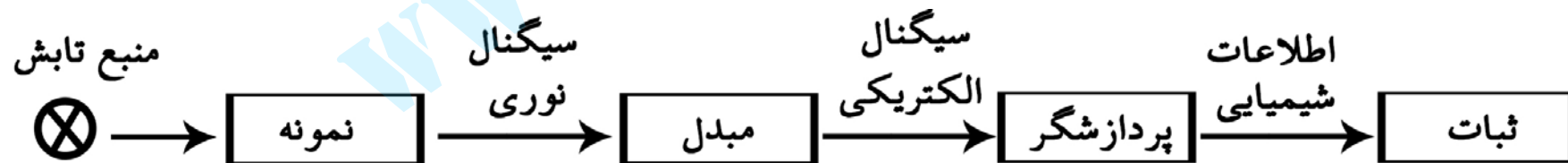
منبع تابش

مونوکروماتور

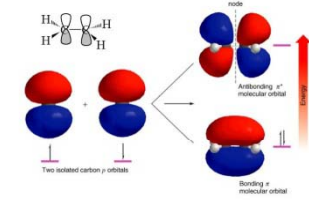
آشکارساز

پردازشگر

ثبات

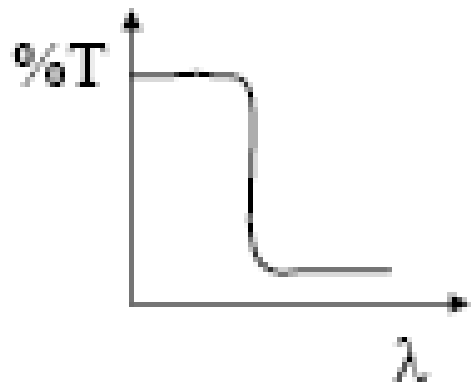


فیلترها

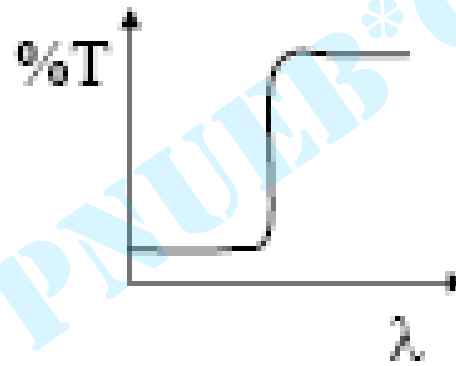


فیلترهای جذبی

Short pass filter

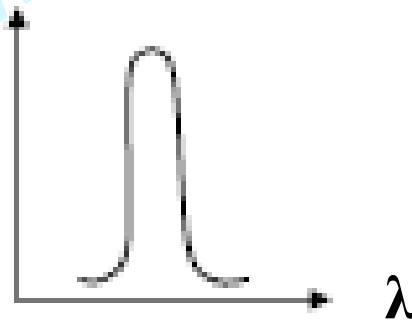


Long pass filter

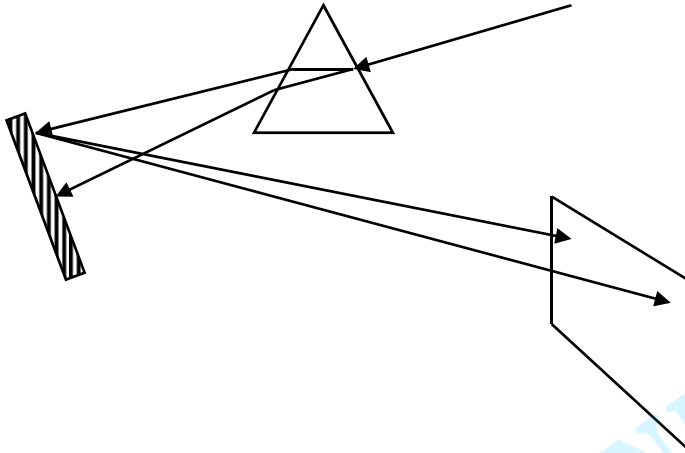
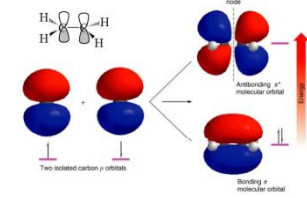


فیلترهای تداخلی

درصد عبور



منشور



$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{\sin \phi_1}{\sin \phi_2}$$

Φ_1 : زاویه برخورد

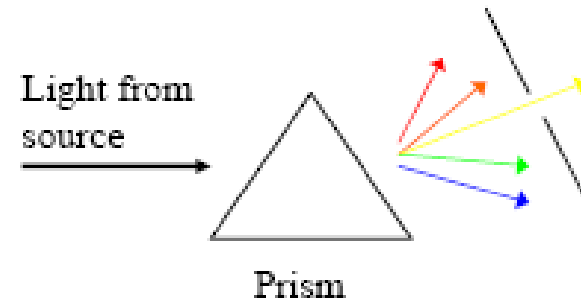
Φ_2 : زاویه شکست

n_1 : ضریب شکست محیط خارجی

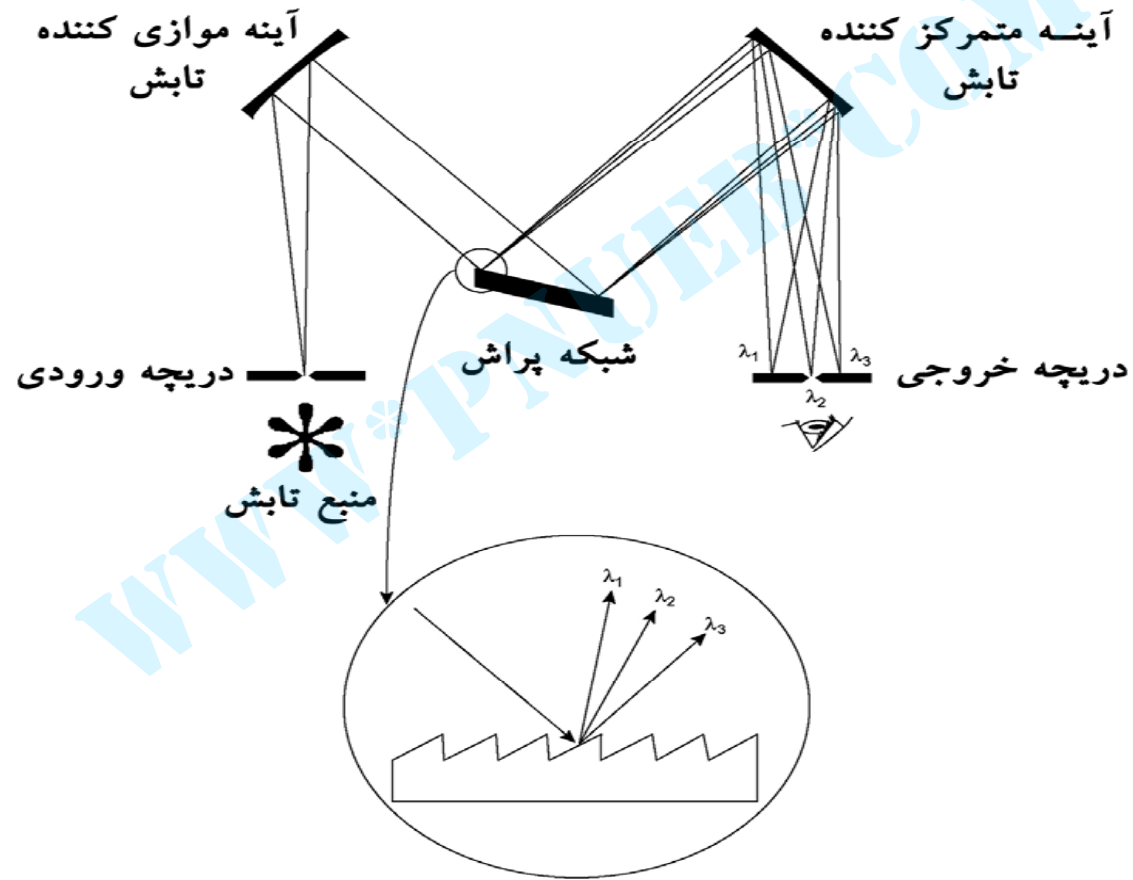
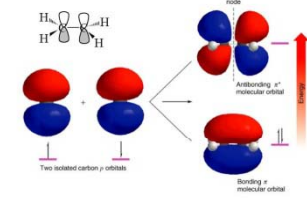
n_2 : ضریب شکست منشور

پاشندگی منشور

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

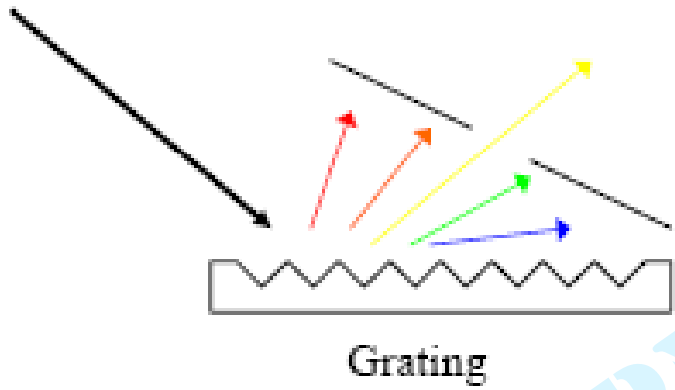
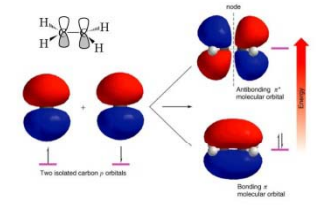


مسیر نوری در یک تکفام ساز



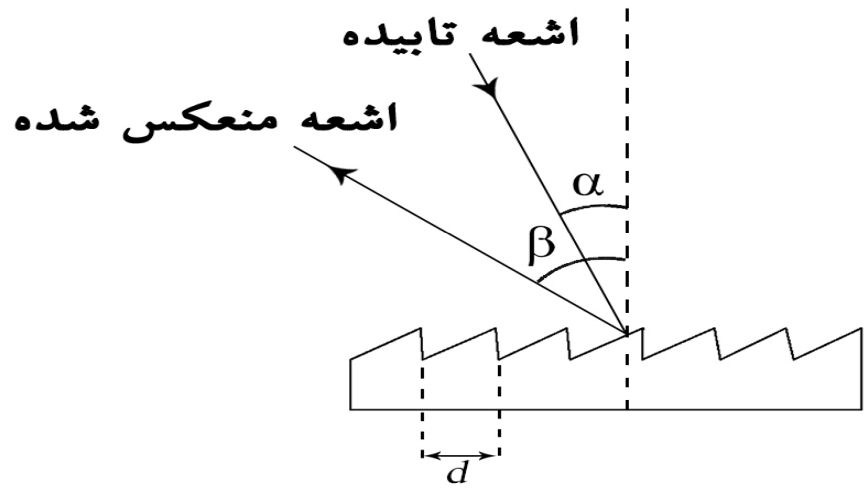
Grating

شبکه



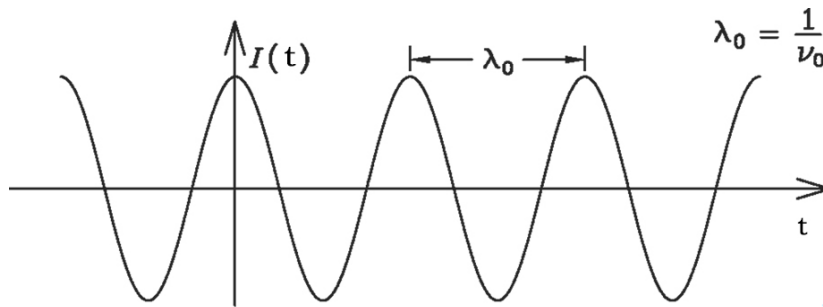
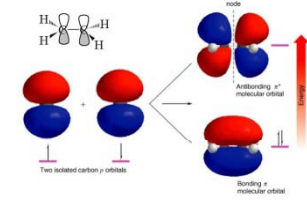
یک نوع شبکه انعکاسی

نرمال شبکه

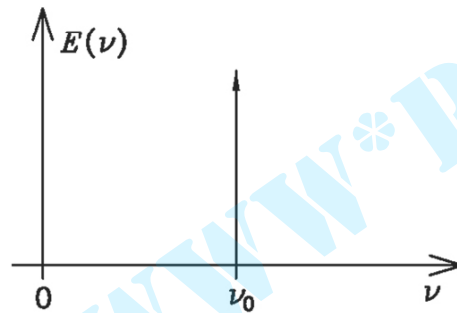


$$n\lambda = d (\sin i + \sin r)$$

تبدیل فوریه



طیف حوزه زمانی



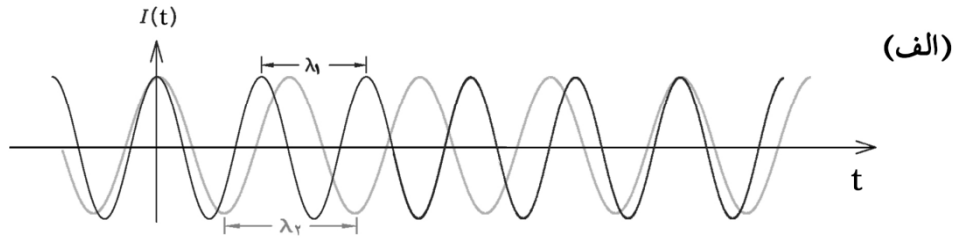
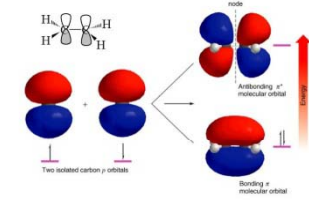
طیف حوزه فرکانسی

$$I_{(x)} = \int_{-\infty}^{\infty} \beta_{(\lambda)} \cos(\varepsilon\pi x \bar{\nu} d\bar{\nu})$$

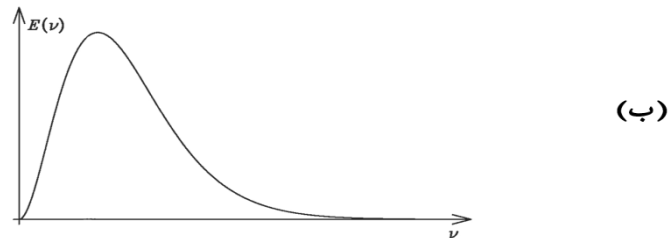
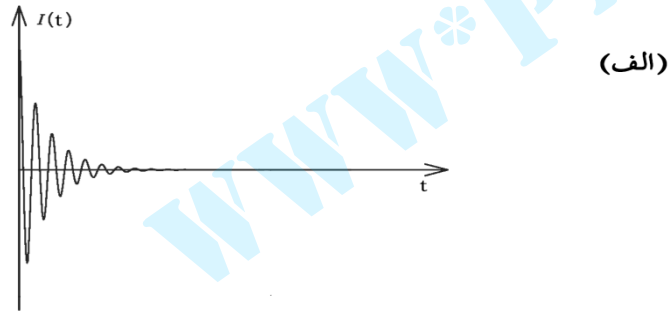
$$\beta_{(\bar{\nu})} = \int_{-\infty}^{\infty} I_{(x)} \cos(\varepsilon\pi x \bar{\nu}) dx$$

زوج‌های تبدیل فوریه

تبدیل فوریه

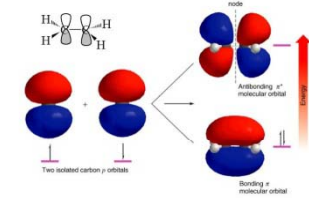


طیف حوزه زمانی و حوزه فرکانسی
 برای یک شعاع تابش شامل دو طول موج λ_1 و λ_2 .



تداخل نما (الف) و طیف معمولی
 (ب) برای یک منبع چند فام

مزایای طیف تبدیل فوریه



➤ بهبود نسبت سیگنال به نویز (S/N)

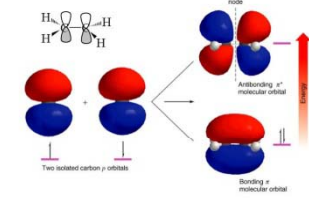
این مزیت که به بهبود نسبت سیگنال به نویز (S/N) در واحد زمان مربوط می شود و با ریشه دوم تعداد معدل گیریهای انجام شده متناسب است

$$\left(\frac{S}{N} \right)_{FT} = \frac{nS}{\sqrt{n}N} = \sqrt{n} \left(\frac{S}{N} \right)_{\text{پاشنده}}$$

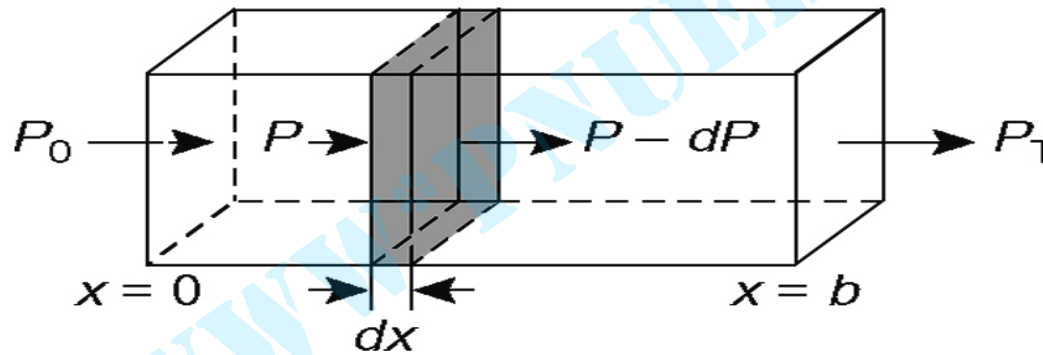
➤ افزایش سرعت، دقت و قدرت تفکیک

از آنجایی که در دستگاههای تبدیل فوریه (FT) نیازی به درجه های ورودی و خروجی و شبکه پراش نیست، تمام توان منبع می تواند به طور پیوسته به نمونه تابانده شود، بنابراین سرعت، دقت و قدرت تفکیک افزایش می یابد.

تجزیه های کمی

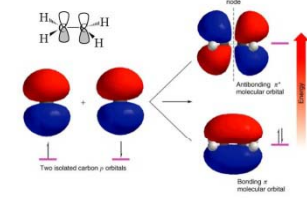


قانون بیر-لامبرت



$$A = \epsilon b c$$

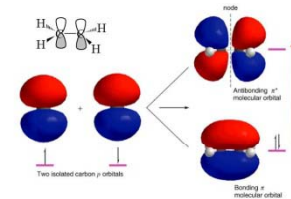




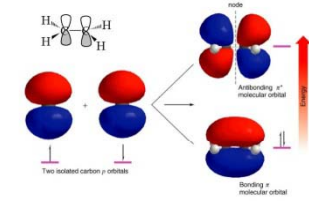
طيف بيني Uv-Vis



هدف از این فصل



- آشنایی کامل با طیف بینی جذبی ماورای بنفش - مرئی
- آشنایی با مکانیزم و انواع روشهای طیف نور سنجی
- آشنایی با دستگاهوری طیف سنج
- کاربرد طیف بینی Uv-Vis در تجزیه های کیفی و کمی



مقدمه ◆

جذب مولکولی ◆

انتقالهای الکترونی ◆

گروههای رنگساز و رنگیار ◆

قانون بیر ◆

انحراف از قانون بیر ◆

کاربرد طیف نورسنج Uv-Vis ◆

دستگاهوری در طیف بینی Uv-Vis ◆

منابع تابش ◆

مونوکروماتور ◆

سلولهای نمونه ◆

آشکارساز ◆

فوتکتیر کننده ◆

فوتولتایی ◆

فتولوله ◆

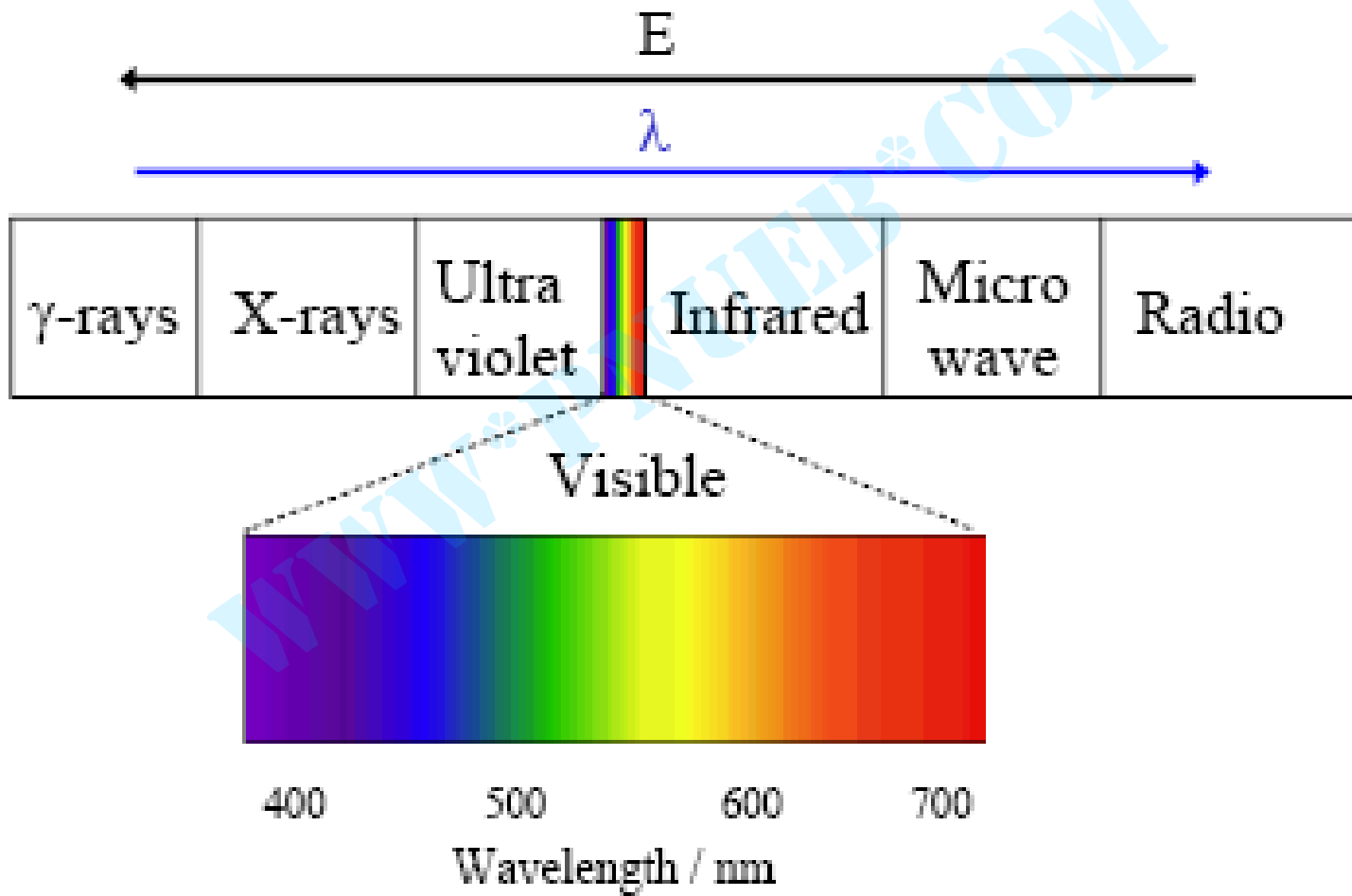
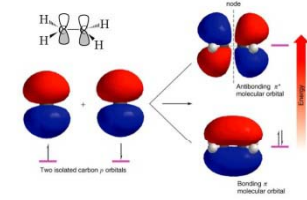
طیف نورسنجهای تک پرتوی ◆

طیف نورسنجهای دو پرتوی ◆

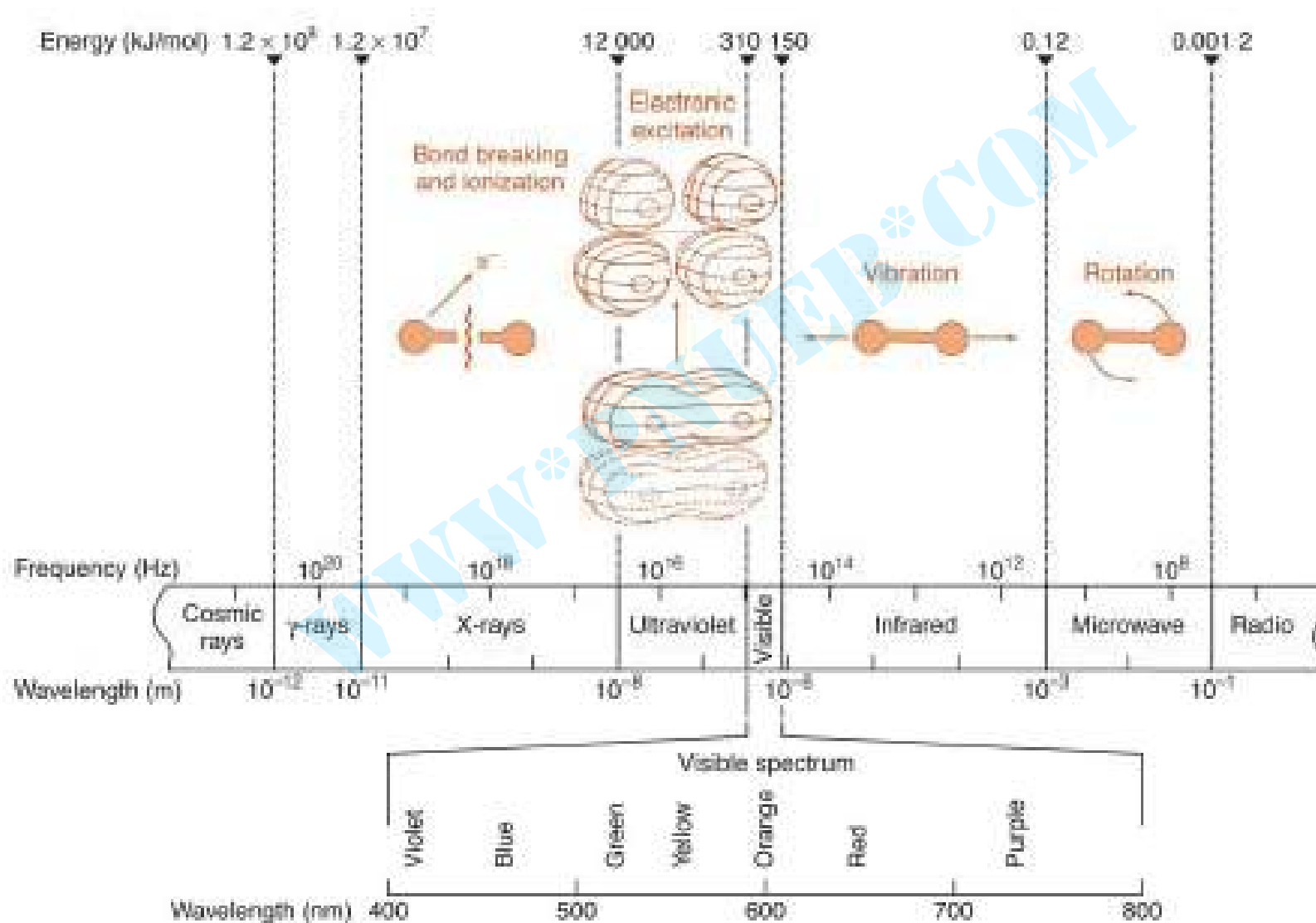
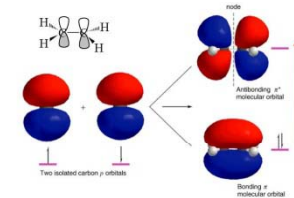
فوتومتر ◆

WWW*PNU*IR*COM

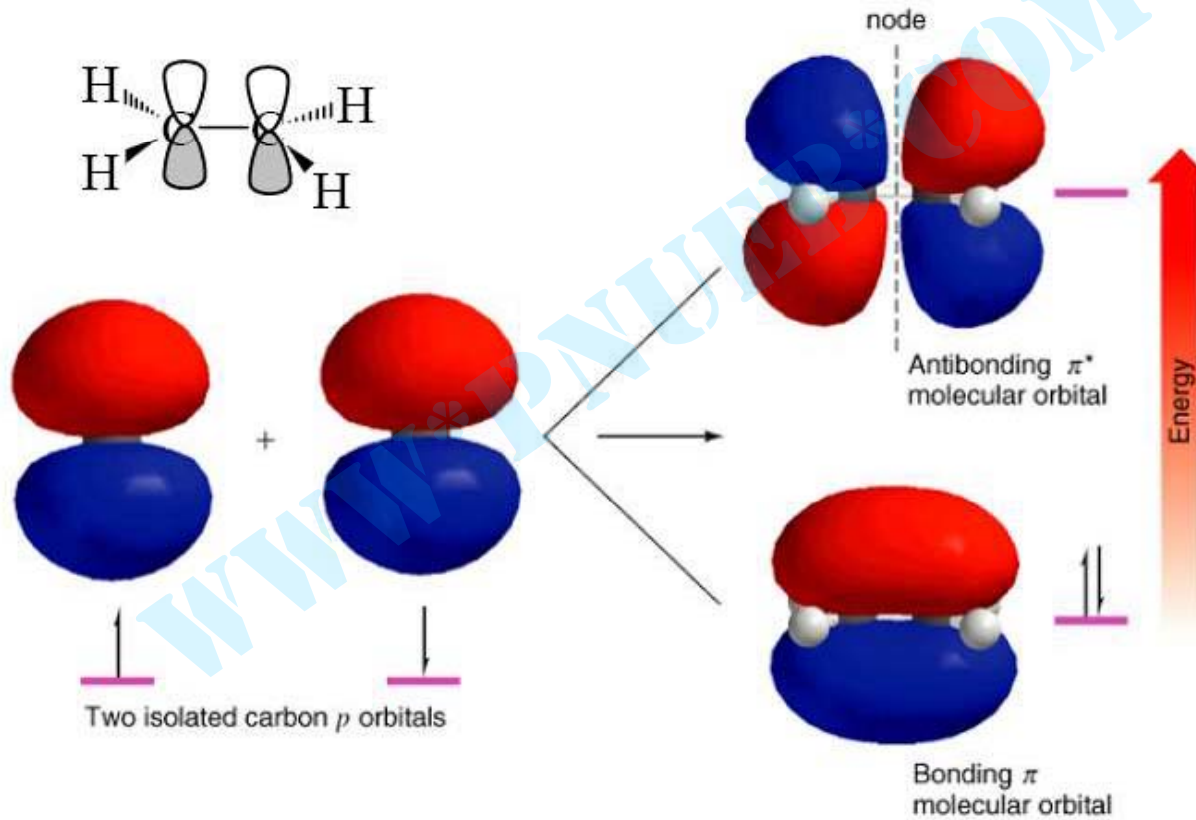
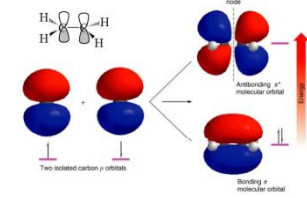
تابش الکترومغناطیس



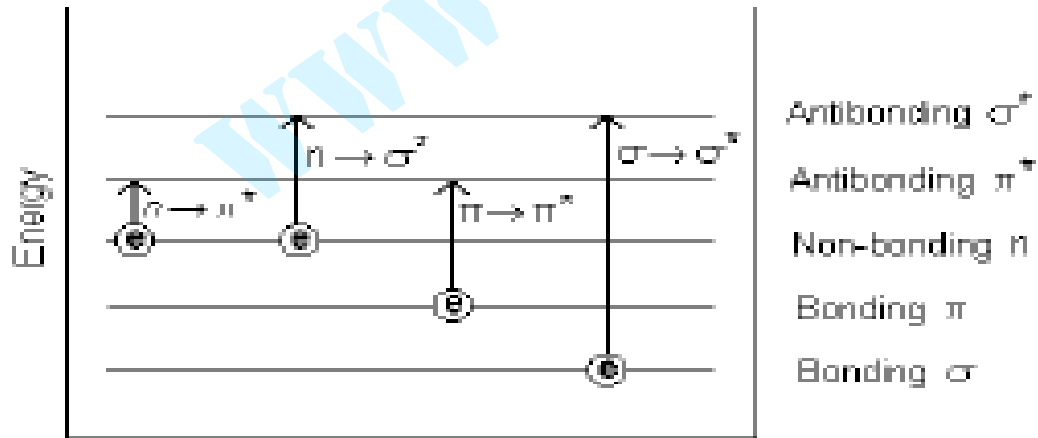
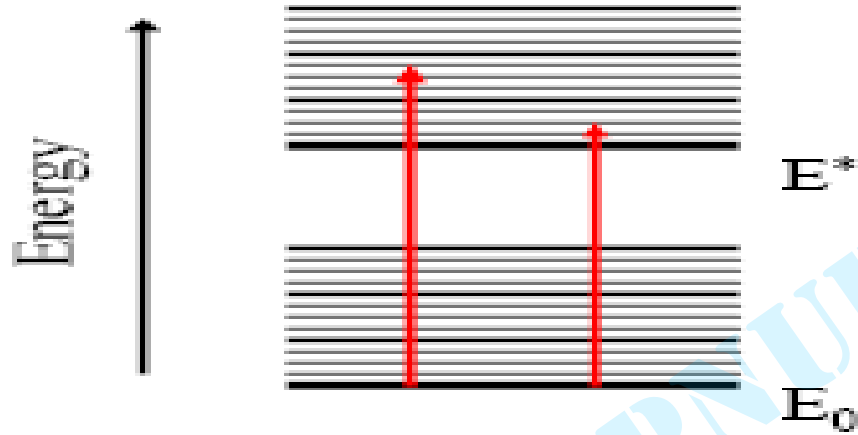
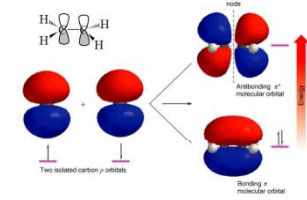
تابش الکترومغناطیس



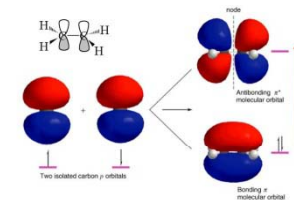
انتقالهای الکترونی



انتقالهای الکترونی

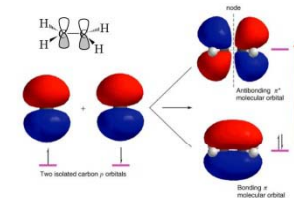


جذب نور مرئی و رنگ مکمل آن



Wavelength of maximum absorption (nm)	Colour absorbed	Colour observed
380-420	Violet	Green-Yellow
420-440	Violet-Blue	Yellow
440-470	Blue	Orange
470-500	Blue-Green	Red
500-520	Green	Purple
520-550	Yellow-Green	Violet
550-580	Yellow	Violet-Blue
580-620	Orange	Blue
620-680	Red	Blue-Green
680-780	Purple	Green

گروههای رنگساز و رنگیار



گروههای رنگساز:

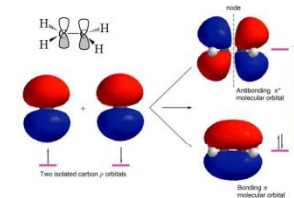
گروههایی در مولکول که با جذب نور باعث رنگ ماده می شوند.

مثال: **-COOH** ، **-NH₂** ، **-Br**

گروههای رنگیار:

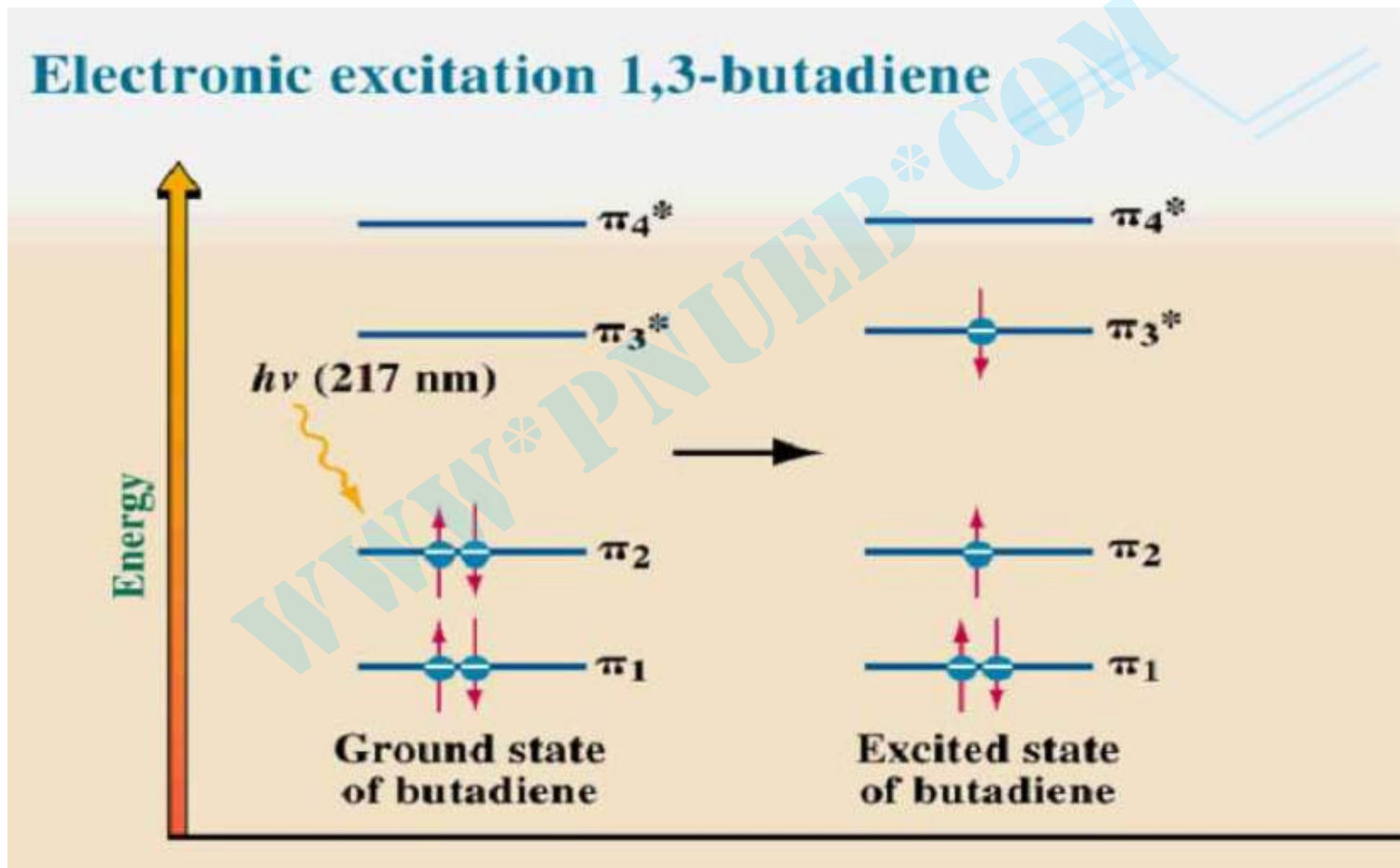
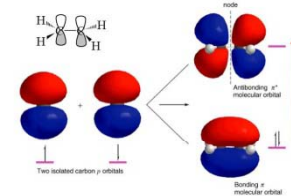
گروههایی که خودشان رنگ ندارند ولی شدت رنگ یک رنگساز را افزایش می دهند.

رنگسازهای مزدوج

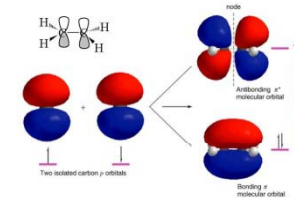


Name	Structural Formula	λ_{\max} (nm)	Energy (kcal/ mol)
ethylene	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	165	173
1,3-butadiene	$\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2$	217	132
(3E)-1,3,5-hexatriene	$\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$	268	107
(3E, 5E)-1,3,5,7-octatetraene	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}=\text{CH})_2\text{CH}=\text{CH}_2$	290	92

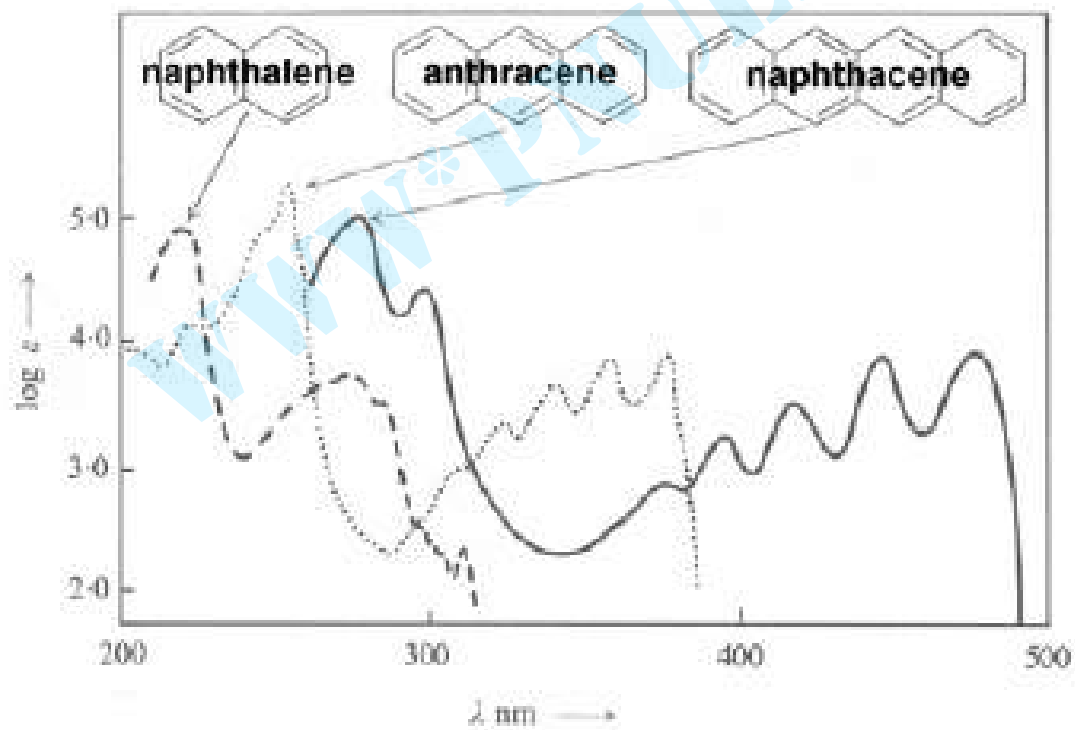
انتقالهای الکترونی در ۱، ۳-بوتادین



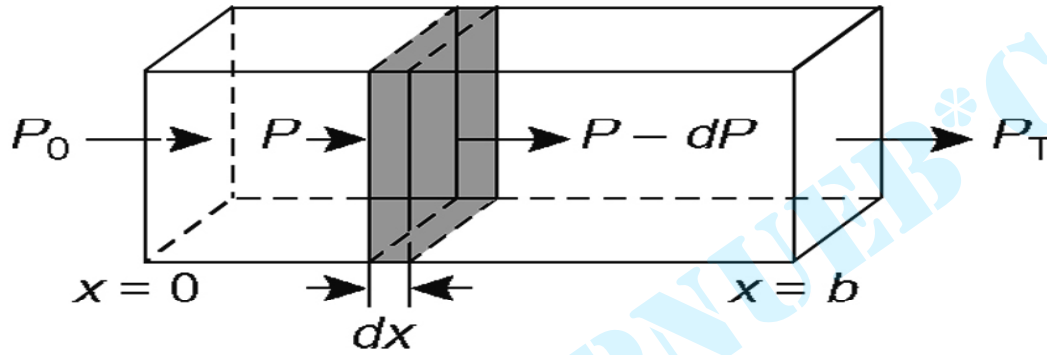
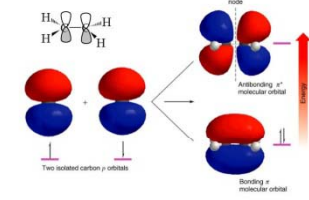
هیدروکربنهای آروماتیک



در هیدروکربنهای آروماتیک با افزایش تعداد حلقه، طول موج جذب افزایش می یابد.



قانون بیر



$$A = \epsilon b c$$

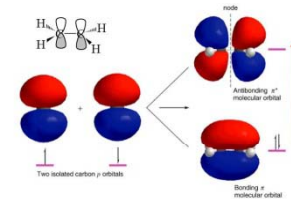
A: جذب

b: مسير نوري

C: غلظت

ε: جذب مولي

جذب کلي

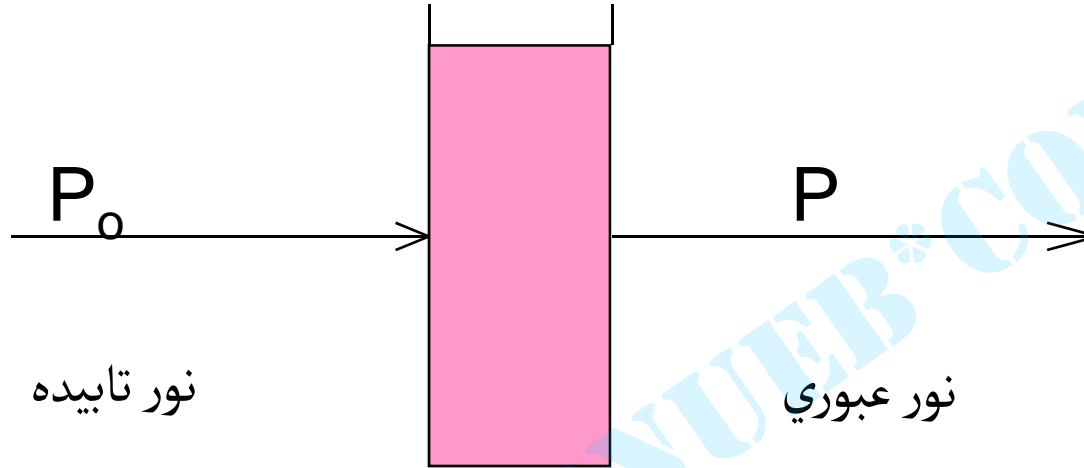
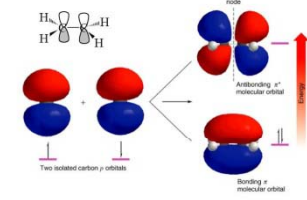


$$A_T = A_1 + A_2 + A_3 + \dots + A_n$$

$$A_T = \varepsilon_1 b c_1 + \varepsilon_2 b c_2 + \varepsilon_3 b c_3 + \dots + \varepsilon_n b c_n$$

Transmittance

عبور

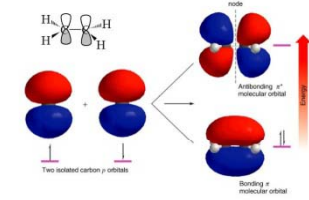


$$T = \frac{P}{P_0} \quad \%T = \frac{P}{P_0} \times 100$$

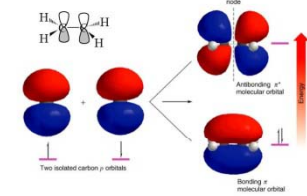
درصد عبور

$$A = -\log_{10} T = \log_{10} \frac{P_0}{P}$$

انحراف از قانون بیر

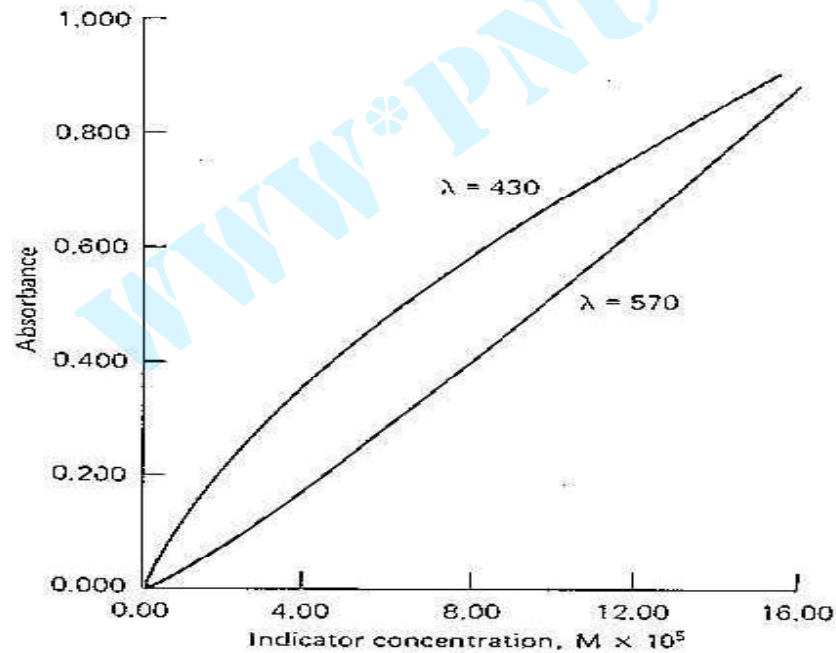


- غلظت بالا
- برهمکنشهای شیمیایی
- تابش های چند فام
- نورهای سرگردان (stray light)



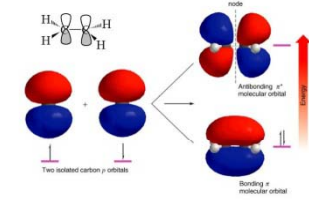
انحراف از قانون بیر به علت وجود واکنشهای تعادلی

تغییرات جذب بر حسب غلظت برای یک شناساگر HIn که با گونه In^- در تعادل می باشد.

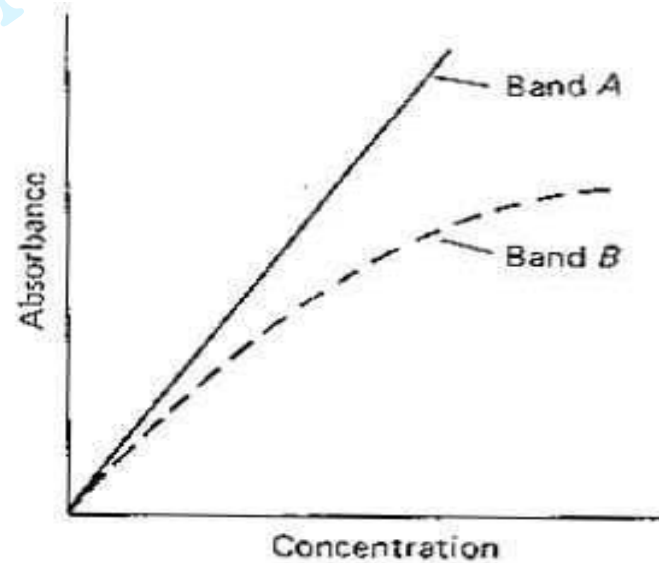
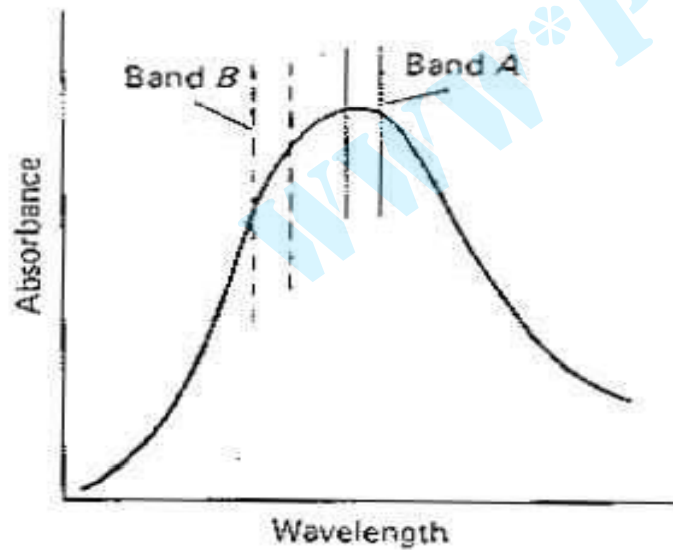


(polychromatic radiation)

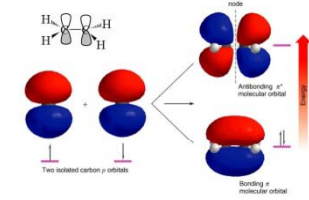
نورهای چند فام



باند طیفی **A** انحراف کمی از قانون بیر نشان می دهد در حالی که باند طیفی **B** به علت اینکه چند فام است انحراف زیادی نشان می دهد.



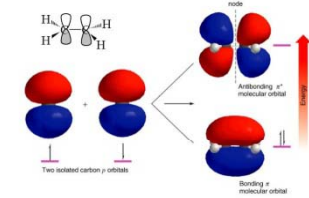
تابش چند فام



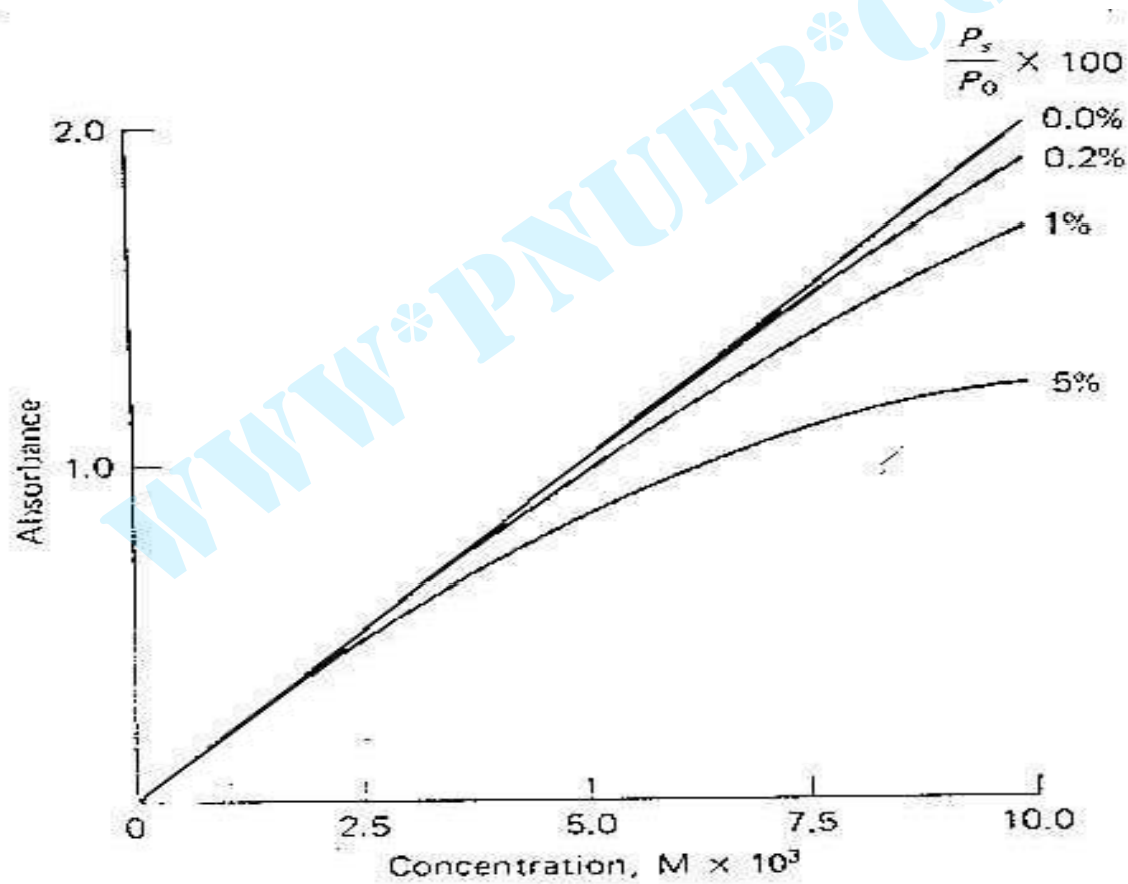
$$A_m = \log \frac{(P_o' + P_o'')}{(P' + P'')}$$

$$A_m = \log \frac{(P_o' + P_o'')}{(P_o' 10^{-\epsilon'bc} + P_o'' 10^{-\epsilon''bc})}$$

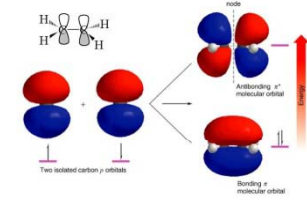
نورهای سرگردان



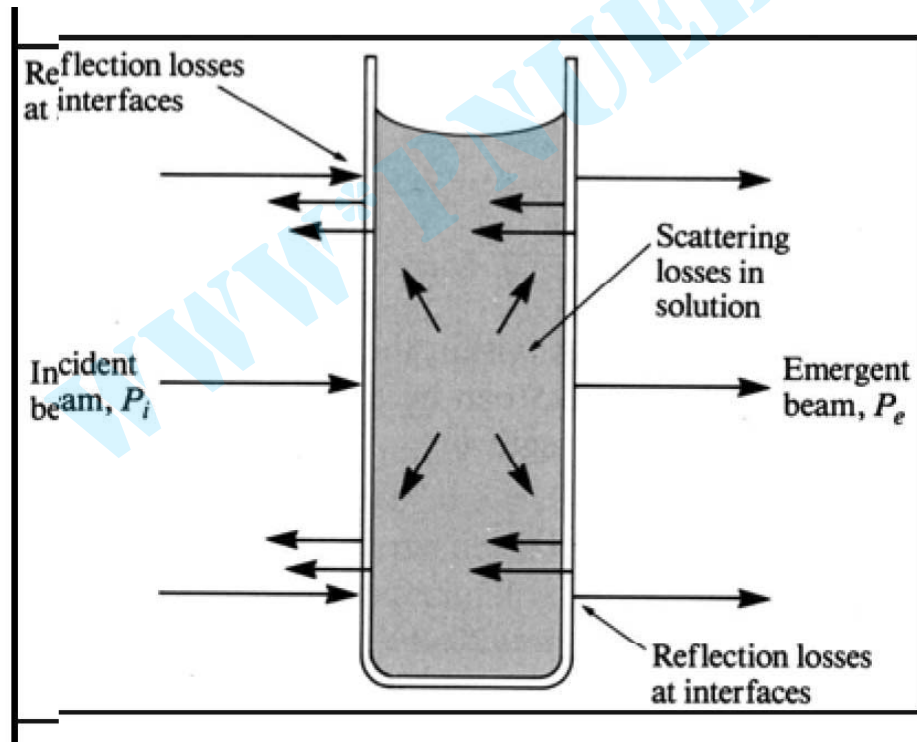
نورهای سرگردان باعث انحراف منفي از قانون بير مي شود.



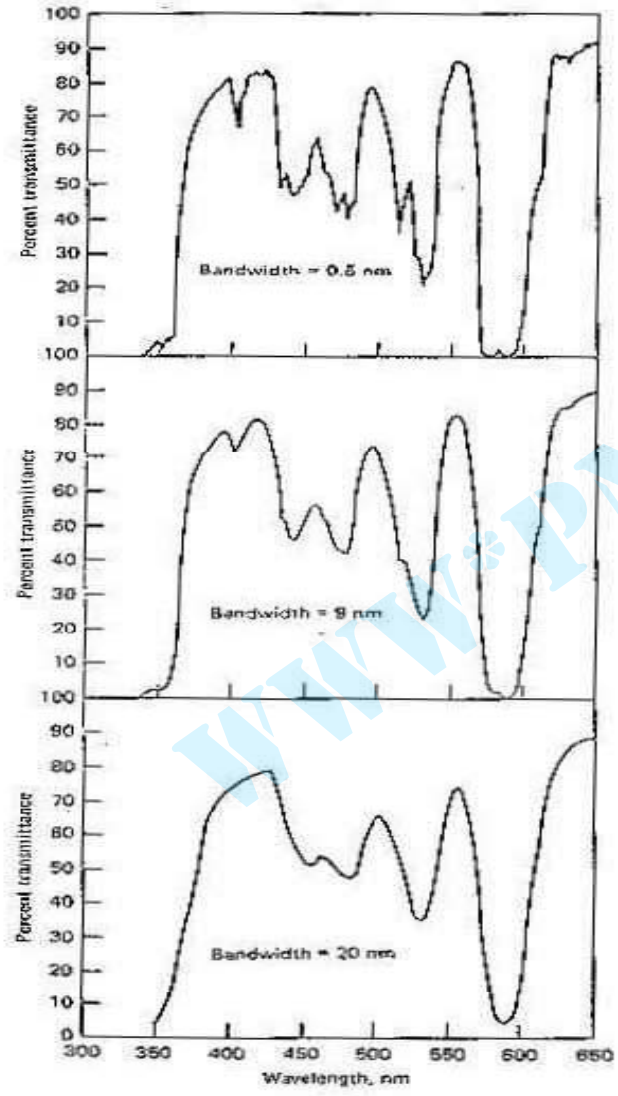
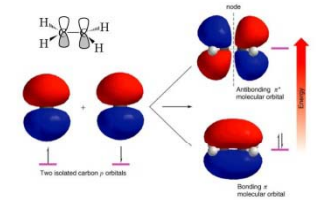
اتلاف تابش به خاطر پدیده های غیر جذبی



پدیده های انعکاس و پراکندگی



اثر پهنای دریچه ورودی (slit) بر روی طیف

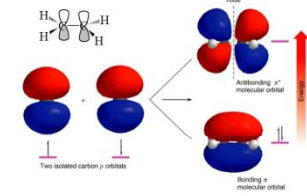


0.5 nm ●

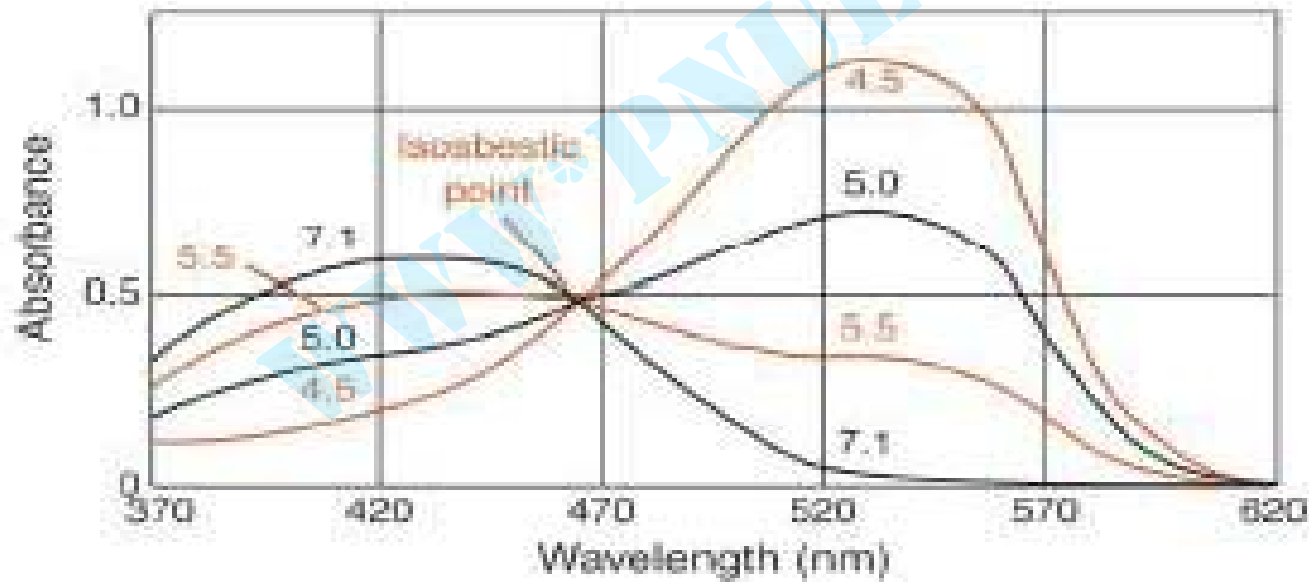
5 nm ●

20 nm ●

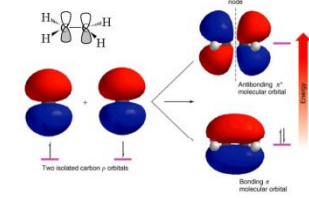
کاربرد روشهای نور طیف سنجی



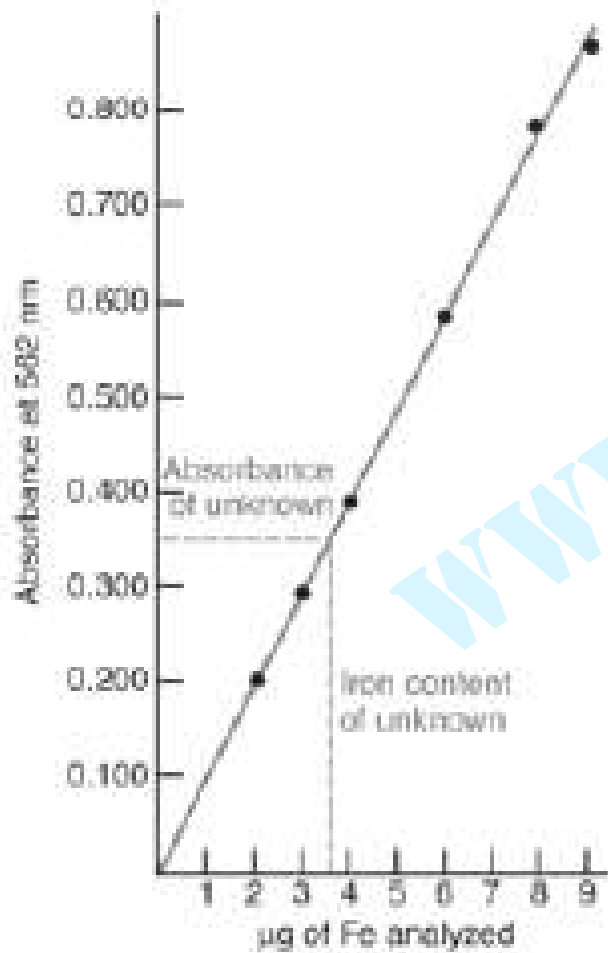
تعیین نقطه ایزوبستیک یا طوب موج هم جذب □



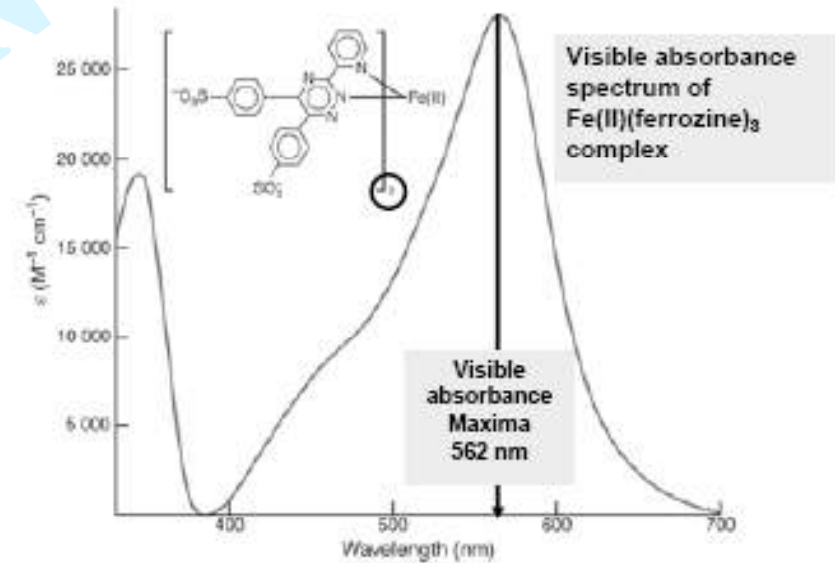
کاربرد روشهای نور طیفسنجی



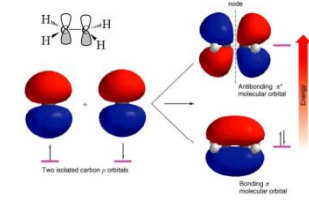
□ اندازه گیری کمی



اندازه گیری غلظت آهن (II)

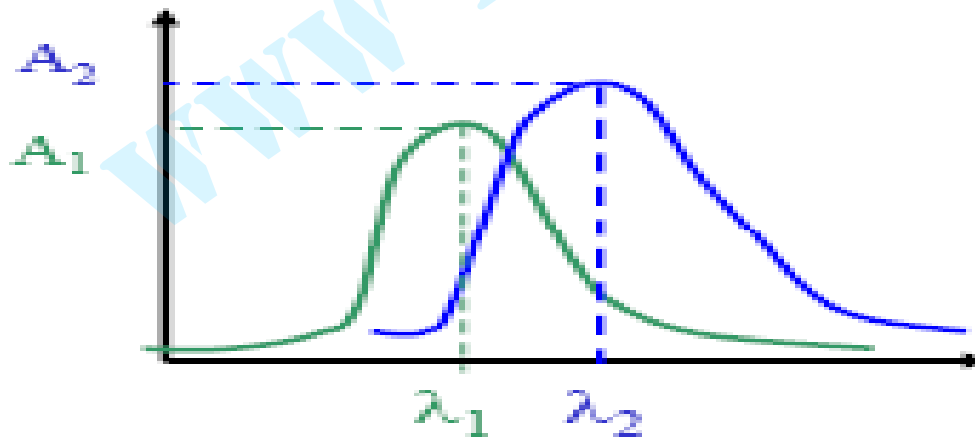


کاربرد روشهای نور طیف سنجی

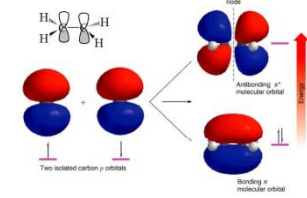


تجزیه مخلوط ها

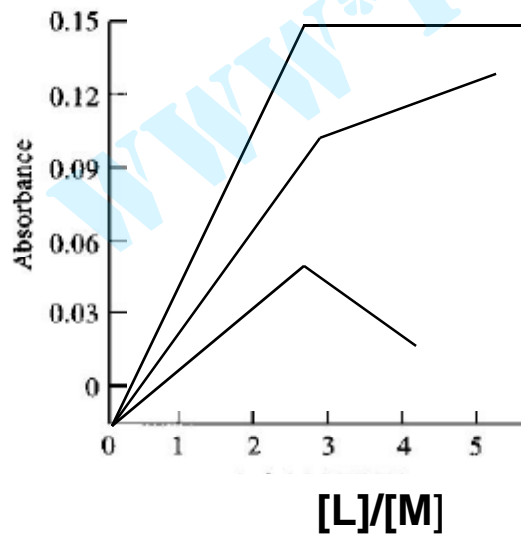
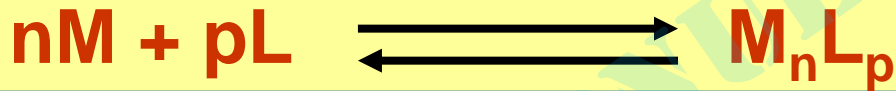
$$A = \varepsilon_1 c_1 b + \varepsilon_2 c_2 b$$



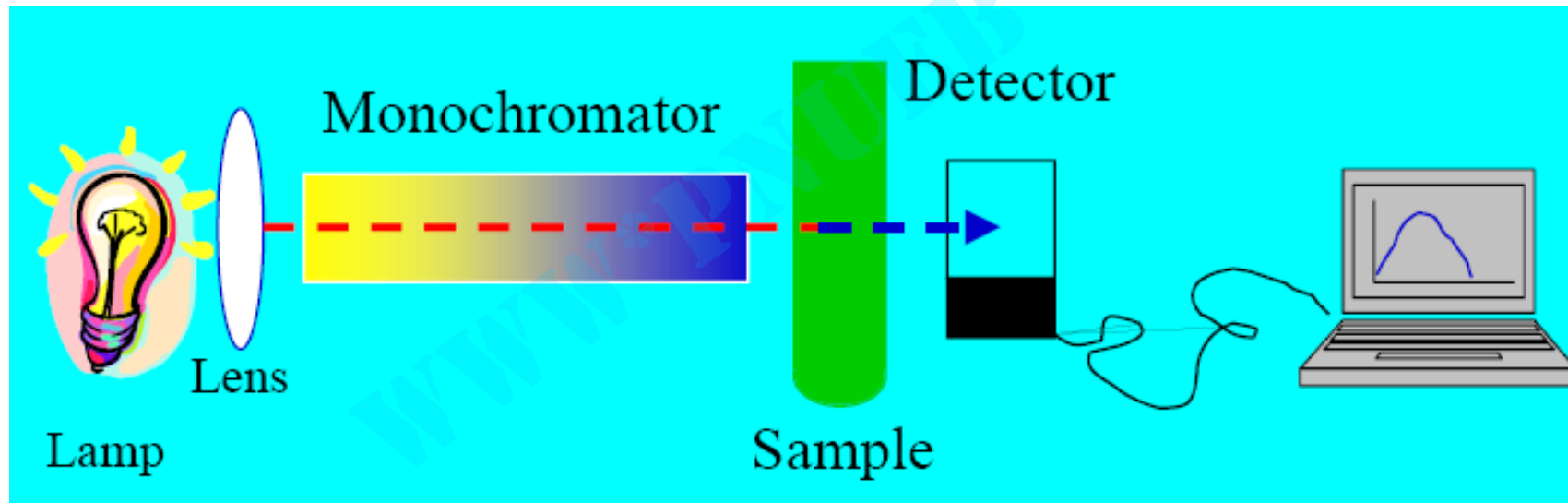
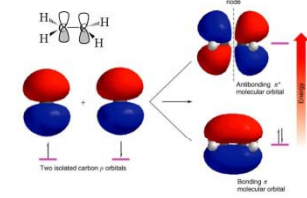
کاربرد روشهای نور طیف سنجی



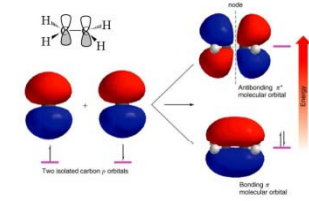
تعیین استوکیومتری واکنشها □



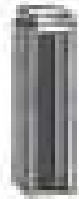
دستگاهوری در طیف بینی Uv-Vis



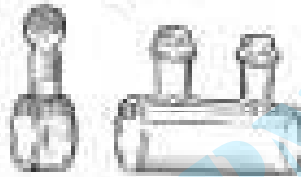
سلول ہا



Standard
1-cm path



Cylindrical



Micro cells



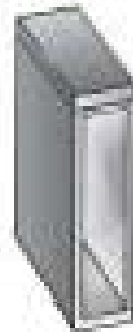
5-mm
path



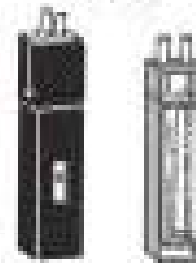
1-mm
path



20-mm path



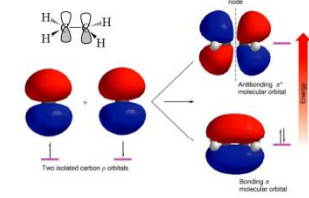
Flow



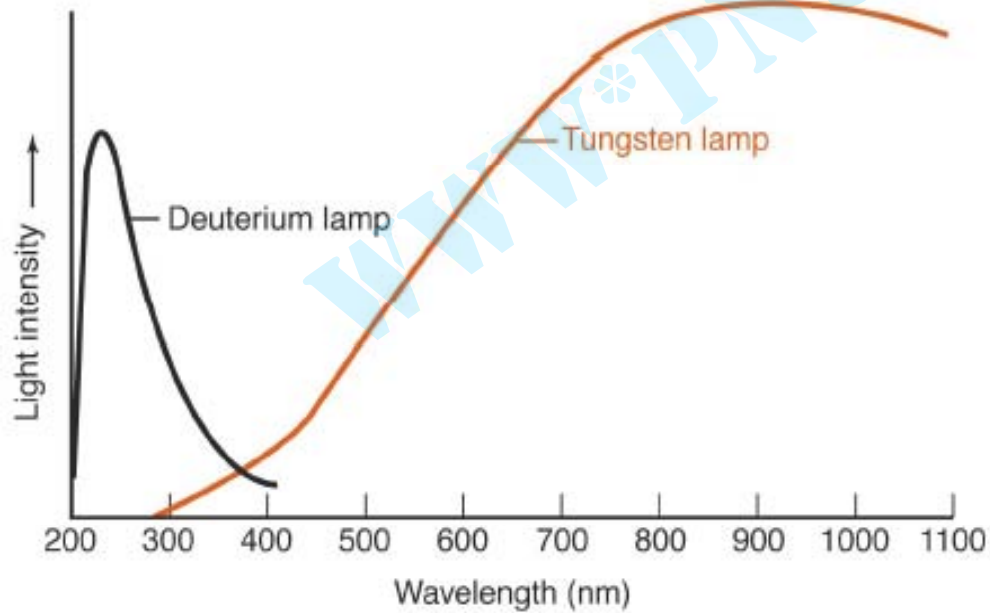
Thermal



منابع تابش

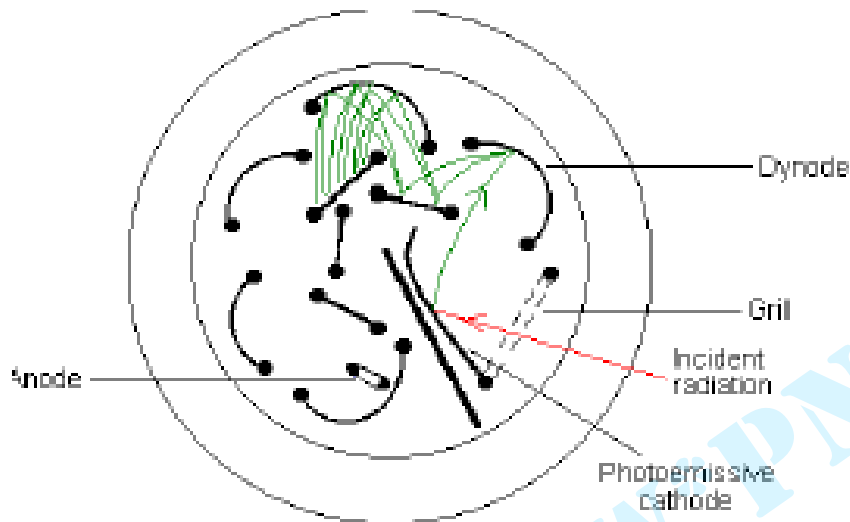
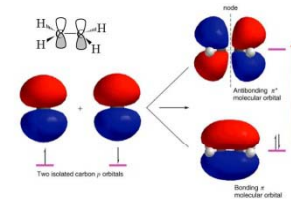


- لامپ بخار جیوه
- لامپ تنگستن
- لامپهای تخلیه الکتریکی هیدروژن و دوتریم

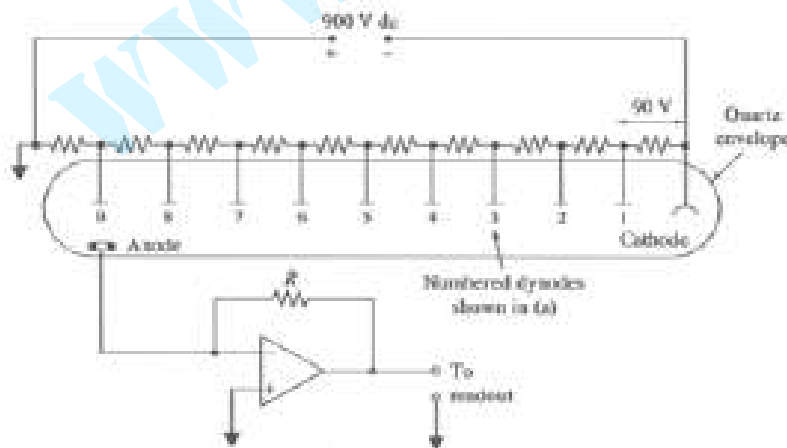


photomultiplier

فتو تکثیرکننده

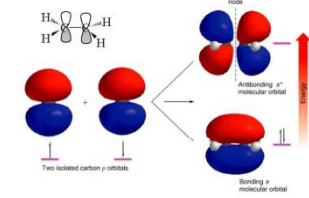


الکترونهاي خارج شده از فتو کاتد به وسیله يك میدان الكتریکی سرعت می گیرند و به داینود برخورد می کنند تا الکترونهاي بیشتری را خارج کنند. این اثر آبشار مانند ممکن است ۹ تا ۱۶ مرحله داشته باشد.

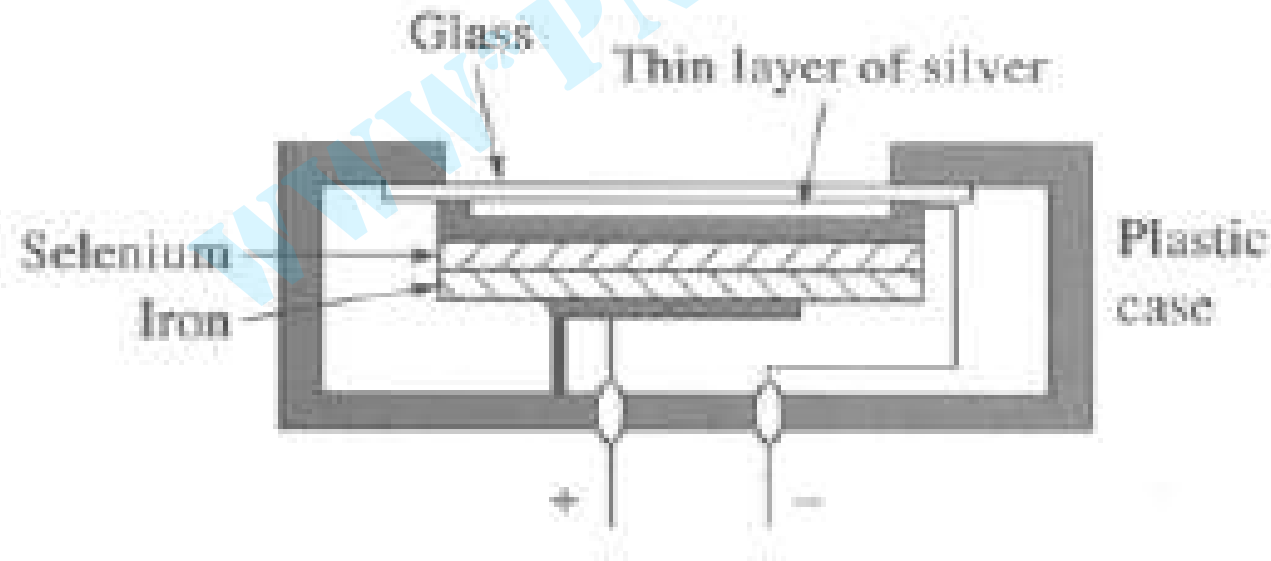


Photovoltaic cells

سلولهای فتوولتایی

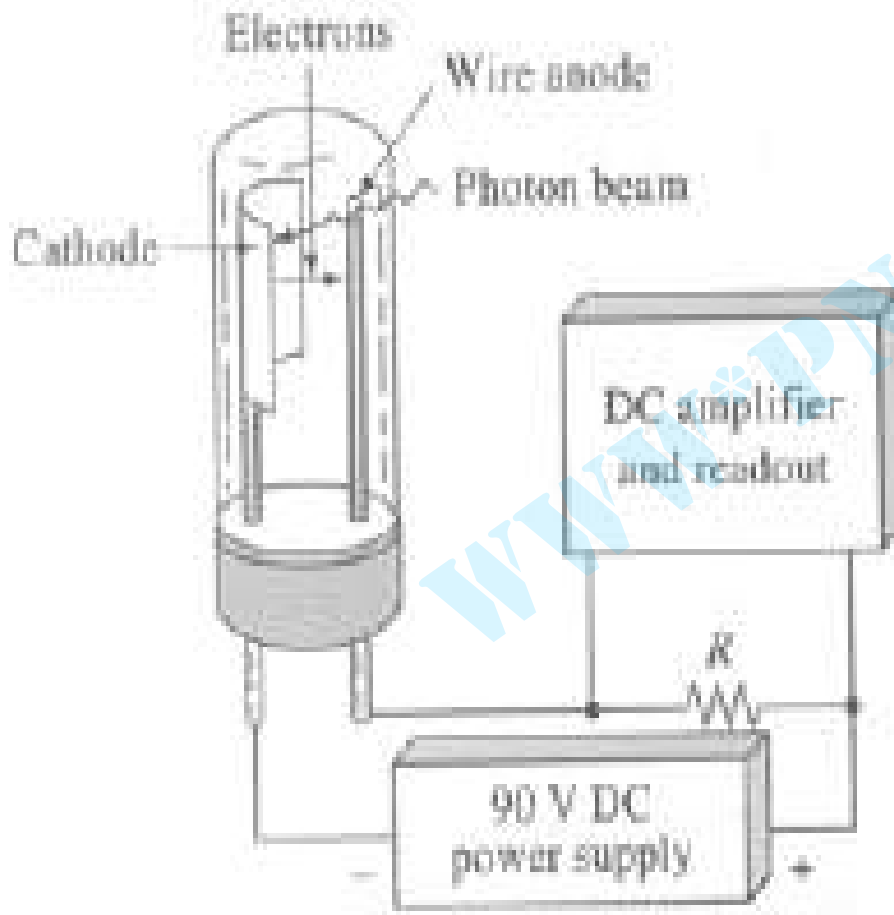
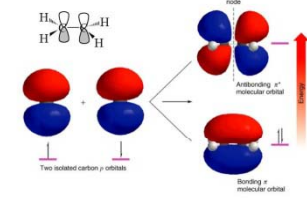


این دستگاه شدت فوتونها را بوسیله ولتاژی که در لایه نیمه هادی ایجاد می شود اندازه گیری می کند.



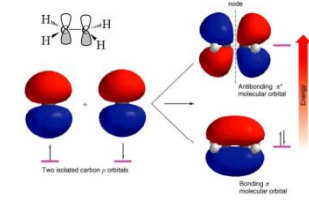
Phototubes

فتو لوله

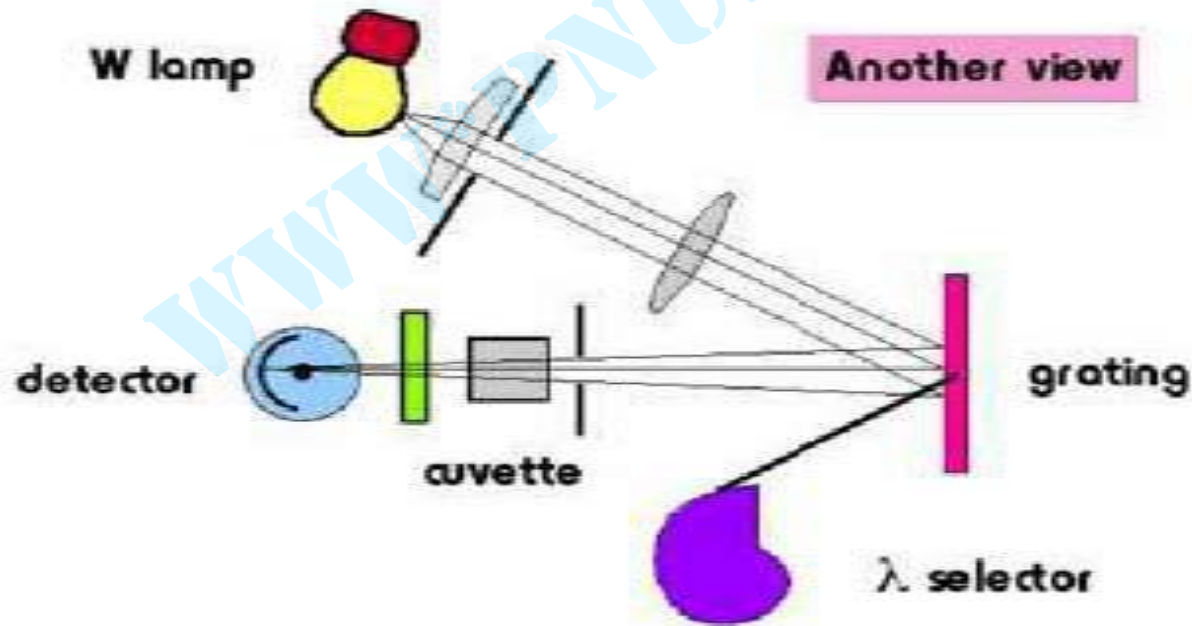


در این آشکارساز فوتونهای پر انرژی در برخورد با کاتد، الکترونها را جدا می کنند. جریان الکتریکی سیستم با شدت فوتونها نسبت مستقیم دارد.

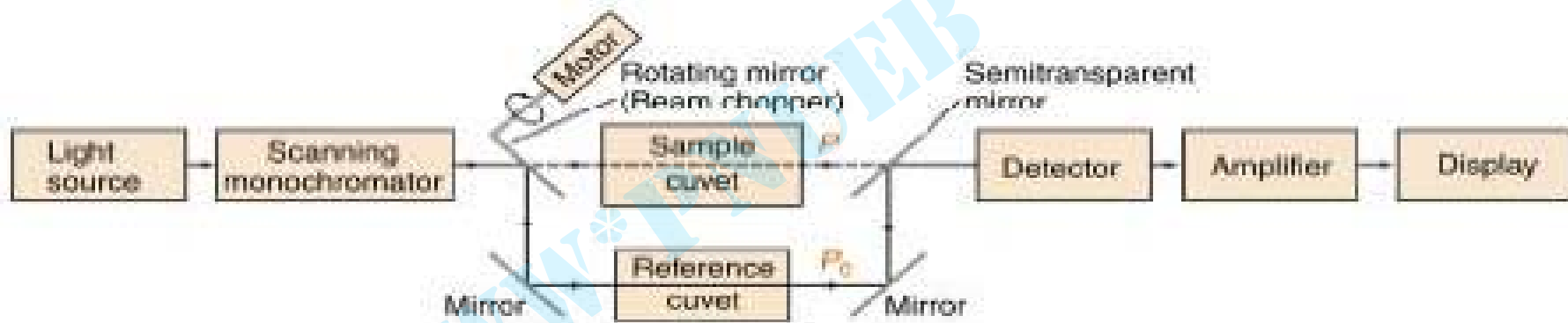
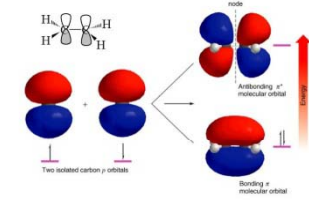
طیف نورسنجیهای تک پرتویی



Single beam spectrophotometer

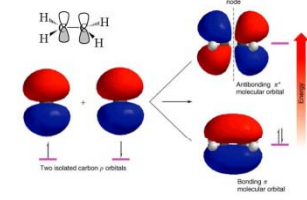


طیف نورسنجیهای تک پرتوی

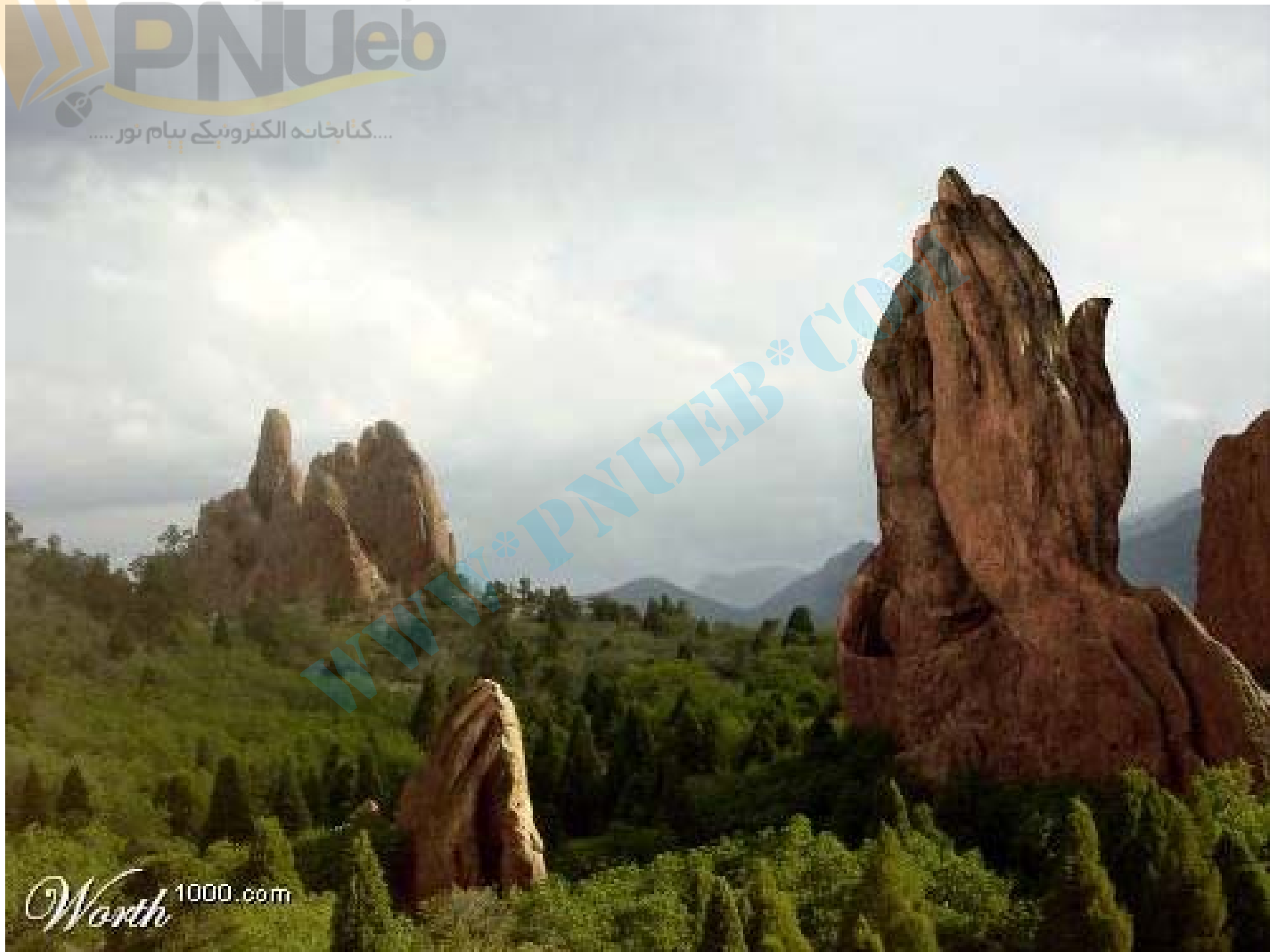


WWW.PNUEB.COM

دستگاه فوتومتر



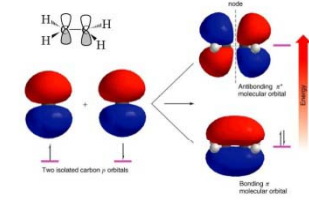
www.pnuueb.com



طیف بینی مادون قرمز و رامان

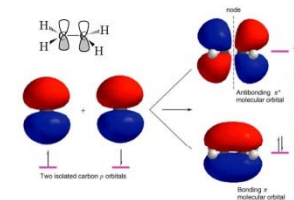


هدف از این فصل



- آشنایی کامل با روشهای طیف بینی IR
- آشنایی با اصول طیف بینی رامان
- آشنایی با دستگاهوری طیف سنج IR
- کاربرد طیف بینی IR و رامان در تجزیه های کیفی و کمی

WWW.PNUEB.COM



مقدمه ای بر طیف بینی مادون قرمز

◆ تابش الکترو مغناطیس

◆ درجه آزادی ارتعاشی

◆ نوسانگر هارمونیک

◆ تقسیم بندی ارتعاشها

◆ انواع ارتعاشهای خمشی

◆ قواعد گزینش

◆ طیف جذبی و عبوری

◆ ناحیه اثر انگشتی

◆ پیچیدگیهای طیف IR

◆ دستگاهوری در طیف بینی زیر قرمز

◆ منابع تابش IR

◆ تکفام ساز

◆ آشکار سازها یا مبدلهای مادون قرمز

◆ طیف سنجهای تبدیل فوریه مادون قرمز

◆ طیف حوزه زمانی

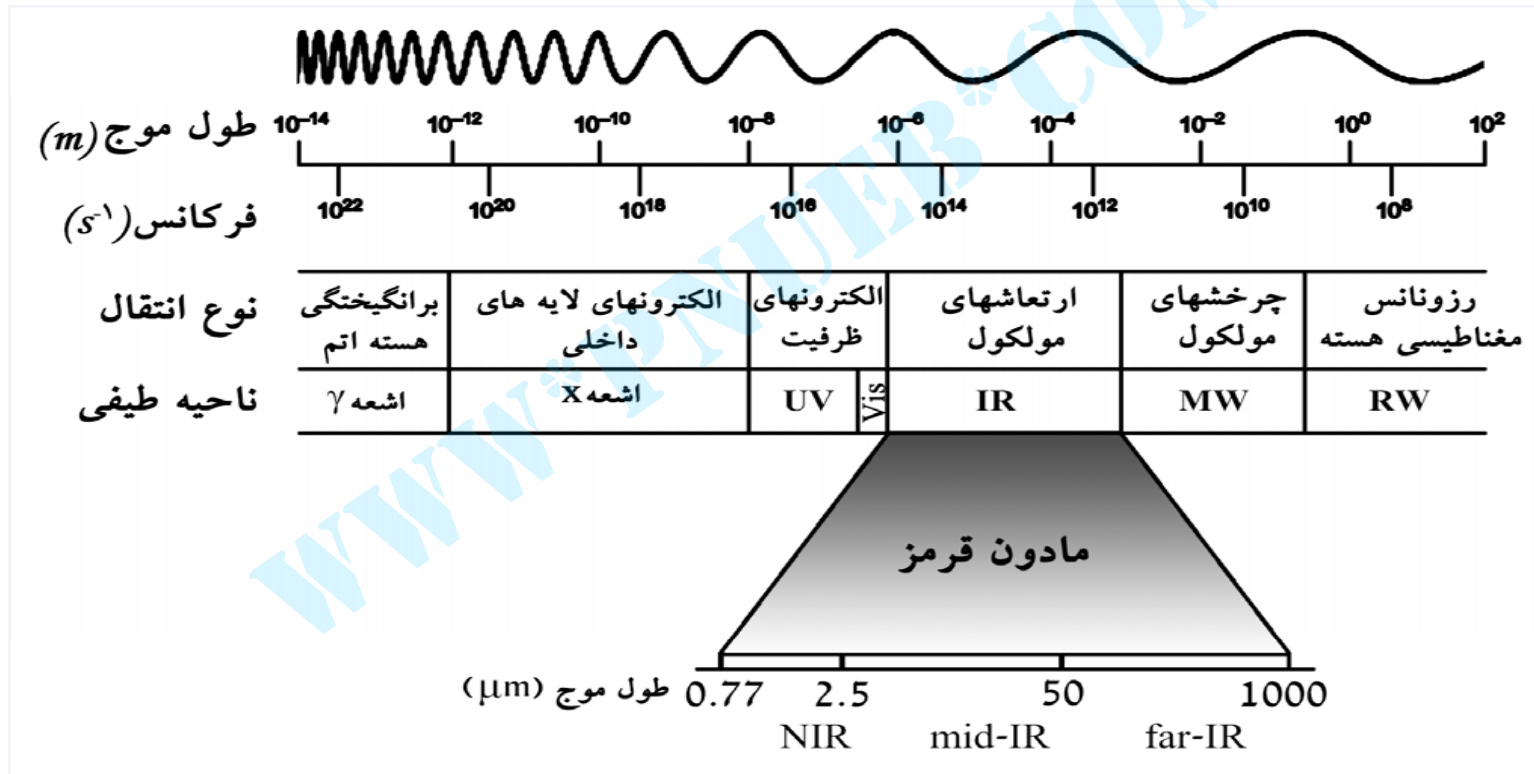
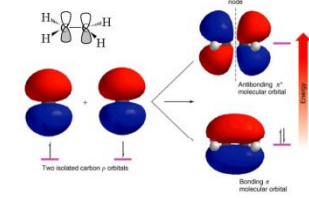
◆ تداخل سنج مایکلسون

◆ مزایای طیف تبدیل فوریه

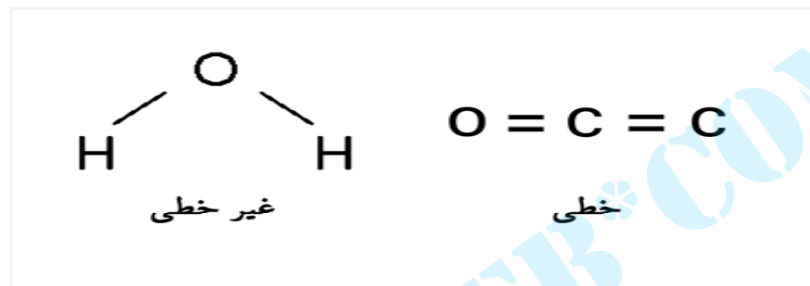
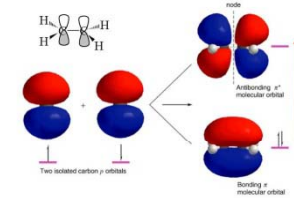
◆ آماده سازی نمونه

◆ طیف بینی رامان

تابش الکترومغناطیس

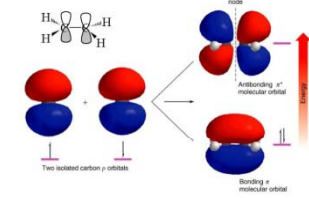


درجه آزادی ارتعاشی

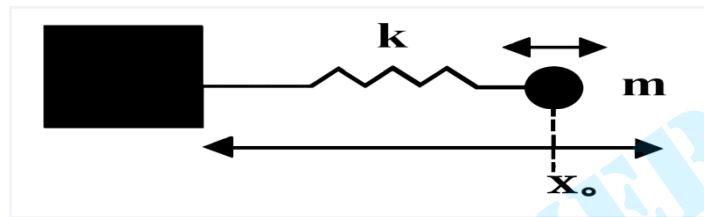


درجه آزادی	خطی	غیر خطی
انتقالی	۳	۳
چرخشی	۲	۳
ارتعاشی	$3N-5$	$3N-6$
کل	$3N$	$3N$

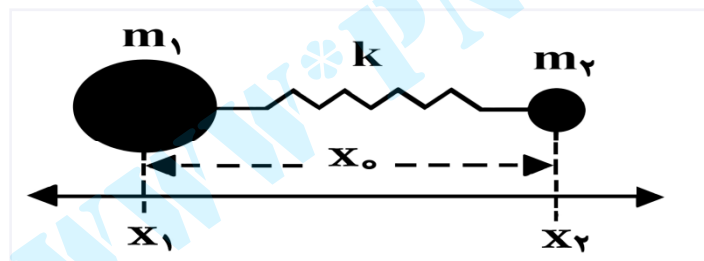
نوسانگر هارمونیک



فترهارمونیک متصل به دیوار



نوسان کننده هارمونیک متصل به دو جرم



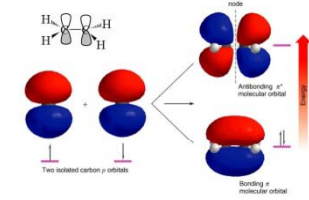
$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$$

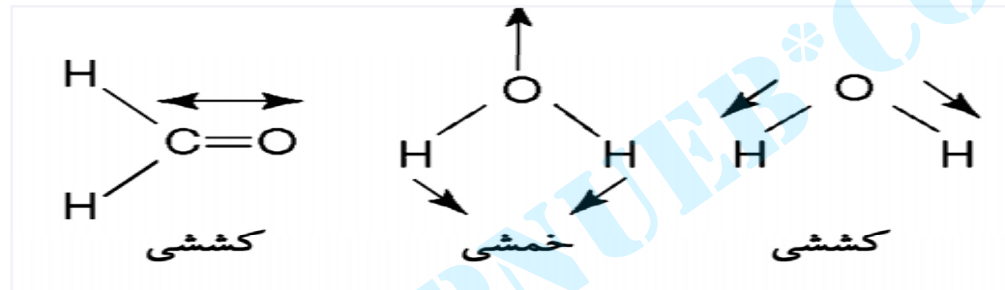
$$\bar{v} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$\bar{v} = 1302 \left(\frac{k}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}}$$

تقسیم بندی ارتعاشها



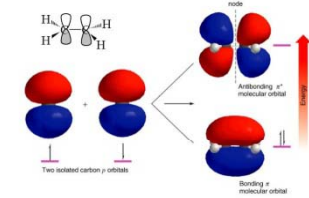
ارتعاشهای کششی و خمشی



ارتعاشهای کششی متقارن و نامتقارن

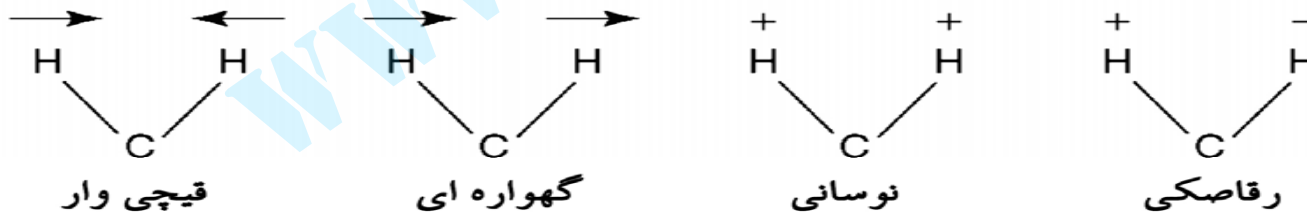


انواع ارتعاشهای خمشی

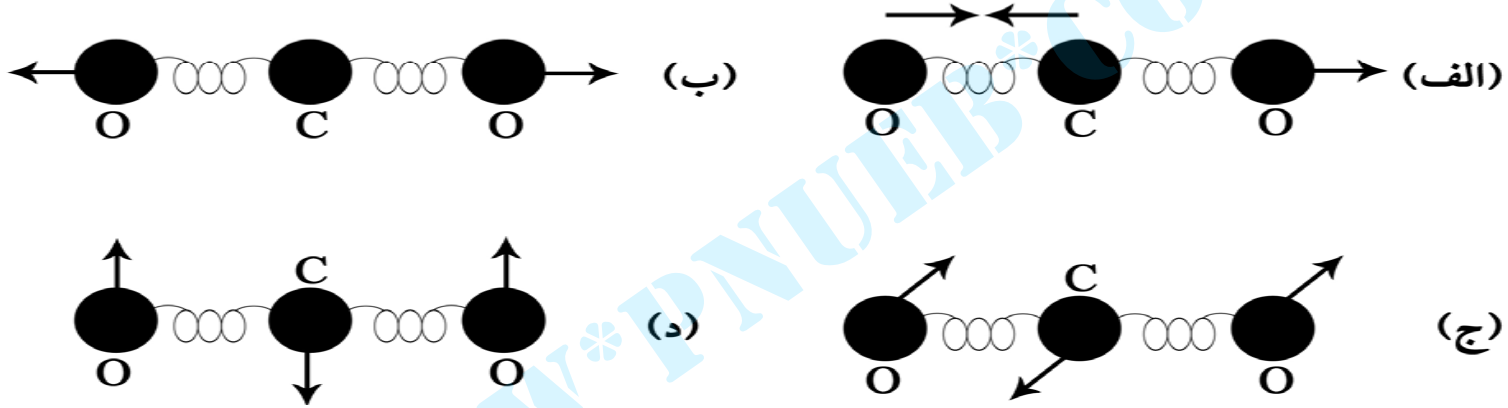
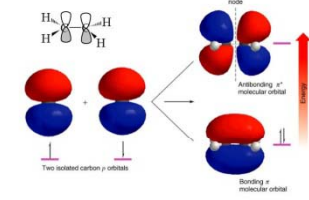


- ارتعاشهای قیچی وار
- ارتعاشهای گهواره ای
- ارتعاشات نوسانی
- ارتعاشهای رقاصکی

ارتعاشهای خمشی گروه CH_2

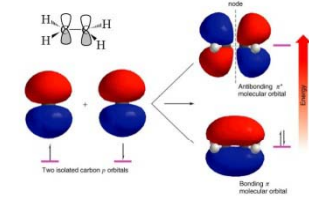


شیوہ های ارتعاشی مولکول CO_2



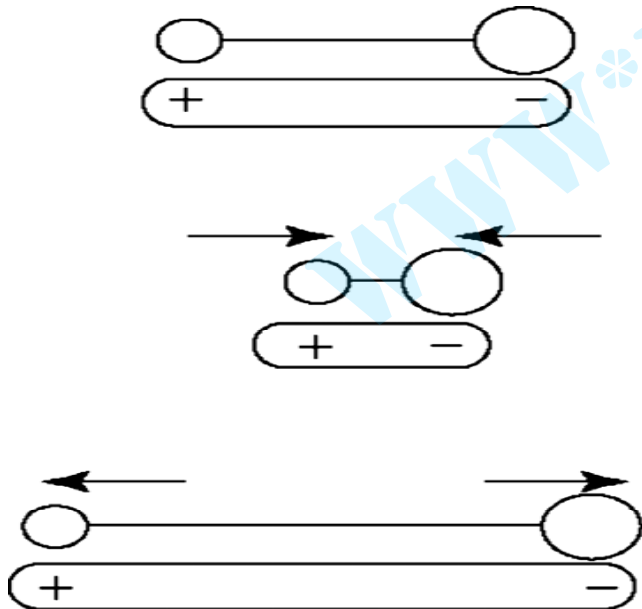
WWW.PNUEB.COM

قواعد گزینش

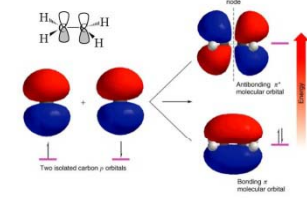


یک مولکول در صورتی تابش مادون قرمز را جذب می کند که تغییر شیوه ارتعاشی آن باعث تغییر در گشتاور دو قطبی مولکول شود.

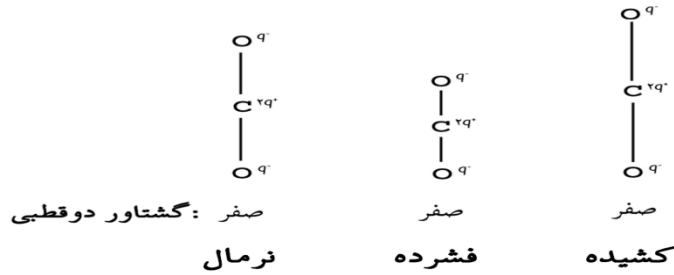
$$\mu = qr$$



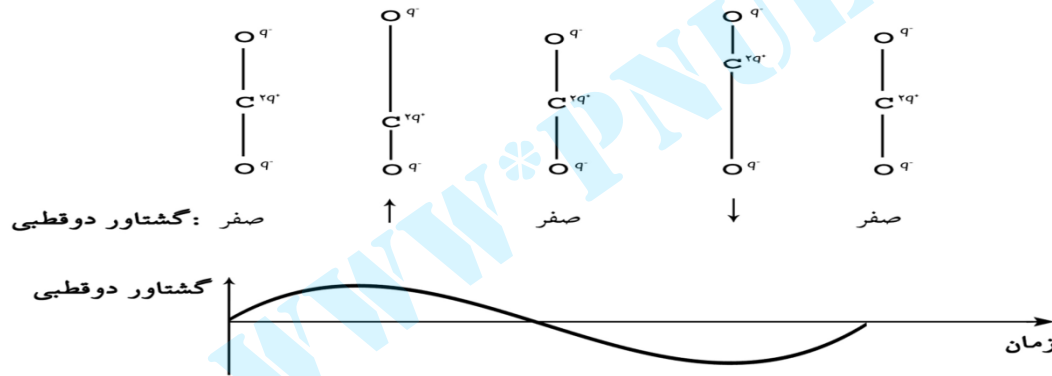
تغییر در گشتاور دو قطبی یک مولکول دو اتمی ناجور هسته



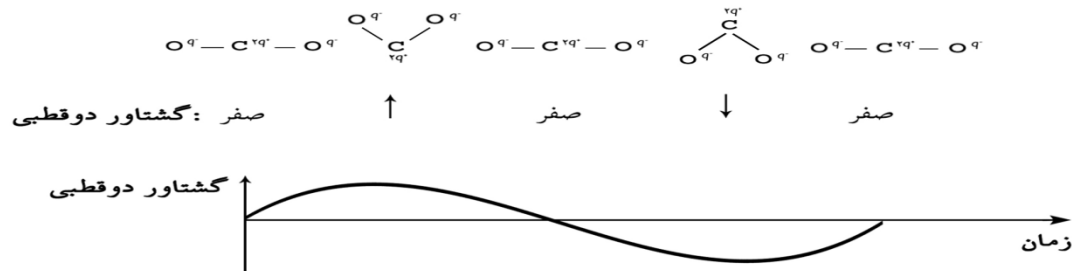
الف) ارتعاشهای کششی متقارن



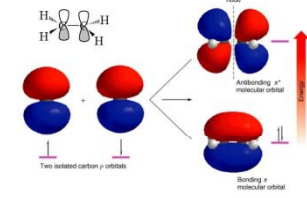
ب) ارتعاشهای کششی نامتقارن



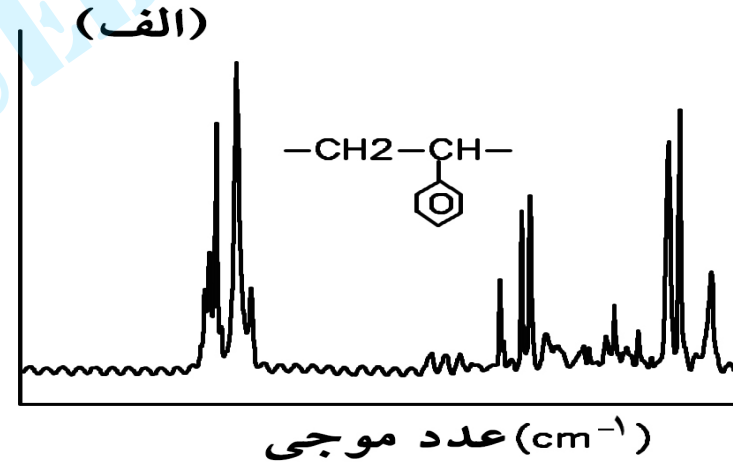
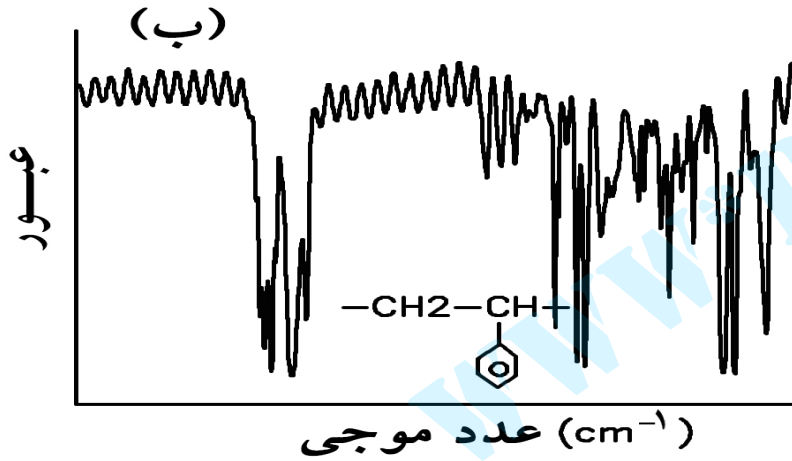
ج) ارتعاشهای خمشی متقارن



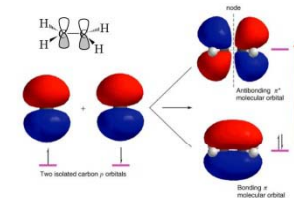
طیف جذبی و عبوری IR



طیف جذبی (الف) و عبوری (ب) پلی استیرین



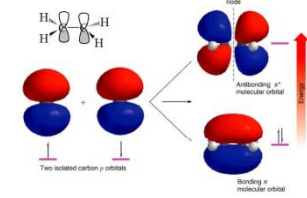
ناحیه اثر انگشتی



Fingerprint Region

در فرکانسهای ناحیه $600-1300 \text{ cm}^{-1}$ ، اختلافهای ناچیز ساختاری یک مولکول باعث تغییر قابل ملاحظه ای در پیکهای جذبی می شود. به این ناحیه ویژه که هر مولکول مانند اثر انگشت، الگوی خاصی را در طیف ایجاد می نماید ناحیه "اثر انگشتی" می گویند

IR پیچیدگی طیفهای

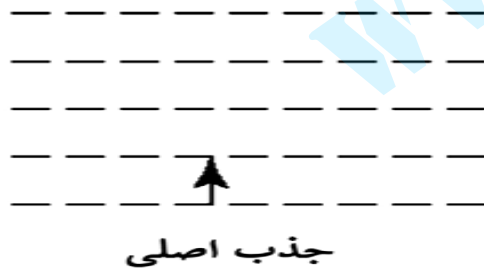


Overtone

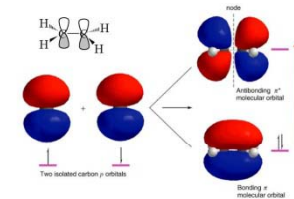
اورتون ●

جذبهای اورتون بر اثر برانگیختگی از حالت پایه به ترازهای انرژی بالاتر صورت می‌گیرند، که تقریباً ضریبی از فرکانس جذب اصلی می‌باشند.

سطوح انرژی برای پیکهای اصلی و اورتون



IR پیچیدگی طیفهای



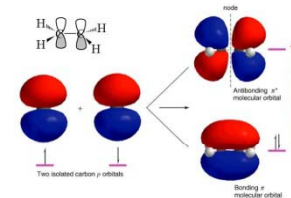
● فرکانس ترکیبی

وقتی دو فرکانس ارتعاشی در یک مولکول به طور همزمان انرژی جذب کنند، فرکانس جدیدی بوجود می آید که آن را فرکانس ترکیبی می گویند.

● فرکانس تفاضلی

در جذبهای تفاضلی، فرکانس مشاهده شده از اختلاف بین دو جذب ادغام شده ناشی می شود.

IR پیچیدگی طیفهای



Fermi Resonance

● رزونانس فرمی

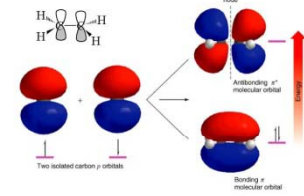
دو فرکانس ارتعاشی نزدیک به هم در یک مولکول می‌توانند در رزونانس باشند که این پدیده را رزونانس فرمی می‌گویند.

Coupling

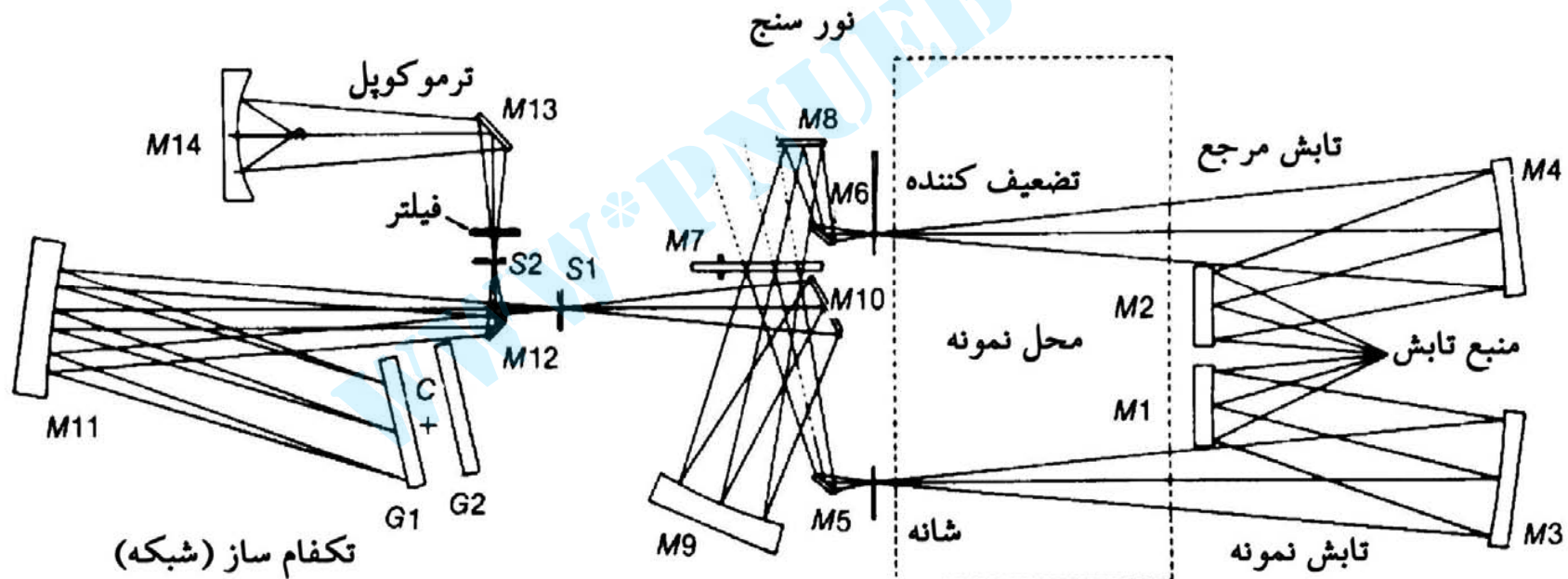
◆ جفت شدن

ارتعاشها در اسکلت مولکول می‌توانند جفت شوند؛ چنین ارتعاشهایی به یک یا دو پیوند محدود نمی‌شوند بلکه ممکن است قسمت بزرگی از اسکلت کربنی و اتمهای اکسیژن و نیتروژن (در صورت وجود) را شامل شوند

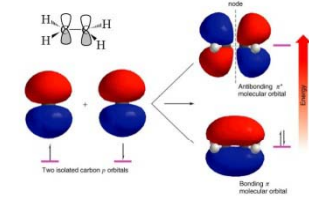
دستگاه‌هوری در طیف بینی زیر قرمز



مسیر نوری یک طیف‌سنج دو پرتوی IR



دستگاه‌ه‌وری در طیف بینی زیر قرمز



منبع تابش IR

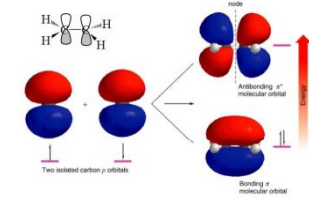
تکفام ساز

آشکارساز یا مبدلهای مادون قرمز

ثبات

WWW*PNUEB*COM

منابع تابش IR



The Global Source

منبع گلوبار: 

این منبع تابش میله ای از جنس سیلیکون کاربید (SiC) با قطر ۵ mm و طول ۵۰ mm می باشد

The Nernst

تابشگر نرنست: 

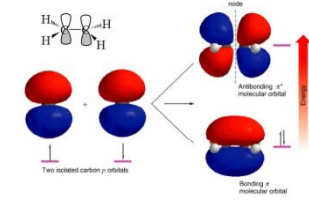
این وسیله شامل سیلندری متشکل از اکسید عناصر خاکهای نادر مانند Erbium ، Yttrium ، Zirconium می باشد.

Nichrome wire

پیچه نیکروم: 

پیچه نیکروم که آلیاژی از نیکل و کروم می باشد ، شدت پایین تری نسبت به تابشگر نرنست و گلوبار دارد ولی دوام آن بهتر می باشد. این منبع تا دمای حدود 1100°K حرارت داده می شود.

منابع تابش IR



☛ قوس جیوه:

این منبع برای ناحیه مادون قرمز دور ($\lambda > 5.0 \mu\text{m}$) مناسب می باشد.

The Tungsten Filament

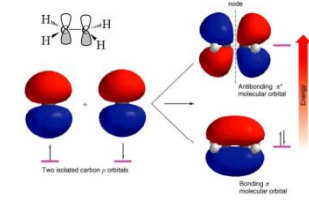
☛ لامپ فیلمان تنگستن:

لامپ فیلمان تنگستن ، ساده ترین منبع تابش برای ناحیه IR نزدیک در ناحیه cm^{-1} ۴۰۰۰-۱۲۸۰۰ می باشد.

The Carbon Dioxide Laser

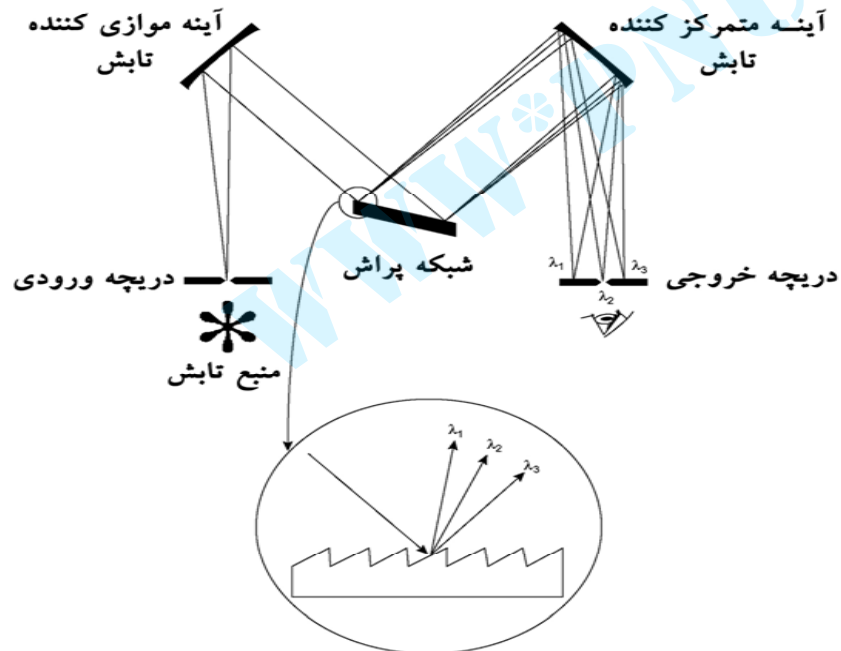
☛ منبع لیزر CO_2 :

تکفام ساز

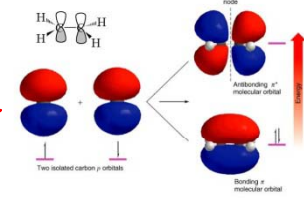


در دستگاه های مادون قرمز نمونه قبل از مونوکروماتور قرار دارد تا مقدار تابشهای سرگردان به حداقل برسد.

مشکل نورهای سرگردان در ناحیه مادون قرمز جدی تر از ناحیه Uv-Vis می باشد.



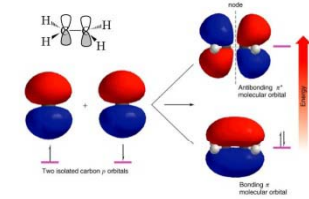
آشکار سازها یا مبدل‌های مادون قرمز



مراحل تبدیل دستگاهی یک سیستم جذبی



آشکار سازها یا مبدل‌های مادون قرمز



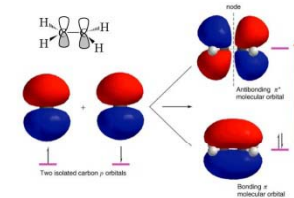
آشکارسازهای گرمایی: Thermal Detectors

در آشکارساز گرمایی پاسخ به اثر گرمایی تابش مربوط می‌شود و بیشتر برای نواحی IR با طول موج کوتاه (IR نزدیک) مفید می‌باشد.

Thermocouple

ترموکوپل:

یک ترموکوپل از دو سیم فلزی ناهمسان مانند بیسموت و آنتی موان که از یک سو به همدیگر متصلند تشکیل شده است. سطح اتصال سیمها توسط یک اکسید فلزی سیاه رنگ پوشیده می‌شود. تغییر دمای اتصال بین دو سیم باعث ایجاد یک اختلاف پتانسیل الکتریکی بین دو سیم می‌شود. این اختلاف پتانسیل تقویت و اندازه‌گیری می‌شود.



آشکار سازها یا مبدل‌های مادون قرمز

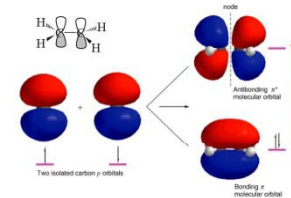
ترمیستور یا بولومیتر

بولومیتر یک نوع ترمومتر مقاومتی می‌باشد که از اکسید متخلخل فلزاتی مانند پلاتین، نیکل و یا از یک نیمه‌هادی ساخته شده است. چنانچه از نیمه هادی استفاده شود، بولومیتر را ترمیستور می‌گویند.

آشکارساز پنوماتیکی

اساس این مبدل‌ها، تغییرات حجم یک گاز یا مایع نسبت به تغییرات دما می‌باشد.

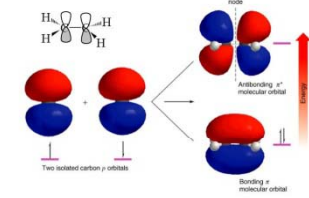
آشکار سازها یا مبدل‌های مادون قرمز



Pyroelectric

آشکارسازهای پیروالکتریک

آشکارساز از یک ماده پیروالکتریک مانند تری گلیسین سولفات ،
 لیتیم نیوبات (**LiNbO3**) یا لیتیم تانتالات (**LiTaO3**) ساخته شده‌اند. در این وسایل ماده پیروالکتریک در بین دو
 صفحه خازن قرار می‌گیرد. وقتی ماده پیروالکتریک در معرض تابش IR قرار گیرد ، تغییری در ساختار بلوری آن به وجود می‌آید
 و در نتیجه توزیع بار در سطح بلور به هم می‌خورد و باعث تغییر در ظرفیت خازن می‌شود. با اندازه‌گیری و تقویت پتانسیل یا
 جریان خازنی ، توان تابش IR تابیده شده را می‌توان بدست آورد.

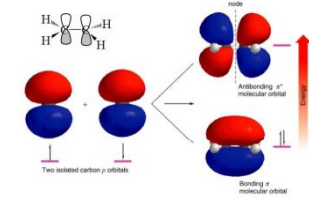


آشکار سازها یا مبدل‌های مادون قرمز

مشخصات آشکارسازهای گرمایی

آشکارساز	حساسیت	گسترده طیفی (μm)	زمان پاسخ دهی (ms)	خروجی
پنوماتیکی	2×10^9	8/0-1000	2-30	جابجایی یا ظرفیت خازن
ترموکوپل	10^9	8/0-40	10-20	ولتاژ
ترمیستور	$1/1 \times 10^9$	8/0-40	1-20	تغییر مقاومت
پیروالکتریک	3×10^8	3/0-1000	$1 >$	جریان

آشکار سازها یا مبدل‌های مادون قرمز

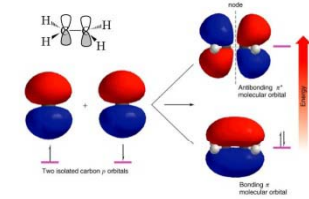


Photon

آشکارسازهای فوتونی Detectors

- وسيله هاي نشرفوتون مانند فوتومولتي پلايرها و فوتوتوپها
- وسيله هاي اتصال - pn مانند فوتودیودها و فوتوترانزیستورها
- سلولهای فوتورسانا
- سلولهای فوتوولتائیک

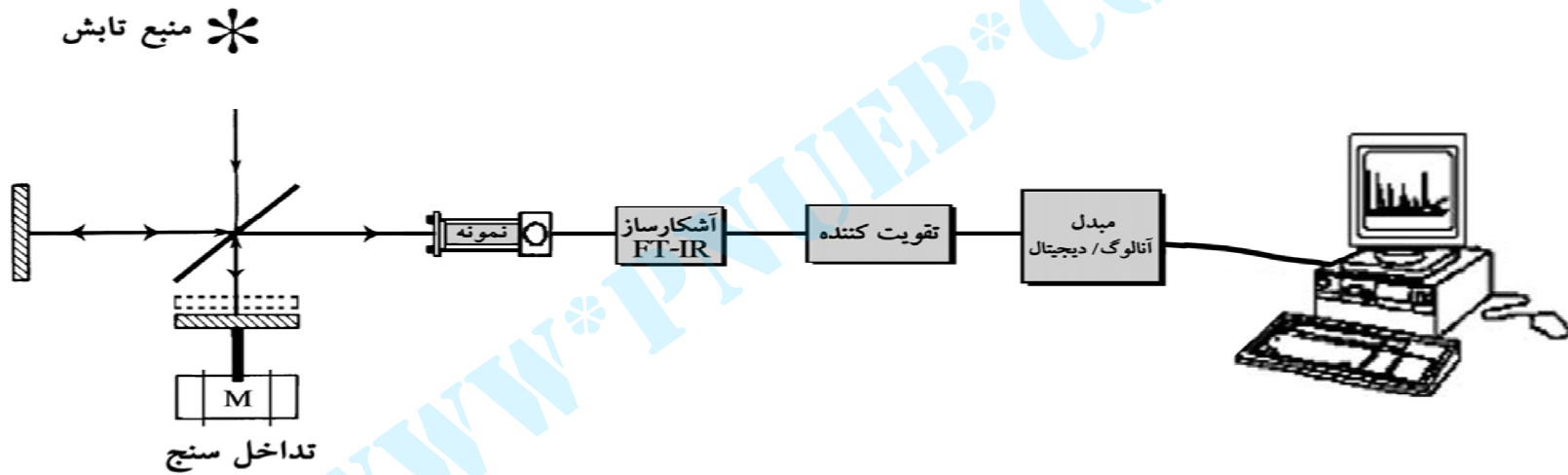
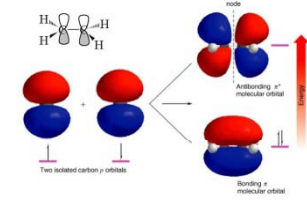
ثبات

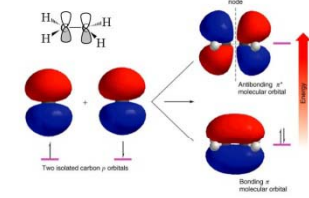


در طیف سنج IR قلم ثبات به تضعیف کننده (attenuator) متصل است در نتیجه آنچه که دستگاه

ثبت می کند موقعیت تضعیف کننده است که همان طیف ترکیب است.

طیف سنجهای تبدیل فوریه مادون قرمز





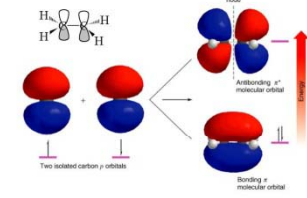
طیف حوزه زمانی و حوزه فرکانس

اطلاعات موجود در طیف به اشکال مختلف قابل ارائه است:

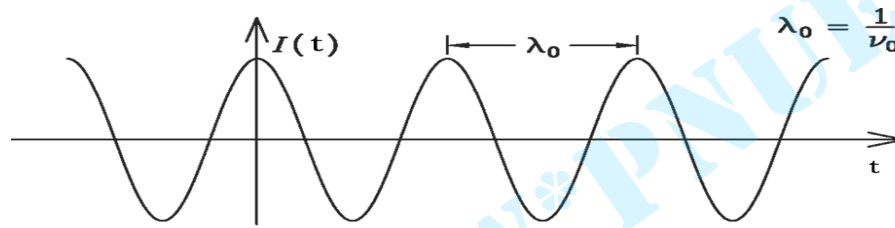
- یکی طیف حوزه زمانی یا **TDS**
- دیگری طیف حوزه فرکانس یا **FDS**

WWW*PNUEB*COM

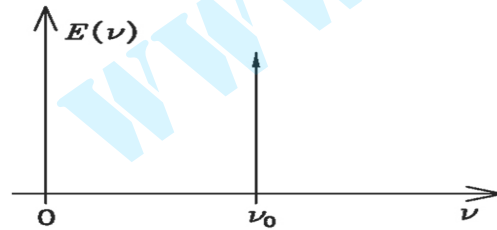
طیف حوزه زمانی و حوزه فرکانس



طیف حوزه زمانی یک منبع تکفام (الف) طیف حوزه زمان (ب) طیف حوزه فرکانس

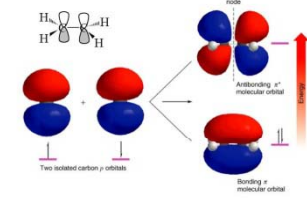


(الف)

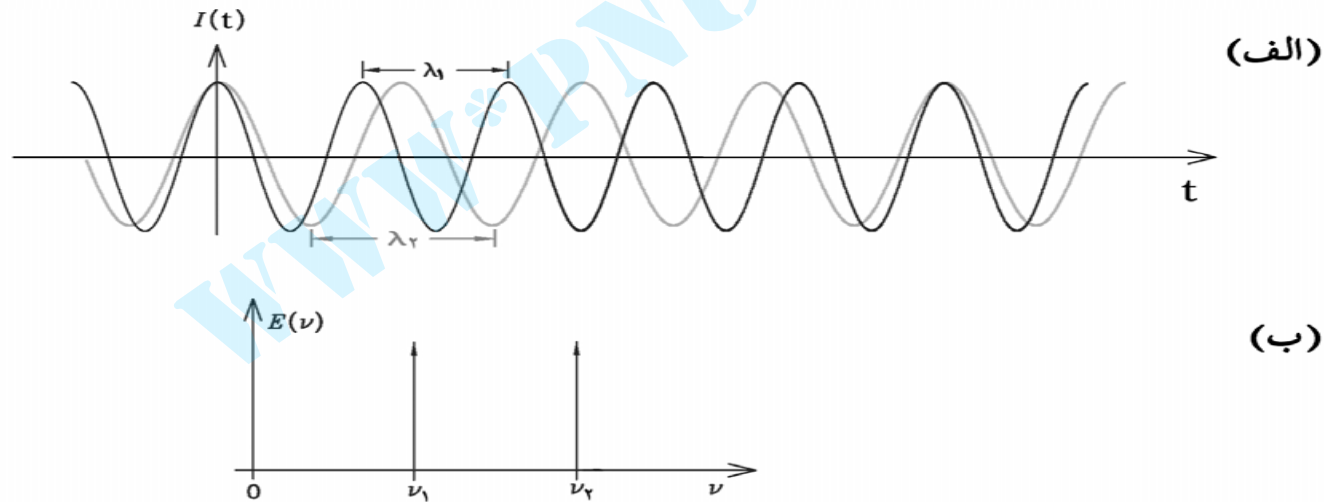


(ب)

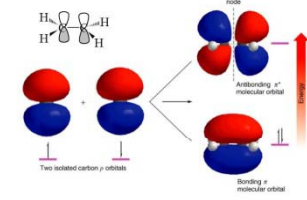
طیف حوزه زمانی و حوزه فرکانس



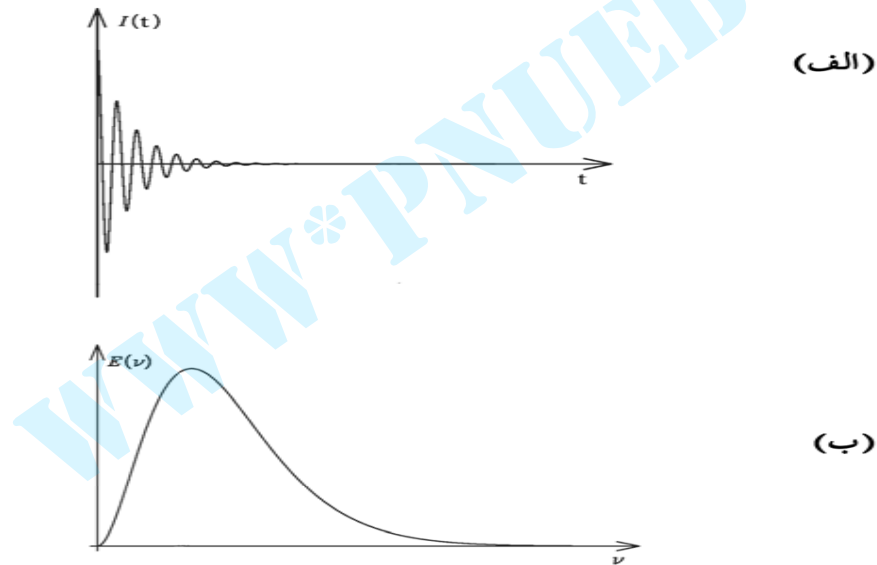
طیف حوزه زمانی (الف) و حوزه فرکانسی (ب) برای یک شعاع تابش شامل دو طول موج λ_1 و λ_2 .

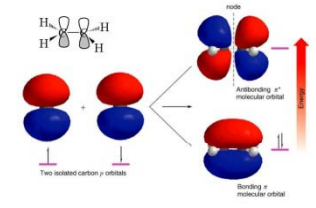


طیف حوزه زمانی و حوزه فرکانس

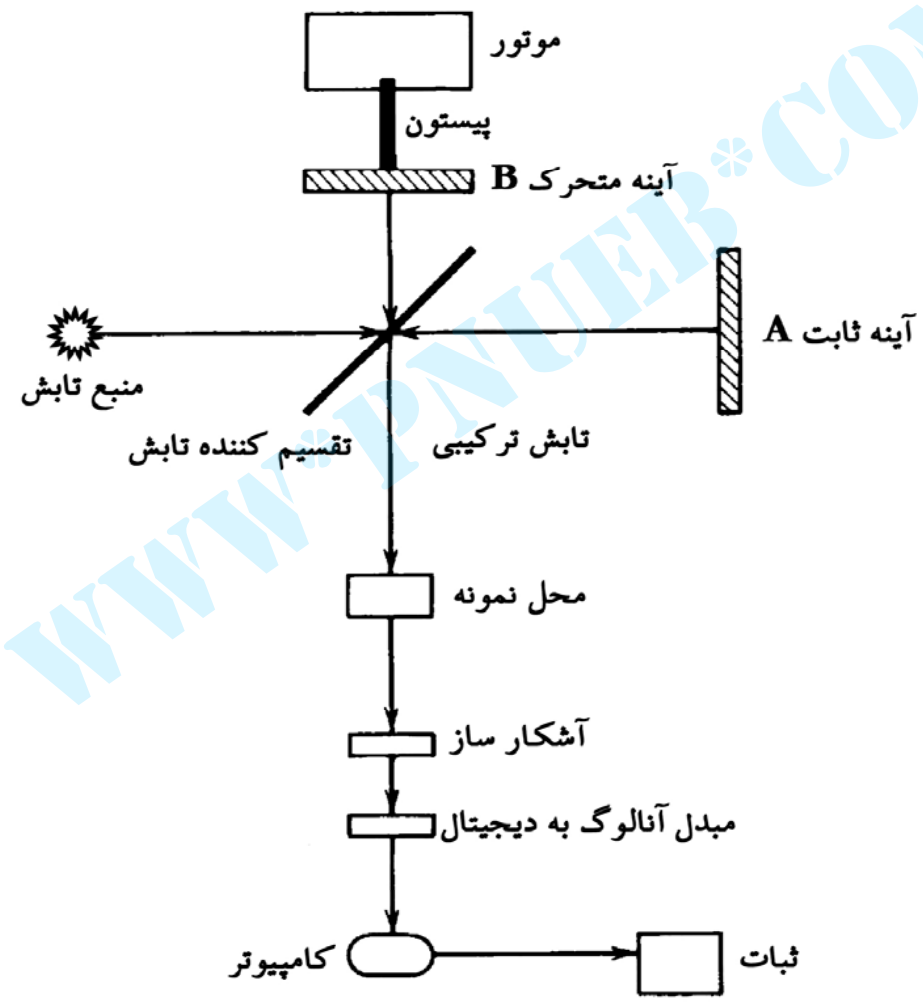


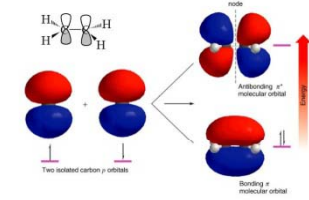
تداخل نما (الف) و طیف معمولی (ب) برای یک منبع چند فام





Michelson Interferometer



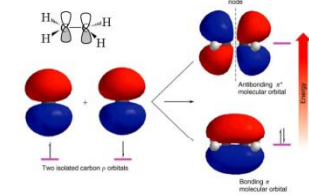


تداخل سنج مایکلسون

مثال

طیف سنجی با 10 cm^{-1} حرکت قدرت تفکیک $1/0 \text{ cm}^{-1}$ دارد. بنابراین فرکانس سیگنال حاصل از تداخل سنج مایکلسون برای تابش با طول موج $50 \mu\text{m}$ ($6 \times 10^{12} \text{ Hz}$) که سرعت حرکت آینه آن می باشد به شکل زیر محاسبه می شود.

$$f_m = \frac{v}{1/5 \times 10^0} f_{ir} \quad f_m = \frac{0/5 \text{ cm/s}}{1/5 \times 10^0 \text{ cm/s}} \times 6/0 \times 10^{12} \text{ Hz} = 200 \text{ Hz}$$



مزایای طیف تبدیل فوریه

➤ بهبود نسبت سیگنال به نویز **(S/N)**

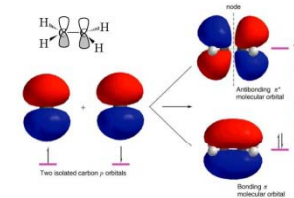
این مزیت که به بهبود نسبت سیگنال به نویز **(S/N)** در واحد زمان مربوط می شود و با ریشه دوم تعداد معدل گیریهای انجام شده متناسب است .

$$\left(\frac{S}{N} \right)_{FT} = \frac{n S}{\sqrt{n} N} = \sqrt{n} \left(\frac{S}{N} \right)_{\text{پاشنده}}$$

➤ افزایش سرعت، دقت و قدرت تفکیک

از آنجایی که در دستگاههای تبدیل فوریه **(FT)** نیازی به درجه های ورودی و خروجی و شبکه پراش نیست، تمام توان منبع می تواند به طور پیوسته به نمونه تابانده شود، بنابراین سرعت، دقت و قدرت تفکیک افزایش می یابد.

آماده سازی نمونه



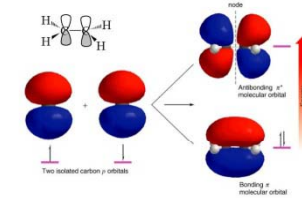
+ نمونه های مایع

آماده سازی نمونه های مایع به طور گسترده ای در طیف بینی IR استفاده می شود. بیشتر نمونه های مورد استفاده به صورت محلول می باشند ولی از مایع های خالص یا گازهای حل شده در یک حلال نیز استفاده می شود.

+ نمونه های محلول

باید حلالی انتخاب شود که تداخل طیفی با نمونه نداشته باشد.

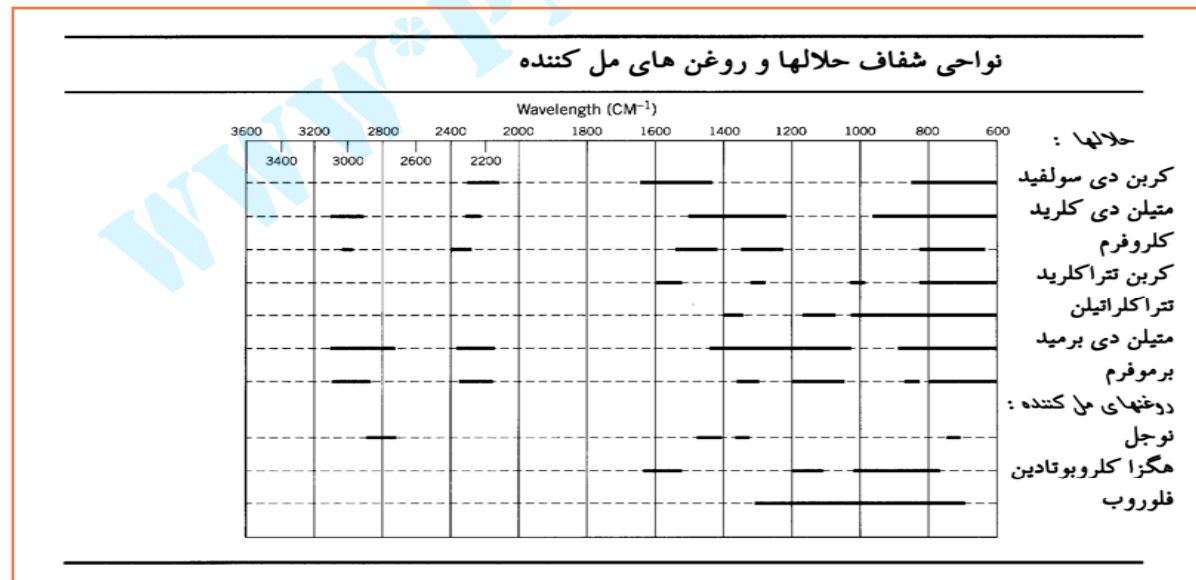
آماده سازی نمونه



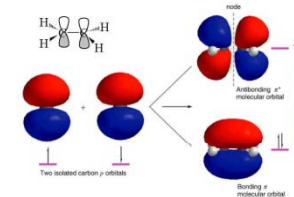
برای انتخاب یک حلال مناسب باید به موارد

زیر دقت کرد:

- ✚ حلال باید به طور قابل ملاحظه ای نمونه را حل نماید.
- ✚ ترجیحا حلال باید غیر قطبی باشد تا درحد ممکن برهمکنشهای حلال - حل شونده کاهش یابند.
- ✚ حلال نباید جذبهایی قوی در ناحیه IR داشته باشد.



آماده سازی نمونه



انواع مختلف سلولهای عبوری برای محلولها

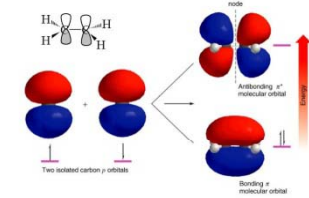
✚ سلولهای بدون منفذ و ضخامت ثابت

این سلولها ، برای مایع های فرار مناسب می باشند ؛ قطعات این سلولها ثابت بوده و نمی توان آنها را برای تمیز نمودن جدا کرد.

✚ سلولهای جدا شونده

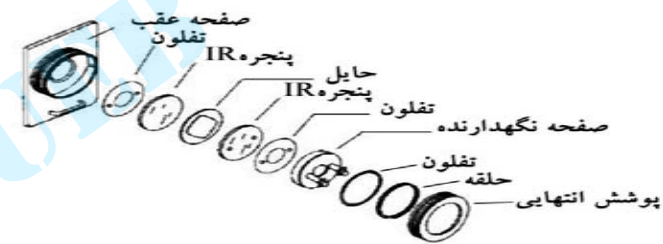
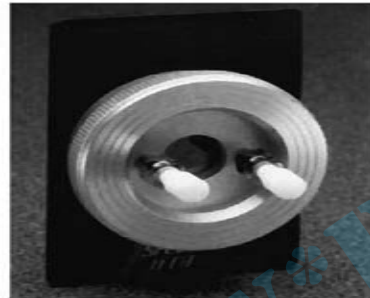
این سلولها ، قابلیت باز و بسته شدن دارند و پنجره های آنها را می توان تمیز نمود.

آماده سازی نمونه

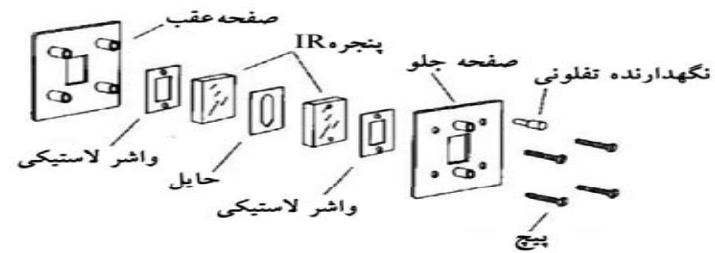
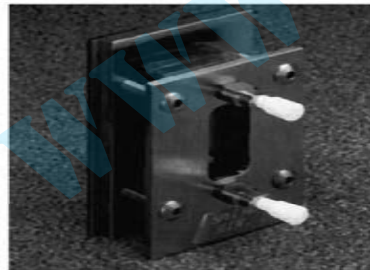


يك نوع سلول جدا شونده

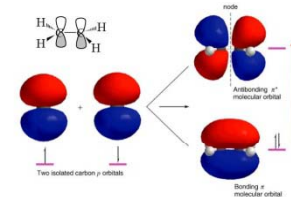
(الف)



(ب)



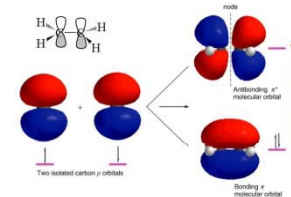
ضریب شکست



خلاصه خواص بعضی از مواد اپتیکی مورد استفاده در طیف بینی عبوری مادون قرمز

خواص	ضریب شکست	گستره مورد استفاده (cm^{-1})	جنس پنجره
محلول در آب، به صورت جزئی در الکل، ارزان قیمت، به راحتی پولیش می شود، مقاومت پایین در مقابل شوکهای مکانیکی و گرمایی	۵/۱	۴۰۰۰-۶۰۰	NaCl
محلول در آب و الکل، به صورت جزئی در اتانول حل می شود، مقاومت خوب در مقابل شوکهای مکانیکی و گرمایی، نمیگیر	۵/۱	۴۳۵۰-۴۰۰	KBr
محلول در آب، مقابله با فشارهای بالا	۴/۱	۷۷۰۰-۹۰۰	CaF ₂
محلول در آب، حساس نسبت به شوکهای مکانیکی و گرمایی	۵/۱	۵۰۰۰-۸۰۰	BaF ₂
خواصی شبیه NaCl، حل آلیت پایینی در آب دارد، نمیگیر	۵/۱	۳۳۰۰-۴۰۰	KCl
محلول در اسیدها و قلیاها، نمیگیر	۷/۱	۴۲۰۰-۲۵۰	CsBr
محلول در آب و الکل، نمیگیر	۷/۱	۴۲۰۰-۲۰۰	CsI

آماده سازی نمونه



Solid Samples

نمونه های جامد

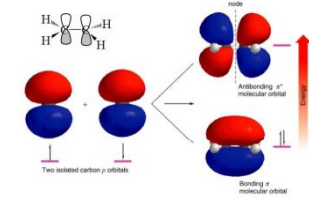
Salt Pellets

قرص های فشرده نمک

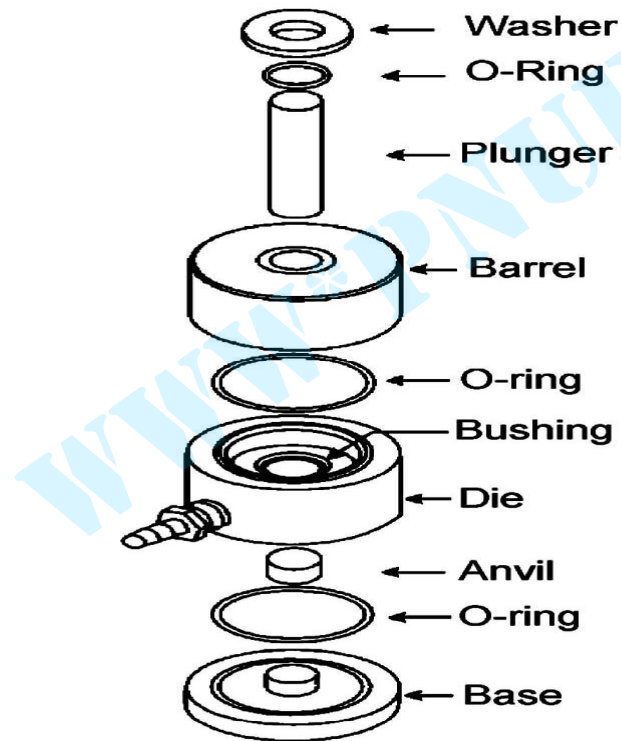
روش تهیه قرص **KBr**

- **2 mg** ~ نمونه جامد را با **300 mg KBr** مخلوط کنید و به خوبی بسایید تا یک مخلوط نرم همگن به دست آید.
- سیلندر قالبگیر را با مخلوط پر کنید و وسیله قالبگیری را در سیستم تحت فشار هیدرولیک قرار دهید.
- سیستم را به مدت دو دقیقه تحت خلا قرار دهید تا هوای دیسک خارج شود.
- فشار سیستم را افزایش دهید (**20000-80000 psi**). بعد از تقریباً یک دقیقه فشار را به آهستگی کاهش دهید.
- به آرامی خلا را بشکنید و وسیله قالبگیر را خارج کنید.
- قطعات وسیله قالبگیر را از هم جدا کنید و قرص **KBr** را از آن خارج کنید.

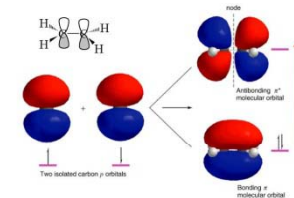
آماده سازی نمونه



وسیله قالبگیری قرص KBr



آماده سازی نمونه

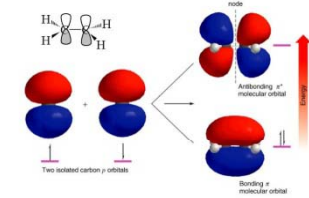


Mull

روش آمیختن با مول

روش آمیختن ، عموماً شامل ساییدن چند میلی گرم ($\sim 50 \text{ mg}$) نمونه و سپس اضافه نمودن ۱ یا ۲ قطره روغن معدنی به آن می باشد. ساییدن در حضور روغن تکرار می شود تا یک خمیر بسیار نرم بدست آید. مقدار کمی از خمیر بدست آمده بین دو صفحه **NaCl** اسپری می شود و طیف آن گرفته می شود.

آماده سازی نمونه



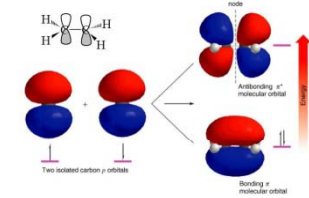
Film

فیلمها

فیلمها را میتوان با استفاده از یک حلال مناسب یا روش ذوب نمودن تهیه نمود. این روشها خصوصا در مورد پلیمرها بسیار مناسب می باشند.

WWW*PNUEB*COM

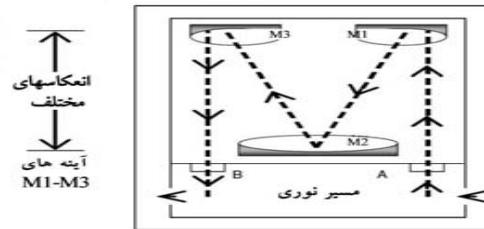
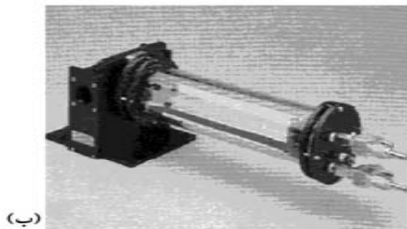
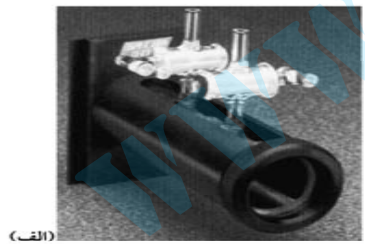
آماده سازی نمونه



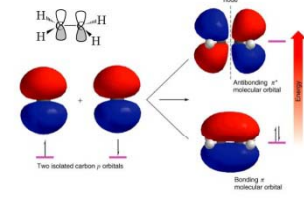
Gas

+ نمونه های گازی

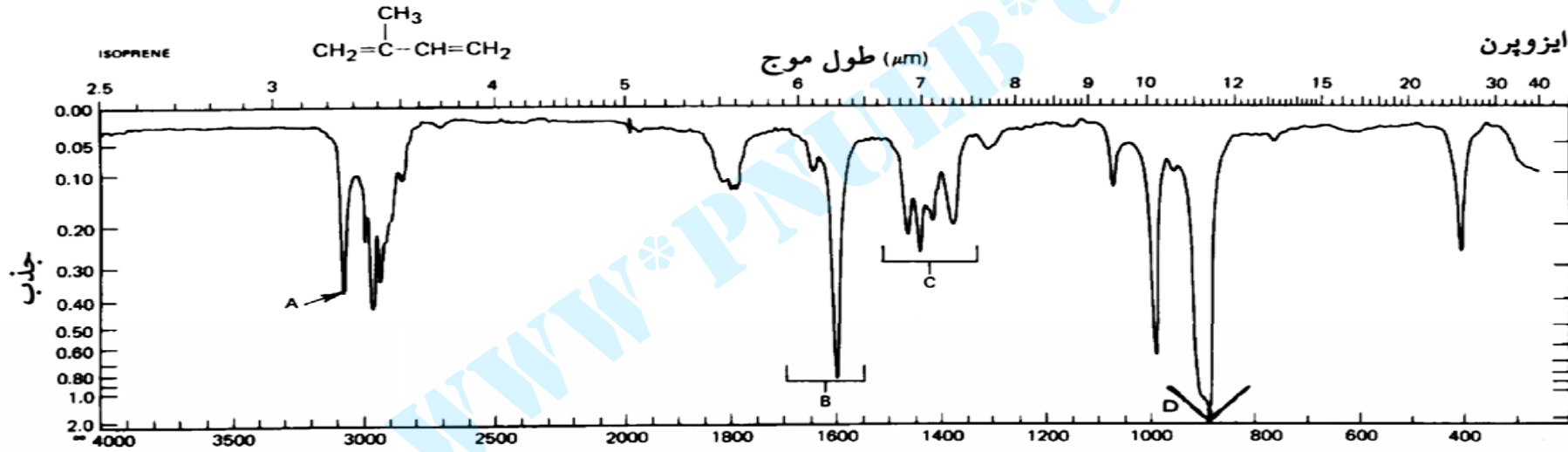
چگالی گازها چندین مرتبه از مایعها کمتر می باشد بهمین علت مسیر نوری در سلولهای گازی باید به مراتب بزرگتر باشد. عموماً از سلولهایی با مسیر نوری **10 cm** یا بزرگتر استفاده می شود.



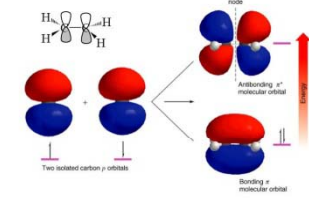
یک نمونہ طیف IR



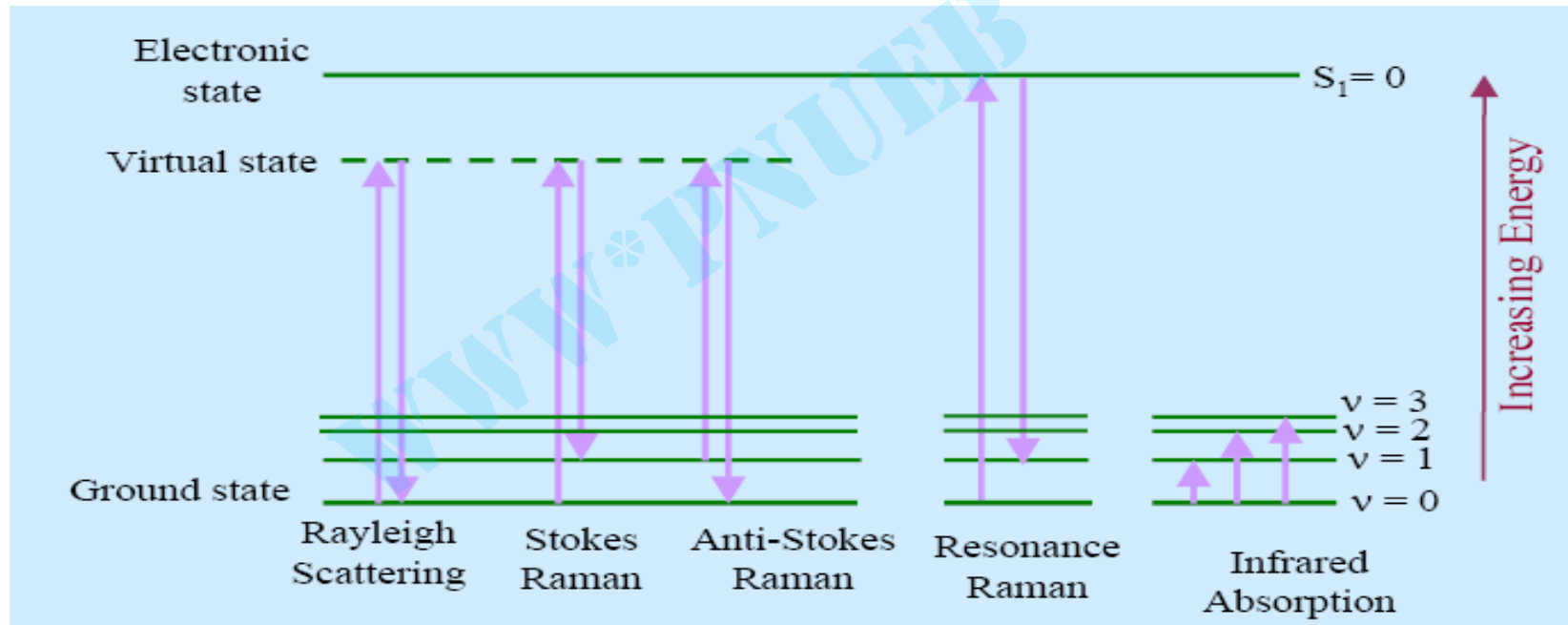
طیف IR ایزوپرن



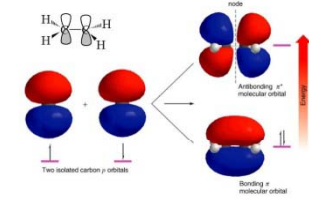
طیف بینی رامن



منشاء خطوط رامن استوکس ، آنتی استوکس و رزونانس



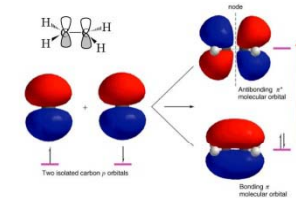
طیف بینی رامان



نوارهای رامانی که در فرکانس پایین تر ظاهر می شوند را خطوط استوکس می نامند ، در حالی که نوارهای با انرژی بالاتر را خطوط آنتی استوکس می نامند.

□ پراکندگی رالی: اگر فوتون در برخورد با مولکول انرژی اولیه خود را بدست آورد.

ارتعاشهای فعال در رامن



تنها ارتعاشهایی که باعث تغییر در قطبش پذیری مولکول می شوند ، خطوط رامن ایجاد می کنند.

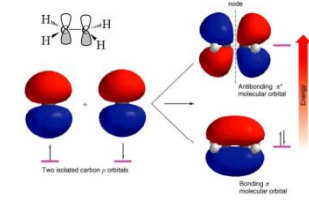
قطبش پذیری خاصیتی از مولکول است که به سهولت برهم خوردگی و اختلال توزیع الکترونی مولکولی مربوط می شود.



طيف سنجي جذب اتمی ، نشر اتمی و فلورسانس اتمی



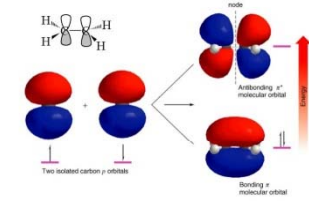
هدف از این فصل



- آشنایی کامل با مبانی نظری روشهای طیف سنجی جذب اتمی ، نشر اتمی و فلورسانس اتمی
- آشنایی با دستگاهوری طیف سنج
- کاربرد طیف سنج های جذب اتمی ، نشر اتمی و فلورسانس اتمی

مقدمه ای بر طیف سنجی اتمی

- ◆ طیف سنجی جذب اتمی
- ◆ طیف سنجی نشر اتمی
- ◆ طیف سنجی فلورسانس اتمی
- ◆ طیف اتمی
- ◆ پهنای خطوط طیفی
- ◆ انواع اکسیدانت / سوخت
- ◆ مراحل و فرایندهای تشکیل اتم



طیف سنجی جذب اتمی

- ◆ لامپ کاتد توخالی
- ◆ لامپهای تخلیه بدون الکترود
- ◆ تصحیح جذب زمینه

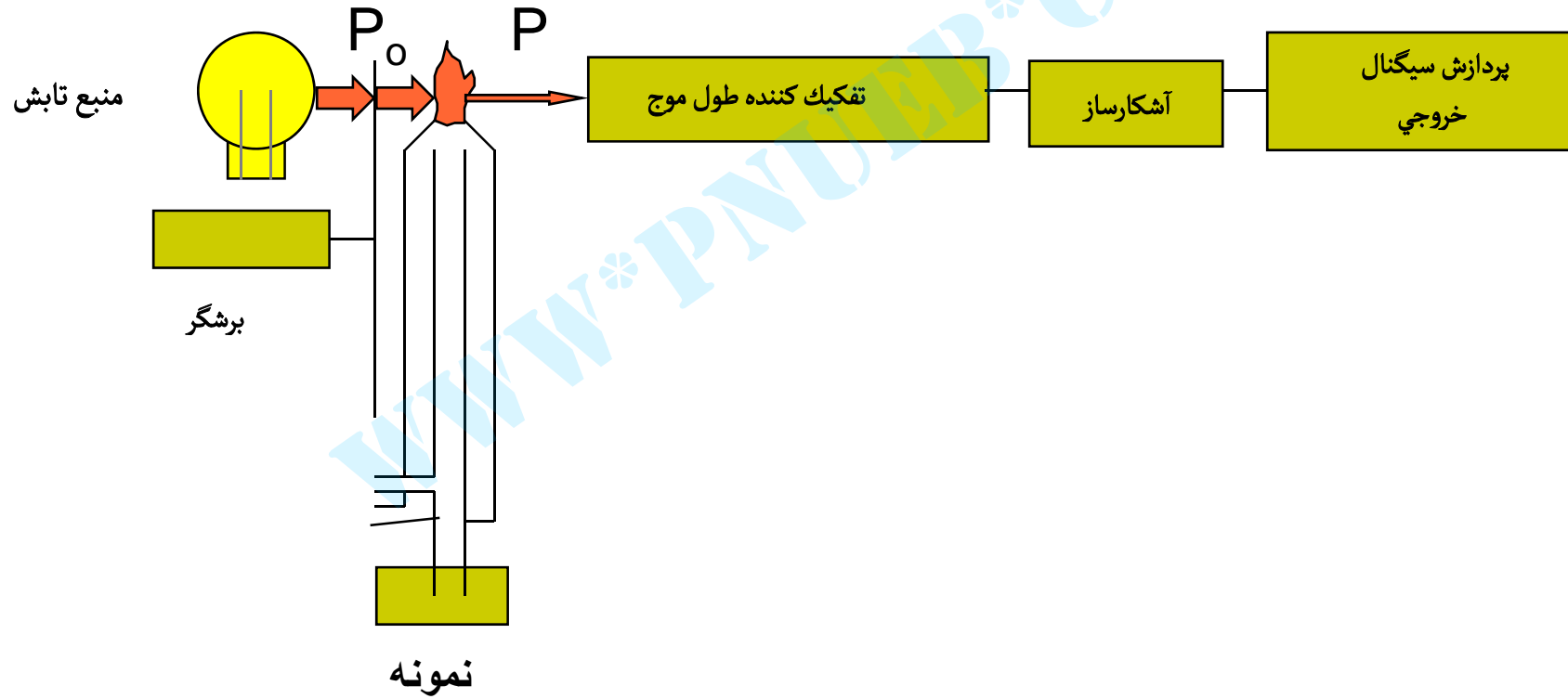
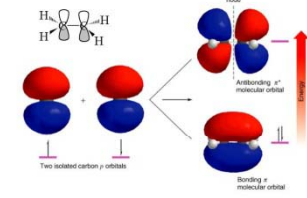
طیف سنجی نشر اتمی

- ◆ توزیع بولتزمن
- ◆ دیاگرام سطح انرژی برای اتم سدیم
- ◆ پلاسما
- ◆ ICP
- ◆ کوره گرافیتی

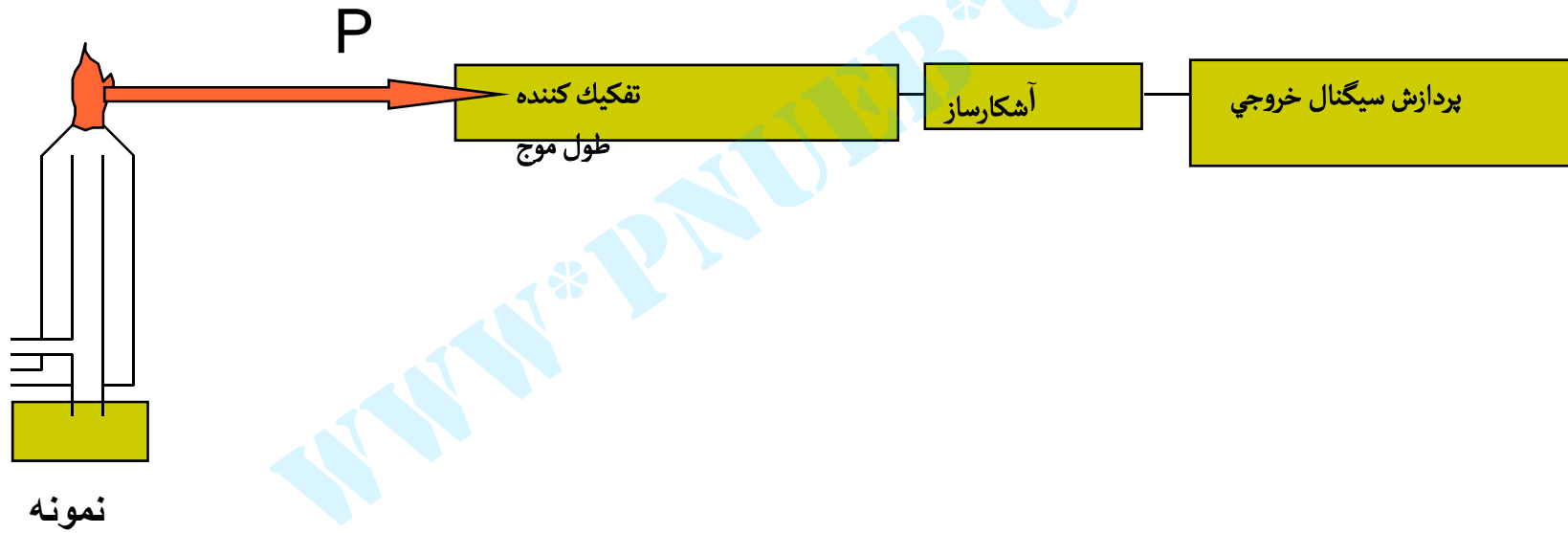
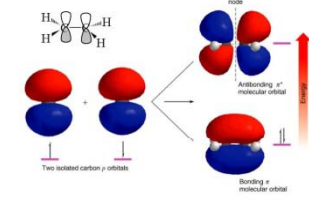
حد آشکارسازی

قانون بیر-لامبرت

طیف سنجی جذب اتمی

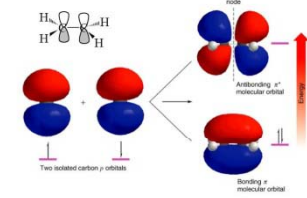


نشرشعله اي



WWW*PNUEB*COM

فوتومتری شعله ای



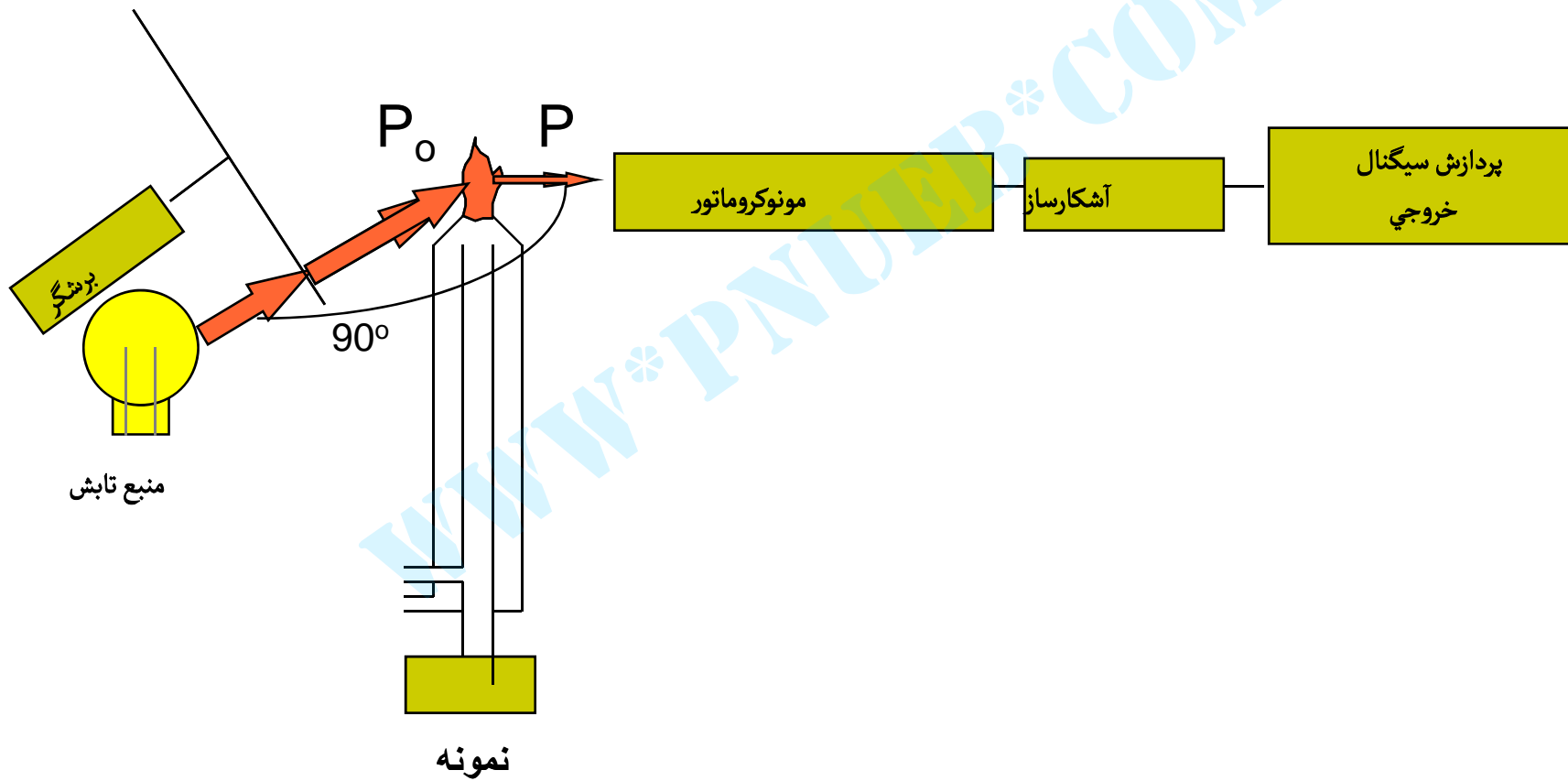
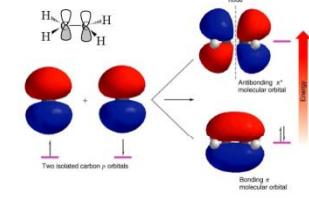
Flame Atomic Emission Spectrometry (Flame Photometry)



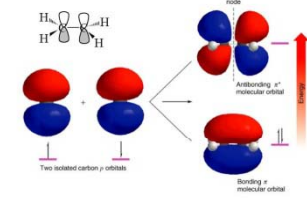
کاربرد:

اندازه گیری سدیم و پتاسیم در نمونه های کلینیکی

طیف سنجی فلورسانس اتمی

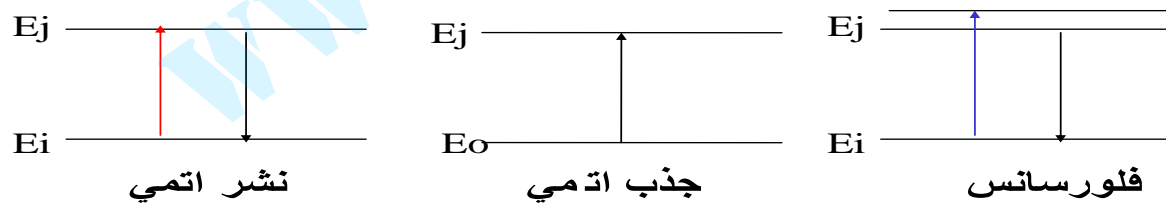


طیف اتمی

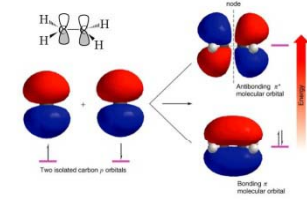


طیف اتمی نتیجه برهمکنش تابش الکترومغناطیس با ماده می باشد

زمانی که تابش با اتم بر همکنش دارد بقدر کافی انرژی دارد تا باعث تغییر در سطوح انرژی لایه ظرفیت شود.

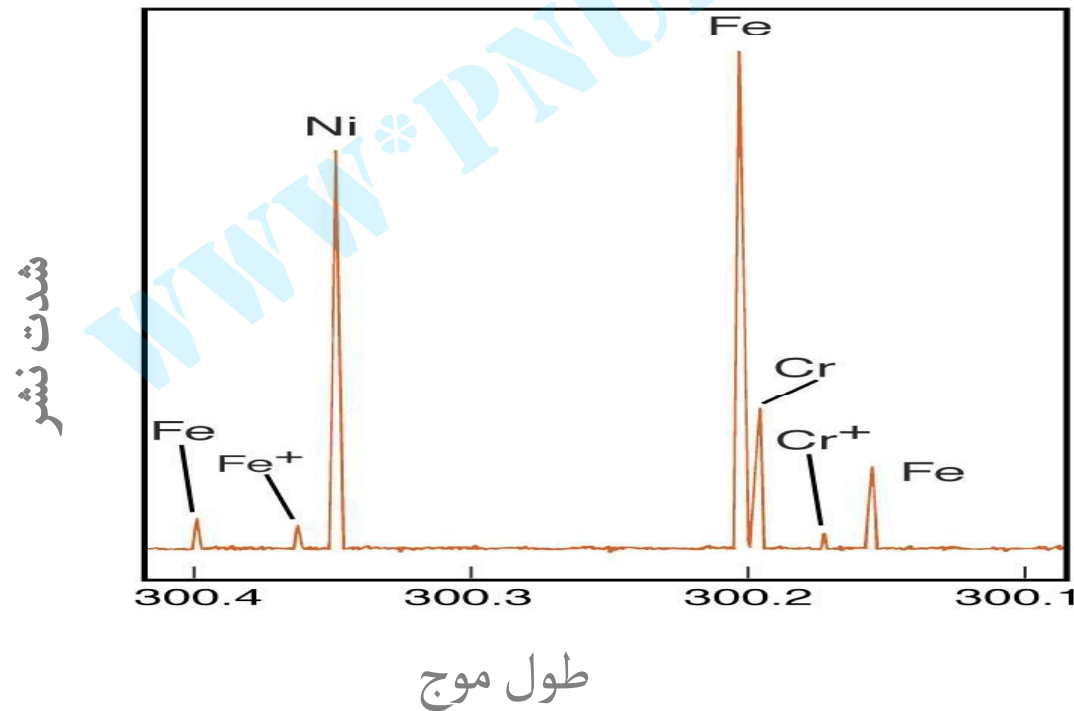


پهنای خطوط طیفی

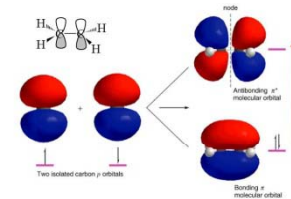


خطوط طیفی در طیف اتمی از نظر تئوری به طور نامحدودی باریک می باشند زیرا:

$$\Delta E = hc / \lambda$$



پهنای خطوط طیفی



چند عامل باعث شده تا طیف های اتمی ، پهنتر از حالت تئوری باشند:

■ اثر داپلر:

این اثر به علت سرعت بالای اتم در گاز می باشد

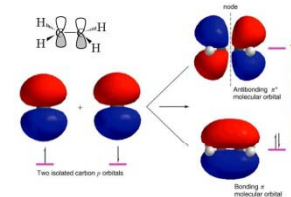
■ اصل عدم قطعیت هایزنبرگ:

این فاکتور مربوط به طول عمر کوتاه حالت برانگیخته می باشد (ثانیه 10^{-9})

■ اثر فشار:

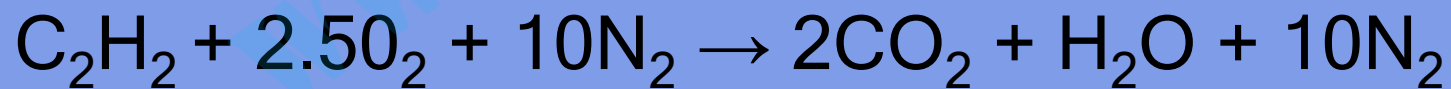
این اثر به برخورد اتمها و از دست دادن انرژی آنها مربوط می شود.

انواع اکسیدانت / سوخت

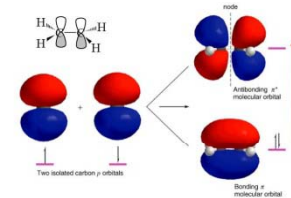


air/acetylene

این شعله با دمای 2300°C در روش جذب اتمی و برای بیشتر عناصر بهترین انتخاب می باشد. دمای پایین در مقایسه با شعله اکسید نیترو- استیلن به تشکیل بیشتر اتمهای خنثی کمک می کند.



انواع اکسیدانت / سوخت

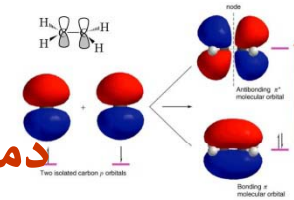


nitrous oxide/acetylene

این شعله با درجه حرارت بالاتر (2750°C) به علت غلظت بالای گروه های NH و CN که احیا کننده های قوی بوده برای عناصری که اکسیدهای دیرگداز تشکیل می دهند مناسب می باشد. این شعله همچنین از تداخلهای تبخیری که در شعله هوا - استیلن رخ می دهند جلوگیری می کند.

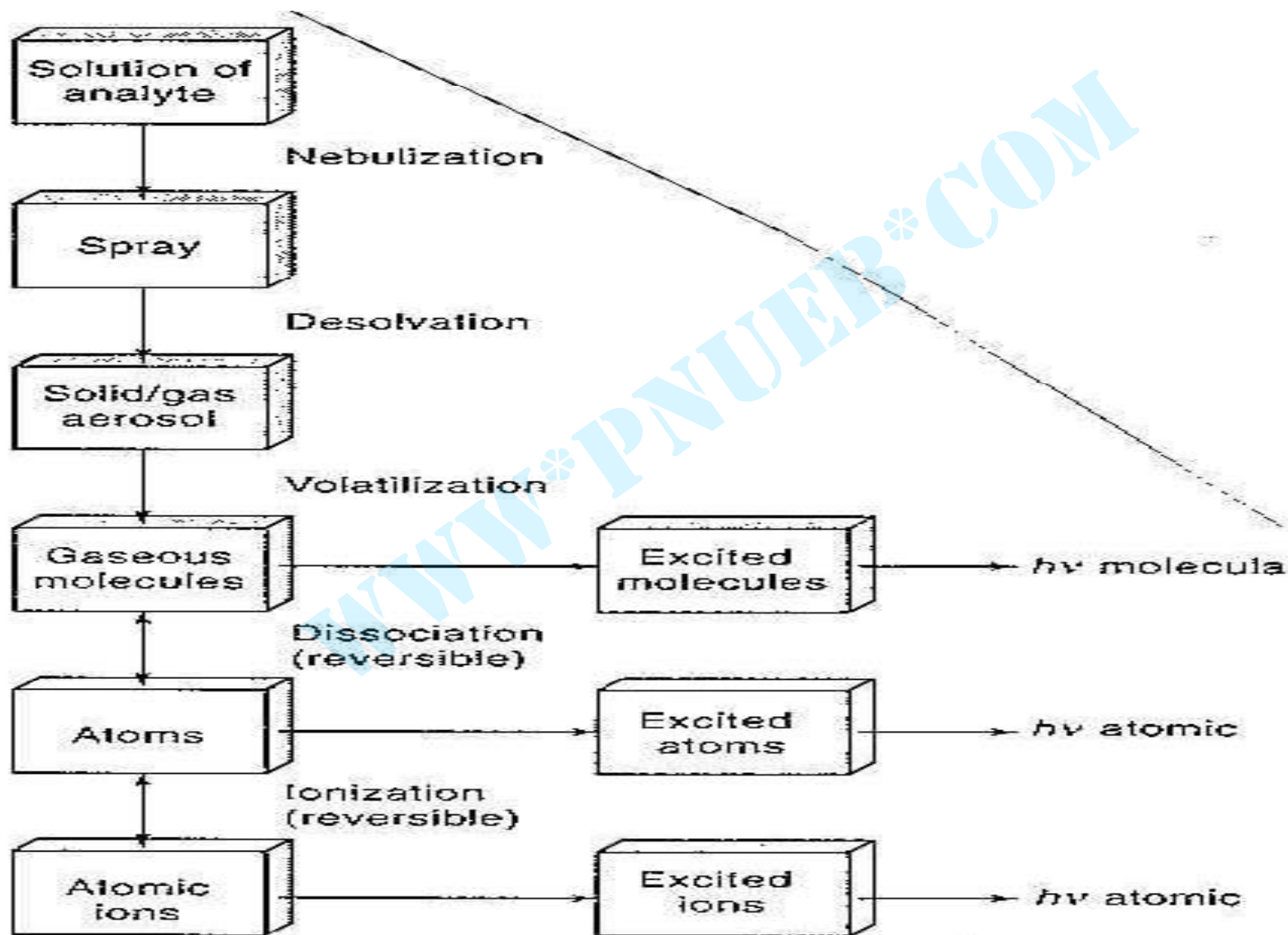
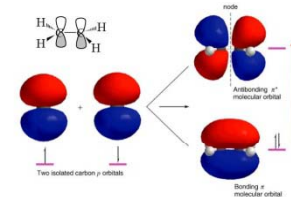


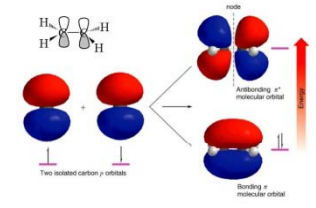
دماي شعله با توجه به نوع سوخت



Fuel	Oxidant	Temperatures, °C	Maximum Burning Velocity (cm s ⁻¹)
Natural gas	Air	1700–1900	39–43
Natural gas	Oxygen	2700–2800	370–390
Hydrogen	Air	2000–2100	300–440
Hydrogen	Oxygen	2550–2700	900–1400
Acetylene	Air	2100–2400	158–266
Acetylene	Oxygen	3050–3150	1100–2480
Acetylene	Nitrous oxide	2600–2800	285

مراحل و فرایندهای تشکیل اتم





مراحل و فرایندهای تشکیل اتم

محلول MX



nebulisation

قطره های ریز aerosol



solvent evaporation

نمک MX



vaporization

مولکولهای MX



Dissociation

اتم های M



M*

MX

M⁺

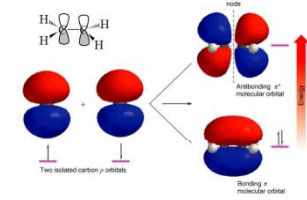
تشکیل ترکیب

یونیزه شده

فرایندهای شعله

تحریک شده

مراحل و فرایندهای تشکیل اتم



● انتقال محلول

● ریزکنندگی نمونه

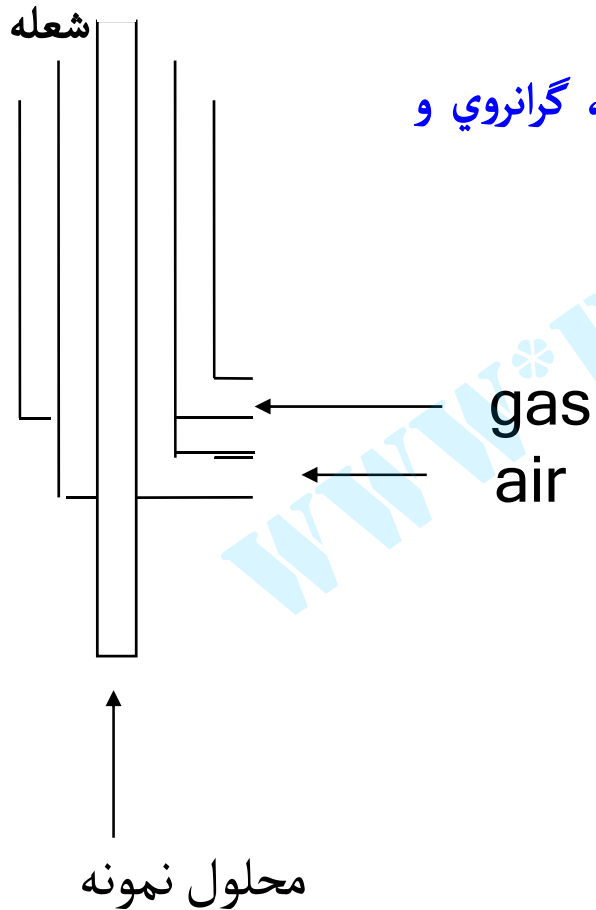
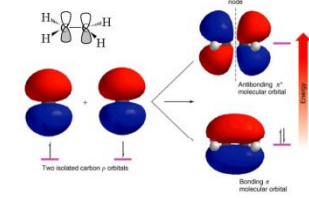
● انتقال ذرات ریز

● حذف حلال

● تبخیر

● تعادل بین ذرات تبخیرشده

انتقال محلول



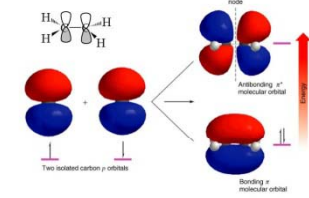
■ سرعت انتقال نمونه و استاندارد باید یکسان باشد.

■ سرعت انتقال نمونه به سرعت جریان گاز اکسید کننده، گرانی و

کشش سطحی نمونه بستگی دارد.

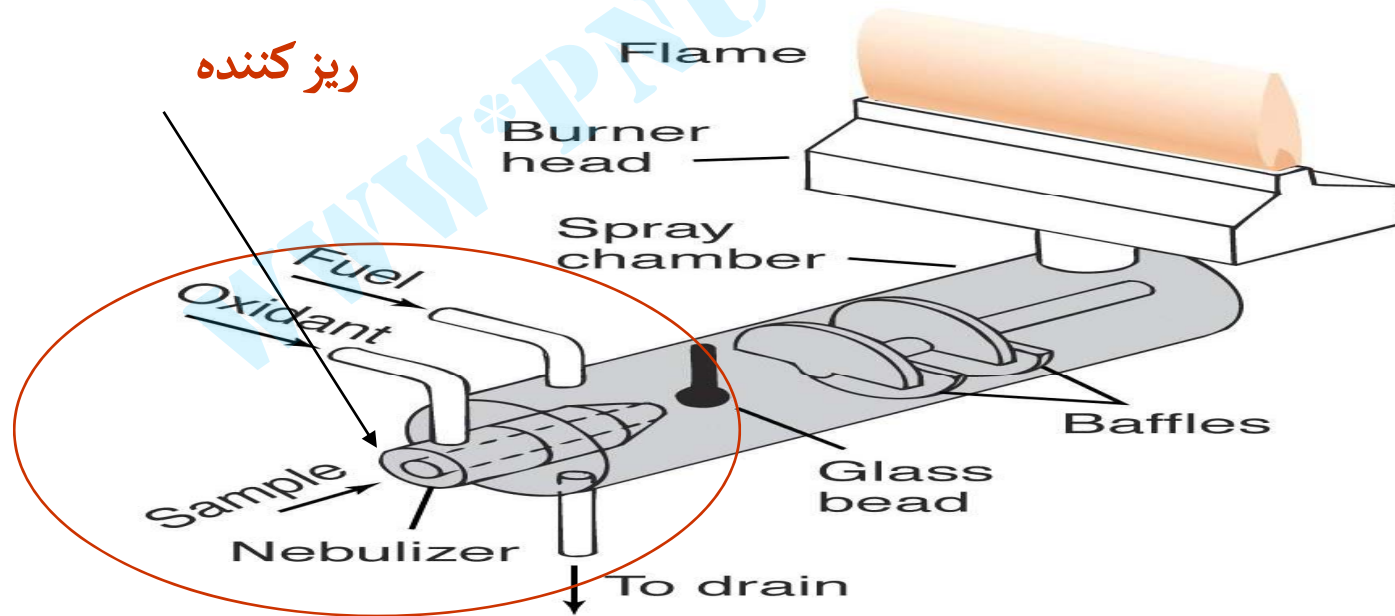
Nebuliser

ریز کنندگی نمونه

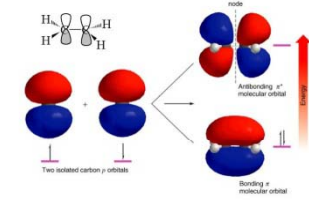


در این تبدیل محلول به ذرات ریز و غبار مانند انجام می شود.

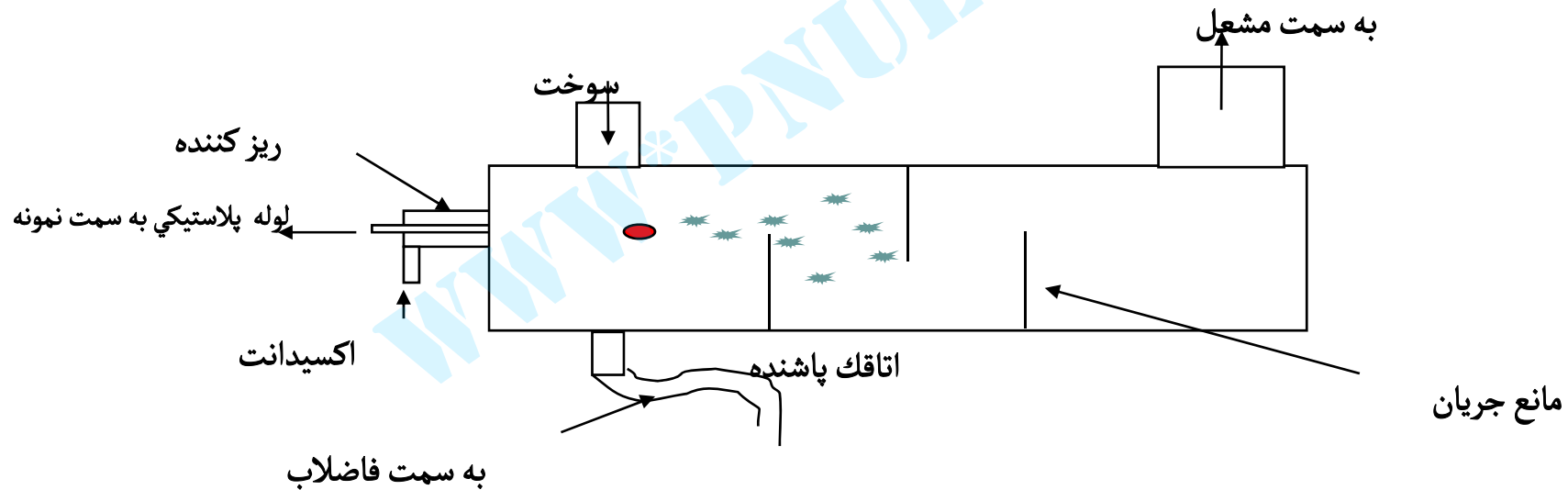
معمولا از یک ریزکننده بادی هم مرکز استفاده می شود.



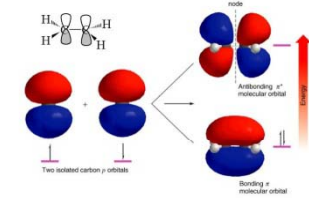
انتقال ذرات ریز



با مانعهایی که در اتاقک پاشنده وجود دارد تنها ذرات بسیار ریز به شعله می رسند و ذرات و قطرات درشت حذف می گردند.



حلال زدایی

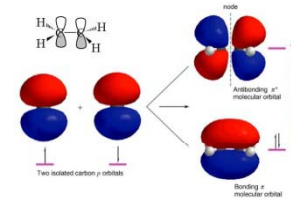


■ اولین مرحله در شعله حلال زدایی می باشد.

■ سرعت حلال زدایی بستگی به عواملی مانند اندازه ذرات ، نوع حلال ، سرعت ذرات ، نوع و ترکیب شعله و درجه حرارت دارد.

WWW*PNUEB*COM

تبخیر



- در این مرحله ذرات نمک به بخار تبدیل می شوند.
- تداخل های جذبی و نشری در این مرحله انجام می شود.

مثال:

تداخل فسفات در نشر کلسیم

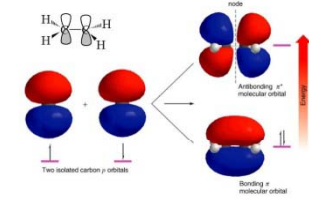
تداخل **Al** در جذب منیزیم

- راههای کاهش تداخل های تبخیری عبارت است از:

افزایش نمکهای **La** یا **Sr**

افزایش يك عامل کمپلکس دهنده

تعادل بین اجزاء تبخیر شده

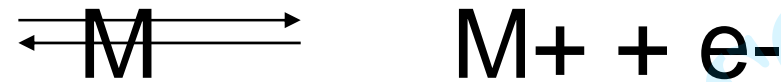
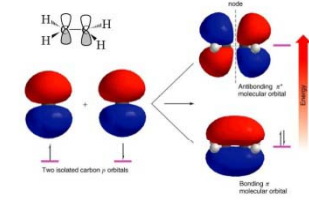


■ در این مرحله تداخل یونی شدن صورت می گیرد.

■ حضور عنصری که به آسانی یونیزه می شود مانند K ، Na و Cs میتواند نسبت یون / اتم را برای عنصر دیگر افزایش دهد.

WWW*PNUEB*COM

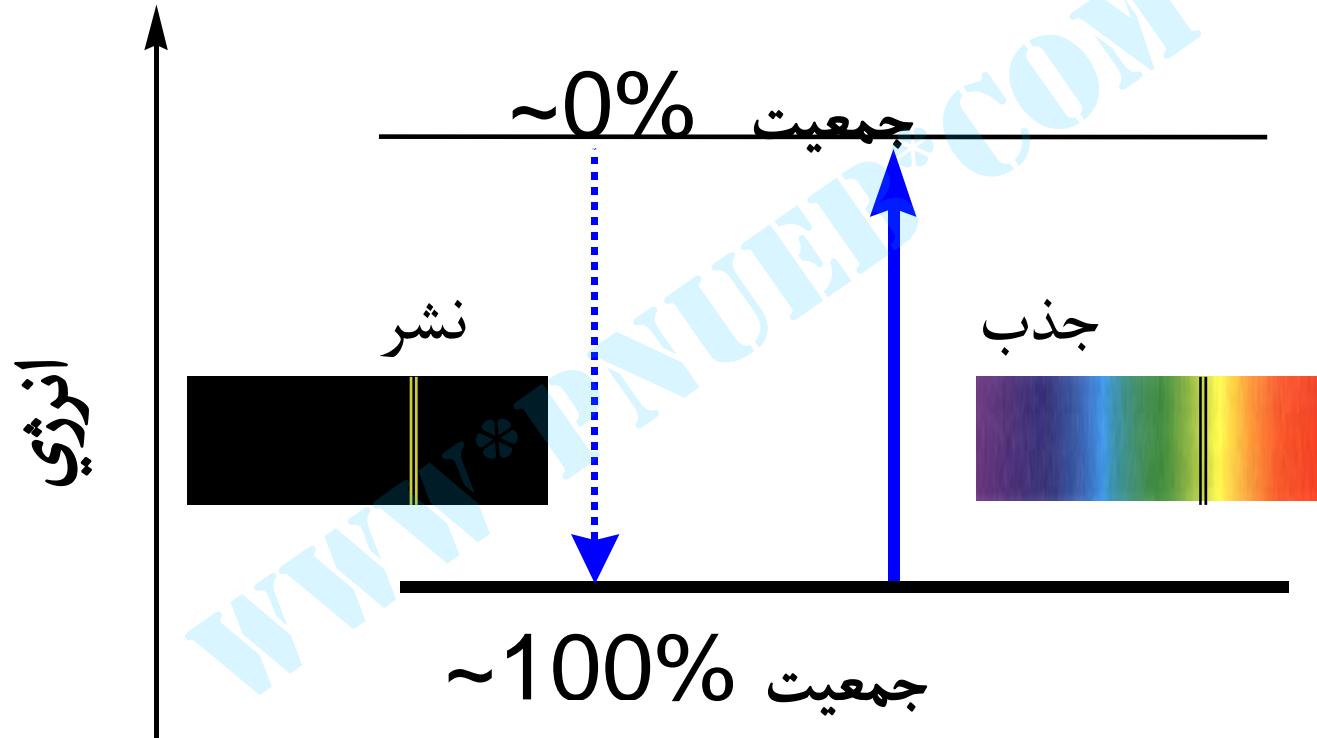
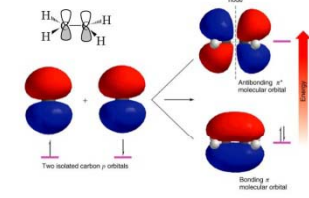
یونیزاسیون در شعله



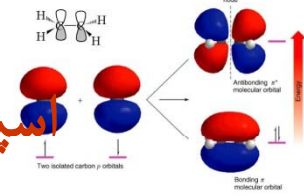
$$K = \frac{[M^+][e^-]}{[M]} = \left(\frac{x^2}{1-x} \right)$$

اگر شما مقدار زیادی از عنصری که به راحتی یونیزه می شود به شعله اضافه کنید تعادل به سمت چپ جابجا می شود و از یونیزاسیون جلوگیری می شود.

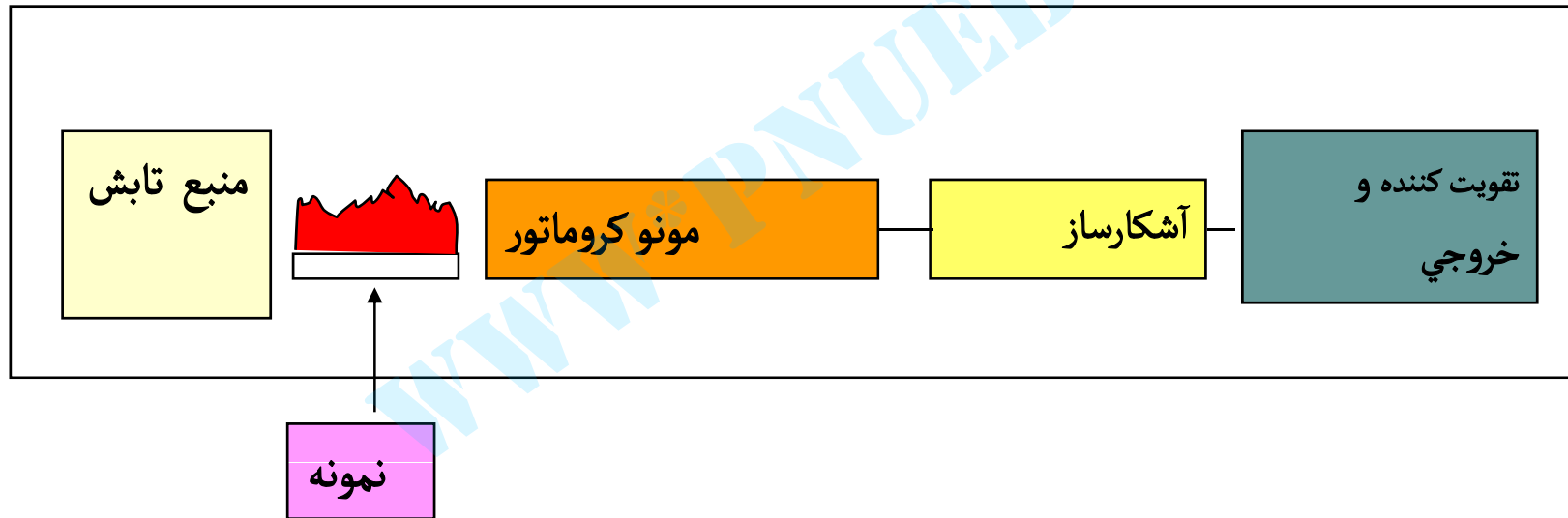
جذب و نشر اتمی



اسپکٹرومٹری جذب اتمی شعلہ ای

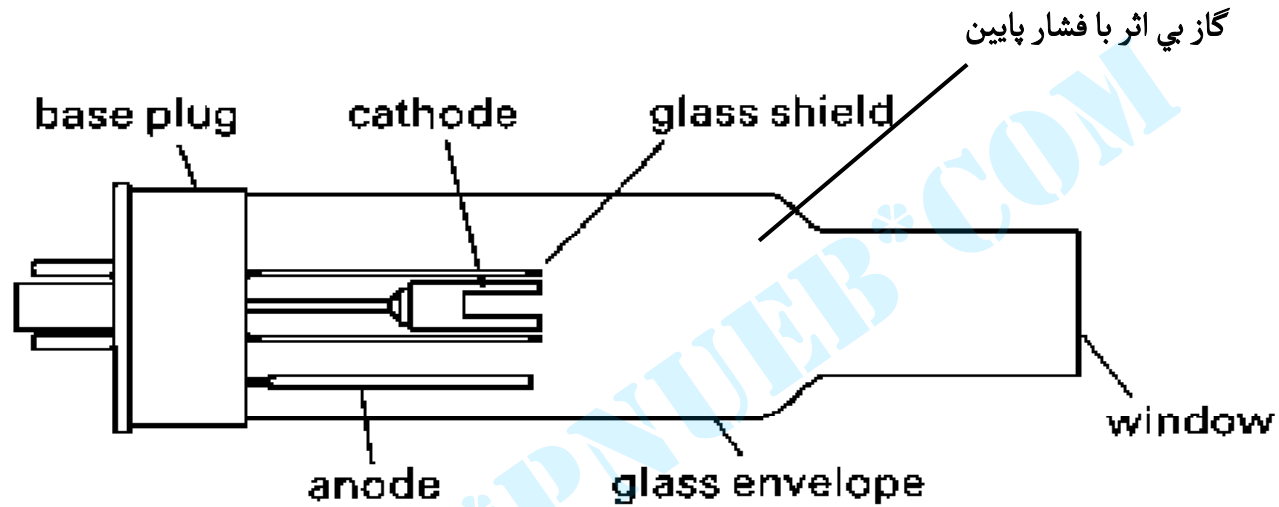
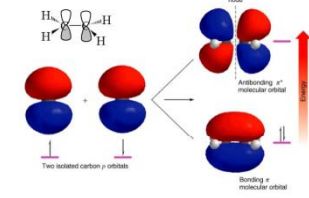


طرح کلی یک طیف سنج جذب اتمی



Hollow cathode lamp

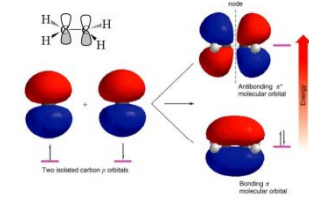
لامپ کاتد توخالی



طیف ایجاد شده به وسیله لامپ طیف عنصر مورد نظر
و گاز پرکننده که معمولاً نئون است می باشد.



لامپ کاتد توخالی

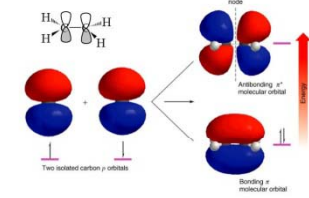


■ برای لامپ کاتد توخالی تکفام سازی موردنیاز است که فقط بتواند خط طیفی را از لامپ جدا کند.

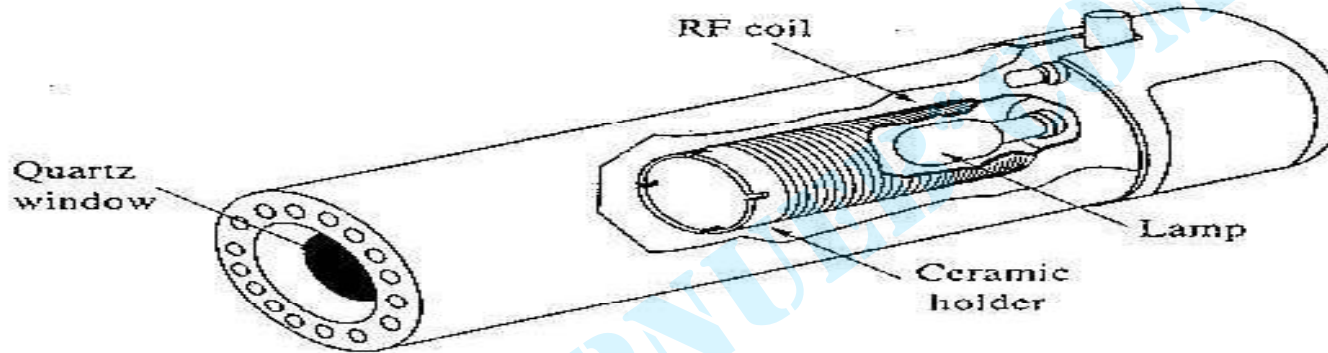
■ در صوتیکه در روش **AAS** از یک منبع پیوسته مانند لامپ دوتریم استفاده کنیم حساسیت و دقت اندازه گیری به شدت کاهش می یابد.



لامپهای تخلیه بدون الکترود

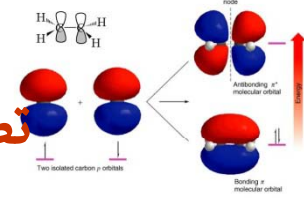


Electrodeless Discharge Lamp



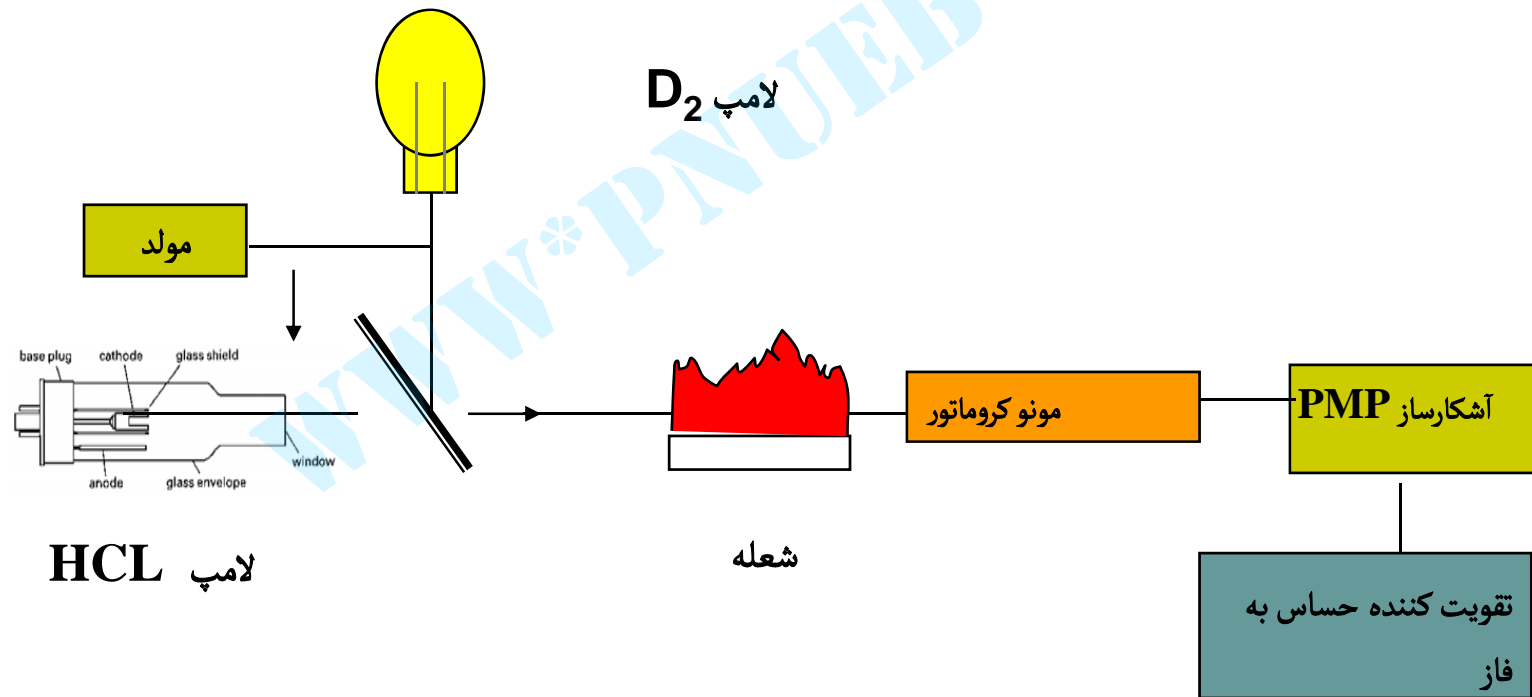
در این روش مقدار کمی از عنصر مورد نظر یا نمک آن را همراه مقدار کمی گاز بی اثر در داخل یک حباب کوارتز در داخل یک استوانه سرامیکی که دور آن یک تشدید کننده پیچانده شده قرار می دهند. هنگامی یک میدان رادیوفرکانس اعمال شود انرژی حاصل گاز بی اثر را یونی کرده و اتمهای فلز داخل حباب را تحریک می کند و طیف نشری فلز ایجاد می شود.

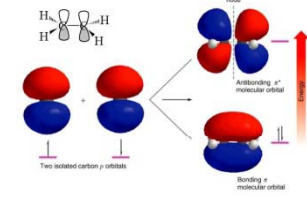
تصحیح جذب زمينه به وسيله لامپ دوتریم



■ لامپ دوتریم و HCL با اختلاف فاز ۱۸۰ مدوله می شوند.

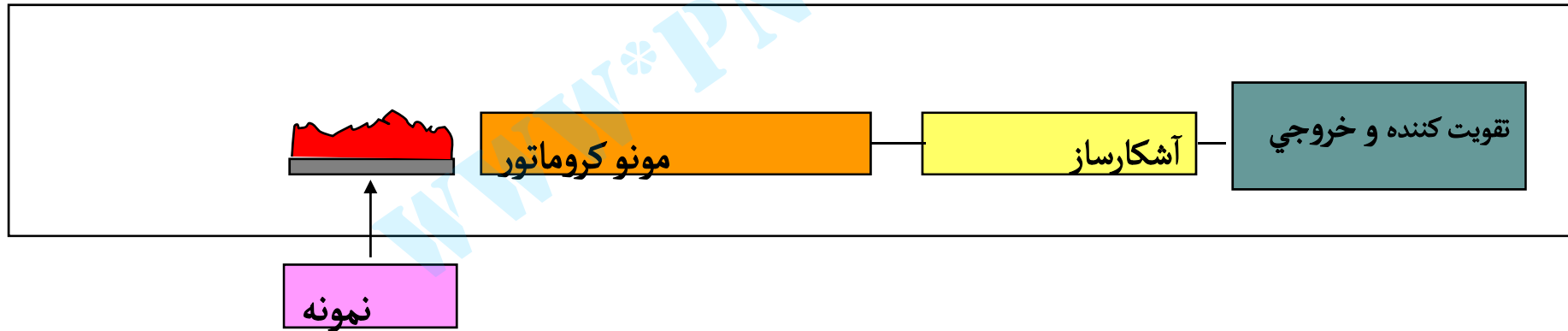
■ علامت HCL نشان دهنده جذب نمونه و جذب زمينه و علامت D₂ مربوط جذب زمينه می باشد بنابراین اختلاف این دو مربوط به جذب اتمی نمونه می شود.



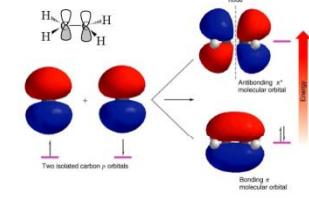


اسپکٹرومٹری نشر اتمی

طرح کلی یک طیف سنج نشر اتمی



توزیع بولتزمان

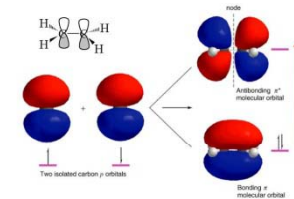


انرژی اتمی

$$\frac{\text{population } (j)}{\text{population } (0)} = \frac{N_j}{N_0} = \exp \left\{ \frac{-E_j}{kT} \right\}$$

اتم	طول موج	N_j / N_0 (3000 K)
Cs	852.1 nm	7.24×10^{-3}
Na	589.0 nm	5.88×10^{-4}
Ca	422.7 nm	3.69×10^{-5}
Zn	213.9 nm	5.58×10^{-10}

مثال



خط طیفی 589 nm سدیم را در یک شعله با دمای 2500 K در نظر بگیرید، نسبت N_i/N_0 را برای اتم سدیم محاسبه کنید.

در اتم سدیم حالت پایه $3s$ و حالت برانگیخته $3p$ می باشد بنابراین نسبت g_i/g_0 برابر ۲ می باشد.

ابتدا ΔE را از رابطه زیر حساب می کنیم:

$$\Delta E = hc / \lambda$$

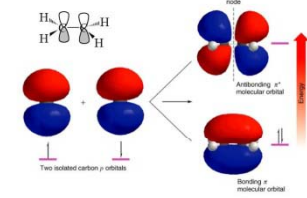
$$\Delta E = (6.626 \times 10^{-34} \times 3.00 \times 10^8) / 589 \times 10^{-9}$$

$$\Delta E = 3.37 \times 10^{-19} \text{ J}$$

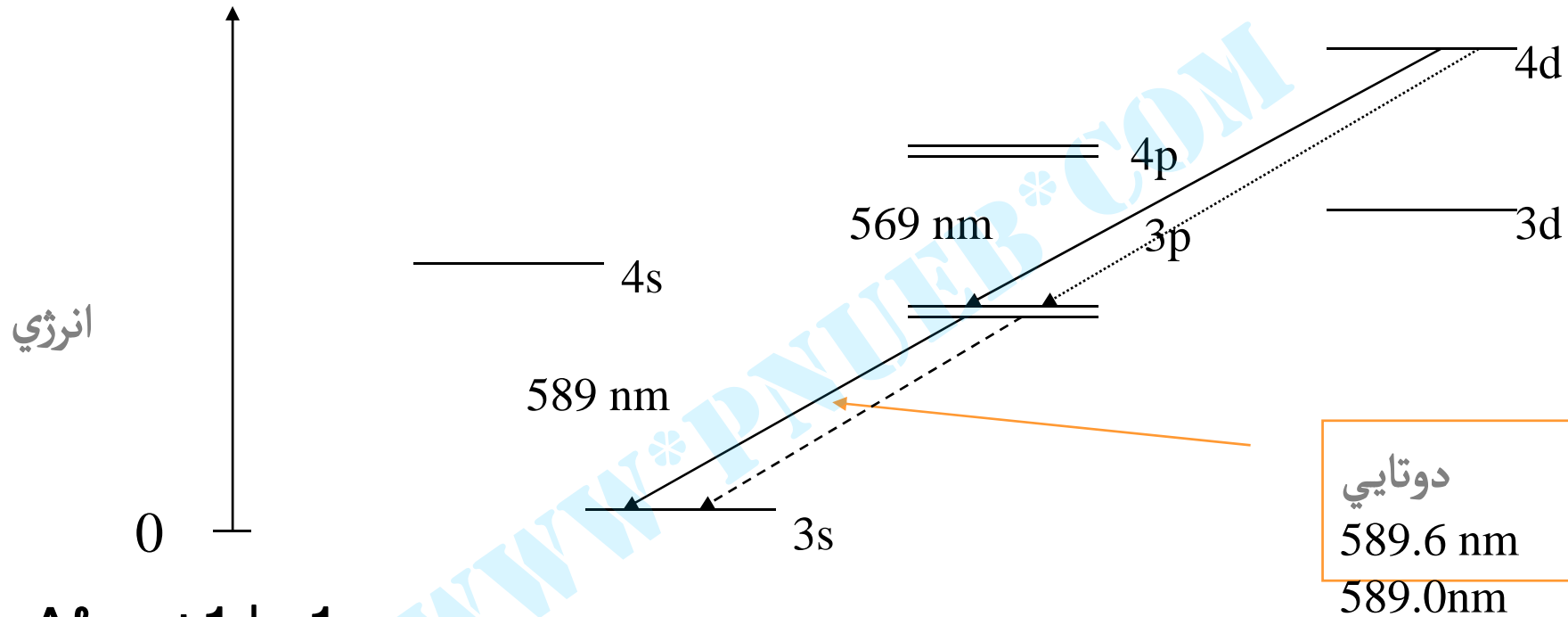
$$N_i/N_0 = 2 \exp - ((3.37 \times 10^{-19} / (1.38 \times 10^{-23} \times 2500)))$$

$$= 2 \exp(-9.76)$$

$$= 1.15 \times 10^{-4}$$



دیاگرام سطح انرژی برای اتم سدیم



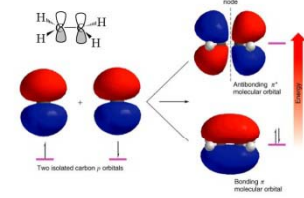
$$\Delta l = +1 \text{ یا } -1$$

عبارت -1 یا $+1 = \Delta l$ یعنی چه؟

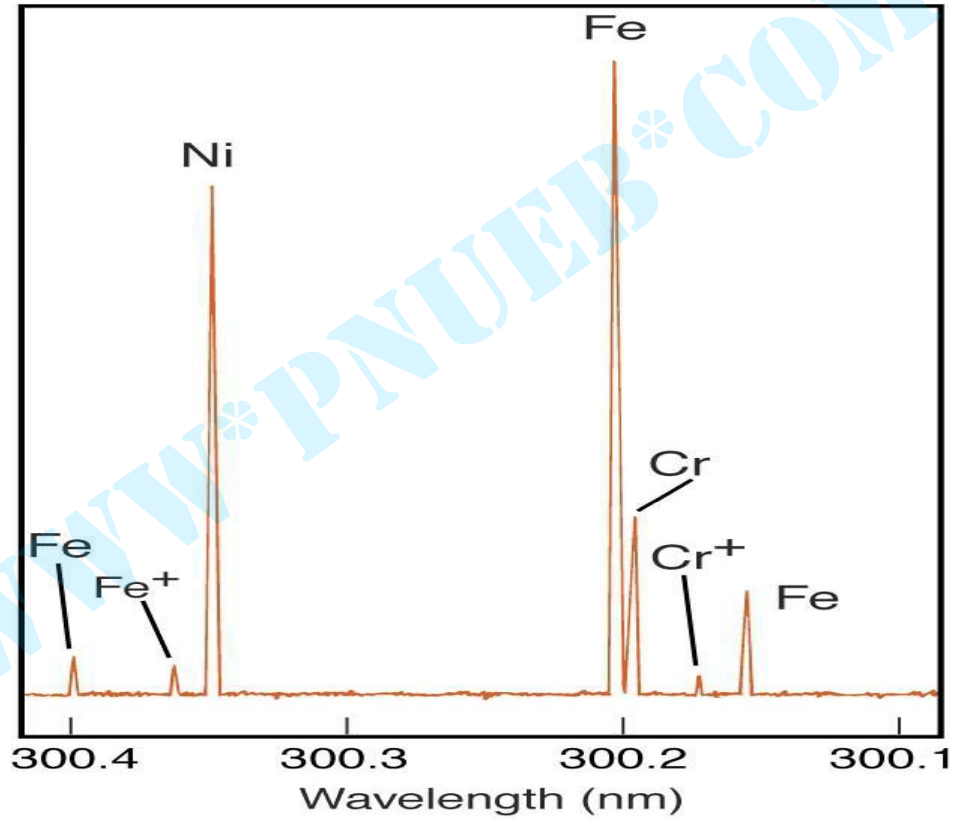
یک الکترون تنها میتواند بین سطوح فرعی انرژی حرکت نماید:

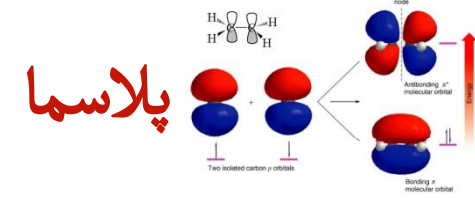
- $s \Rightarrow p$ یا $p \Rightarrow d$ (مجاز)
- $s \Rightarrow s$ (غیر مجاز)

طیف نشري



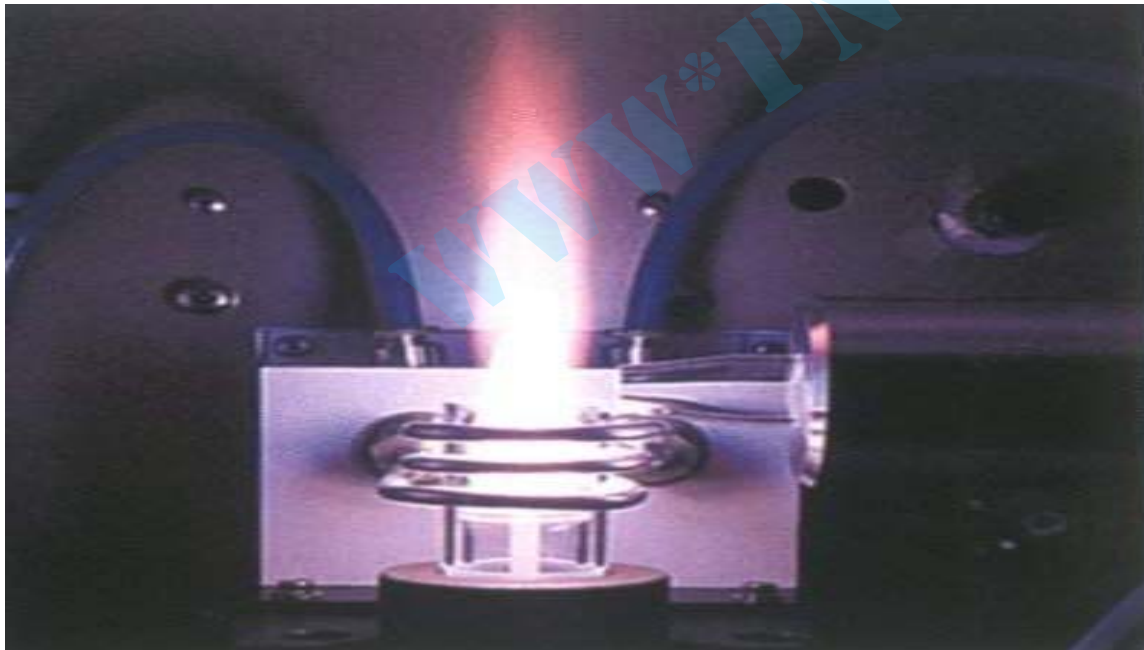
شدت نشر



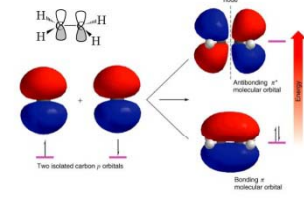


■ يك منبع براي اتميزه كردن نمونه پلازما مي باشد كه در روش نشري استفاده مي شود.

■ پلازما يك گاز داغ شامل اتم ، يون والكترون آزاد مي باشد .



پلاسمای جفت شده القایی

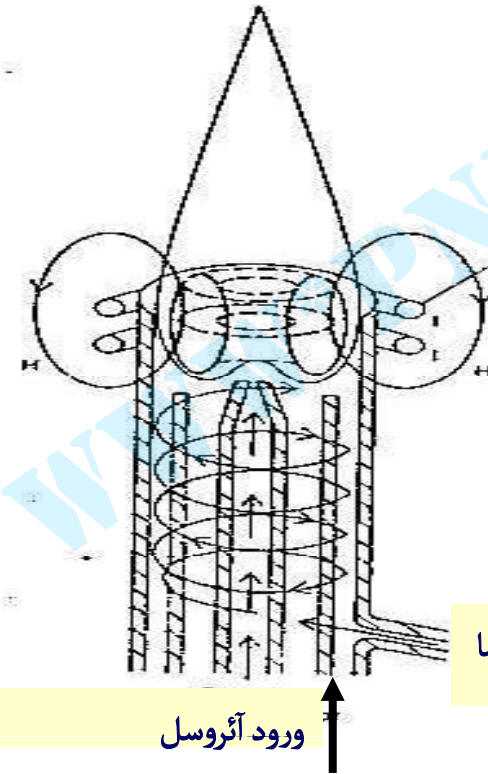


Inductively Coupled Plasma

نمایی از یک مشعل ICP

از جفت شدن امواج رادیو فرکانسی برای حفظ پلاسمای استفاده می شود.

جریان سیم پیچ
RF

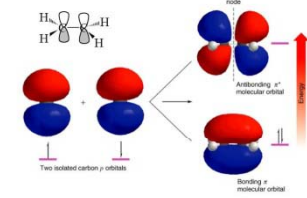


میدان آهن ربایی

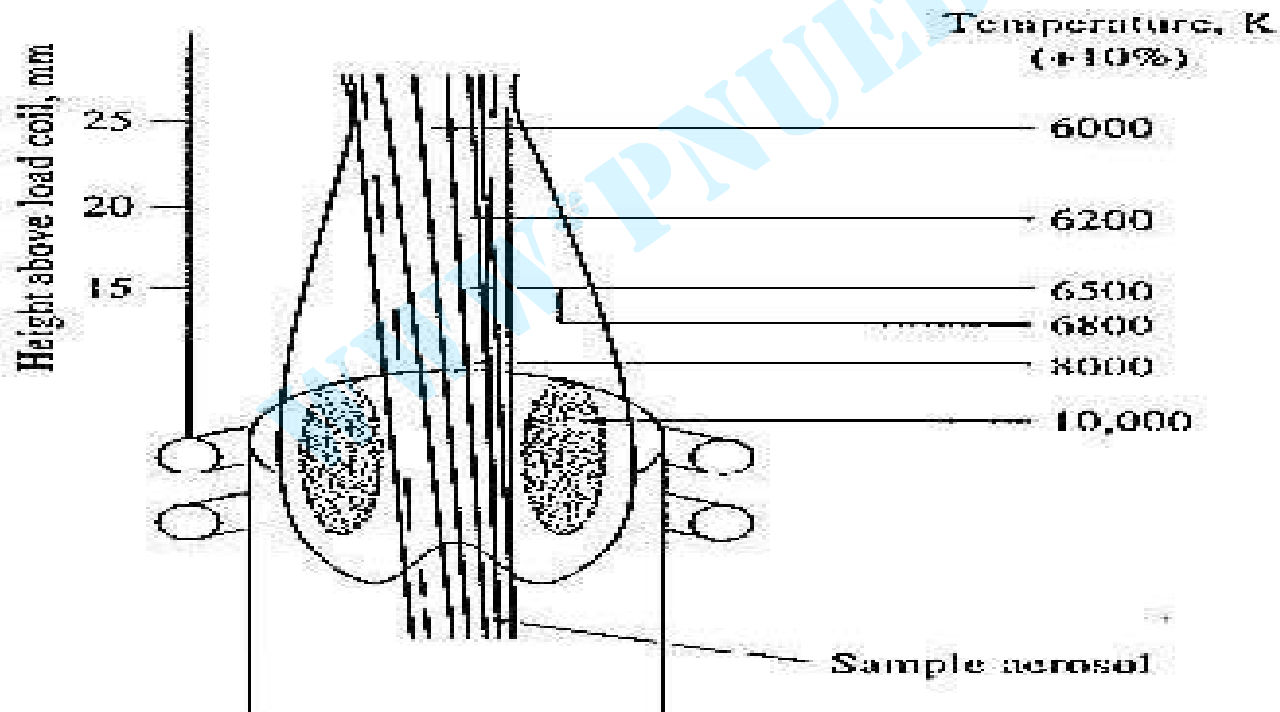
جریان آرگون یا نیتروژن برای خنک کردن پلاسمای

ورود آئروسول

ICP: Inductively Coupled Plasma

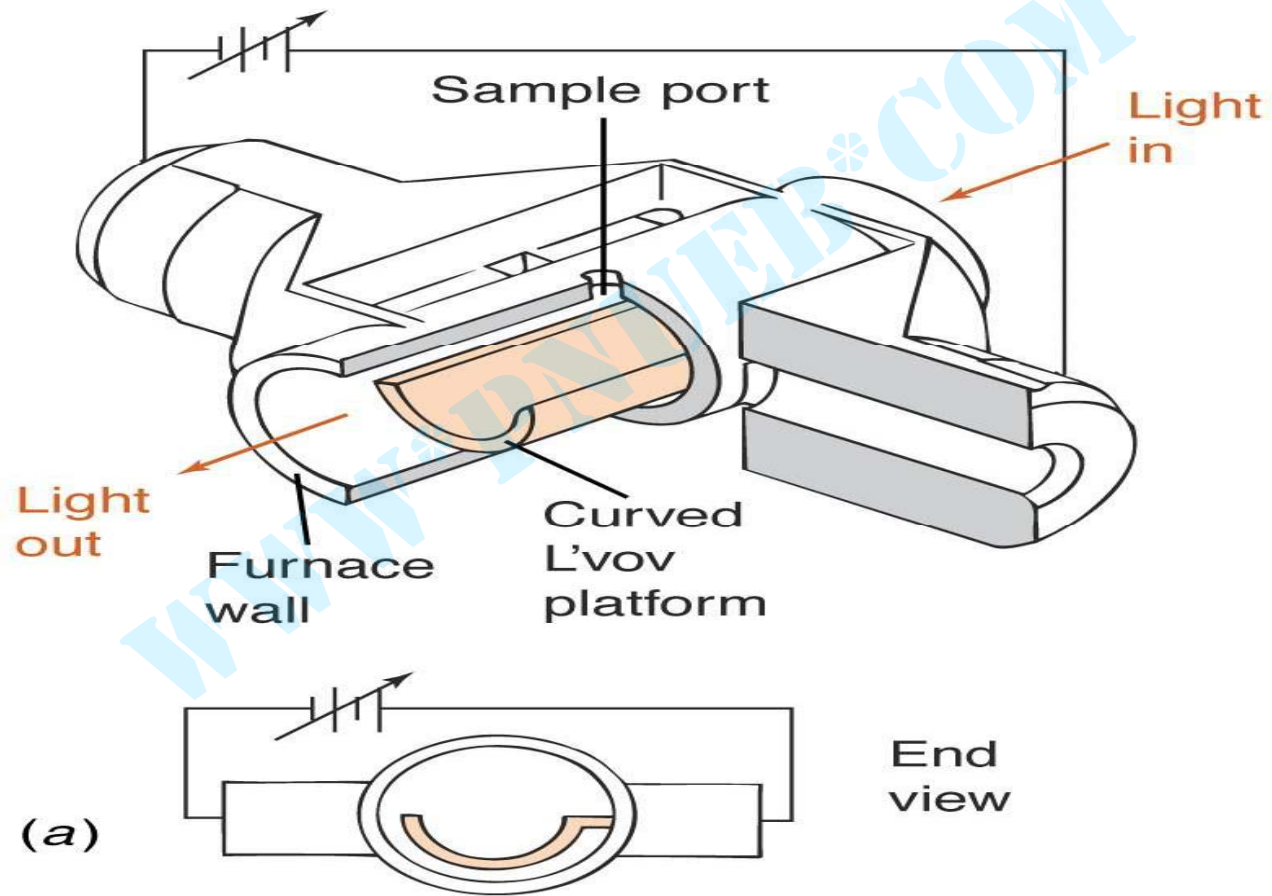
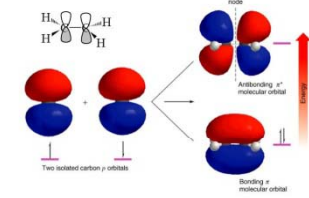


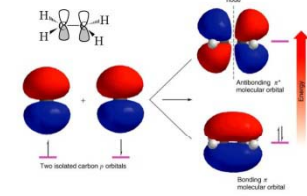
دماي بسيار بالاي پلاسما ($8000 - 10000 \text{ K}$) باعث کاهش تداخلهاي شيميايي و نويز دستگاه مي شود.



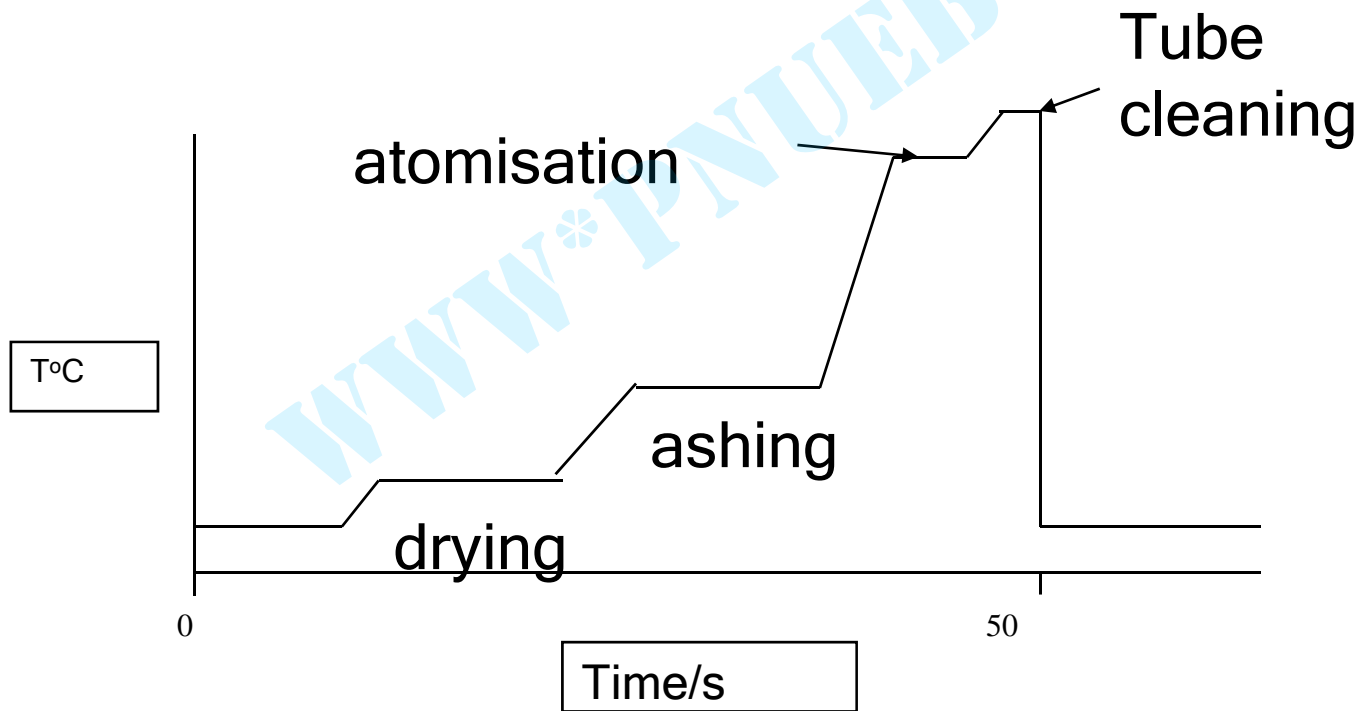
کوره گرافیتی

Graphite Furnace

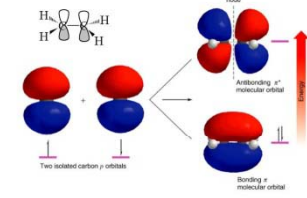




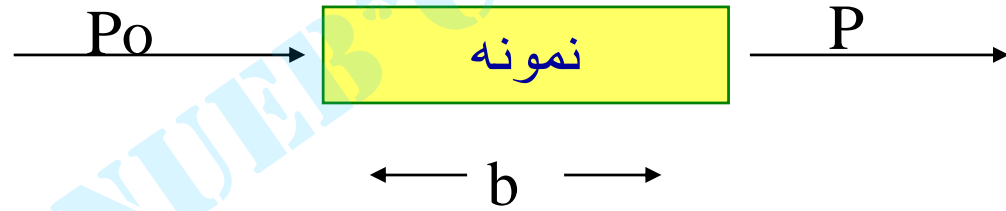
Temperature Programming



قانون بیر- لامبرت



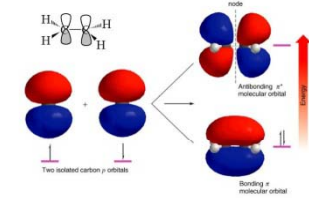
$$A = \log (P_0/P)$$



$$A = \epsilon b c$$

ϵ ضریب جذب مولی بر حسب $\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{cm}^{-1}$ ،
 b مسیر نوری بر حسب cm و c غلظت بر حسب
 mol dm^{-3} می باشد.

حد آشکارسازی

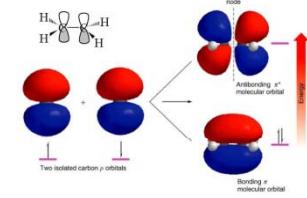


حد آشکارسازی عبارت است از غلظتی که علامت آن دو یا سه برابر نویز دستگاه باشد.

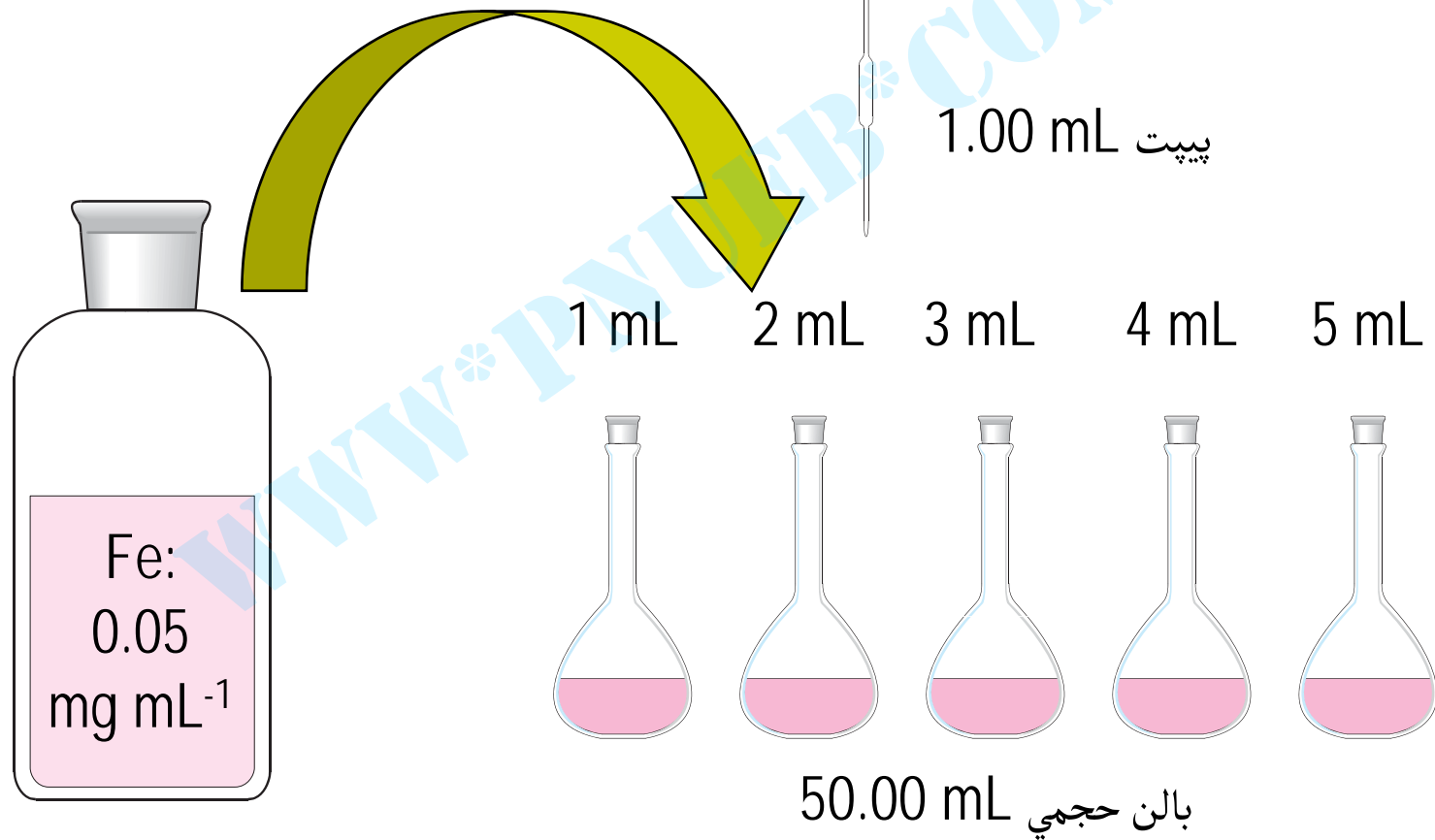
حدود آشکارسازی ($\mu\text{g} / \text{L}$) عناصر در روشهای جذب و نشر اتمی

λ_{max}	$\dot{E}_v, \lambda_{\text{max}}$ AAS	$\dot{E}_v, \lambda_{\text{max}}$ AES
Ag	3	20
Ca	1	0.1
Cd	1	2000
Fe	6	50
K	2	3
Mg	0.2	5
Mn	2	15
Na	0.2	0.1
Ni	3	600
Pb	5	200
Zn	1	200

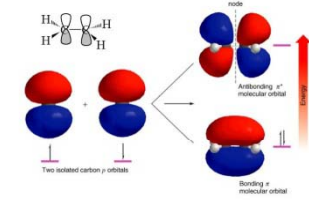
روش افزایش استاندارد



روش افزایش استاندارد برای اندازه گیری Fe



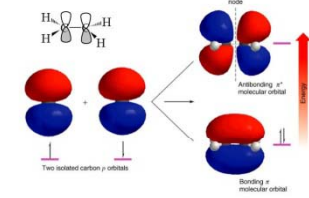
روش افزایش استاندارد



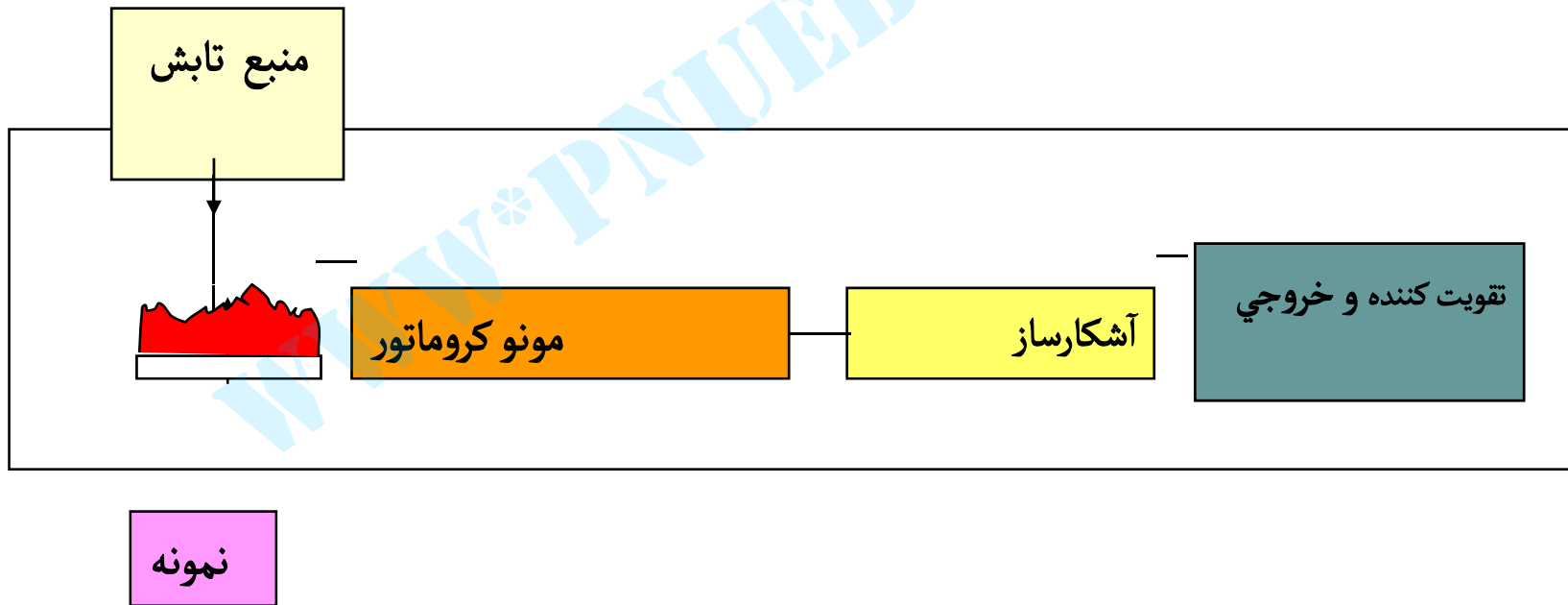
$$C_x = C_s (A_x / (A_T - A_x))$$

$$C_x = (A_x C_s V_s) / ((A_T - A_x) V_x)$$

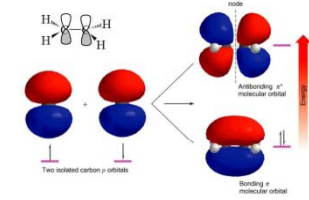
اسپیکٹرومٹری فلورسانس اتمی



طرح کلی یک طیف سنج فلورسانس اتمی



اسپیکٹرومتری فلورسانس اتمی

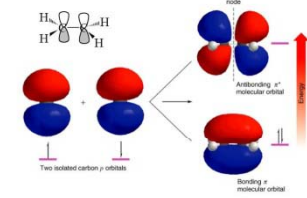


■ منبع تابش زاویہ ۹۰ درجہ نسبت به محور تکفام ساز دارد.

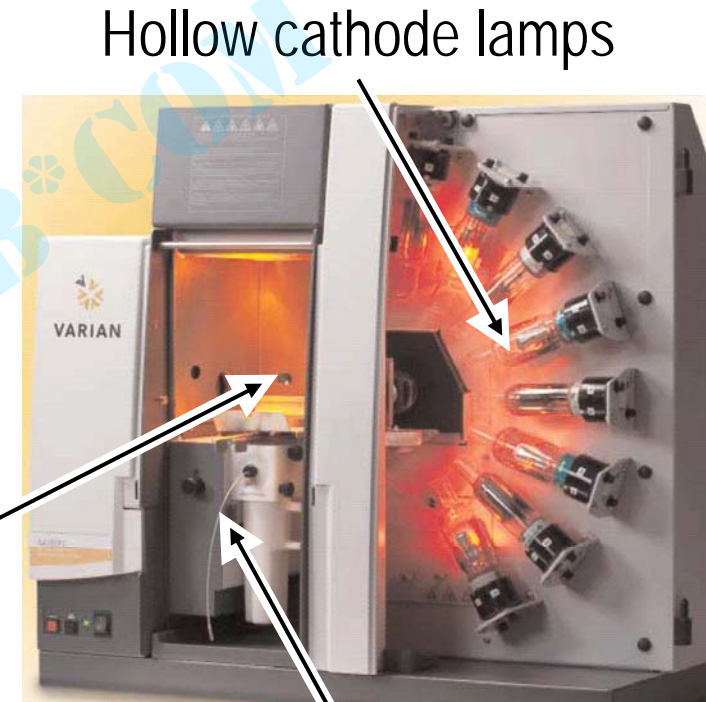
■ در این روش می توان از منابع تابش جذب اتمی استفاده نمود ولی لیزر کوچک پذیر بهترین منبع محسوب می شود.

■ علامت فلورسانس مستقیماً با غلظت متناسب است.

دستگاه تجاری پیشرفته AAS



اتمیزه کننده شعله ای



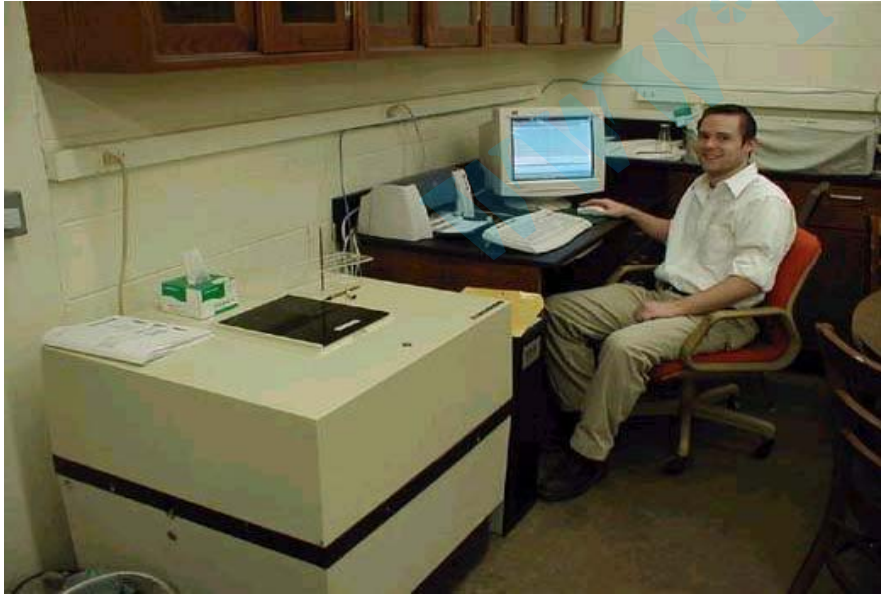
Hollow cathode lamps

ورود نمونه

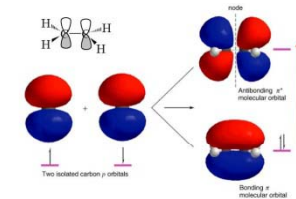


طیف بینی رزونانس مغناطیسی هسته

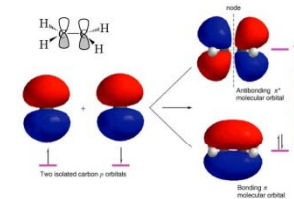
Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy



هدف از این فصل



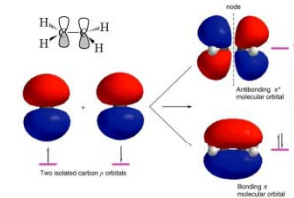
- آشنایی کامل با مبانی نظری طیف بینی رزونانس مغناطیسی هسته ای
- آشنایی با دستگاه‌های طیف سنج **NMR**
- کاربرد **NMR** و **FT-NMR** در مطالعات کیفی و کمی ترکیبات



- ◆ مقدمه
- ◆ اسپین هسته
- ◆ حالت‌های انرژی یک هسته در یک میدان مغناطیسی خارجی
- ◆ طیف سنج NMR
- ◆ FT-NMR
- ◆ توزیع بولتزمان
- ◆ مکانیسم های آسایش
- ◆ جابجایی شیمیایی
- ◆ اثر نا ایزوتوپی
- ◆ وابستگی زمانی پدیده NMR
- ◆ جفت شدن اسپین – اسپین
- ◆ پیک های NMR
- ◆ طیف ^{13}C - NMR

WWW.PNUWEB.COM

مقدمه



● طیف بینی رزونانس مغناطیسی هسته مربوط به شکافتگی ترازهای انرژی برخی از هسته ها در حضور یک میدان مغناطیسی قوی می باشد.

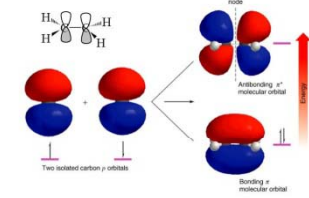
● **NMR** یک تکنیک قدرتمند برای تجزیه و تحلیل ساختار ترکیبات آلی می باشد.

● برخی از هسته های فعال در **NMR** عبارتند از:

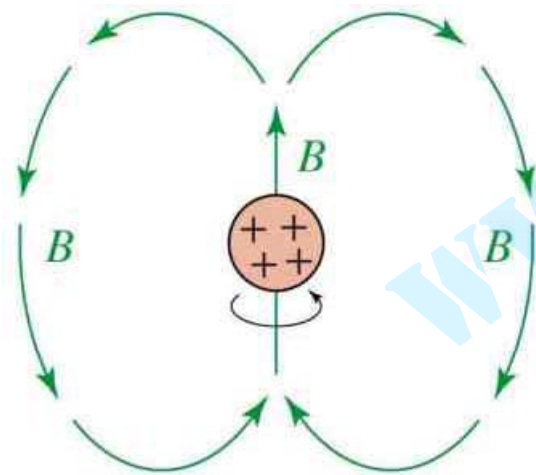
- ^1H ●
- ^{13}C ●
- ^{15}N ●
- ^{19}F ●
- ^{31}P ●

Nuclear Spin

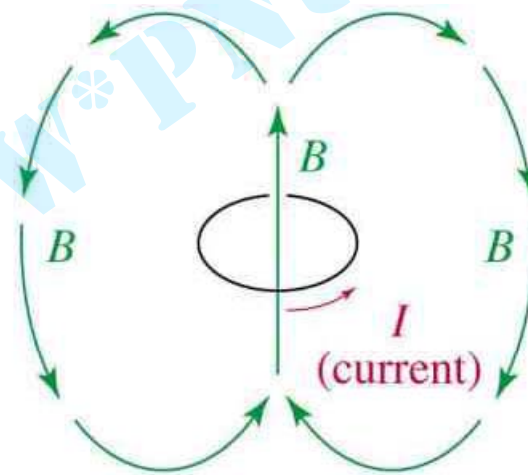
اسپین هسته



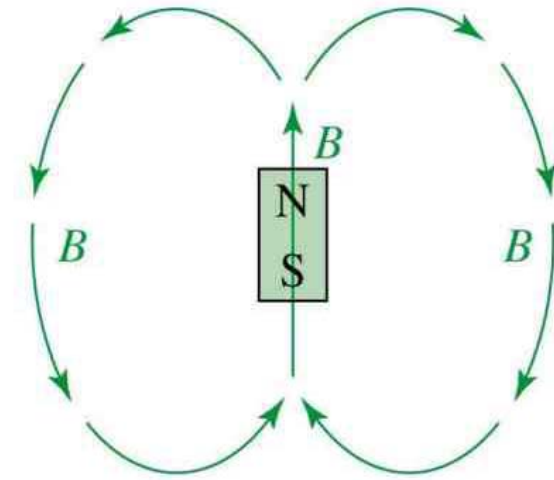
- هسته هایی که عدد اتمی یا عدد جرمی آن فرد باشد دارای اسپین می باشد.
- از گردش هسته های باردار یک گشتاور مغناطیسی به وجود می آید بنابراین اینگونه هسته ها مشابه یک میله مغناطیس در یک میدان مغناطیسی عمل می کنند.



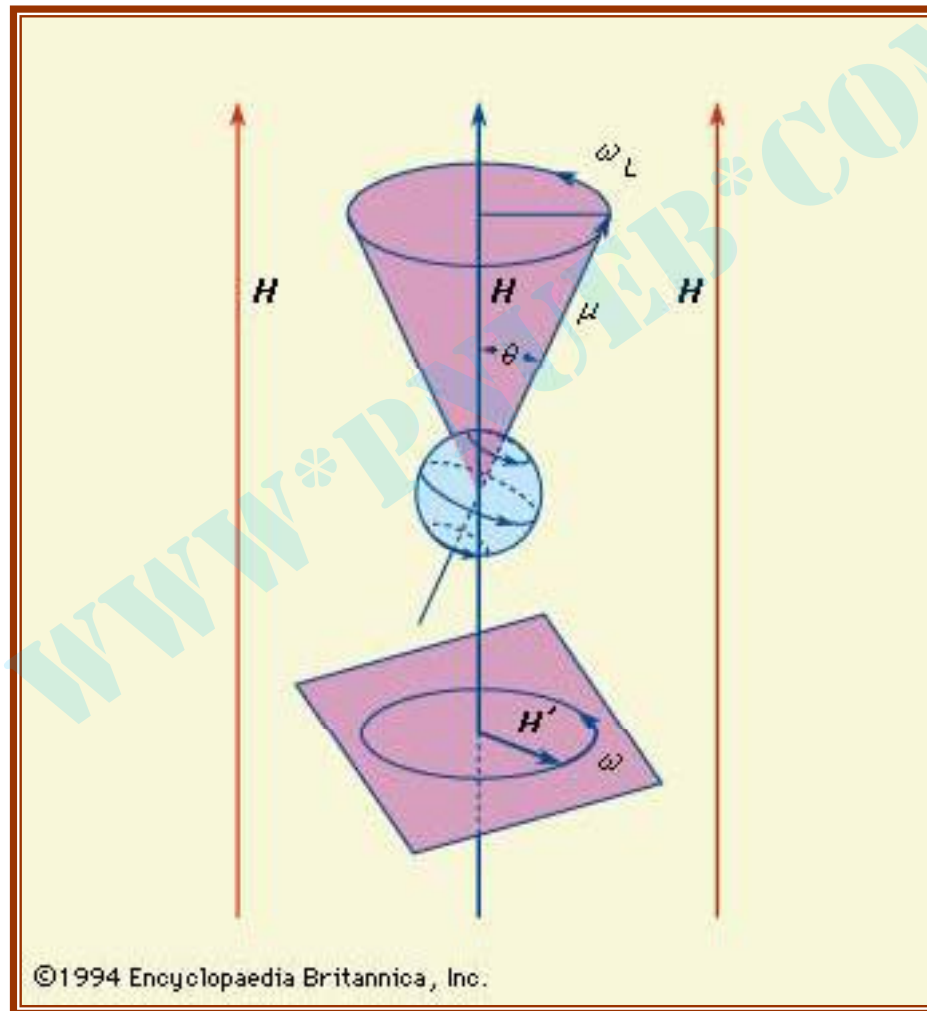
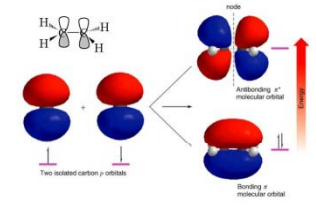
چرخش هسته



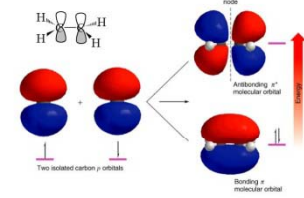
گردش جریان



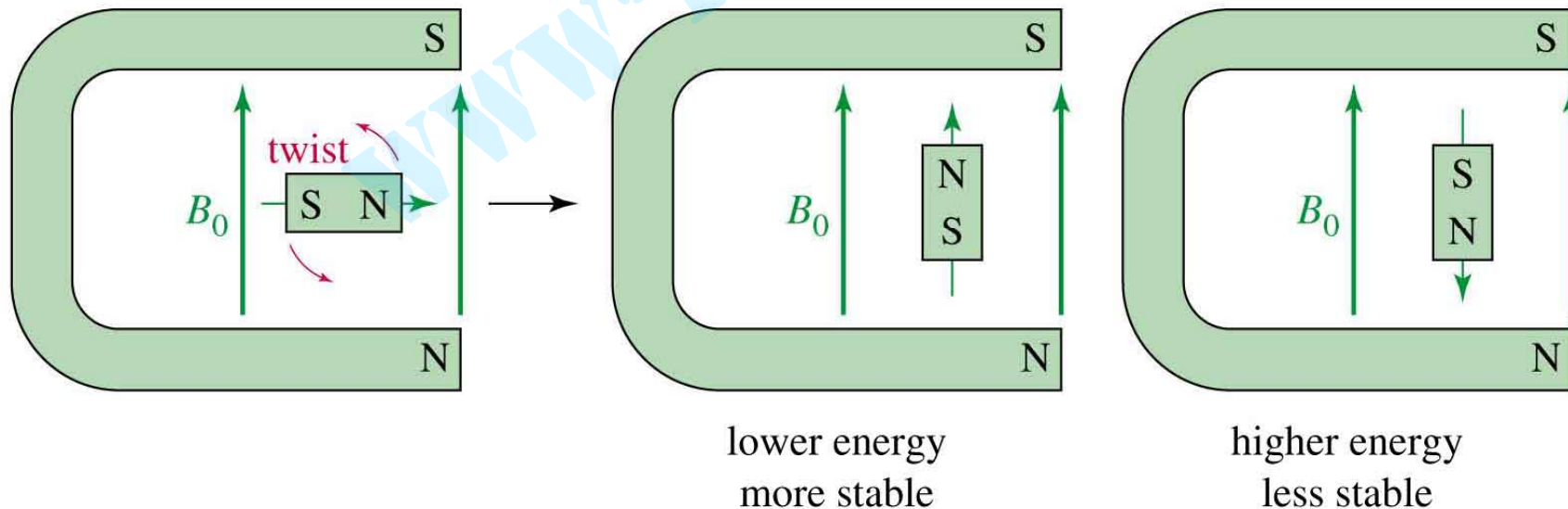
میله مغناطیس



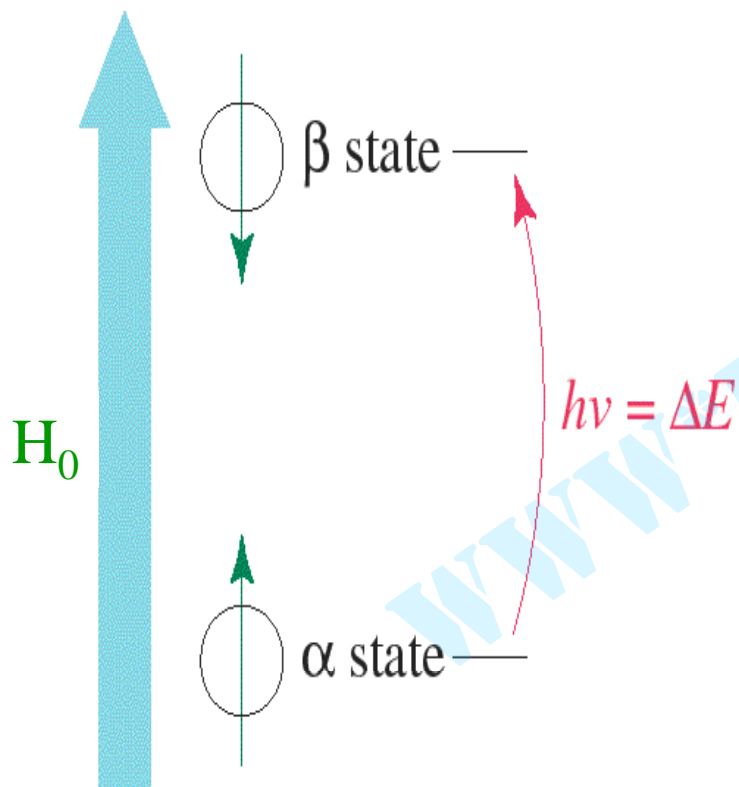
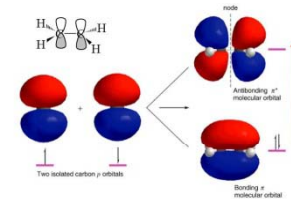
حالتهاي انرژی يك هسته در يك میدان مغناطیسی خارجی



- در يك میدان مغناطیسی یکنواخت يك هسته با اسپین $\frac{1}{2}$ می تواند $2 \uparrow + 1 \downarrow$ جهت گیری داشته باشد.
- برای هسته های با $\frac{1}{2} = \frac{2}{1}$ (مانند پروتون)، $2(2/1) + 1 = 2$ جهت گیری امکان پذیر می باشد بنابراین پروتون مشابه با يك میله مغناطیس در يك میدان مغناطیسی عمل می کند.



حالت‌های انرژی یک هسته با اسپین ۲/۱



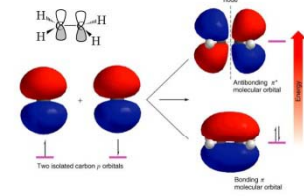
■ میدان مغناطیسی هسته چرخان می‌تواند دو جهت گیری با انرژی متفاوت داشته باشد.

■ مغناطیس در هر دو جهت گیری موازی و ضد موازی در یک میدان به شدت H_0 حالت ثابت و ساکنی نخواهد داشت بلکه با سرعت زاویه ای ω_0 دارای حرکت تقدیمی است.

$$\omega_0 = \gamma H_0$$

■ انرژی مربوط به گذارهای هسته ای از رابطه $\Delta E = h\nu$ بدست می‌آید.

قدرت میدان مغناطیسی و ΔE



■ اختلاف انرژی متناسب با قدرت میدان مغناطیسی می باشد.

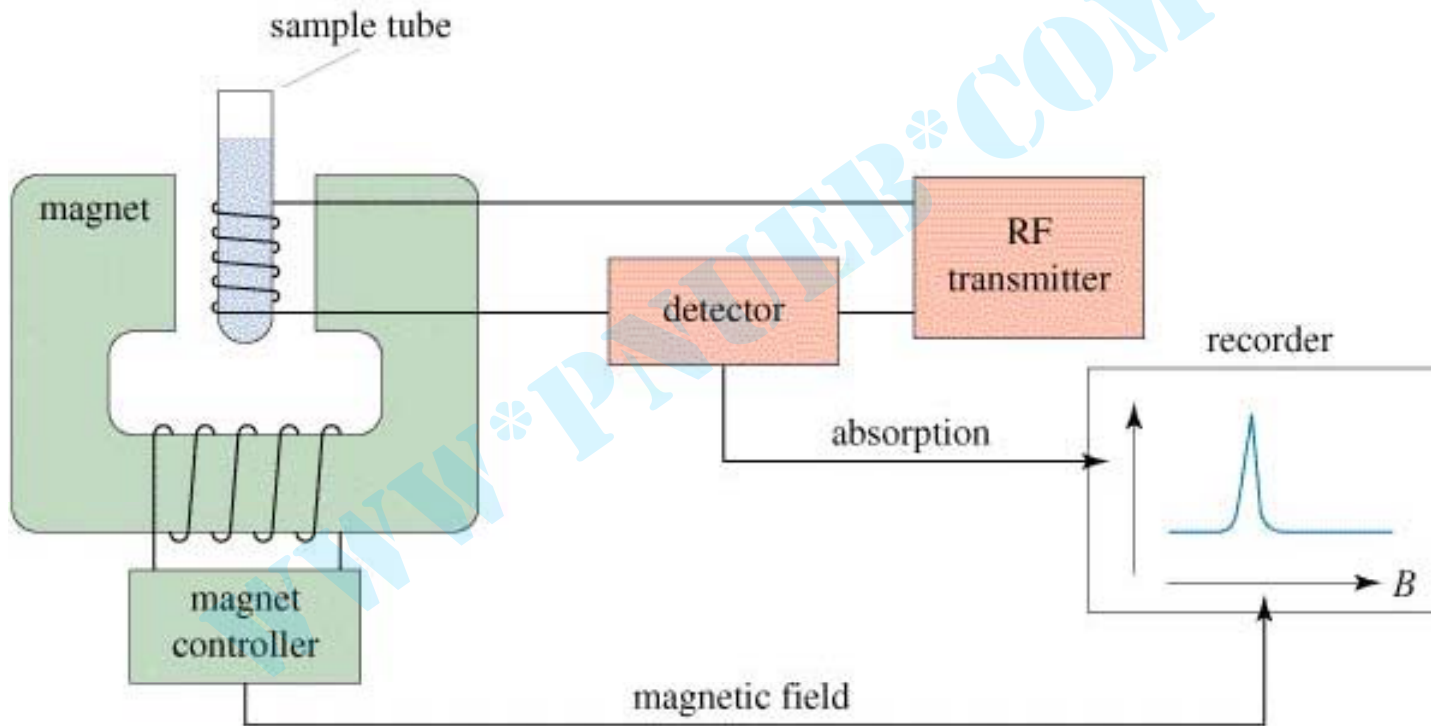
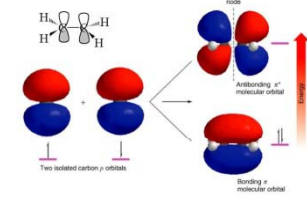
$$\Delta E = h\nu = \gamma \frac{h H_0}{2\pi}$$

■ γ نسبت ژیرومغناطیس است که برای پروتون $26753 \text{ gauss}^{-1} \text{ s}^{-1}$

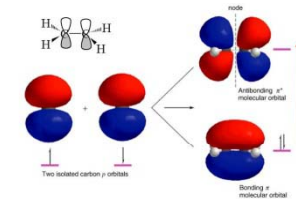
می باشد.

■ در یک میدان 14092 گوس پروتونها در حوالی فرکانس 60 MHz رزونانس می کند.

NMR طیف سنج



NMR طیف سنج



■ مغناطیس دایمی یا سلنویید فوق هادی

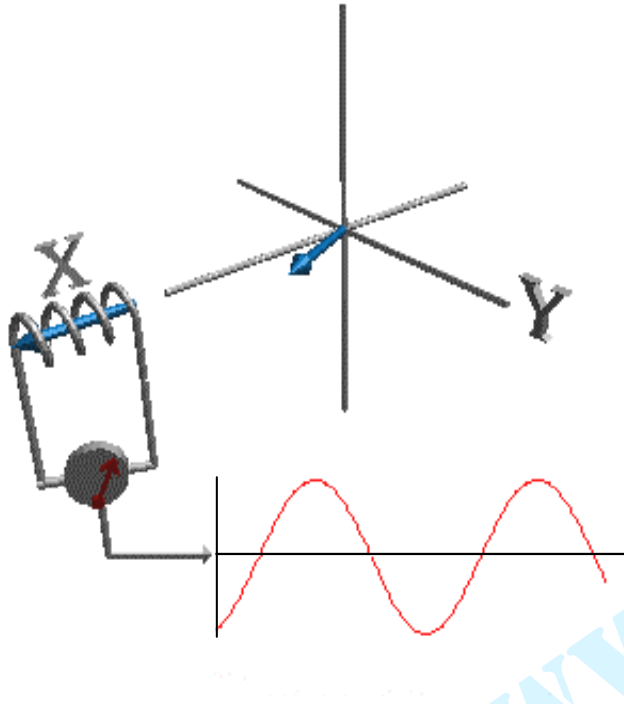
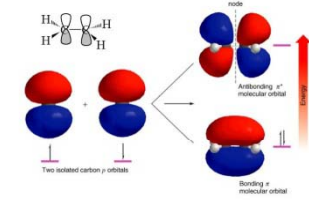
برای ایجاد یک میدان مغناطیسی قوی ، پایدار و یکنواخت (1400 G)

● مولد پیمایش

برای تغییر دادن میدان مغناطیسی در یک محدوده کوچک ($0.1/0 \text{ G}$)

برای حذف غیریکنواختی میدان مغناطیسی لوله محتوی نمونه در دستگاه NMR با سرعت بالایی
 چرخد.

NMR طیف سنج



■ پیچه فرستنده

که با پیچه های پیمایش زاویه ۹۰ درجه دارند.

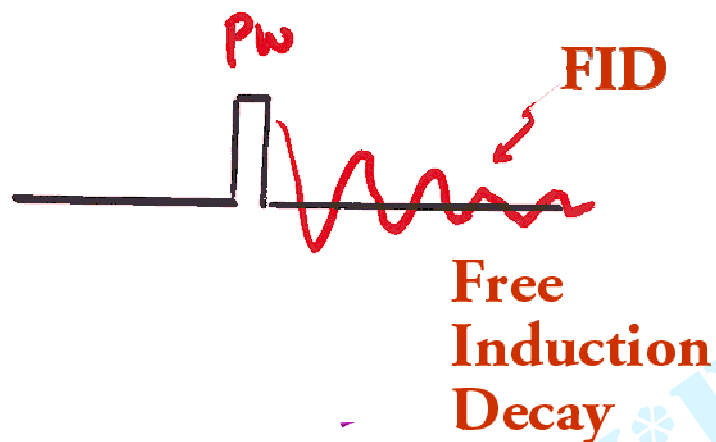
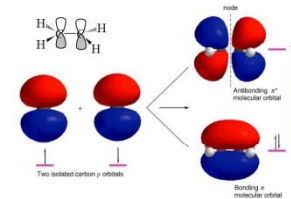
■ پیچه گیرنده

که در اطراف نمونه بوده و در جهت عمود با پیچه های دیگر است.

■ ثبات

حرکت قلم ثبات در جهت محور **X** با مولد پیمایش همزمان سازی شده و در جهت **Y** توسط علامت دریافت شده از پیچه گیرنده می باشد.

FT-NMR

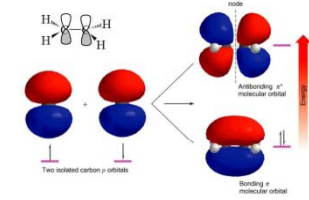


■ در روش FT يك پالس بسيار پر انرژي در تمام محدوده فرکانسها به صورت همزمان اعمال مي شود.

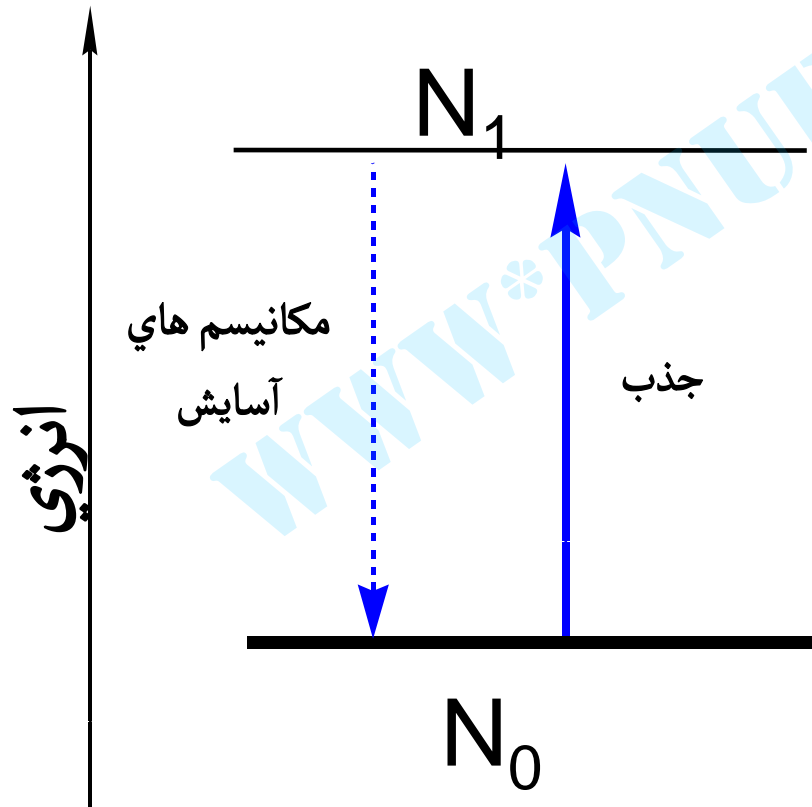
■ همه هسته ها بر انگيخته شده و با گذشت زمان به حالت اوليه بر مي گردد.

■ با جمع آوري جريان القايي حاصل به صورت تابعي از زمان يك طيف حوزه زماني به نام FID به دست مي آيد.

توزیع بولتزمن

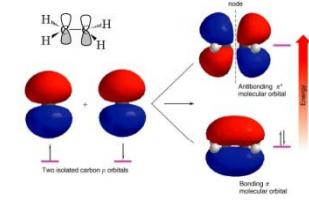


$$\frac{\text{population}(j)}{\text{population}(0)} = \frac{N_j}{N_0} = \exp\left\{\frac{-E_j}{kT}\right\}$$



در NMR نسبت N_1/N_0 تقریباً ۱/۱۰۰۰۰۰ می باشد

مکانیسمهای آسایش



Spin-Spin Relaxation

■ آسایش اسپین - اسپین (T_2)

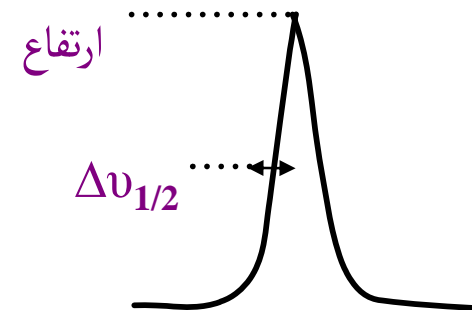
■ در این نوع آسایش انرژی بوسیله تبادل انرژی یعنی بوسیله انتقال به اسپینهای مجاور از دست داده می شود.

■ این مکانیسم در جامدات که در آنها هسته های مغناطیسی نزدیک یکدیگرند بسیار موثر است.

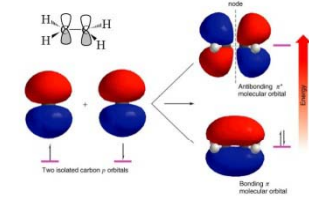
■ هرچه مقدار T_2 کوچکتر باشد خطوط طیفی پهن تر می شود.

$$\Delta\nu_{1/2} = \frac{1}{\pi T_2}$$

پهنای خط طیفی



مکانیسمهای آسایش



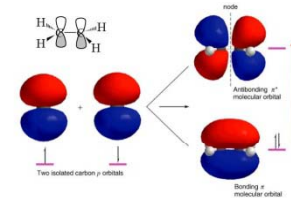
Spin-Lattice Relaxation

آسایش اسپین - شبکه (T1)

- در این مکانیسم انرژی با انتقال به شبکه به صورت بین مولکولی یا درون مولکولی دفع می شود.
- این مکانیسم در مورد گازها، مایعات و محلولها عمل می کند و آنقدر موثر است که خطوط طیفی باریک با تفکیک بالا به دست می آید.

$$\text{پهنای خط طیفی } \Delta\nu_{1/2} \simeq \frac{1}{\pi T_1}$$

تأثیر آسایش در هسته های چهار قطبی

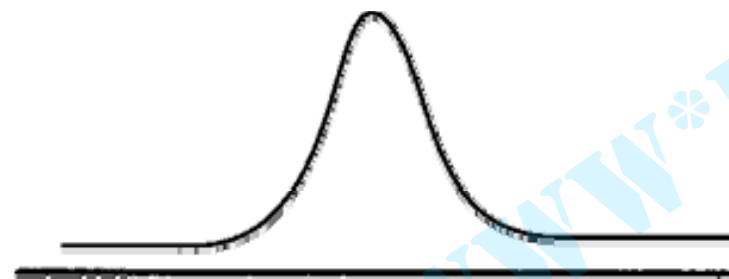


H-N

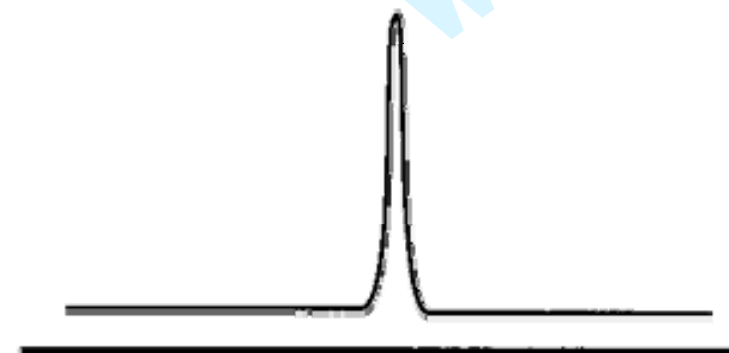
الگوی رزونانس پروتون



سرعت آسایش بین حالت‌های اسپین ^{14}N در مقایسه با J_{NH} کمتر است.

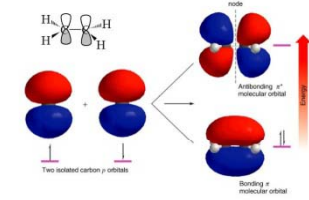


سرعت آسایش بین حالت‌های اسپین ^{14}N در مقایسه با J_{NH} بیشتر است.



سرعت آسایش بین حالت‌های اسپین ^{14}N در مقایسه با J_{NH} خیلی بیشتر است.

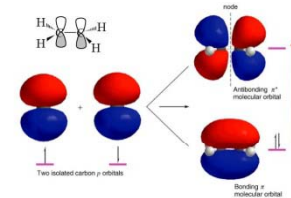
جابجايي شيميايي



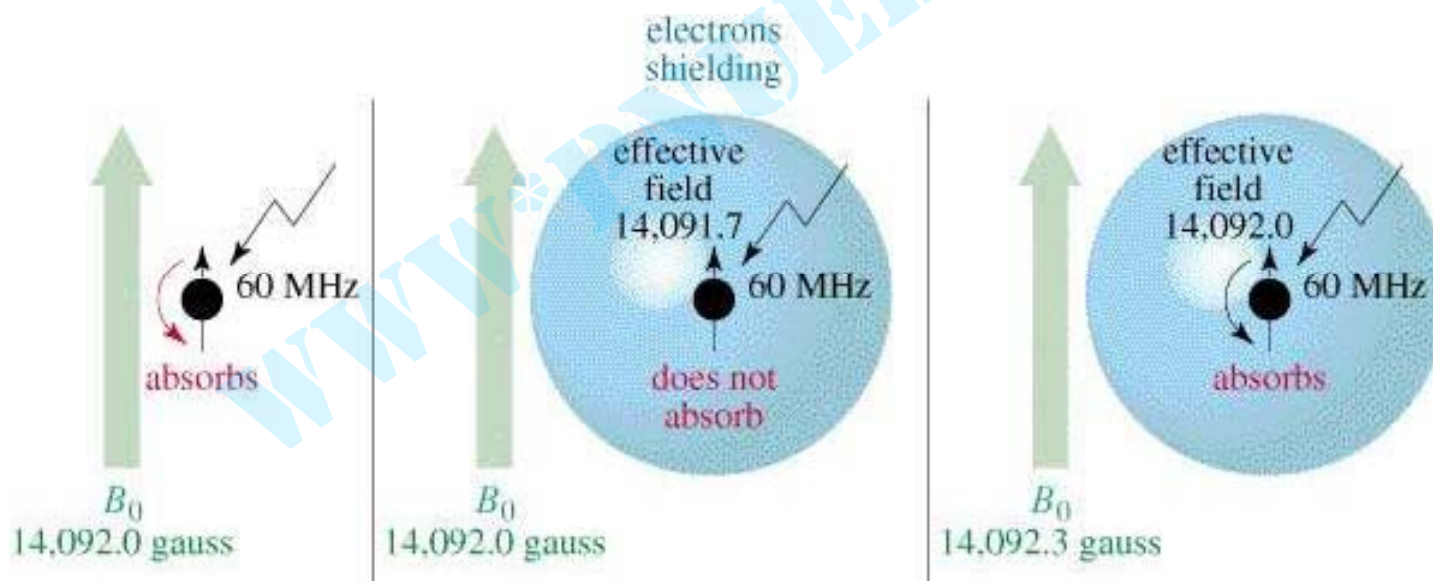
■ جابجايي شيميايي انعكاسي از ساختمان مولكولي مي باشد. فرکانس دقيق رزونانس هر پروتون به محيط شيميايي اطراف آن بستگي دارد.

■ جابجايي شيميايي هر پروتون را مي توان به صورت فاصله علامت طيفي پروتون مورد نظر بر حسب هرتز (Hz) نسبت به علامت طيفي TMS بيان نمود.

جابجایی شیمیایی



■ قدرت میدان مغناطیسی باید برای یک پروتون محافظت شده افزایش یابد تا پروتون در همان فرکانس قبلی به رزونانس درآید.

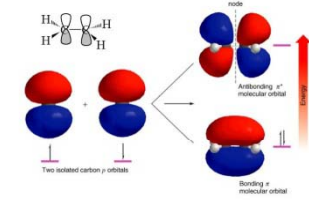


پروتون ناپوشیده در $14,092.0 \text{ G}$ رزونانس می کند.

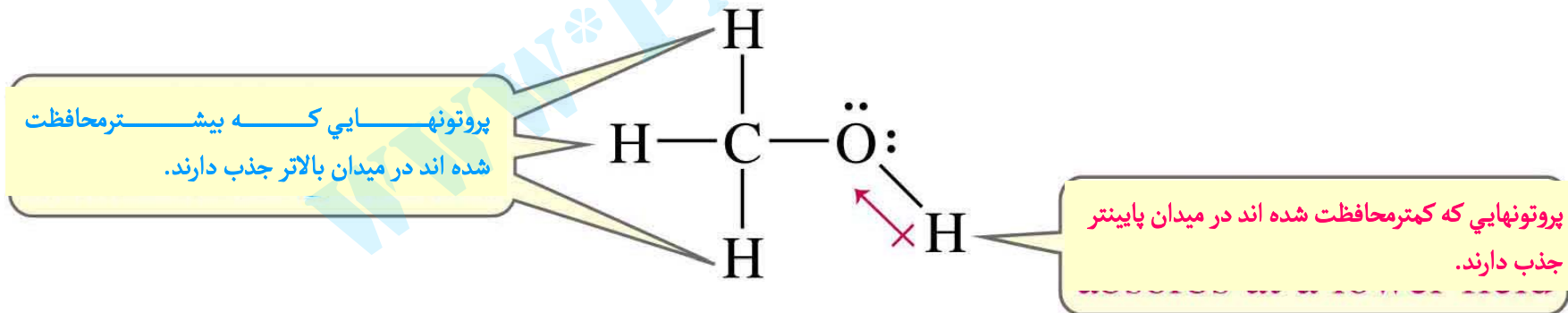
پروتون محافظت شده میدان کمتر از $14,092.0 \text{ G}$ احساس می کند.

میدان بالاتر ($14,092.3 \text{ G}$) برای جبران اثر حفاظت شدگی می باشد.

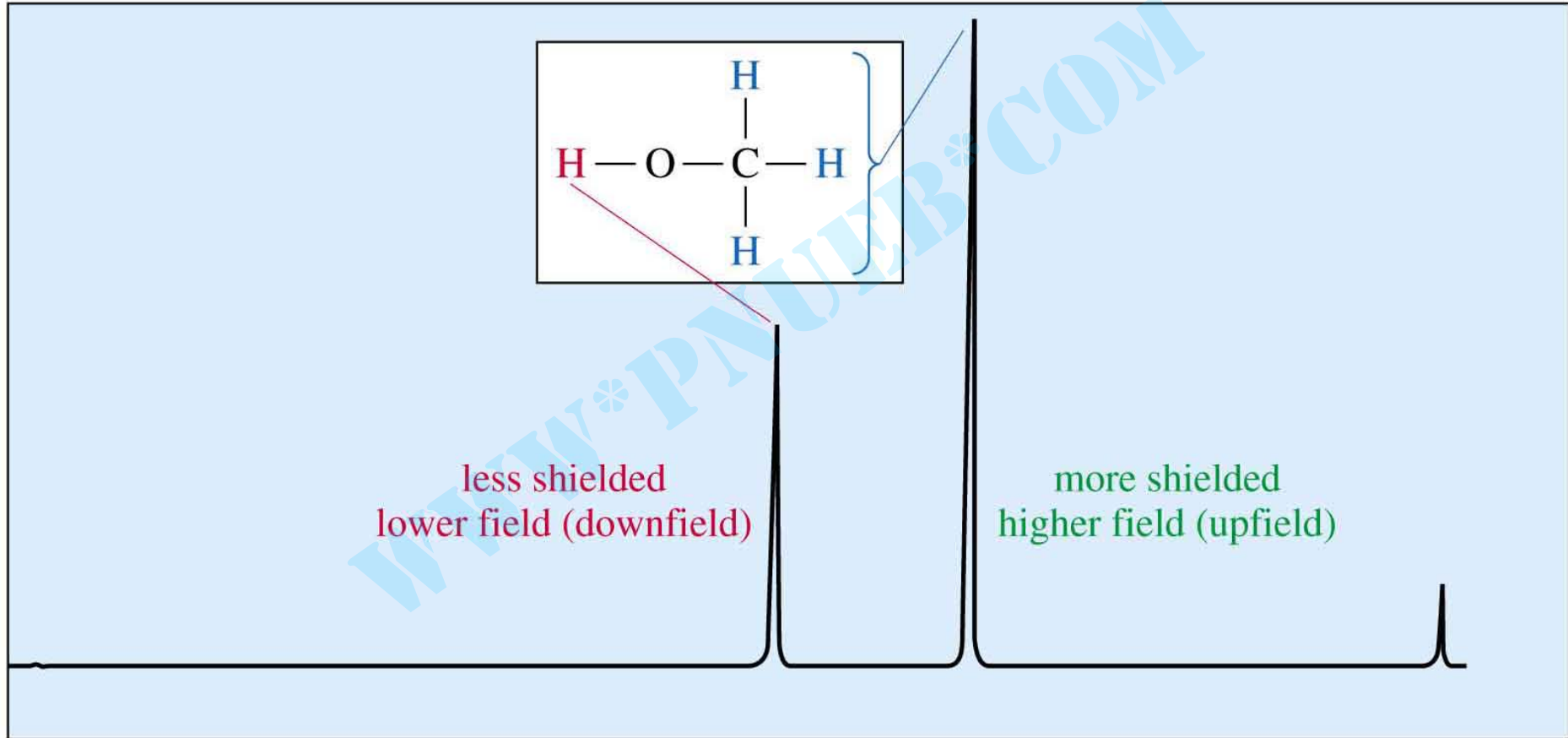
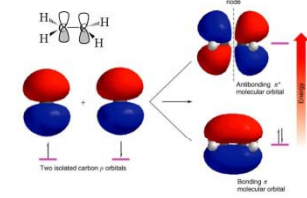
جابجایی شیمیایی



■ با توجه به محیط شیمیایی، پروتونها در یک مولکول به طور متفاوتی محافظت شده اند و در فرکانسهای متفاوتی رزونانس دارند.

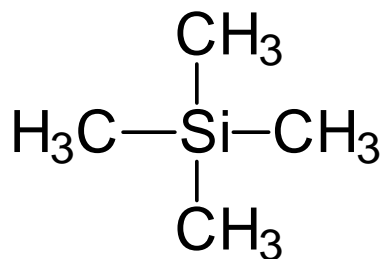
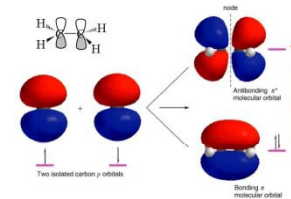


طیف NMR



افزایش قدرت میدان مغناطیسی (B_0) →

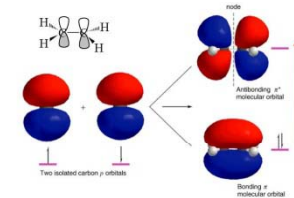
استاندارد داخلی در NMR



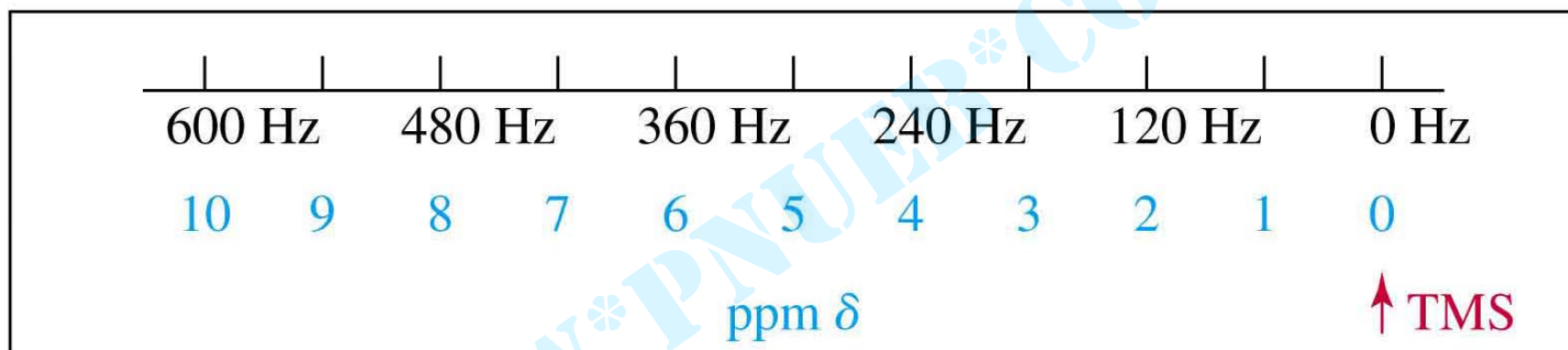
Tetramethylsilane (TMS)

- TMS به عنوان استاندارد داخلی نمونه اضافه می شود.
- TMS مولکولی متقارن است و به علت پروتونهای هم آری یک پیک تیز و مشخص دارد.
- TMS یک مایع بی اثر و زود جوش است که هیچ اثری بر ترکیب مورد آزمایش ندارد.
- چون سیلیس الکترونگاتیوی کمتری از کربن دارد پروتونهای TMS کاملاً حفاظت شده اند، پیک این پروتونها بر حسب ppm صفر در نظر گرفته می شود.

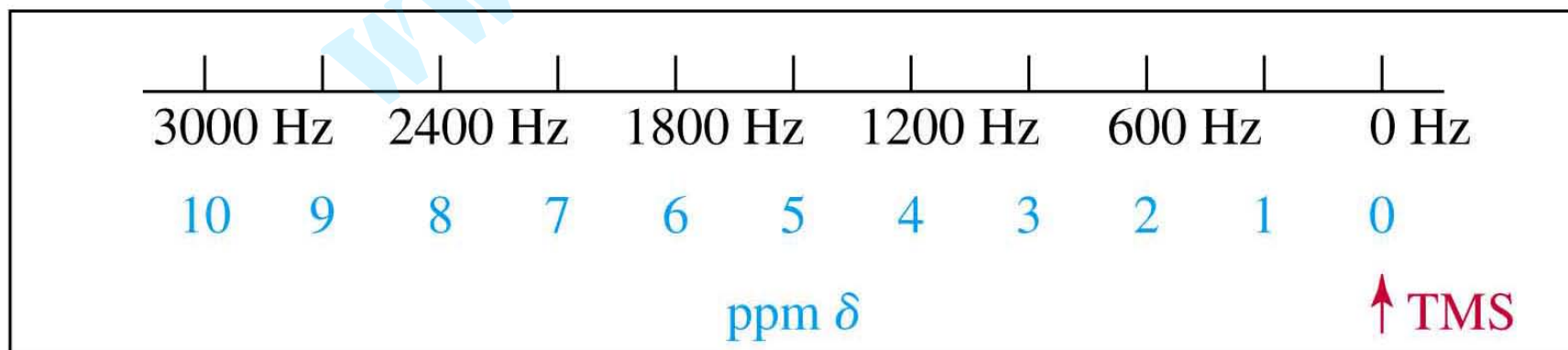
مقیاس دلتا (δ)



$$\text{chemical shift, ppm } \delta = \frac{\text{shift downfield from TMS (in Hz)}}{\text{spectrometer frequency (in MHz)}}$$

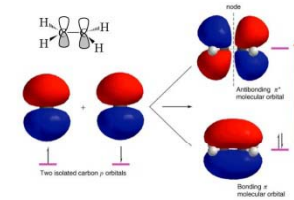


60 MHz

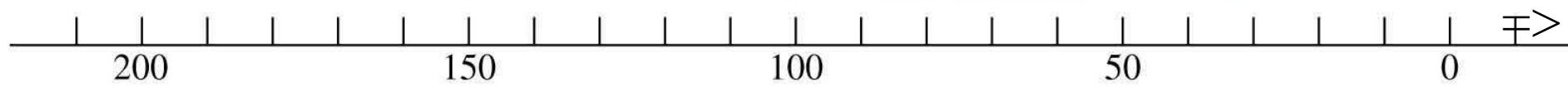
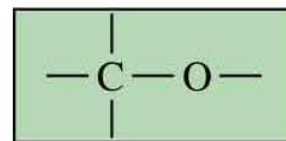
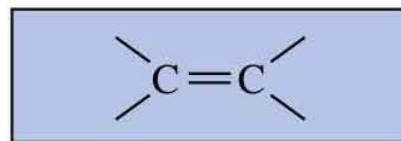
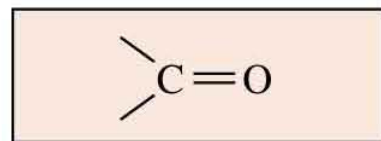
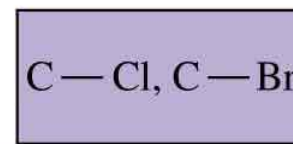
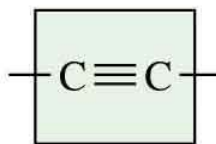
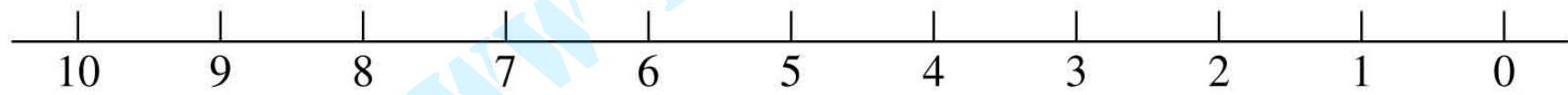
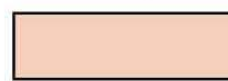
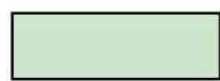
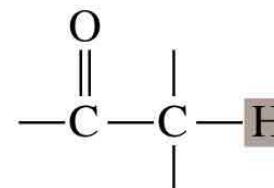
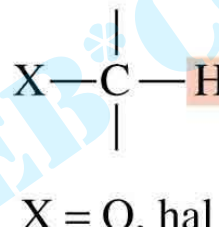
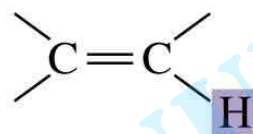
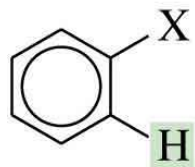
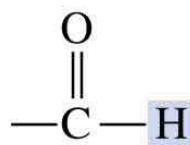


300 MHz

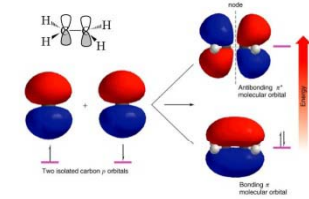
جابجایی شیمیایی هیدروژن و کربن



-COOH
 $\delta_{11}-\delta_{12}$



موقعیت علامتهای طیفی

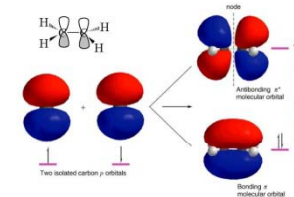


جابجایی اختلاف شیمیایی ترکیب	
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\delta 0.2$ 2.8 ppm
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{Cl} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\delta 3.0$ 2.3 ppm
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{Cl} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	$\delta 5.3$ 1.9 ppm
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{Cl} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	$\delta 7.2$

■ میزان نپوشیدگی، تابعی از توزیع الکترونی در پیوندی که هیدروژن را به بقیه مولکول متصل می کند می باشد.

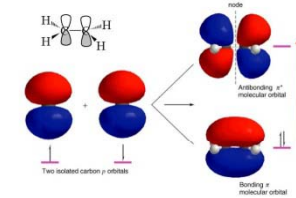
■ پروتونهای متان حفاظت شده تر از پروتونهای متیل هستند و در نتیجه در میدان بالاتری رزونانس دارند.

جابجایی شیمیایی پروتونها (در مقیاس δ)، ppm



Type of Proton	Approximate δ	Type of Proton	Approximate δ
alkane ($-\text{CH}_3$)	0.9	>C=C<	1.7
alkane ($-\text{CH}_2-$)	1.3	$\text{Ph}-\text{H}$	7.2
alkane ($-\text{CH}-$)	1.4	$\text{Ph}-\text{CH}_3$	2.3
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	2.1	$\text{R}-\text{CHO}$	9-10
$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	2.5	$\text{R}-\text{COOH}$	10-12
$\text{R}-\text{CH}_2-\text{X}$ (X = halogen, O)	3-4	$\text{R}-\text{OH}$	variable, about 2-5
$\begin{array}{c} \text{>C=C<} \\ \\ \text{H} \end{array}$	5-6	$\text{Ar}-\text{OH}$	variable, about 4-7
		$\text{R}-\text{NH}_2$	variable, about 1.5-4

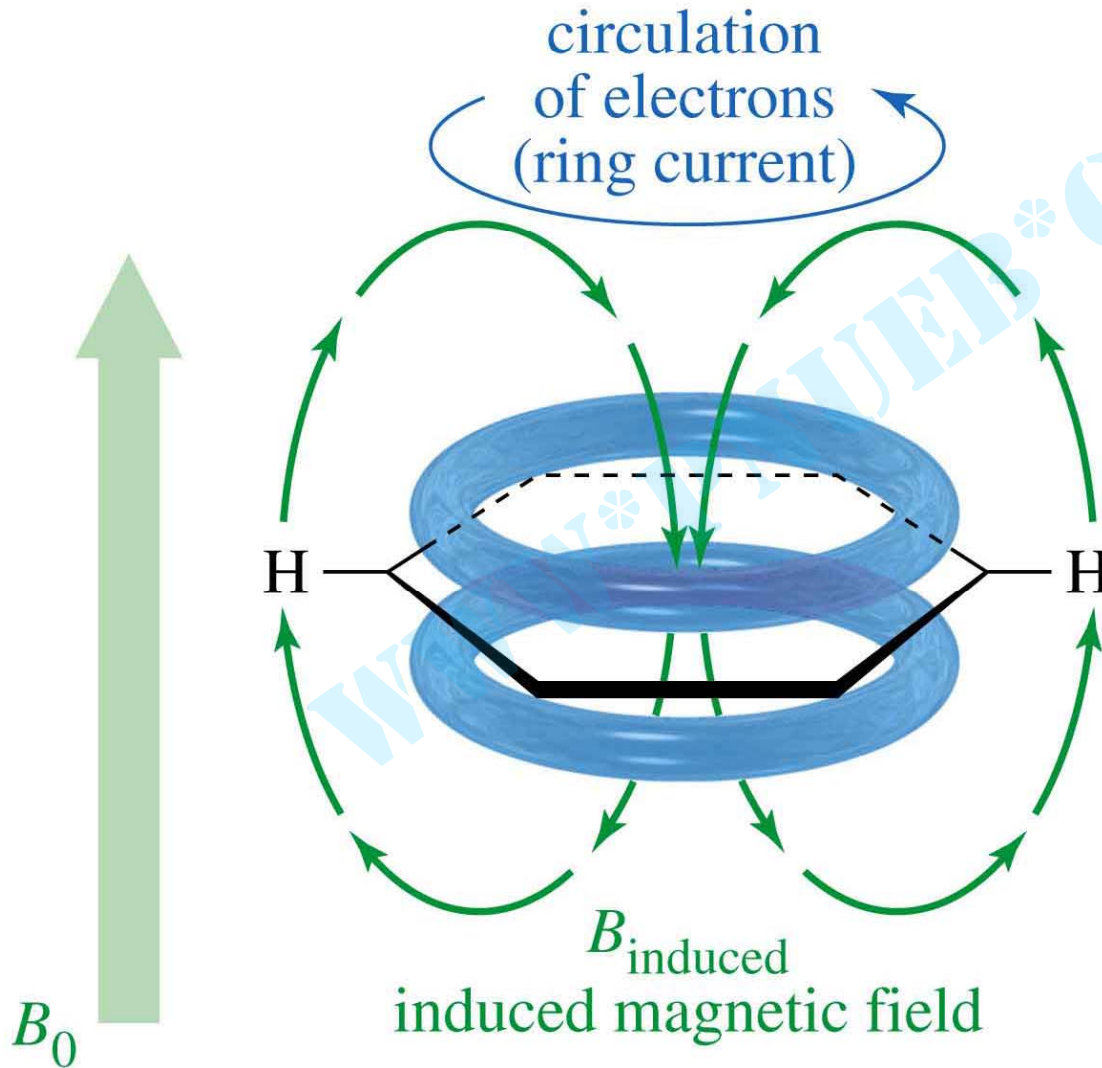
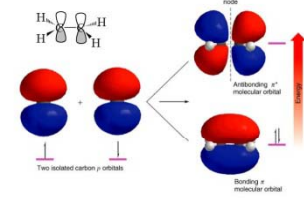
اثر نا ایزوتوپی



■ اثر نایزوتوپی مربوط به گروه‌های همسایه ای است که از نظر مغناطیسی نا ایزوتوپ هستند.

■ گروه زمانی از نظر مغناطیسی نایزوتوپ است که چرخش الکترون‌ها در آن به به جهت گیری آن نسبت به میدان بستگی داشته باشد.

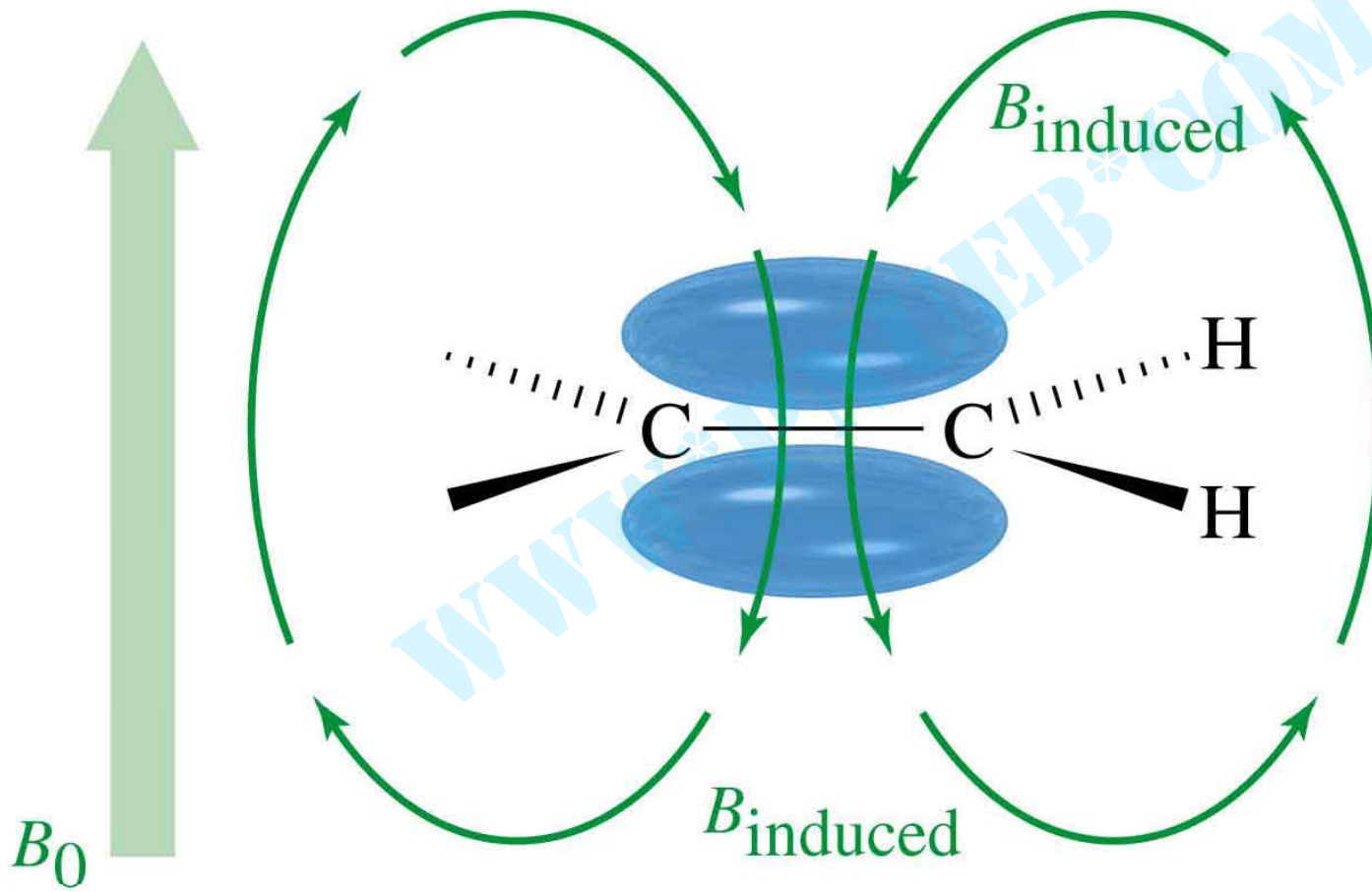
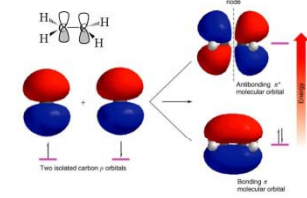
چرخش القا شده در الکترونهاي π حلقه بنزن



میدان القا شده میدان
 مغناطیسی خارجی را تقویت می
 کند.

(deshielding)

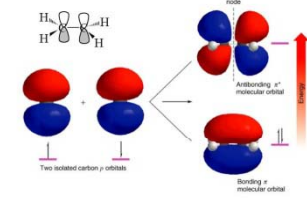
پروتونهای گروه وینیل



میدان القا شده میدان
 مغناطیسی خارجی را تقویت می
 کند.

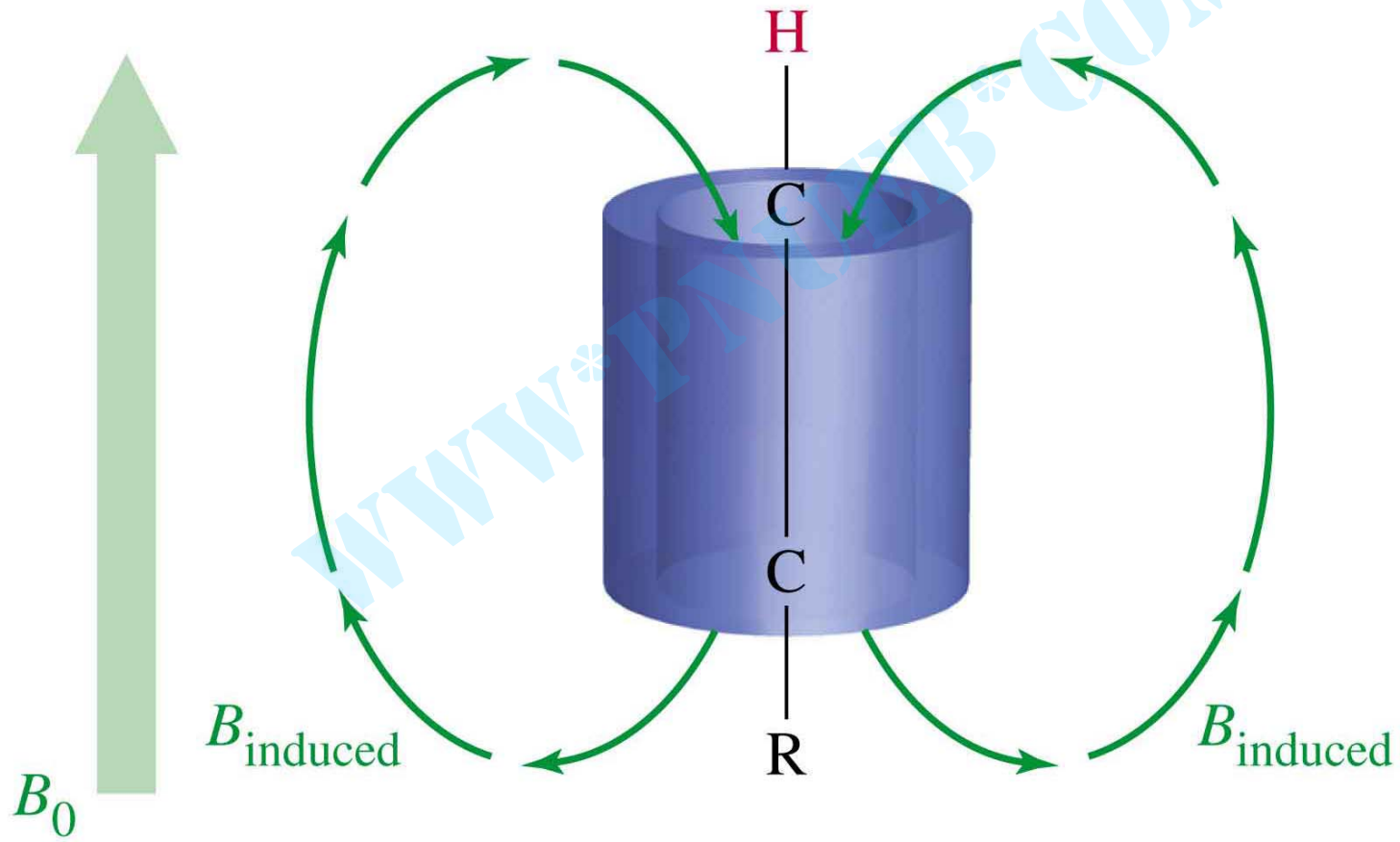
(deshielding)

پروتونهاي استيلني



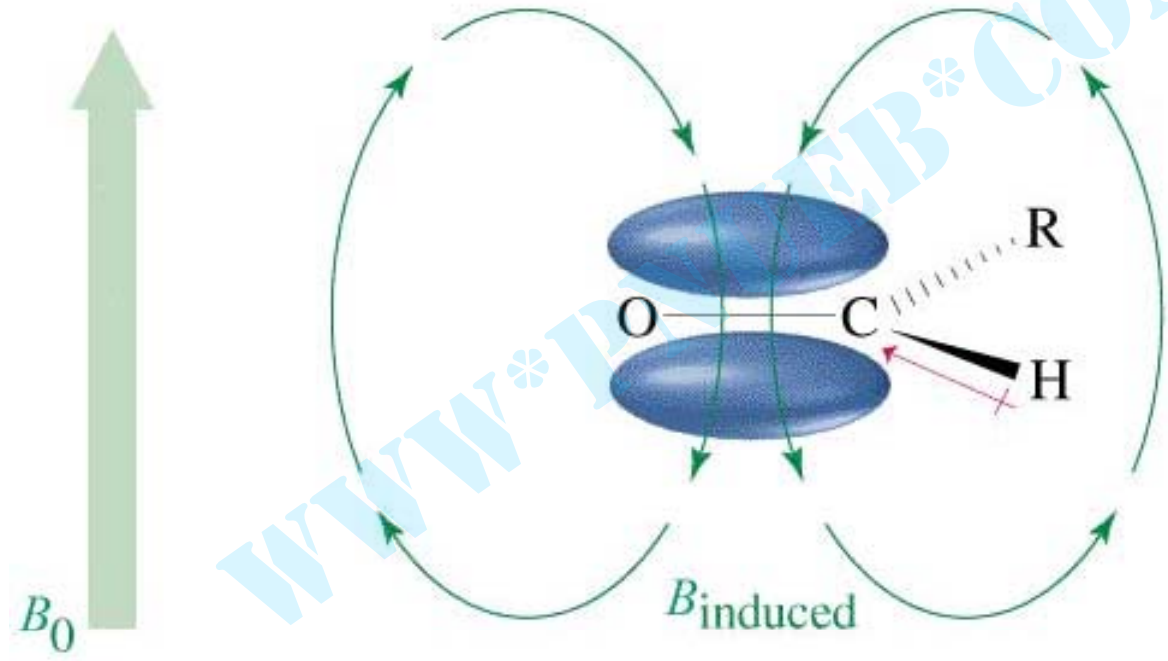
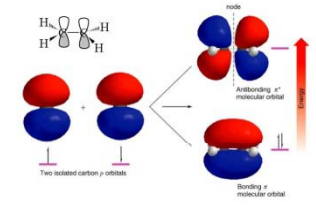
میدان القا شده میدان مغناطیسی خارجی را تضعیف می کند.

(shielding)



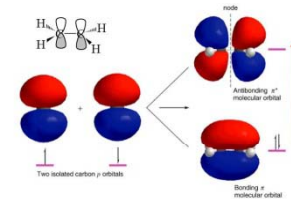
Aldehyde Proton

پروتون آلدئیدی



میدان القا شده میدان
 مغناطیسی خارجی را تقویت می
 کند.
 (deshielding)

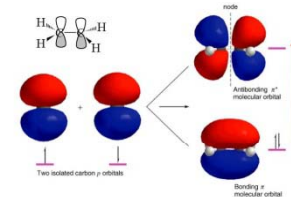
وابستگی زمانی پدیده NMR



■ آرایش مولکولها نسبت به میدان مغناطیسی تغییر می کند به گونه ای که NMR طیف متوسط تمام جهت گیری ها می باشد.

■ اگر دو پروتون به فاصله ΔV هرتز، محیط خود را با سرعتی بیشتر از ΔV بار در ثانیه عوض کنند، یک پیک در یک فرکانس متوسط بدست می آید.

وابستگی زمانی پدیده NMR



■ مهمترین مکانیسمهای تعویض پروتونهای معادل در مقیاس زمانی NMR:

■ تبادل پروتونی

مثال: در مخلوط آب و اتانول فقط یک علامت برای پروتون

هیدروکسیلی دیده می شود.

■ تغییرات کنفورماسیونی

مثال: در دمای معمولی طیف NMR سیکلوهگزان دارای یک خط

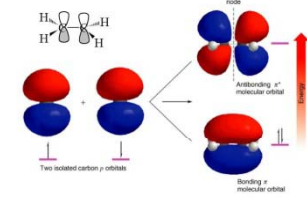
طیفی است.

■ چرخش حول پیوندها

مثال: در دمای پایین دو گروه متیل در N و N-دی متیل فرمامید

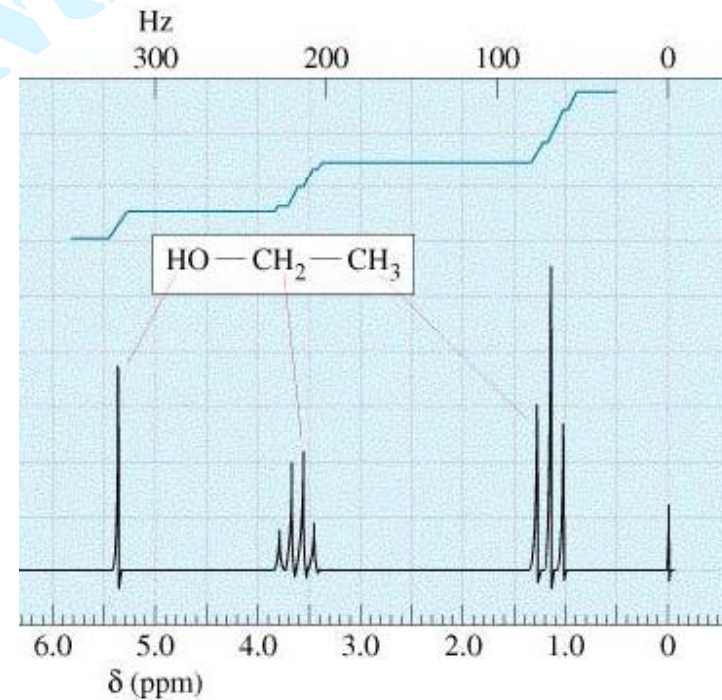
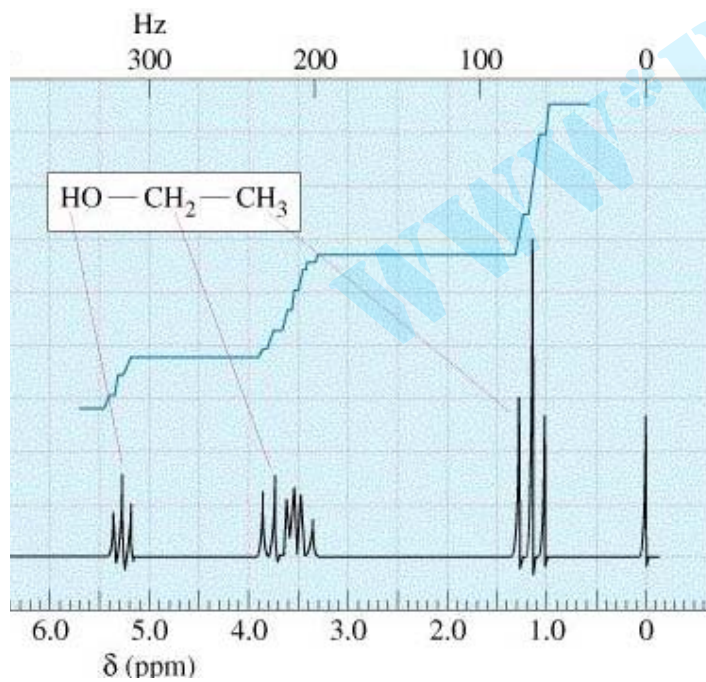
دو علامت مستقل دارند که در دمای بالاتر درهم می روند.

تبادل پروتون هیدروکسیل در اتانول

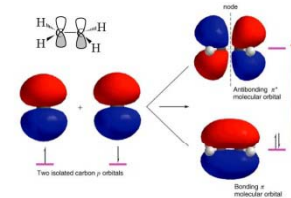


■ اتانول با خلوص بالا برای پروتون هیدروکسیل شکافتگی نشان می دهد.

■ اتانول در حضور آب یا مقدار جزئی اسید یا باز یک پیک تک تایی (Singlet) نشان می دهد.

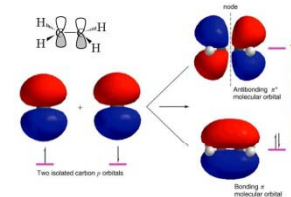


طیفهای N-H و O-H



- جابجایی شیمیایی به غلظت بستگی دارد.
- پیوند هیدروژنی در محلولهای غلیظ پروتونها را ناپوشیده (deshield) می کند بطوریکه علامت طیفی برای N-H در $\delta=3.5$ و برای O-H در $\delta=4.5$ دیده می شود.
- تبادل پروتون بین مولکولها ، پیک را پهن می کند. افزایش درجه حرارت موجب تعویض سریع پروتونها میشود.
- افزایش D_2O به نمونه موجب ناپدید شدن علایم طیفی OH- و NH_2- می شود.

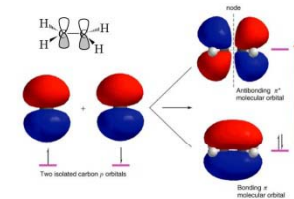
جفت شدن اسپین - اسپین



- پروتونهای غیر هم ارز روی کربنهای مجاور میدانهای مغناطیسی دارند که مخالف یا موافق میدان خارجی است.
- قدرت برهمکنش بین پروتونهای مجاور با پارامتر J ، ثابت جفت شدن، و بر حسب هرتز بیان می شود و به ارتباط های الکترونیکی و فضایی پروتونها بستگی دارد و تابع فرکانس طیف سنج نیست.
- این کوپلاژ مغناطیسی باعث می شود پروتونها در میدانهای پایینتری (زمانیکه میدان خارجی تقویت می شود) یا میدانهای بالاتری (زمانیکه میدان خارجی تضعیف می شود) رزونانس کنند و طیف شکافته شود.

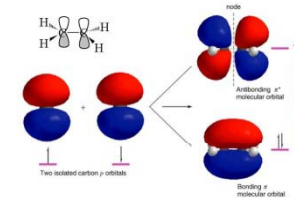
Coupling Constants

ثابت جفت شدن



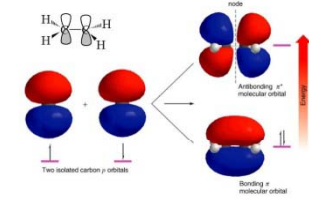
- فاصله بین پیکهای چند تایی برحسب Hz
- ثابت جفت شدن به قدرت میدان خارجی بستگی ندارد.
- اگر دو پروتون با بیش از چهار پیوند از هم جدا شده باشند، جفت شدن اسپین — اسپین قابل ملاحظه ای بین آنها مشاهده نمی شود.

ثابت جفت شدن



Structure	Approx. J	Structure	Approx. J
$\begin{array}{c} & \\ -C & -C- \\ & \\ H & H \end{array}$ (free rotation)	7 Hz ^a	(ortho)	8 Hz
$\begin{array}{c} & / & \backslash \\ & C=C & \\ H & & H \end{array}$ (cis)	10 Hz	(meta)	2 Hz
$\begin{array}{c} & / & \backslash \\ & C=C & \\ H & & H \end{array}$ (trans)	15 Hz	(allylic)	6 Hz
$\begin{array}{c} & / & \backslash \\ & C=C & \\ & H & H \end{array}$ (geminal)	2 Hz		

NMR پیک های



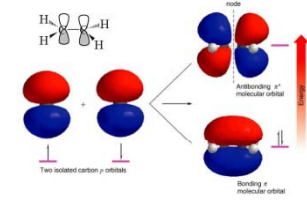
■ تعداد پیکها نشان می دهد چند نوع پروتون وجود دارد.

■ موقعیت پیک ها پوشیدگی یا نپوشیدگی پروتونها را نشان می دهد.

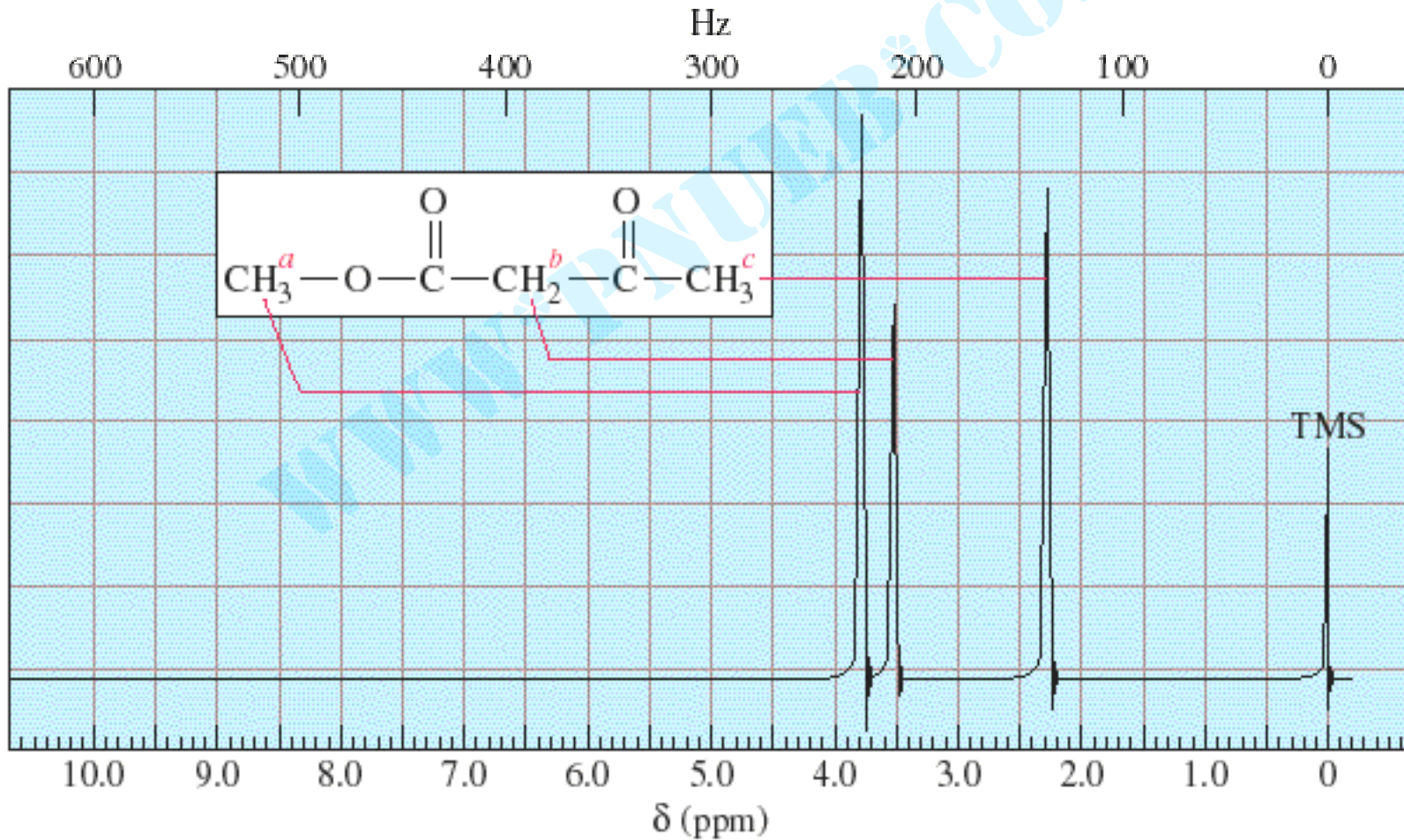
■ شدت پیکها تعداد پروتونهای یکسان را نشان می دهد.

■ شکافتگی پیکها تعداد پروتونهای مجاور را نشان می دهد.

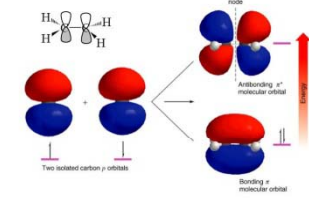
تعداد پیک ها



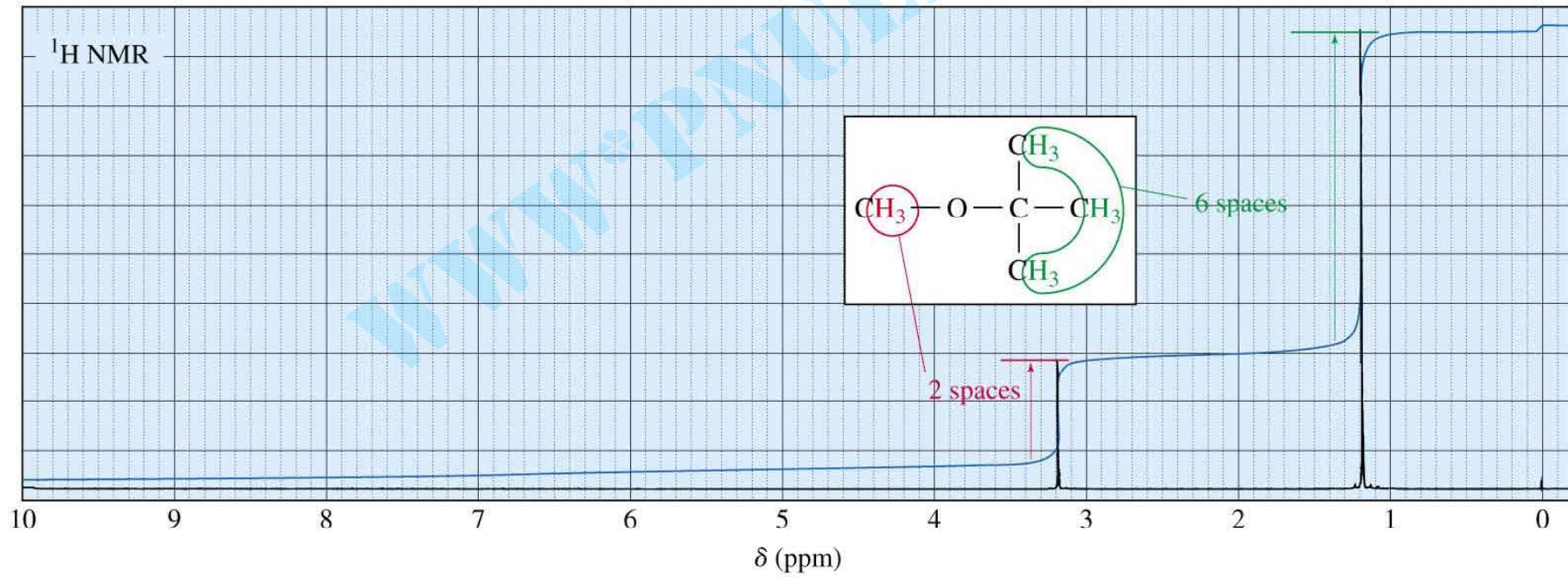
■ هیدروژنهای هم ارز جابجایی شیمیایی یکسانی دارند.



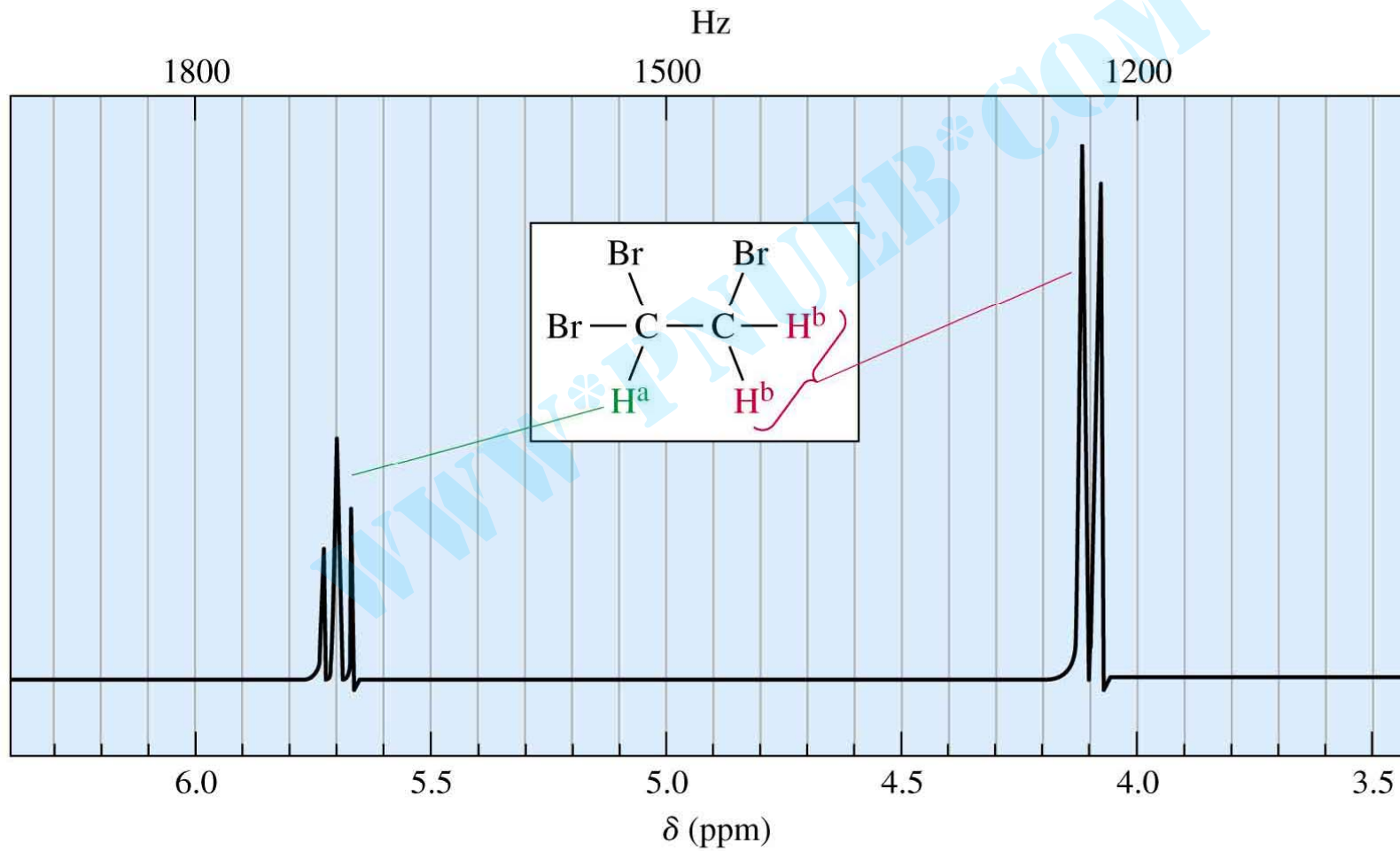
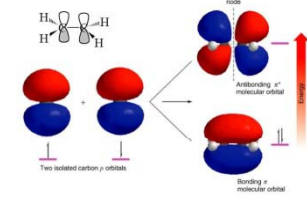
شدت پیک ها



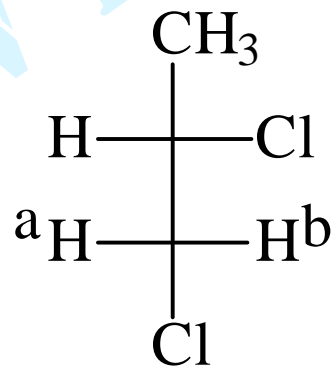
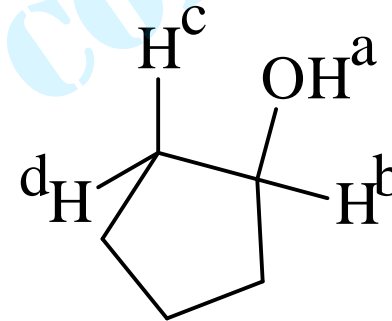
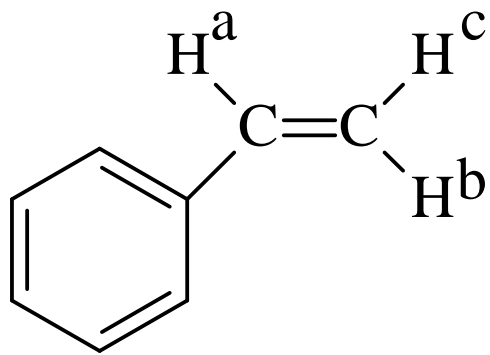
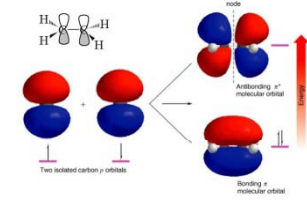
■ مساحت زیر هر پیک متناسب با تعداد پروتونها می باشد. که توسط دستگاه انتگرال گیری می شود.



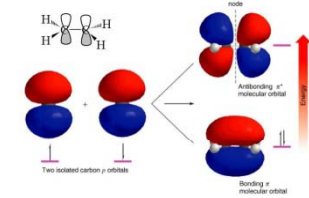
پروتونهای غیر هم ارز روی کربنهای مجاور



پروتونهای غیر هم ارز



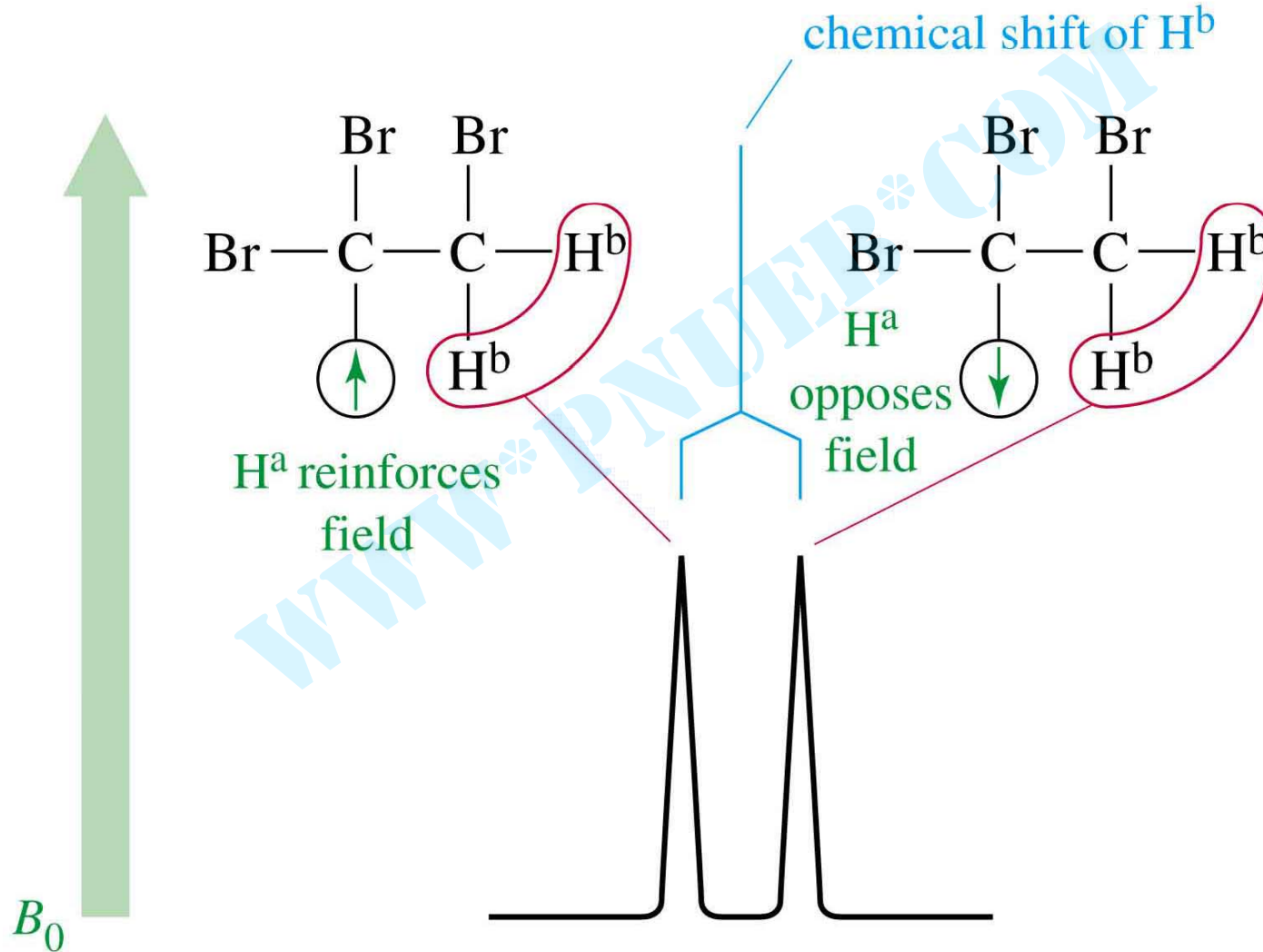
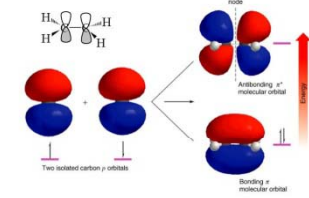
قاعده $N+1$



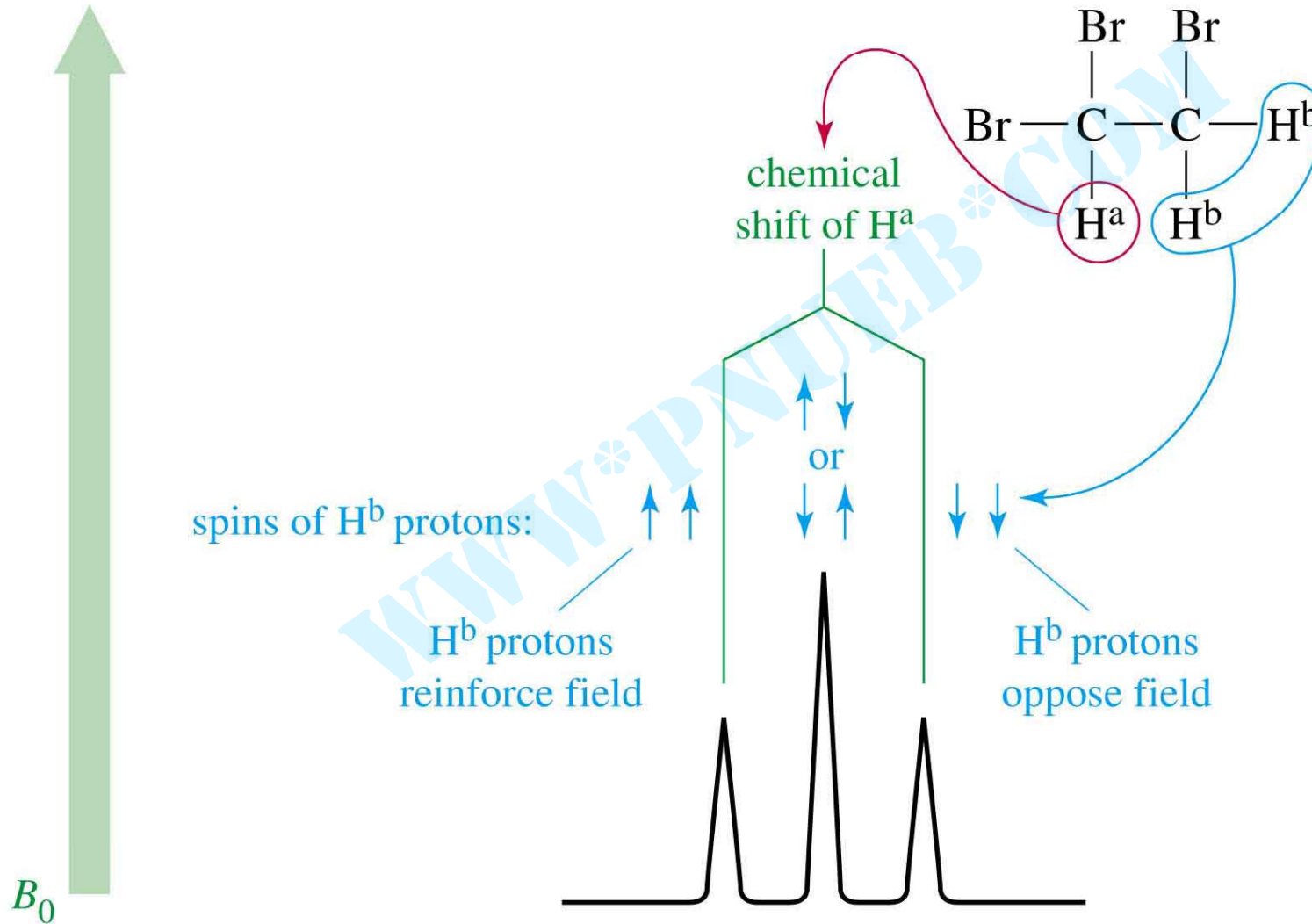
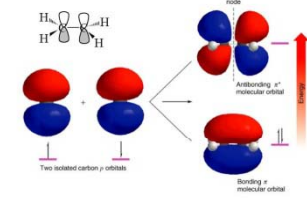
■ وقتی یک پروتون با N پروتون معادل مجاور باشد به $N+1$ پیک شکافته می شود.

تعداد پروتونهای معادل (N)	چندگانگی ($N+1$)	نسبت مساحت ها
0	1 (singlet)	1
1	2 (doublet)	1 1
2	3 (triplet)	1 2 1
3	4 (quartet)	1 3 3 1
4	5 (quintet)	1 4 6 4 1
5	6 (sextet)	1 5 10 10 5 1
6	7 (septet)	1 6 15 20 15 6 1

پیک دو تایی پروتونهای H^b در مولکول
 ۱ و ۲ - تری برمواتان

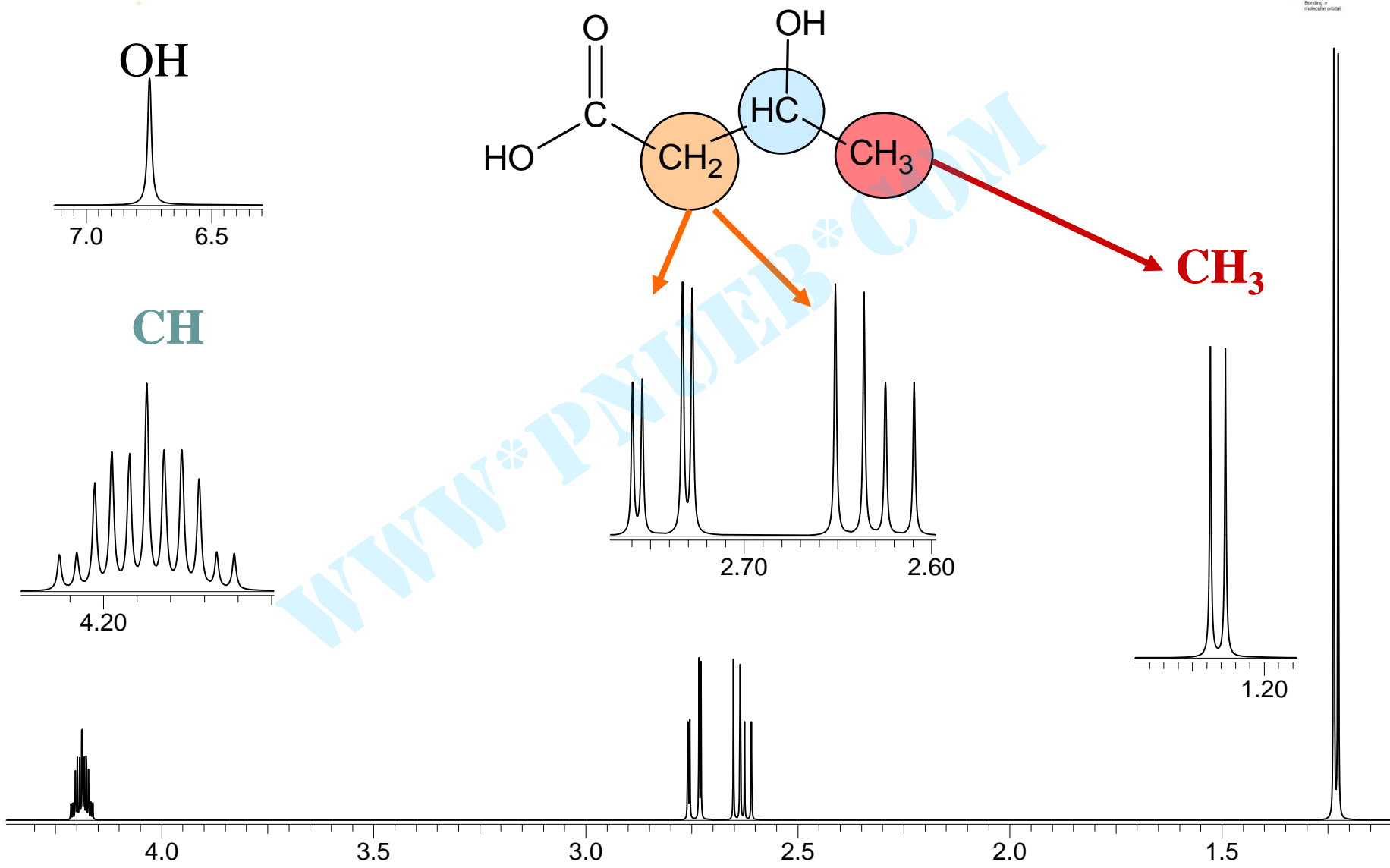
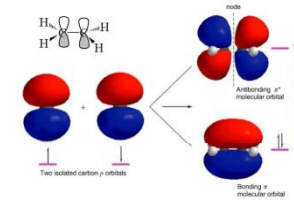


پیک سه تایی پروتونهای H^a در مولکول
 ۱، ۱، ۲ - تری برمواتان

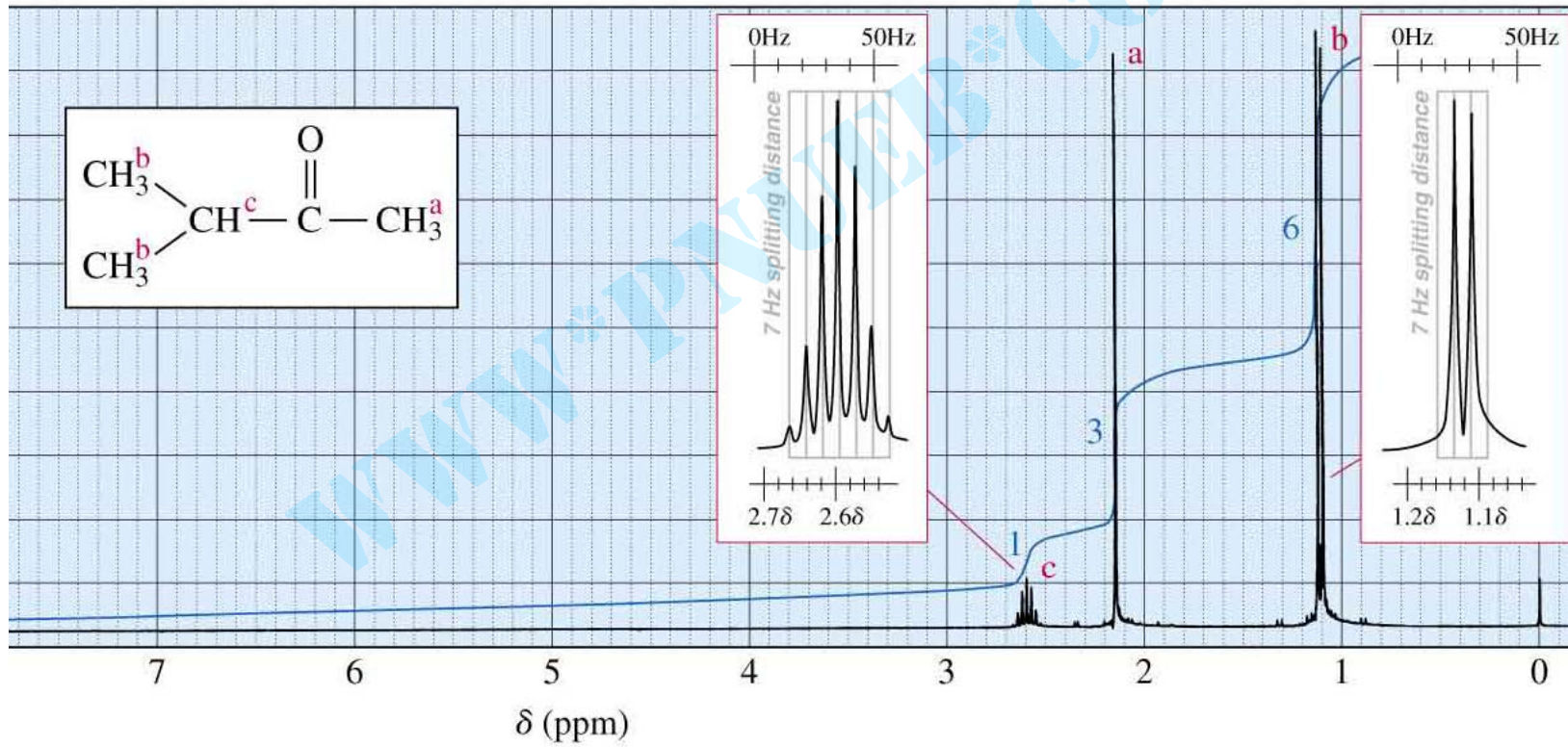
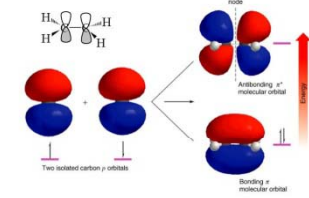


H¹-NMR

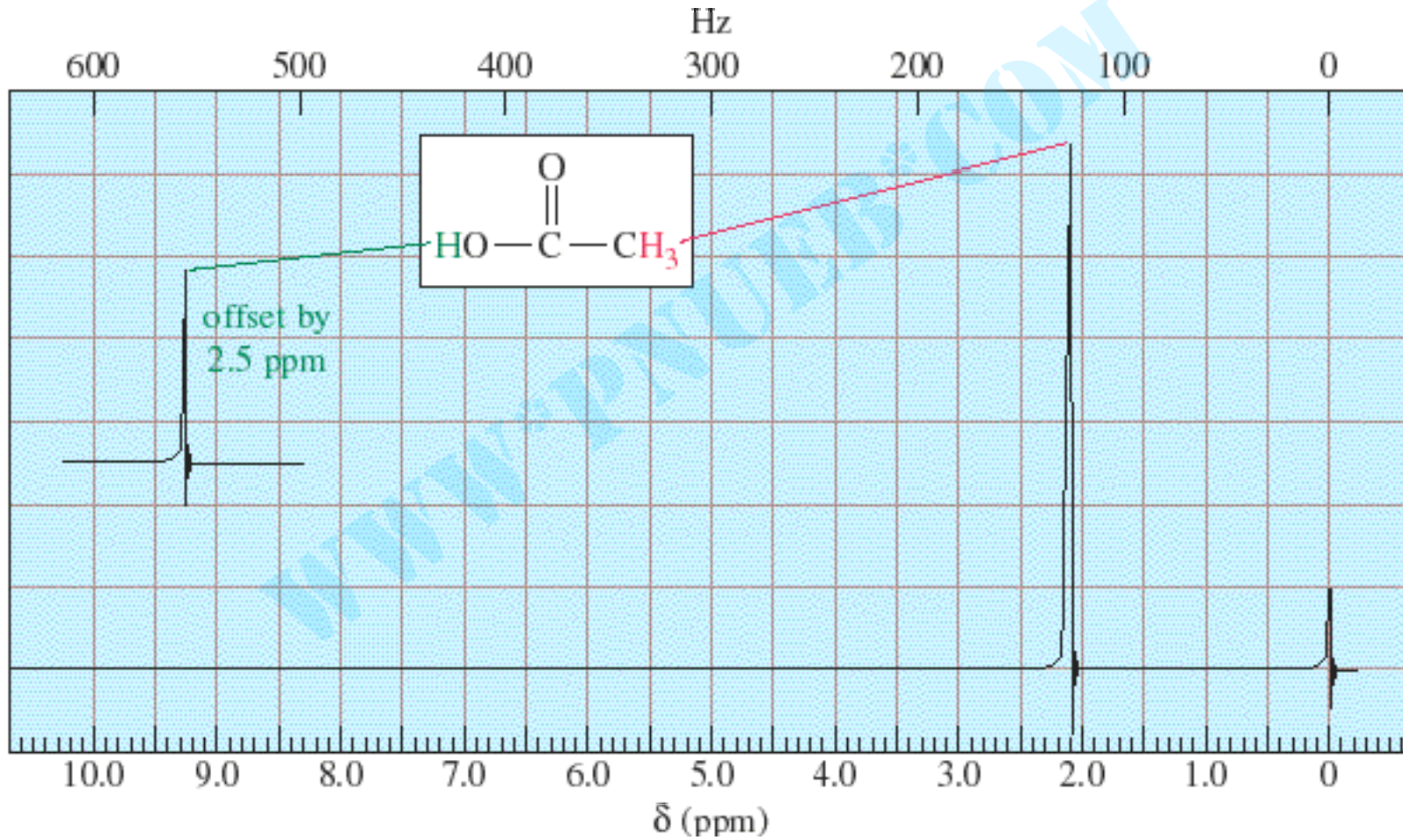
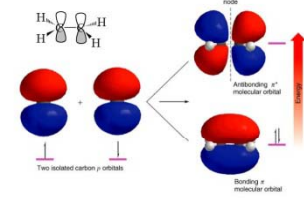
..... کتابخانہ الکترونیکے پیام نور



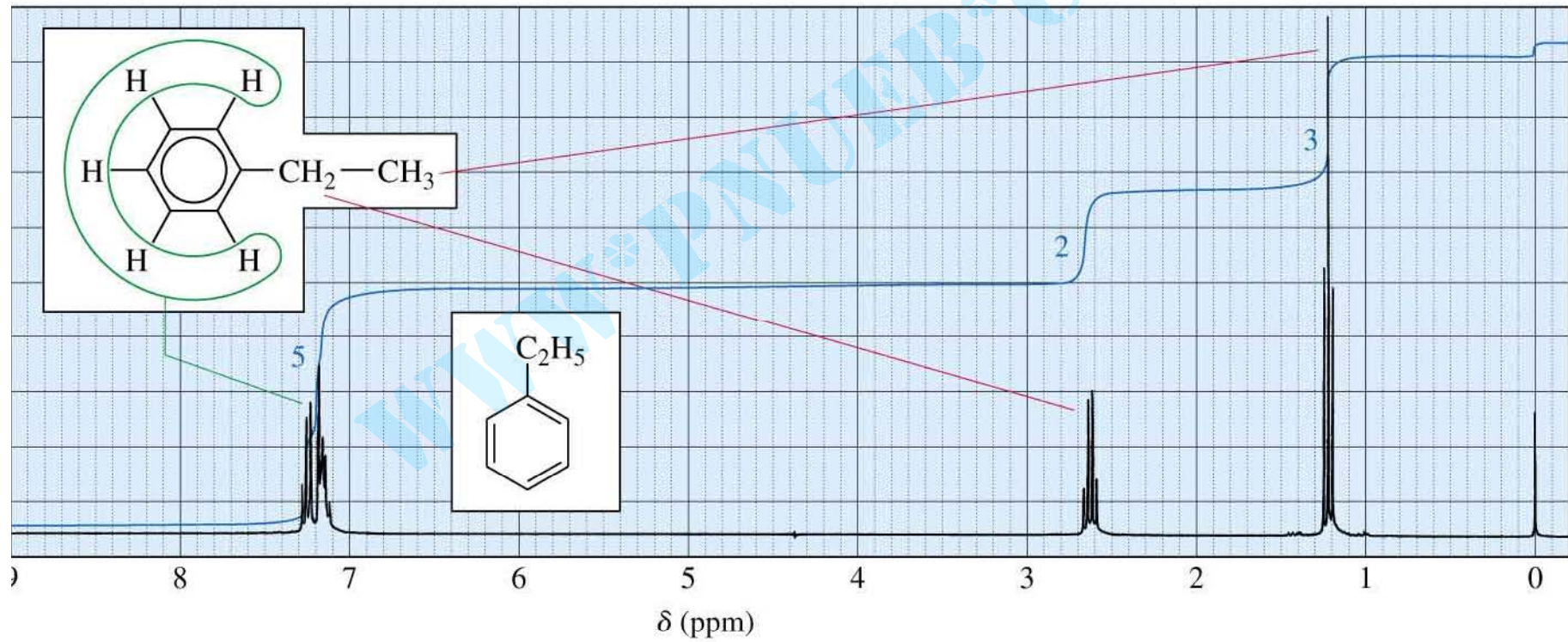
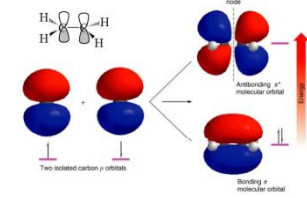
شکافتگی گروہ ایزو پروپیل

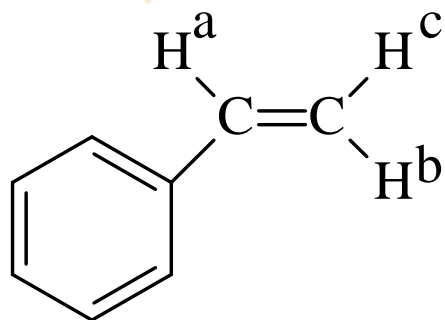


پروتون کربوکسیلیک اسید ($\delta \approx 10$)

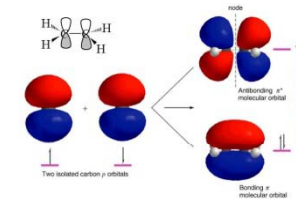


شکافتگی گروه اتیل





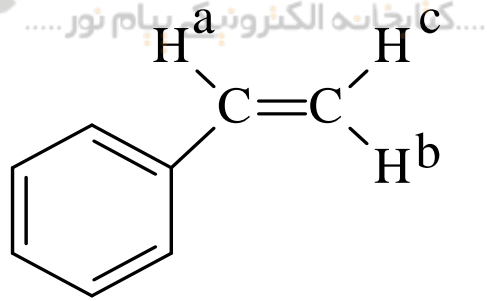
شکافتگی پیچیده



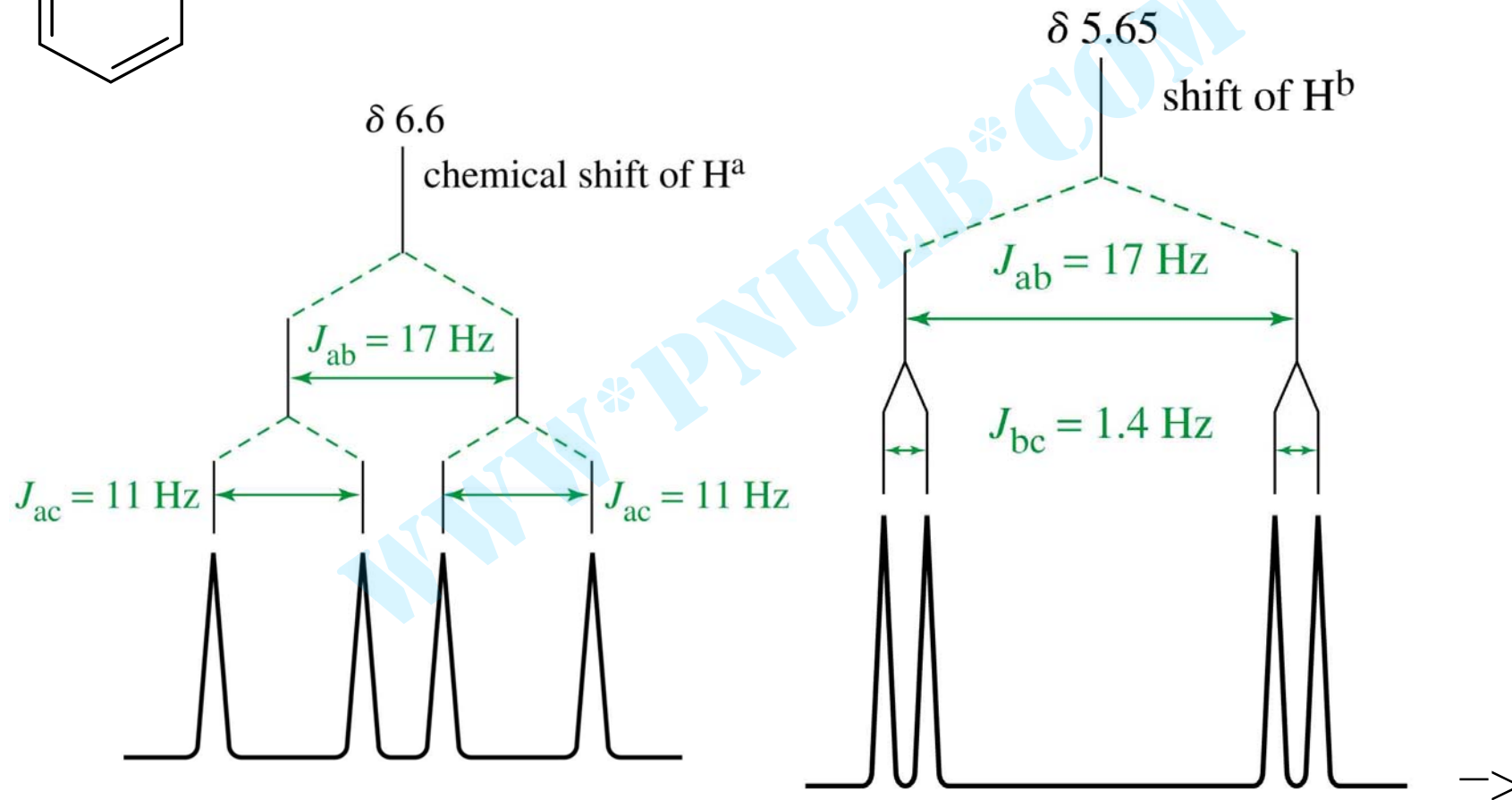
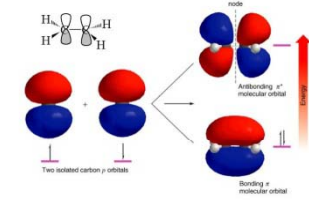
■ پیکها ممکن است به وسیله پروتونهای مجاوری که متفاوت از یکدیگرند و ثابتهای جفت شدن متفاوتی دارند شکافته شوند.

■ مثال:

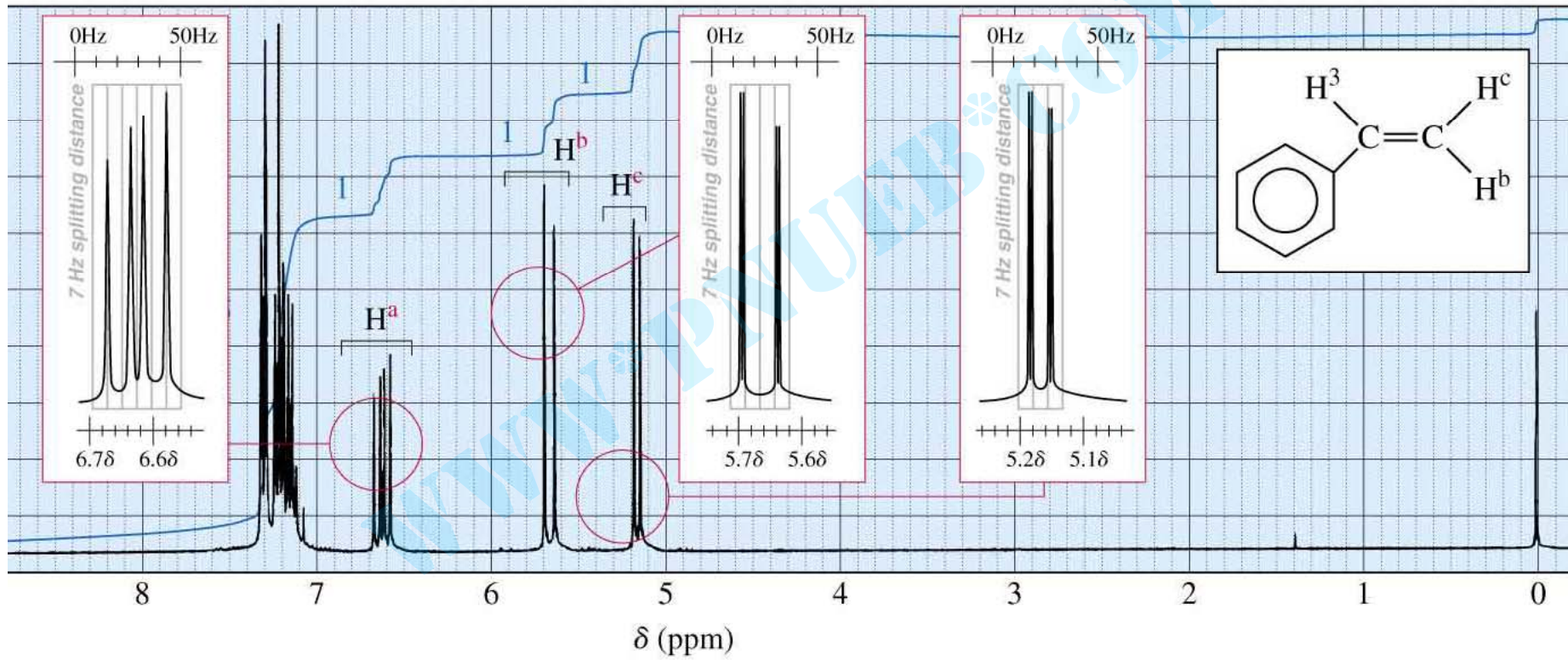
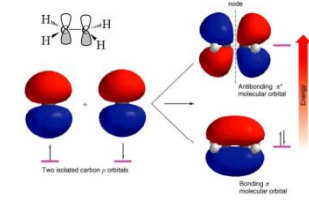
H^a استیرن که به وسیله پروتونهای مجاور سیس ($J = 11 \text{ Hz}$) و ترانس ($J = 17 \text{ Hz}$) شکافته می شوند.



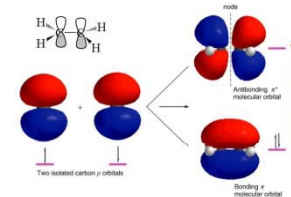
شکافتگی پیچیده



طیف استیرین

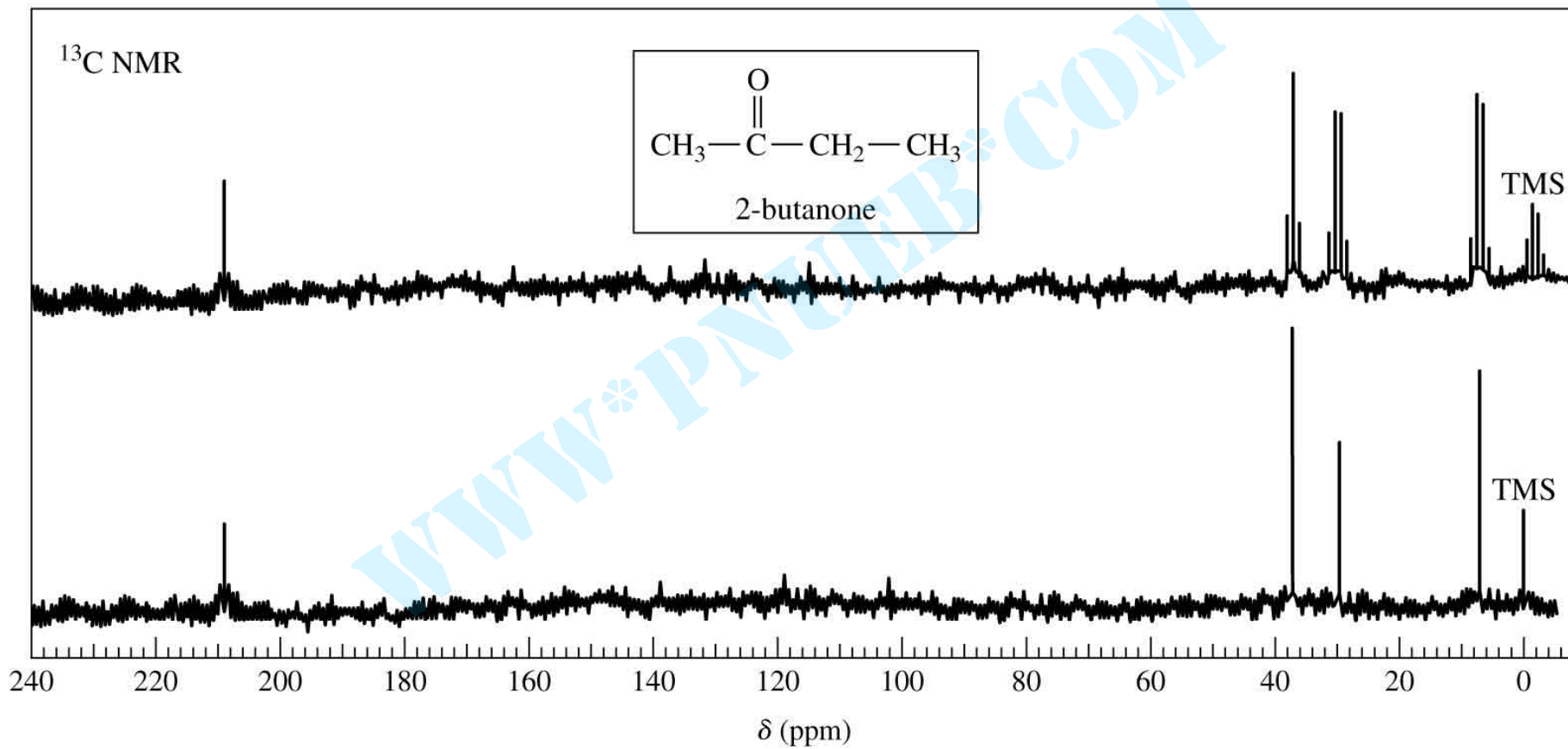
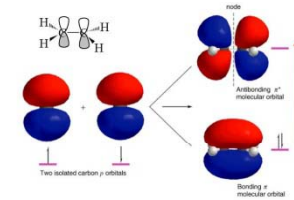


طیف ^{13}C - NMR

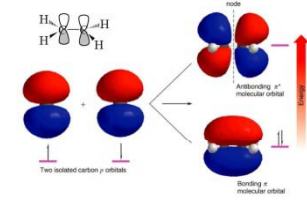


- ^{12}C اسپین مغناطیسی ندارد.
- حساسیت ^{13}C -NMR نسبت به پروتون شش هزار مرتبه کمتر است زیرا:
- ^{13}C دارای اسپین مغناطیسی است ولی فراوانی طبیعی آن فقط ۱٪ می باشد.
- نسبت ژیرومغناطیس ^{13}C یک چهارم ^1H می باشد.
- برای افزایش حساسیت طیف ^{13}C با تبدیل فوریه بدست می آید.
- با استفاده از تکنیک تابش دهی چندباره همه برهمکنشهای اسپین - اسپین حذف شده و طیف ^{13}C - NMR دکوپلاژ (decoupling) می شود.

^{13}C - NMR طیف



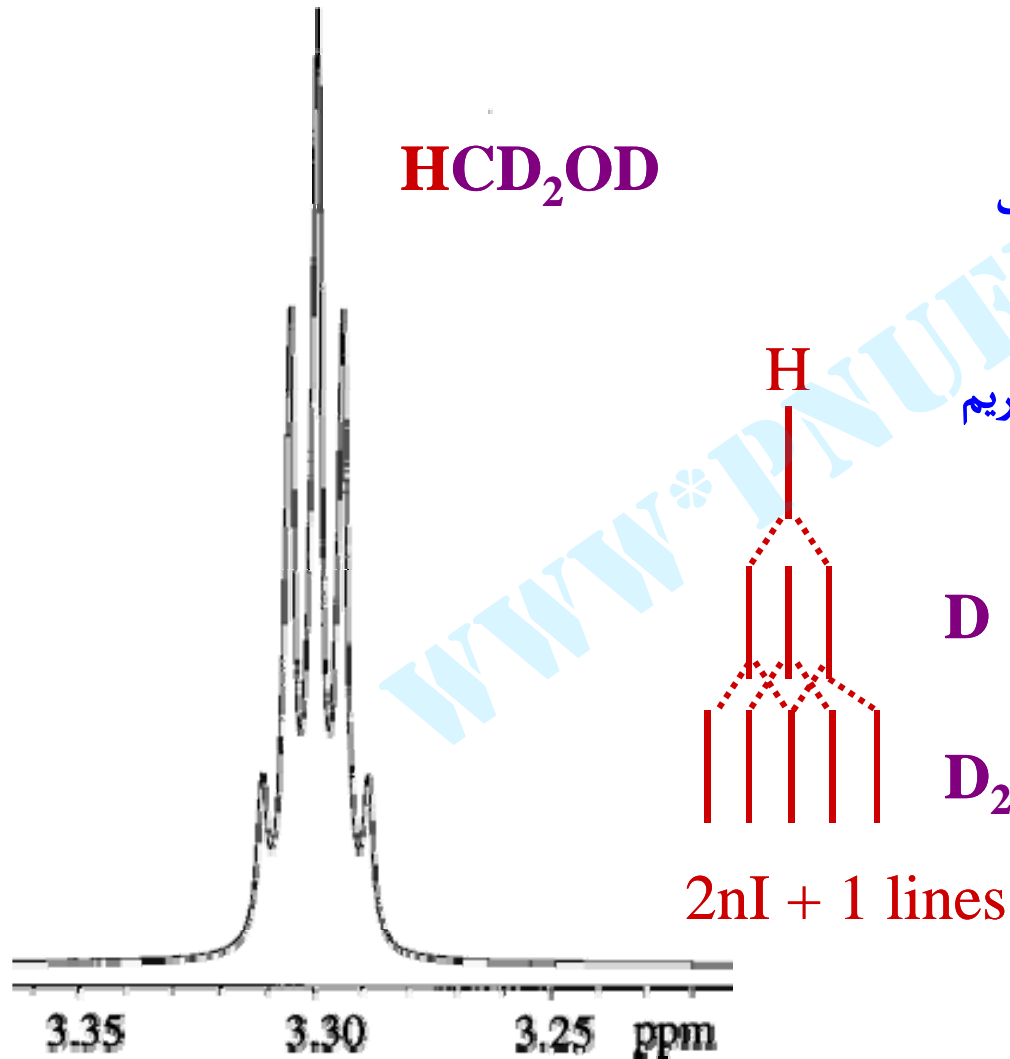
استخلاف دوتریم



HCD_2OD

■ جایگزینی هیدروژن با دوتریم باعث سادگی طیف NMR می شود.

■ بیشتر حلالهای مورد استفاده در NMR دوتریم دار میباشند.





WWW.PNUWEB.COM

PNUeb

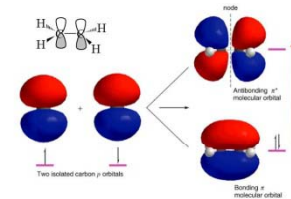
طيف سنجي جرمي

Mass Spectrometry

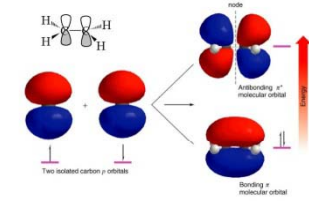


WWW*PNUWEB*COM

هدف از این فصل



- آشنایی کامل با مبانی نظری طیف سنجی جرمی
- آشنایی با دستگاه‌های طیف سنجی جرمی
- کاربردهای طیف سنجی جرمی در مطالعات کیفی و کمی ترکیبات
- روشها و چگونگی تفسیر طیف های جرمی



◆ مقدمه

◆ دستگاهوري در طيف سنجي جرمي

◆ سيستم ورودي براي تبخير

◆ سيستم يوني کننده

◆ منبع برخورد الكتروني

◆ منبع جرقه اي

◆ تجزيه و تحليل جرمي

◆ آناليزگر ترمركز يگانه

◆ آناليزگر ترمركز دوگانه

◆ طيف سنج جرمي زمان پرواز

◆ تجزيه گر جرمي چهارقطبي

◆ روشهاي آشكار سازي

◆ تفسير طيف جرمي

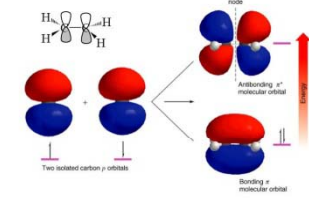
◆ پيك پایه

◆ پيك مولكولي

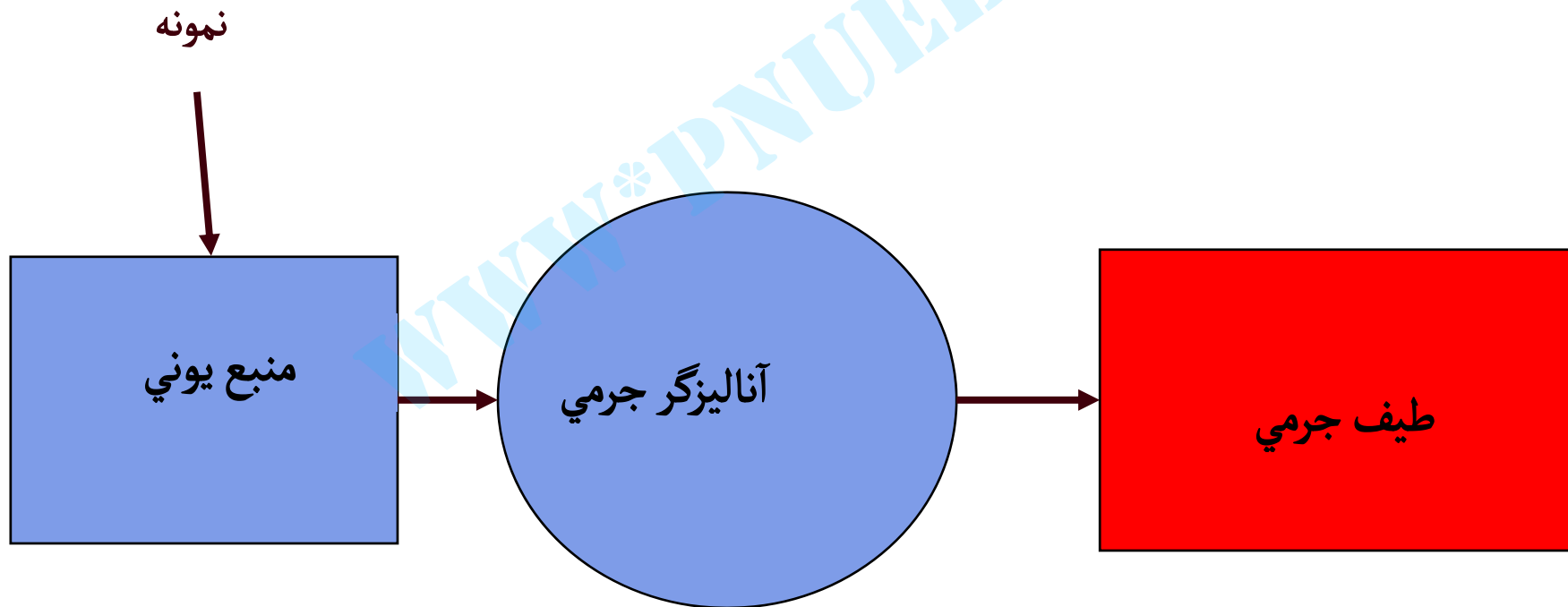
◆ اجزاء يوني حاصل از شكستن پيوندها

◆ کاربردهاي طيف سنجي جرمي

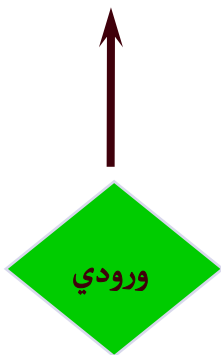
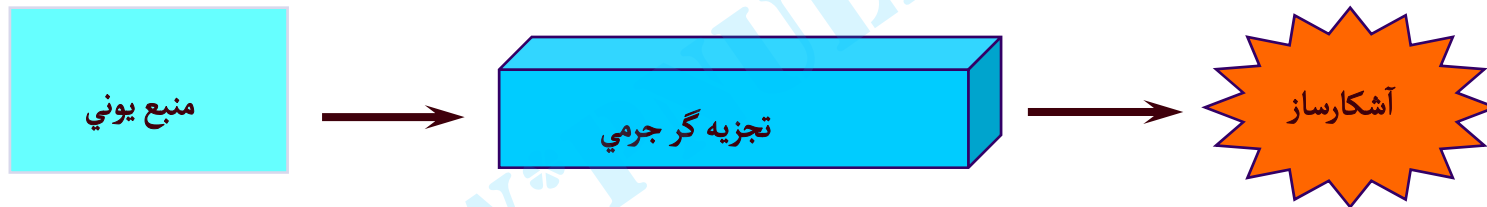
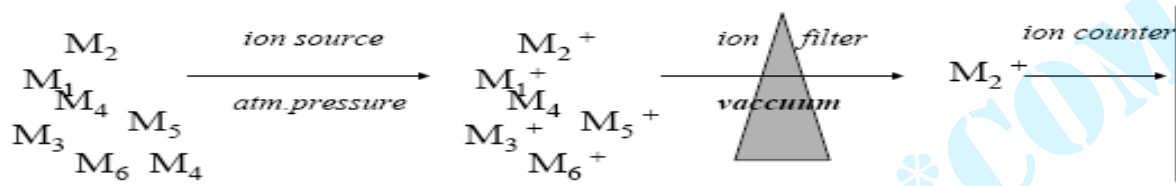
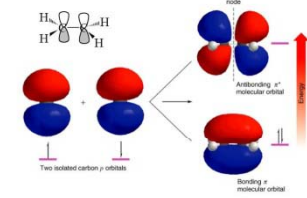
مقدمه ای بر طیف سنجی جرمی



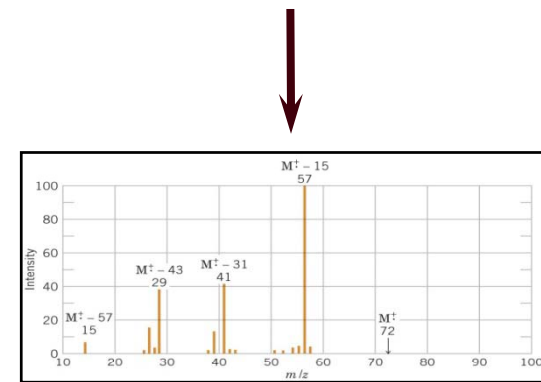
در طیف سنجی جرمی یونها ی تولید شده در منبع یونی که نتیجه شکسته شدن پیوندها ست بر اساس نسبت جرم به بار از یکدیگر تفکیک شده و ثبت می گردند.



مقدمه ای بر طیف سنجی جرمی

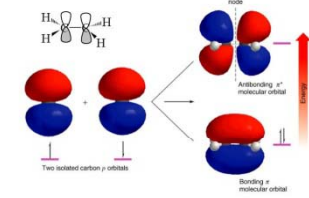


- جامد
- مایع
- گاز

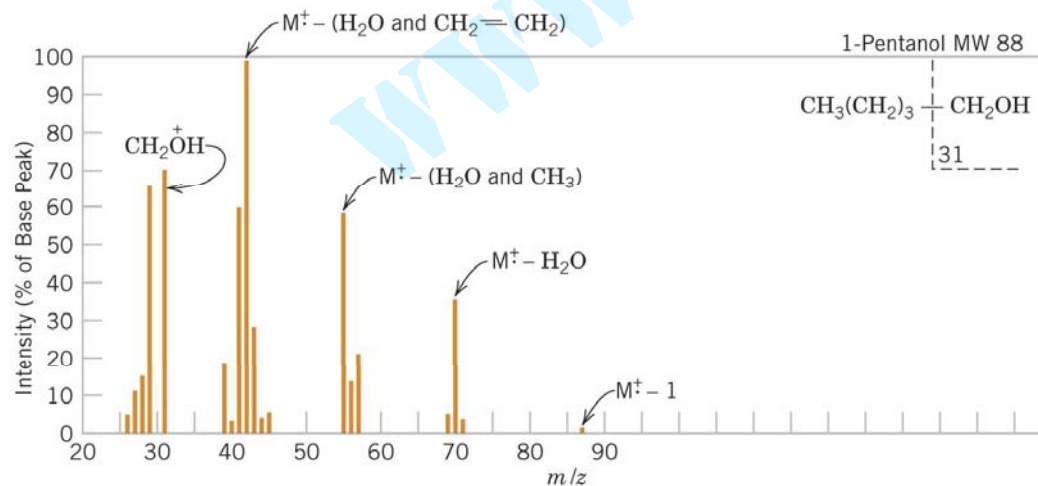


طیف جرمی

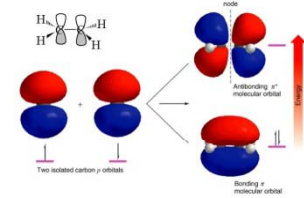
طیف جرمی



- طیف جرمی ، طیفی بر پایه ساختار مولکول است.
- در طیف جرمی یونهای مختلف بر اساس نسبت جرم به بار (m/z) از هم جدا می شوند و ثبت می گردند.
- محور X طیف جرمی بیانگر یونهای تولید شده است.
- محور Y فراوانی نسبی هر یون را نشان می دهد.



دستگاه هوري در طيف سنجي جرمي



سیستم ورودی برای تبخیر

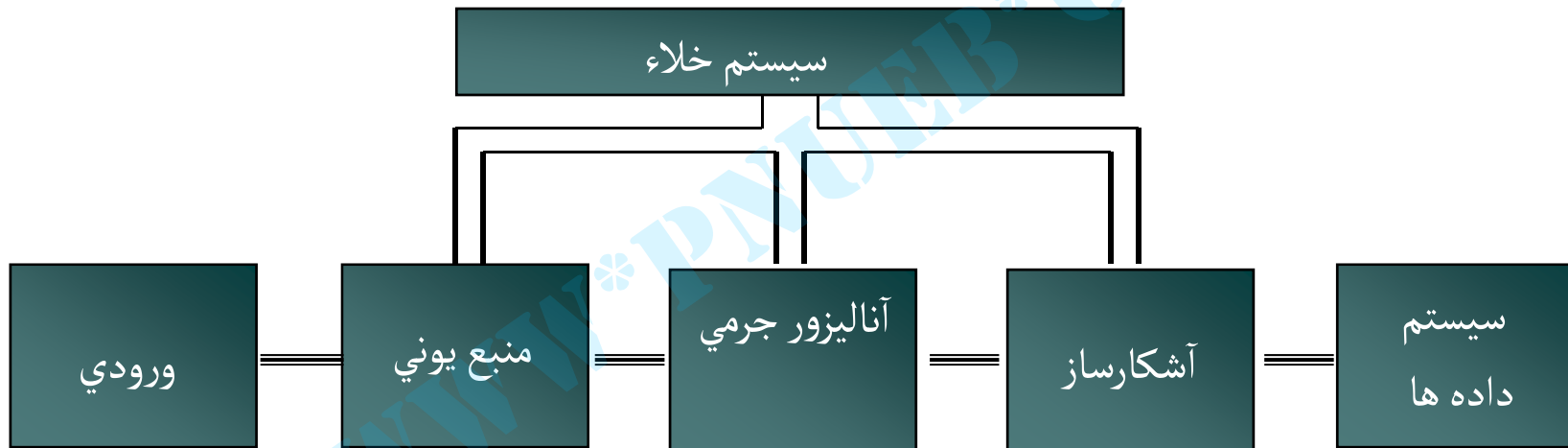
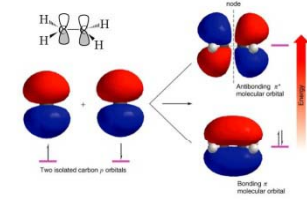
سیستم یونی کننده

سیستم تفکیک کننده جرمها

سیستم آشکارساز و ثبت کننده

سیتم داده ها

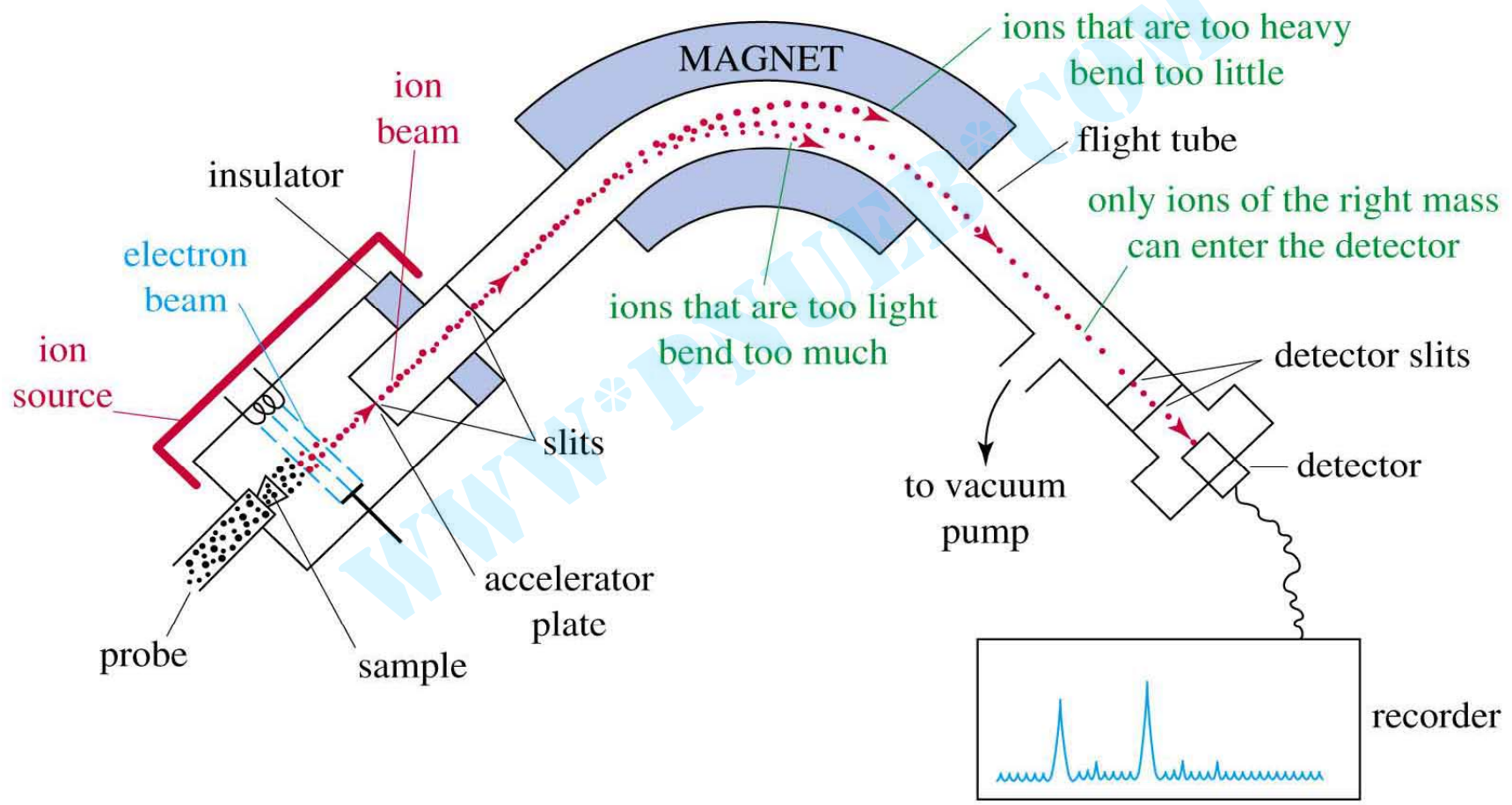
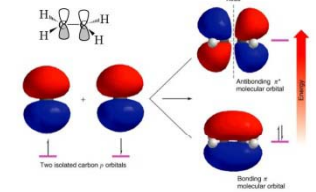
دستگاه هوری در طیف سنجی جرمی



Mass Spectrometer

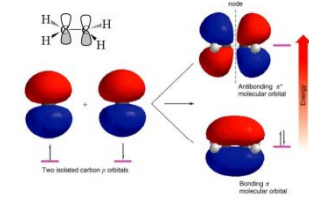
..... کتابخانه الکترونیجی پیام نور

طیف سنج جرمی



=>

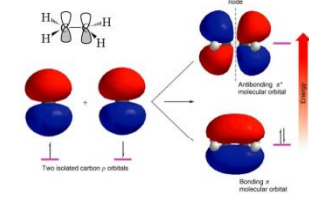
سیستم ورودی



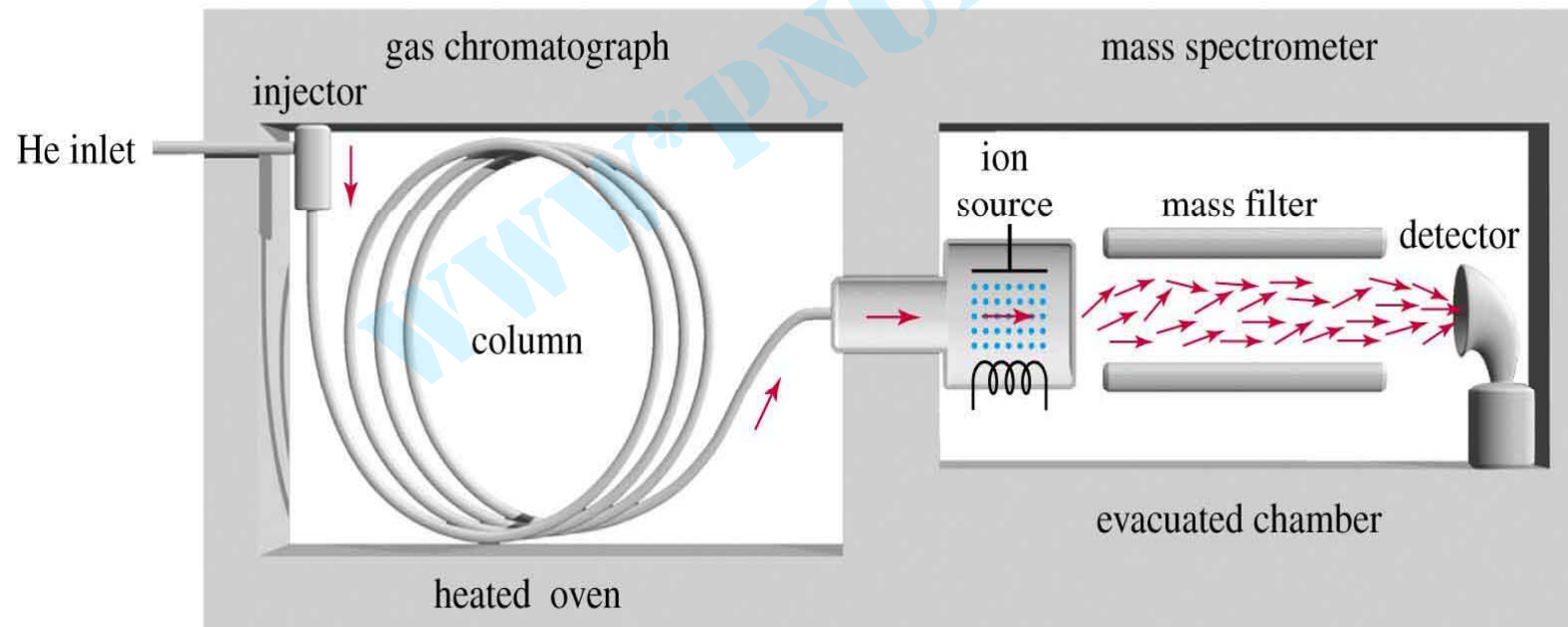
سیستمی برای تبخیر نمونه های با فشار بخار پایین

- سیستم ورودی ناپیوسته برای نمونه های گاز، مایع و جامداتی که فشار بخارشان بالاست.
- سیستم ورودی مستقیم برای جامدات تبخیرنشده و ترکیباتی که نسبت به دما حساس است.
- نمونه های جامد دیرجوش را مستقیماً داخل منبع می فرستند یا آنها را به مشتقات فرارتر تبدیل می کنند.

دستگاه GC-MS



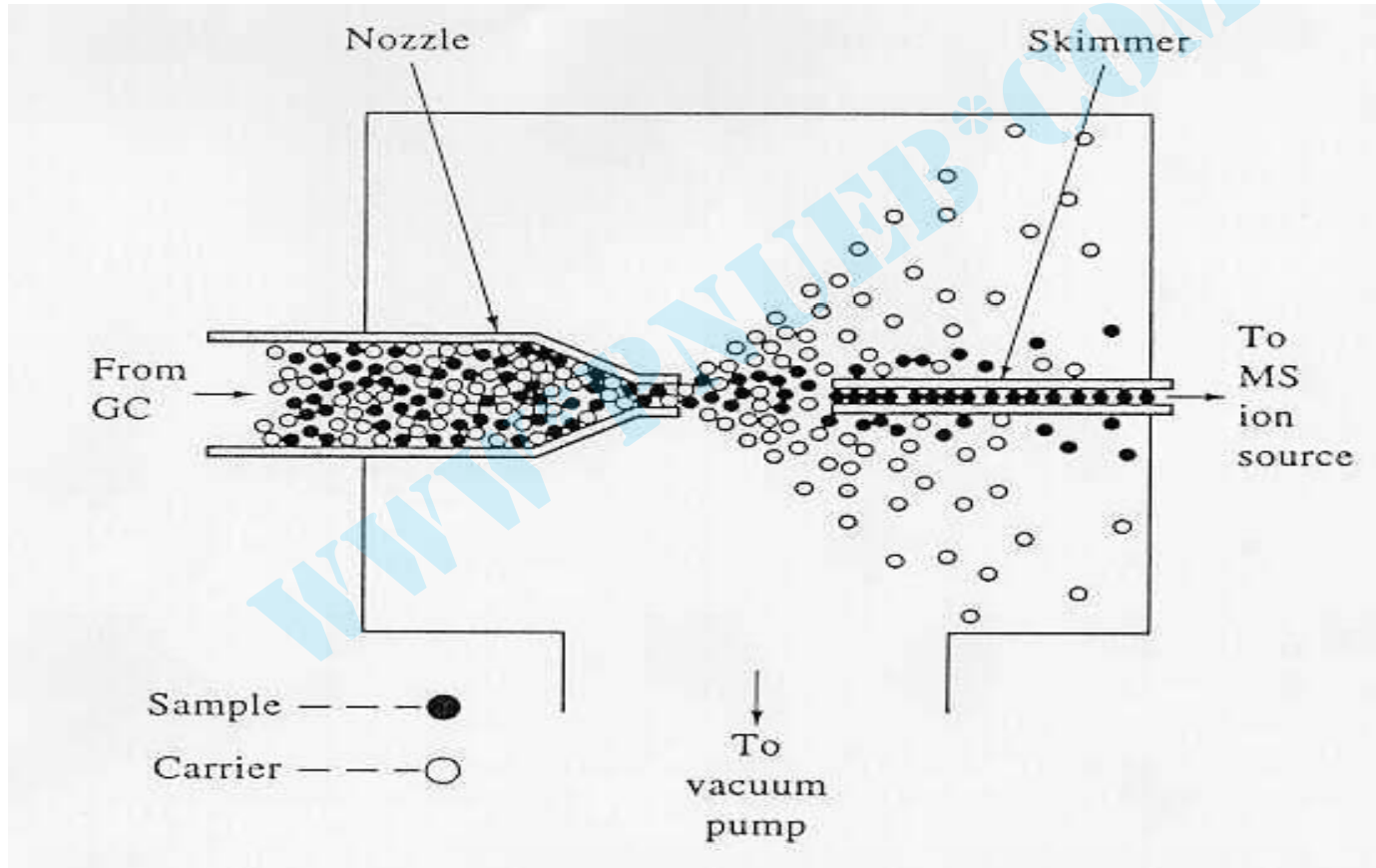
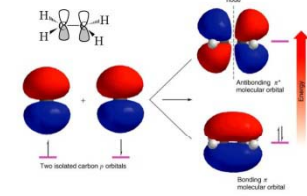
■ در دستگاه GC-MS اجزاء مخلوط توسط ستون GC از هم جدا شده و پس از حذف گاز حامل توسط یک سیستم جداکننده جت وارد منبع طیف سنج جرمی می شوند.



⇒

Jet separator

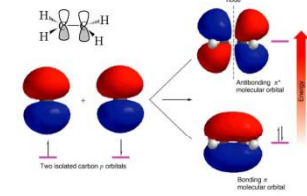
سیستم جداکننده جت



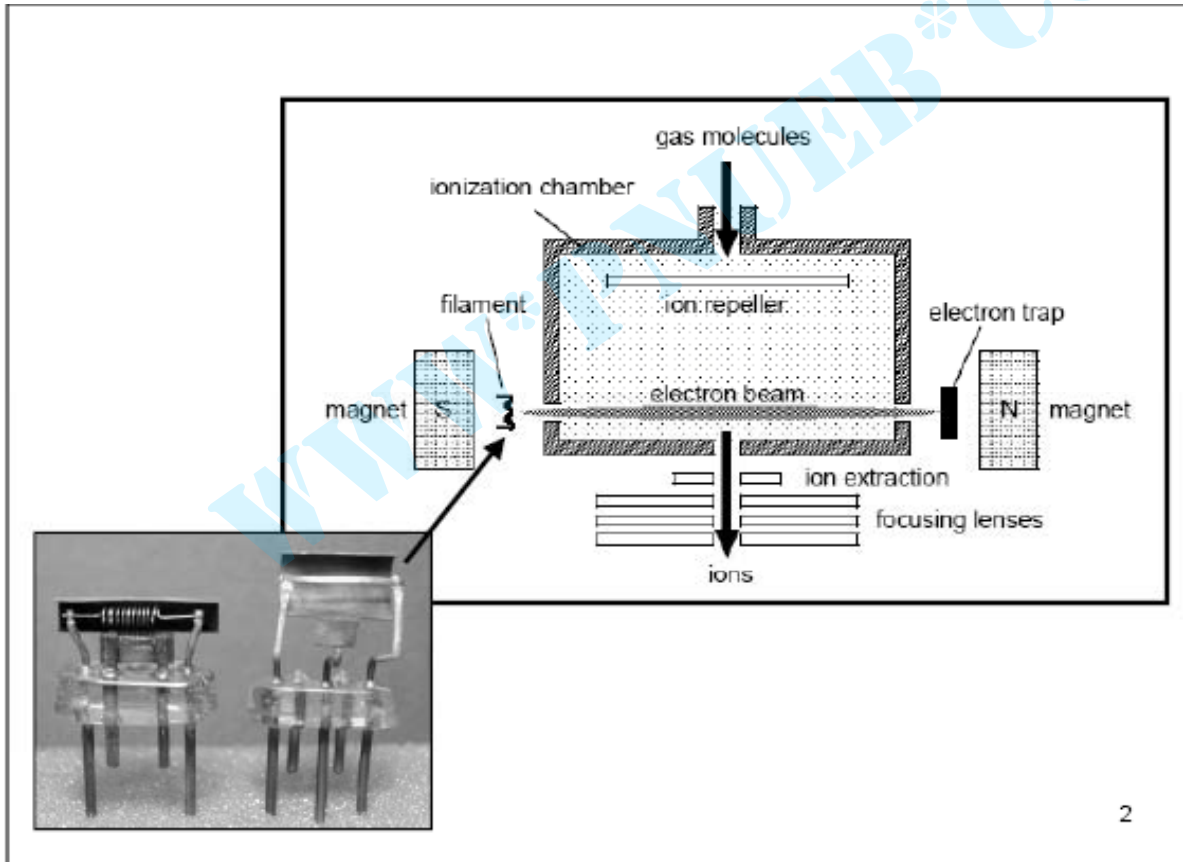
Electron impact source

...کتابخانه الکترونیک پیام نور ...

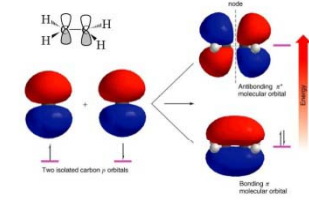
منبع برخورد الکترونی



■ در این روش باریکه ای از الکترون پر انرژی به مولکول برخورد می کند و مولکول را به یون تبدیل می کند.

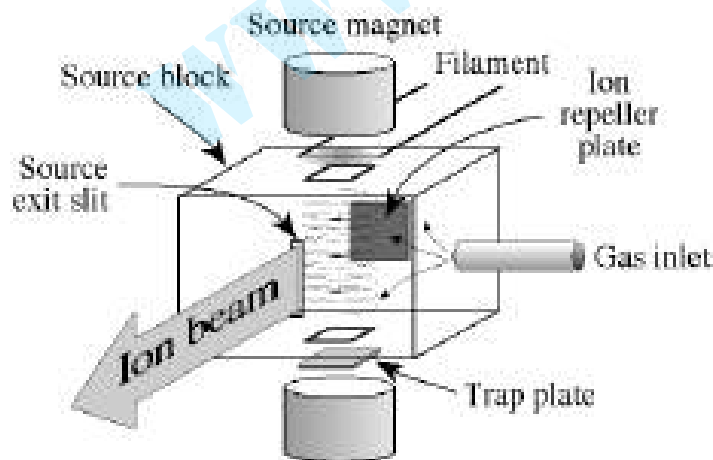


منبع برخورد الکترونی

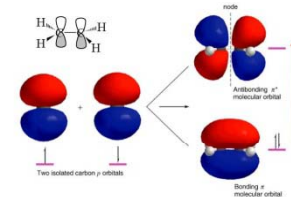


اجزای یک منبع برخورد الکترونی عبارتند از:

- تفنگ الکترونی که الکترونیهای نشر شده بوسیله یک سیم داغ را شتاب می دهد و متمرکز می کند.
- تفنگ یونی که تمام یونهای مولکولی و غیر مولکولی را شتاب می دهد و به بخش تجزیه و تحلیل جرمی می فرستد. ولتاژهای شتاب دهنده بین هزار تا ده هزار ولت می باشد.



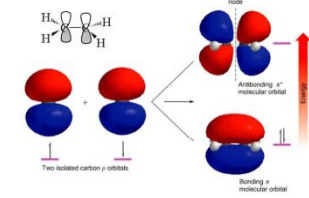
طیف سنج جرمی با منبع جرقه ای



■ در این روش با اعمال يك ولتاژ فرکانس رادیویی پالسی با قدرت حدود ۳۰ کیلو ولت به يك جفت الکتروود نصب شده در پشت تفنگ یونی ، یونها تولید می شوند.

■ مزایای سیستم SSMS:

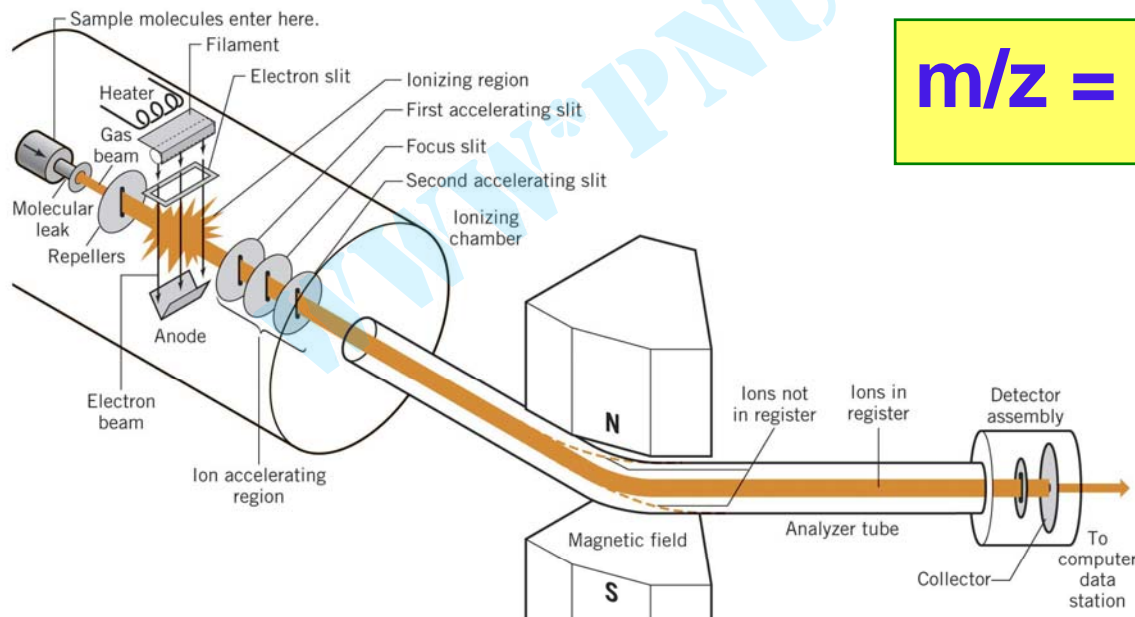
- این روش نسبت به همه عناصر تا غلظت حدود **ppb** حساس است.
- نمونه های بسیار پیچیده را می توان با این روش تجزیه عنصری کرد.
- اطلاعات حاصل بسیار ساده اند و مستقیما نسبت **m/z** عناصر به دست می آید.
- در محدوده وسیعی از غلظتها پاسخ دستگاه خطی است.

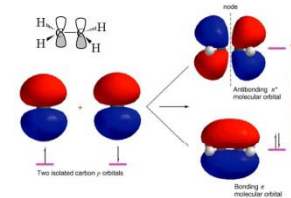


تجزیه و تحلیل جرمی بوسیله بخشهای مغناطیسی

در یک میدان مغناطیسی نیرویی به ذره یونی وارد میشود (Bqv) که این نیرو بایستی با نیروی گریز از مرکز (mv^2/r) برابر باشد در نتیجه:

$$m/z = (B^2 r^2) / 2V$$

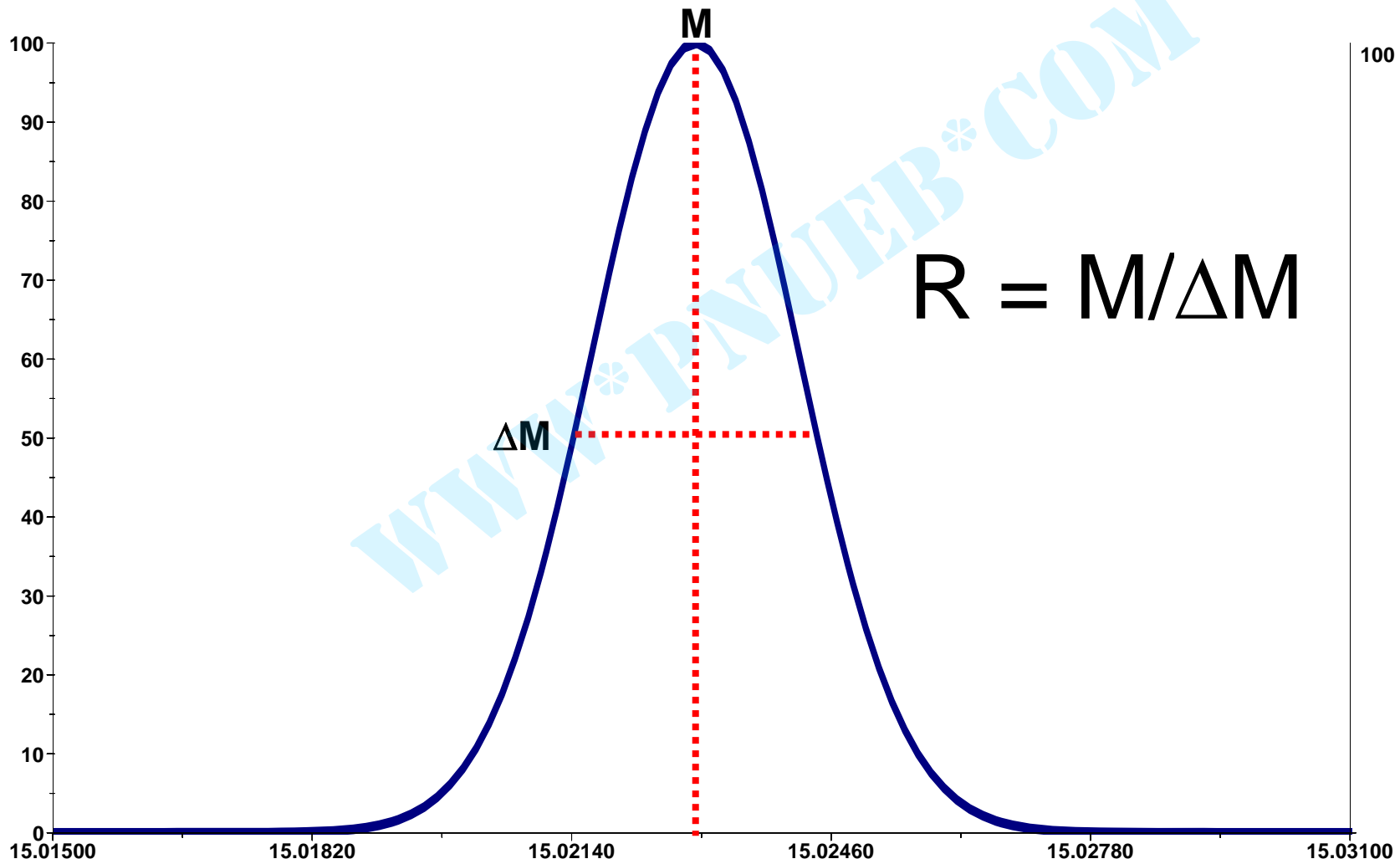
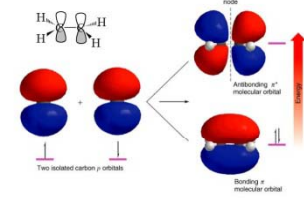




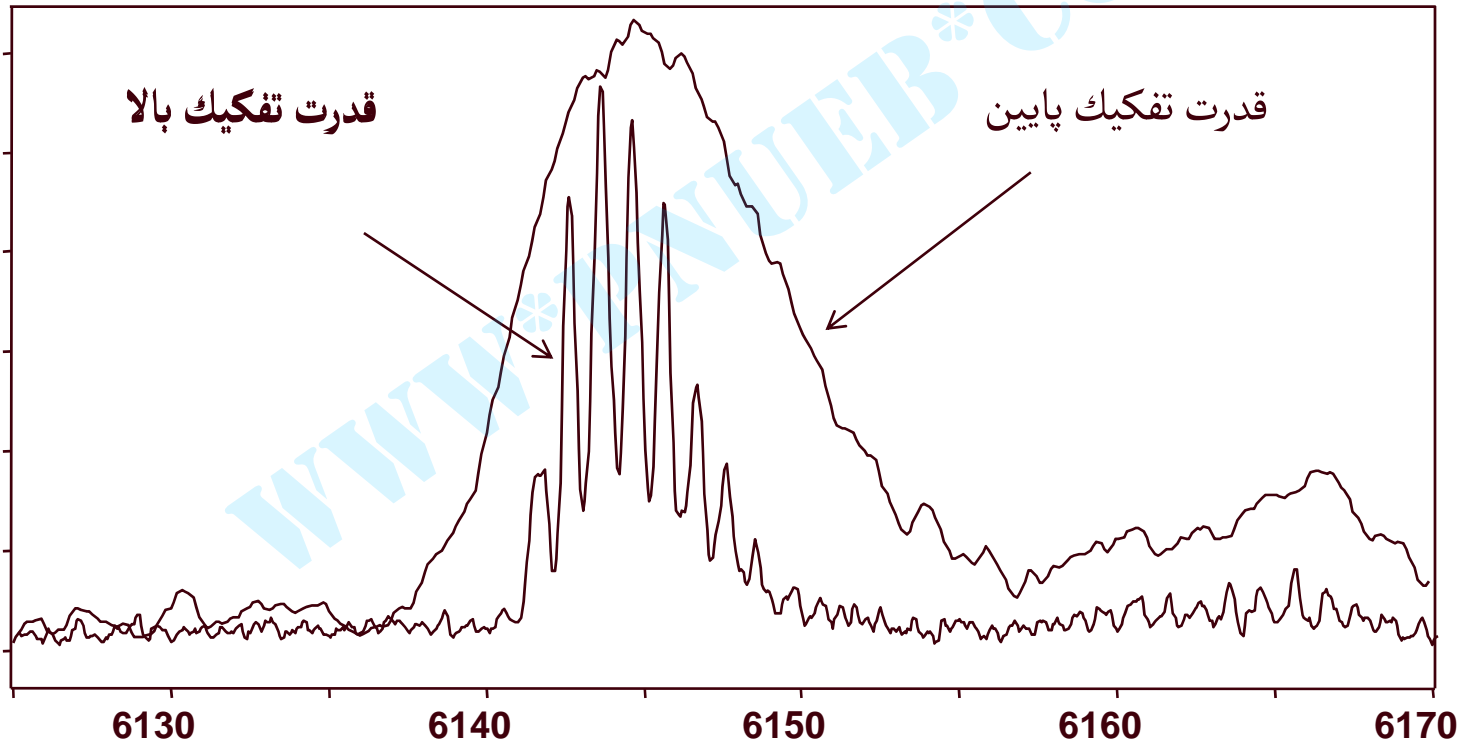
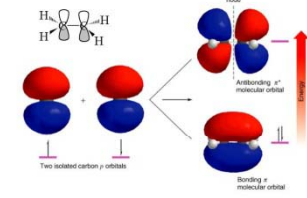
تجزیه و تحلیل جرمی بوسیله بخشهای مغناطیسی

- اجزاء مولکولی بر اساس نسبت جرم به بار (m/z) در تجزیه گر جرمی تفکیک می شوند.
- بیشتر اجزاء مولکولی بار $+1$ دارند.
- بعد از روبش نتایج بصورت یک طیف در می آید که محور افقی آن m/z و محور عمودی آن فراوانی می باشد.

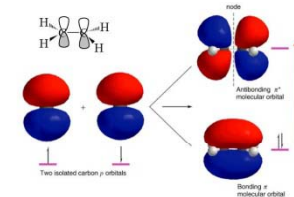
قدرت تفکیک



قدرت تفکیک



طیف سنجی جرمی با قدرت تفکیک بالا



High-Resolution Mass Spectrometry

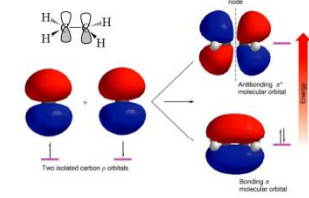
Isotope	Mass	Isotope	Mass
^1H	1.00783	^{19}F	18.9984
^2H	2.01410	^{32}S	31.9721
^{12}C	12.00000 (std)	^{33}S	32.9715
^{13}C	13.00336	^{34}S	33.9679
^{14}N	14.0031	^{35}Cl	34.9689
^{15}N	15.0001	^{37}Cl	36.9659
^{16}O	15.9949	^{79}Br	78.9183
^{17}O	16.9991	^{81}Br	80.9163
^{18}O	17.9992	^{127}I	126.9045

$$\text{O}_2 = 2(15.9949) = 31.9898$$

$$\text{N}_2\text{H}_4 = 2(14.0031) + 4(1.00783) + 32.0375$$

$$\text{CH}_4\text{O} = 12.00000 + 4(1.00783) + 15.9949 = 32.0262$$

آنالیزگر تهرکز یگانه



Single-Focusing Analyzers

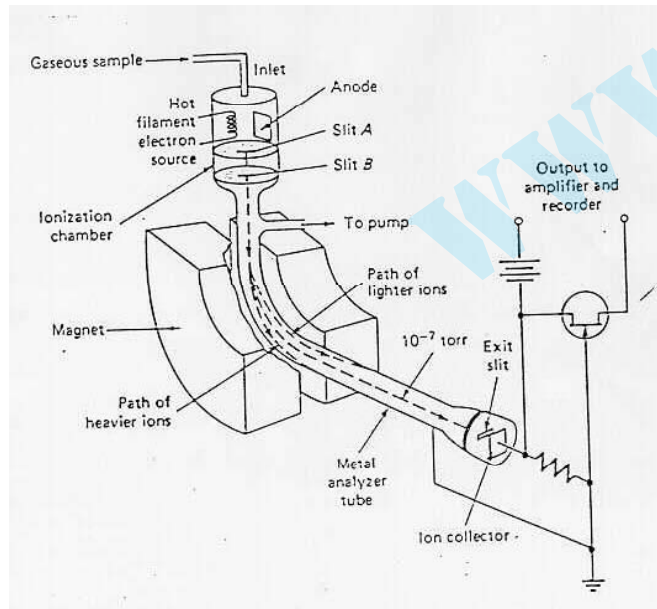
■ طیف سنجهای جرمی که فقط دارای یک میدان مغناطیسی برای تجزیه و تحلیل جرم یونها هستند.

■ این دستگاه می تواند قدرت تفکیکی تا حدود ۵۰۰۰ داشته باشد.

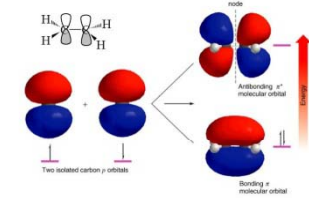
■ دو عامل محدود کننده در این دستگاهها عبارتند از:

□ واگرایی زاویه ای

□ پخش و پراکندگی باریکه یون



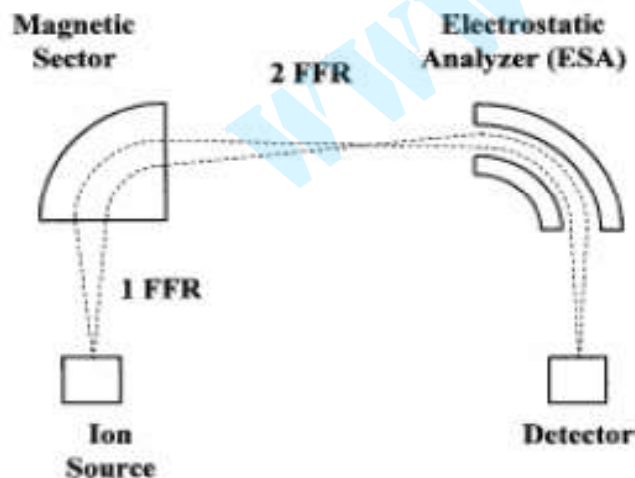
طیف سنجی جرمی تمرکز دو گانه



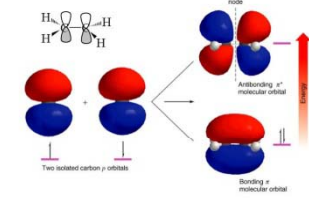
Double Focus Mass Spectrometer

■ در این دستگاه یک بخش الکترو استاتیکی قبل از بخش مغناطیسی کار گذاشته می شود. که متشکل از دو الکترو استوانه ای است.

■ یونهای پرانرژی و کم انرژی به الکترو استوانه ها برخورد می کنند و تنها یونهای با انرژی متوسط و مشخصی عبور می کنند.



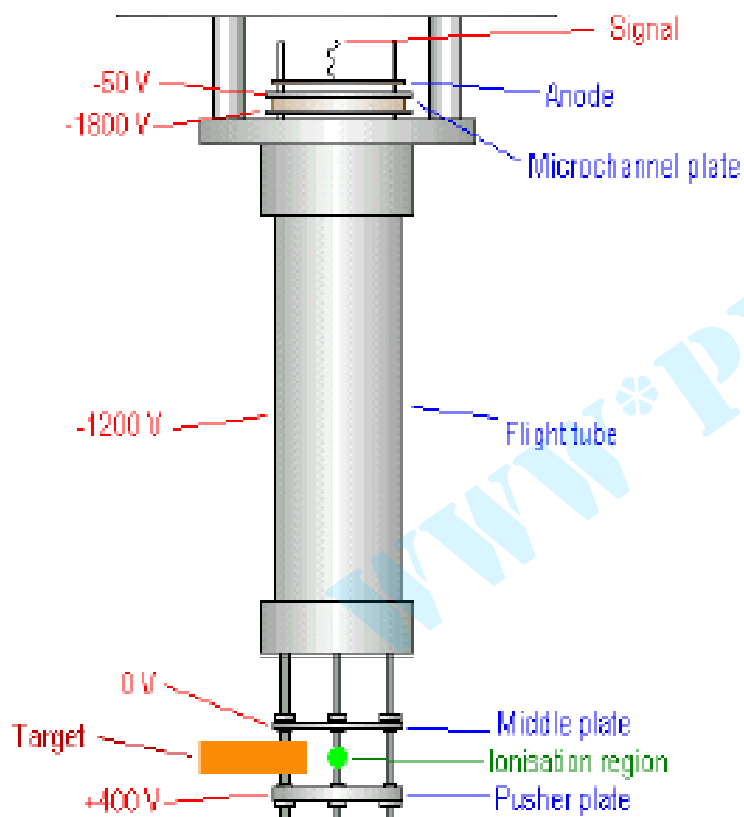
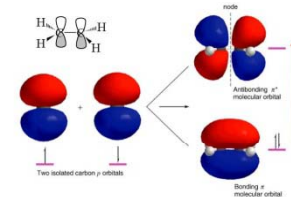
طیف سنج جرمی تهرکز دوگانه



■ تجزیه گر الکترو استاتیکی یونهای هم انرژی را متمرکز می کند و به داخل میدان مغناطیسی می فرستد.

■ در دستگاه طیف سنجی جرمی تهرکز دو گانه قدرت تفکیکی در حدود ۲۰۰۰۰ تا ۵۰۰۰۰ دارد.

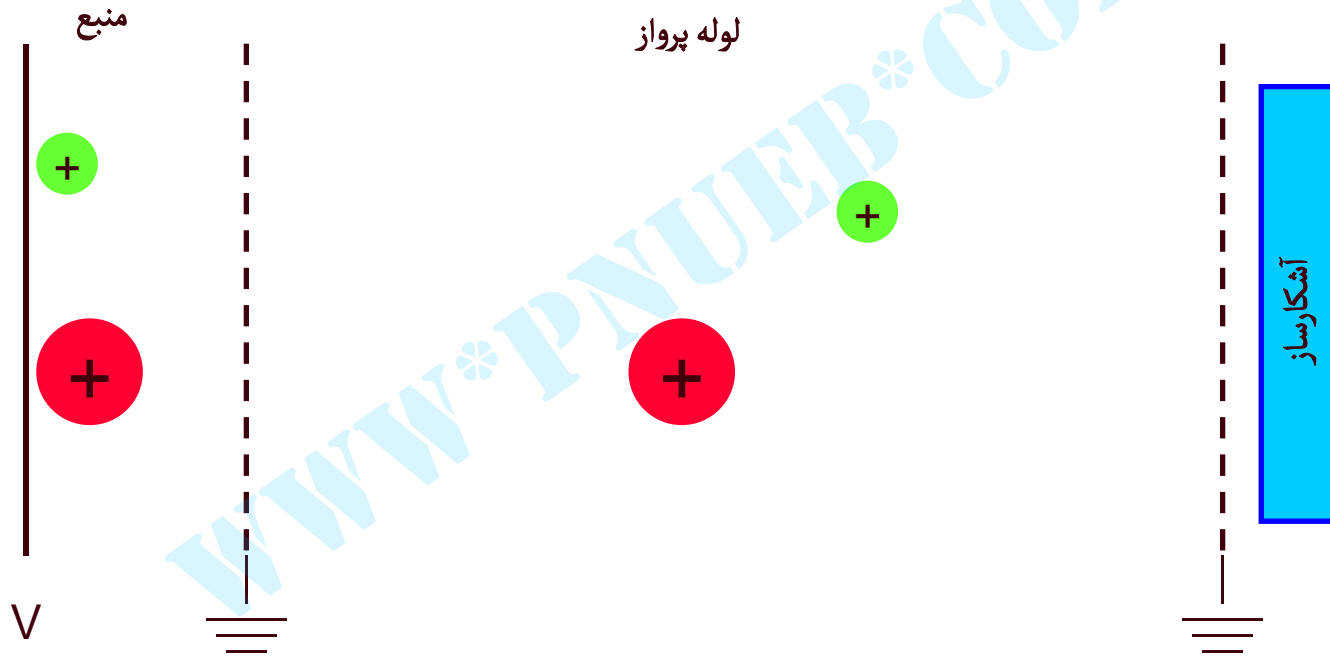
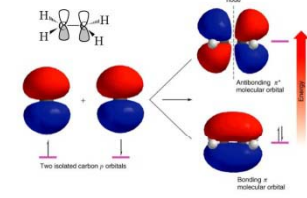
طیف سنج جرمی زمان پرواز Time of Flight mass spectrometer



■ طیف سنج جرمی TOF دارای یک منبع برخورد الکترونی و یک لوله بلند جهت پرواز طولانی یونها می باشد.

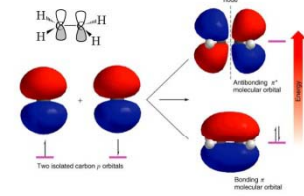
■ جرمهای مختلف بر اساس زمانی که به آشکار ساز می رسند از هم تمییز داده می شوند.

■ این سیستم به صورت پالسی کار می کند و فاقد بخش مغناطیسی برای جداسازی یونهاست.



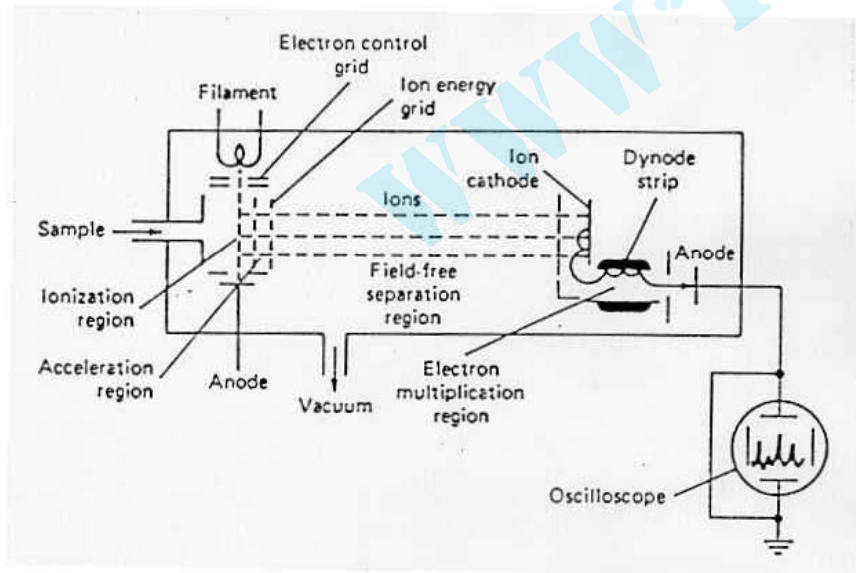
WWW*PNUEB*COM

طیف سنج جرمی زمان پرواز

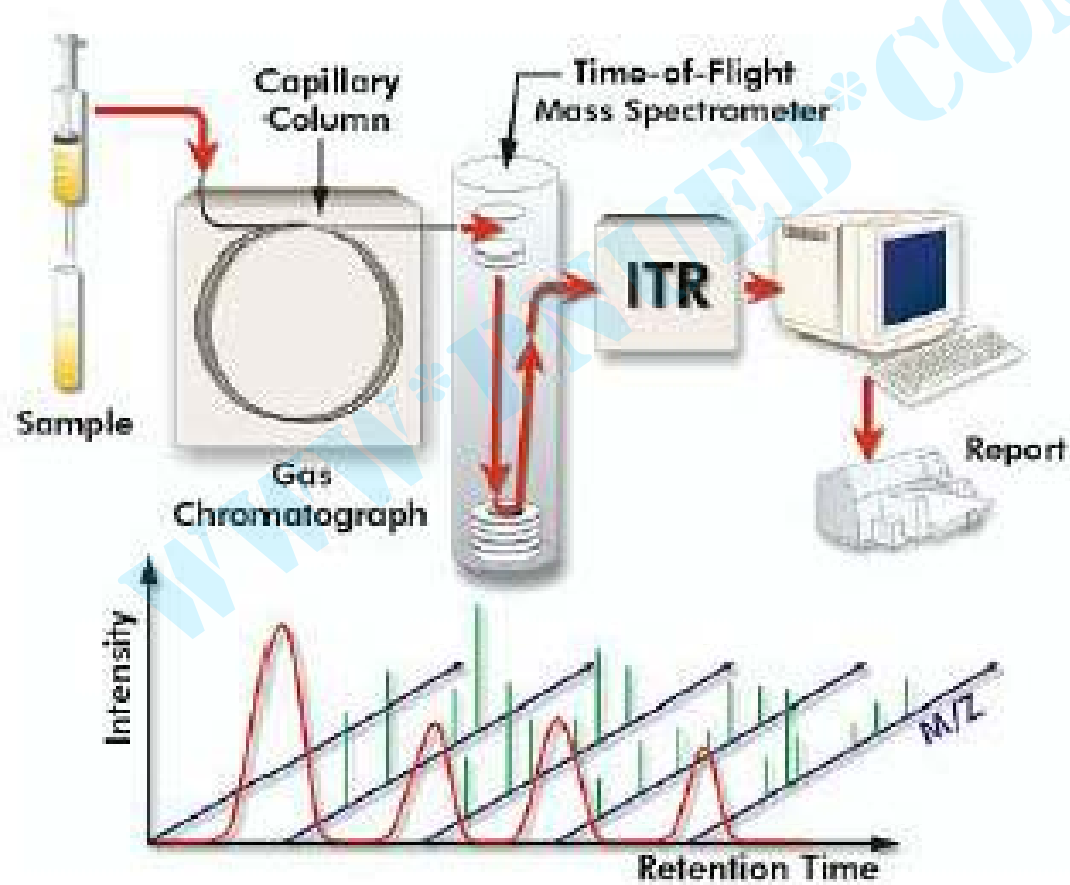
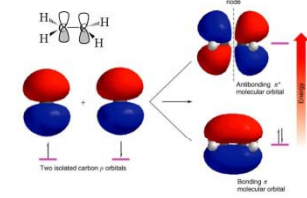


مراحل و فرایندهای طیف سنج جرمی TOF:

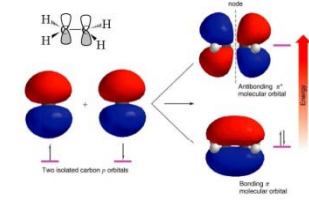
- ❑ تفنگ یونی به مدت 10^{-9} ثانیه روشن می شود.
- ❑ ولتاژ شتاب دهنده در حدود 10^{-4} ثانیه روشن می شود.
- ❑ برق قطع می شود تا یونها آزادانه در طول لوله پرواز حرکت کنند و به آشکارساز برسند.
- ❑ تفنگ الکترونی روشن می شود تا این دور مجدداً تکرار شود.



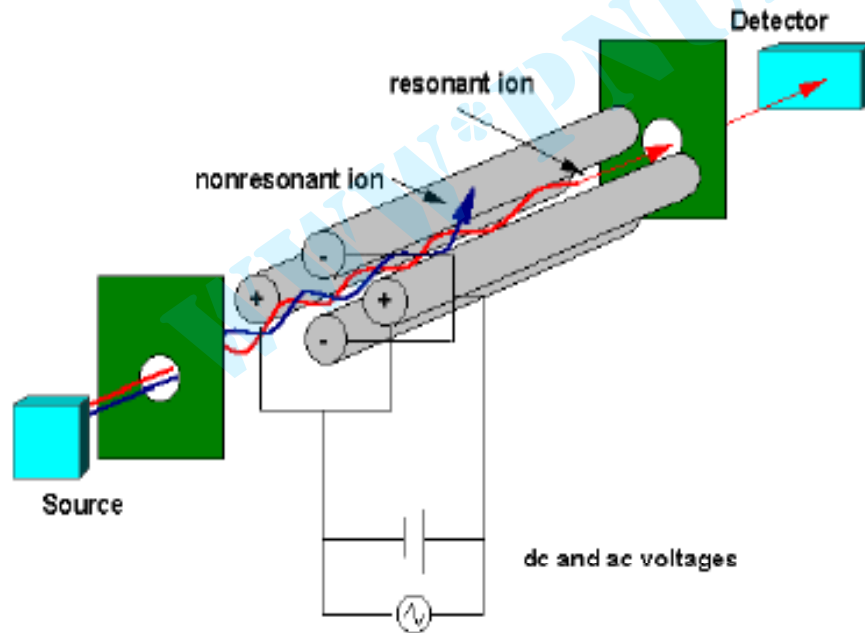
طیف سنج GC-TOFMS



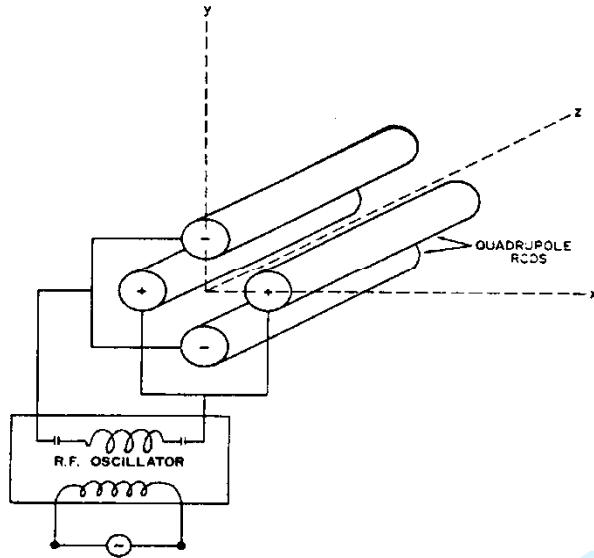
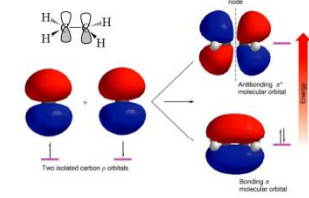
تجزیه گر جرمی چهار قطبی



- تجزیه گر جرمی چهار قطبی دارای چهار قطب مثبت و منفی می باشد.
- باریکه یون وارد آرایش متحرکی از میدانهای الکترو مغناطیسی می شود.



تجزیه گر جرمی چهار قطبی

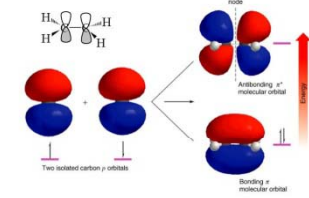


تنها یونهایی که مسیر پایداری را طی می کنند از تجزیه
 گر چهار قطبی خارج می شوند.



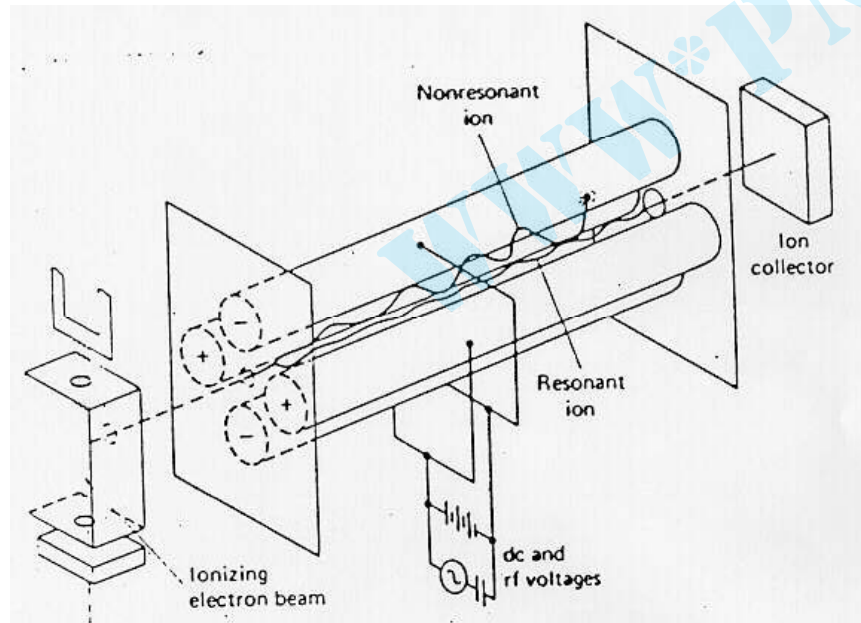
عبور یونهای هم انرژی و یکسان

طیف سنج جرمی چهار قطبی

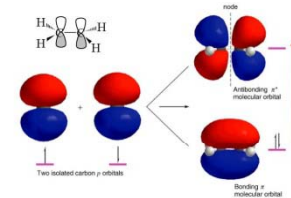


مزایای تجزیه گرهای چهار قطبی عبارتند از:

- مسیر به انرژی جنبشی و واگرایی زاویه ای یونها بستگی ندارد.
- نسبتا ارزان و کوچکند.
- سرعت زیاد دارند.

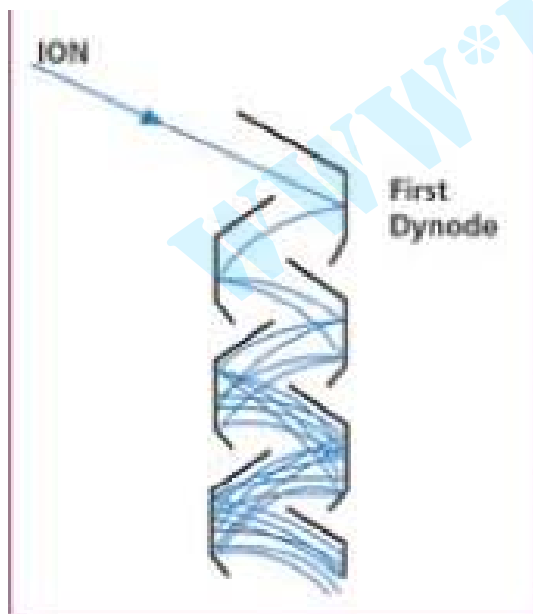


روشهای آشکار سازی در طیف سنج جرمی



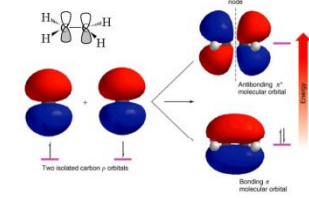
■ بهترین و حساسترین روش آشکارسازی متمرکز کردن باریکه یونهای خارج شده از تجزیه جرمی بر روی یک تکثیر کننده الکترون است.

■ تکثیرکننده الکترون شبیه فتومولتی پلایر (PMP) در طیف سنجی **Uv-Vis** می باشد. جریان حاصل تقویت شده و به یک کاغذ حساس نوری می رسد.

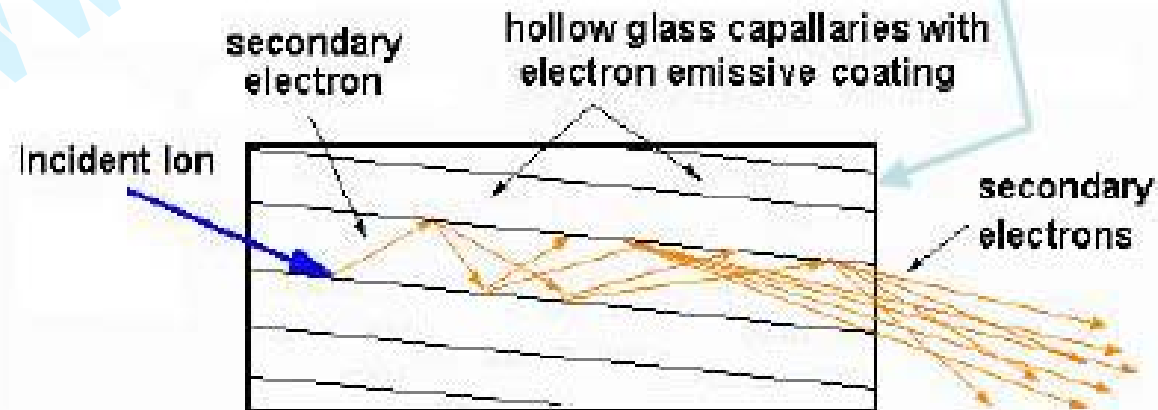
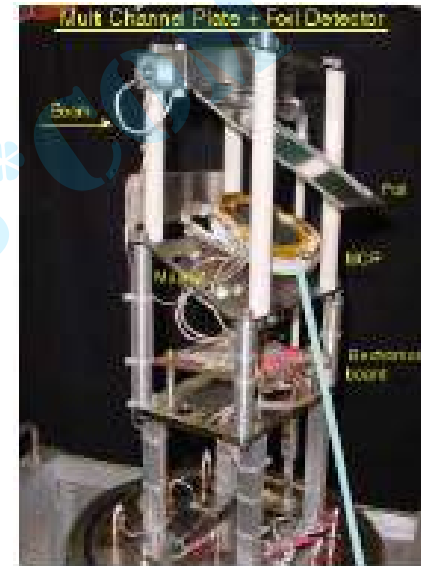


Electron Multiplier

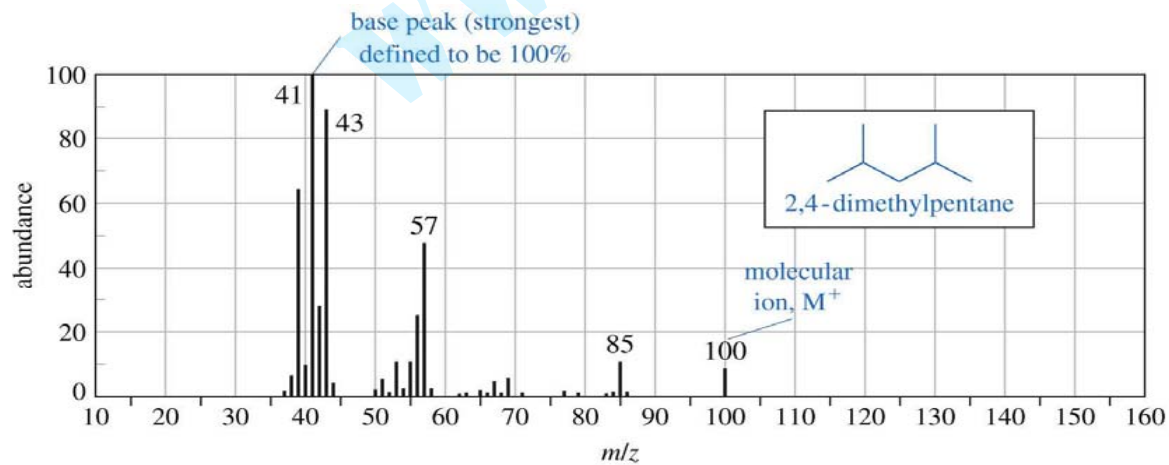
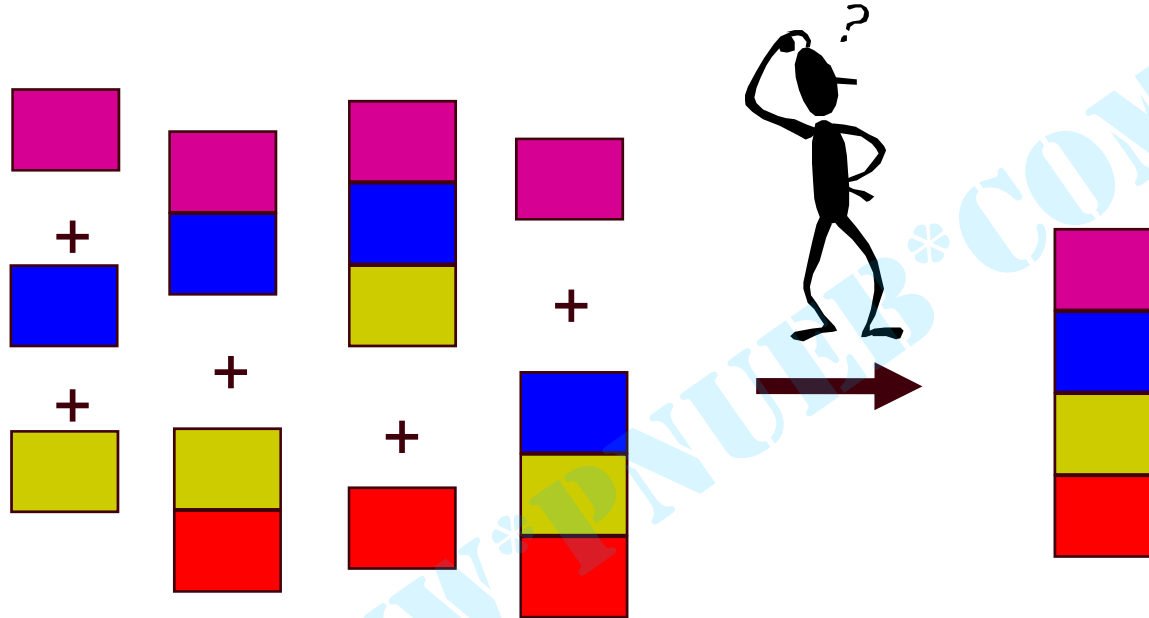
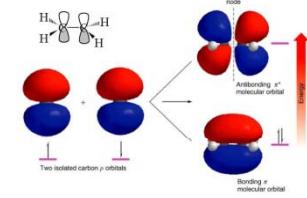
آشکارساز MCP



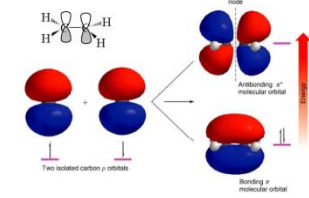
در این آشکارساز از دو صفحه کاتدی استفاده می شود. بابرخورد الکترون به صفحه الکترونها به سمت صفحه کاتدی دیگر گسیل می شوند.



تفسیر طیف جرمی

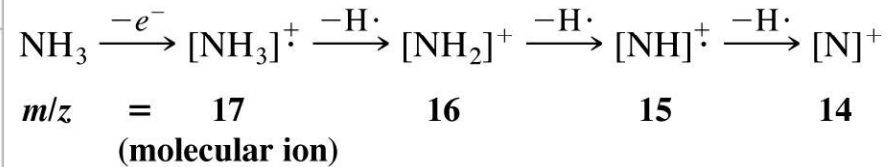
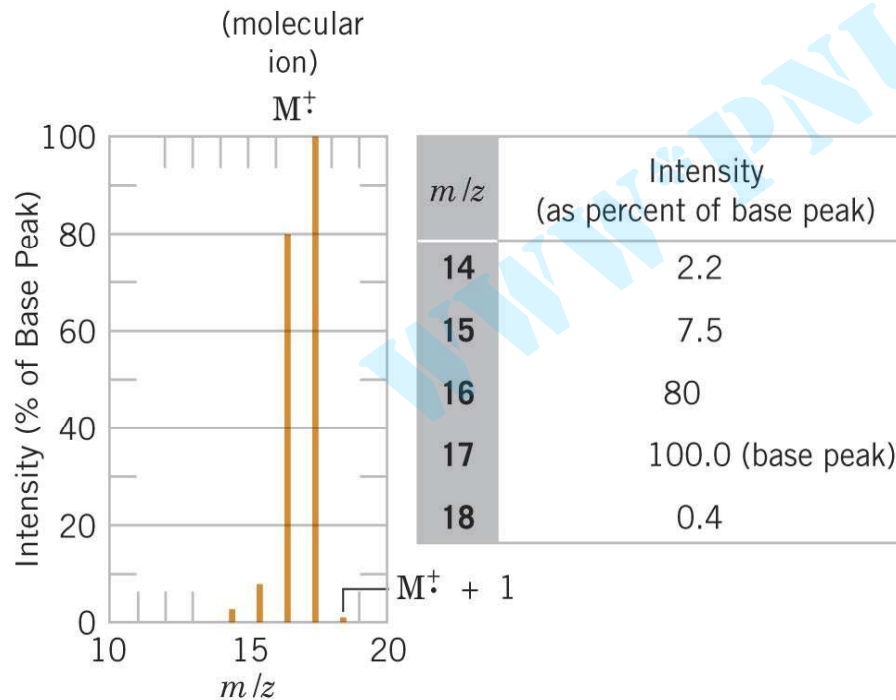


پیک پایه

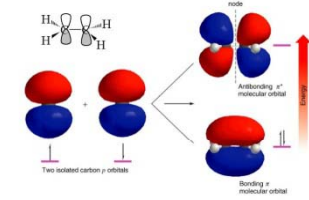


■ پیک با بیشترین شدت پیک پایه (base peak) نامیده می شود و به آن شدت ۱۰۰٪ نسبت داده می شود.

■ مثال: اجزاء مولکولی برای امونیاک به شرح زیر می باشد:



تعیین فرمول مولکولی



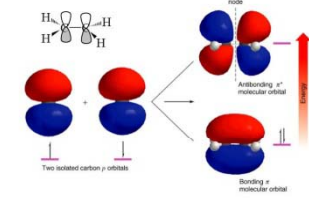
■ با توجه به پیک یون مولکولی و ایزوتوپها وجود ایزوتوپیایی با جرم یک یا دو واحد بیشتر موجب حضور پیکهایی در $M+1$ و $M+2$ می شود.

$M^+ + 1$ Elements: C, H, N

$M^+ + 2$ Elements: O, S, Br, Cl

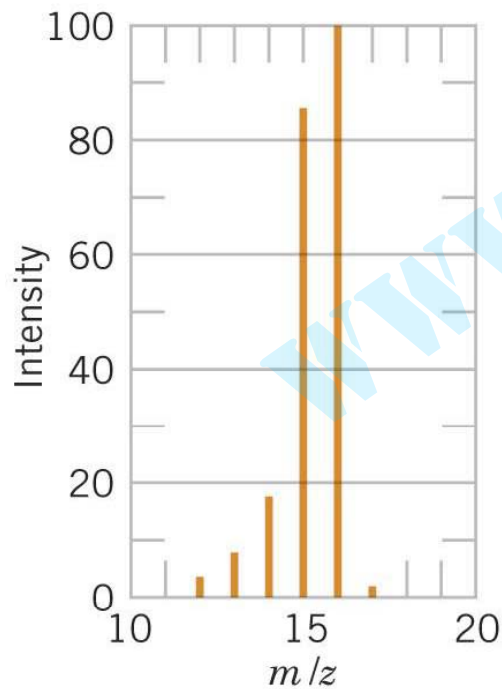
■ شدت پیکهای $M+1$ و $M+2$ نسبت به پیک M می تواند در تعیین فرمول مولکولی کمک نماید.

تعیین فرمول مولکولی



■ مثال: با توجه به فراوانی ۱.۱۱% فراوانی ^{13}C و فراوانی ۰.۱۶/۰% فراوانی ^2H فراوانی پیک $\text{M}+1$

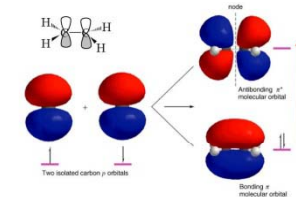
مولکول متان به صورت زیر محاسبه می شود:



m/z	Intensity
12	2.6
13	8.6
14	17.1
15	85.6
16	100.0
17	1.15

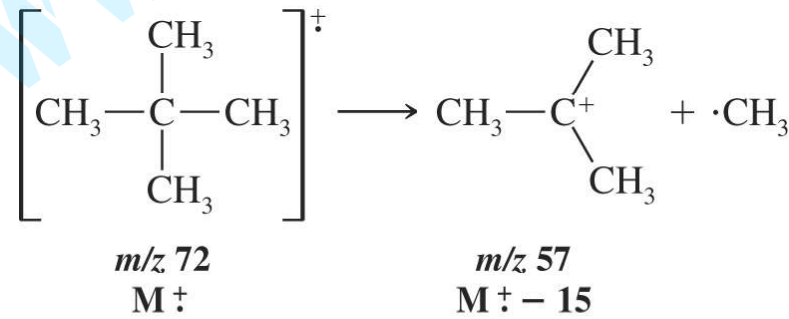
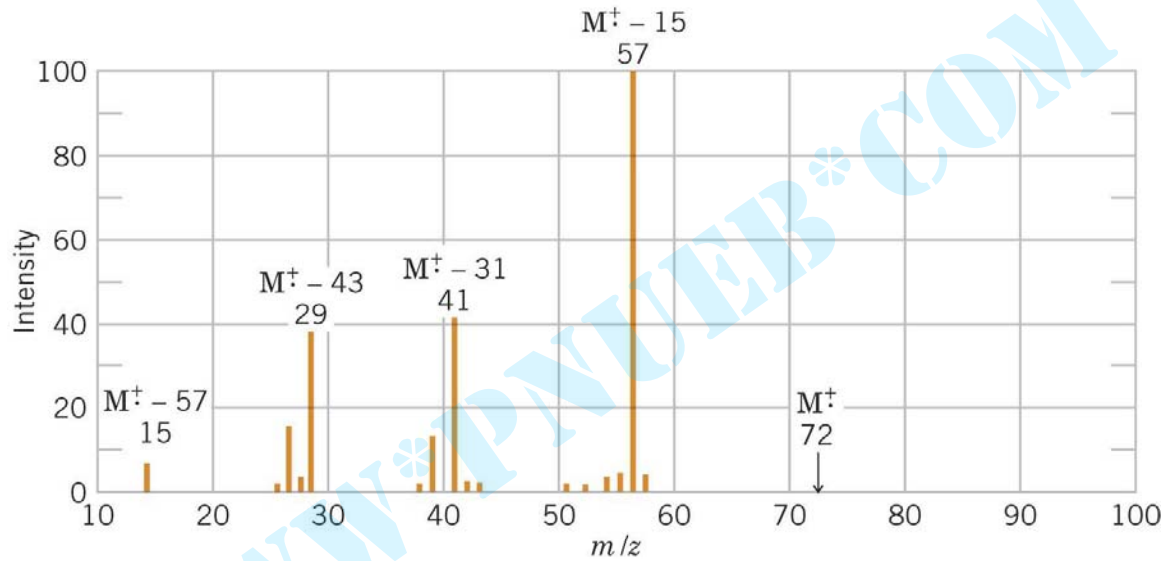
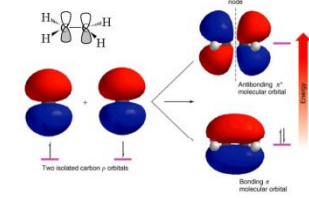
$$1.11 + 4(0.016) \approx 1.17\%$$

فراوانی ایزوتوپی

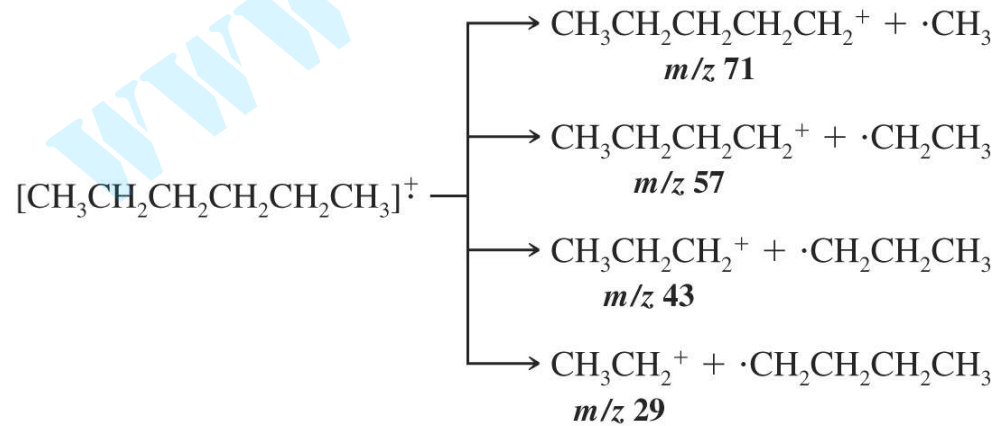
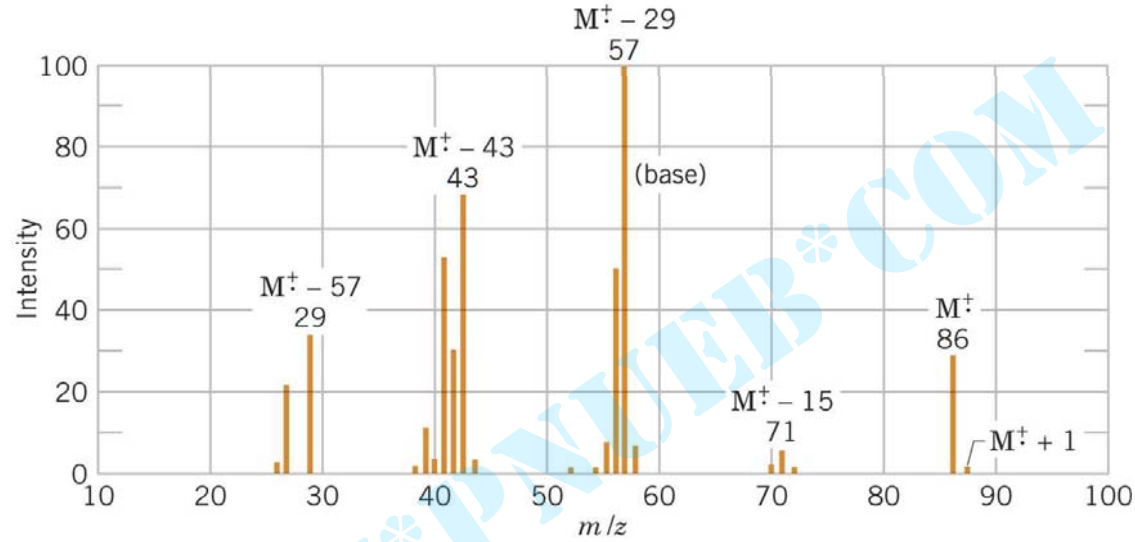
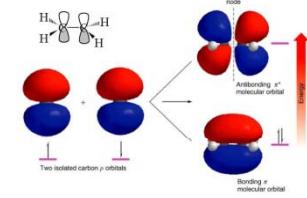


Element	Most Common Isotope		Natural Abundance of Other Isotopes (Based on 100 Atoms of Most Common Isotope)			
	Isotope	Abundance (%)	Isotope	Abundance (%)	Isotope	Abundance (%)
Carbon	^{12}C	100	^{13}C	1.11		
Hydrogen	^1H	100	^2H	0.016		
Nitrogen	^{14}N	100	^{15}N	0.38		
Oxygen	^{16}O	100	^{17}O	0.04	^{18}O	0.20
Fluorine	^{19}F	100				
Silicon	^{28}Si	100	^{29}Si	5.10	^{30}Si	3.35
Phosphorus	^{31}P	100				
Sulfur	^{32}S	100	^{33}S	0.78	^{34}S	4.40
Chlorine	^{35}Cl	100	^{37}Cl	32.5		
Bromine	^{79}Br	100	^{81}Br	98.0		
Iodine	^{127}I	100				

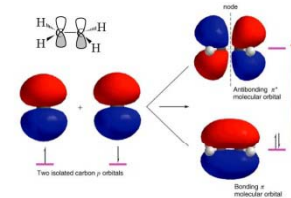
طیف نئوپنتان



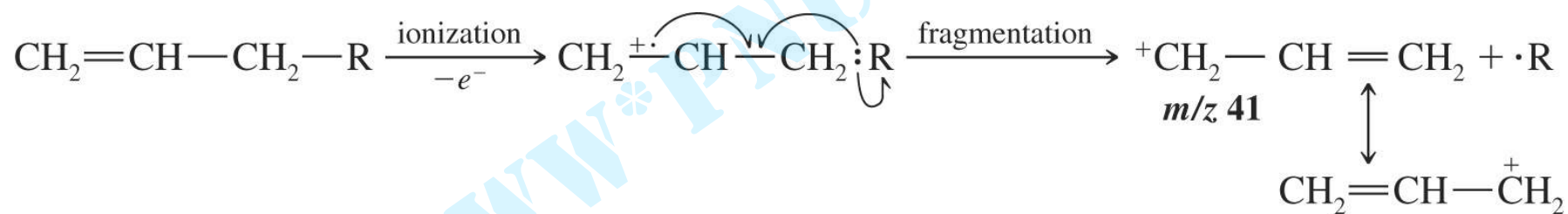
طیف جرمی ہگزان

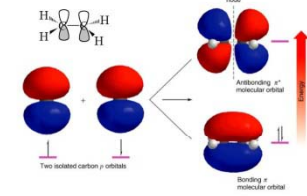


اجزاء یونی حاصل از شکستن پیوندها



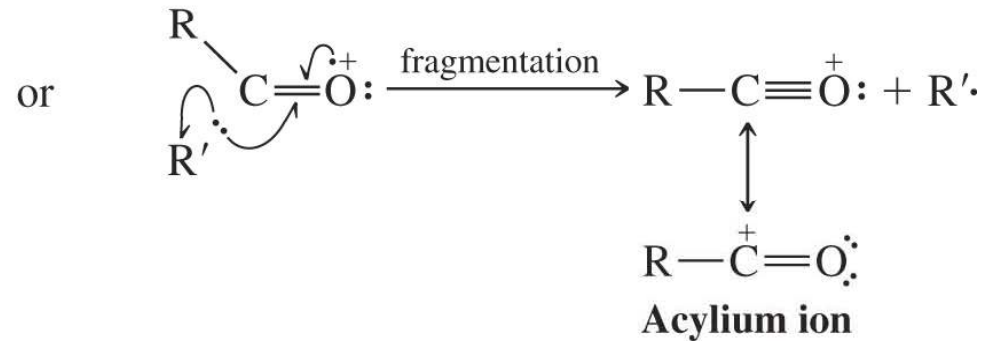
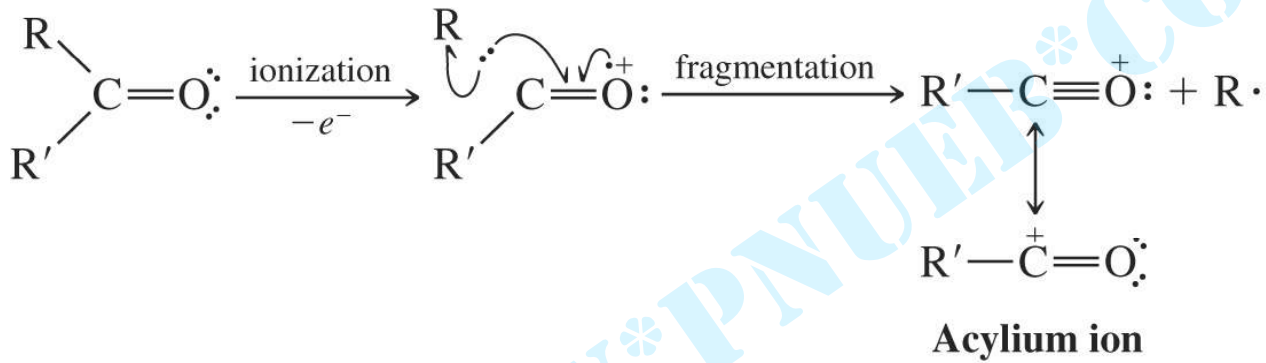
در اولفینها ، کربوکاتیونها بوسیله رزونانس پایدار می شوند.



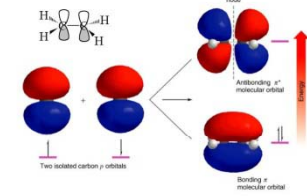


اجزاء یونی حاصل از شکستن پیوندها

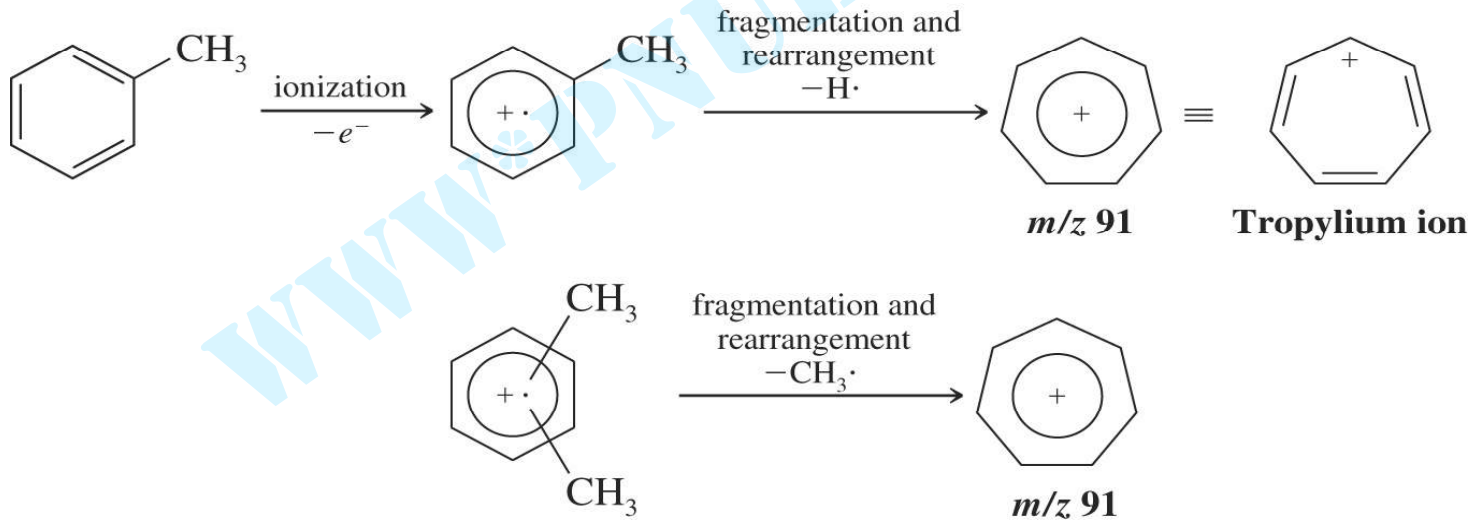
حذف گروه R در ترکیبات کربنیل دار (اسیدها، آلدئیدها، کتونہا و استرہا)



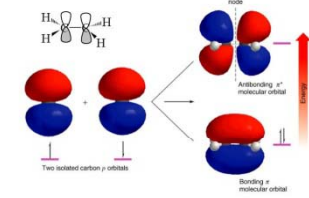
اجزاء یونی حاصل از شکستن پیوندها



آلکیل بنزینا اغلب يك هیدروژن یا گروه آلکیل از دست می دهند تا یون پایدار تروپیلیم بدست آید.

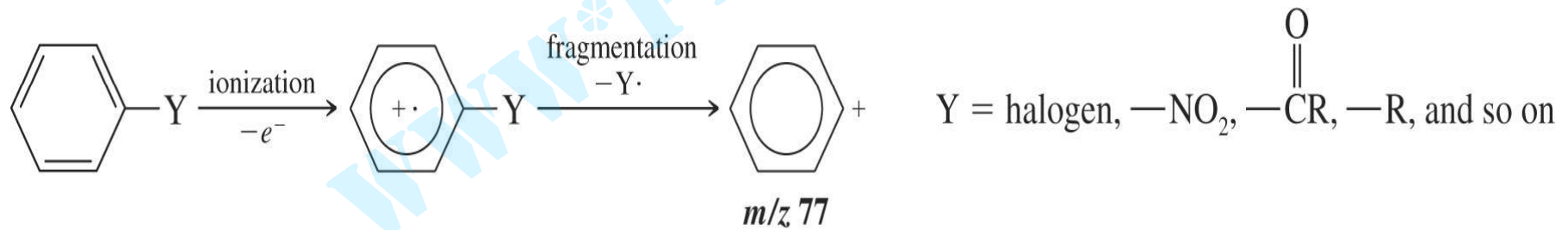


اجزاء یونی حاصل از شکستن پیوندها

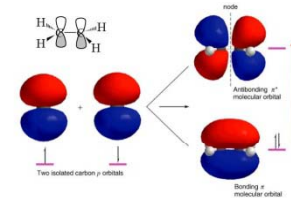


بنزنهای استخلافی ، استخلاف را از دست می دهند تا کاتیون فنیل

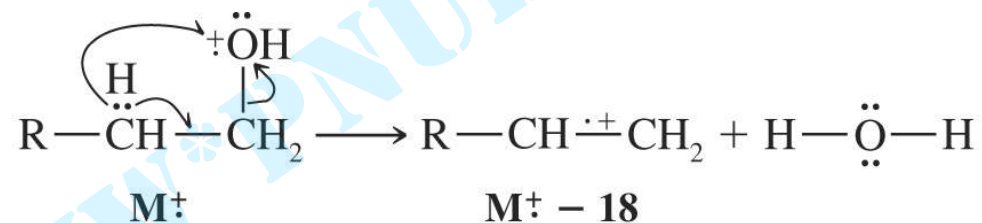
بدست آید.



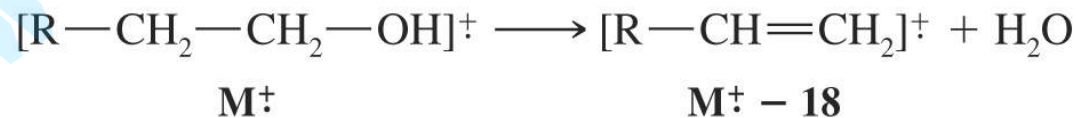
اجزاء یونی حاصل از شکستن پیوندها



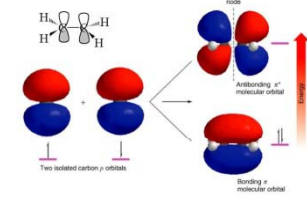
الکلیہ معمولاً با از دست دادن یک مولکول H_2O یک پیک در $M-18$ نشان می دهند.



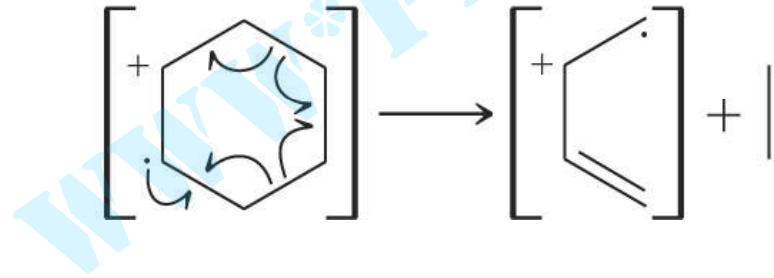
which can also be written as



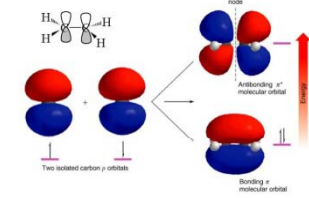
اجزاء یونی حاصل از شکستن پیوندها



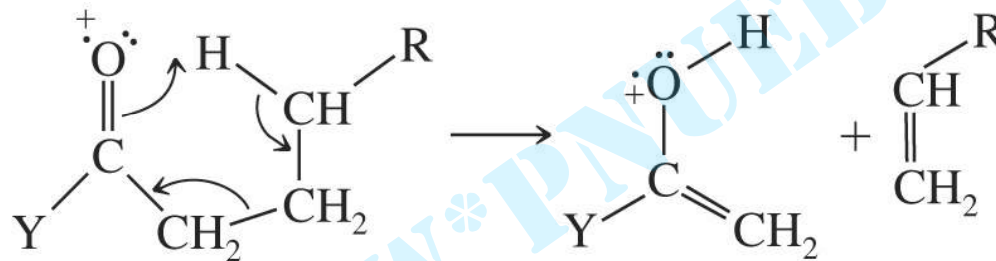
سیکلو آلکانها عکس واکنش دیلز-آلدر انجام می دهند.

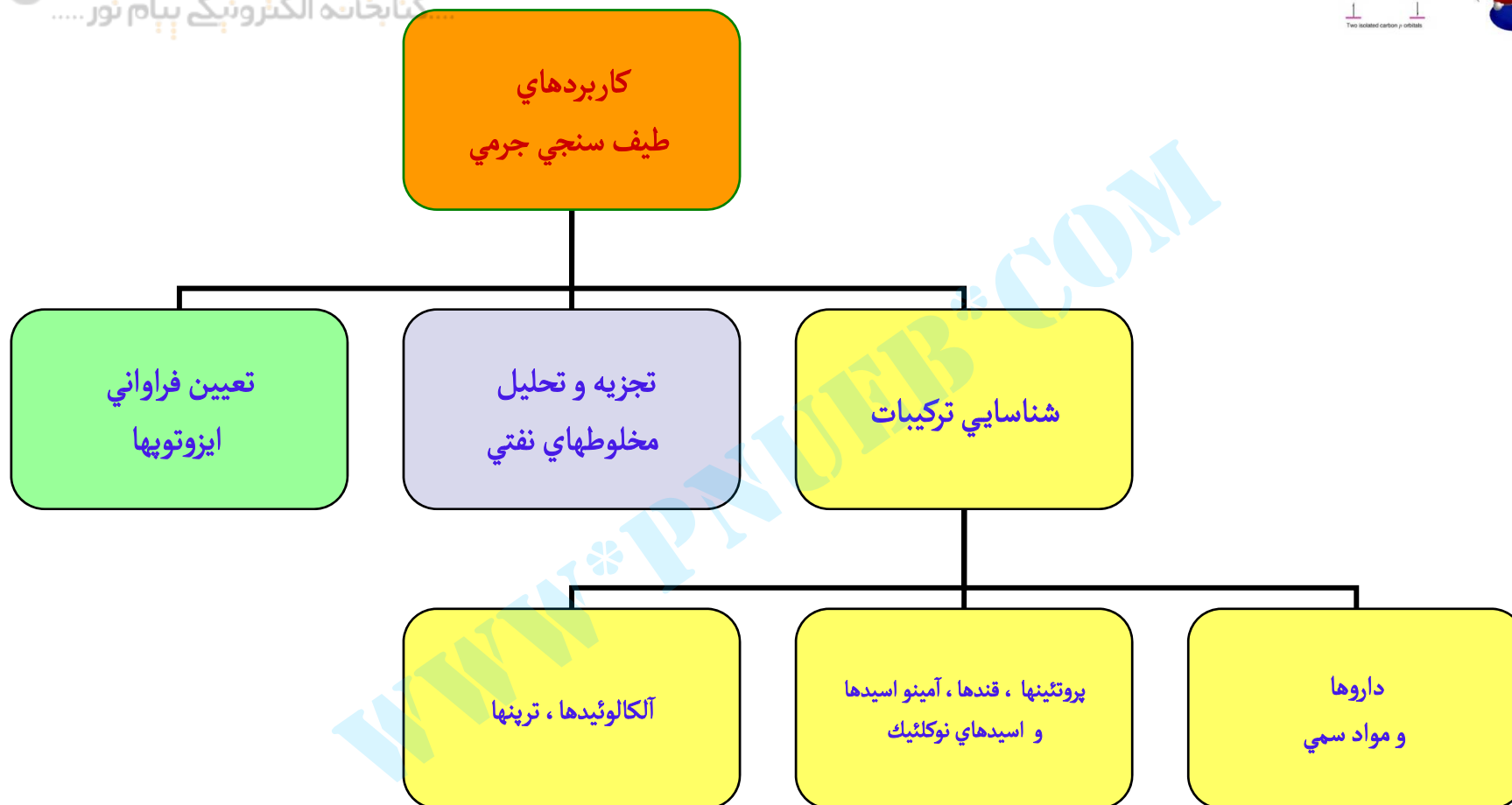
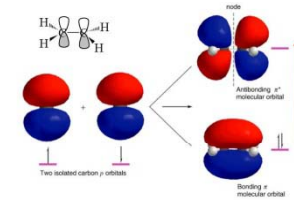


اجزاء یونی حاصل از شکستن پیوندها



ترکیبات کربنیل نوآرایی McLafferty انجام می دهند.



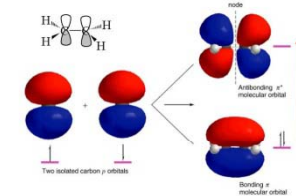




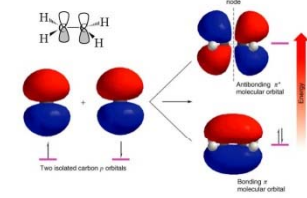
کروماتوگرافی فاز مایع و فاز جامد



هدف از این فصل



- آشنایی کامل با مبانی نظری و عملی کروماتوگرافی
- آشنایی با انواع روشهای کروماتوگرافی فاز جامد و فاز مایع
- آشنایی با دستگاه‌های کروماتوگرافی ستونی
- کاربردهای روش کروماتوگرافی



◆ مقدمه

◆ اصول و مبانی

- ◆ کروماتوگرافی جذبی
- ◆ کروماتوگرافی تقسیمی
- ◆ کروماتوگرافی تعویض یونی
- ◆ کروماتوگرافی طرد مولکولی

◆ ارتباط تئوری و عمل

- ◆ بازداري
- ◆ کارایی ستون
- ◆ ارتفاع معادل ستون بر حسب يك سطح نظري (HETP)
- ◆ قدرت تفکیک
- ◆ گزینندگی
- ◆ ظرفیت ستون

◆ کروماتوگرافی کاغذی و لایه نازک

◆ کروماتوگرافی با عملکرد بالا (HPLC)

◆ مقدمه ای بر HPLC

◆ ذرات جاذب

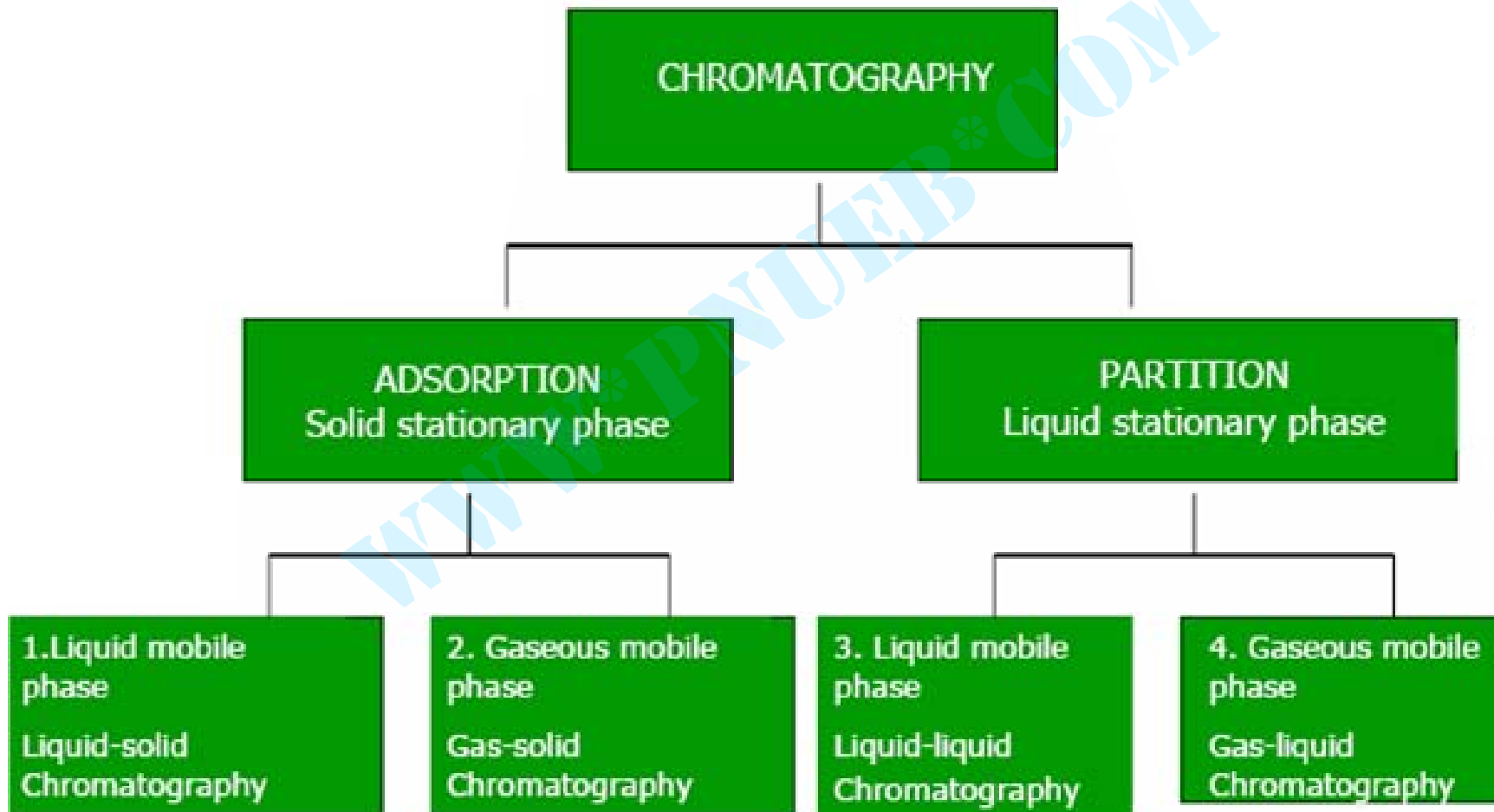
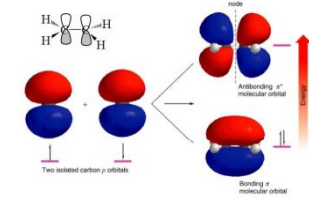
◆ دستگاهوری

◆ ستونها

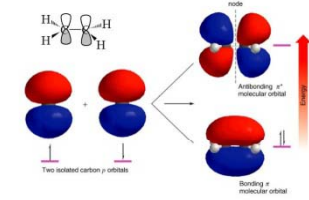
◆ آشکارسازها

◆ کروماتوگرافی فاز پیونددار (BPC)

مقدمه: روشهای کروماتوگرافی



کروماتوگرافی جذبی

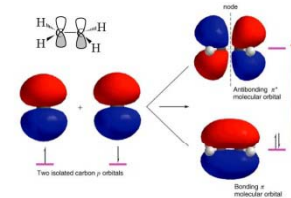


این روش بر اساس برهم کنش بین ماده حل شده و نقاط فعال ثابت بر روی ماده جاذب جامد بعنوان فاز ساکن می باشد.

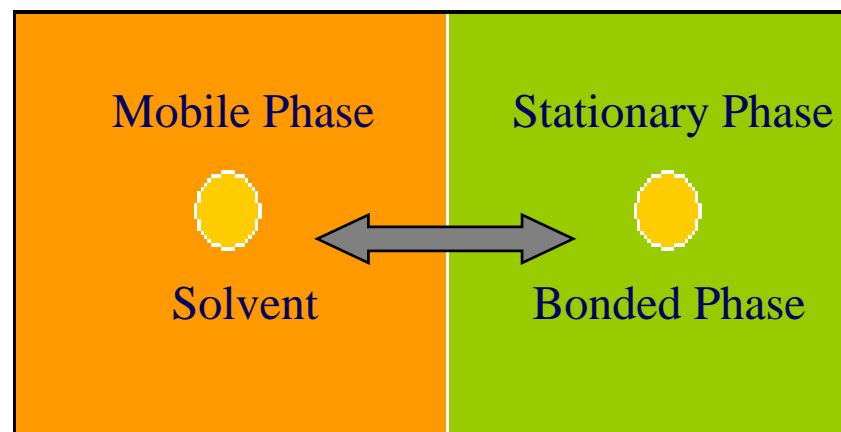
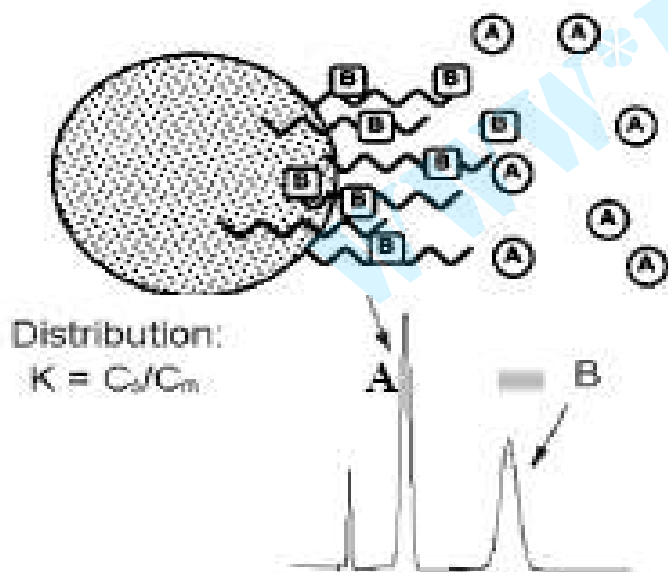
نقاط فعال: گروههای سیلانول

ماده جاذب: سیلیکاژل ، آلومین یا ذغال

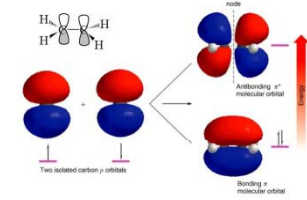
اصول و مبانی کروماتوگرافی مایع



هر يك از گونه هاي **A** و **B** با حرکت در طول ستون بر روی فاز ساکن به طور متفاوتی دچار جذب و واجذب می شوند و در نتیجه در زمانهای متفاوتی از ستون خارج می شوند.



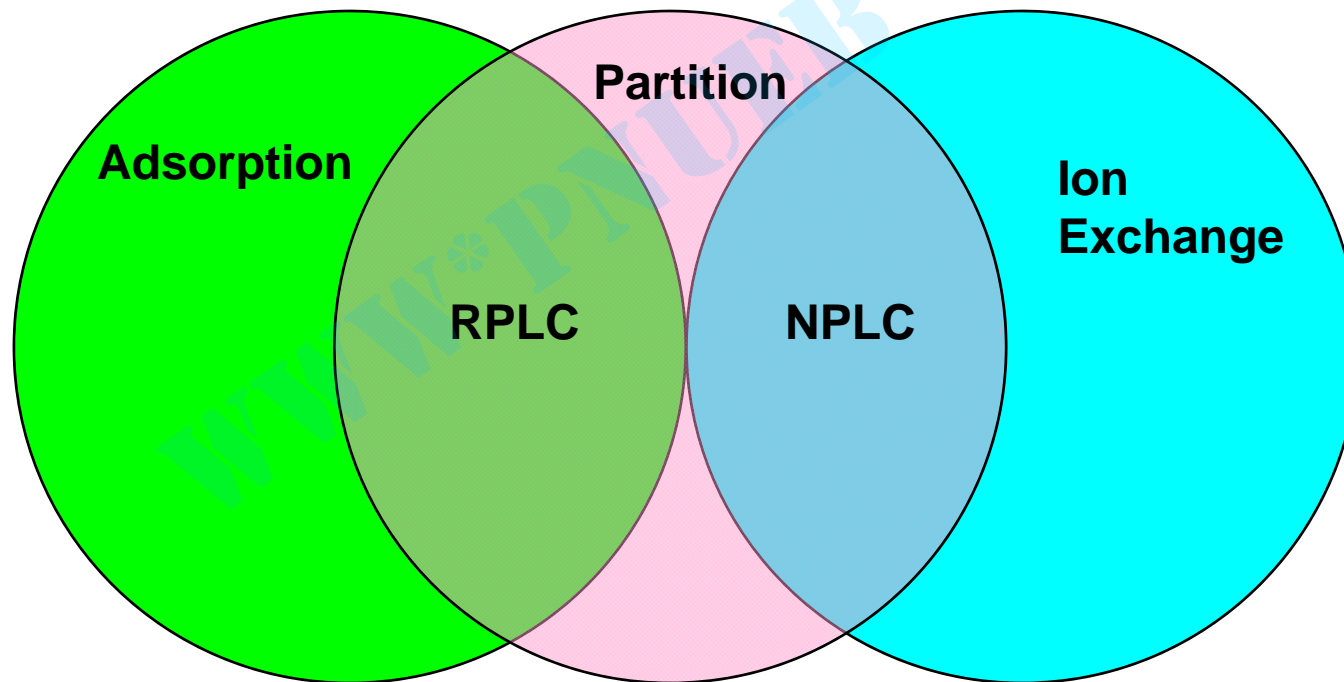
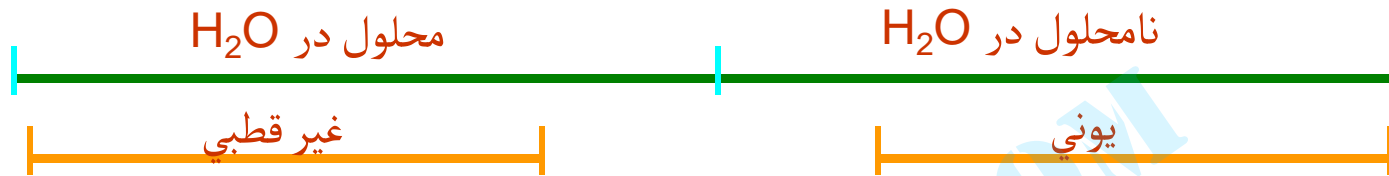
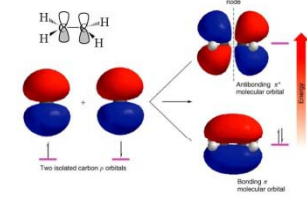
کروماتوگرافی تقسیمی (Partition)



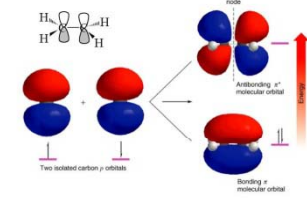
در این روش مولکولهای حل شده بر حسب قدرت انحلال خود بین دو مایع غیر قابل اختلاط که فازهای ساکن و متحرک را تشکیل می دهند توزیع می شوند.

■ کروماتوگرافی فاز نرمال (NPLC)

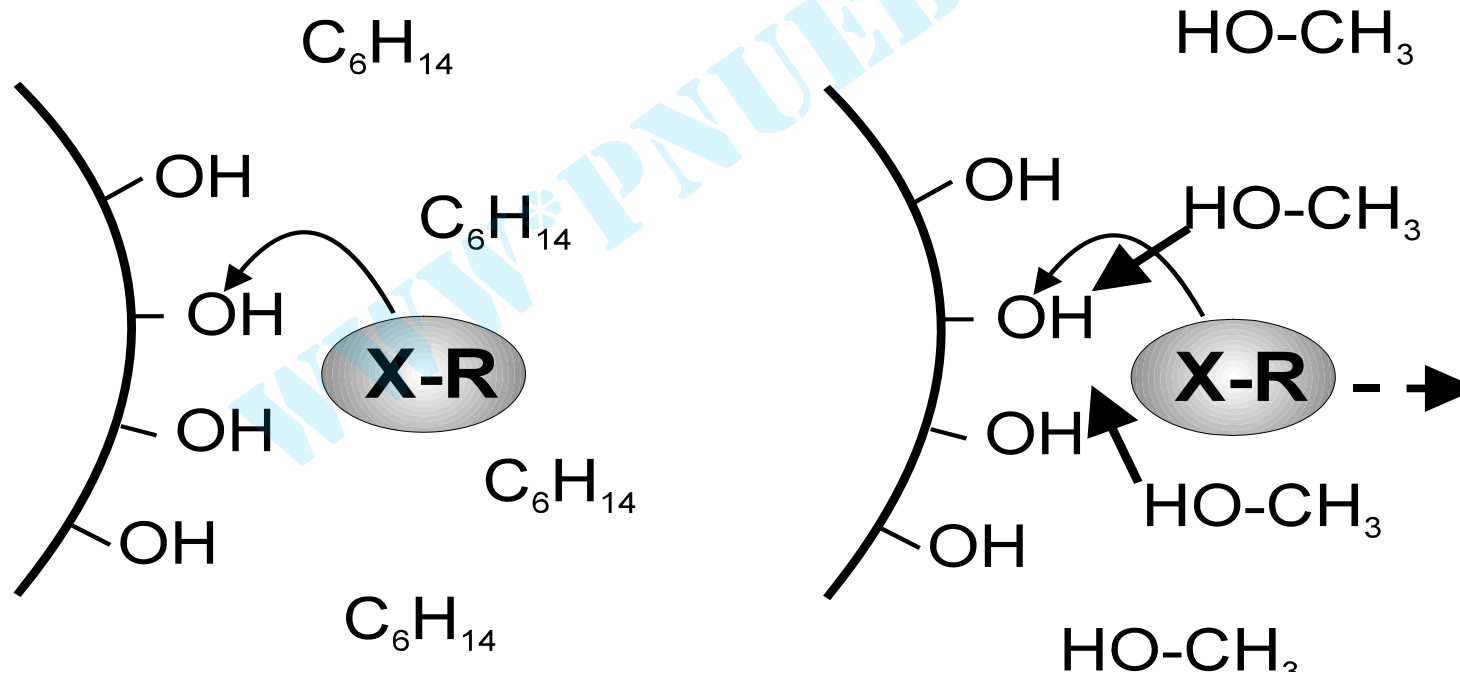
■ کروماتوگرافی فاز معکوس (RPLC)



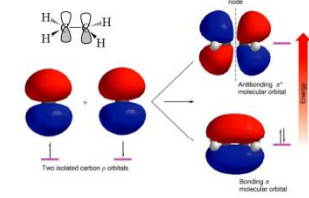
کروماتوگرافی فاز نرمال (NPLC)



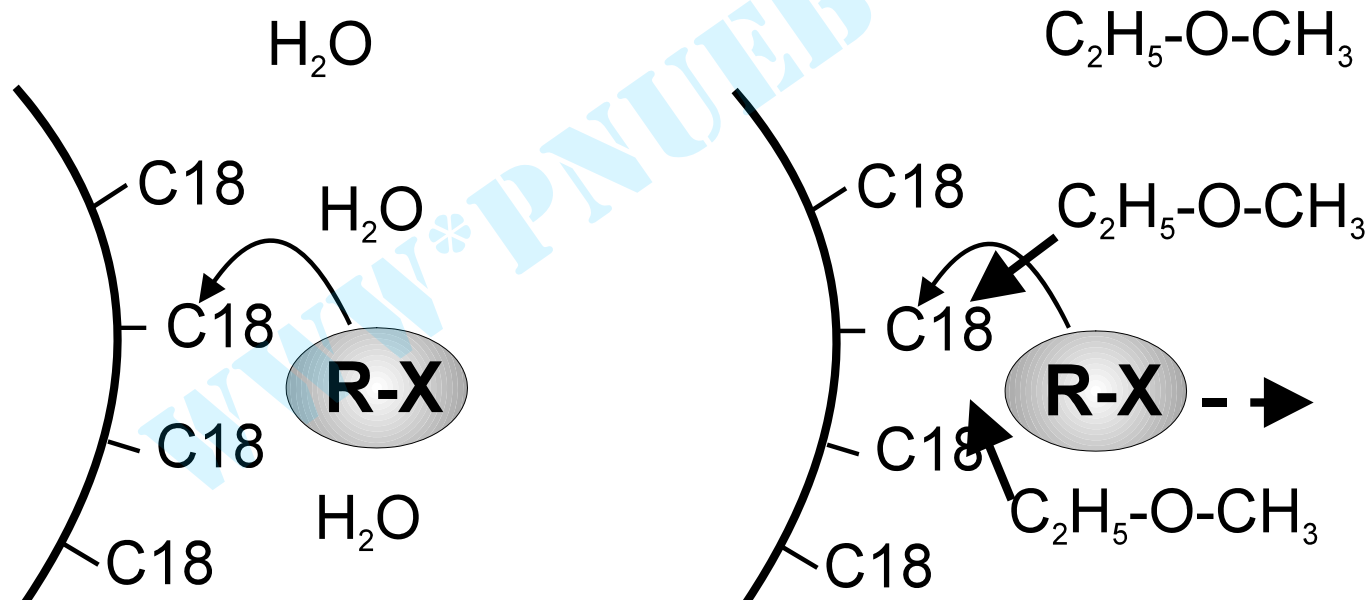
در کروماتوگرافی فاز نرمال اجزاء قطبی با شدت بیشتری نگه داشته می شوند.



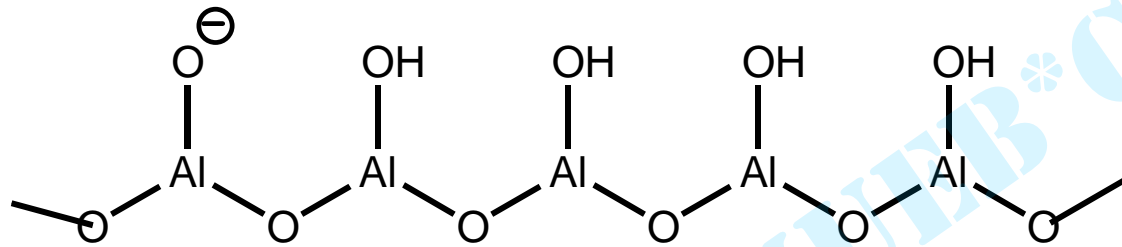
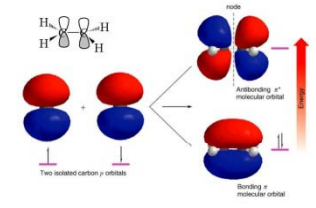
کروماتوگرافی فاز معکوس (RPLC)



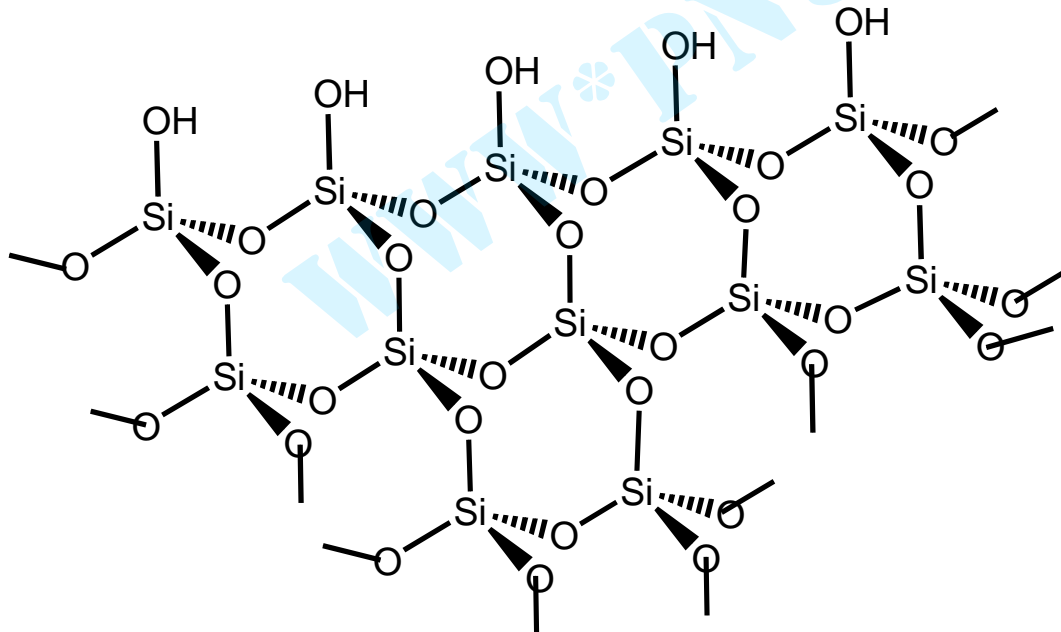
در کروماتوگرافی فاز معکوس اجزاء قطبی سریعتر حرکت می کنند.



فازهاي ساکن کروماتوگرافي

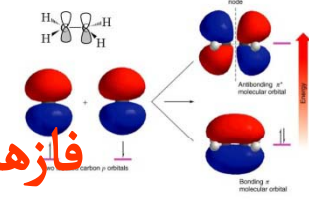


Alumina



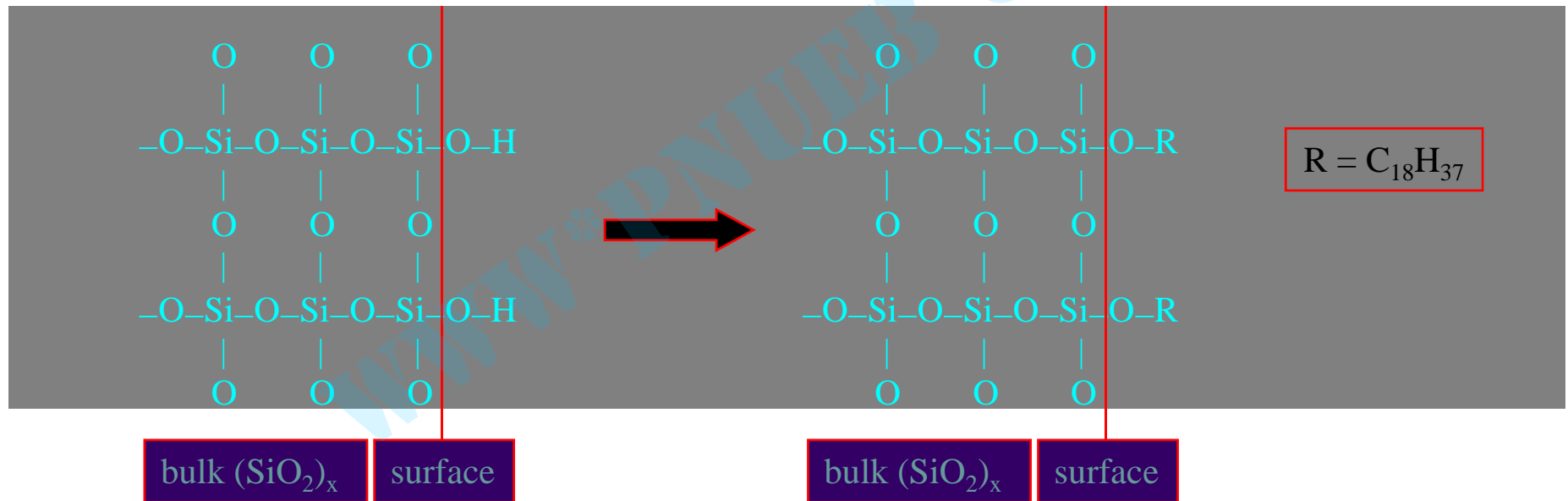
Silica (SiO₂)

فازهای ساکن کروماتوگرافی



Silica Gel

Derivatized Silica Gel

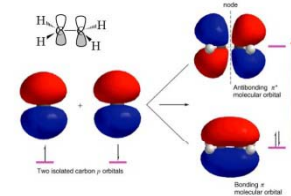


“normal phase”

“reversed phase”

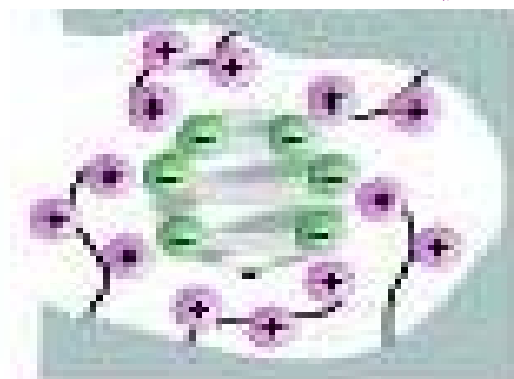
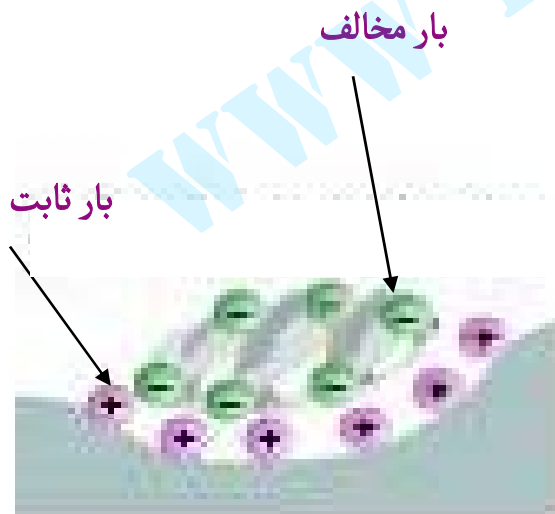
کروماتوگرافی مبادله یونی

Ion Exchange Chromatography

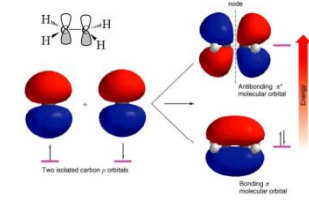


اساس جداسازی به برهمکنش بین یون های نمونه (کاتیون یا آنیون) با فاز ساکن حاوی بار مخالف مربوط می شود.

رزین های حاوی گروه های یونی که به فاز جامد متخلخل پیوند شیمیایی شده اند.



کروماتوگرافی مبادله یونی



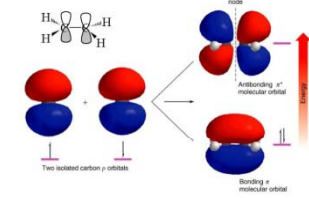
■ فاز ثابت:

سیلیکا و پلی استیرن اصلاح شده با گروههای عاملی مانند آمین های چهارتایی (quaternary amines)

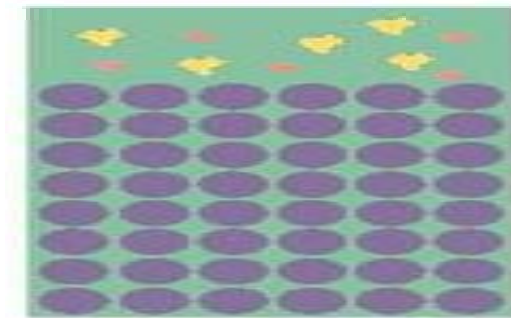
■ فاز متحرک:

محلول بافر آبی (NaCl, MgCl₂, K₃PO₄, NH₄SO₄) حاوی یون مخالف با یونهای سطحی رزین.

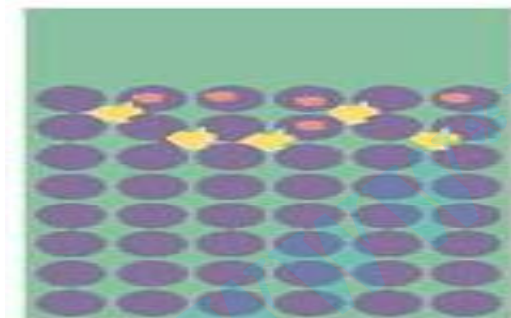
کروماتوگرافی طرد مولکولی



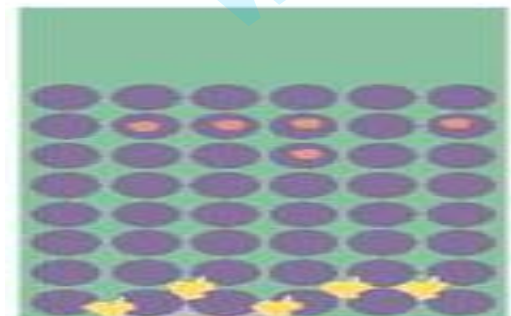
Size-exclusion chromatography



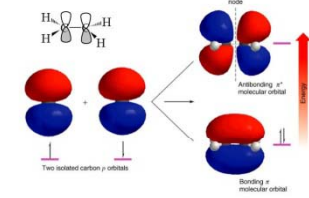
تزریق نمونه به داخل ستون



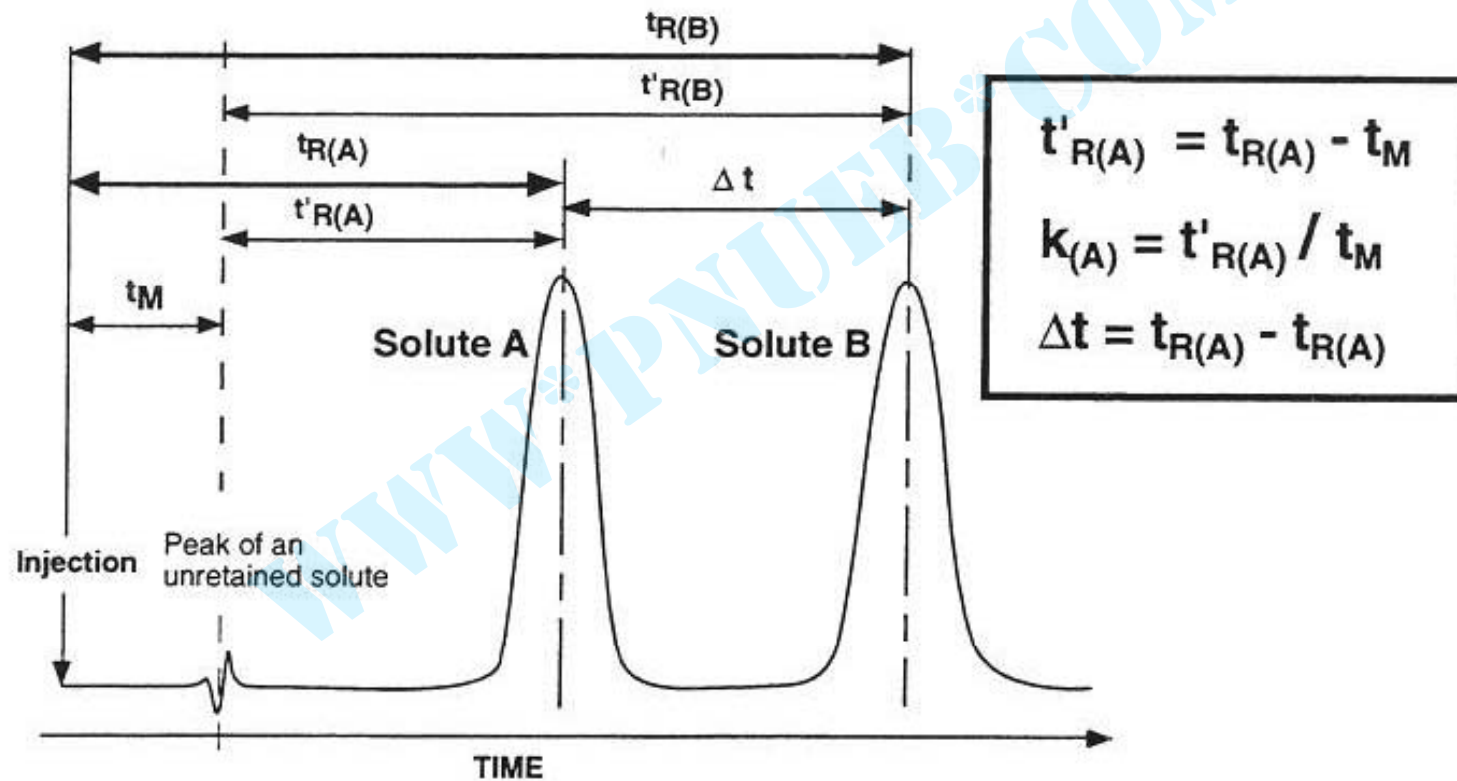
مولکولهای کوچکتر وارد کانالها می شوند و از سرعت آنها کاسته می شود.



مولکولهای بزرگتر از میان فاز ساکن و حلال سریعتر عبور می کنند و زودتر از ستون خارج می شوند.

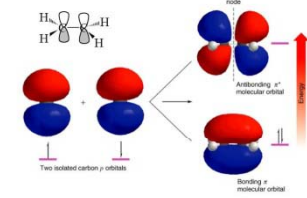


RETENTION PARAMETERS



Retention Volume

حجم بازداری

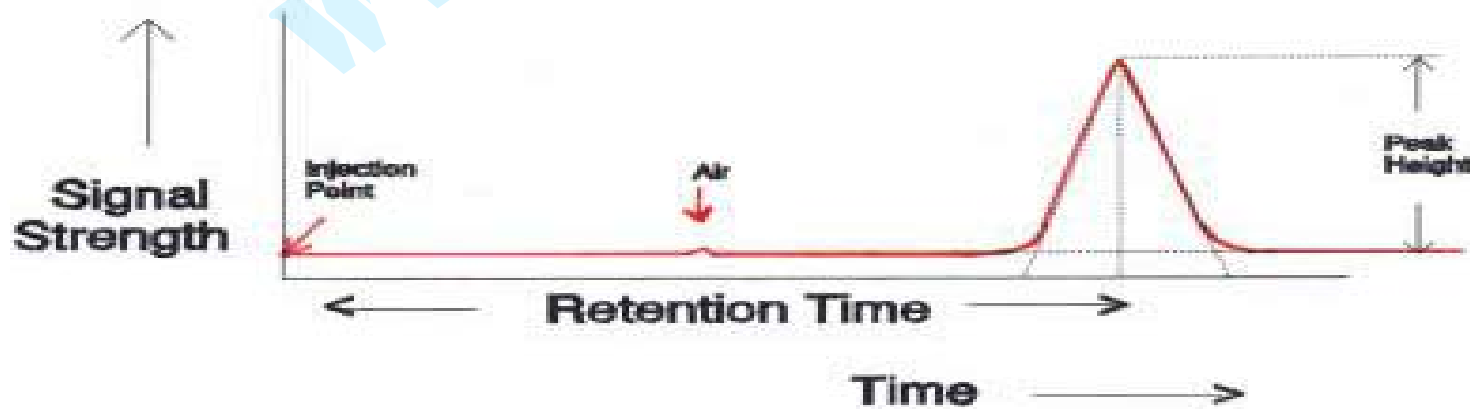


$$V_R = t_R \times F$$

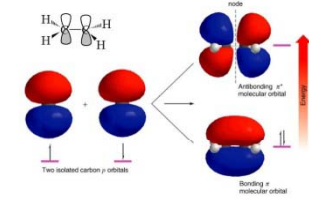
$V_R \Rightarrow$ حجم بازداری

$t_R \Rightarrow$ زمان بازداری

$F \Rightarrow$ سرعت جریان



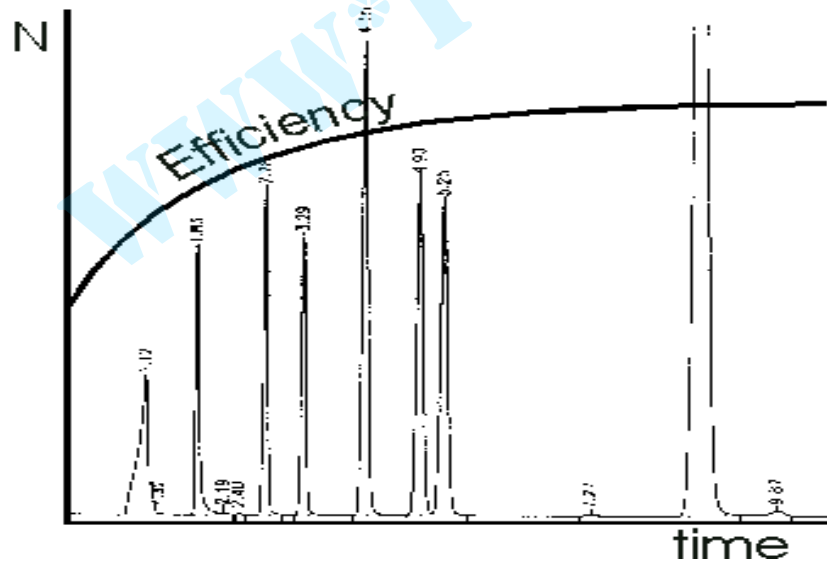
کارایی ستون

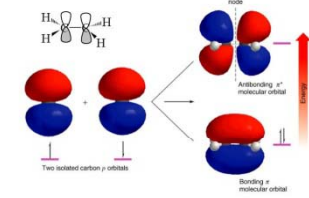


کارایی ستون به سرعت پهن شدن نوار در موقع حرکت ماده حل شده در ستون یا صفحه مربوط می شود.

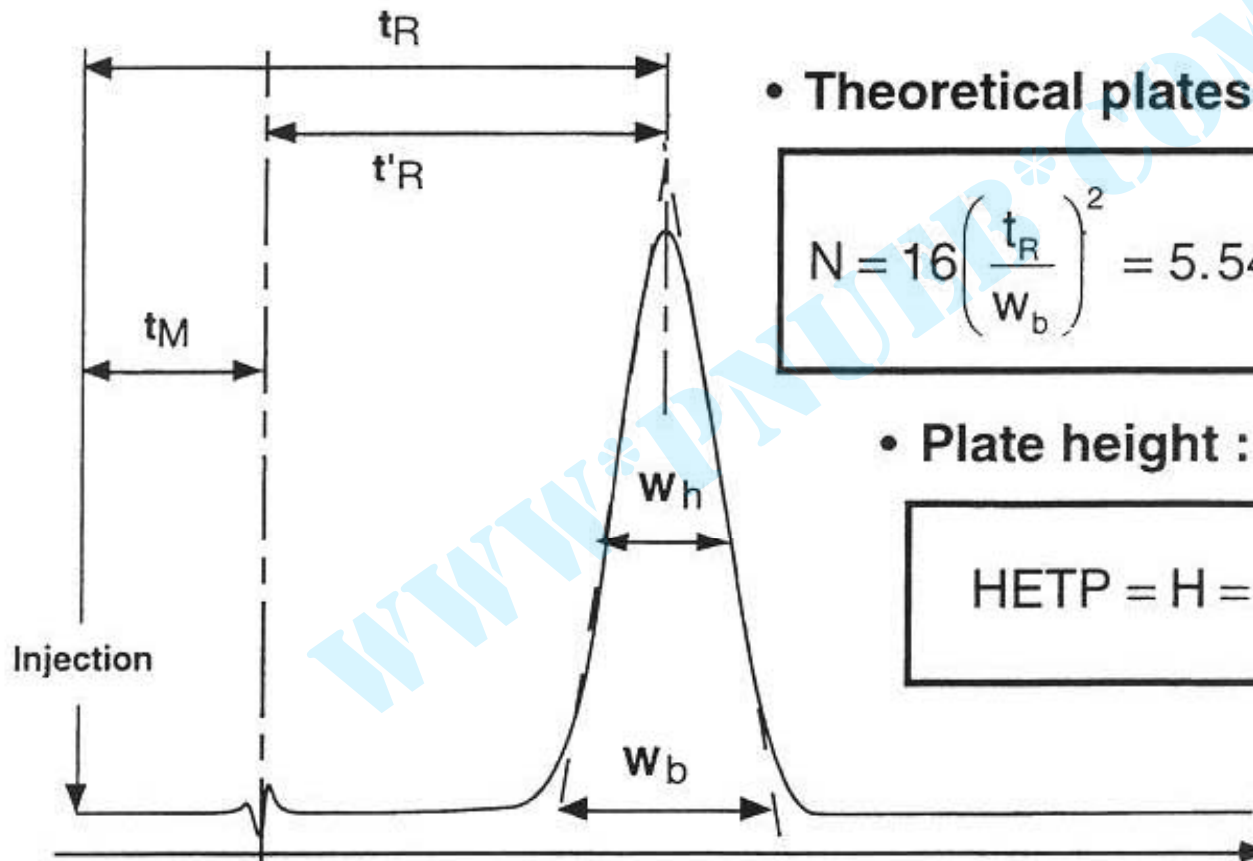
$$N = \left(\frac{t_R}{\sigma_{total}} \right)^2$$

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





EFFICIENCY PARAMETERS

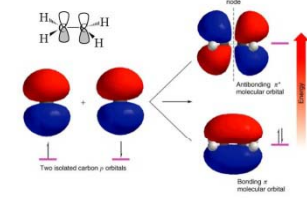


- Theoretical plates :

$$N = 16 \left(\frac{t_R}{W_b} \right)^2 = 5.545 \left(\frac{t_R}{W_h} \right)^2$$

- Plate height :

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

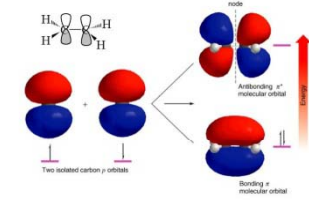


معادله ریاضی مربوط به ارتفاع بشقابکهای تئوری (H)

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

Mass Transfer

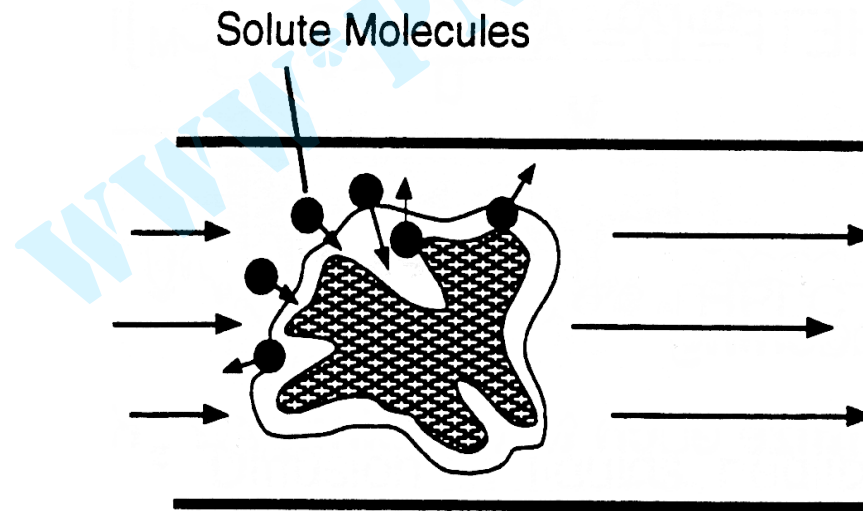
انتقال جرم



□ انتقال جرم ماده حل شده به فاز ساکن (H_{sp})

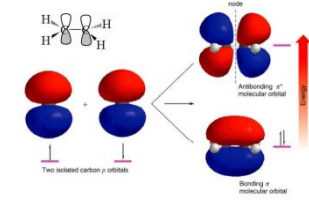
□ انتقال جرم ماده حل شده در فاز متحرك (H_{mp})

□ مقدار ماده حل شده در فاز متحرك موجود در خلل و فرج ذرات پرکننده (H_{sm})



Eddy Diffusion

نفوذ گردابی

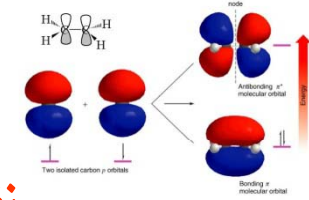


□ نفوذ گردابی (H_{ed}) ناشی از جریان نامنظم فاز متحرك از میان ذرات انباشته شده در ستون می باشد.



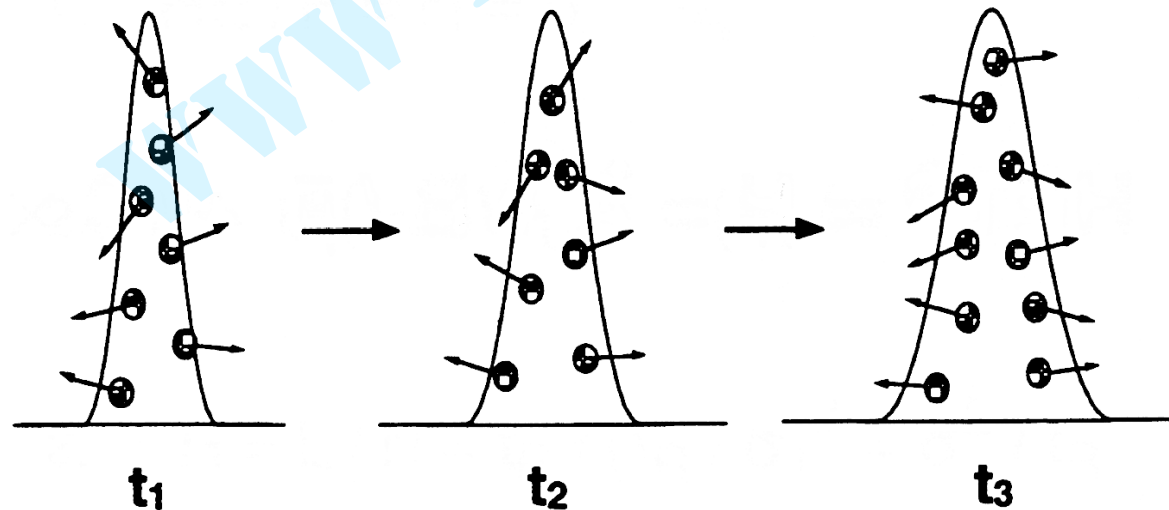
LONGITUDINAL DIFFUSION

نفوذ طولی

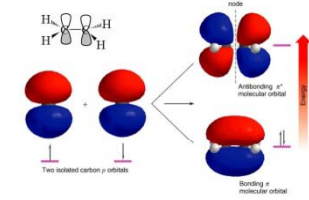


■ نفوذ طولی (H_{1d}) مربوط به نفوذ مولکولهای حل شده در جهت و خلاف جهت فاز متحرک می باشد.

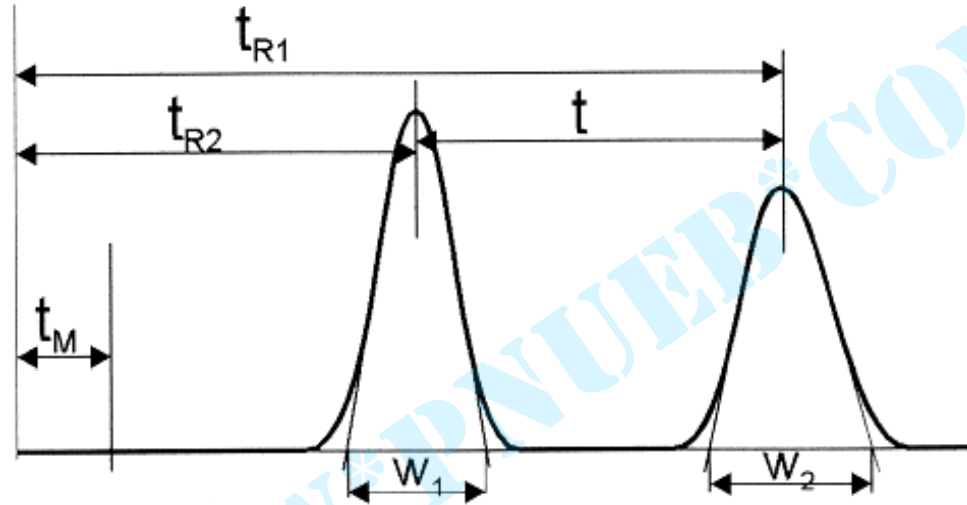
■ در کروماتوگرافی مایع کمترین سهم را دارد در حالی که در کروماتوگرافی گازی بیشترین سهم را دارا می باشد.



قدرت تفکیک



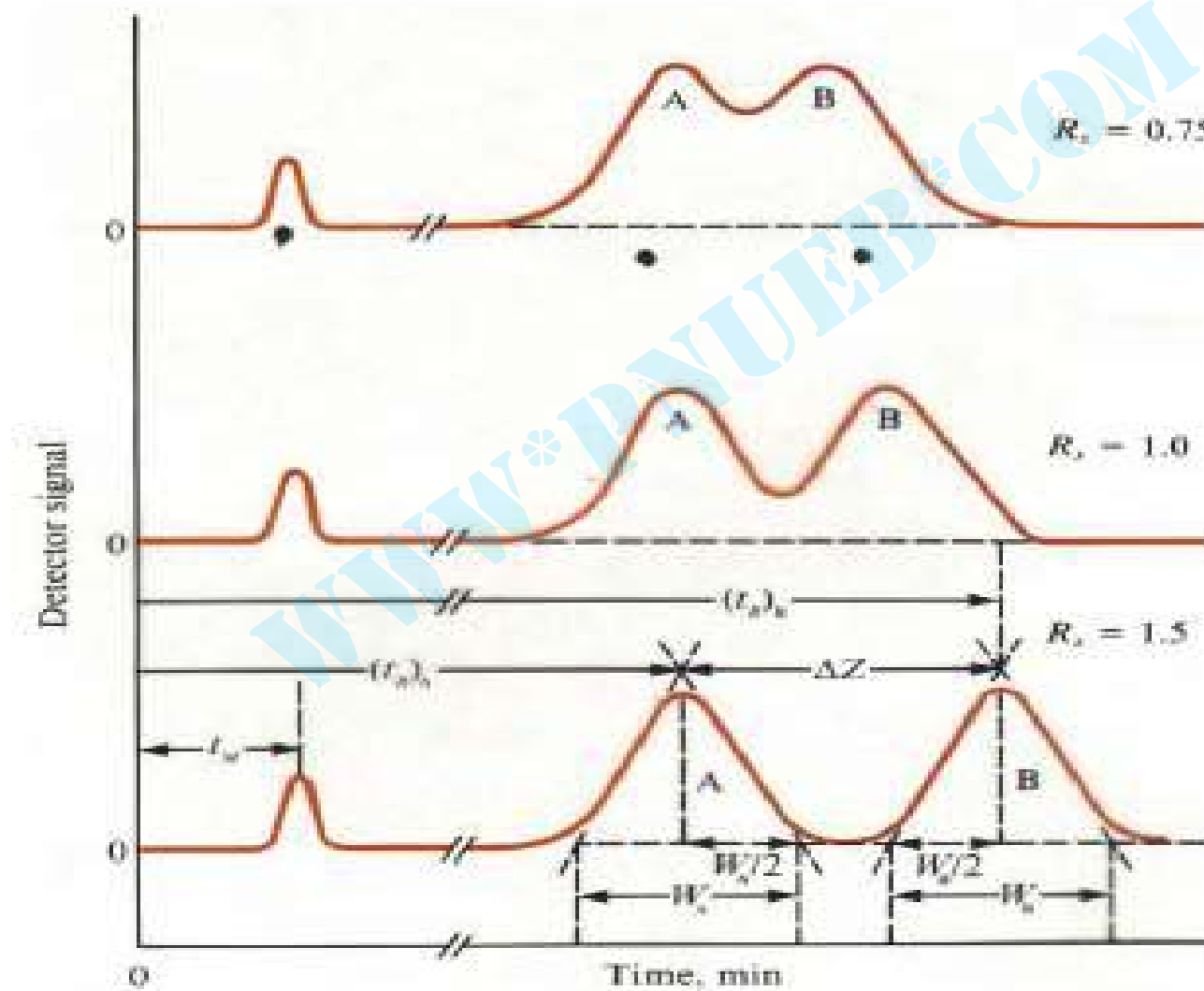
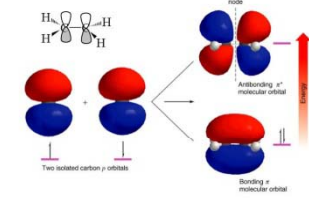
RESOLUTION



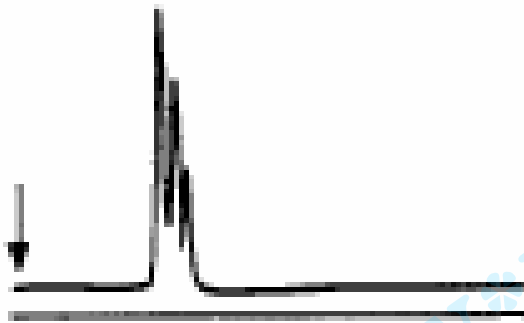
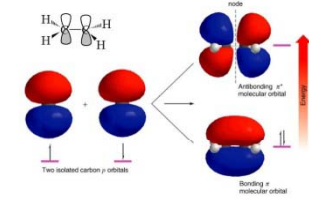
$$R = \frac{\Delta t}{\frac{1}{2}(w_1 + w_2)}$$

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

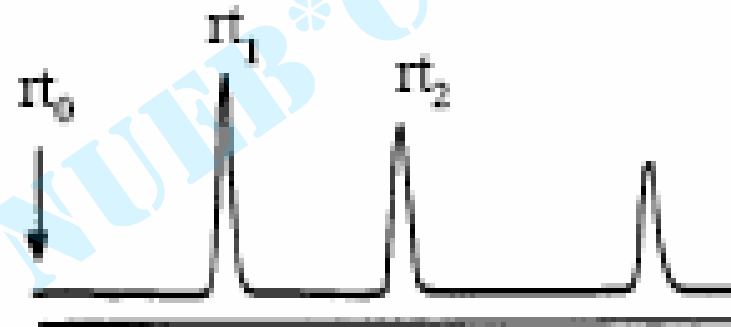
قدرت تفکیک در کروماتوگرافی



قدرت تفکیک در کروماتوگرافی



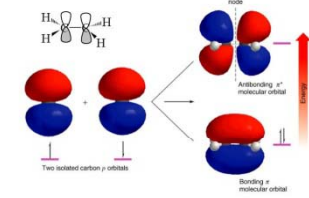
قدرت تفکیک پایین



قدرت تفکیک بالا

WWW.PNUEB.COM

گزینندگی



گزینندگی ، توانایی يك سیستم کروماتوگرافي در تفکیك کردن دو جزء مي باشد.

جداسازي روش (ب) قدرت تفکیك بالاتري از روش (الف) دارد در حالي که گزینندگی هر دو روش یکسان است!

الف

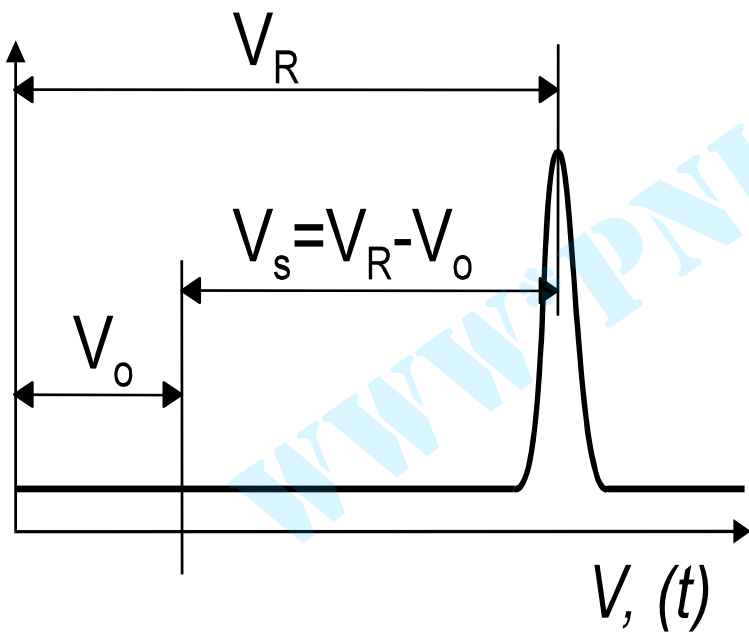
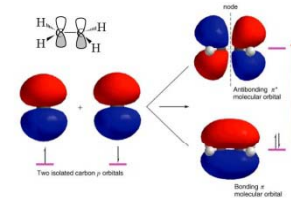


ب



CAPACITY FACTOR

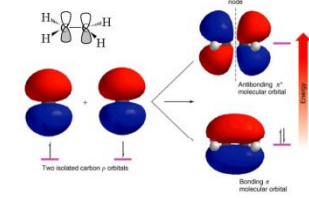
فاکتور ظرفیت



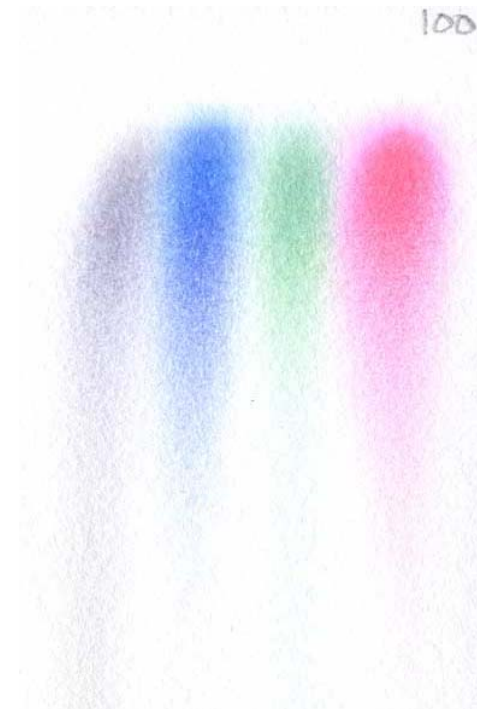
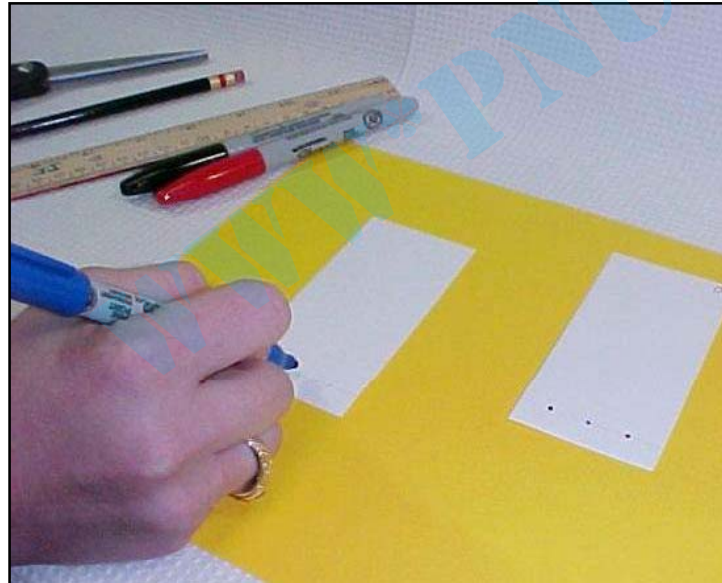
$$k' = \frac{V - V_0}{V_0} = \frac{t - t_0}{t_0}$$

$$\left[k' = \frac{t_{surf.}}{t_{liquid}} \cong K \right]$$

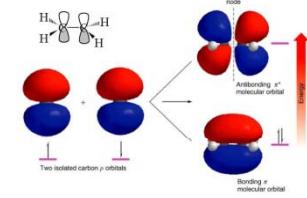
کروماتوگرافی کاغذی



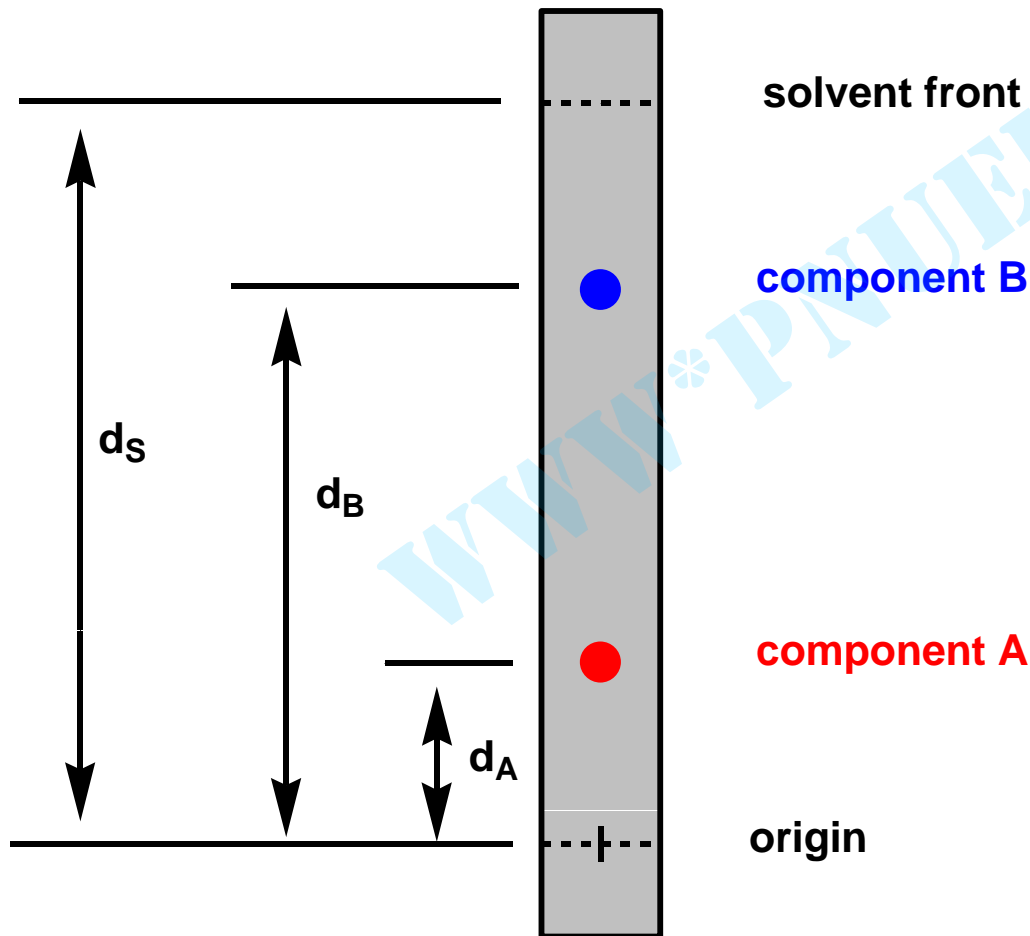
Paper Chromatography



کروماتوگرافی لایہ نازک (TLC)



Thin-Layer Chromatography

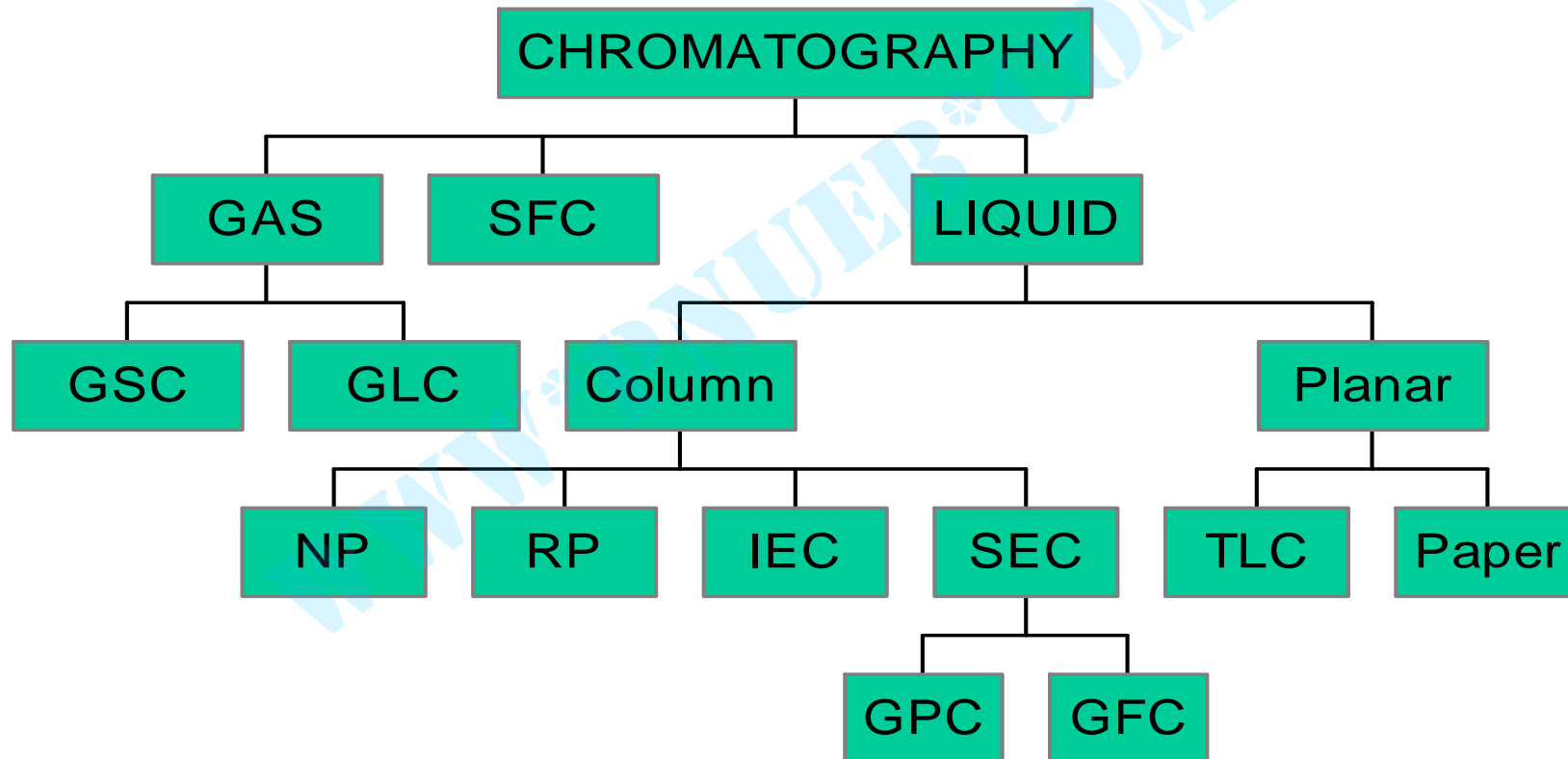
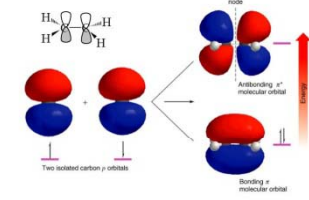


تعیین مقدار R_f

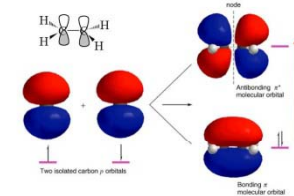
$$R_f (A) = d_A / d_S$$

$$R_f (B) = d_B / d_S$$

مقدمه ای بر HPLC



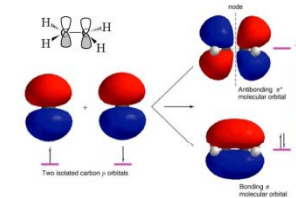
تقسیم بندی متداول روشهای کروماتوگرافی



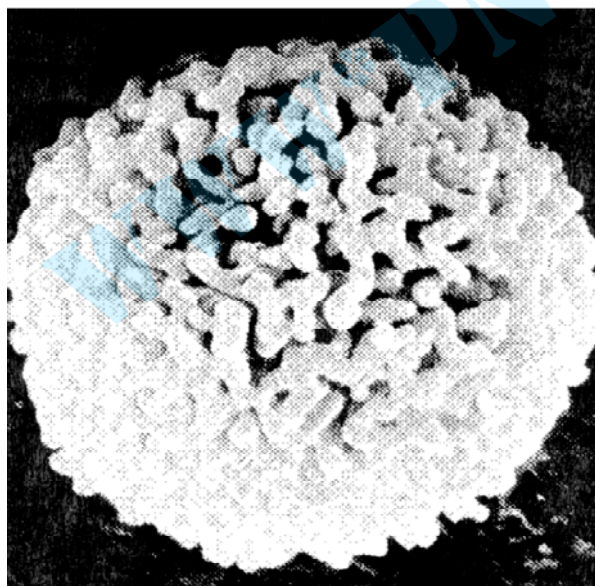
- Column chromatography
- Paper chromatography
- Thin-layer chromatography
- Gas chromatography
- High pressure liquid chromatography
- Ion-exchange chromatography
- Gel filtration chromatography
- Supercritical fluid chromatography

ADSORBENT PARTICLE

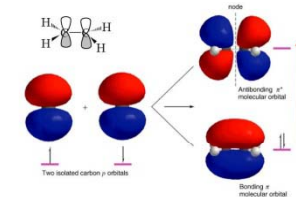
ذرات جاذب



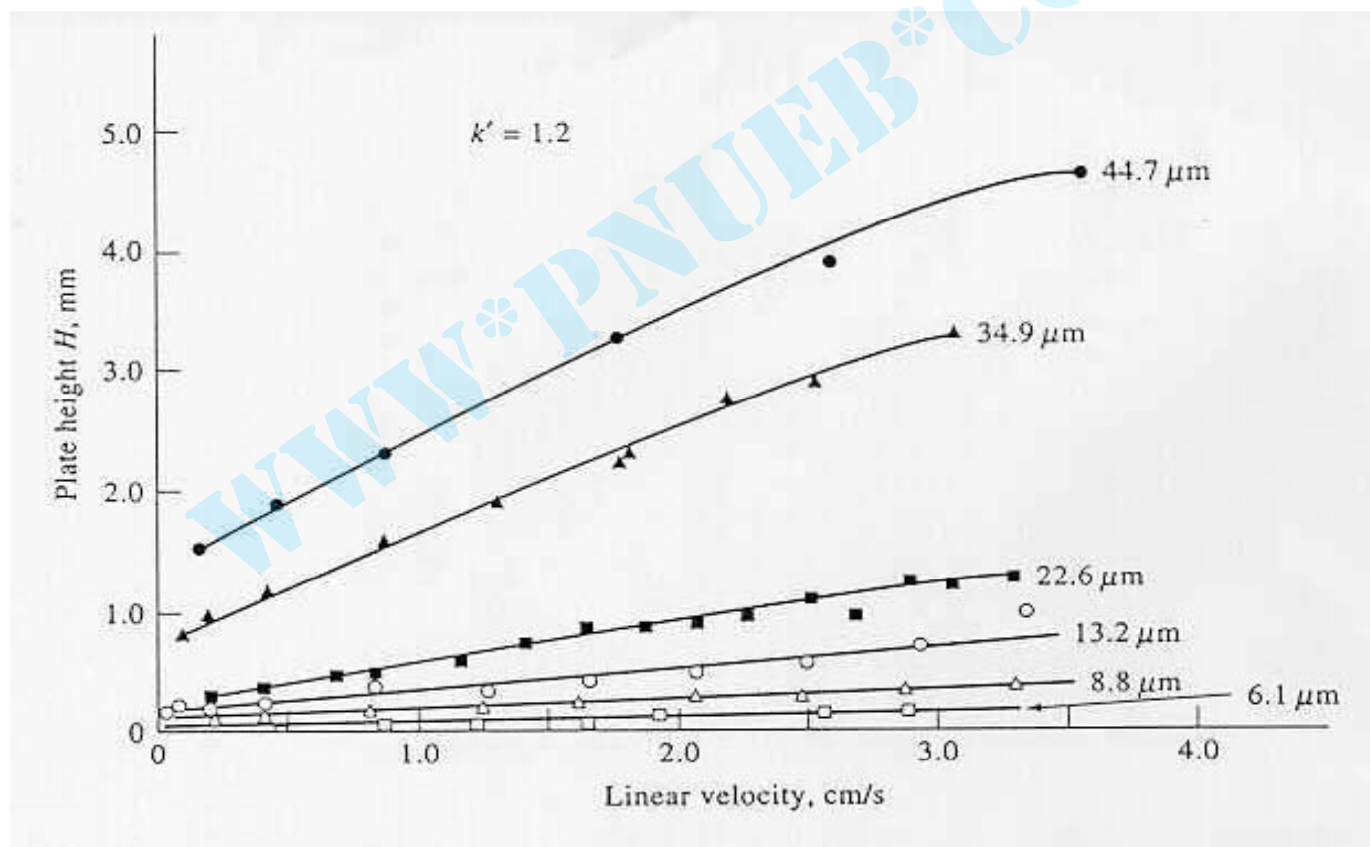
- کاهش قطر ذرات جاذب تا حد کمتر از $30 \mu\text{m}$ باعث کارایی بهتر ستون می شود.
- برای جبران فشار معکوس ایجاد شده از پمپ های پر فشار استفاده می شود.



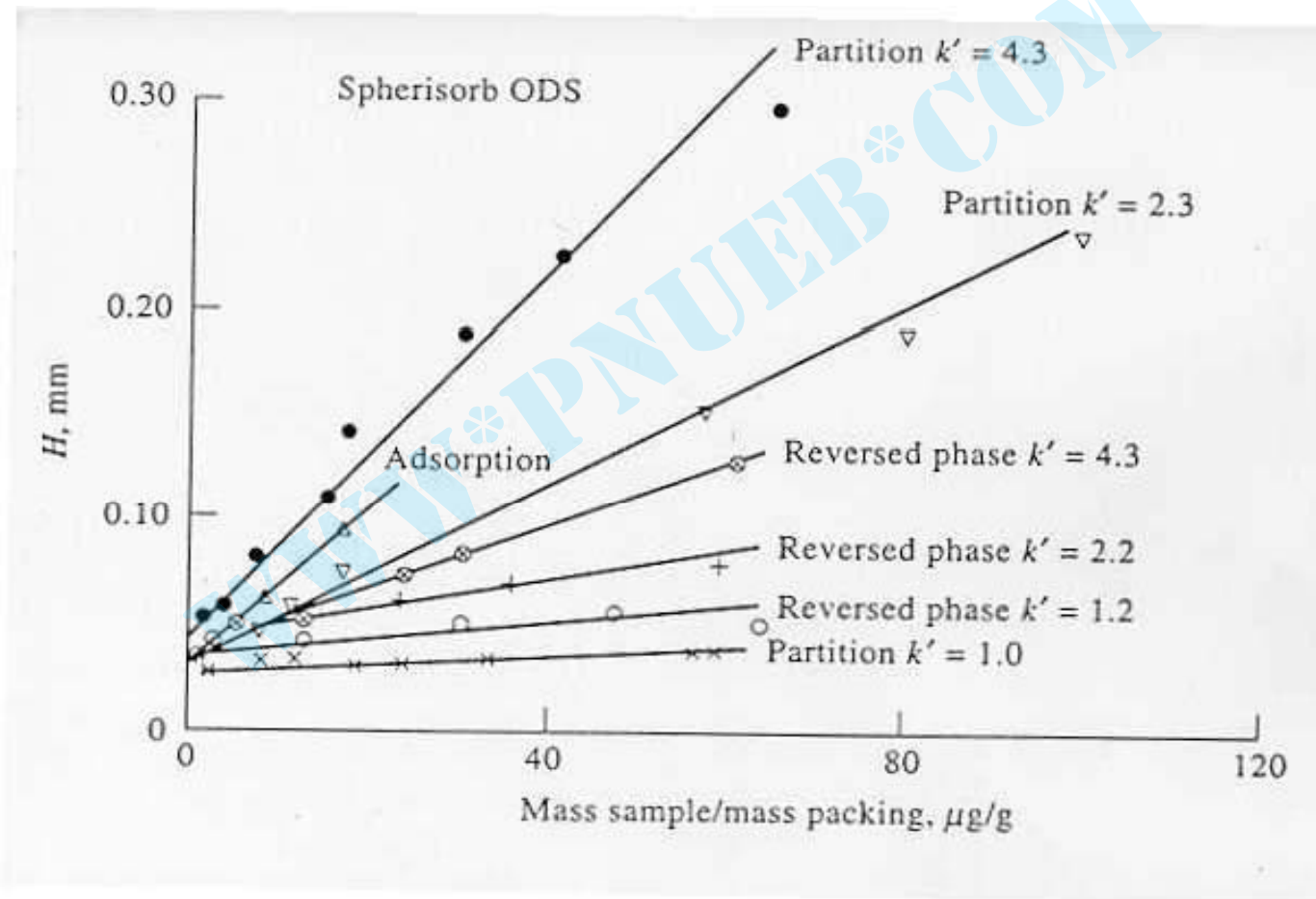
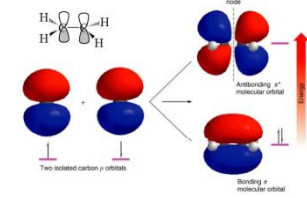
کاهش اندازه ذرات در کارایی ستون



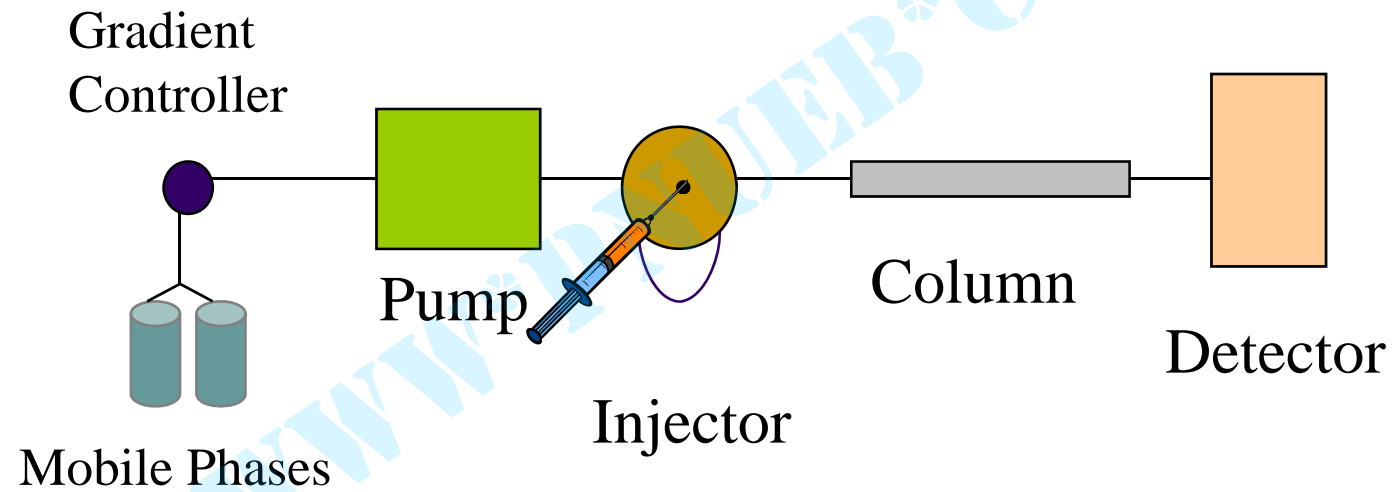
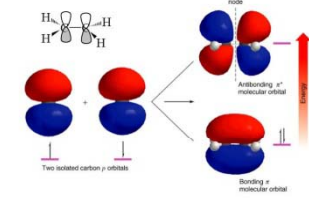
سرعت جریان بالاي فاز متحرك باعث کاهش کارایی و قدرت تفکیک ستون می شود لذا بایستی از ذرات ریزتر استفاده نمود.



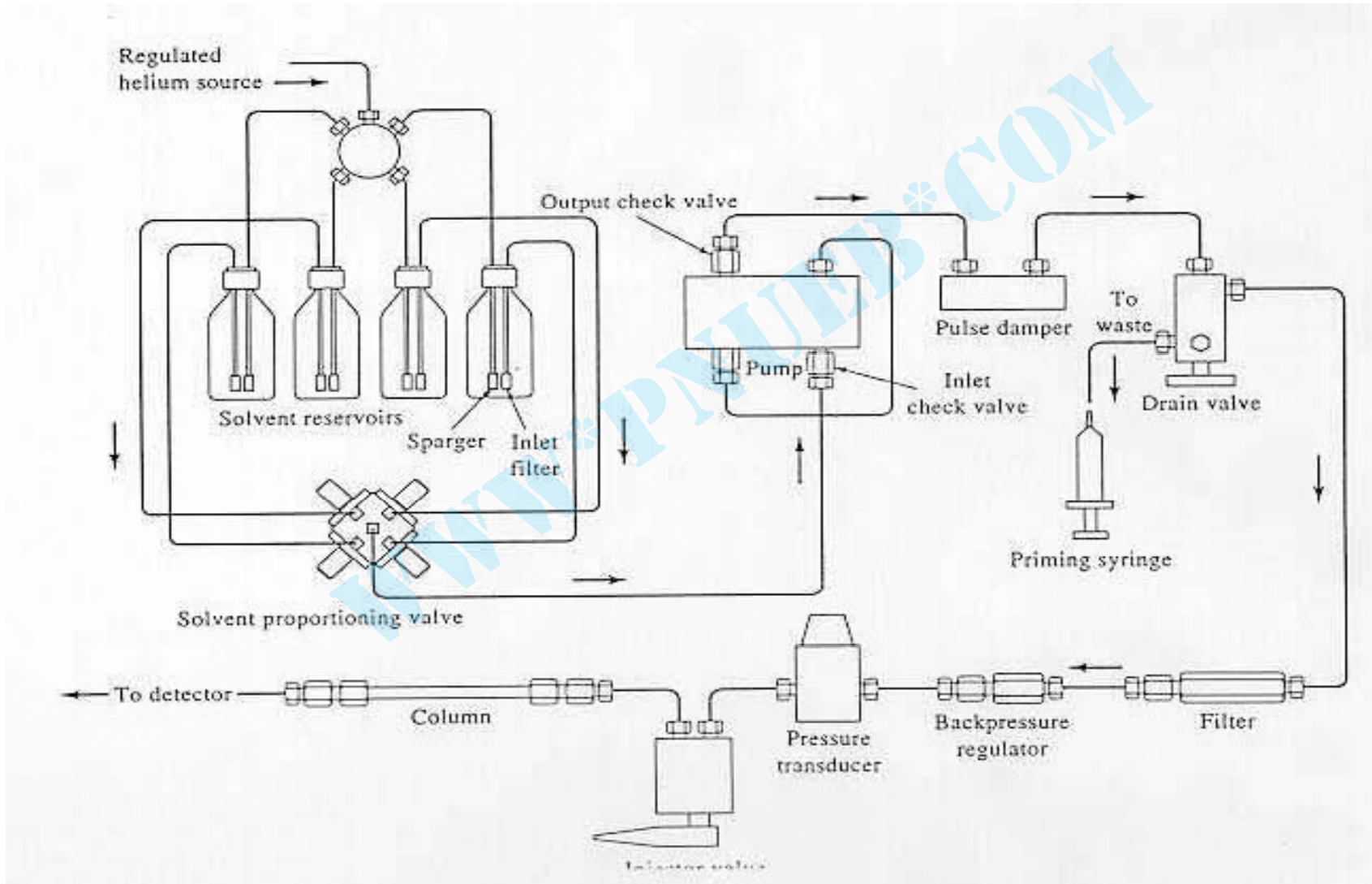
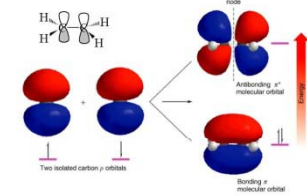
کاهش جرم نمونه در کارایی ستون



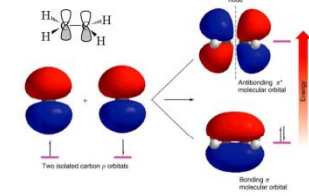
HPLC در دستگاہوری



دستگاہوری در HPLC



ستونهای کروماتوگرافی



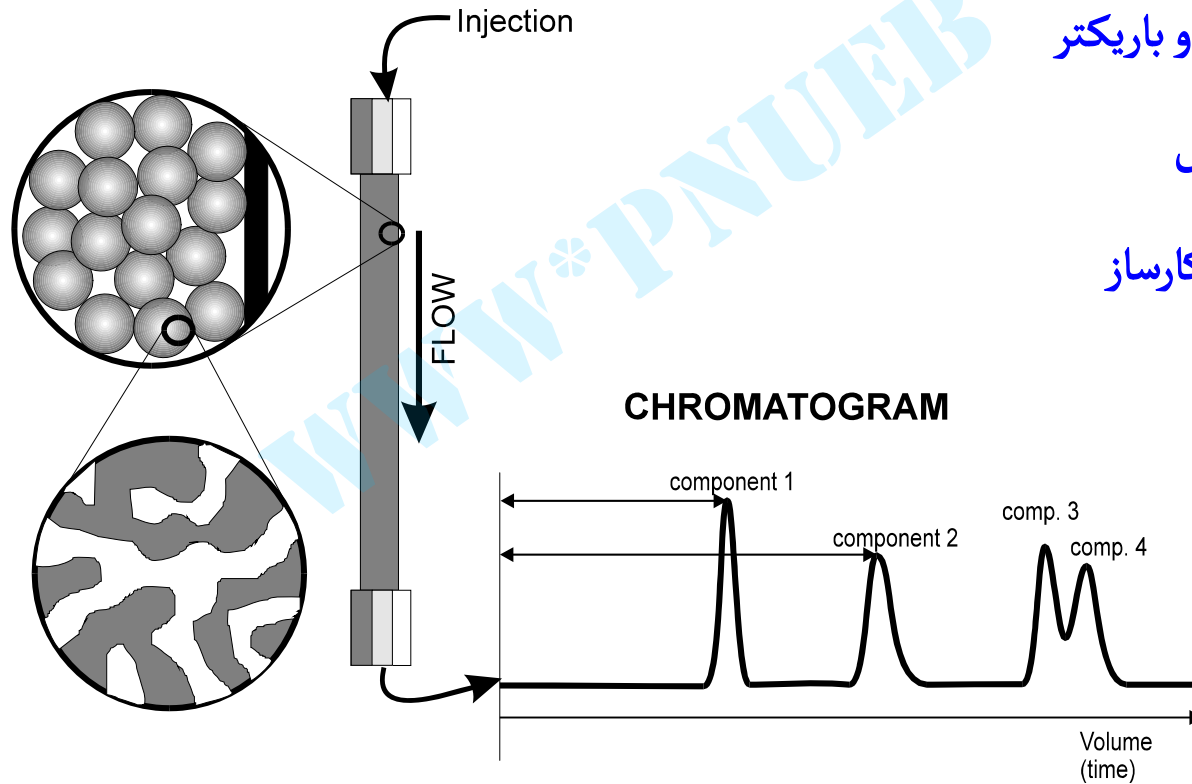
CHROMATOGRAPHIC COLUMN

استفاده از ستونهای باریک:

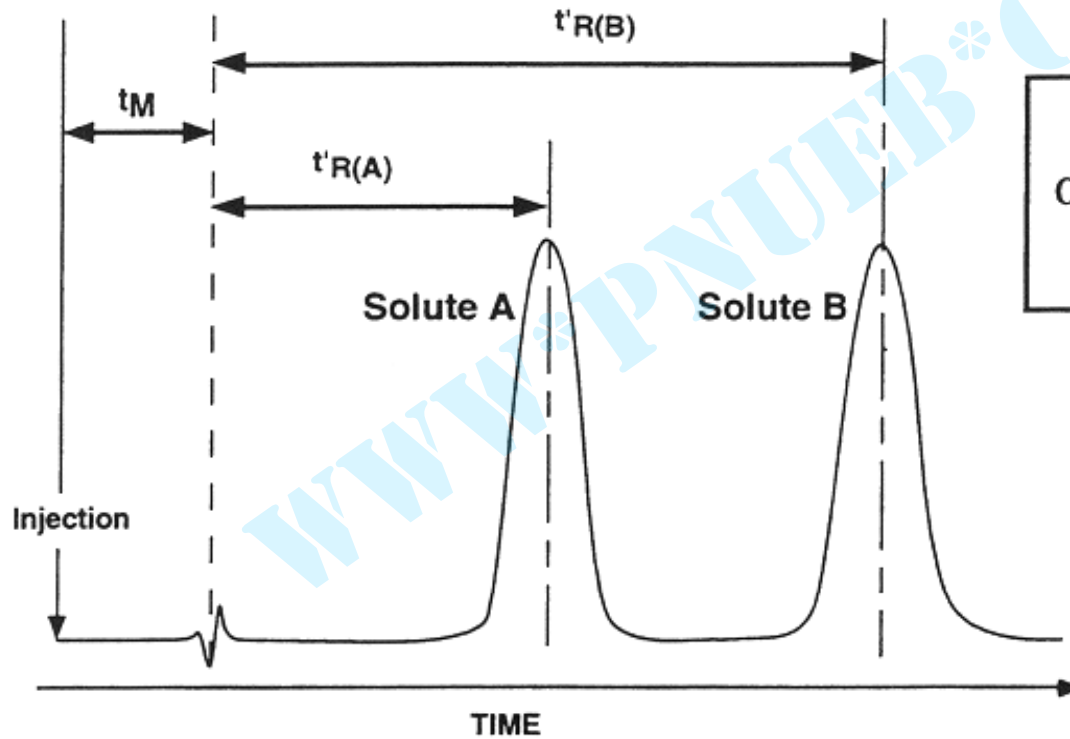
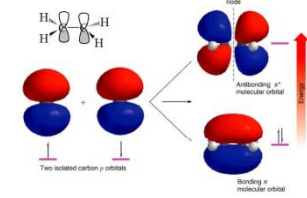
ایجاد پیکهای تیزتر و باریکتر

کاهش مصرف حلال

حساسیت بهتر آشکارساز



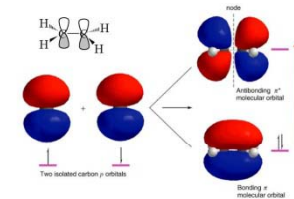
گزینندگی در HPLC



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

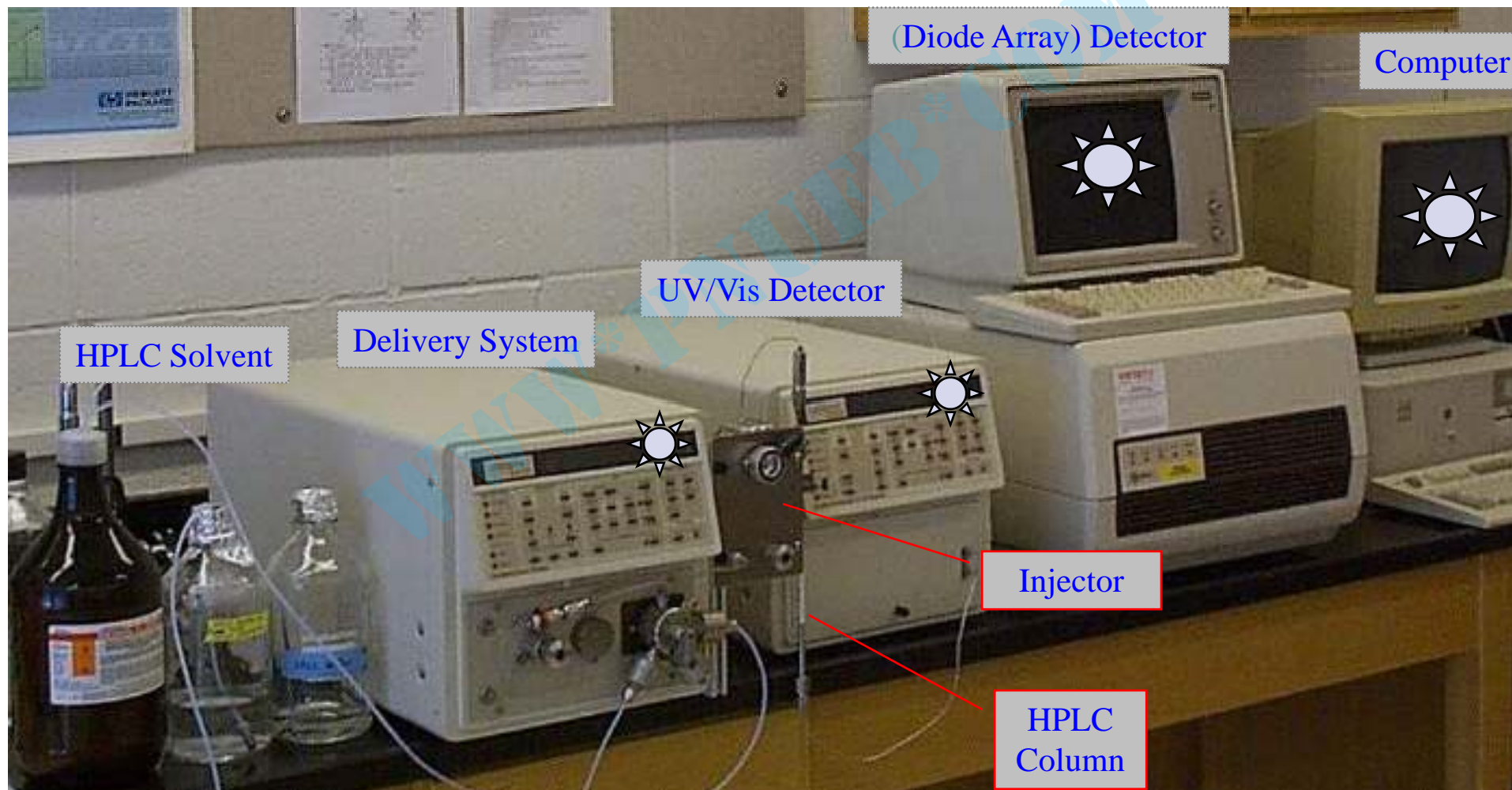
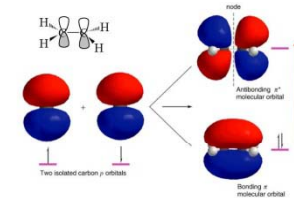
- α larger than 1.2 is desirable

آشکارسازهاي کرواتوگرافي ستوني

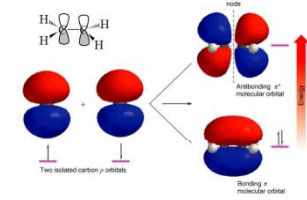


UV-Vis
PDA
Fluorescence
IR
Refractive Index
Scattering
Electrochemical
Mass Spec

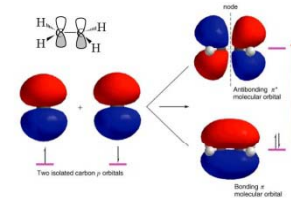
Varian HPLC System



Varian Solvent Delivery System



کروماتوگرافی فاز پیونددار (BPC)



در این روش ذرات بسیار ریز سیلیکاژل ، ماده پایه تمام فازهای دارای پیوند شیمیایی می باشد.

- | | | |
|--------|-------------------|---|
| □ C-2 | Ethyl Silyl | -Si-CH ₂ -CH ₃ |
| □ C-8 | Octyl Silyl | -Si-(CH ₂) ₇ -CH ₃ |
| □ C-18 | Octadecyl Silyl | -Si-(CH ₂) ₁₇ -CH ₃ |
| □ CN | Cyanopropyl Silyl | -Si-(CH ₂) ₃ -CN |

WWW.PNUWEB.COM

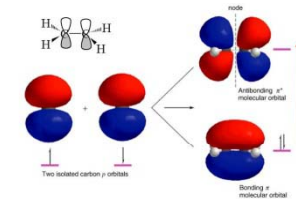


کروماتوگرافی گازی

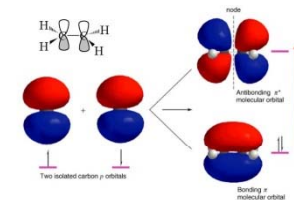
Gas Chromatography



هدف از این فصل



- آشنایی کامل با مبانی نظری و عملی کروماتوگرافی گازی
- آشنایی با دستگاه‌های کروماتوگرافی گازی
- کاربردهای کیفی و کمی کروماتوگرافی گازی



مقدمه

اصول و مبانی

ترمودینامیک کروماتوگرافی گازی

بازداری

اثر دما

جداسازی

دینامیک کروماتوگرافی گازی

ارتفاع معادل ستون بر حسب یک سطح نظری (HETP)

قدرت تفکیک

دستگاه‌های

ستونها

مواد نگهدارنده

فاز ساکن

محل تزریق

آشکارسازها

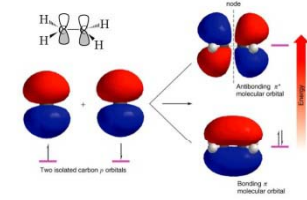
آشکارساز TCD

آشکارساز FID

آشکارساز ECD

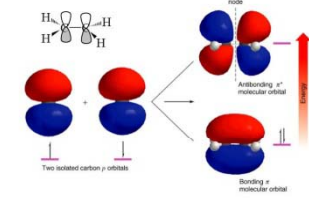
کاربردهای کروماتوگرافی گازی

تقسیم بندی متداول روشهای کروماتوگرافی

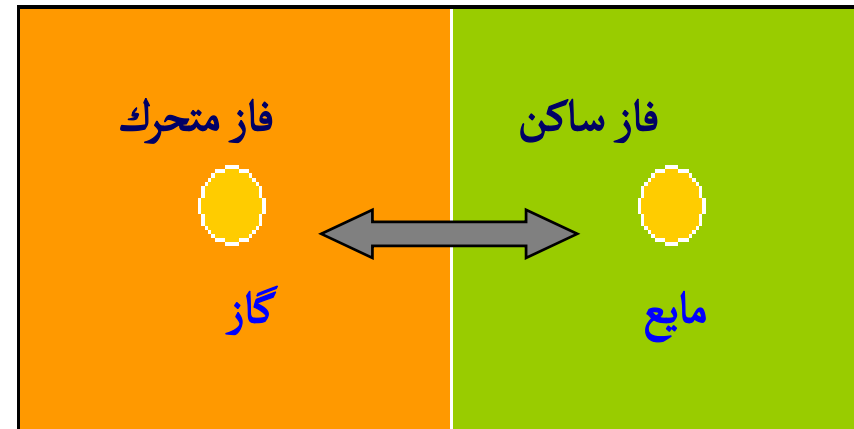
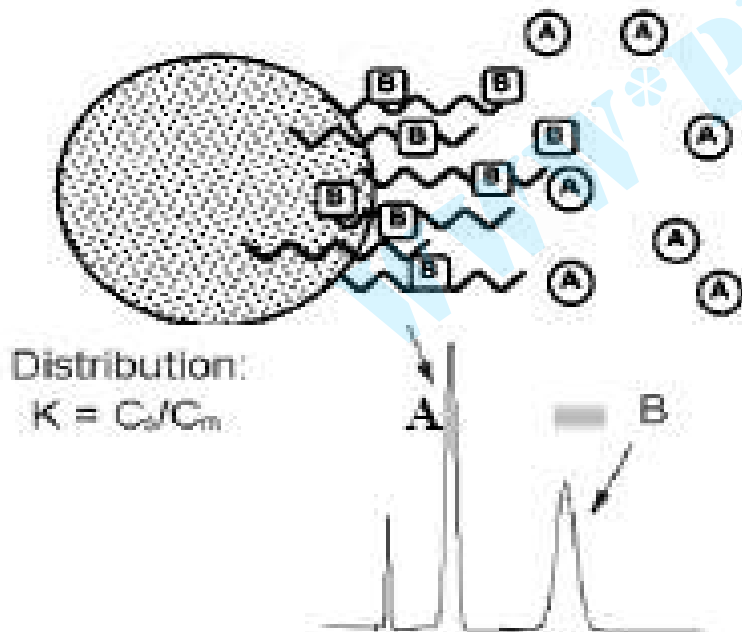


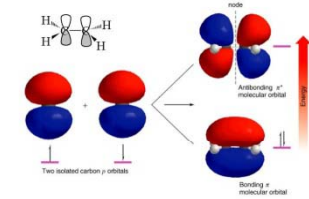
- Column chromatography
- Paper chromatography
- Thin-layer chromatography
- Gas chromatography
- High pressure liquid chromatography
- Ion-exchange chromatography
- Gel filtration chromatography
- Supercritical fluid chromatography

اصول و مبانی کروماتوگرافی گازی



هر يك از گونه هاي **A** و **B** با حرکت در طول ستون توسط فاز متحرك گازی بر روي فاز ساكن به طور متفاوتي دچار جذب و واجذب مي شوند و در نتیجه در زمانهاي متفاوتي از ستون خارج مي شوند.

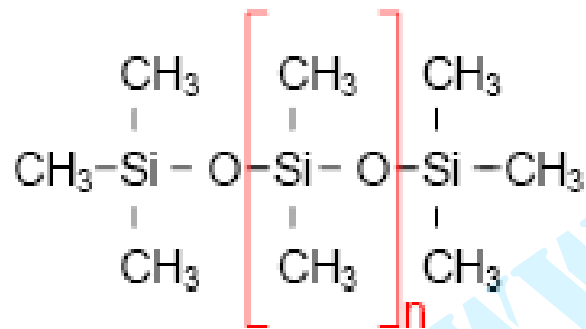




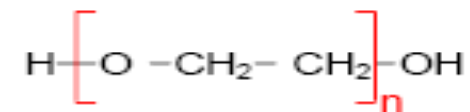
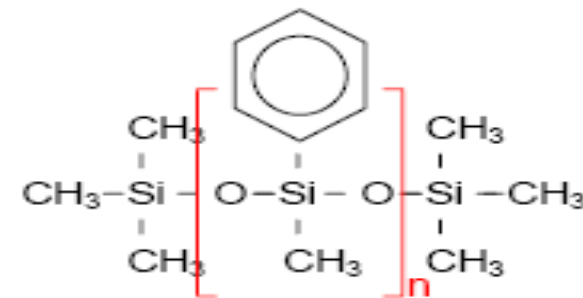
Ar یا He یا N₂

فاز متحرك:

فاز ساكن:



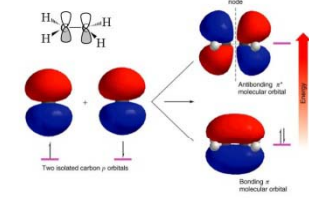
Methylsilicone



Polyethylene glycol

Retention Volume

حجم بازداري

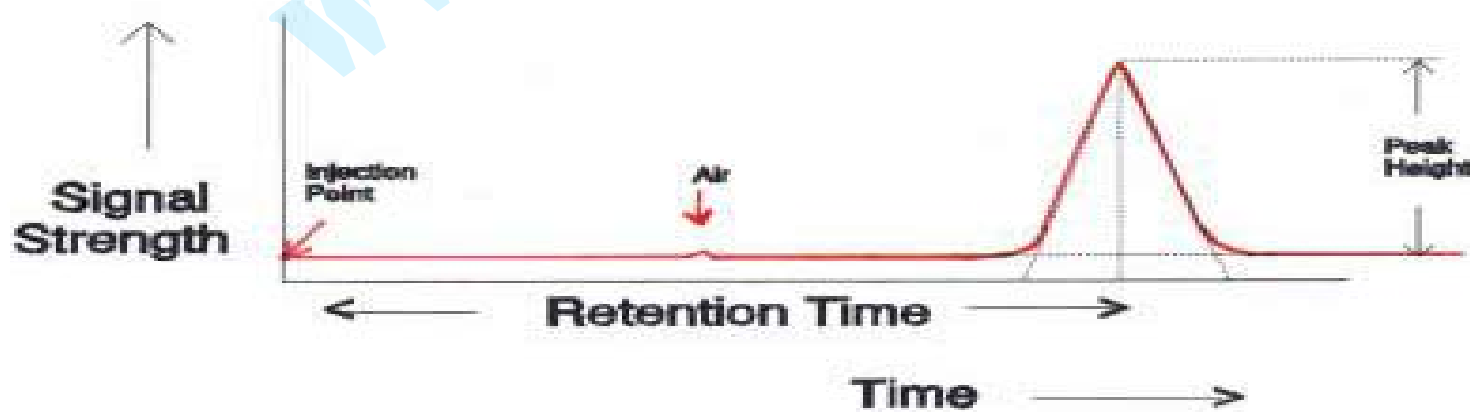


$$V_R = t_R \times F$$

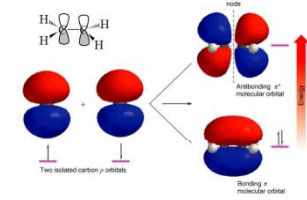
$V_R \Rightarrow$ حجم بازداري

$t_R \Rightarrow$ زمان بازداري

$F \Rightarrow$ سرعت جريان تنظيم شده گاز



حجم بازداري تصحيح شده



V_R^0 & $V_M^0 \Rightarrow$ حجم بازداري تصحيح شده

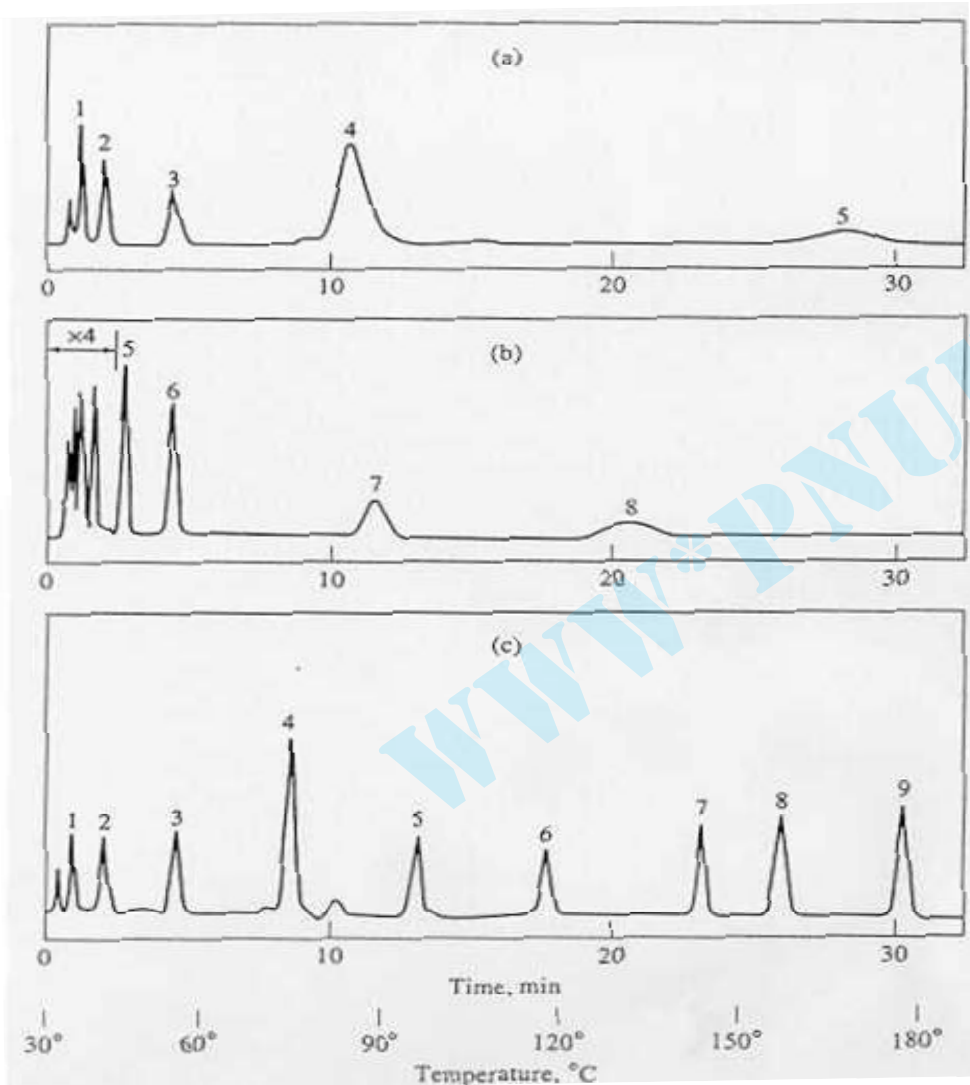
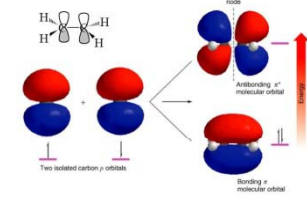
$$V_R^0 = j \mathbf{x} t_R \mathbf{x} F$$

$$V_M^0 = j \mathbf{x} t_M \mathbf{x} F$$

$$j = \frac{3((p_i/p)^2 - 1)}{2((p_i/p)^3 - 1)}$$

$p_i \Rightarrow$ فشار اوليه در ستون

اثر دما روی کروماتوگرامهای گازی

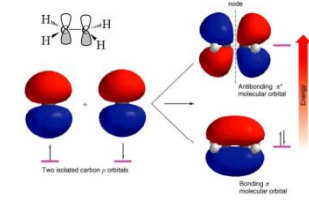


دماي C ۴۵

دماي C ۱۴۵

برنامه ریزی دمایی از C ۳۰ تا C ۱۸۰

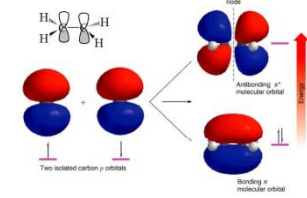
کارائی ستون



کارائی ستون به سرعت پهن شدن نوار در موقع حرکت ماده حل شده در ستون یا صفحه مربوط می شود.

$$N = \left(\frac{t_R}{\sigma_{total}} \right)^2 \quad \sigma_{total} = \sigma_{column} + \sigma_{inject.} + \sigma_{cell} + \sigma_{connect.}$$

$$H = A + B/u + (C_{\text{lig}} + C_{\text{gas}})u$$



A ●

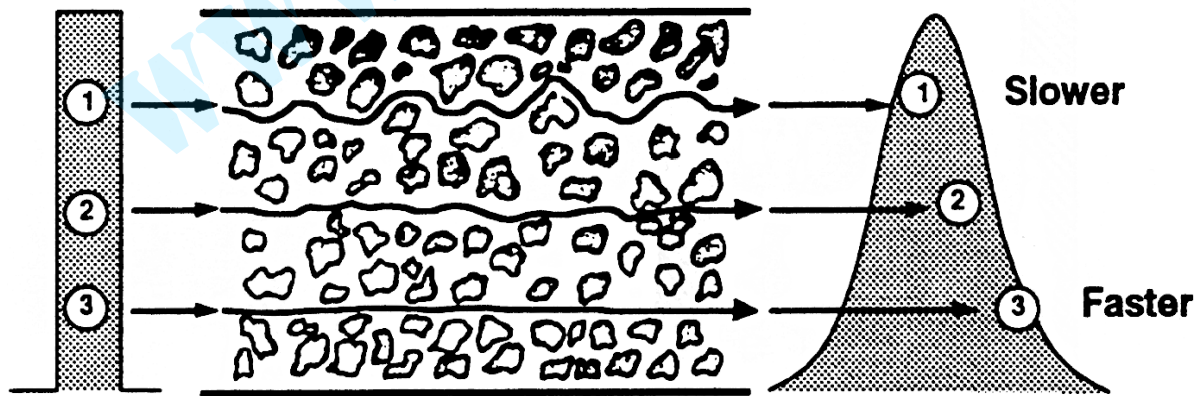
Eddy Diffusion

نفوذ چرخشی

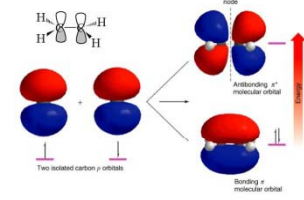
سهام پخش و نفوذ نمونه در جهت مخالف گاز حامل

$$A = 2\lambda d_p$$

λ : یکنواختی پر شدن ستون
 d_p : قطر ذرات انباشته شده



$$H = A + B/u + (C_{lig} + C_{gas})u$$



B •

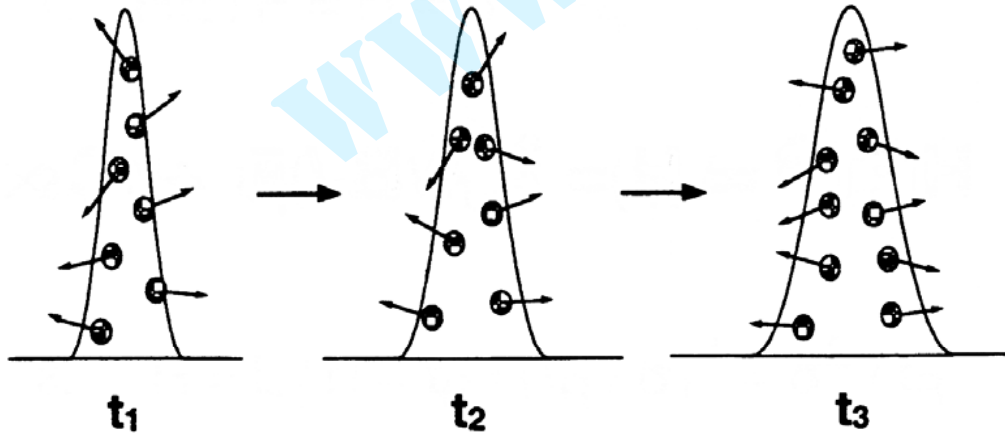
نفوذ طولی

سه‌م نفوذ مولکولی یا نفوذ طولی

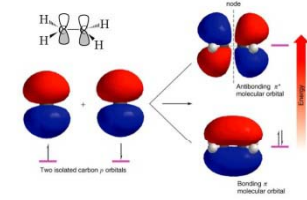
$$B = 2\gamma D_g$$

D_g : ضریب نفوذ بخار ترکیب موردنظر در گاز حامل

γ : ضریب تصحیح



$$H = A + B/u + (C_{lig} + C_{gas})u$$



C ●

انتقال جرم

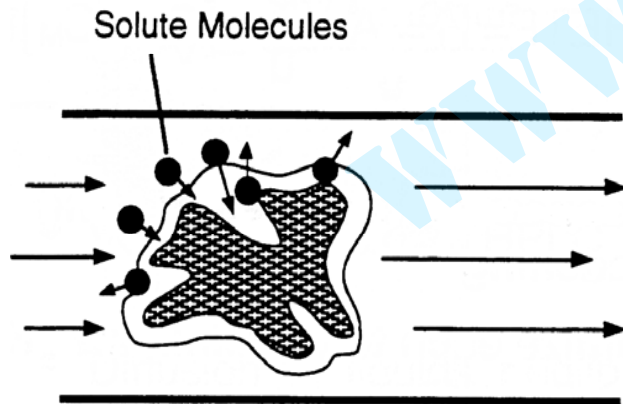
سهام انتقال جرم و بیانگر زمان کوتاهی که دو فاز به تعادل می رسند

$$C_{liq} = \frac{8}{\Pi^2} \frac{k'd_f^2}{(1+k')^2 D_1}$$

k': فاکتور ظرفیت

d_f: ضخامت لایه داخل ستون

D₁: ضریب نفوذ ترکیب در فاز ساکن مایع



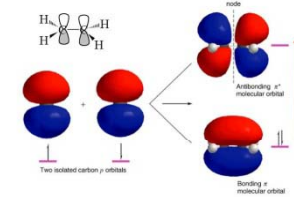
$$C_{gas} \propto \frac{d_p^2}{D_g}$$

در ستونهای انباشته:

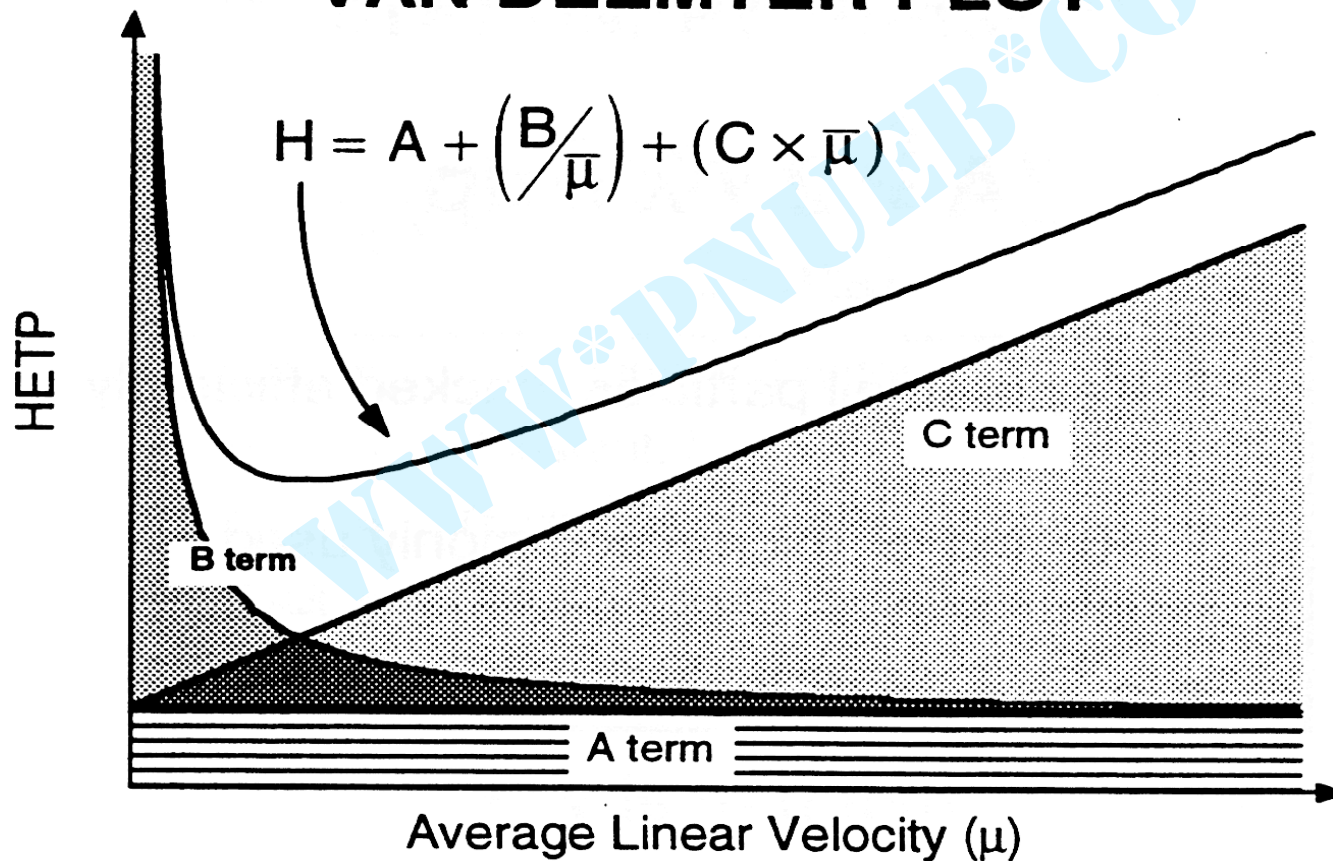
$$C_{gas} \propto \frac{r^2}{D_g}$$

در ستونهای لوله ای باز:

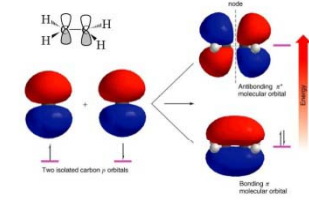
$$H = A + B/u + (C_{\text{lig}} + C_{\text{gas}})u$$



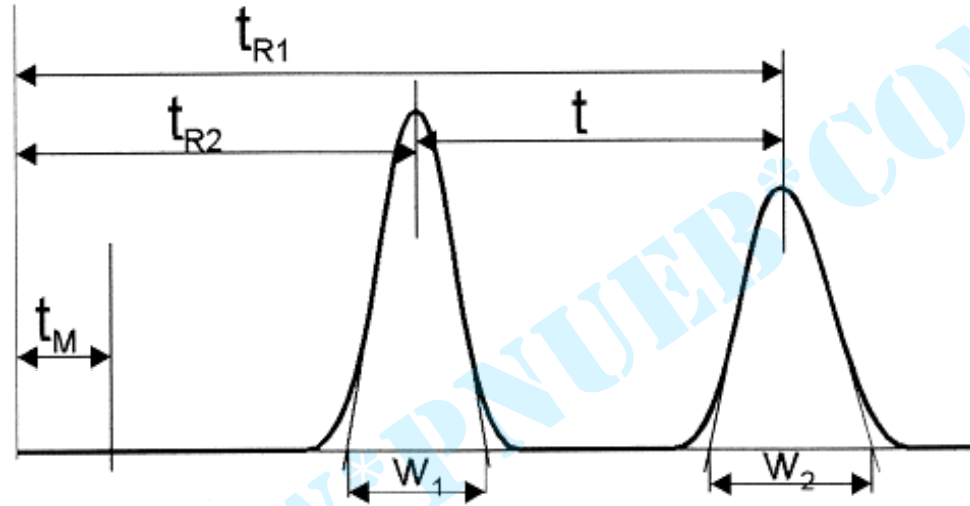
VAN DEEMTER PLOT



قدرت تفکیک



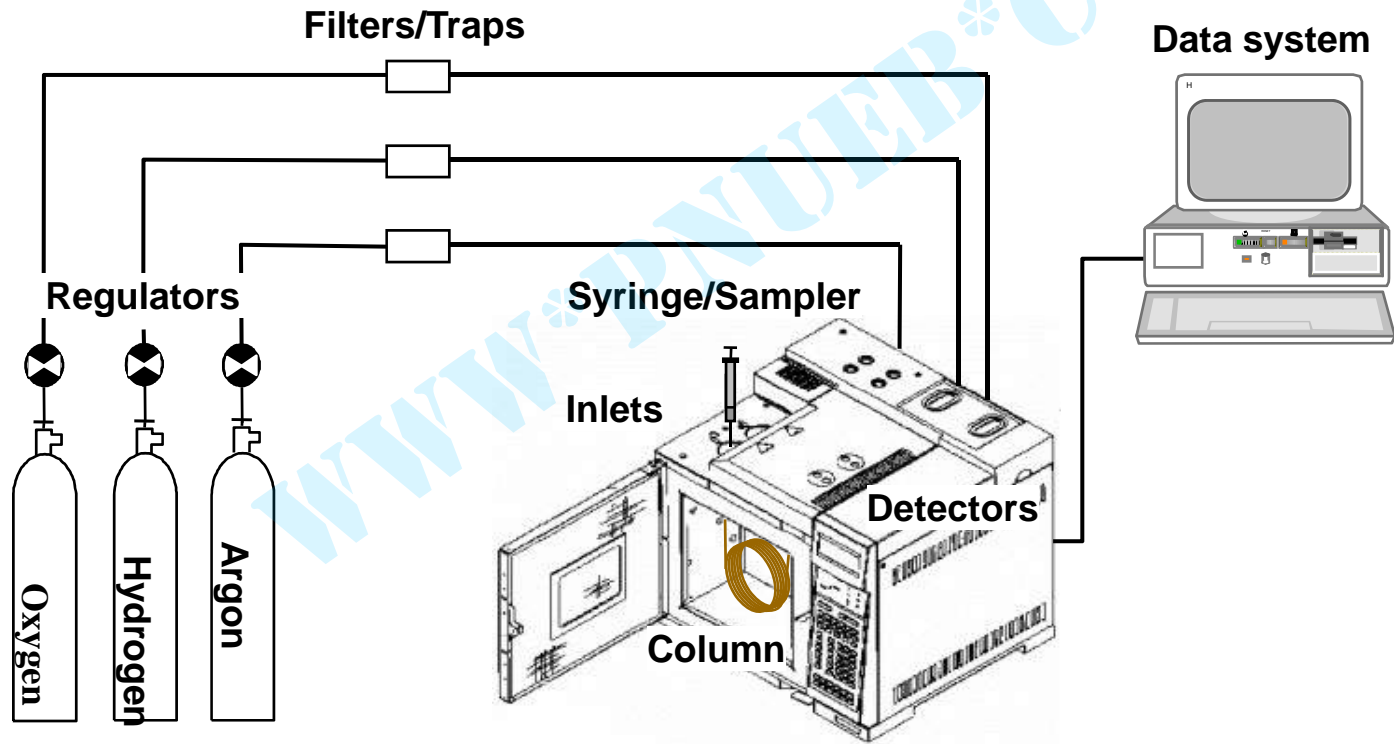
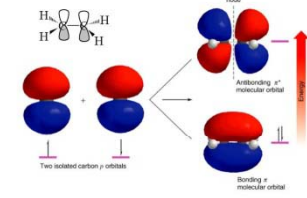
RESOLUTION



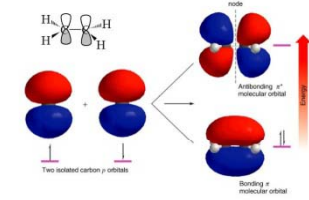
$$R = \frac{\Delta t}{\frac{1}{2}(w_1 + w_2)}$$

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

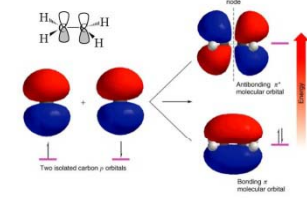
دستگاہوری کروماتوگرافی گازی



دستگاہوری کروماتوگرافی گازی

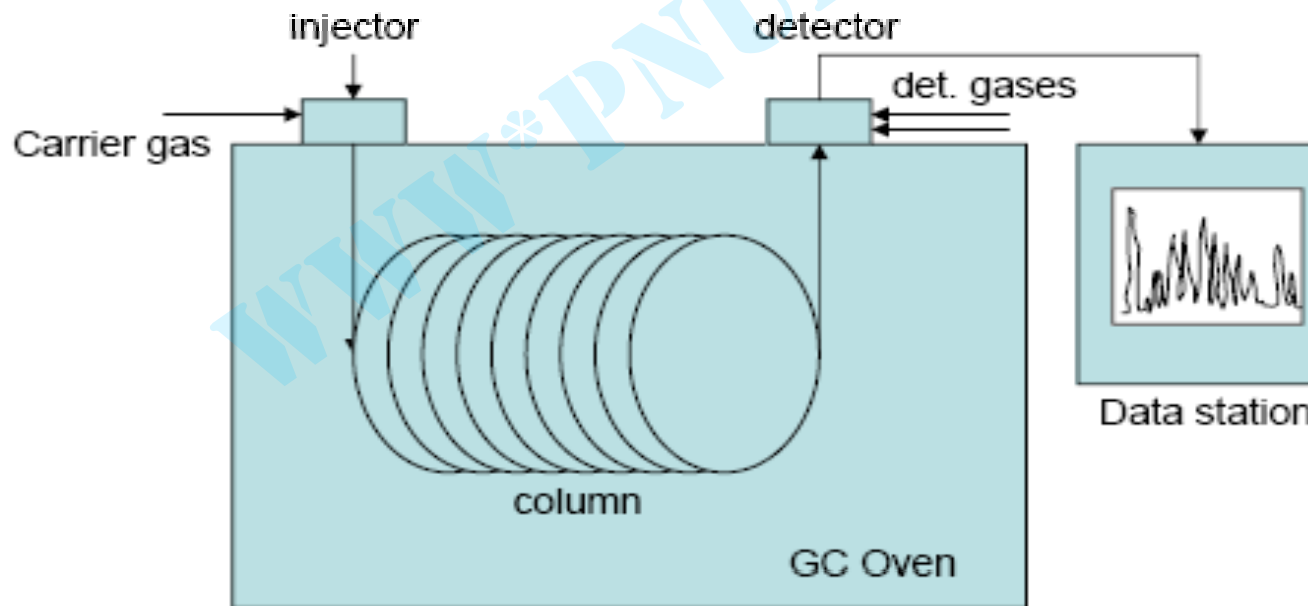


- Gas
- Flow control
- Injector
- Oven, Column
- Detector
- Eluents
- Recorder

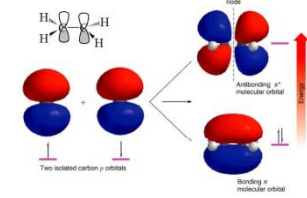


گاز حامل:

گازهایی که از لحاظ شیمیایی بی اثر هستند (H_2 و Ar , N_2 , He) و درجه خلوص بالایی (99.9995%) دارند به عنوان گاز حامل در کروماتوگرافی استفاده می شوند.



سرعت جریان متوسط در ستون



$$F = F_m \times \frac{T_c}{T} \times \frac{P - P_{H_2O}}{P}$$

$F \Rightarrow$ سرعت جریان متوسط در ستون

$F_m \Rightarrow$ سرعت جریان در حباب سنج

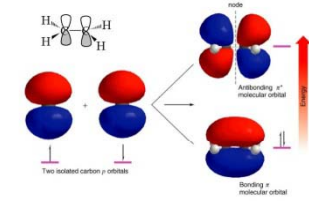
$T_c \Rightarrow$ دمای ستون (K)

$T \Rightarrow$ دمای گاز

$p \Rightarrow$ فشار در انتهای ستون

$p_{H_2O} \Rightarrow$ فشار بخار آب

سیستم تزریق:



سیستم ورودی باید دمایی بالایی داشته باشد تا نمونه را فوراً به حالت بخار درآورد.

نمونه به وسیله یک سرنگ میکرولیتری از طریق یک سپتوم لاستیکی تزریق می‌شود.

دو نوع سیستم ورودی متداول

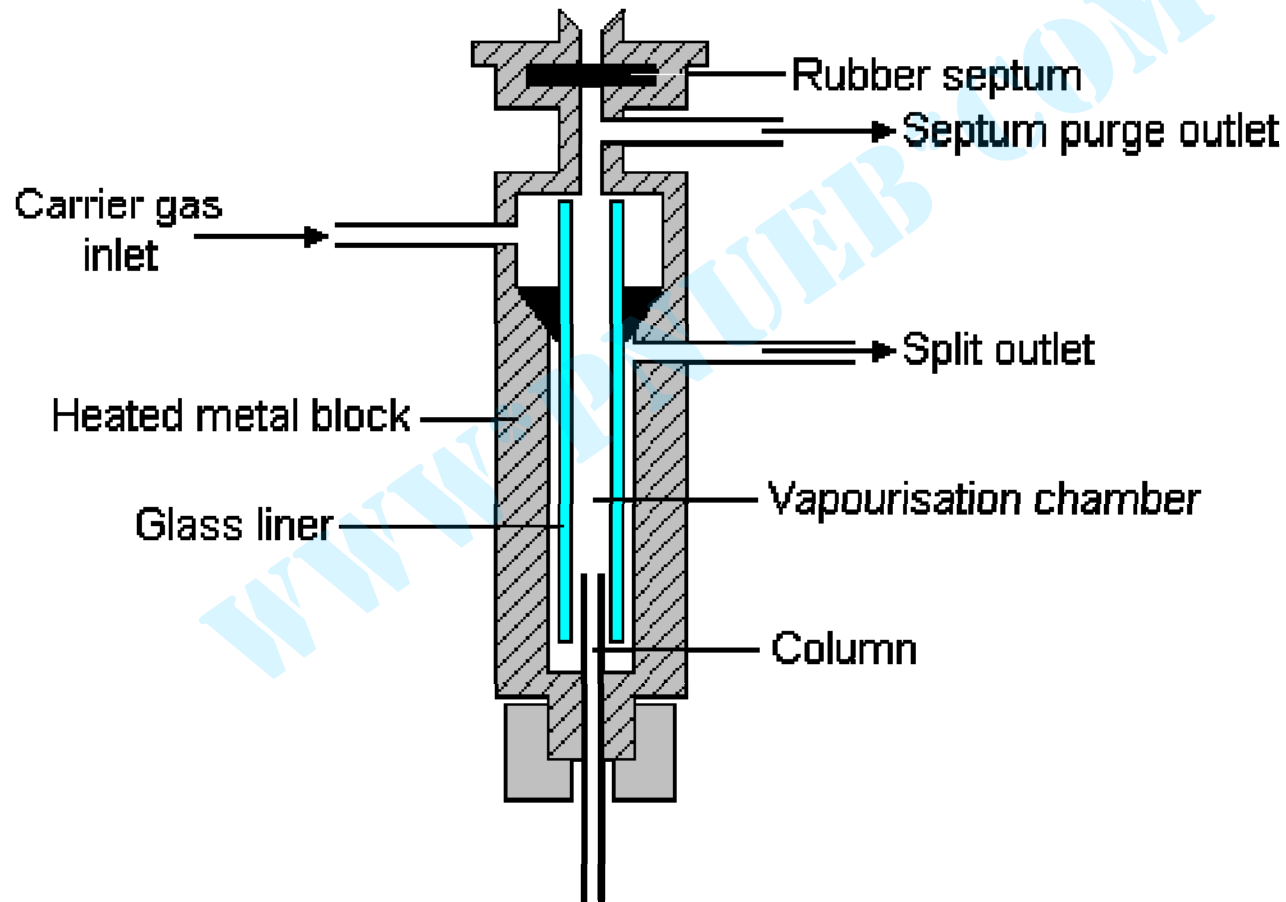
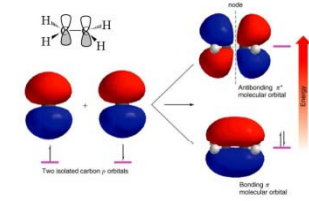
■ سیستم ورودی یکجا تبخیر کننده

Flash vaporization inlet

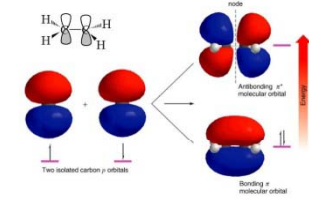
■ سیستم ورودی شکافنده

Splitter inlet

سیستم تزریق:



ستونهای کروماتوگرافی



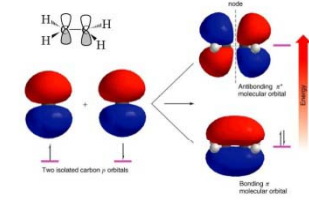
ستونهای کروماتوگرافی لوله های خمیده ای از جنس شیشه، استیل ضد زنگ، مس یا آلومینیم هستند که از ذرات جامد آغشته شده به یک فاز ساکن مایع پر شده اند.

■ ستونهای انباشته (Packed):

این ستونها به طول ۲۵ تا ۱۰۰ متر و قطر داخلی ۳/۰ تا ۶/۰ میلیمتر بوده و از جنس استیل ضد زنگ، شیشه یا کوارتز می باشند.

- Alumina
- Diatomaceous earth
- Chromosorb
- Firebrick

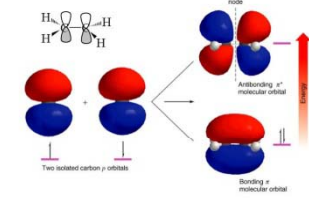
ستونهای کروماتوگرافی



■ ستونهای کاپیلاری (Capillary):

ظرفیست این ستونها کمتر از ستونهای انباشته می باشد. زیرا فاز ساکن آنها کمتر است. مهمترین مزیت این ستونها تعداد بیشتر صفحات قابل دسترسی با افت فشار نسبتا کم می باشد.

ستونهای کروماتوگرافی



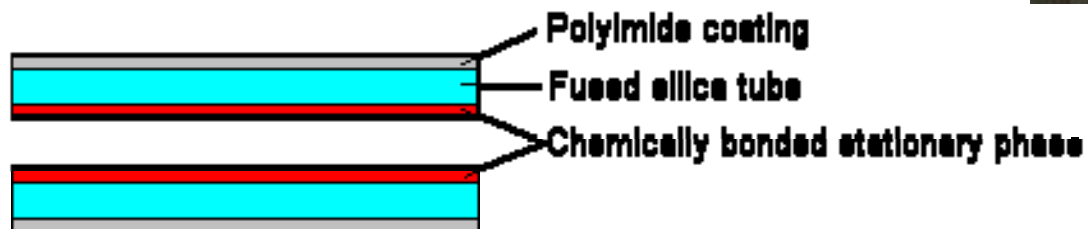
ستون Capillary به طول 30m



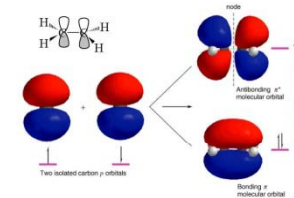
ستون Packed به طول 3m



مقطع عرضی یک ستون



آشکارسازهاي کروماتوگرافي گازي



آشکارساز هدایت گرمایی

Thermal Conductivity Detector (TCD)

آشکارساز یونیزاسیون شعله ای

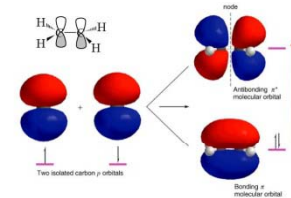
Flame Ionization Detector (FID)

آشکارساز یونیزاسیون شعله ای

Electron Capture Detectors (ECD)

Thermal conductivity detector

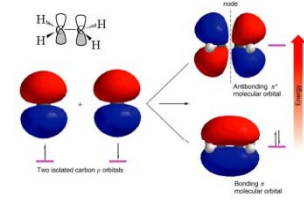
آشکار ساز هدایت گرمایی



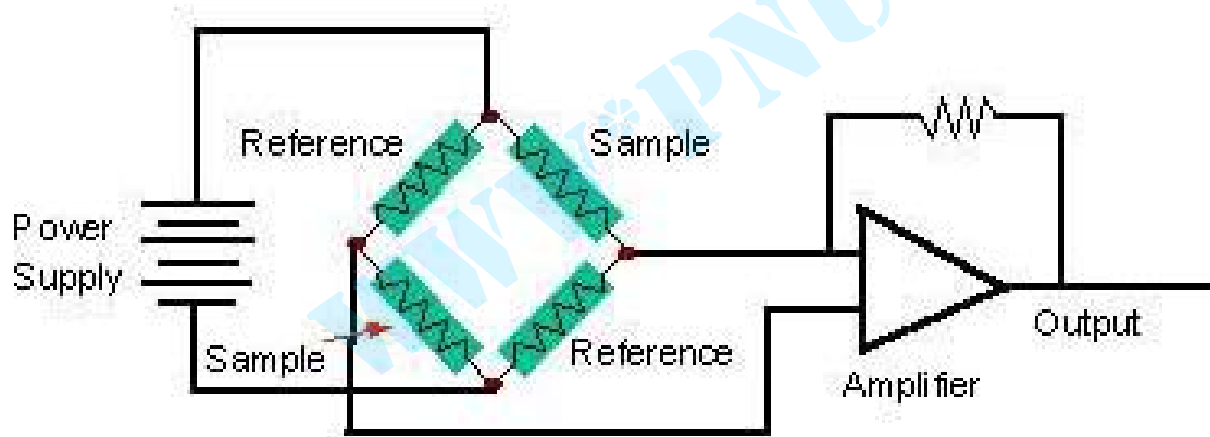
ویژگیهای آشکارساز TCD:

- آشکارساز عمومی ساده ، پردوام
- استفاده از گازهای حامل هیدروژن یا هلیوم به علت هدایت گرمایی بالا
- نمونه را از بین نمی برد
- حد تشخیص $10^{-6} \times 10^{-5} \text{ g/ml}$

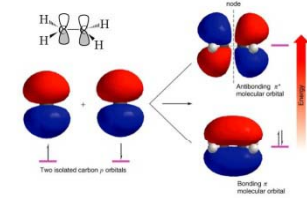
آشکار ساز هدایت گرمایی



آرایش پل در آشکار ساز هدایت گرمایی



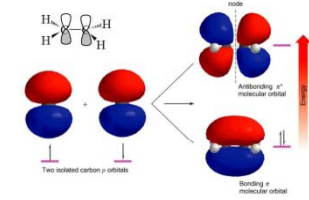
آشکارساز یونیزاسیون شعله ای



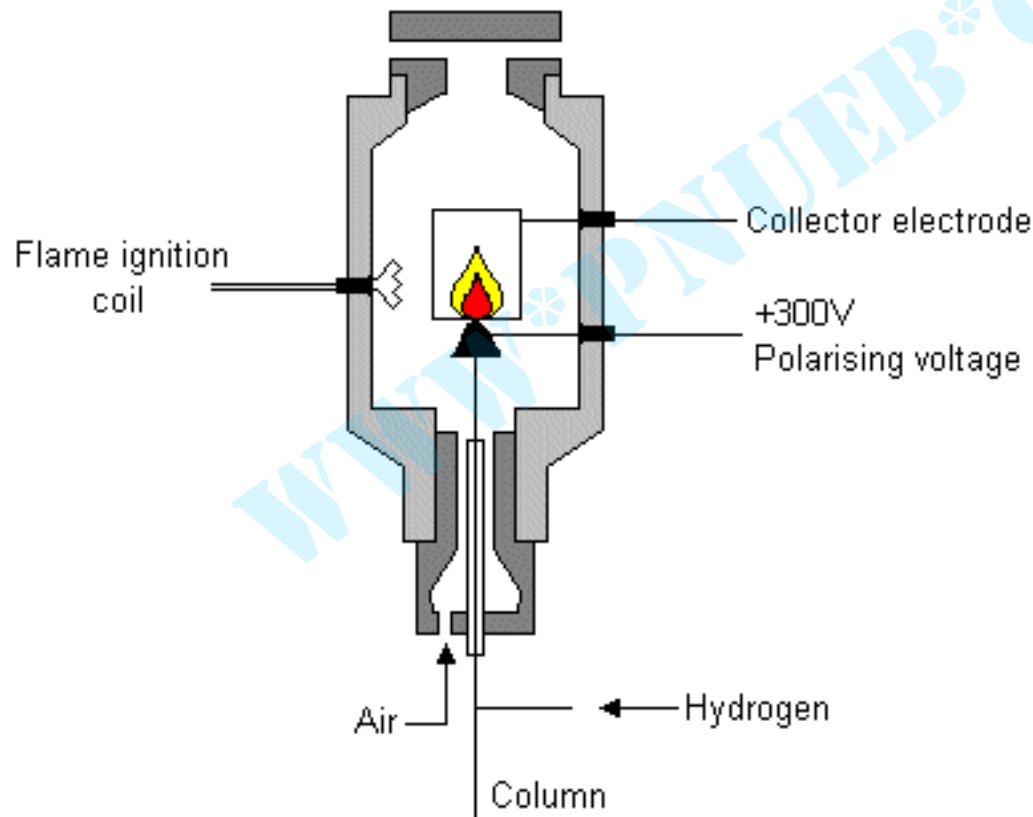
ویژگیهای آشکارساز FID:

- آشکارساز حساس و مخرب نمونه
- غیر حساس به کربنهای اکسیژن دار مانند کربونیل ، کربوکسیلیک
- غیر حساس به گازهای CO_2 ، O_2 ، N_2
- حساس به گروه های الکترون کشنده مانند هالوژن ها ، آمین ها و هیدروکسیل
- حد تشخیص $1-5 \times 10^{-9} \text{ g/ml}$

آشکارساز یونیزاسیون شعله ای



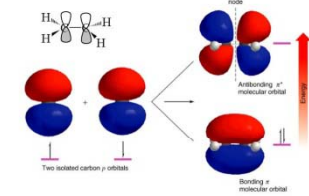
The Flame Ionisation Detector



آشکارساز FID

Electron-capture detector

آشکارساز ربایش الکترون



ویژگیهای آشکارساز ECD:

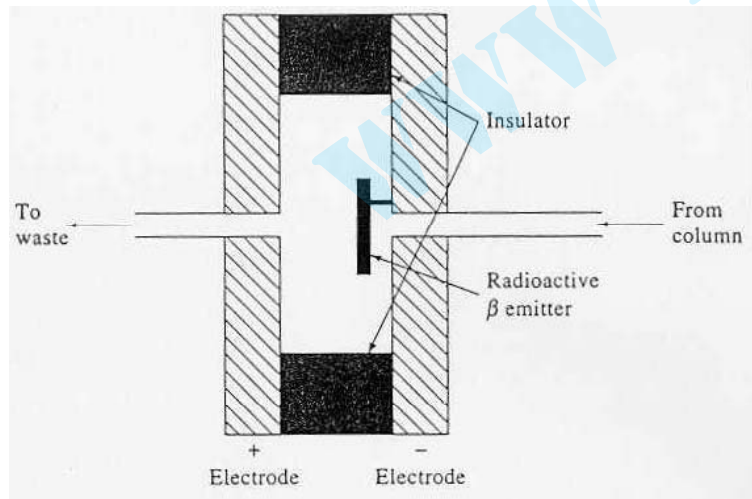
دارای يك منبع تولید اشعه β که گازحامل را یونیزه می کند.

گزینش پذیری بالا

غیر حساس نسبت به آمین ها ، الکلها و هیدروکربن

حساس به هالوژن ها ، انیدریدها ، پروکسیدها ، کتونها و گروه های نیترو

حد تشخیص $1 \times 10^{-12} \text{ g/ml}$



آشکارساز ECD