

شیمی تجزیه (جلد دوم)

مجموعه شیمی

دکتر مجید سلیمانی

مؤسسه آموزش عالی آزاد پارسه

پارسه

فصل هشتم: آمپرومتری با دو الکتروود شناساگر قابل پلاریزه یا بی آمپرومتری

- ۲۲۹..... ۱- ۸ - مقدمه
- ۲۲۹..... ۲- ۸ - منحني‌های تیتراسیون بی آمپرومتری
- ۲۲۹..... ۱- ۲- ۸ - وقتی که تیترانت و تیتروشونده هر دو دارای سیستم برگشت پذیر باشند
- ۲۳۱..... ۲- ۲- ۸ - وقتی که فقط تیتروشونده یا تیترانت دارای سیستم برگشت پذیر باشند
- ۲۳۳..... ۳- ۸ - تست‌های طبقه بندی شده

قسمت سوم: آنالیز دستگاهی

فصل اول: طیف‌سنجی مرئی - ماوراءبنفش

- ۲۳۶..... ۱- ۱ - اسپکتروفتومتری
- ۲۳۶..... ۲- ۱ - برانگیختگی الکترونی
- ۲۳۷..... ۳- ۱ - اصول طیف‌سنجی جذبی
- ۲۳۸..... ۴- ۱ - تأثیر حلال بر طیف‌سنجی UV - Vis
- ۲۳۹..... ۵- ۱ - اصول دستگاهی
- ۲۴۰..... ۱- ۵- ۱ - منبع تابش
- ۲۴۰..... ۲- ۵- ۱ - منوکروماتور
- ۲۴۴..... ۳- ۵- ۱ - شکاف یک منوکروماتور
- ۲۴۴..... ۴- ۵- ۱ - دتکتورها
- ۲۴۶..... ۶- ۱ - کاربردهای اسپکتروفتومتری
- ۲۴۸..... ۷- ۱ - نقطه ایزوسبستیک
- ۲۴۹..... ۸- ۱ - تست‌های طبقه بندی شده

فصل دوم: طیف‌سنجی مادون قرمز

- ۲۶۲..... ۱- ۲ - مادون قرمز نزدیک
- ۲۶۳..... ۲- ۲ - مادون قرمز دور
- ۲۶۳..... ۳- ۲ - مادون قرمز میانی
- ۲۶۳..... ۴- ۲ - ترکیبات فعال در IR
- ۲۶۵..... ۵- ۲ - تئوری IR
- ۲۶۶..... ۶- ۲ - دستگاه IR
- ۲۶۶..... ۱- ۶- ۲ - منابع تابش در IR
- ۲۶۷..... ۲- ۶- ۲ - منوکروماتور
- ۲۶۷..... ۳- ۶- ۲ - دتکتورها
- ۲۶۹..... ۷- ۲ - نمونه‌ها در روش IR
- ۲۷۰..... ۸- ۲ - طیف IR
- ۲۷۱..... ۹- ۲ - تست‌های طبقه بندی شده

فصل سوم: روش طیف‌سنجی تبدیل فوریه

- ۲۷۶..... ۱- ۳ - روش‌های پاشیده Dispersive
- ۲۷۶..... ۲- ۳ - روش‌های غیرپاشیده Non Dispersive
- ۲۷۶..... ۳- ۳ - تداخل سنج مایکلسون
- ۲۷۷..... ۴- ۳ - مزایای روش FT
- ۲۷۷..... ۵- ۳ - دستگاه FTIR
- ۲۷۸..... ۶- ۳ - تست‌های طبقه بندی شده

فصل چهارم: اسپکتروسکوپی اتمی

- ۲۸۱..... ۱- ۴ - روش‌های اتمی کردن نمونه
- ۲۸۱..... ۱- ۱- ۴ - استفاده از شعله
- ۲۸۲..... ۲- ۱- ۴ - کوره گرافیکی
- ۲۸۴..... ۳- ۱- ۴ - پلاسما
- ۲۸۵..... ۴- ۱- ۴ - قوس الکتریکی

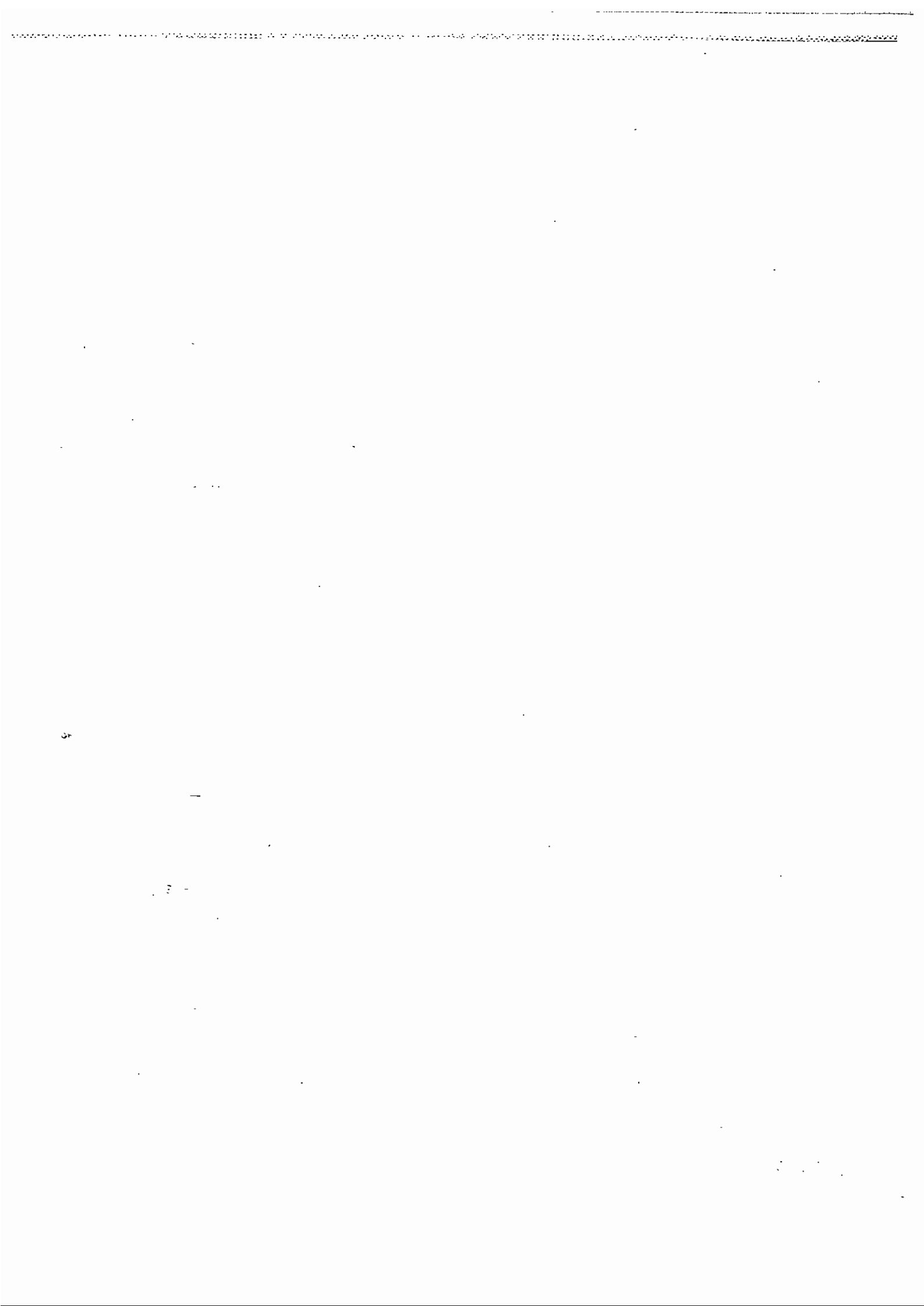
۲۸۵.....	۴ - ۱ - ۵ - جرقه الکتریکی
۲۸۶.....	۴ - ۲ - منشأ طیف‌های اتمی
۲۸۷.....	۴ - ۳ - قانون بولتزمن
۲۸۷.....	۴ - ۴ - اصول دستگاهی
۲۸۷.....	۴ - ۴ - ۱ - دستگاه جذب اتمی
۲۸۹.....	۴ - ۴ - ۲ - دستگاه فلورسانس اتمی
۲۹۰.....	۴ - ۵ - مزاحمت‌ها
۲۹۲.....	۴ - ۶ - حساسیت و حد تشخیص در روش‌های اسپکتروسکوپی اتمی
۲۹۳.....	۴ - ۷ - اندازه‌گیری کمی در روش‌های اسپکتروسکوپی اتمی
۲۹۵.....	۴ - ۸ - کاربرد تکنیک‌های خاص برای افزایش حساسیت اندازه‌گیری
۲۹۶.....	۴ - ۹ - اثر نوع حلال در اسپکتروسکوپی اتمی
۲۹۷.....	۴ - ۱۰ - تست‌های طبقه‌بندی شده

فصل پنجم: کروماتوگرافی

۳۰۷.....	۵ - ۱ - کروماتوگرافی کاغذی
۳۰۸.....	۵ - ۲ - کروماتوگرافی جذب سطحی
۳۰۸.....	۵ - ۳ - کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا (HPLC)
۳۰۸.....	۵ - ۳ - ۱ - مخزن‌ها و سیستم حلال
۳۰۹.....	۵ - ۳ - ۲ - پمپ‌ها
۳۰۹.....	۵ - ۳ - ۳ - پیش ستون
۳۰۹.....	۵ - ۳ - ۴ - تزریق نمونه
۳۱۰.....	۵ - ۳ - ۵ - ستون تجزیه‌ای
۳۱۰.....	۵ - ۳ - ۶ - دتکتورها
۳۱۱.....	۵ - ۴ - کروماتوگرافی مایع - مایع
۳۱۱.....	۵ - ۵ - کروماتوگرافی گازی
۳۱۱.....	۵ - ۵ - ۱ - گاز حامل
۳۱۱.....	۵ - ۵ - ۲ - تزریق نمونه
۳۱۲.....	۵ - ۵ - ۳ - ستون تجزیه‌ای
۳۱۲.....	۵ - ۵ - ۴ - دتکتورها
۳۱۳.....	۵ - ۶ - آنالیز کیفی و کمی در کروماتوگرافی
۳۱۵.....	۵ - ۷ - تئوری کروماتوگرافی
۳۱۵.....	۵ - ۷ - ۱ - نظریه بشقابک‌های تئوری
۳۱۶.....	۵ - ۷ - ۲ - نظر سینتیکی یا سرعت یا نظریه وان دیمتر
۳۱۷.....	۵ - ۸ - شکل پیک‌های کروماتوگرافی
۳۱۷.....	۵ - ۹ - تعیین انحراف معیار با استفاده از پهنای پیک
۳۱۸.....	۵ - ۱۰ - ضریب ظرفیت
۳۱۸.....	۵ - ۱۱ - قدرت تفکیک
۳۱۹.....	۵ - ۱۲ - کروماتوگرافی تبادل یونی
۳۲۰.....	۵ - ۱۳ - کروماتوگرافی ژلی
۳۲۱.....	۵ - ۱۴ - کروماتوگرافی لایه نازک
۳۲۱.....	۵ - ۱۵ - کروماتوگرافی فوق بحرانی (S.C.F.C)
۳۲۲.....	۵ - ۱۶ - تست‌های طبقه‌بندی شده

فصل ششم: استخراج مایع - مایع

۳۳۰.....	۶ - ۱ - مقدمه
۳۳۰.....	۶ - ۲ - اصول
۳۳۱.....	۶ - ۳ - کامل شدن عمل استخراج پس از چند مرحله
۳۳۳.....	۶ - ۴ - تست‌های طبقه‌بندی شده



فصل پنجم

کولومتری

شامل روش‌هایی است که در آن‌ها با اندازه‌گیری دقیق مقدار الکتروسیته عبوری از یک پیل، غلظت یک یا چند گونه اندازه‌گیری می‌شود. اگر t_{eq} زمان رسیدن به نقطه پایانی باشد، مقدار گونه آنالیت از رابطه زیر اندازه‌گیری می‌شود:

$$M = \frac{Q}{nF} \quad \text{یا} \quad \frac{I \cdot t_{eq}}{nF}$$

در روش کولومتری حتماً باید دو شرط زیر رعایت شود:

(I) تشخیص دقیق نقطه پایانی یا t_{eq} .

(II) تمام الکتريسته حتماً باید صرف گونه آنالیت شود.

دو شرط فوق، تفاوت عمده الکترولیز و کولومتری را نشان می‌دهد.

۵-۱-۱- روش‌های اندازه‌گیری کولومتری

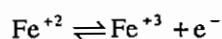
معمولاً می‌توان توسط یکی از دو روش زیر کولومتری را انجام داد:

۵-۱-۱-۱- کولومتری با شدت جریان ثابت یا تیتراسیون‌های کولومتری

در این روش، یک شدت جریان ثابت با صحت خیلی خوب را ($\pm 1\%$ خطا) به پیل الکترو شیمیایی تحمیل می‌کنیم. بنابراین با پتانسیل پیل و پتانسیل الکتروود کاری نداریم و آن‌ها دائماً تغییر خواهند کرد. اگر t_{eq} زمان رسیدن به نقطه پایانی باشد، مقدار گونه آنالیت از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$M = \frac{I \cdot t_{eq}}{nF}$$

برای مثال، این روش را برای اندازه‌گیری Fe^{+2} در یک محلول آبی که به کار می‌بریم. تبدیل $Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+3}$ باید در قسمت آندی انجام گیرد.



$$E_a = E_{Fe^{+3}/Fe^{+2}}^0 - \frac{0.05916}{1} \log \frac{[Fe^{+2}]}{[Fe^{+3}]}$$

(مولد)

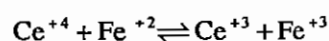
با شروع واکنش ابتدا گونه Fe^{+2} واکنش اکسیداسیون را در سطح آند یا الکتروود مولد آغاز می‌کند ولی پس از مدتی با کاهش غلظت آهن II و افزایش غلظت Fe^{+3} طبق رابطه نرنست نوشته شده، E_a دائماً مثبت‌تر می‌شود. پس احتمال واکنش گونه مزاحم یعنی آب، بیشتر خواهد شد. پس، آب اقدام به مصرف الکتروسیته کرده و یک خطای مثبت در اندازه‌گیری وارد می‌کند. بنابراین، کولومتری با شدت جریان ثابت، مناسب برای آنالیز نمونه‌های شامل گونه‌های مجاور هم نمی‌باشد به استثناء مواردی که بتوانیم از ترکیب واسطه، ثانویه یا mediator استفاده کنیم. ترکیب واسطه باید دارای دو مشخصه زیر باشد:

(۱) بعد از آنالیت و قبل از گونه مزاحم بتواند در سطح الکتروود مولد واکنش کند.

(۲) باید محصول واکنش ترکیب واسطه در سطح الکتروود واکنش کمی و استوکیومتری با گونه آنالیت داشته باشد.

برای مثال در اندازه‌گیری فوق می‌توانیم از ترکیب واسطه Ce^{+3} استفاده کنیم. سریم پس از Fe^{+2} و قبل از H_2O در سطح آند، واکنش می‌کند.

از طرفی، محصول این واکنش یعنی Ce^{+4} به علت فعال بودن، به Fe^{+2} باقی‌مانده حمله کرده، خود به Ce^{+3} احیاء و Fe^{+2} را به Fe^{+3} اکسید می‌کند. بنابراین، ترکیب واسطه مانند یک کاتالیزور عمل کرده و واکنش اصلی را به جلو برده و خود دوباره تولید می‌شود.



باقی‌مانده حاصل

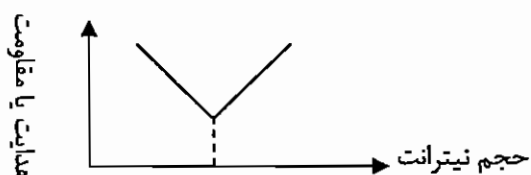
در روش کولومتری با شدت ثابت، معمولاً یک گونه اولیه‌ای در سطح الکتروود مولد واکنش می‌کند. محصول این واکنش به عنوان تیترانت برای تیتراژ کردن گونه مجهول مورد استفاده قرار می‌گیرد. به همین علت، به این روش تیتراسیون‌های کولومتری نیز گفته می‌شود.

۵-۱-۱-۱- روش‌های تشخیص نقطه پایانی در کولومتری با شدت جریان ثابت

برای تشخیص نقطه پایانی از دو تکنیک استفاده می‌شود:

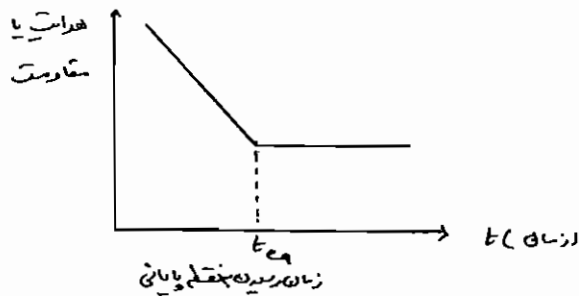
- (۱) استفاده از معرف‌های شیمیایی مناسب، برای مثال: I_2 چسب نشاسته (آبی رنگ) \rightleftharpoons چسب نشاسته (بی‌رنگ) + $2I^{-}$
- (۲) استفاده از شناساگرهای شیمی فیزیکی یا دستگاهی، مثل pH متری، پتانسیومتری، آمپرومتری، بی‌آمپرومتری، کنداکتومتری و ...

برای مثال، اگر بخواهیم از روش کنداکتومتری به عنوان شناساگر نقطه پایانی استفاده کنیم، خواهیم داشت:



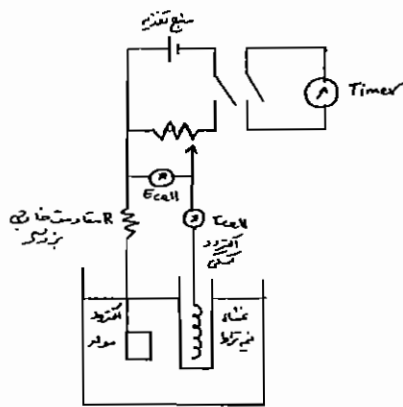
در روش Conductometry معمولی تغییرات هدایت یا مقاومت محلول نسبت به حجم تیرانت اضافه شده رسم می‌شود. نقطه شکست منحنی خطی، نقطه پایانی است.

ولی اگر هدایت سنجی، شناساگر کولومتری باشد به روش زیر عمل می‌کنیم:



مدار الکتریکی مورد استفاده در روش کولومتری با جریان ثابت

منبع تغذیه مورد استفاده یک منبع regulated می‌باشد تا بتواند شدت جریانی با صحت $\pm 1\%$ ایجاد کند. الکتروود مولد که واکنش اصلی در آن انجام می‌گیرد، معمولاً یک صفحه یا نوار یا سیم پیچ مستطیل شکل از جنس پلاتین است.



الکتروود کمکی سیم پیچی از پلاتین بوده و فقط برای تکمیل مدار مورد استفاده قرار می‌گیرد. چون واکنش‌های انجام شده در سطح الکتروود کمکی می‌توانند، روی واکنش اصلی مزاحمت ایجاد کنند؛ معمولاً الکتروود کمکی را در داخل یک غشاء نیمه تراوا قرار می‌دهند تا از محیط اندازه‌گیری ایزوله شود. مقاومت بزرگ و خارجی R تضمین کننده ثبات شدت جریان مدار می‌باشد، چون با عبور شدت جریان از مدار مقاومت درونی سل تغییر کرده و می‌تواند موجب تغییر در شدت جریان پیل شود ولی حضور این مقاومت اثرات تغییر مقاومت درونی سل را کاهش داده یا از بین می‌برد. برای درک این مطلب به مثال زیر توجه کنید:

$$\text{مرحله (۱)} \begin{cases} R = 0 \\ r = 100 \Omega \text{ مقاومت درونی پیل} \\ E_{\text{cell}} = 10 \text{ volt} \end{cases} \rightarrow V = Ir \quad I_t = \frac{10}{100}$$

يعنی به مرور زمان با انجام واکنش و تغيير مقاومت درونی پيل شدت جريان مدار تغيير می کند.

$$\text{مرحله (۲)} \begin{cases} R = 0 \\ r = 110 \Omega \\ E_{\text{cell}} = 10 \text{ volt} \end{cases} \rightarrow I_2 = \frac{10}{110}$$

بنابراين $I_1 \neq I_2$ می باشد، ولی در حضور مقاومت بزرگ خارجی داریم:

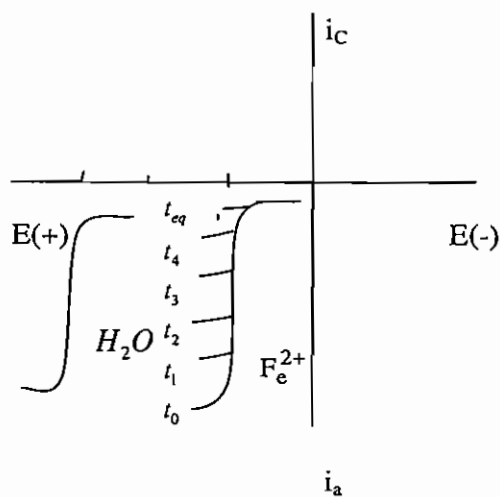
$$\text{مرحله (I)} \begin{cases} R = 10^6 \Omega \\ r = 100 \Omega \\ E_{\text{cell}} = 1000 \text{ volt} \end{cases} \rightarrow I_1 = \frac{1000}{100 + 10^6}$$

$$\text{مرحله (II)} \begin{cases} R = 10^6 \Omega \\ r = 110 \Omega \\ E_{\text{cell}} = 1000 \text{ volt} \end{cases} \rightarrow I_2 = \frac{1000}{110 + 10^6}$$

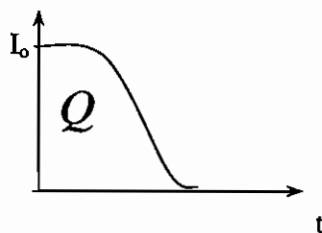
بنابراين $I_1 = I_2$ تضمين کننده شدت جريان در مدار است.

۵-۱-۲ - کولومتري با پتانسيل سل کنترل شده يا پتانسيل الکتروود ثابت:

در اين روش، پتانسيل الکتروود مولد را در مقداری از پيش تعيين شده به طور ثابت تحت کنترل در می آوريم. اين مقدار ثابت به گونه ای پيش بينی می شود که فقط بتواند گونه آناليت واکنش کند و امکان مزاحمت گونه ديگري وجود نداشته باشد. در اين روش بيشترين گزينش پذيری ايجاد می شود و بسيار مناسب برای آناليز نمونه های مخلوط می باشد. در اين روش، افزايش ترکيب واسطه يا ثانويه لزومی ندارد. از طرفی، تشخيص نقطه پایانی نياز به شناساگر ندارد و نقطه پایانی جایی است که شدت جريان به صفر يا حدود جريان باقی مانده برسد. برای مثال منحنی $I-E$ در سنجش Fe^{2+} در اين روش به صورت زیر می شود:



بنابراین، در روش فوق پتانسیل پیل و شدت جریان آن ثابت نخواهد بود و دائماً تغییر کرده تا اینکه پتانسیل الکتروود ثابت باقی بماند. یعنی شدت جریان با کاهش غلظت گونه آنالیت به طور نمایی کاهش پیدا می‌کند. Q در این روش برابر سطح زیر منحنی (i-t) می‌باشد و یا آن را می‌توان با انتگرال‌گیری از تابع شدت جریان به دست آورد. بزرگترین مشکل در روش کولومتری با شدت جریان متغیر، تعیین مقدار Q می‌باشد.



$$I = I_0 e^{-kt} \Rightarrow \text{تابع شدت جریان}$$

k: ثابت تناسب

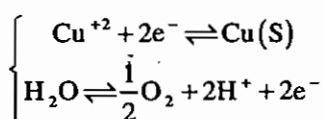
I_0 : شدت جریان اولیه

I: شدت جریان در هر لحظه

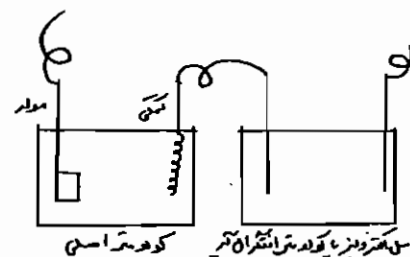
۵-۱-۲-۱- روش‌های تعیین مقدار Q در روش کولومتری با شدت جریان متغیر

(I) انتگرال‌گیری الکترونیکی: با طراحی یک مدار الکترونیکی انتگرال‌گیر می‌توان مقدار Q عبوری از سیستم را اندازه‌گیری کرد.
(II) انتگرال‌گیری مکانیکی: با استفاده از ابزارهای مکانیکی می‌توان سطح زیر منحنی (I-t) را اندازه‌گیری و مورد استفاده قرار داد.

(III) انتگرال‌گیری شیمیایی: در این روش با اضافه کردن یک سل الکترولیز یا یک سل کولومتری انتگرال‌گیر به کولومتر اصلی و تعیین مقدار واکنش‌های انجام شده در آنها به مقدار Q عبوری از کل سیستم می‌رسیم. برای مثال وقتی که یک سل الکترولیز انتگرال‌گیر مورد استفاده قرار گرفته باشد:

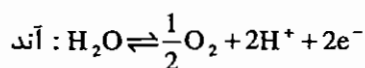
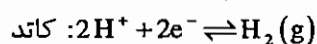


$$1 \text{ mol Cu} \equiv 2 \text{ mole}^- \equiv \frac{1}{2} \text{ mol گاز}$$



اضافه وزن کاتد یا حجم گاز آزاد شده در آنند می‌تواند تعیین کننده Q عبوری از کل سیستم باشد.

مثال: وقتی که سل انتگرال‌گیر یک کولومتر ثانویه باشد؛



$$2 \text{ mole}^- \equiv 1.5 \text{ mol gass}$$

حجم کل گاز آزاد شده در کاتد و آنند می‌تواند معیاری از Q کل عبوری از سیستم باشد.

۵-۲- کاربردهای کولومتری

از این روش می‌توان، برای انجام انواع واکنش‌ها و تیتراسیون‌ها استفاده نمود. برای مثال:

واکنش اصلی	جنس الکتروود مولد	واکنش الکتروود مولد	کاربرد
$\text{Br}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$	پلاتین و آند	$2\text{Br}^- \rightleftharpoons \text{Br}_2 + 2e^-$	(I) تعیین درجه غیراشباعی ترکیبات آلی
$\text{HA} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{A}^-$	پلاتین و کاتد	$\text{H}_2\text{O} + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{H}_2 + \text{OH}^-$	(II) برای تیتراسیون‌های اسیدها
نمک $\text{B} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{BH}^+$	پلاتین و آند	$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^-$	(III) برای تیتراسیون بازها
$\text{Ag}^+ + \text{X}^- \rightleftharpoons \text{AgX} \downarrow$	Ag و آند	$\text{Ag} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + e^-$	(IV) برای تیتراسیون‌های رسوبی
$\text{Y}^{-4} + \text{M}^{+n} \rightleftharpoons \text{MY}^{(n-4)}$	Hg و کاتد	$\text{HgY}^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Hg(L)} + \text{Y}^{-4}$	(V) برای تیتراسیون‌های کمپلکسومتری
		$2\text{Br}^- \rightleftharpoons \text{Br}_2 + 2e^-$	(VI) بسیرای انجام تیتراسیون‌های خاص
		$2\text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_2 + 2e^-$	
		اکسید کننده قوی $\text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{Ag}^{+2} + e^-$	
		احیا کننده قوی $\text{Cr}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$	

انجام این واکنش‌ها به روش‌های معمولی، غیر ممکن است و از آنها نمی‌توان محلول استاندارد به عنوان تیرانت برای تیتراژ کردن گونه‌های دیگر تهیه نمود. این گونه‌ها ناپایدار بوده و غلظت آن‌ها ثابت باقی نمی‌ماند؛ ولی در روش کولومتری این گونه‌ها به محض تولید مصرف می‌شوند. بنابراین، ناپایداری آنها اهمیتی نخواهد داشت.

۵-۳- تست‌های طبقه‌بندی شده فصل کولومتری

۱- شرط اساسی در روش‌های کولومتری آن است که:

- (۱) ذرات موردنظر مستقیماً در فرآیند انتقال الکترون شرکت داشته باشند.
- (۲) خطا در اندازه‌گیری زمان ناچیز باشد.
- (۳) شدت جریان در طول عمل ثابت باقی بماند.
- (۴) صد درصد جریان صرف انتقال الکترون برای ذرات موردنظر شود.

۲- در تیتراسیون کولومتری افزایش ترکیب واسطه (mediator)،

- (۱) باعث کامل شدن واکنش الکترودی می‌شود و خود نیز نهایتاً مصرف می‌گردد.
- (۲) واکنش موردنظر کامل شده و خود دوباره به حالت اولیه باز می‌گردد.
- (۳) باعث حذف Over Voltage می‌گردد.
- (۴) باعث حذف migration می‌شود.

۳- برای تعیین مقدار الکترون‌های ردوبدل شده در یک واکنش اکسیداسیون و احیا کدام یک از روش‌های زیر مناسب‌تر است؟ (۱۳۶۹)

- (۱) پتانسیومتری (۲) آمپرومتری (۳) الکتروگراویمتری (۴) کولومتری

۴- به محلولی با PH مشخص 25ml محلول HCl افزوده می‌شود و آن را با استفاده از الکترودهای مناسب تحت جریان ثابت 5×10^{-3} آمپر به روش کولومتری می‌سنجیم. پس از گذشت 500 ثانیه PH محلول حاصل برابر PH محلول اولیه می‌شود. (کولمب $F=10^5$) مولاریته محلول HCl برابر است با:

- (۱) 0.001M (۲) 0.002M (۳) 0.01M (۴) 0.02M

۵- در تیتراسیون‌های کولومتری با شدت جریان ثابت، کدام یک از عبارات زیر درست است؟ (۱۳۷۸)


- (۱) جداسازی خانه‌های آندی و کاتدی همیشه الزامی است.
- (۲) ثابت نگه داشتن شدت جریان الزامی است.
- (۳) خارج ساختن اکسیژن محلول از محیط عمل همیشه الزامی است.
- (۴) خارج ساختن اکسیژن محلول از محیط عمل همیشه الزامی است.

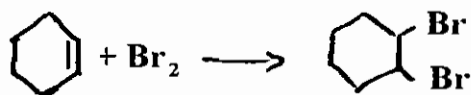
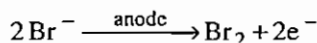
۶- در تیتراسیون‌های کولومتری تولید معرف تیتراکننده به روش زیر انجام می‌گیرد.

- (۱) الکترولیز در پتانسیل ثابت (۲) الکترولیز با شدت جریان ثابت
(۳) الکترولیز با شدت جریان متغیر (۴) الکترولیز پتانسیل کنترل شده

۷- برای تهیه 100ml محلول 0.01M از Ni^{2+} چند ثانیه باید جریانی با اندازه 100 mA از یک تیغه خالص نیکل که نقش آند را دارد عبور کند؟ (۱۳۸۰)

- (۱) 1447.5 (۲) 1930 (۳) 965 (۴) 482.5

۸ - برای اندازه‌گیری مقدار سیلکو هگزن () به محلول مورد آزمایش مقدار کافی KBr افزوده و الکترولیز می‌نماییم:



برای رسیدن به نقطه پایانی در شدت جریان 20 mA به 250 ثانیه نیاز است. مقدار سیلکو هگزن چقدر است؟

- (۱) 3mmol (۲) 5.5mmol (۳) 0.025 mmol (۴) 0.25mmol

۹ - در صورتی که EDTA لازم برای تیتراسیون 25ml آب چاه توسط یک کاتد جیوه‌ای در مدت زمان ۲ دقیقه با شدت جریان 31

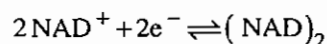
میلی‌آمپر تولید شود، سختی آب چاه بر حسب CaCO_3 (ppm) چقدر است؟ (۱۳۸۲) ($MW_{\text{CaCO}_3} = 100.1$, $F = 96500$)

- (۱) 36.8ppm (۲) 38.6 (۳) 7۹.2 (۴) 154.3

۱۰ - نیکوتین آمیدآدنین دی نوکلئوتید (NAD^+) را می‌توان به روش کولومتری در پتانسیل ثابت از طریق تبدیل آن به ترکیب

دایمر (NAD_2) سنجش نمود. اگر سطح زیر منحنی زمان - جریان برای احیای 15.0ml محلول آبی و NAD^+ برابر $\text{mA}\cdot\text{min}$

54.3 باشد، غلظت NAD^+ در نمونه برابر است با: (۱۳۷۰) $F = 96500\text{C}$



- (۱) $1.12 \times 10^{-3}\text{M}$ (۲) 4.50×10^{-3}

- (۳) 2.25×10^{-3} (۴) $3.75 \times 10^{-2}\text{M}$

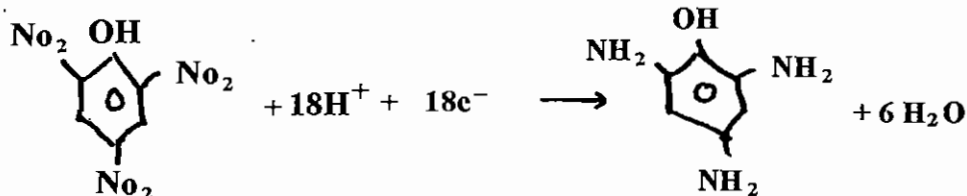
۱۱ - در یک کولومتر شیمیایی متصل به یک کولومتر دیگر، برای اندازه‌گیری مس حجم کل گاز تولید شده با 0.1 مول مس برابر

است با:

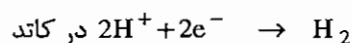
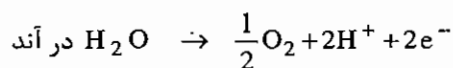
- (۱) 2.24 لیتر (۲) 1.12 لیتر

- (۳) 6.72 لیتر (۴) 3.36 لیتر

۱۲ - برای اندازه‌گیری مقدار تری نیتروفلنل به روش کولومتری با جریان متغیر که واکنش زیر در الکتروود مولد انجام می‌شود،



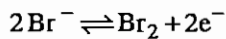
اگر در کولومتر شیمیایی در سطح آند و کاتد واکنش‌های زیر صورت گیرد:



و حجم گاز کاتد و آند 250 سانتیمتر مکعب باشد با فرض دمای 20°C و فشار اتمسفر 700 mmHg مقدار تری‌نیتروفلنل را محاسبه نمایید.

- (۱) 0.709×10^{-11} (۲) 0.709×10^{-3} (۳) 7.09×10^{-3} (۴) 709×10^{-6}

۱۳ - برای تعیین مقدار پیوندهای دوگانه، 10.0 میلی گرم از ترکیب موردنظر با جرم مولکولی 154.4 را در کولومتر وارد نموده و توسط Br_2 حاصله از اشباع نموده ایم. اگر زمان لازم برای این عمل 500 ثانیه باشد، چند پیوند دوگانه در ترکیب وجود دارد؟ شدت جریان ثابت و 50 میلی آمپر است. (۱۳۶۹)



(F=96500)

- | | |
|--------------------|--------------------|
| (۱) ۱ پیوند دوگانه | (۲) ۳ پیوند دوگانه |
| (۳) ۴ پیوند دوگانه | (۴) ۲ پیوند دوگانه |

۱۴ - یک نمونه 0.0145 گرمی از یک اسید آلی به طریق کولومتری تیتر می شود برای رسیدن به نقطه پایانی تیتراسیون یک جریان

0.0324 آمپری به مدت 251 ثانیه لازم می باشد وزن اکی والان این اسید برابر است با $\left(\frac{\text{گرم}}{\text{اکی والان}} \right)$ ؟ (۱۳۷۶)

(F = 94691)

- | | | | |
|---------|---------|---------|---------|
| (۱) 172 | (۲) 196 | (۳) 268 | (۴) 344 |
|---------|---------|---------|---------|

۱۵ - در یک کولومتر شیمیایی OH^- به وجود آمده در کاتد توسط 30 ml از 0.01 HCl مولار برای برگرداندن PH به مقدار اولیه

مصرف می شود. چند کولمب الکتریسیته برای الکترولیز به کار رفته است؟ (۱۳۷۳)

- | | | | |
|-----------|-----------|-----------|-----------|
| (۱) 14.48 | (۲) 28.95 | (۳) 14480 | (۴) 28950 |
|-----------|-----------|-----------|-----------|

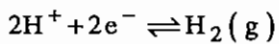
پاسخ نامه تشریحی فصل کولومتری

۱ - گزینه ۴ صحیح می باشد.

۲ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

۳ - گزینه ۴ صحیح می باشد.

۴ - گزینه ۱ صحیح می باشد.



$$25 \times [HCl] \times 10^{-3} = \frac{5 \times 10^{-3} \times 500}{2 \times 96500} \Rightarrow [HCl] = 0.001M$$

۵ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

۶ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

۷ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

$$100 \times 0.01 \times 10^{-3} = \frac{100 \times 10^{-3} \times 10^3}{96491 \times 2} \Rightarrow t = 1930 \text{ sec}$$

۸ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

$$M = \frac{0.02 \times 250 \times 10^3}{96491 \times 2} = 0.025 \text{ mmol}$$

۹ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

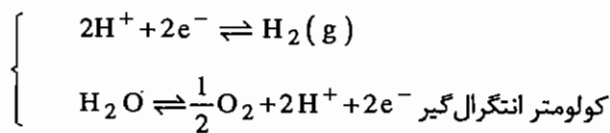
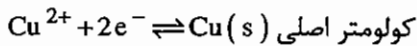
$$M = \frac{31 \times 10^{-3} \times 2 \times 60}{2 \times 96500} = 1.93 \times 10^{-5} \text{ mol Ca}^{2+}$$

$$\frac{1.93 \times 10^{-5} \times 10^3 \times 100.1 \times 1000}{25} = 77.28 \text{ Ppm}$$

۱۰ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

$$M = \frac{Q}{nF} \Rightarrow [NAD^+] \times 15 \times 10^{-3} = \frac{54.3 \times 10^{-3} \times 60}{1 \times 96500} \Rightarrow [NAD^+] = 2.25 \times 10^{-3}$$

۱۱ - گزینه ۴ صحیح می باشد.



$$0.1 \times \frac{3}{2} \times 22.4 = 3.36 \text{ lit}$$

۱۲ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \Rightarrow \frac{700 \times 250}{293} = \frac{760 \times V_2}{273} \Rightarrow V_2 = 214.5 \text{ mol}$$

$$214.5 \times \frac{2}{1.5 \times 22400} \times \frac{1}{18} = 7.09 \times 10^{-4} \text{ mol T.N.P}$$

۱۳ - گزینه ۴ صحیح می باشد.

$$M_{\text{Br}_2} = \frac{50 \times 10^{-3} \times 500}{2 \times 96500} = 1.29 \times 10^{-4} \text{ تعداد مول Br}_2 \text{ مصرف شده}$$

$$\text{تعداد مول ترکیب غیر اشباع} = \frac{10 \times 10^{-3}}{154.4} = 6.477 \times 10^{-5}$$

$$\frac{\text{تعداد مول Br}_2}{\text{تعداد مول ترکیب}} = 2 \approx \text{تعداد پیوند دوگانه}$$

۱۴ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

$$\text{eq}(\text{OH}^-) = \frac{0.0324 \times 251}{1 \times 96491} = 8.43 \times 10^{-5}$$

$$\text{وزن اکسی والان} = \frac{0.0145}{8.43 \times 10^{-5}} = 172$$

۱۵ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

$$M = \frac{Q}{nF} = \frac{I \cdot t}{nF}$$

$$30 \times 0.01 \times 10^{-3} = \frac{Q}{1 \times 96500} \Rightarrow Q = 28.95$$

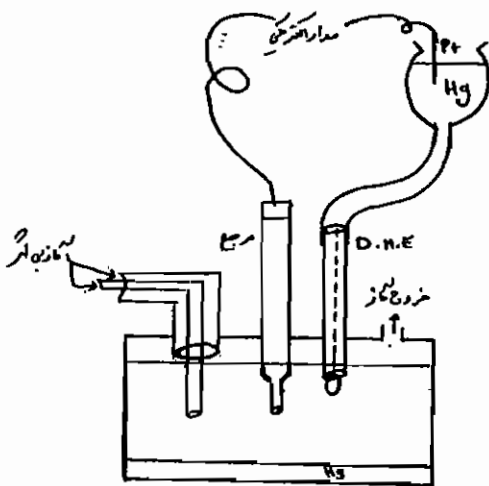
فصل ششم

پلاروگرافی یا ولتامتری « voltametry »

ولتامتری، دسته‌ای از روش‌های الکتروشیمیایی است که در آن‌ها با ایجاد پتانسیل بین یک الکتروود مرجع بزرگ (غیر قابل پلاریزه) و یک الکتروود شناساگر کوچک (قابل پلاریزه) شدت جریان حاصله اندازه‌گیری می‌شود. چنان‌چه ولتاژ به طور تدریجی، تغییر داده شود و شدت جریان حاصل ثابت شود به منحنی (I-E) حاصل، ولتاموگرام می‌گوییم. در حالت خاص که الکتروود شناساگر قابل پلاریزه یک الکتروود قطره‌ای جیوه باشد، (DME) به روش پلاروگرافی و به نمودار (I-E) حاصل، پلاروگرام گفته می‌شود. Dropping Mercury Electrode: DME، شامل یک لوله موئین شیشه‌ای است که از طرفی به مخزنی از جیوه متصل است. قطرات جیوه بر اثر نیروی ثقل از لوله موئین شیشه‌ای به داخل محلول پرتاب می‌شوند. هر قطره جیوه تا موقعی که به نوک لوله موئین شیشه‌ای اتصال دارد، الکتروود محسوب می‌شود.

سرعت افتادن قطرات یا طول عمر آنها (t) به ارتفاع مخزن جیوه وابسته است. این شرایط، در صورتی می‌تواند یک سرعت یکنواخت پرتاب قطرات جیوه را ایجاد کند که لوله موئین شیشه‌ای، کاملاً به طور عمودی در محلول قرار گرفته باشد. در ابتدایی‌ترین و متداول‌ترین روش پلاروگرافی؛ پیمایش پتانسیل، با سرعت تقریباً 5 میلی ولت بر ثانیه انجام می‌گیرد.

پس در طول عمر یک قطره، ثانیه (2-10) تغییر ولتاژ، بسیار ناچیز است. بنابراین، می‌توان تصور کرد که شدت جریان حاصل از هر قطره در پتانسیل ثابت به دست آمده است. به همین علت به این روش پلاروگرافی جریان مستقیم یا Direct Current Polarography یا DCP می‌گوییم.



پدیده‌هایی که باعث می‌شوند یک گونه مثل Cd^{+2} بتواند در کنار الکتروود DME حاضر شود و اقدام به مصرف الکتروسیته کند، پدیده‌های انتقال جرم می‌باشد. (Mass transfer) این پدیده‌ها عبارتند از:

(۱) جابجایی Convection

(۲) جاذبه و دافعه الکترواستاتیک Electrostatic Force

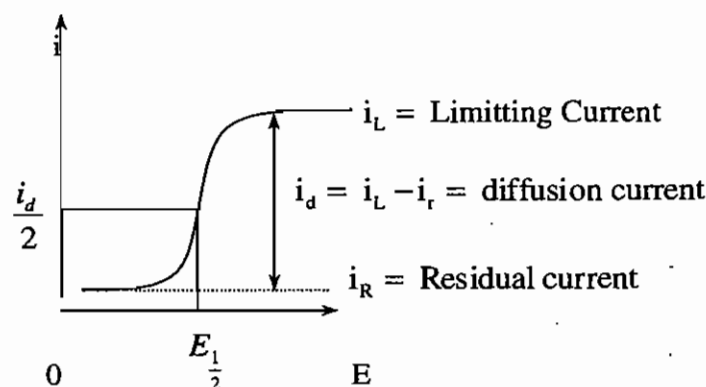
(۳) نفوذ یا انتشار Diffusion

اگر پدیده‌های فوق، وجود نداشته باشد، جریان فقط یک موج نزولی نشان می‌دهد. این موج، سریعاً به نقطه صفر می‌رسد؛ زیرا گونه‌های حاضر در مجاروت الکتروود واکنش کرده و سطح الکتروود از گونه آنالیت تهی می‌شود. پس، دوام شدت جریان در مدار به علت پدیده‌های انتقال جرم است. به شدت جریانی که بر اثر پدیده جابه‌جایی در محلول ایجاد می‌شود، جریان مهاجرت یا migration می‌گوییم. به جریانی که در اثر جاذبه و دافعه الکترواستاتیک به وجود می‌آید، جریان الکترواستاتیک و به جریانی که از نفوذ یا انتشار حاصل شود، جریان نفوذی می‌گوییم.

در پدیده پلاروگرافی، سعی می‌شود پدیده‌های انتقال جرم، جابه‌جایی و جاذبه و دافعه الکترواستاتیک حذف شود و فقط پدیده نفوذ در محلول وظیفه انتقال جرم را به عهده داشته باشد. (چون از سه پدیده فوق فقط نفوذ است که با غلظت و ماهیت گونه رابطه مستقیم دارد.) پدیده جابه‌جایی را می‌توان با ساکن نگه داشتن محلول و جلوگیری از تغییرات دمائی آن حذف نمود. پدیده جاذبه و دافعه الکترواستاتیک را می‌توان با افزایش یک الکتروولت بی‌اثر به مقدار زیاد به محلول آنالیت حذف نمود. به این الکتروولت بی‌اثر الکتروولت حامل یا Supporting Electrolyte می‌گویند.

$$\downarrow F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\downarrow q_1 q_2 \downarrow}{r^2}$$

بنابراین دوام شدت جریان در روش پلاروگرافی به علت پدیده نفوذ است. به همین علت به جریان حاصل از روش پلاروگرافی، جریان نفوذی می‌گوئیم چون فقط نفوذ عامل انتقال جرم می‌باشد، در پلاروگرافی نمودار $(i-E)$ سریعاً به نقطه پلاریزاسیون کامل می‌رسد. وجود همین پلاریزاسون کامل موجب آنالیز کیفی و کمی در نمونه می‌شود. بنابراین در روش پلاروگرافی، پلاریزاسیون پدیده‌ای مفید است نه مضر. یک پلاروگرام نوعی برای گونه‌ای مثل Cd^{+2} به صورت زیر می‌باشد:



جریان باقی مانده جریانی است که در غیاب واکنش گونه آنالیت نیز وجود دارد. جریان حد، جریانی است که در آن الکتروود به طور کامل پلاریزه شده است یعنی ماکزیمم نفوذ در این نقطه انجام می شود. در روش پلاروگرافی از i_d برای آنالیز کمی و از $E_{1/2}$ یا پتانسیل نیمه موج یا half wave potential برای آنالیز کیفی استفاده می شود.

۶-۱- اندازه گیری های کمی در پلاروگرافی

دیدیم که شدت جریان مدار در پلاروگرافی، تابع پدیده نفوذ است. پس شدت جریان متناسب است با سرعت نفوذ:

$$i = k_1 \quad (\text{سرعت نفوذ})$$

ثابت تناسب

$$\text{سرعت نفوذ} = k_2 \left([Cd^{+2}]_b - [Cd^{+2}]_0 \right)$$

ثابت تناسب

از ادغام دو رابطه فوق رابطه زیر نتیجه می شود:

$$i = k_1 k_2 \left([Cd^{+2}]_b - [Cd^{+2}]_0 \right)$$

وقتی که شدت جریان مدار به شدت جریان حد می رسد، ماکزیمم نفوذ اتفاق می افتد یا اختلاف غلظت به حدی شده است که ماکزیمم سرعت نفوذ را خواهیم داشت. در اینجا پتانسیل DME به حدی افزایش یافته است که گونه آنالیت به محض رسیدن به مجاورت الکتروود احیاء شده و بر روی سطح الکتروود ملغمه ای را تشکیل می دهد. پس خواهیم داشت:

$$i \rightarrow i_l \Rightarrow \max \text{ ماکزیمم نفوذ} \Rightarrow [Cd^{+2}]_0 = 0 \Rightarrow i_d = i_l - iR = k \left([Cd^{+2}]_b \right)$$

$$\Rightarrow i_d = k [Cd^{+2}]_b \Rightarrow \boxed{i_d = kC_x} \quad \text{رابطه کمی در پلاروگرافی}$$

روش های اندازه گیری کمی در پلاروگرافی می تواند توسط یکی از تکنیک های زیر انجام گیرد:

(I) استفاده از یک استاندارد

در این روش i_d را در محلول استاندارد با غلظت مشخص تعیین می کنیم. با i_d و C_s معلوم، k قابل محاسبه خواهد بود.

$$i_d = kC_s \quad k = ?$$

در مرحله بعد i_d را در محلول مجهول تعیین کرده و با استفاده از k محاسبه شده، C_x تعیین می شود.

$$i_d = kC_x \quad C_x = ?$$

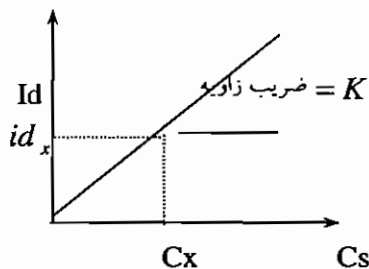
این روش، فقط در شرایطی قابل استفاده است که بافت محلول مجهول و استاندارد یکسان باشد.

(II) استفاده از منحنی کالیبراسیون (Calibration curve)

در این روش i_d را برای چندین محلول استاندارد با غلظت متفاوت تعیین کرده و با استفاده از این اطلاعات منحنی کالیبراسیون را

رسم می کنیم.

در مرحله بعد با اندازه گیری i_d در محلول مجهول و برون یابی منحنی فوق، C_x تعیین می شود.

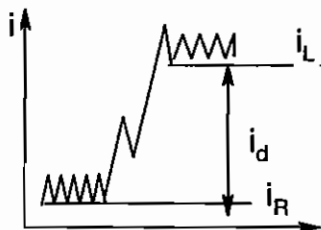


این روش، دقیق‌تر از روش قبلی است ولی باز هم مشکل هم بافت نبودن نمونه و استانداردها وجود دارد.

(III) - استفاده از معادله ایلکویک

یک معادله فرضی است که از مکانیک سیالات نتیجه شده است. با استفاده از این معادله می‌توان مقدار k را در رابطه کمی پلاروگرافی تعیین کرد.

$$i_d = \underbrace{607 n m^{2/3} D^{1/2} t^{1/6}}_k C$$



n : تعداد الکترونهای مبادله شده

m : سرعت جریان جیوه در DMF (mg/sec)

D : ضریب نفوذ گونه (cm^2/sec)

t : طول عمر قطر جیوه (sec)

C : غلظت گونه ($\text{m mol}/\text{lit}$)

i_d : میانگین جریان نفوذی

$i_d = 708 n m^{2/3} D^{1/2} t^{1/6} C \Rightarrow$ اگر ماکزیمم نوسانات را داشتیم

(IV) روش افزایش استاندارد (Standard addition)

این روش، از بهترین روش‌های آنالیز کمی در پلاروگرافی به شمار می‌آید و شامل دو مرحله است. در مرحله اول میزان i_d را در یک محلول مجهول تعیین می‌کنیم.

مجهول $i_{d_x} = kC_x \rightarrow$ معلوم

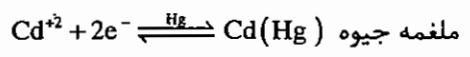
در مرحله بعد میزان i_d را در محلول مجهولی که مقدار کمی استاندارد به آن افزوده شده باشد، (نسبت استاندارد مجهول $1/50$ تا $1/100$) اندازه گیری می کنیم.

از تقسیم دو رابطه خواهیم داشت:

$$i_{d_{x+s}} = kC_{x+s} = k \frac{C_x V_x + C_s V_s}{V_x + V_s}$$

$$\rightarrow \frac{i_{dx}}{i_{dx+s}} = \frac{C_x (V_x + V_s)}{C_x V_x + C_s V_s}$$

۲-۶ - آنالیز کیفی در پلاروگرافی



در روش پلاروگرافی از $E_{1/2}$ برای آنالیز کیفی گونه‌ها استفاده می شود. $E_{1/2}$ تابع ماهیت گونه‌ها و بافت محلول می باشد. در ادامه، مطلب فوق را برای احیاء یون Cd^{2+} روی سطح DME اثبات می کنیم.

$$E = E' - \frac{0.05916}{2} \log \frac{[Cd]_0}{[Cd^{+2}]_0}$$

(I) $i = k([Cd^{+2}]_b - [Cd^{+2}]_0) \rightarrow i = \underbrace{K}_{i_d} [Cd^{+2}]_b - k[Cd^{+2}]_0$

$$\Rightarrow [Cd^{+2}]_0 = \frac{i_d - i}{k}$$

$$i = k'([Cd]_0 - [Cd]_b)$$

و برای نفوذ در قطره جیوه خواهیم داشت:

پس از گذشت زمان t قطره می افتد بنابراین الکتروود، نو و تازه می شود.

پس $[Cd]_b = 0$

$$\Rightarrow [Cd]_0 = \frac{i}{k'}$$

رابطه نرنست اولیه $\Rightarrow E = E' - \frac{0.05916}{2} \log \frac{i/k'}{i_d - i/k} \Rightarrow E = E' - \frac{0.05916}{2} \log \frac{k}{k'} - \frac{0.05916}{2} \log \frac{i}{i_d - i}$

if $i \rightarrow i_{1/2} \Rightarrow E \rightarrow E_{1/2} \Rightarrow E_{1/2} = E' - \frac{0.05916}{2} \log \frac{i_d}{i_d - i_{1/2}}$

$$E_{1/2} = E'$$

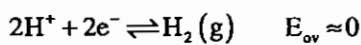
E' از یک طرف به E' گونه وابسته است یعنی تابع ماهیت گونه بوده. و از طرفی به k و k' وابسته می شود که ثابت‌هایی هستند که به بافت محلول و جیوه مربوط می شوند. پس $E_{1/2}$ تابع ماهیت گونه و بافت محلول مورد اندازه گیری است.

۶-۳- مزیت‌های DME

جیوه، مایعی است سمی، تبخیر شونده و اکسید شونده در پتانسیل +0.4 ولت نسبت به SCE، ولی با وجود این عیب‌ها به عنوان یکی از بهترین الکترودها در روش‌های پلاروگرافی مورد استفاده قرار می‌گیرد زیرا:

۱- هر قطره جیوه پس از مدتی می‌افتد پس عملکرد آن تابع سرگذشت آن نیست در صورتی که اگر از یک الکتروود پلاتین در آنالیز گونه‌ای مثل مس استفاده کنیم پس از مدت زمان کمی، سطح الکتروود توسط مس پوشیده شده و ماهیت الکتروود و عملکرد آن تغییر می‌کند.

۲- بر روی سطح پلاتین، اضافه ولتاژ احیاء یون H^+ بسیار پایین است. یعنی:

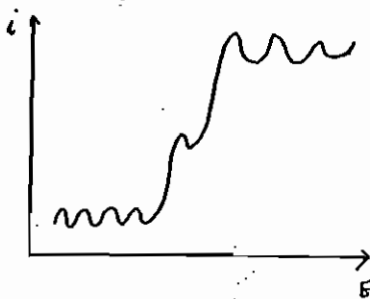


پس، این یون روی سطح پلاتین به سادگی و قبل از سایر یون‌ها احیا می‌شود. چون H^+ یون کوچکی است و سرعت نفوذ بالایی دارد، یک موج پلاروگرافی بزرگ‌تر از امواج سایر یون‌ها ایجاد می‌کند. به طوری که اندازه‌گیری $E_{1/2}$ سایر یون‌ها و I_d آنها با خطا روبه‌رو می‌شود. چون مجبوریم اکثر یون‌ها را در محیط‌های اسیدی حل کنیم، مزاحمت H^+ همیشه وجود خواهد داشت. ولی اگر از DME استفاده کنیم، به علت پایین بودن خواص کاتالیزوری روی سطح جیوه، احیاء H^+ نیاز به اضافه ولتاژ بالایی خواهد داشت. به طوری که H^+ در پتانسیل بیش از -2 ولت یعنی بعد از اکثر کاتیون‌های موجود احیاء می‌شود. بنابراین، روی DME مزاحمت H^+ را نخواهیم داشت.

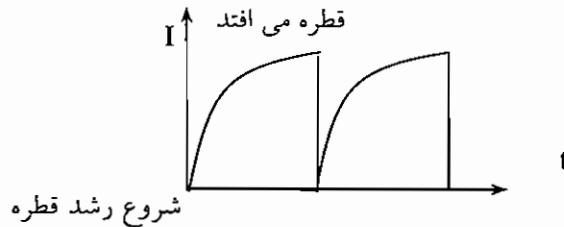
۶-۴- نوسانات در منحنی پلاروگرافی

یک منحنی پلاروگرافی واقعی به صورت زیر است:

نوسانات در منحنی به علت تغییرات سطح و حجم قطرات جیوه وقتی که قطره جیوه رشد می‌کند اتفاق می‌افتد. وقتی قطره رشد می‌کند، شدت جریان عبوری از مدار بیشتر شده و هنگامی که به داخل محلول پرتاب می‌شود، یک افت ناگهانی را در شدت جریان مدار مشاهده می‌کنیم.



نمودار شدت جریان بر حسب طول عمر یک قطره جیوه را به صورت زیر رسم می‌کنند.



به این شدت جریان، جریان فارادیک می‌گویند. یعنی جریانی که موجب واکنش شیمیایی می‌شود. (جریان فارادیک جریانی است که عبور ۱ مول الکترون از مدار موجب ۱ اکی والان تغییر الکتروشیمیایی شده باشد.)

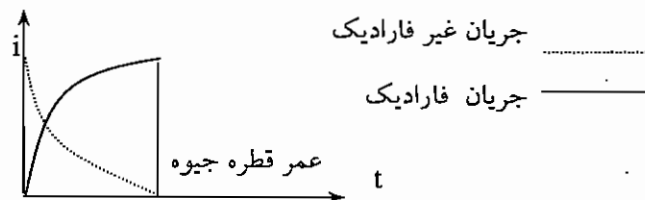
۶-۵- جریان باقی مانده

جریانی است که در غیاب واکنش گونه آنالیت نیز وجود دارد، و به دو علت به وجود می‌آید:

(I) واکنش الکتروشیمیایی ناخالصی‌هایی که از آب مقطر یا الکترولیت حامل نتیجه می‌شود. مقادیر جزئی اکسیژن باقی مانده در محلول نیز می‌تواند منشأ این شدت جریان شود. این ناخالصی‌ها غلظت کمی داشته، به طوری که نمی‌توانند موج پلاروگرافی ایجاد کنند. بلکه بر روی هم جریانی ثابت و یکنواخت را به وجود می‌آورند.

(II) منشأ دیگر این جریان، جریان شارژ شونده یا Charging current می‌باشد. این جریان از باردار شدن قطرات جیوه نسبت به محلول به وجود می‌آید. در پتانسیل‌های منفی تراز (0.4) ولت نسبت به SCE، قطره جیوه تمایل دارد نسبت به محلول بار منفی داشته باشد. بنابراین با پرتاب شدن هر قطره جیوه تعدادی الکترون به داخل محلول حمل می‌شود. در پتانسیل‌های مثبت‌تر از -0.4 ولت نسبت به SCE، قطره جیوه تمایل دارد نسبت به محلول بار مثبت پیدا کند. بنابراین با افتادن قطرات جیوه جریانی ثابت ولی عکس جریان قبلی در مدار ایجاد می‌شود. به این جریان، جریان غیر فارادیک نیز گفته می‌شود.

در پتانسیل -0.4 نسبت به SCE سطح قطره جیوه بدون بار بوده و کمترین جریان باقی مانده حاصل می‌شود. رابطه جریان شارژ شونده و طول عمر قطره جیوه به صورت زیر است:



۶-۶- اثر اکسیژن حل شده در محلول در روش پلاروگرافی

اکسیژن حل شده در محلول، در این روش، می‌تواند دو موج پلاروگرافی ایجاد کند که این دو موج از احیاء اکسیژن در دو مرحله در سطح DME ایجاد می‌شود. این دو موج، محدوده وسیعی از پتانسیل را پوشانده، و محل آن وابسته به pH محیط است.

گرچه از این دو موج می‌توان برای سنجش اکسیژن محلول استفاده نمود ولی در اندازه‌گیری i_d و $E_{1/2}$ سایر ترکیبات ایجاد مزاحمت می‌کند. بنابراین، اولین مرحله در پلاروگرافی خارج کردن اکسیژن محلول است. برای این کار جریانی از گاز بی‌اثر، مثل: H_2 , N_2 , He و غیره را در مدت زمان مناسب از داخل محلول عبور داده و در مدت پلاروگرافی نیز جریانی یکنواخت از این گاز به ملایمت از سطح محلول عبور می‌دهیم تا از انحلال مجدد اکسیژن جلوگیری شود.

۶-۷- شدت جریان غیر عادی یا ماکزیمم در پلاروگرافی

همیشه شکل پلاروگرام‌ها توسط یک شدت جریان غیر عادی درهم می‌ریزد. وجود این شدت جریان، اندازه‌گیری i_d و $E_{1/2}$ گونه‌ها را با خطا روبرو می‌کند. گرچه علت به وجود آمدن آن هنوز هم بخوبی مشخص نیست، ولی احتمالاً به هم خوردن سطح قطره جیوه این جریان را به وجود می‌آورد.



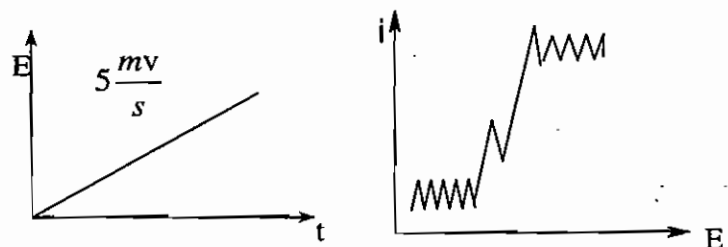
برای حذف این موج کافی است مقدار کمی از یک ماده بی‌اثر با جرم مولکولی بالا به محلول مورد اندازه‌گیری افزوده شود مثل ژلاتین، متیل رد، تریتون 100-x و غیره.

۶-۸- پیشرفت‌های پلاروگرافی

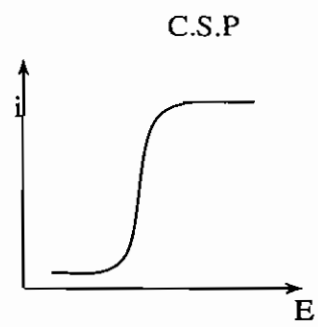
کاربرد گسترده روش‌های پلاروگرافی منجر به اصلاح شدن بیشتر روش‌های آن شده است. به طوری که بتوان از این روش‌ها ساده‌تر و با حساسیت بیشتری بهره گرفت. بیشتر این اصلاحات، از قطع و وصل شدن اندازه‌گیری شدت جریان نتیجه می‌شود. تعدادی از مهم‌ترین این پیشرفت‌ها عبارت است از:

(۱) پلاروگرافی نمونه برداری از جریان "Current sampled polarography" (CSP)

در روش DCP، نمودار پیمایش پتانسیل و پلاروگرام به صورت زیر است:



نمودار پیمایش پتانسیل در CSP یکسان است ولی اندازه‌گیری شدت جریان فقط در پایان عمر هر قطر جیوه انجام می‌شود. (زیرا در اینجا max جریان فارادیک و min جریان غیر فارادیک را خواهیم داشت) بنابراین، یک پلاروگرام صاف و هموار نتیجه می‌شود.

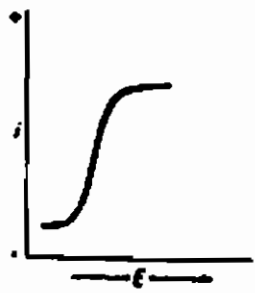
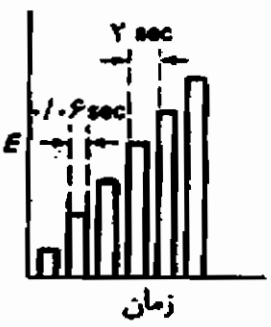


« Pulse Polarography ضربانی » (II)

این روش خود به دو تکنیک تقسیم می‌شود:

۱- پلاروگرافی ضربانی نرمال « N. P. P »

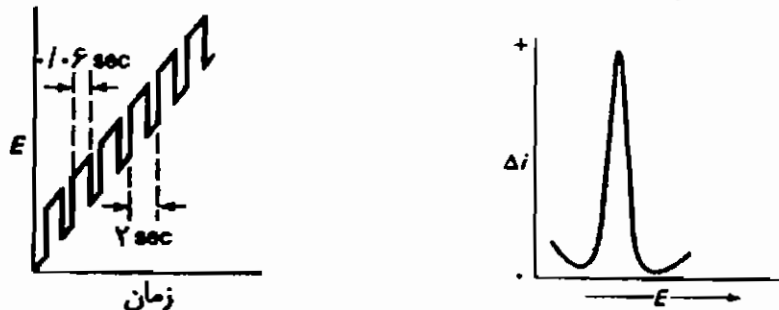
در این روش، یک پتانسیل D.C (جریان مستقیم) ضربانی فقط در 60 ms از پایان عمر هر قطره جیوه به الکتروود تحمیل می‌شود. اندازه ضربان‌های متوالی افزایش خطی با زمان دارد. شدت جریان فقط در پایان عمر هر قطره جیوه در هر پالس، اندازه‌گیری می‌شود. پلاروگرام حاصل از این روش، یک پلاروگرام صاف و هموار می‌باشد.



۲- پلاروگرافی ضربانی تفاضلی « D.P.P »

در این روش، دقیقاً مشابه با DCP یک پتانسیل افزایشده خطی (DC) (سرعت افزایش $5 \frac{mV}{s}$) به الکتروود تحمیل می‌شود. به علاوه یک ضربان DC ثابت در حدود ۲۰ تا ۱۰۰ میلی ولت فقط در یک پریود زمانی 60 ms ای از آخر عمر هر قطر جیوه به الکتروود تحمیل

می‌شود. شدت جریان در هر پالس دو مرتبه اندازه‌گیری می‌شود. یکی ابتدای پالس و یکی انتهای پالس، اختلاف آنها یعنی Δi نسبت به تغییر خطی پتانسیل، پلاروگرام را تشکیل می‌دهد.



$$\Delta i = i_2 - i_1$$

این پلاروگرام به پلاروگرم نوع مشتق معروف است چون یک قله دارد، نوک قله بیک دقیقاً $E_{1/2}$ را نشان می‌دهد و ارتفاع آن برابر i_d یا متناسب با غلظت نمونه است.

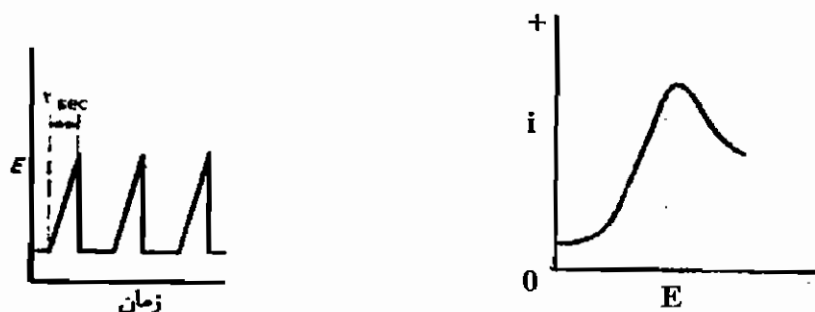
روش D.P.P، روش بسیار مناسبی برای آنالیز نمونه‌های مخلوط یا نمونه‌هایی که دارای $E_{1/2}$ نزدیک به هم می‌باشند، است. از طرفی، روش فوق حساسیت بیشتری در اندازه‌گیری نسبت به روش DCP ایجاد می‌کند. این حساسیت بیشتر از دو عامل زیر نتیجه می‌شود.

(۱) چون اندازه‌گیری شدت جریان فقط در پایان عمر قطره جیوه انجام می‌شود. در اینجا ماکزیمم جریان فارادیک و مینیمم جریان غیرفارادیک وجود خواهد داشت.

(۲) چون شدت جریان فقط در هر ضریب اندازه‌گیری می‌شود و اندازه‌گیری این شدت جریان پیوستگی ندارد، شدت جریان از گونه‌های حاضر در مجاورت الکتروود و هم‌چنین گونه‌های نفوذ کرده نتیجه می‌شود. این شدت جریان معمولاً چند برابر شدت جریان نفوذی بوده که باعث می‌شود حساسیت افزایش یابد.

(III) پلاروگرافی سریع پیمایش کننده خطی "Fast – liner sweep polarography"

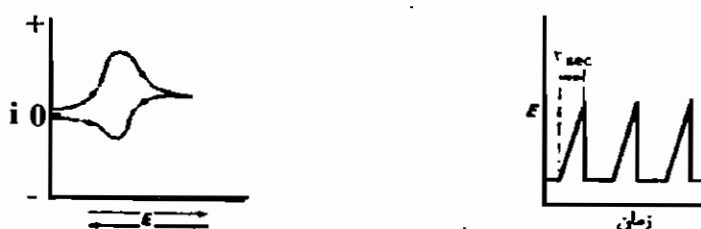
در این روش، پیمایش پتانسیل معمولاً در یک دامنه 0.5 ولتی در طول عمر یا قسمتی از طول عمر یک قطره جیوه انجام می‌گیرد. بهترین نتیجه، وقتی حاصل می‌شود که این پیمایش فقط در 25% آخر عمر یک قطره جیوه انجام می‌گیرد. نمودار پیمایش پتانسیل در این روش به صورت مثلث قائم‌الزاویه ظاهر می‌شود. پلاروگرام در این روش دارای یک max خواهد بود.



این max از واکنش گونه‌های موجود در مجاورت الکتروود و گونه‌های نفوذ کرده به سمت آن حاصل می‌شود ولی گونه‌های مجاور الکتروود، سریعاً واکنش کرده و شدت جریان فقط تابع گونه‌های نفوذ کرده می‌شود، پس به یک مینیمم می‌رسیم. اگر از i_{max} برای سنجش‌های کمی استفاده شود حساسیت بیشتری را نسبت به DCP خواهیم داشت.

(IV) ولتامتری چرخه‌ای " Cyclic voltametry "

در این روش نمودار پیمایش پتانسیل مشابه یک مثلث متساوی‌الساقین مشاهده می‌شود یعنی مشابه با روش سریع پیمایش کننده خطی پتانسیل الکتروود یک افزایش خطی با زمان دارد و سپس با همان سرعت به مقدار اولیه باز می‌گردد.

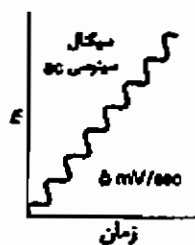


در این روش، الکتروود در یک نیمه سیکل آند و در نیمه سیکل بعدی کاتد محسوب می‌شود.

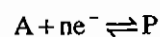
برای ترکیباتی که دارای واکنش اکسیداسیون و احیاء برگشت‌پذیر می‌باشند، پلاروگرام در این روش، یک چرخه کامل را نشان می‌دهد. هرگونه انحراف از چرخه کامل، نشان می‌دهد که واکنش‌های اکسید یا احیاء یک گونه برگشت‌پذیر نمی‌باشند. از این روش می‌توان برای مطالعه سینتیک واکنش‌ها استفاده کرد.

(V) پلاروگرافی جریان متناوب " Alternating current polarography "

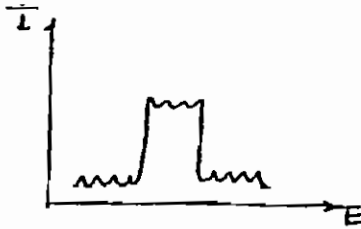
این روش، معمولاً به دو صورت انجام می‌شود: (۱) پلاروگرافی جریان متناوب موج سینوسی: در این روش مشابه با DCP یک پتانسیل افزایشی خطی به الکتروود اعمال می‌شود. در حالی که یک پتانسیل متناوب (AC) در حدود چند (mv) بر روی آن سوار شده و اعمال نفوذ می‌کند.



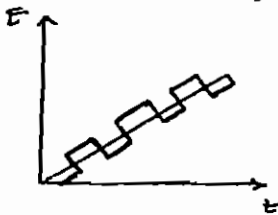
پس در یک نیمه سیکل الکتروود کاتد و در نیمه بعدی الکتروود آند می‌باشد. اگر فرض کنیم گونه A در سطح الکتروود واکنش الکتروشیمیایی زیر را داشته باشد:



فقط وقتی شدت جریان مدار ماکزیمم است، که فقط ماده اولیه و محصول غلظت برابری داشته باشند، کمترین شدت جریان مدار هم وقتی حاصل می‌شود که فقط ماده اولیه یا محصول وجود داشته باشد.

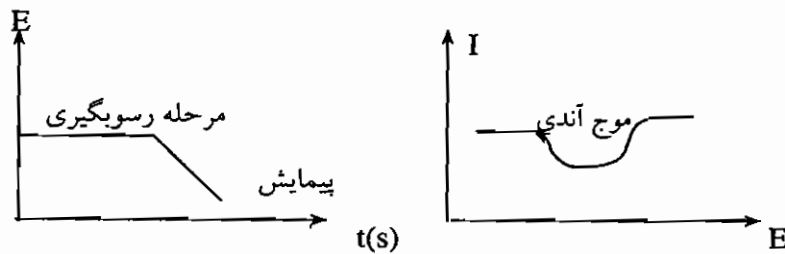


۲) پلاروگرافی جریان متناوب موج مربعی: این روش از نظر عملی کاملاً شبیه پلاروگرافی موج سینوسی می‌باشد. با این تفاوت که پتانسیل الکتروود فقط در پایان عمر هر قطره جیوه، در دامنه محدودی مثبت یا منفی می‌شود.



« Stripping methods » روش‌های عریان‌سازی کاتدی

این روش یکی از بهترین و حساس‌ترین روش‌های ولتامتری به شمار می‌آید. مخصوصاً وقتی که غلظت نمونه بسیار ناچیز باشد. تمام این روش‌ها دارای دو مرحله بوده که همگی در مرحله اول مشابه می‌باشند. در مرحله اول در زمان مناسب گونه مورد اندازه‌گیری را روی سطح کاتد راسب می‌کنیم، سپس آنالیت راسب شده و تجمع یافته روی سطح کاتد توسط یک موج آندی با استفاده از روش‌های ذکر شده، اندازه‌گیری کمی می‌شود.



۶-۹ - تست‌های طبقه‌بندی شده فصل پلاروگرافی

۱ - نقش الکتروولیت حامل در پلاروگرافی عبارت است از: (۱۳۶۹)

- (۱) حذف maximum ها
(۲) حذف جریان مهاجرت آنالیت
(۳) حذف موج‌های اکسیژن
(۴) تأمین جریان مهاجرت آنالیز

۲ - در پلاروگرافی، انتقال جرم در محلول تحت اثر کدام یک از نیروهای زیر انجام می‌گیرد؟

- (۱) الکتروستاتیک
(۲) الکتروستاتیک + مکانیکی + نفوذ
(۳) نفوذ
(۴) نفوذ + مکانیکی

۳ - جریان مهاجرت در پلاروگرافی مربوط به کدام یک از موارد زیر است؟ (۱۳۶۷)

- (۱) جریانی که در الکتروده قطره‌ای جیوه در اثر حرکت سطح قطره جیوه به وجود می‌آید.
(۲) جریانی که در اثر حرکت یون مورد سنجش به طرف الکتروده، تحت میدان الکتریکی حاصل می‌شود.
(۳) جریانی که در اثر حرکت مایع اطراف الکتروده جامد به وجود می‌آید.
(۴) جریان که در اثر نفوذ یون مورد سنجش به سمت الکتروده به وجود می‌آید.

۴ - در یک روش پلاروگرافی جریان حدی به وسیله: (۱۳۷۶)

- (۱) سرعت انتقال جرم که خود تابع سرعت انتقال الکترون است، کنترل می‌شود.
(۲) سرعت انتقال جرم که خود بستگی به غلظت گونه مورد آزمایش دارد، کنترل می‌شود.
(۳) سرعت مهاجرت یون‌ها تحت نیروی استاتیکی کنترل می‌شود.
(۴) سرعت انتقال الکترون کنترل می‌شود.

۵ - باید پلاریزاسیون غلظتی را در روش‌های الکتروگراویمتری و در روش‌های ولتامتری داد. (۱۳۸۲)

- (۱) کاهش - کاهش
(۲) افزایش - افزایش
(۳) کاهش - افزایش
(۴) افزایش - کاهش

۶ - 10 میلی‌لیتر محلول حاوی Cd^{2+} 10^{-2} مولار را در مدت 10 دقیقه در سطح الکتروده جیوه پلاروگرافی می‌نماییم. اگر

$i_d = 10^{-6}$ mA باشد درصد کاهش کادمیم چقدر است؟

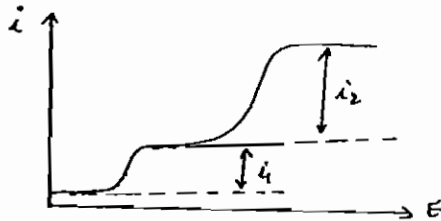
- (۱) 1% (۲) 5×10^{-3} % (۳) 3.1×10^{-5} % (۴) هیچکدام

۷ - پلاروگرام مربوط به مخلوطی از Fe^{3+} , Fe^{2+} دارای دو موج با ارتفاع 15, 45 میکروآمپر می‌باشد نسبت غلظت

Fe^{3+} , Fe^{2+} در این مخلوط چگونه است؟ ضریب نفوذ Fe^{3+} , Fe^{2+} با هم برابر است.

- (۱) $[Fe^{2+}] = 3[Fe^{3+}]$
(۲) $[Fe^{2+}] = 2[Fe^{3+}]$
(۳) $[Fe^{3+}] = [Fe^{2+}]$
(۴) $[Fe^{3+}] = 2[Fe^{2+}]$

۸- مخلوطی از Tl^{3+} ، Tl^{+} پلاروگرامی به شکل مقابل دارد. اگر $i_2 = 2i_1$ باشد، غلظت $[Tl^{+}]$ چند برابر غلظت $[Tl^{3+}]$ است؟



- (۱) $\frac{1}{2}$
 (۲) 1
 (۳) 2
 (۴) 3

۹- 25 میلی لیتر محلول حاوی Ni^{2+} در پلاروگرافی جریان مستقیم، جریانی برابر $i_d = 2.36 \text{ mA}$ ایجاد می کند. در صورتی که 0.5000 میلی لیتر محلول حاوی 2.7 mM نیکل (II) به این محلول اضافه گردد، i_d برابر 3.79 mA می گردد. غلظت نیکل در نمونه مجهول برابر است با:

- (۱) 0.090 M (۲) 0.180 M (۳) 0.40 M (۴) 0.900 M

۱۰- کدام یک از موارد زیر صحیح نیست؟

- (۱) پتانسیل نیم موج، پتانسیلی است که در آن جریان نفوذی به نصف مقدار نهایی خود رسیده باشد.
 (۲) پتانسیل نیم موج، پتانسیلی است که در آن نصف گونه الکتروفعال در اثر عبور جریان کاهش شده باشد.
 (۳) پتانسیل نیم موج، پتانسیلی است که برای هر سیستم خاص مقداری ثابت بوده و بستگی به عواملی نظیر الکترولیت دارد.
 (۴) پتانسیل نیم موج، را می توان از روی موج پلاروگرام اندازه گیری کرد و در جهت شناخت کیفی گونه الکتروفعال به کار برد.
 ۱۱- یون های فلزی را که پتانسیل کاهش منفی دارند، اغلب می توان از محلول های اسیدی در سطح یک الکتروود جیوه ای کاهش داد؛ زیرا اضافه ولتاژ مربوط به کاهش یون هیدروژن بر روی الکتروود جیوه بسیار کم است.

- (۱) درست (۲) نادرست

۱۲- با پلاروگرافی یک ترکیب افزایشی و از روی پلاروگرام حاصل، چگونه می توان در مورد تند یا کند بودن واکنش الکترودی نظر داد؟ (۱۳۸۰)

- (۱) با اندازه گیری $\frac{E_1}{2}$

(۲) با تعیین شیب خط حاصل از نمایش تغییرات E_{DME} بر حسب $\log\left(\frac{id-C}{i}\right)$ با معلوم بودن n

(۳) با تعیین شیب خط حاصل از نمایش تغییرات E_{DME} بر حسب $\log\left(\frac{id-i}{i}\right)$

(۴) با تعیین عرض مبدأ خط حاصل از نمایش تغییرات $\log\left(\frac{id-i}{i}\right)$

۱۳ - وقتی که یک الکتروود قطره‌ای جیوه (DME) در محلول بافری $\text{PH} = 2.5$ قرار دارد واکنش برگشت پذیر ذیل انجام و

پتانسیل نیم - موج -0.3497 را خواهد داشت. $E_{1.2}^{\text{E}}$ را در $\text{PH}=7.0$ پیش بینی نمایند. (۱۳۸۳)

(فرض کنید که ضریب نفوذ A , B برابرند) $A + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons B$

(۱) -0.698 V (۲) -0.615 V (۳) -0.596 V (۴) -0.569 V

۱۴ - در رابطه با جمله « الکتروود قطره جیوه (DME) نسبت به یک الکتروود پلاتین دارای امتیازات زیر است » کدام یک از عبارات

زیر صحیح نمی باشد؟ (۱۳۷۸)

(۱) سطح الکتروود تکرار پذیر است.

(۲) لایه انتشار نازک باقی می ماند.

(۳) اضافه ولتاژ (Over Voltage) هیدروژن روی الکتروود بالا می باشد.

(۴) الکتروود DME به طور مساوی هم به عنوان کاتد و هم به عنوان آند قابل استفاده است.

۱۵ - جریان ته مانده (Residual current) در پلاروگرافی چگونه به وجود می آید؟ (۱۳۷۲)

(۱) از الکتروولیز آثار اکسیژن باقیمانده در محلول

(۲) از همرفت ناشی از افتادن قطرات جیوه

(۳) از تغییر ساختار لایه دوگانه الکتريکی

(۴) از الکتروولیز آثار ناخالصی ها و باردار شدن لایه دوگانه الکتريکی

۱۶ - در روش پلاروگرافی از محلول مورد آزمایش قبل از اندازه گیری یک گاز بی اثر جهت خارج کردن اکسیژن از محلول عبور

می دهند زیرا؟ (۱۳۶۸)

(۱) یون ها توسط اکسیژن محلول اکسیده می گردند.

(۲) اکسیژن مانع ایجاد پلاریزاسیون غلظتی می گردد.

(۳) اکسیژن محلول در آب تولید موج پلاروگرافی می کند که سایر امواج را می پوشاند.

(۴) هیچ کدام

۱۷ - در پلاروگرافی ضربه ای تفاضلی پالس اندازه گیری می شود. (۱۳۷۲)

(۱) اختلاف شدت جریان در ابتدا و انتهای

(۲) اختلاف جریان قبل از اعمال پالس و در آخر عمر

(۳) شدت جریان در زمان کوتاهی در آخر عمر

(۴) شدت جریان در کل زمان اعمال

۱۸ - در پالس پلاروگرافی تفاضلی (dpp) از شدت جریان در اواخر عمر قطره نمونه برداری می شود زیرا (۱۳۸۲)

(۱) مقدار جریان خازنی (غیرفاراده ای) در اواخر عمر قطره بیشتر و جریان انتشار اندک است.

(۲) هر دو جریان خازنی (غیر فزاده ای) و انتشار در اواخر عمر قطره از مقدار بالایی برخوردارند.

(۳) مقدار جریان انتشار در اواخر عمر قطره بسیار بالا است.

(۴) مقدار جریان خازنی (غیرفاراده ای) در اواخر عمر قطره بسیار اندک است.

۱۹ - در پلاروگرافی ضربه‌ای تفاضلی اندازه‌گیری جریان چه موقع انجام می‌شود؟ (۱۳۸۳)

(۱) به‌طور پیوسته

(۲) در انتهای عمر قطره

(۳) قبل از اعمال ضربه

(۴) قبل از اعمال ضربه و انتهای عمر قطره

۲۰ - در (DPP) Differential - polarography تغییرات شدت جریان (Δi) بر حسب پتانسیل اعمال شده به الکتروود شناساگر

رسم می‌شود. Δi عبارت است از اختلاف شدت جریان بین: (۱۳۷۰)

(۱) لحظه‌ای قبل از شروع Pulse و لحظه‌ای قبل از اتمام آن برای هر قطره جیوه

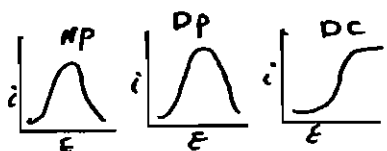
(۲) شروع پیمایش (Scan) و پایان آن

(۳) جریان باقی‌مانده (Residual Current) و جریان حد (limiting Current)

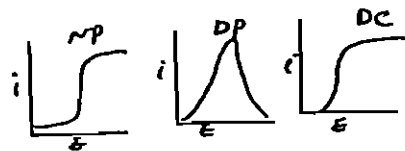
(۴) هیچکدام

۲۱ - شکل پلاروگرام یک گونه احیا شونده با روش‌های پلاروگرافی DC, Normal Pulse (NP), Differential Pulse (DP) یا

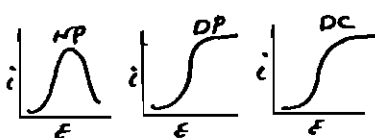
کدام مورد مطابقت دارد؟



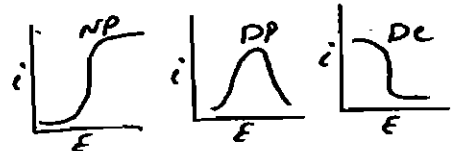
(۲)



(۱)



(۴)



(۳)

۲۲ - کدام یک از عبارات زیر در مورد روش پلاروگرافی پالس تفاضلی (DPP) صحیح است؟ (۱۳۷۸)

(۱) در روش فوق، جریان فقط در اواخر عمر قطره جیوه اندازه‌گیری می‌شود.

(۲) در این روش، دامنه پالس‌ها ثابت است.

(۳) در روش فوق، دامنه پالس‌ها با افزایش عمر قطره افزایش می‌یابد.

(۴) در روش فوق، اختلاف جریان بین قطره‌های جیوه اندازه‌گیری می‌شود.

۲۳ - در یک اندازه‌گیری به روش پلاروگرافی پالس تفاضلی (Differential Pulse Polargraphy) ارتفاع پیک حاصل از 20.0

میلی‌لیتر نمونه 15.0 میکروآمپر است. با افزایش 100 میکرو لیتر از استاندارد 100 ppm به همان نمونه مقدار جریان به 20.0

میکرو آمپر افزایش می‌یابد. غلظت گونه مورد نظر بر حسب ppm چقدر است؟

(۴) 6.0

(۳) 3.0

(۲) 2.0

(۱) 1.5

۲۴ - حساسیت بالای پالس پلاروگرافی تفاضلی (DPP) نسبت به پلاروگرافی معمولی از حذف جریان زمینه

(Residual current) به کدام طریق حاصل می‌شود؟ (۱۳۷۹)

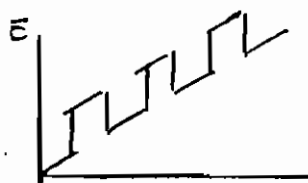
(۱) تفریق جریان‌های نمونه برداری شده در مراحل قبل از اعمال پالس و اواخر عمر هر پالس

(۲) نمونه‌برداری از جریان در اواخر عمر هر پالس

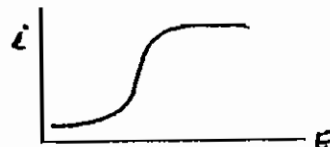
(۳) نمونه‌برداری از جریان قبل از اعمال پالس

(۴) اعمال پالس‌های با دامنه ثابت به هر قطر جیوه

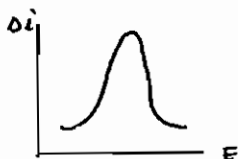
۲۵ - کدام گزینه نشان دهنده ولتاموگرام پلاروگرافی پالسی مشتقی (DPP) می باشد: (۱۳۸۰)



(۲)



(۱)



(۴)



(۳)

۲۶ - در ولتامتری جریان سازی آندی (Anodic stripping Voltammetry) میکرو الکتروود در مرحله رسوب گذاری به عنوان و

در مرحله عادی سازی به عنوان عمل می کند. (۱۳۷۵)

- (۱) آند - کاتد (۲) آند - آند (۳) کاتد - کاتد (۴) کاتد - آند

۲۷ - از روش های الکتروشیمیایی زیر کدام یک از حساسیت بیشتری برخوردارند؟ (۱۳۷۶)

- (۱) پالس پلاروگرافی (۲) پلاروگرافی AC
(۳) ولتامتری چرخه ای Cyclic Voltammetry (۴) روش های Stripping

۲۸ - در روش های عادی سازی آندی (anodic stripping) میکرو الکتروود در مرحله رسوب گیری (۱۳۷۷)

- (۱) آند و در مرحله عاری سازی کاتد می باشد.
(۲) کاتد و در مرحله عاری سازی کاتد می باشد.
(۳) کاتد و در مرحله عاری سازی آند می باشد.
(۴) آند و در مرحله عاری سازی کاتد می باشد.

پاسخ نامه تشریحی فصل پلاروگرافی

- ۱ - گزینه ۲ صحیح می باشد.
- ۲ - گزینه ۳ صحیح می باشد.
- ۳ - گزینه ۲ صحیح می باشد.
- ۴ - گزینه ۲ صحیح می باشد.
- ۵ - گزینه ۳ صحیح می باشد.
- ۶ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

$$M = \frac{I \cdot t}{nF} \Rightarrow M = \frac{10 \times 60 \times 10^{-6}}{2 \times 96500} = 3.11 \times 10^{-9} \text{ mol}$$

$$\text{درصد کاهش کادمیم} = \frac{3.11 \times 10^{-9} \times 10^3}{10 \times 10^{-2}} \times 100 = \% 3.11 \times 10^{-5}$$

۷ - گزینه ۴ صحیح می باشد.

$$\text{موج اول} \Rightarrow \text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} \Rightarrow id_1 = 607 \text{ nm} \frac{2}{3} D \frac{1}{2} t \frac{1}{6} C \Rightarrow 15 = 607 \times 1 \times m \frac{2}{3} D \frac{1}{2} t \frac{1}{6} [\text{Fe}^{3+}]_{\text{اولیه}}$$

$$\text{موج اول} \Rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Fe}(s) \Rightarrow id_2 = 607 \times 2 \times m \frac{2}{3} D \frac{1}{2} t \frac{1}{6} \left([\text{Fe}^{3+}]_{\text{اولیه}} + [\text{Fe}^{2+}]_{\text{اولیه}} \right) = 45$$

$$\Rightarrow \frac{15}{45} = \frac{1}{3} = \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{2([\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe}^{2+}])} \Rightarrow [\text{Fe}^{3+}] = 2[\text{Fe}^{2+}]$$

۸ - گزینه ۴ صحیح می باشد.

۹ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

$$id_x = KC_x \Rightarrow 2.36 = KC_x$$

$$id_{x+s} = KC_{x+s} = K \left(\frac{C_x V_x + C_s V_s}{V_x + V_s} \right) \Rightarrow 3.79 = K \left(\frac{25C_x + 2.7}{25 + 0.5} \right)$$

$$\Rightarrow C_x = 0.17$$

۱۰ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

۱۱ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

۱۲ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

۱۳ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

$$E_{1,2} = E' - \frac{0.05916}{4} \log \frac{\frac{i}{K'}}{\left(\frac{id-i}{K} \right) [\text{H}^+]^4} \Rightarrow E_{\frac{1}{2}} = E'' - \frac{0.05916}{4} \log \frac{1}{[\text{H}^+]^4}$$

$$\Rightarrow E_{\frac{1}{2}} = E^{\circ} - \frac{0.05916}{4} \times 4 \times \text{PH} \Rightarrow \begin{cases} -0.349 = E^{\circ} - 0.05916 \log \frac{1}{[\text{H}^+]^4} \\ E_{\frac{1}{2}} = E^{\circ} - 0.05916 \times 7 \end{cases} \Rightarrow E_{\frac{1}{2}} = -0.061522$$

۱۴ - گزینه ۴ صحیح می باشد.

۱۵ - گزینه ۴ صحیح می باشد.

۱۶ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

۱۷ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

۱۸ - گزینه ۴ صحیح می باشد.

۱۹ - گزینه ۴ صحیح می باشد.

۲۰ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

۲۱ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

۲۲ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

۲۳ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

$$i_{d_x} = K C_x \Rightarrow 15 = K C_x$$

$$i_{d_{x+s}} = K \left(\frac{C_x V_x + C_s V_s}{V_x + V_s} \right) \Rightarrow 20 = K \left(\frac{C_x \times 20 + 0.1 \times 100}{20 + 0.1} \right)$$

$$\Rightarrow C_x = 1.47$$

۲۴ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

۲۵ - گزینه ۴ صحیح می باشد.

۲۶ - گزینه ۴ صحیح می باشد.

۲۷ - گزینه ۴ صحیح می باشد.

۲۸ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

فصل هفتم

تیتراسیون‌های آمپرومتری

۱-۲- مقدمه

در روش پلاروگرافی شدت جریان نفوذی فقط تابع سرعت نفوذ گونه الکترو اکتیو به سمت الکتروود شناساگر می‌باشد و این جریان به هیچ وجه تابع پتانسیل اعمال شده نمی‌باشد. سرعت نفوذ نیز تابع غلظت گونه آنالیت است. اگر بتوانیم به روشی غلظت گونه آنالیت را در محلول کاهش دهیم، جریان نفوذی کاهش پیدا می‌کند. این اساس تیتراسیون‌های آمپرومتری را تشکیل می‌دهد. در این روش، یک پتانسیل ثابت بین الکتروود شناساگر قابل پلاریزه و الکتروود مرجع غیر قابل پلاریزه برقرار شده و شدت جریان ایجاد شده متناسب با حجم تیتранت افزوده شده به محلول اندازه‌گیری می‌شود. چنانچه از شدت جریان تصحیح شده برای رسم منحنی تیتراسیون استفاده کنیم، منحنی تیتراسیون، مشابه با منحنی‌های تیتراسیون کنداکتومتری بوده و از منحنی‌های خطی تشکیل می‌شود که در نقطه اکی والان دارای شکست می‌باشد.

$$\text{شدت جریان اندازه‌گیری} = \text{شدت جریان تصحیح شده} \times \frac{V+v}{V}$$

$$\text{شدت جریان اندازه‌گیری} = \text{شدت جریان تصحیح شده} \times \frac{\text{total Volume}}{\text{Initial Volume}}$$

V: حجم تیتراشونده

v: حجم تیتранت

۲-۲- منحنی‌های تیتراسیون آمپرومتری

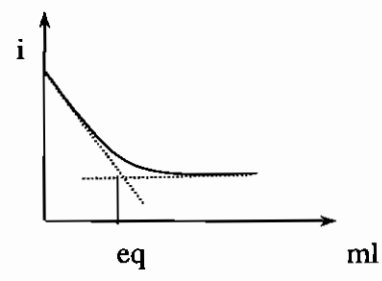
منحنی‌های تیتراسیون آمپرومتری را می‌توان معمولاً به یکی از سه شکل زیر مشاهده کرد:

۷-۲-۱- وقتی که فقط تیترو شونده گونه الکترو فعال باشد.

در اینجا پتانسیل بین کاتد و آنود در حدی تنظیم شده است که فقط تیترو شونده می تواند در الکتروود شناساگر واکنش اکسایش یا احیاء انجام دهد. برای مثال تیتراسیون سرب را با محلول استاندارد سولفات یا اگزالات در پتانسیل -1V در نظر می گیریم:

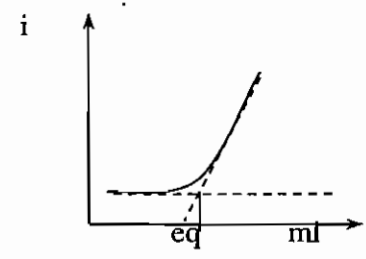
در این پتانسیل سرب الکترو فعال بوده و کاهش غلظت آن، به دلیل واکنش با سولفات یا اگزالات، جریان نفوذی را کاهش می دهد. بعد از نقطه اکی والان تیرانت اضافه الکترو فعال نبوده و افزایش غلظت آن، شدت جریان مدار را تغییر نمی دهد و شدت جریان در حدود صفر یا جریان باقی مانده خواهد بود.

انحنای ایجاد شده در منحنی در محدوده نقطه اکی والان، از انحلال رسوب سولفات سرب یا اگزالات سرب نتیجه می شود. (این انحناء نشان می دهد که این واکنش رسوبی، یک واکنش کامل نیست) بنابراین نقطه اکی والان را می توان از امتداد منحنی های خطی ابتدا و انتهای تیتراسیون به دست آورد.



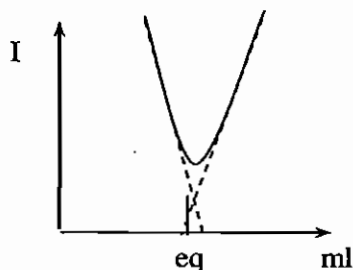
۷-۲-۲- وقتی که فقط تیرانت الکترو فعال باشد

برای مثال تیتراسیون Mg^{+2} را با $8-\text{H}$ هیدروکسی کینولین استاندارد در پتانسیل (-1.6V) بررسی می کنیم. در این پتانسیل فقط تیرانت قادر است در سطح الکتروود شناساگر واکنش الکترو شیمیایی داشته باشد. بنابراین، قبل از نقطه اکی والان شدت جریان مدار صفر یا در حدود جریان باقی مانده ولی بعد از نقطه اکی والان افزایش تیرانت، شدت جریان مدار را افزایش می دهد.

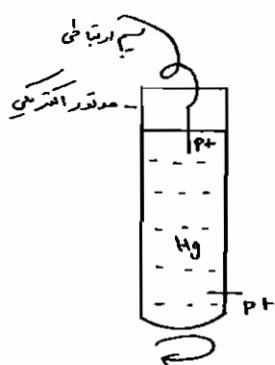


۷-۲-۳- وقتی که تیرانت و تیترو شونده به صورت گونه الکترو فعال عمل کنند

برای مثال تیتراسیون Pb^{+2} را توسط محلول استاندارد کرومات در پتانسیل (-1V) بررسی می کنیم. در این پتانسیل هر دو گونه الکترو فعال می باشند. بنابراین، قبل از نقطه اکی والان کاهش غلظت تیترو شونده موجب کاهش شدت جریان و بعد از نقطه اکی والان افزایش تیرانت، موجب افزایش شدت جریان مدار خواهد شد.



یکی از بهترین الکترودهای مورد استفاده در این روش DME می‌باشد که به علت مزایای ذکر شده در فصل قبلی در این روش نیز کاربرد گسترده‌ای دارد ولی از DME نمی‌توان در روندهای اکسایشی در پتانسیل‌های مثبت‌تر از +0.4 ولت نسبت به SCE استفاده کرد، زیرا جیوه اکسید شده و یک شدت جریان ثابت را در مدار ایجاد می‌کند. بهترین الکتروده مورد استفاده در روندهای اکسایشی پلاتین چرخان است.



این الکتروده یک تکه سیم پلاتین آب بندی شده در جداره یک لوله شیشه‌ای می‌باشد، ارتباط الکتریکی آن با مدار، از طریق جیوه برقرار می‌شود. این الکتروده با سرعت 600 دور در دقیقه در محلول چرخانده می‌شود تا بتواند به سرعت جریان ثابتی را در مدار ایجاد کند.

وقتی از این الکتروده استفاده شود، جریان به دست آمده تقریباً 20 برابر DME است. پس حساسیت روش افزایش می‌یابد. ولی از طرفی حساسیت اندازه‌گیری به ناخالصی‌ها نیز بیشتر می‌شود. به طوری که روش به مقادیر ناچیز اکسیژن نیز حساس می‌شود. عیب دیگر این الکتروده اضافه ولتاژ پایین H^+ روی سطح Pt است. پس، از این الکتروده فقط در روندهای اکسایشی که نمی‌توان از DME استفاده نمود، استفاده می‌کنیم.

۷-۳ - مزایای آمپرومتری

- 1- منحنی آمپرومتری را می‌توان خیلی سریع رسم کرد زیرا فقط داشتن چند نقطه در ابتدا و انتهای تیتراسیون برای رسم منحنی کافی است، بر خلاف پتانسیومتری و پلاروگرافی.
 - 2- به خوبی می‌توان برای انجام تیتراسیون‌های اسیدی - بازی که در آن‌ها هیدرولیز نمک چشمگیر است یا تیتراسیون‌های رسوبی که حلالیت رسوب بالاست یا تیتراسیون‌های کمپلکسومتری که پایداری کمپلکس کم است، استفاده کرد. در این موارد، روش‌های پتانسیومتری یا استفاده از معرف‌های رنگی خطای بالایی ایجاد می‌کند.
- ولی در این روش، فقط داشتن چند نقطه، ابتدای تیتراسیون (جایی که نسبت مولی تیتراشونده به تیرانت بالا می‌باشد) و چند نقطه در انتهای تیتراسیون (جایی که نسبت مولی تیرانت به تیتراشونده بالا می‌باشد) برای رسم منحنی کافی است. در این نقاط طبق اصل لوشاتلیه، واکنش کامل است.

۳- از این روش، به خوبی می‌توان برای سنجش محلول‌های رقیق استفاده کرد. در این محلول‌ها روش پتانسیومتری یا شناساگرهای رنگی دقیقی ندارد.

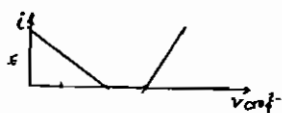
۴- وجود نمک‌های اضافه در نتیجه تیتراسیون تأثیری ندارد بلکه خودمان مقدار زیادی از آن را به عنوان الکترولیت حامل به محلول می‌افزاییم.

۵- بر خلاف پلاروگرافی خصوصیات لوله موئین و دمای محیط تأثیری بر نتایج ندارد.

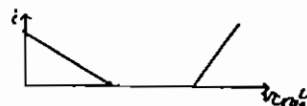
۶- بر خلاف روش پلاروگرافی می‌توان از ابزار ساده و ارزان قیمتی مثل یک ولت متر یا آمپر متر برای رسم این منحنی‌ها استفاده کرد.

۷-۴ - تست‌های طبقه‌بندی شده فصل آمپرومتری

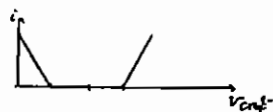
۱ - در تیتراسیون آمپرومتری محلول حاوی غلظت‌های یکسان از $Pb^{++} = Tl^{+}$ به وسیله محلول سنجیده کرومات و با استفاده از یک الکتروود شناساگر Pt با پتانسیل -0.48 ولت نسبت به SCE کدام منحنی زیر به دست می‌آید؟ (۱۳۷۱)



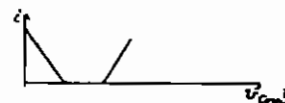
(۲)



(۱)



(۴)



(۳)

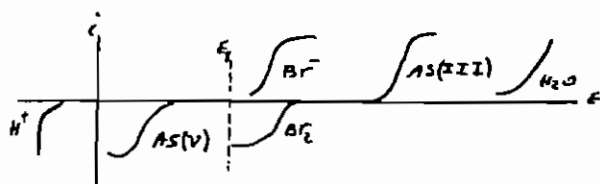
$$E_{Tl^{+}/Tl}^{\circ} = -0.34 \frac{V}{SHE}$$

$$E_{Pb^{2+}/Pb}^{\circ} = -0.013 \frac{V}{SHE}$$

$$E_{CrO_4^{2-}/Cr^{3+}}^{\circ} = 1.3 \frac{V}{SHE}$$

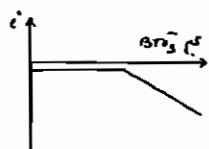
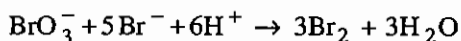
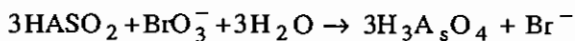
$$PK_{sp}(PbCrO_4) > PK_{sp}(Tl_2CrO_4)$$

۲ - نمودار شدت جریان پتانسیل $i=f(E)$ الکتروود پلاتین به صورت زیر است. (۱۳۶۹)

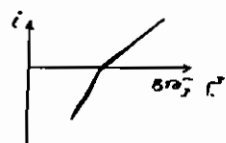


در پتانسیل اعمال شده E_1 کدام یک از نمودارهای زیر شکل صحیح منحنی تیتراسیون آمپرومتری را نشان می‌دهد؟

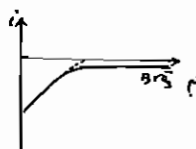
معادله واکنش‌ها در مورد سنجش (III) AS با واکنشگر BrO_3^- به صورت زیر می‌باشد:



(۲)



(۱)

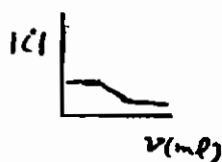


(۴)

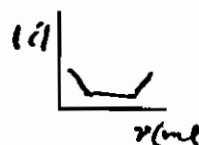


(۳)

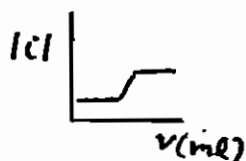
۳- کدام نمودار نشان‌دهنده تیتراسیون آمپرومتری مخلوطی از یون‌های Pb^{2+} , Ba^{2+} با محلول کرومات است؟
(در این تیتراسیون فقط سرب، الکترواکتیو است) و نیز $(K_{sp} BaCrO_4 = 10^{-14})$, $(K_{sp} PbCrO_4 = 10^{-10})$



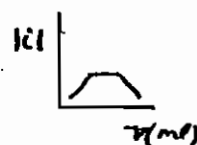
(۲)



(۱)



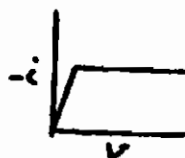
(۴)



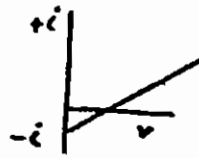
(۳)

۴- با توجه به واکنش‌های $VO_2^+ + 2H^+ \rightleftharpoons VO^{2+} + H_2O$ $E^{\circ} = 1.00 V$
هر گاه محلول VO_2^+ در محیط سولفوریک $Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$ $E^{\circ} = 0.60 V$

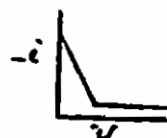
اسید و فسفریک اسید تیترا شود. در صورتی که تیتراسیون به روش آمپرومتری در پتانسیل 0.80 ولت دنبال شود. شکل منحنی تیتراسیون به صورت زیر خلاصه می‌شود:



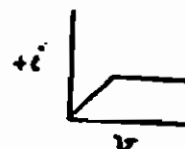
(۲)



(۱)



(۴)



(۳)

۵- از بین روش‌های الکتروشیمیایی تجزیه‌ای، کدام یک برای بررسی‌های کیفی نیز می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد؟ (۱۳۸۱)
(۱) هدایت‌سنجی (۲) الکترولیز (۳) آمپرومتری (۴) پلاروگرافی

پاسخ نامه تشریحی فصل آمپرومتری

۱ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

پتانسیل الکتروود -0.236Pt ولت نسبت به SCE می باشد. بنابراین، Pb^{2+} ، CrO_4^{2-} الکتروفعال در صورتی که Ti^+ غیر الکتروفعال است. مصرف تیترانت برای pb^{2+} دو برابر Ti^+ بوده و pb^{2+} به علت ایجاد رسوب پایدارتر، ابتدا تیتر می شود.

۲ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

از منحنی $i-E$ کاملاً آشکار است که فقط Br_2 الکتروفعال است. Br_2 از واکنش اضافه تیترانت با محصول واکنش تیتراسیون به دست می آید. یعنی پس از eq ، بنابراین پس از eq باید جریان افزایش یابد.

۳ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

ابتدا Ba^{2+} و سپس pb^{2+} توسط تیترانت و واکنش می کنند

۴ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

قبل از نقطه eq گونه Vo_2^+ و پس از eq گونه Fe^{2+} الکتروفعال است.

۵ - گزینه ۴ صحیح می باشد.

فصل هشتم

تیتراسیونهای بی آمپرومتری یا آمپرومتری با دو الکترو شناساگر قابل پلاریزه

۸-۱- مقدمه

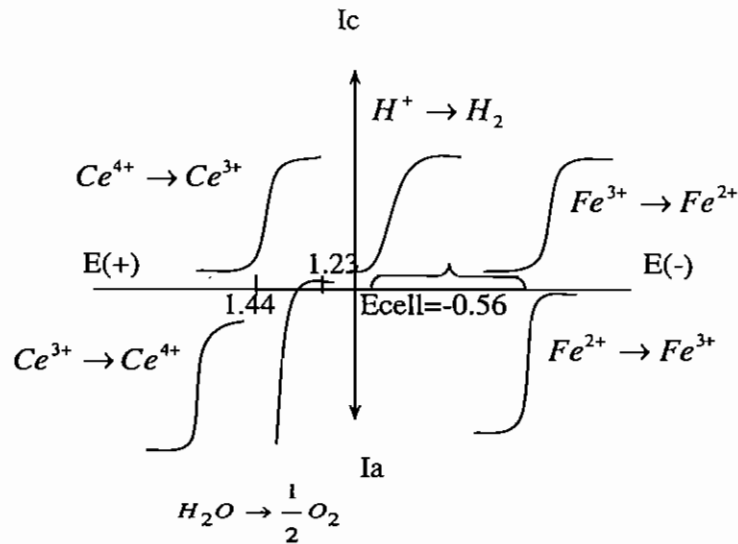
در این روش، با ایجاد یک پتانسیل ثابت بین دو الکتروود شناساگر قابل پلاریزه کاملاً یکسان شدت جریان حاصل اندازه‌گیری می‌شود. در این روش پتانسیل کوچک و ثابتی در حدود 50 تا 500 میلی ولت بین دو الکتروود شناساگر (معمولاً دو الکتروود کوچک پلاتینی) برقرار شده و شدت جریان حاصل (در حالی که محلول به طور یکنواخت هم زده می‌شود)، نسبت به حجم افزوده شده تیترانت اندازه‌گیری می‌شود. شرط لازم و کافی برای انجام تیتراسیون بی‌آمپرومتری این است که حداقل یکی از مواد اولیه تیترانت یا تیترا شونده یا محصولات عمل در سطح الکتروودها به صورت زوج اکسایشی - کاهش‌ی برگشت پذیر عمل کند (دارای سیستم برگشت‌پذیر باشد).

۸-۲- منحنی‌های تیتراسیون بی‌آمپرومتری

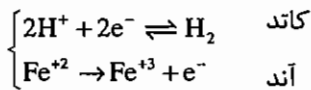
منحنی‌های تیتراسیون بی‌آمپرومتری را معمولاً می‌توان به یکی از سه شکل زیر مشاهده کرد:

۸-۲-۱- وقتی که تیترانت و تیترا شونده هر دو دارای سیستم برگشت پذیر باشند

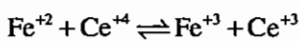
برای مثال تیتراسیون Fe^{+2} را توسط محلول استاندارد Ce^{+4} بررسی می‌کنیم. منحنی $i-E$ یا شدت جریان پتانسیل برای چنین مخلولی به صورت زیر می‌باشد:



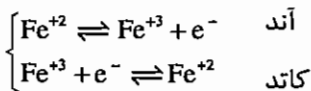
اگر پتانسیل 100 mV بین کاتد و آنود برقرار شود، واکنشی که می‌تواند در ابتدای تیتراسیون انجام شود و منجر به عبور شدت جریان از این سیستم شود عبارت است از:



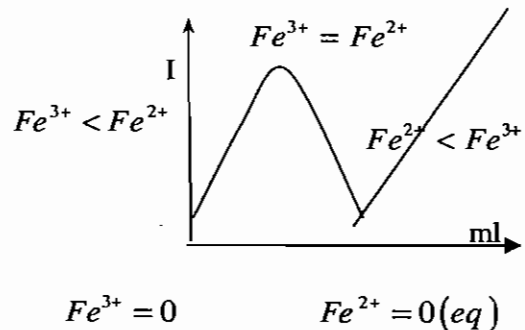
ولی اختلاف پتانسیل 0.1V (100mV) موجود کمتر از حدی است که برای انجام واکنش‌های فوق در سطح الکترودها لازم می‌باشد. در نتیجه در ابتدای تیتراسیون شدت جریان مدار صفر یا در حدود جریان باقی مانده خواهد بود. با افزایش اولین حجم تیترانت واکنش زیر اتفاق می‌افتد.



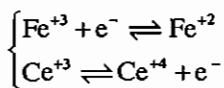
بنابراین با ایجاد شدن Fe^{+3} سیستم برگشت‌پذیر زیر می‌تواند در سطح الکترودها واکنش داشته باشد.



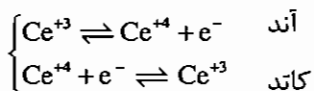
همان‌طور که از نمودار $i-E$ آشکار است انجام واکنش یک زوج اکسایشی - کاهش‌پذیر در سطح الکترودها به کمترین پتانسیل پیل محتاج است. بنابراین محتمل‌ترین و سریع‌ترین واکنش، واکنش فوق است، چون کمترین E را لازم دارند. پس با افزایش تیترانت و انجام واکنش فوق شدت جریانی از سیستم عبور می‌کند که مقدار این شدت جریان به گونه‌ای وابسته است که غلظت کمتری دارد. زیرا، هرچه یک گونه غلظت کمتری داشته باشد، الکتروود مورد نظر آن گونه زودتر پلاریزه می‌شود و شدت جریان سل را محدود می‌کند. در تیتراسیون فوق قبل از نیمه راه نقطه پایان غلظت Fe^{+3} کمتر از Fe^{+2} می‌باشد. بنابراین، شدت جریان مدار تابع غلظت Fe^{+3} یا الکتروود کاتد می‌باشد.



پس از نیمه راه نقطه پایانی غلظت Fe^{2+} کمتر از Fe^{3+} می‌شود. بنابراین، شدت جریان مدار تابع غلظت Fe^{2+} و پلاریزه شدن آند می‌باشد. هرچه تیرانت بیشتری به محلول افزوده شده شدت جریان مدار کاهش بیشتری خواهد داشت، تا اینکه به نقطه پایانی برسیم. در نقطه پایانی محلول فقط شامل Fe^{3+} و Ce^{+3} می‌باشد. انجام واکنش‌های زیر در سطح الکتروودها نیاز به پتانسیل بالایی داشته بنابراین شدت جریان مدار حدود جریان باقی مانده می‌ماند. این واکنش‌ها انجام نمی‌شوند چون نیاز به پتانسیل بیشتری دارند:



پس از نقطه پایانی، زوج اکسایشی - کاهش‌ی زیر می‌تواند شدت جریان مدار را تحت کنترل داشته باشد:



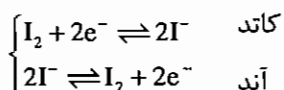
اختلاف پتانسیل این واکنش ناچیز است و 100mV قادر به انجام این واکنش زوج اکسایشی - کاهش‌ی برگشت پذیر می‌باشد. شدت جریان مدار تابع غلظت Ce^{+4} می‌باشد. بنابراین، هرچه غلظت Ce^{+4} بیشتر شود، (تیرانت اضافه) شدت جریان مدار افزایش می‌یابد. به شرط استفاده از شدت جریان تصحیح شده بعد از ماکزیمم، شدت جریان خطی خواهد بود.

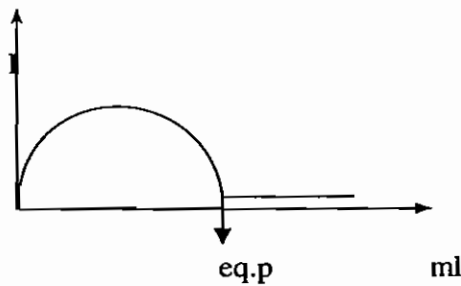
$$\text{حجم کل} \times \left(\frac{V+v}{v} \right) = \text{شدت جریان اندازه‌گیری شده} = \text{شدت جریان تصحیح شده}$$

حجم اولیه

۸-۲-۲- وقتی که فقط تیر شونده یا تیرانت دارای سیستم برگشت پذیر باشند

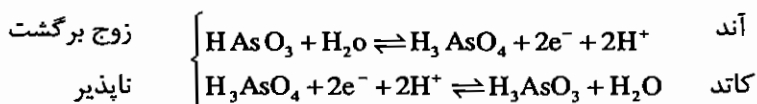
برای مثال، تیتراسیون محصول ید را توسط محلول استاندارد ید از آرسنیک III بررسی می‌کنیم: طبق مطالب گفته شده قبل از نقطه eq شدت جریان مدار تابع زوج اکسایشی - کاهش‌ی پذیر I_2 و I^- مطابق با واکنش‌های زیر است:





پس از نقطه eq، زوج اکسایشی - کاهش‌ی برگشت ناپذیر As^{+3} و As^{+5} دیگر قادر نخواهند بود در اختلاف پتانسیل ناچیز (100mV) موجود شدت جریانی را از مدار عبور دهند. زیرا واکنش‌های زیر به علت اضافه ولتاژ با سرعت مناسبی در سطح الکترودها انجام نخواهند شد.

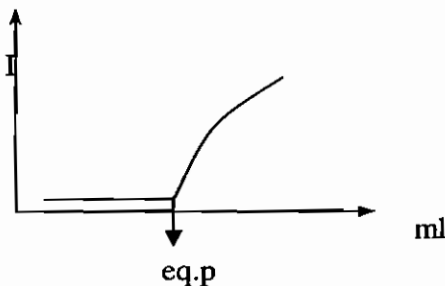
بنابراین، پس از نقطه اکی والان، شدت جریان مدار صفر یا در حدود جریان باقی مانده خواهد بود و افزایش تیترانت تأثیری روی i ندارد.



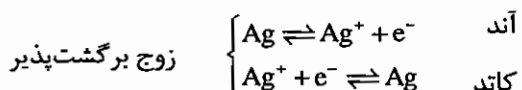
۱-۲-۳- وقتی که تیترانت دارای سیستم برگشت پذیر باشد

برای مثال تیتراسیون As^{+3} (H_3AsO_3) را توسط محلول ید بررسی می‌کنیم. به سادگی می‌توان نتیجه گرفت که منحنی تیتراسیون زیر به دست خواهد آمد.

تیتراسیون‌های بی‌آمپرومتری را می‌توان به خوبی با دستگاه‌های پلاروگراف انجام داد. ولی وسایل ساده‌ای مثل یک باطری و یا یک آمپر متر نیز می‌تواند برای انجام این تیتراسیون‌ها کافی باشد. از روش تیتراسیون بی‌آمپرومتری می‌توان به خوبی به عنوان شناساگر نقطه پایانی در تیتراسیون‌های رسوبی یا اندازه‌گیری‌های کولومتری استفاده کرد.



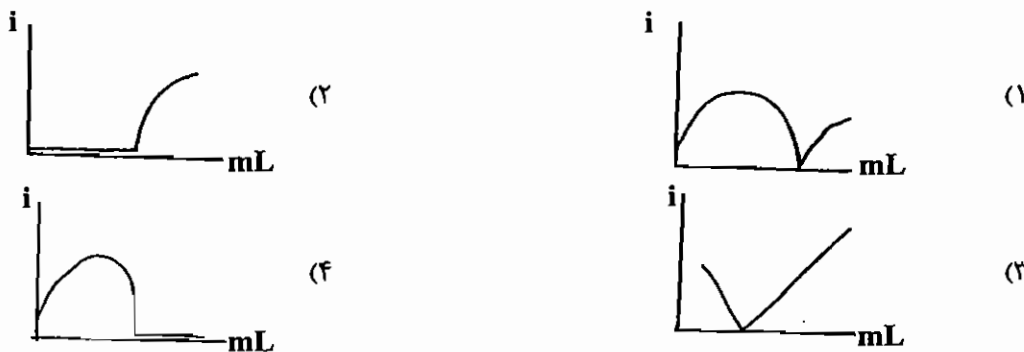
در تیتراسیون‌های رسوبی با یون نقره به سادگی می‌توان از دو الکتروود کوچک نقره به عنوان الکتروود شناساگر استفاده کرد. برای مثال، تیتراسیون Ag^+ توسط Cl^- :



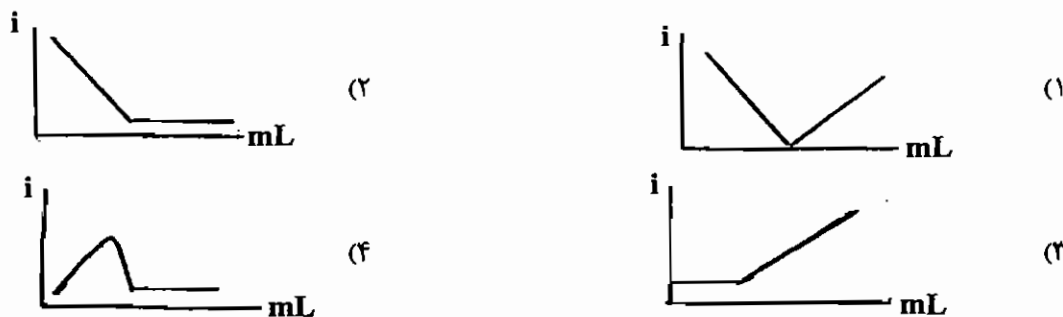
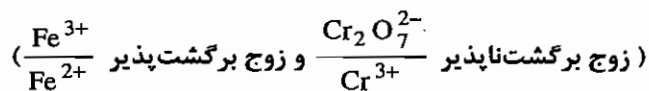
کاربرد روش بی‌آمپرومتری در اندازه‌گیری‌های یون ید، بسیار متداول می‌باشد. یکی از مهم‌ترین کاربردهای آن تعیین مقدار آب در ترکیبات صنعتی به روش کارل فیشر می‌باشد.

۸-۳ - تست های طبقه بندی شده فصل بی آمپرومتری

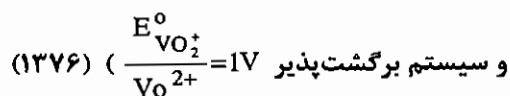
۱ - جسم S توسط حرف T به طریق Biamperometry تیترا شده و تولید محصول P را می نماید. در صورتی که فقط واکنش شیمیایی جسم S برگشت پذیر (تنها S الکترواکتیو) باشد منحنی تیتراسیون مربوطه کدام یک از شکل های زیر را خواهد داشت؟ (۱۳۶۸)



۲ - از کاربرد روش بی آمپرومتری با $\Delta E = 100 \text{ mV}$ برای تشخیص پایان تیتراسیون Fe^{2+} به وسیله کرومات کدام منحنی به دست می آید؟ (۱۳۷۵)

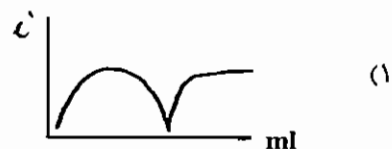
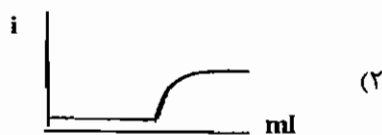


۳ - منحنی تیتراسیون بی آمپرومتری (آمپرومتری با الکتروود پلاریزه) محلول حاوی غلظت های برابر از V^{3+} ، Sn^{2+} با محلول وانادات (VO_2^+) دارای کدام شکل زیر است؟ (سیستم برگشت پذیر $\frac{E_{\text{Sn}^{4+}}^0}{S_n^{2+}} = 0.14 \text{ V}$ و سیستم برگشت پذیر $\frac{E_{\text{VO}_2^+}^0}{\text{V}^{3+}} = 0.36$)



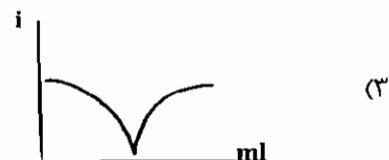
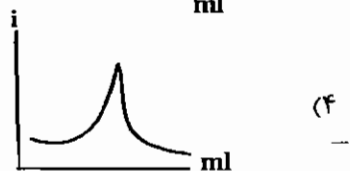
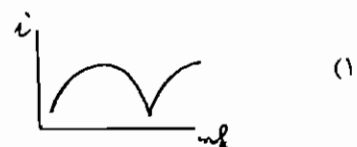
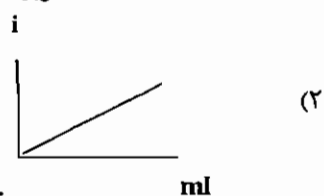
۴ - به کارگیری روش بی‌آمپرومتری با استفاده از الکتروود Hg برای تشخیص پایان تیتراسیون محلولی از Zn^{2+} با محلول سنجیده EDTA در حضور مقدار کمی از کمپلکس HgY^{2-} کدام منحنی را به دست می‌دهد؟ (۱۳۸۰)

(غیر الکتروفعال: Zn^{2+} و سیستم برگشت‌پذیر $\frac{Hg^{2+}}{Hg}$ و $\log K_{ZnY^{2-}} > \log K_{HgY^{2-}}$)



۵ - از روش بی‌آمپرومتری برای تیتراسیون $Fe^{2+} + Ce^{4+} \rightarrow Fe^{3+} + Ce^{3+}$ استفاده شده است. کدام منحنی برای این تیتراسیون صحیح می‌باشد؟ (۱۳۸۱)

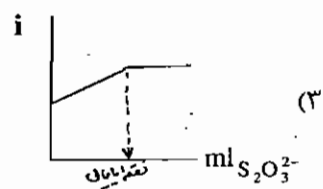
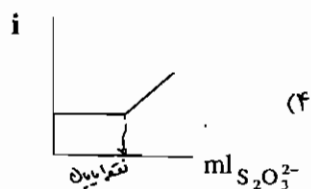
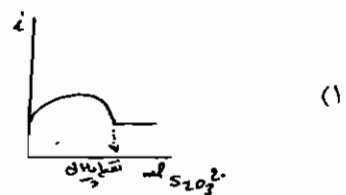
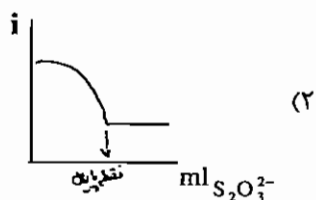
$$\frac{E^{\circ}_{Fe^{3+}}}{Fe^{2+}} = 0.721, \quad \frac{E^{\circ}_{Ce^{4+}}}{Ce^{3+}} = 1.44$$



۶ - محلولی از I_3^- با غلظت کم مقدار خیلی اضافی از KI در دست است. شکل منحنی تیتراسیون بی‌آمپرومتری این محلول با

محلول سدیم لیتر سولفات کدام است؟ (سیستم $\frac{I_3^-}{I^-}$ برگشت‌پذیر و سیستم تیو سولفات / تتراتیونات غیر برگشت‌پذیر است)

(۱۳۸۲)



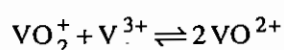
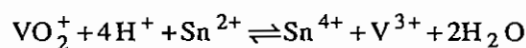
پاسخ‌نامه تشریحی فصل بی‌آمپرومتری

۲- گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

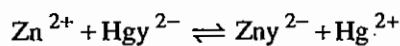
۲- گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

۳- گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

E° ها نشان می‌دهد که VO_2^+ دو مرحله احیاء شدن را می‌توان انجام دهد.



۴- گزینه ۳ صحیح می‌باشد.



EDTA ابتدا با Zn^{2+} آزاد واکنش کرده و سپس با مقدار ناچیز Hg^{2+} آزاد شده واکنش خواهد نمود چون فقط Hg^{2+} الکتروفعال است کاهش غلظت آن جریان مدار را کاهش می‌دهد.

۵- گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

۶- گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

I^- با غلظت بالا در سطح آند و I_3^- با غلظت کم در سطح کاتد واکنش خواهد نمود. واکنش I^- تأثیری بر شدت جریان مدار نداشته ولی واکنش I_3^- مقدار شدت جریان را کاهش خواهد داد.

فصل اول

طیف سنجی مرئی - ماوراء بنفش UV - Vis

۱-۱- اسپکتروفتومتری

در این روش، برای آنالیز کیفی و کمی گونه‌ها از تابش‌های نورانی در محدوده تابش‌های مرئی و ماوراء بنفش استفاده می‌شود. تابش‌های مورد استفاده در این روش از 50-800nm می‌باشند. این ناحیه خود به سه قسمت تقسیم می‌شود:

۱- از 50-200nm به نام ماوراء بنفش خلأ (vacuum) UV در این ناحیه اکسیژن دارای جذب می‌باشد بنابراین، تمام مراحل طیف سنجی باید در شرایط انجام گیرد.

۲- از 200-400 nm به نام ماوراء بنفش نزدیک یا Near UV

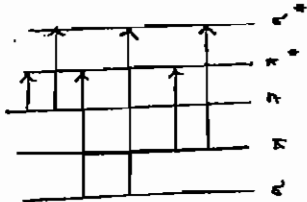
۳- از 400-800 nm مرئی visible.

این ناحیه از طیف سنجی از نظر کاربردی بسیار محدود می‌باشد، زیرا بیشتر ترکیبات آلی و معدنی در این ناحیه کاملاً شفاف هستند. بنابراین، استفاده از این روش طیف سنجی اختصاص به ترکیبات محدودی دارد ولی اطلاعات این روش چنانچه با اطلاعات به دست آمده از NMR, IR همراه شود، راه‌گشای خوبی برای دستیابی به ساختار گونه‌ها خواهد شد.

۱-۲- برانگیختگی الکترونی

جذب تابش در ناحیه UV-Vis منجر به برانگیختگی الکترونی روی ترازهای انرژی الکترونی خواهد شد. در اتم‌ها ترازهای انرژی الکترونی مجزا و کوانتیده می‌باشند. بنابراین، جذب تابش در این ناحیه منجر به خطوط طیفی بسیار باریک و مجزا می‌شود. ولی در مولکول‌ها بر روی هر تراز انرژی الکترونی، تعداد زیادی تراز چرخشی و ارتعاشی قرار می‌گیرد. بنابراین، در یک مولکول انتقال الکترونی می‌تواند هم زمان روی ترازهای انرژی الکترونی چرخشی و ارتعاشی انجام گیرد. این انتقالات خطوط طیفی متعدد و نزدیک به همی را

ایجاد می‌کند که دستگاه اسپکتروفتومتر توانایی تفکیک آنها را نخواهد داشت و مجموعه آنها را به صورت نوارهای طیفی پهن در حدود چندین 100nm نشان می‌دهد. در مولکول‌ها می‌توان به طور کلی ترازهای انرژی الکترونی را به صورت زیر نشان داد:



جهش‌های فوق، فقط در مولکول‌های ساده قابل بیان می‌باشد و در مولکول‌های آروماتیک جهش‌ها از الگوی فوق پیچیده‌تر می‌شوند. از جهش‌های نام برده فقط جهش‌های $\sigma \rightarrow \sigma^*$ و $\pi \rightarrow \pi^*$ از نظر قواعد انتخاب یا Selection Rule مجاز می‌باشند و بقیه جهش‌ها یا انجام نشده یا دارای شدت کمی می‌باشند.

جهش‌های $\sigma \rightarrow \sigma^*$ معمولاً زیر 200nm و متداول در ناحیه ماوراء بنفش خلأ دیده می‌شوند جهش‌های $\pi - \pi^*$ در صورت کانجوگه نبودن (عدم رزونانس) در ناحیه UV معمولی و در صورت کانجوگه بودن و شرکت در رزونانس می‌توانند در نواحی مرئی نیز مشاهده شوند.

برخی از گروه‌های عاملی هستند که خود در ناحیه UV-Vis دارای جذب نمی‌باشند. مانند $\text{C}=\text{O}, \text{OH}, \text{NH}_2$ ولی اگر این گروه‌های عاملی را بر روی ترکیبات جاذب نور در ناحیه UV-Vis استخلاف نمائیم، شدت جذب این ترکیبات را افزوده و طول موج پرتو جذب شده را به سمت نواحی با طول موج بلندتر منتقل می‌کنند. به این گروه‌های عاملی که همگی دارای زوج الکترون غیر پیوندی می‌باشند، گروه‌های اکسو کروم یا رنگیار (oxo - chrom) می‌گوییم. جفت الکترون غیر پیوندی این گروه‌ها می‌تواند در رزونانس ترکیبات جاذب نور، شرکت کرده و سطح انرژی آنها را کاهش دهد.

۱-۳- اصول طیف‌سنجی جذبی

تجربه نشان داده است که هرچه تعداد گونه‌های جاذب نور با طول موج معین، بیشتر شود میزان جذب نور افزایش خواهد یافت. از طرفی، هرچه گونه‌های جاذب نور با طول موج مورد نظر مؤثرتر عمل کنند یا تأثیر متقابل بیشتری داشته باشند، میزان جذب فزونی خواهد یافت.

در این مورد دو قانون وجود دارد:

۱) Beer Low

$$A \propto C \Rightarrow A = k_1 C$$

۲) Lambert Low $\Rightarrow A \propto b$ ضخامت سل $A = k_2 b$

از ادغام دو قانون فوق قانون بیرلامبرت نتیجه می‌شود:

$$A = k_1 k_2 b C \rightarrow A = \epsilon b C$$

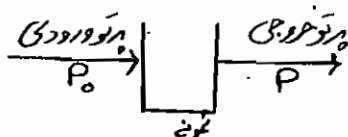
ε : ضریب جذب مولی $\frac{\text{lit}}{\text{mol.cm}}$ b : ضخامت سل cm C : غلظت $\frac{\text{mol}}{\text{lit}}$

اگر غلظت گونه را بر حسب واحد دیگری به غیر از مولار قرار دهیم رابطه فوق به صورت زیر درمی آید:

$A = a b c$

a: ضریب خاموشی

شرط جذب بودن نمونه $P_0 > P$



transmittance $T = \frac{P}{P_0}$ عبور $\rightarrow A = -\log T = -\log \frac{P}{P_0} = \epsilon b c$

در غلظت‌های بالای نمونه، قانون بیر دارای انحراف واقعی یا حقیقی خواهد شد. زیرا در غلظت‌های پایین، ε فقط تابع ماهیت نمونه و طول موج مورد مطالعه می‌باشد در صورتی که در غلظت‌های بالا، ε به تغییرات ضریب شکست محیط نیز حساس خواهد شد. بنابراین قانون بیر دارای انحراف خواهد شد.

همچنین قانون بیر می‌تواند دچار انحراف ظاهری نیز شود. انحراف ظاهری از قانون بیر معمولاً در موارد زیر اتفاق می‌افتد:

۱- وقتی که بین حلال و نمونه، کمپلکس حلال - حل شونده ایجاد شود.

۲- وقتی که بین تراز الکترونی پایه و بر انگیخته تبادلات حرارتی وجود داشته باشد.

۳- وقتی که برخورد تابش به نمونه موجب پدیده فلورسانس یا فسفرسانس شود.

۴- وقتی که برخورد تابش به نمونه موجب واکنش‌های فتوشیمیایی شود.

۴-۱- تأثیر حلال بر طیف‌سنجی UV - Vis

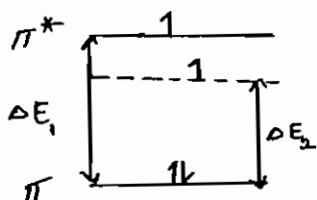
در طیف‌سنجی UV - Vis حلال از اهمیت بسیاری برخوردار است.

سه نوع از تأثیرات حلال بر نتایج این طیف‌سنجی دیده می‌شود:

۱- حلال مورد استفاده باید در ناحیه مورد مطالعه کاملاً شفاف باشد. زیرا هرگونه جذب توسط حلال موجب خطایی مثبت در اندازه‌گیری خواهد شد. حلال‌هایی که پیوندهای دوگانه یا جفت الکترون‌های غیرپیوندی ندارند، برای این نوع طیف‌سنجی کاملاً مناسبند. مثل H_2O ، CCl_4 ، CH_3OH و ...

۲- دومین اثر حلال، تأثیر آن بر ساختار نوار جذبی می‌باشد. حلال‌های قطبی قادرند با نمونه حل شده پیوندهای قطبی یا هیدروژنی ایجاد کرده، بنابراین طیف نمونه ساختار ظریف خود را از دست می‌دهد. در صورتی که حلال‌های غیرقطبی با نمونه تأثیر متقابلی نداشته و طیف نمونه مشابه طیف حالت گازی آن می‌باشد یعنی ساختار ظریف خود را حفظ کرده است.

۳- یک حلال، همچنین می‌تواند طول موج پرتو جذب شده توسط نمونه را به نواحی با طول موج بلندتر یا کوتاهتر جابه‌جا کند. در انتقالات $\sigma \rightarrow \sigma^*$ یا $\pi \rightarrow \pi^*$ یک حلال قطبی می‌تواند با الکترون احتمالی موجود در ترازهای σ^* یا π^* ایجاد پیوند کرده و انرژی این تراز را کاهش دهد.



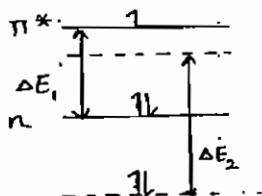
$\Delta E_2 < \Delta E_1$

$v_2 < v_1$

$$\lambda_2 > \lambda_1$$

بنابراین، در انتقالات $\sigma \rightarrow \sigma^*$ یا $\pi \rightarrow \pi^*$ یک حلال قطبی می‌تواند طول موج پرتو جذب شده را به نواحی با طول موج بلندتر انتقال دهد به این پدیده جابه‌جایی قرمز red shift یا باثوکرومیک شیفت (Bathochromic shift) گفته می‌شود.

در صورتی که در انتقالات $n \rightarrow \pi^*$ یا $n \rightarrow \sigma^*$ یک حلال قطبی می‌تواند با جفت الکترون تراز پایه پیوندهای بسیار محکم‌تری نسبت به تک الکترون احتمالی تراز برانگیخته داشته باشد.



$$\Delta E_2 > \Delta E_1$$

$$\nu_2 > \nu_1$$

$$\lambda_2 < \lambda_1$$

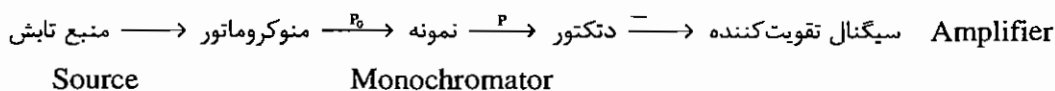
بنابراین، در انتقالات $n \rightarrow \pi^*$ یا $n \rightarrow \sigma^*$ یک حلال قطبی می‌تواند طول موج پرتو جذب شده را به نواحی با طول موج کوتاه‌تر جابجا کند. به این پدیده جابه‌جایی آبی Blue shift یا Hypsochromic shift گفته می‌شود.

۱-۵- اصول دستگاهی

ساده‌ترین دستگاه مورد استفاده در ناحیه UV - Vis دستگاه، رنگ‌سنج می‌باشد. در این دستگاه دکتور چشم انسان است. دستگاه‌های پیشرفته‌تر در این روش به دو دسته تقسیم می‌شود.

a - دستگاه تک پرتویی (Singl Beam)

در این دستگاه تابش نورانی در یک زمان فقط از یک مسیر و از نمونه یا حلال عبور خواهد کرد.



در این دستگاه، به علت ثابت نبودن شدت تابش منبع و هم‌چنین حساسیت دکتور نسبت به زمان، هیچ تضمینی برای یکسان بودن آن‌ها در اندازه‌گیری‌های نمونه در حلال وجود ندارد. بنابراین سنجش دقت کافی را نخواهد داشت. از طرفی برای اندازه‌گیری جذب نمونه و حلال باید دوبار طیف‌گیری کرد. یعنی روش وقت‌گیر است. ولی چون در هر لحظه 100% نور اولیه به نمونه یا حلال برخورد می‌کند در اندازه‌گیری‌های کمی، حساسیت بالایی دارد.

b - دستگاه دو پرتویی (Double Beam)

در این دستگاه، تابش نورانی در یک زمان از دو مسیر و از نمونه و حلال عبور می‌کند. بنابراین، روش دقت بالایی داشته و کاملاً سریع می‌باشد. این دستگاه‌ها از نظر طراحی به دو دسته تقسیم می‌شوند:

I - دستگاه دو پرتویی در زمان:

دکتور به نورهای متناوب حساس است. بنابراین شدت جذب را در دو حالت اندازه‌گیری کرده از یکدیگر کم کرده و برآیند آن را به سمت تقویت‌کننده و ثبات می‌رساند.

II - دستگاه دو پرتویی در فضا:

در این دستگاه اختلاف سیگنال ایجاد شده در دو دکتور به تقویت‌کننده و ثبات خواهد رفت.

۱-۵-۱- منبع تابش

بهترین و متداول‌ترین منبع تابش مورد استفاده در ناحیه مرئی، لامپ‌های تنگستن می‌باشند. این لامپ‌ها علاوه بر ناحیه مرئی، قسمتی از ناحیه UV نزدیک و IR نزدیک را نیز تولید می‌کنند.

بهترین منبع تابش مورد استفاده در ناحیه UV، لامپ‌های هیدروژن می‌باشد. در این لامپ‌ها یک تخلیه الکتریکی در اتمسفری از هیدروژن موجب تحریک این گاز شده و در نتیجه تابش پر شدتی در ناحیه UV ایجاد می‌شود. اگر محفظه فوق را توسط گاز دو تریوم، با فشار مناسب پر کنیم، تابشی پر شدت‌تر و پیوسته‌تر در ناحیه UV ایجاد خواهد شد. بنابراین، لامپ‌های دو تریوم، ایده‌آل‌تر از لامپ‌های هیدروژن عمل می‌کنند.

۱-۵-۲- منوکروماتور (تک فام ساز)

وظیفه یک واحد منوکروماتور، تک‌فام کردن نور پلی کروم اولیه است. سه دلیل، برای استفاده از تابش‌های تک‌فام در روش‌های طیف‌سنجی وجود دارد:

- ۱- با استفاده از تابش تک‌فام گزینش‌پذیری بیشتری در روش‌های تجزیه ایجاد می‌شود.
 - ۲- با استفاده از تابش تک‌فام، می‌توان احتمال تبعیت سیستم را از قانون بیرلامبرت بیشتر کرد.
 - ۳- وقتی که از تابش تک‌فام در ناحیه λ_{max} (طول موجی که نمونه حداکثر جذب را دارد) استفاده شود، حساسیت بیشتری در اندازه‌گیری ایجاد می‌شود.
- تک‌فام سازهای مورد استفاده در دستگاه‌های UV - Vis انواع مختلفی دارند. مهم‌ترین آن‌ها در ادامه دیده می‌شود:

a - صافی‌ها یا فیلترها

صافی‌ها از ساده‌ترین و ارزان‌ترین تک‌فام سازها به شمار می‌روند. صافی‌ها خود به دو دسته تقسیم می‌شوند:

I. صافی‌های جذبی یا رنگی

II. صافی‌های تداخلی

مشخصات یک صافی همیشه توسط طول موج حداکثر عبور آن (λ_{max}) و همچنین عرض موثر نوار شرح داده می‌شود. عرض موثر نوار حاصل از یک تک‌فام‌ساز، محدوده‌ای از طول موج است که در آن عبور به نصف مقدار حداکثر خود رسیده باشد.

صافی‌های جذبی

صافی‌های جذبی معمولاً با جذب کردن ناحیه‌ای از پرتوها آن را از نظر طول موج محدود می‌کنند. این صافی‌ها، معمولاً تشکیل شده‌اند از شیشه‌های رنگی یا رنگ معلق در ژلاتین که فضای داخلی یک محفظه شیشه‌ای به شکل ساندویچ را پر کرده است.

معمولاً صافی‌های شیشه‌ای، مقاومت حرارتی بیشتری نسبت به صافی‌های ژلاتینی نشان می‌دهند. نوع صافی دیگری نیز وجود دارد که به آن صافی قطع کننده یا صافی cut off گفته می‌شود. این صافی در ناحیه‌ای از طیف، عبوری نزدیک به 100 و در ناحیه دیگر عبوری نزدیک به صفر نشان می‌دهد. چنانچه این صافی را با یک صافی رنگی مزدوج کنیم، ناحیه‌ای نسبتاً باریک از نظر طول موج به دست خواهد آمد.

صافی‌های تداخلی

این صافی‌ها بر اساس تداخل امواج نورانی یا بر اساس دو بار منعکس شدن امواج نورانی و سپس تداخل آن‌ها کار می‌کنند. در این صافی‌ها قسمت اصلی صافی یک ماده دی‌الکتریک شفاف از جنس کلسیم فلورید یا منیزیم فلورید به ضخامت t می‌باشد که t طول موج عبوری از فیلتر را تعیین می‌کند. ساختمان یک صافی تداخلی به صورت زیر است:

$$\text{طول وتر مثلث قائم‌الزاویه} = \frac{t}{\cos \theta}$$

$$N\lambda' = 2 \frac{t}{\cos \theta} \text{ if } \theta=0 \rightarrow N\lambda' = 2t$$

$$\lambda = n\lambda'$$

N : مضرب صحیح λ' : طول موج در لایه دی‌الکتریک

n : ضریب شکست دی‌الکتریک

λ : طول موج در هوا

$$N = \frac{\lambda}{n} = 2t \Rightarrow \lambda = \frac{2tn}{N}$$

مرتبه تداخل طول موج عبوری از فیلتر

وقتی که یک دسته پرتو موازی به اولین منابع نیم شفاف فلزی برخورد می‌کند، قسمتی از آن به داخل اتمسفر منعکس شده و قسمتی دیگر به لایه دی‌الکتریک وارد می‌شود، قسمت وارد شده در برخورد با فیلم فلزی دومی مجدداً تقسیمی مشابه را انجام می‌دهد، اگر قسمت منعکس شده در نقطه (1) شرایط مناسبی داشته باشد، می‌تواند در ناحیه (2) با نور وارد شده تداخل سازنده انجام داده و این نور تقویت شود ولی اگر شرایط مناسب را نداشته باشد، تداخل تخریبی بوده و این نور حذف خواهد شد. شرط تقویت اشعه در ناحیه (2) این است که فاصله پیموده شده توسط پرتو در لایه دی‌الکتریک مضرب صحیحی از طول موج آن در لایه دی‌الکتریک باشد.

b - منشورها:

پاشندگی در یک منشور، از نوع زاویه‌ای است. پاشندگی زاویه‌ای از یک منشور را توسط $\frac{d\theta}{d\lambda}$ توصیف می‌کنیم. $\frac{d\theta}{d\lambda}$ را می‌توان به صورت زیر به دو جزء تقسیم نمود.

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

$\frac{d\theta}{dn}$ تغییر در زاویه انحراف به عنوان تابعی از ضریب شکست

تغییر در ضریب شکست به عنوان تابعی از طول موج $\frac{dn}{d\lambda}$ =

زاویه فرودی پرتو: I

زاویه انحراف پرتو: θ

مقدار $\frac{d\theta}{dn}$ در یک منشور، تابع شکل هندسی منشور (زاویه α) و همین‌طور، زاویه فرودی پرتو به منشور می‌باشد. همیشه برای جلوگیری از مشکلات آستیگماتیسمی، مجبوریم زاویه فرودی پرتو را به گونه‌ای انتخاب کنیم که پرتو از درون منشور موازی با خط قاعده عبور کند. از طرفی برای جلوگیری از بازتابش بیش از حد از روی منشور مجبوریم α را بیشتر از 60° انتخاب کنیم.

مقدار عددی $\frac{d\theta}{dn}$ را می‌توان از رابطه زیر به دست آورد:

$$\frac{d\theta}{dn} = \left(1 - \frac{n^2}{4}\right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{ضریب شکست ماده سازنده منشور: } n$$

هرچه مقدار $\frac{dn}{d\lambda}$ ماده سازنده منشور بزرگ‌تر باشد، منشور پاشندگی بیشتری داشته و در پدیده تفکیک طول موجها کاراتر عمل می‌کند.

به طور کلی $\frac{dn}{d\lambda}$ شیشه، بهتر از کوارتز می‌باشد ولی شیشه زیر 350 nm پرتوهای نورانی را جذب می‌کند. بنابراین، زیر 3501 nm از کوارتز و بالاتر از آن از شیشه برای ساخت منشورها استفاده می‌کنیم. منشورها را می‌توان به طور کلی به دو نوع تقسیم کرد:

I: منشور کورنو

این منشور از دو منشور 30° یکی از کوارتز چپ بر و دیگری از کوارتز راست بر تشکیل شده است. این دو منشور بر روی هم یک منشور 60° تشکیل داده، به طوری که بر روی صفحه پلاریزان نور تأثیری نداشته باشد.

II: منشور لیترو

یک منشور لیترو شامل یک منشور 30° است که ضلع قائم آن را نقره اندود کرده‌اند. بنابراین نور از همان وجهی که وارد می‌شود خارج خواهد شد. در نتیجه کارایی همان 60° و صفحه پلاریزان نور چرخشی نخواهد داشت.

c: شبکه‌ها Grating

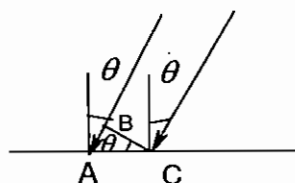
شبکه‌ها از بهترین و کاربردی‌ترین عناصر پاشان در ساخت منوکروماتورها می‌باشند. از آن‌ها به خوبی می‌توان در نواحی IR، Vis، UV استفاده نمود.

شبکه‌ها را به دو دسته تقسیم می‌کنند:

I. شبکه‌های عبوری: یک شبکه عبوری از ایجاد شیارهایی بسیار باریک و موازی هم بر روی یک ماده شفاف مثل شیشه، کوارتز یا

یک بلور نمکی به وجود می‌آید. شبکه‌ای که قابل استفاده از در ناحیه UV باشد حداقل باید 15000 شیار در هر inch داشته باشد.

وقتی که یک دسته نور موازی از داخل یک شبکه عبوری عبور می‌کند. شیارها مانند یک چشمه تابش جدید عمل کرده که نور را در جهتی خاص تابش می‌کنند. تداخل سازنده و مخرب این تابش‌های متعدد می‌تواند منجر به پاشندگی پرتو اولیه به طول موج‌های سازنده‌اش شود.



II. شبکه‌های انعکاسی: یک شبکه انعکاسی را می‌توان از ایجاد شیار بر روی سطح صیقلی یک فلز یا با نشانیدن یک فیلم نازک فلزی به کمک تبخیر بر روی یک شبکه عبوری به دست آورد.

در شبکه‌های انعکاسی کارایی شبکه تابع جنس شبکه نمی‌باشد و می‌توان آن را حتی از پلاستیک‌ها نیز تهیه نمود. وقتی که یک دسته پرتو موازی به سطح شبکه برخورد می‌کند هر یک از شیارها نور را در زاویه‌ای خاص منعکس خواهد کرد. تداخل‌های سازنده و مخرب اتفاق افتاده بین این پرتوهای انعکاسی متعدد منجر به پاشندگی تابش به طول موج‌های سازنده‌اش می‌شود.

پاشندگی در شبکه‌ها را می‌توان به وسیله رابطه زیر نشان داد:

$$N\lambda = d(\sin i + \sin \theta) \quad (N=1, 2, 3, \dots)$$

λ : طول موج عبوری از شبکه

N : مرتبه تداخل

θ : زاویه عبوری (انعکاسی پرتو)

i : زاویه ورودی

d : فاصله بین شیارها

i = ثابت

$$\Rightarrow Nd\lambda = d(0 + \cos \theta d\theta)$$

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

همان‌طور که دیده می‌شود، پاشندگی در شبکه‌ها رابطه معکوس با d دارد. یعنی هرچه فاصله بین شیارها کمتر یا تعداد شیارها بر واحد سطح زیادتر باشد، پاشندگی بیشتر خواهد بود.

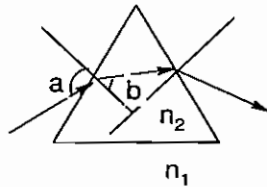
مقایسه منشور و شبکه

پاشندگی در منشورها از نوع زاویه‌ای ولی در شبکه‌ها از نوع خطی است.

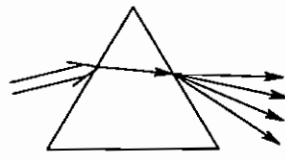
بنابراین، مجبوریم برای دستیابی به یک عرض مؤثر نوار ثابت شکاف‌های خروجی باریک‌تری را در طول موج‌های بلند نسبت به طول موج‌های کوتاه در منوکروماتورهای منشوردار انتخاب کنیم. بنابراین، منوکروماتورهای منشوردار باید بسیار مجهز، پیچیده و گران قیمت باشند.

در صورتی که در شبکه‌ها یک عرض شکاف خروجی ثابت، یک عرض مؤثر نوار ثابت را در همه طول موج‌ها ارایه خواهد کرد. بنابراین، منوکروماتورهای شبکه‌دار بسیار ساده و ایده‌آل می‌باشند. از قرمز به سمت سبز نوارها پهن‌تر بوده و شدت نور بیشتر است.

پرتوهای خروجی پهنای نوار یکسانی دارند.



$$\frac{\sin a}{\sin b} = \frac{n_2}{n_1}$$



۱- ۵- ۳- شکاف‌های یک منوکروماتور

نمای کامل یک واحد منوکروماتور به صورت زیر می‌باشد:

همان‌طور که مشاهده می‌شود، عامل اصلی در پاشندگی نور به اجزاء سازنده‌اش فقط عنصر پاشان می‌باشد و سایر اجزا هیچ نقشی در این پدیده ندارند.

شکاف ورودی منوکروماتور فقط برای کنترل شدت نور وارد شده به منوکروماتور می‌باشد.

شکاف خروجی فقط برای کنترل طول موج خارج شده از منوکروماتور عمل می‌کند.

معمولاً در اندازه‌گیری‌های کمی از عرض شکاف بزرگ (به دلیل ایجاد حساسیت بیشتر) و در اندازه‌گیری‌های کیفی از عرض شکاف باریک (به دلیل قدرت تفکیک بیشتر) استفاده می‌شود.

۱- ۵- ۴- دکتورها

متداول‌ترین دکتورها در دستگاه‌های UV – Vis عبارتند از:

۱. دکتورهای فتوولتایی یا لایه سدی (photo voltaic cell)

این دکتور شامل یک فلز پایه از جنس مس یا آهن می‌باشد که بر روی آن لایه‌ای از یک نیم رسانا از جنس اکسید سلنیوم یا اکسید مس Cu_2O قرار گرفته است.

سطح بالایی نیم رسانا را توسط یک فیلم نازک و شفاف فلزی از جنس نقره، طلا یا سرب پوشش می‌دهیم. این فیلم به عنوان الکتروود جمع‌کننده عمل می‌نماید.

فصل مشترک بین این فیلم و ماده نیم‌رسانا مانند سدی در برابر عبور الکترون‌ها عمل می‌کند. بنابراین الکترون‌های ماده نیم‌رسانا نمی‌توانند از این سد انرژی عبور کرده و در مدار جریان یابند ولی اگر تابش نورانی به ماده نیم‌رسانا برخورد کند الکترون‌های پر انرژی حاصل از این سد انرژی عبور کرده و در مدار جریان می‌یابند.

مقدار جریان حاصل در مدار کم مقاومت دتکتور رابطه مستقیم با شدت تابش برخوردی دارد. این دتکتور معمولاً در ناحیه مرئی به کار رفته و حساسیت بالایی ندارد. از طرفی اگر آن را به مدت طولانی در مقابل پرتو قرار دهیم به تدریج سیگنال خروجی از آن افت خواهد کرد. از طرفی به علت کم مقاومت بودن دتکتور، تقویت سیگنال خروجی از آن توسط تقویت‌کننده غیرممکن می‌باشد.

II. فتوتیوپها (Photo tube)

فتوتیوپها از متداول‌ترین دتکتورها در ناحیه UV - VIS می‌باشند.

این دتکتور از یک کاتد نیم استوانه‌ای و یک آند سیمی تشکیل شده است که هر دو در یک محفظه شفاف از جنس کوارتز و تخلیه شده از هوا مهر و موم شده است. سطح داخلی کاتد توسط یک ماده فتو نشر کننده پوشش داده شده است. یعنی برخورد تابش نورانی به آن موجب کنده شدن تعدادی الکترون از آن خواهد شد. این الکترون‌ها بر اساس اختلاف پتانسیل موجود بین کاتد و آند به طرف آند حرکت کرده و یک شدت جریان ایجاد می‌نمایند. مقدار شدت جریان متناسب با شدت تابش برخوردی است. اگر تابشی یکسان به این دتکتور و دتکتور فتوولتایی برخورد کند شدت جریان حاصل از این دتکتور تقریباً $\frac{1}{4}$ دتکتور فتوولتایی است ولی به علت مقاومت درونی بالا به خوبی می‌توان آن را تقویت خارجی کرد. پس این دتکتور بسیار بهتر از دتکتور قبلی عمل می‌کند. معمولاً بین کاتد و آند اختلاف پتانسیل 90 Volt برقرار می‌کنند. در این پتانسیل سطح کاتد از الکترون اشباع شده و شدت جریان مدار مستقل از پتانسیل اعمال شده خواهد شد و فقط به تابش نورانی وابسته است.

III. دتکتورهای فتورسانا photo conductive cell

در این دتکتور از مواد نیم‌رسانا مثل سولفید سرب یا سولفید کادمیوم استفاده می‌شود. اگر تابش نورانی به این مواد برخورد کند مقاومت الکتریکی آن‌ها تغییر خواهد کرد. زیرا با برخورد تابش نورانی تعدادی الکترون از باند ظرفیت به باند هدایت منتقل شده که موجب افزایش هدایت آن می‌شود. بنابراین شدت جریان عبوری از مدار تغییر خواهد کرد به طوری که شدت جریان عبوری مستقیماً با شدت تابش برخوردی رابطه خواهد داشت.

IV. دتکتورهای فتو تکثیرکننده: photo multi plier tube

این دتکتورها از حساس‌ترین دتکتورها بوده مخصوصاً وقتی شدت تابش نورانی کم باشد. این دتکتورها از دو قسمت ساخته می‌شوند.

a. فتوکاتد photo cathode

این قسمت از نظر ساختمانی کاملاً شبیه فتوتیوپ می‌باشد و وظیفه آن جذب فتون‌ها و ایجاد تعدادی الکترون پر انرژی یا پرسرعت می‌باشد.

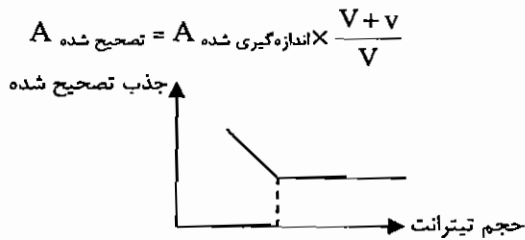
b. تکثیرکننده الکترونها electron multiplier

این قسمت خود از تعدادی صفحه فلزی از جنس فلزات قلیایی تشکیل می‌شود که به هر کدام از آن‌ها دینود گفته می‌شود. برخورد هر الکترون پرسرعت به آن‌ها موجب کنده شدن تعدادی الکترون با سرعت کمتر می‌شود. بنابراین جریان کوچک الکترونی حاصل از فتوکاتد، به وسیله دینودها تقویت شده تا به یک جریان قابل اندازه‌گیری تبدیل شود.

۶-۱- کاربردهای اسپکتروفتومتری

a- تیتراسیون‌های فتومتری:

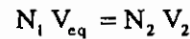
از روش فتومتری به خوبی میتوان به عنوان یک شناساگر برای تشخیص نقطه پایانی تیتراسیون‌ها استفاده نمود. شرط کاربرد این روش، این است که حداقل یکی از واکنش‌دهندگان یا محصول عمل دارای قدرت جذب در ناحیه $UV - VIS$ باشند. در این روش تغییرات شدت جذب محلول نسبت به حجم افزوده شده تیترانت رسم می‌شود. چنانچه از جذب تصحیح شده برای رسم منحنی استفاده کنیم منحنی تیتراسیون خطی بوده که نقطه شکست آن، نقطه پایانی را نشان می‌دهد.



V: حجم تیترا شونده

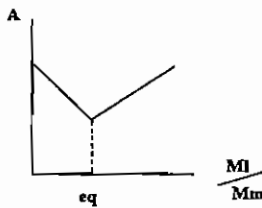
D: حجم تیترانت

منحنی به شکل زیر رسم می‌شود:



b- تعیین ثابت‌های تعادل و فرمول کمپلکس‌ها:

به وسیله روش فتومتری و رسم منحنی تیتراسیون فتومتری می‌توان ثابت‌های تعادل واکنش‌های اسیدی - بازی یا واکنش‌های تشکیل کمپلکس و هم‌چنین فرمول کمپلکس‌ها را تعیین کرد. برای این کاربرد سه تکنیک وجود دارد. I. روش نسبت مولی:



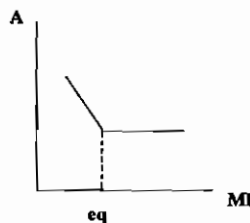
در این روش، میزان جذب برحسب $\frac{M_L}{M_m}$ رسم می‌شود.

M_L : تعداد مول لیگاند اضافه شده

M_m : تعداد مول اتم مرکزی

II: روش نسبت شیبی:

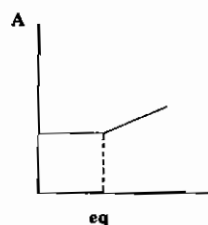
در این روش میزان جذب برحسب تعداد مول لیگاند افزوده شده رسم می‌شود.



III: روش تغییرات پیوسته:

V_L : حجم لیگاند اضافه شده

$V_L + V_M$: حجم لیگاند + اتم مرکزی اولیه



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

c - اندازه‌گیری‌های کمی در روش فتومتر

به وسیله این روش می‌توان دو نوع از نمونه‌ها را آنالیز کمی کرد.

I. اگر نمونه خالص باشد

برای تجزیه کمی نمونه خالص ابتدا میزان جذب محلولی استاندارد از نمونه را تعیین می‌کنیم.

$$\text{استاندارد} \Rightarrow A_s = \epsilon b C_s \Rightarrow \epsilon = ?$$

در مرحله بعد میزان جذب نمونه مجهول تعیین شده و با استفاده از ϵ ، غلظت گونه تعیین می‌شود.

$$\text{نمونه مجهول} \Rightarrow A_x = \epsilon b C_x \Rightarrow C_x = ?$$

هم‌چنین می‌توان میزان ϵ را توسط مقدار شیب منحنی کالیبراسیون به دست آورد. این منحنی از رسم تغییرات جذب نمونه‌های استاندارد بر حسب غلظت آن‌ها رسم می‌شود.

هم‌چنین می‌توان از روش ایده‌آل افزایش استاندارد نیز استفاده کرد.

$$\text{نمونه مجهول } x \Rightarrow A_x = \epsilon b C_x$$

$$\text{استاندارد } x+s \Rightarrow A_{x+s} = \epsilon b C_{x+s} = \epsilon b \left(\frac{C_x V_x + C_s V_s}{C_x V_x + C_s V_s} \right)$$

$$\frac{A_x}{A_{x+s}} = \frac{C_x (V_x + V_s)}{C_x V_x + C_s V_s}$$

II. اگر نمونه‌های مخلوط

میزان جذب یک نمونه مخلوط در یک طول موج خالص برابر است با جمع جذب گونه‌های موجود در آن محلول در آن طول موج خاص.

$$\lambda \Rightarrow A_T = A_x + A_y + A_z + \dots$$

رابطه فوق را می‌توان در هر طول موج دیگری نیز نوشت:

$$\lambda' \Rightarrow A'_T = A'_x + A'_y + A'_z + \dots$$

اگر تعداد مجهولات n باشد ما باید به تعداد n معادله داشته باشیم تا بتوان همه مجهول‌ها را تعیین نمود. بنابراین مجبوریم جذب مخلوط را در n طول موج تعیین کنیم.

برای مثال، جذب مخلوطی شامل دو گونه x و y را در طول موج λ و λ' بررسی می‌کنیم.

$$\lambda \Rightarrow A_T = A_x + A_y = \epsilon_x b C_x + \epsilon_y b C_y$$

$$\lambda' \Rightarrow A'_T = A'_x + A'_y = \epsilon'_x b C_x + \epsilon'_y b C_y$$

$$[x] = \frac{\begin{vmatrix} A & \epsilon_y b \\ A' & \epsilon'_y b \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \epsilon_x b & \epsilon_y b \\ \epsilon'_x b & \epsilon'_y b \end{vmatrix}} \quad [y] = \frac{\begin{vmatrix} \epsilon_x b & A \\ \epsilon'_x b & A' \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \epsilon_x b & \epsilon_y b \\ \epsilon'_x b & \epsilon'_y b \end{vmatrix}}$$

مثال : مقادیر ضریب جذب مولار برای گونه‌های x و y با به کارگیری نمونه‌های خالص هر کدام مشخص شده است.

	272nm	327nm
ϵ_x	16400	3390
ϵ_y	3870	6420

مخلوطی از گونه‌های x و y در یک سل 1 cm دارای جذب 0.957 در 272 nm و جذب 0.559 در 327 nm می‌باشد. غلظت x و y کدام است؟

(۱) 5.9×10^{-5} , 4.4×10^{-5} (۲) 5.9×10^{-5} , 4.4×10^{-4} (۳) 5.9×10^{-4} , 4.4×10^{-5} (۴) 5.9×10^{-4} , 4.4×10^{-4}

$$272 \Rightarrow 0.957 = 16400 \times 1 \times [x] + 3870 \times 1 \times [y]$$

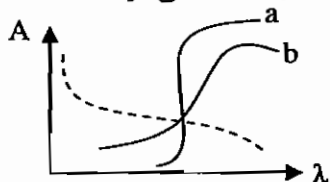
$$327 \Rightarrow 0.559 = 3390 \times 1 \times [x] + 6420 \times 1 \times [y]$$

$$[x] = \frac{\begin{vmatrix} 0.957 & 3870 \\ 0.559 & 6420 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 16400 & 2870 \\ 3390 & 6420 \end{vmatrix}}$$

$$[y] = \frac{\begin{vmatrix} 16400 & 0.957 \\ 3390 & 0.559 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 16400 & 3870 \\ 3390 & 6420 \end{vmatrix}}$$

۱-۷. نقطه ایزوسبستیک یا نقطه هم جذبی (Isobestic point)

اگر گونه‌ای جذب نور در ناحیه vis - us مثل گونه A بتواند به گونه جذب دیگری مثل گونه B تبدیل شود و هم‌چنین B نیز بتواند طی واکنش‌های دیگری به گونه‌ای مثل C تبدیل شود که C هم جذب نور است، اگر منحنی تغییرات جذب این گونه‌های مختلف را نسبت به λ رسم کنیم، هر سه منحنی در یک نقطه تقاطع خواهند کرد. به این نقطه ایزوسبستیک گفته می‌شود.



در نقطه هم جذبی ضریب جذب مولار کلیه گونه‌های موجود در مخلوط برابر می‌باشد. بنابراین، می‌توان ساده‌ترین عبارات کمی را در این نقطه یادداشت کرد.

سنجش‌های کمی مخلوط‌ها در این نقطه بسیار ساده انجام می‌شوند.

$$A_T = A_a + A_b + A_c = \epsilon_a b c_a + \epsilon_b b c_b + \epsilon_c b c_c$$

$$I.P \Rightarrow A_T = \epsilon b ([a] + [b] + [c])$$

۸-۱ - تست‌های طبقه‌بندی طیف‌سنجی مرئی - ماوراء بنفش

۱- وجود عوامل اکسوکروم (Auxochrome) بر روی حلقه‌های آروماتیک باعث می‌شود که:

(۱) λ_{max} در ناحیه مرئی - ماوراء بنفش بطرف طول موج‌های کوتاه‌تر جابجا (Blue shift) شود.

(۲) λ_{max} در ناحیه مرئی - ماوراء بنفش بطرف طول موج‌های بلندتر جابجا (Red shift) شود.

(۳) اکسیداسیون ترکیبات آروماتیک ساده‌تر انجام پذیرفته و در آن‌ها ایجاد رنگ نماید.

(۴) از شدت جذب این‌گونه ترکیبات در مقایسه با ترکیبات آروماتیک بدون اکسوکروم کاسته شود.

۲- بوتان در ناحیه ماوراء بنفش معمولی (180 - 380 nm) در دستگاه اسپکتروفتومتر مرئی ماوراء بنفش از خود پیک جذبی نشان نمی‌دهد زیرا:

(۱) در دمای معمولی به صورت گاز می‌باشد و گازها در این ناحیه جذبی ندارند.

(۲) فقط دارای پیوند سیگما است و انرژی این ناحیه برای انتقال $\delta \rightarrow \delta^*$ کافی نیست.

(۳) ارتعاشات و چرخش‌های ملکولی مانع جذب فوتون‌های ماوراء بنفش می‌گردد.

(۴) به طور کلی هیدروکربن‌ها دارای طیف ماوراء بنفش نیستند.

۳- یک کمپلکس به فرمول DA دارای ϵ معادل با 2000 در 375 نانومتر است. یک محلول $1.0 \times 10^{-3} M$ از این کمپلکس در این طول موج در یک سل 1 سانتیمتری دارای ابرزبانسی 0.575 است. در صورتی که A و D در 375 نانومتر جذبی نداشته باشند ثابت تشکیل کمپلکس DA برابر است با:

(۱) 1.70×10^5 (۲) 4.25×10^3 (۳) 5.92×10^4 (۴) 5.66×10^2

۴- در اندازه‌گیری مس به روش جذب ملکولی میزان عبور (T) را 22.38 درصد به دست آورده‌ایم. اگر بدانیم که در این اندازه‌گیری گونه‌ای مزاحم با غلظت $10^{-4} M$ و ضریب جذب مولی حدود 100 وجود دارد، جذب محلول به خاطر مس چقدر است؟ (طول سل 1 cm است)

(۱) 0.64 (۲) 0.65 (۳) 1.34 (۴) 1.35

۵- یک بخش 25 میلی‌لیتری از محلول مائی کینون که تا 50 میلی‌لیتر رقیق می‌شود در یک سل 2 سانتی‌متری دارای جذب 0.832 می‌باشد. یک بخش 25 میلی‌لیتری دیگر با 10 میلی‌لیتر از محلولی که محتوی 23.4 ppm از کینون است مخلوط شده و تا حجم 50 میلی‌لیتر رقیق می‌شود. جذب این محلول در همان شرایط مذکور 1.220 می‌شود. قسمت‌ها در میلیون کینون در محلول نمونه برابر است با:

(۱) 16 ppm (۲) 20.1 ppm (۳) 31.5 ppm (۴) 44 ppm

۶- درصد عبور نور برای محلولی در یک سل 1 سانتیمتری مساوی 40% است. میزان (T) برای همان محلول وقتی دو برابر رقیق شده و در یک سل 2.5 سانتیمتر اندازه‌گیری شود چند درصد است؟

(۱) 16.2 (۲) 31.8 (۳) 48 (۴) 63.2

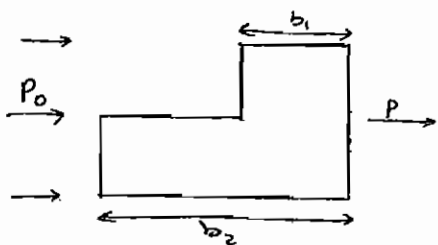
۷- در صورتی که جذب یک محلول با طول مسیر 2 سانتی متر برابر 0.4 باشد مقدار جذب نور از همان محلول با طول مسیر 1 سانتی متر برابر است با:

- (۱) 43% (۲) 50% (۳) 75% (۴) 63%

۸- ضریب جذب مولی کافئین ($C_8H_{10}N_4O_2$) در 278 nm برابر با $9200 \text{ lit mole}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ می باشد. در صورتی که درصد عبور نور از یک سل یک سانتی متری حاوی محلولی از کافئین برابر 50% باشد، مولاریته کافئین در محلول فوق عبارت است از:

- (۱) 3.26×10^{-5} (۲) 6.52×10^{-5} (۳) 1.63×10^{-5} (۴) 9.78×10^{-5}

۹- در شکل زیر P_0 ، شدت پرتوهای نوری تک رنگ موازی است که به طور یکنواخت بر روی ظرف حاوی یک جسم جاذب با ضریب جذب a و غلظت c می تابد. نصف این پرتو از ضخامت b_1 و نصف دیگر آن از ضخامت b_2 عبور می کند. در صورتی که جذب نور توسط جسم مورد نظر از قانون بیر پیروی کند، کدامیک از معادلات زیر ارتباط بین شدت جذب A و سایر پارامترها را نشان می دهد؟



$$A = \log 2 - \log [ab_1c + ab_2c] \quad (1)$$

$$A = \log 2 + \log [10^{-ab_1c} + 10^{-ab_2c}] \quad (2)$$

$$A = \log 2 - \log [10^{ab_1c} + 10^{ab_2c}] \quad (3)$$

$$A = \log 2 - \log [10^{-ab_1c} + 10^{-ab_2c}] \quad (4)$$

۱۰- نمونه ای 10% از نور اولیه را در غیاب نور مزاحم از خود عبور می دهد. اگر اندازه گیری در حضور 1.5% نور مزاحم تکرار شود ترانس می تانس جدید برابر خواهد بود با:

- (۱) 13.1% (۲) 10% (۳) 11.3% (۴) 15%

۱۱- در صورتی که جذب یک محلول با طول مسیر 2 سانتی متر برابر 0.4 باشد نشر همان محلول با طول مسیر 1 سانتی متر عبارت است از:

- (۱) 33% (۲) 50% (۳) 75% (۴) 63%

۱۲- در اسپکتروسکوپی UV - VIS قانون لامبرت در غلظت های بالا صادق نیست و دارای انحراف منفی است به دلیل:

(۱) افزایش ضریب شکست و نهایتاً کاهش ضریب جذب مولی

(۲) افزایش ویسکوزیته و نهایتاً کاهش عبوردهی

(۳) افزایش ویسکوزیته و نهایتاً افزایش عبوردهی

(۴) تبدیل مقداری از انرژی اشعه تابنده به انرژی حرارتی به دلیل غلظت زیاد

۱۳- جذب یک محلول در یک سل 2 سانتی متری برابر با 0.500 است. هرگاه به 100 میلی لیتر از این محلول یکدهم میلی لیتر محلول 10.0 ppm از گونه استاندارد اضافه شود، جذب محلول در سل 1 سانتی متری به 0.275 تغییر می کند. غلظت گونه مجهول بر حسب ppm چقدر است؟

- (۱) 0.050 (۲) 0.10 (۳) 5.00 (۴) 10.00

۱۴- در اسپکتروسکوپی جذبی ملکولی دو برابر نمودن شدت منبع، کدامیک از اثرات زیر را روی ترانس میتانس دارد؟

- ۱) ترانس میتانس را کمتر از دو برابر افزایش می‌دهد.
- ۲) ترانس میتانس را دو برابر کاهش می‌دهد چون مقدار نور جذب شده دو برابر می‌شود.
- ۳) ترانس میتانس را دو برابر می‌کند.
- ۴) هیچ تأثیری روی ترانس میتانس ندارد.

۱۵- در قانون بی-یر-لامبرت ($A = \epsilon bc$) ضریب جذب مولی (ϵ) بستگی دارد به:

- ۱) غلظت نمونه و طول مسیر پیموده شده توسط تابش
 - ۲) شدت تابش تولید شده توسط چشمه تابش (لامپ)
 - ۳) ملکول یا اتم جذب کننده در یک حلال خاص و یک طول موج خاص
 - ۴) جنس و ضریب شکست و پخش سلول بکاررفته در طیف‌سنجی
- ۱۶- کدام عامل را می‌توان به عنوان یکی از علل انحرافات حقیقی از قانون بیر در نظر گرفت؟

- ۱) تجمع و تفکیک ملکول‌های آنالیت با خود و یا با ملکول‌های حلال
 - ۲) عدم امکان دستیابی به تابش تکفام ایده‌آل
 - ۳) وابستگی قابل توجه ضریب شکست محلول‌ها به غلظت‌های بالای آن‌ها
 - ۴) وجود تابش‌های سرگردان برخوردکننده به آشکارساز
- ۱۷- نمونه‌ای عبور ۱۰ درصد از نور اولیه را در غیاب نور مزاحم از خود نشان می‌دهد. اگر این اندازه‌گیری در حضور ۲.۵ درصد نور مزاحم تکرار شود میزان عبور چند درصد خواهد بود؟

- ۱) ۱۰ ۲) ۱۲.۲ ۳) ۱۳.۱ ۴) ۱۵

۱۸- انحراف حقیقی از قانون بیر در طیف‌سنجی ماوراء بنفش و مرئی:

- ۱) به دلیل وجود تابش‌های سرگردان است.
 - ۲) در غلظت‌های بالای محلول و به دلیل تکفام نبودن تابش بوجود می‌آید.
 - ۳) در غلظت‌های بالای محلول و به دلیل وابستگی ضریب جذب مولی به ضریب شکست به وجود می‌آید.
 - ۴) در غلظت‌های بالای محلول و ناشی از تعادلات بین گونه‌های با ضریب جذب مولی مختلف به وجود می‌آید.
- ۱۹- جذب یک محلول معین که با استفاده از نور تکفام اندازه‌گیری شده باشد برابر ۰.۷۴۰ است. در صورتی که غلظت محلول و هم‌چنین طول سلول نصف شود جذب محلول چقدر خواهد شد؟

- ۱) ۰.۱۸۵ ۲) ۰.۳۷۰ ۳) ۰.۷۴۰ ۴) ۱.۲۸

۲۰- اگر حداکثر تابش هرز (stray Radiation) یک دستگاه اسپکتروفوتومتر برابر با یک دهم درصد باشد، حداکثر جذب قابل اندازه‌گیری با این دستگاه چقدر است؟

- ۱) ۲.۰ ۲) ۲.۵ ۳) ۳.۰ ۴) ۴.۰

۲۱- طیف ماوراء بنفش - مرئی ترکیب تری اتیل آمین در آب با طیف همین ترکیب و در محیط «کاملاً اسیدی» کدامیک از تفاوت‌های زیر را خواهد داشت:

(۱) انتقال σ^* \rightarrow n بطرف طول موج کوتاهتر جابه‌جا خواهد شد (Blue shift)

(۲) انتقال σ^* \rightarrow n بطرف طول موج بلندتر جابه‌جا خواهد شد (Rel shift)

(۳) انتقال σ^* \rightarrow n کاملاً محو خواهد شد.

(۴) انتقال σ^* \rightarrow n بدون هیچ تغییری باقی خواهد ماند.

۲۲- با افزایش قطبیت (polarity) حلال طول موج جذبی ماکزیمم انتقالات π^* \rightarrow n :

(۱) به سمت طول موج‌های کوتاه‌تر سوق می‌کند. (۲) به سمت طول موج‌های بالاتر سوق می‌کند.

(۳) تغییر نمی‌کند. (۴) یک جابجایی قرمز (Rel shift) نشان می‌دهد.

۲۳- با افزایش قطبیت (polarity) حلال طول موج جذبی ماکزیمم انتقالات π^* \rightarrow n :

(۱) به سمت طول موج‌های کوتاه‌تر سوق می‌کند.

(۲) به سمت طول موج‌های بالاتر سوق می‌کند.

(۳) تغییر نمی‌کند.

(۴) یک جابه‌جایی قرمز (Red shift) نشان می‌دهد.

۲۴- در دستگاه طیف سنج مرئی - فرابنفش (UV - Visible spectrophotometer) منوکروماتور را قبل از نمونه قرار می‌دهند و نه بعد از آن زیرا:

(۱) با این کار قدرت تفکیک منوکروماتور بیشتر از حالتی خواهد بود که بعد از آن باشد.

(۲) با اینکار نور منبع مستقیماً به نمونه برخورد نکرده و مانع از فلوتورسانس نمونه و یا تجزیه نمونه خواهد شد.

(۳) با اینکار پراکندگی (scattering) نور توسط نمونه افزایش خواهد یافت.

(۴) هیچ‌کدام

۲۵- کدامیک از موارد زیر دلیل استفاده از λ_{max} در سنجش‌های کمی به روش اسپکتروسکوپی جذبی است؟

(۱) وجود رابطه خطی میان طول موج و شدت جذب

(۲) حساسیت بیشتر و انحراف بیشتر از قانون بیر

(۳) حساسیت بیشتر و انحراف کمتر از قانون بیر

(۴) حذف کامل فرکانس‌های جذبی

۲۶- در مورد ورود نور از حلال به یک محیط مادی کدام عبارت صحیح است؟

(۱) طول موج آن افزایش و فرکانس آن ثابت می‌ماند.

(۲) طول موج آن کاهش و فرکانس آن ثابت می‌ماند.

(۳) فرکانس آن افزایش و طول موج آن ثابت می‌ماند.

(۴) فرکانس آن کاهش و طول موج آن ثابت می‌ماند.

۲۷- کدام یک از عبارات زیر صحیح است؟

- (۱) در منشور اساس پخش تشعشع بر تداخل امواج استوار است و جنس منشور دخالتی در پخش تشعشع ندارد.
- (۲) در شبکه تشعشعات به دلیل دوبار شکسته شدن از یکدیگر جدا می‌گردند و جنس شبکه در پخش تشعشع اثر مستقیم دارد.
- (۳) در فیلترهای تداخلی پخش تشعشعات بر اساس تداخل امواج استوار است و جنس ماده دی‌الکتریک تأثیری بر پخش تشعشع ندارد.

(۴) در فیلترهای رنگی (شیشه‌های رنگی) اساس جداسازی پرتوها بر جذب انتخابی امواج استوار است.

۲۸- قدرت تفکیک یک منوکروماتور (monochromator) شبکه‌ای با کاهش فاصله شیارهای شبکه از یکدیگر

- (۱) افزایش می‌یابد. (۲) ثابت می‌ماند. (۳) کاهش پیدا می‌کند. (۴) هیچکدام

۲۹- یک شبکه (grating) دارای ۹۰۰ شیار بر میلی‌متر است. محدوده زاویه پراش برای گستره طول موج ۷۰۰ - ۳۸۰ نانومتر چقدر است؟ تابش ورودی به صورت عمود بر سطح شبکه برخورد می‌نماید.

- (۱) ۲۰-۲۵ درجه (۲) ۲۰-۳۹ درجه (۳) ۲۵-۴۰ درجه (۴) ۲۹-۳۹ درجه

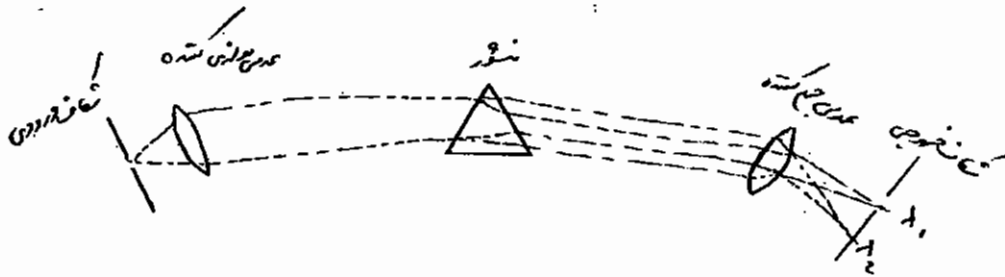
۳۰- آشکارسازی‌های نوری عبارتند از:

- (۱) بلور کلسیت، بلور فسفات دی‌سدیک، ترکیبات نقره
- (۲) ترکیبات پیزوالکتریک، بلورهای غیرخطی، بلور یاقوت
- (۳) ترکیبات سدیم، میکروفون‌ها، بلور کوارتز، نیمه‌هادی‌ها
- (۴) چشم انسان، دتکتور فتوولتایی، فتومولتی پلایر، نیمه‌هادی‌ها

۳۱- با افزایش پهنای شکاف منوکروماتور (تکفامساز):

- (۱) شدت نور رسیده به دتکتور افزایش می‌یابد.
- (۲) قدرت جداکنندگی منوکروماتور افزایش می‌یابد.
- (۳) قدرت جداکنندگی منوکروماتور کم می‌شود.
- (۴) ۱ و ۳ هر دو صحیح هستند.

۳۲- نمای کامل یک واحد کروماتور به صورت زیر است:



کدامیک از جملات زیر در مورد نحوه کار اجزاء کروماتور صحیح نیست؟

- (۱) هرچه شکاف خروجی بسته‌تر شود Resolution بالا می‌رود اما شدت نور کاهش می‌یابد.
- (۲) عدسی‌ها در کار جداکردن طول موج‌ها از هم فعالیت مستقیم ندارند.
- (۳) شکاف ورودی برای کنترل طول موج نور تابیده شده است.
- (۴) قدرت پراکنده‌کنندگی منشور بستگی به تغییرات ضریب شکست آن با طول موج دارد.

۳۳- در دستگاه‌های طیف‌سنجی ملکولی ماوراء بنفش و مرئی، غالباً تکفام کننده طول موج قبل از سل نمونه قرای می‌گیرد زیرا:

- (۱) جداسازی طول موج راحت‌تر و با دقت بیشتری صورت می‌گیرد.
- (۲) نور ماوراء بنفش می‌تواند از موجب واکنش‌های فتوشیمیایی و در نتیجه تغییر ساختار ملکول مورد آنالیز شود.
- (۳) تشخیص و اندازه‌گیری قدرت نور خروجی توسط آشکارساز راحت‌تر و با دقت بیشتری صورت می‌گیرد.
- (۴) این عمل باعث می‌شود قانون بیر رعایت شود.

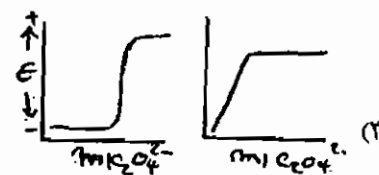
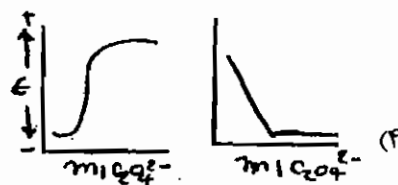
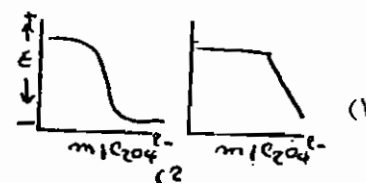
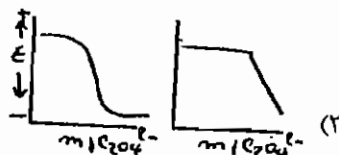
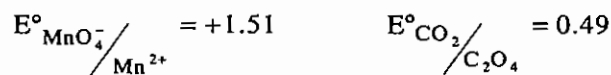
۳۴- صحیح‌ترین عبارت در مورد اثر افزایش شکاف بر میزان جذب کدام است؟

- (۱) در هر ناحیه از طیف، باعث کاهش جذب خواهد شد.
 - (۲) در طول موج ماکزیمم، باعث کاهش جذب خواهد شد.
 - (۳) در هر ناحیه از طیف، باعث افزایش جذب خواهد شد.
 - (۴) در طول موج ماکزیمم، باعث افزایش جذب خواهد شد.
- ۳۵- کدام دستگاه نوری شامل ابزار: منبع تابش، فیلتر، دکتور فتوالکتریک و عملگر گرسیگنال و عقربه می‌باشد؟

- (۱) اسپکتروسکوپ (spectroscope)
- (۲) اسپکتروفوتومتر (spectrophotometer)
- (۳) اسپکتروگراف (spectrograph)
- (۴) فوتومتر (photometer)

۳۶- کدامیک از نمودارهای زیر منحنی تیتراسیون فوتومتری پتاسیم پرمنگنات (در طول موج جذب پرمنگنات) و منحنی تیتراسیون

پتانسیومتری آن را با تیتراکننده اگزالیک اسید نشان می‌دهد؟



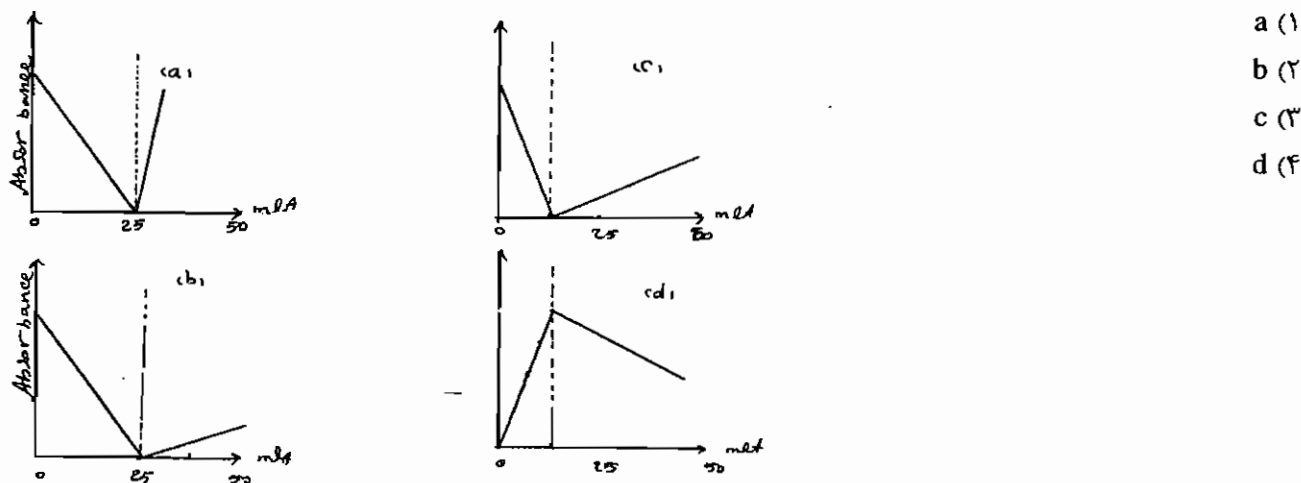
۳۷- کدامیک از جملات زیر در مورد تیتراسیون‌های فوتومتری صحیح نمی‌باشد؟

- (۱) در تیتراسیون‌های فوتومتری، تغییر در جذب اندازه‌گیری می‌شود. بنابراین حضور سایر ذرات جذب‌کننده مزاحمتی دارد.
- (۲) تیتراسیون‌های فوتومتری در مجلول‌های رقیق کاربردی ندارد.
- (۳) در تیتراسیون‌های فوتومتری داده‌های تجربی معمولاً دور از ناحیه نقطه اکی‌والان به دست می‌آیند.
- (۴) نتایج تیتراسیون‌های فوتومتری اغلب دقیق‌تر از نتایج تجزیه‌های مستقیم نورسنجی است.

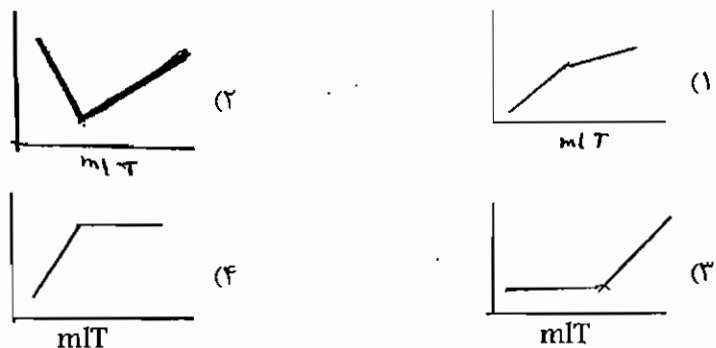
۳۸- طیف‌های جذبی کمپلکس‌های بیسموت - تیواروره و بیسموت - EDTA ماکزیمم جذب‌هایی به ترتیب در 470 nm و 265 nm دارند. منحنی تیتراسیون فتومتری کمپلکس بیسموت - تیواروره توسط EDTA در 470 nm به کدام صورت است؟



۳۹- کدام یک از موارد زیر نشان‌دهنده منحنی تیتراسیون فتومتری 25 ml محلول 0.005 M جسم B توسط محلول 0.01 M جسم A براساس واکنش $2A + B \rightarrow C$ خواهد بود در صورتی که ضریب جذب مولی جسم A بیشتر از جذب مولی جسم B باشد؟ ضریب جذب مولی جسم C صفر است.



۴۰- منحنی تیتراسیون فتومتری برای واکنش ذیل به صورت زیر است: محصول $p \rightarrow$ تیرانت $X + T$ تیتراشونده (در طول موج اندازه‌گیری شده $\epsilon_p > \epsilon_T > \epsilon_X$ است).

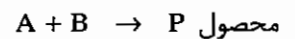


۴۱- میزان تقویت یک لوله فوتومولتی‌پلایر را که دارای 6 دینود است حساب کنید در صورتی که به ازاء هر الکترون برخوردکننده به هر دینود به طور میانگین 5 الکترون منتشر شود.

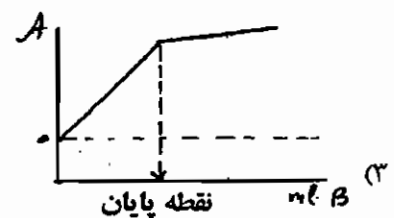
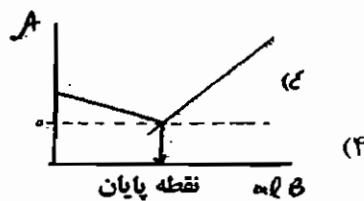
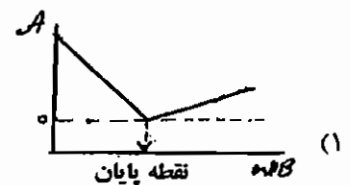
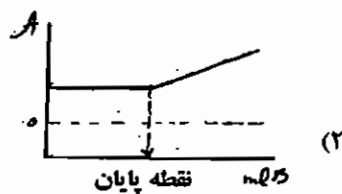
۴۲- تغییر پهنای شکاف خروجی تکفام کننده (منوکروماتور) چه تأثیری روی طیف جذبی دارد؟

- (۱) با کاهش آن عرض نوارها افزایش می‌یابد.
- (۲) با افزایش آن جزئیات، طیف آشکارتر می‌شود.
- (۳) با کاهش آن جزئیات، طیف آشکارتر می‌شود.
- (۴) تغییرات آن تأثیری روی طیف ندارد.

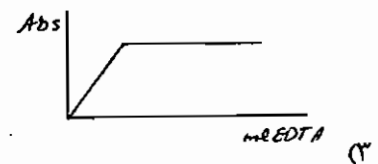
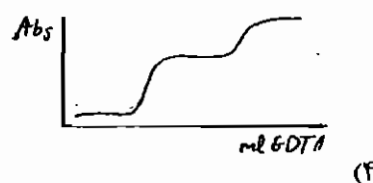
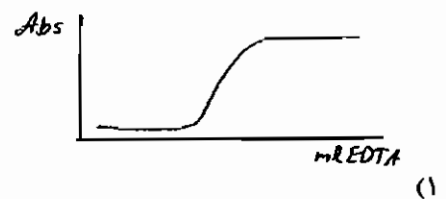
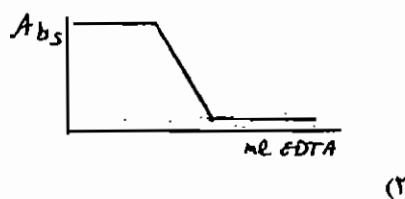
۴۳- شکل منحنی تیتراسیون فتومتری واکنش مقابل کدام است؟



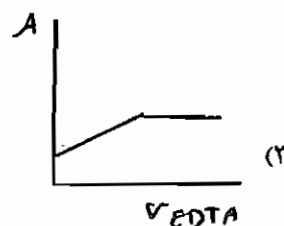
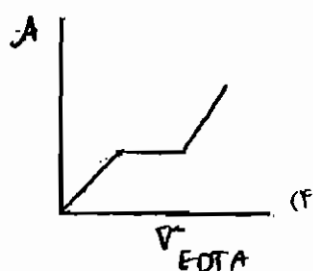
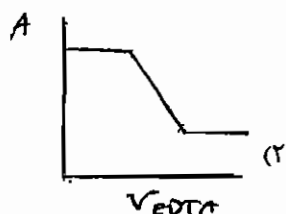
در طول موجی که اندازه‌گیری انجام می‌شود، داریم: $\epsilon_B = 100$ ، $\epsilon_A = \epsilon_P = 10^4$



۴۴- در صورتی که مخلوط Bi (III) و Cu (II) با EDTA تیترا شوند و ماکزیمم جذب کمپلکس‌های Bi-EDTA و Cu-EDTA در طول موج‌های 265 nm و 745 nm باشد، منحنی تیتراسیون نورسنجی آن در طول موج 745 nm کدام یک از شکل‌های زیر است؟



۴۵- منحنی نیتراسیون اسپکتروفتومتری مخلوط Cu^{2+} و Bi^{3+} (هر یک به غلظت $0 \times 10^{-3} \text{ M}$) توسط محلول EDTA یک صدم مولار کدام است. در طول موج اندازه‌گیری فقط Cu^{2+} جذب دارد. $\log k_f(\text{Bi}^{3+}) = 27.8$, $\log k_f(\text{Cu}^{2+}) = 18.8$.



۴۶- در صورتی که یک اسید آلی (HA) و باز مزدوجش (\bar{A}) در ناحیه UV دارای جذب باشند کدام گزینه نادرست است؟

(۱) با افزایش pH جذب \bar{A} زیاد می‌شود.

(۲) با افزایش pH جذب \bar{A} و HA هر دو تغییر می‌کند.

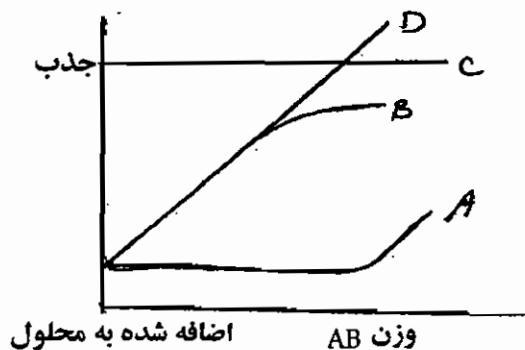
(۳) در pH ثابت جذب کل برابر با مجموع جذب HA و \bar{A} است.

(۴) نمی‌توان طول موجی را یافت که جذب دو گونه HA و \bar{A} برابر باشند.

۴۷- ملکول AB در 550 nm در محلول، نور جذب می‌کند. ولی این ملکول در محلول به طور قابل ملاحظه‌ای به یون‌های A^+ و

B^- تفکیک می‌شود. این یون‌ها فقط در ماوراء بنفش، نور جذب می‌کنند. نمودار زیر جذب را در 550 nm در مقابل اضافه کردن

AB به محلول نشان می‌دهد. کدامیک از منحنی‌های نمودار مربوط به محلول جسم AB است؟



(۱) خط A

(۲) خط B

(۳) خط C

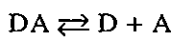
(۴) خط D

پاسخ نامه تشریحی طیف سنجی UV- Vis

۱ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

۲ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

۳ - گزینه ۴ صحیح می باشد.



$$A = \epsilon bc \Rightarrow 0.575 = 2000 \times 1 \times [DA] \Rightarrow [DA] = 0.000287$$

$$k_f = \frac{[DA]}{[A][D]} = \frac{0.000287}{(1 \times 10^{-3} - 0.000287)^2} = 5.66 \times 10^2$$

۴ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

$$A_T = \log T = -\log \frac{22.38}{100} = A_{Cu} + A_{\text{مراحم}} = A_{Cu} + \epsilon bc_{\text{مراحم}}$$

$$-\log \frac{22.38}{100} = A_{Cu} + 100 \times 1 \times 10^{-4}$$

$$A_{Cu} = 0.64$$

۵ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

$$0.832 = \epsilon \times 2 \times \frac{c}{2}$$

$$1.22 = \epsilon \times 2 \times \left(\frac{c \times 25 + 10 \times 23.4}{50} \right) \Rightarrow c = 20.07$$

۶ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

$$\epsilon \times 1 \times c = \log \frac{40}{100}$$

$$T = \%31.8$$

$$4 \times 25 \times \frac{c}{2} = -\log T$$

۷ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

$$A_1 = \epsilon b_1 c \Rightarrow \frac{A_1}{A_2} = \frac{b_1}{b_2} \Rightarrow \frac{0.4}{A_2} = \frac{2}{1} \Rightarrow A_2 = 0.2$$

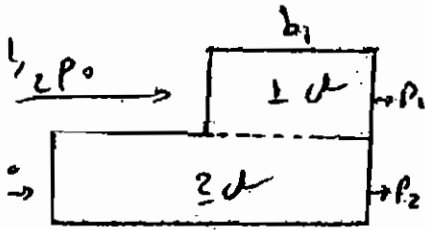
$$A_2 = \epsilon b_2 c$$

$$\%A_2 = \frac{0.2}{0.4} \times 100 = \%50$$

۸ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

$$-\log T = \epsilon bc \quad 200 \times 1 \times C = -\log \frac{50}{100} \Rightarrow C = 3.27 \times 10^{-5}$$

۹ - گزینه ۴ صحیح می‌باشد.



$$A_1 / \text{سل ۱} = \epsilon b_1 c = -\log T = -\log \frac{P_1}{P_0/2}$$

$$\Rightarrow P_1 = \frac{P_0}{2} 10^{-\epsilon b_1 c}$$

$$A_2 / \text{سل ۲} = \epsilon b_2 c = -\log \frac{P_2}{P_0/2}$$

$$P_0 = P_0 10^{-\epsilon b_2 c}$$

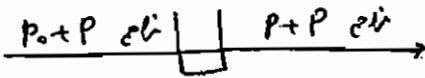
$$A_T \text{ کل} = A_1 + A_2 = -\log \frac{P}{P_0} = -\log \frac{P_1 + P_2}{P_0}$$

$$A_T = -\log \frac{\frac{P_0}{2} 10^{-\epsilon b_1 c} + \frac{P_0}{2} 10^{-\epsilon b_2 c}}{P_0}$$

$$A_T = \log_2 - \log(10^{-\epsilon b_1 c} + 10^{\epsilon b_2 c})$$

۱۰ - گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

نور مزاحم نوری است که قابل جذب نباشد، بنابراین:



$$A = -\log \frac{P + P \text{ مزاحم}}{P_0 + P \text{ مزاحم}} = -\log \frac{10 + 1.5}{100 + 1.5} = 0.113 \Rightarrow \%T = 11.3$$

۱۱ - گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

$$A_1 = \epsilon b_1 c \Rightarrow \frac{0.4}{-\log T_2} = \frac{\epsilon \times 2 \times c}{\epsilon \times 1 \times c} \Rightarrow T = \%63$$

۱۲ - گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

۱۳ - گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

$$0.5 = \epsilon \times 2 \times c_x$$

$$0.275 = \epsilon \times 1 \times \left(\frac{100c_x + 10 \times 0.1}{100 + 0.1} \right) \Rightarrow C_x = 0.0989 = 0.1 \text{ ppm}$$

۱۴ - گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

$$A = -\log \frac{P \uparrow}{P_0 \uparrow} \text{ بی تأثیر}$$

۱۵ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

۱۶ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

۱۷ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

$$\%T = \left(\frac{10 + 2.5}{100 + 2.5} \right) \times 100 = \%12.195$$

۱۸ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

۱۹ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

$$A_1 = \epsilon b_1 c_1 = \epsilon \times b \times c = 0.74$$

$$A_2 = \epsilon b_2 c_2 = \epsilon \times \frac{b}{2} \times \frac{c}{2} \quad \frac{0.7}{A_2} = \epsilon$$

$$A_2 = 0.185$$

۲۰ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

$$\text{حداکثر جذب} = p = 0 \Rightarrow A = -\log \frac{p + p_0}{p_0} = -\log \frac{0 + \frac{0.1}{100} p_0}{p_0 + \frac{0.1}{100} p_0} = 3.00043$$

۲۱ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

۲۲ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

۲۳ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

۲۴ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

۲۵ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

۲۶ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

۲۷ - گزینه ۴ صحیح می باشد.

۲۸ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

۲۹ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

$$N\lambda = d(\sin i + \sin \theta) \Rightarrow i = 0 \Rightarrow N\lambda = d \sin \theta$$

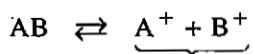
$$\sin = \frac{\lambda}{d} \left\{ \begin{array}{l} \sin \theta = \frac{380}{1 \times 10^6} = 0.392 \quad \theta = 19.998 = 20 \\ \sin \theta = \frac{700}{1 \times 10^6} = 0.63 \quad \theta = 39 \end{array} \right.$$

- ۳۰ - گزینه ۴ صحیح می‌باشد.
 ۳۱ - گزینه ۴ صحیح می‌باشد.
 ۳۲ - گزینه ۳ صحیح می‌باشد.
 ۳۳ - گزینه ۲ صحیح می‌باشد.
 ۳۴ - گزینه ۳ صحیح می‌باشد.
 ۳۵ - گزینه ۴ صحیح می‌باشد.
 ۳۶ - گزینه ۱ صحیح می‌باشد.
 ۳۷ - گزینه ۲ صحیح می‌باشد.
 ۳۸ - گزینه ۱ صحیح می‌باشد.
 ۳۹ - گزینه ۱ صحیح می‌باشد.
 ۴۰ - گزینه ۱ صحیح می‌باشد.
 ۴۱ - گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

$$x^n = (5)^6 = 15625 = \text{تعداد دینودها (ضریب تقویت)}$$

- ۴۲ - گزینه ۳ صحیح می‌باشد.
 ۴۳ - گزینه ۲ صحیح می‌باشد.
 ۴۴ - گزینه ۱ صحیح می‌باشد.
 ۴۵ - گزینه ۱ صحیح می‌باشد.
 ۴۶ - گزینه ۴ صحیح می‌باشد.
 ۴۷ - گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

بنابراین، تا محلول اشباع نشود AB ملکولی وجود نخواهد داشت و جذب، افزایش نمی‌یابد.



غیر جاذب جاذب نور

فصل دوم

InFraRed Spectroscopy

طیف‌سنجی مادون قرمز (IR)

طیف‌سنجی مادون قرمز، معمولاً فقط در آنالیز کیفی ترکیبات مورد استفاده قرار می‌گیرد و از آن به ندرت در آنالیز کمی استفاده می‌شود.

ناحیه‌ای از پرتوهای الکترومغناطیس که در این روش، مورد استفاده قرار می‌گیرد، دارای طول موجی در حدود $10-12800\text{cm}^{-1}$ می‌باشد. که این ناحیه خود به سه دسته تقسیم می‌شود.

I. مادون قرمز نزدیک: near IR

$4000 - 12800\text{cm}^{-1}$

II. مادون قرمز میانی: mid - IR

$600 - 4000\text{cm}^{-1}$

III. مادون قرمز دور: far - IR

$10 - 600\text{cm}^{-1}$

۲-۱- مادون قرمز نزدیک

در این ناحیه، معمولاً ارتعاشات کششی پیوند اتم X با اتم H جذب نشان می‌دهد.

برای مثال، در این ناحیه می‌توانیم overtone اول کششی O - H و overtone اول کششی N - H همچنین باندهای ترکیبی C - H را مطالعه کنیم.

مهم‌ترین کاربرد این ناحیه تشخیص و اندازه‌گیری میزان آب در ترکیبات صنعتی، مثل گلیسرین، گلیکول‌ها، هیدروژن، فرئون و

غیره می‌باشد که این اندازه‌گیری‌ها از طریق باند O - H آب انجام می‌گیرد.

از کاربردهای دیگر این ناحیه، اندازه‌گیری مقدار آمین‌ها از جمله آمین‌های آروماتیک می‌باشد. آمین‌ها در این ناحیه دارای مشخصات زیر می‌باشند.

۱- آمین‌های نوع اول دوپیک در نواحی $1.97 \mu\text{m}$ و $1.49 \mu\text{m}$ ایجاد می‌نمایند.

۲- آمین‌های نوع دوم فقط یک پیک در ناحیه $1.97 \mu\text{m}$ ایجاد می‌کنند.

۳- آمین‌های نوع سوم در این ناحیه هیچ پیکی ندارند.

ضرب جذب مولار ترکیبات در این ناحیه بسیار کوچک بوده، باید نمونه‌های غلیظ یا سل‌هایی با ضخامت زیاد در این ناحیه به کار گرفته شود.

۲-۲- مادون قرمز دور

جذب در این ناحیه، معمولاً مربوط به ارتعاشات خمشی پیوند اتمی مثل x با اتم‌های F ، C ، O ، N می‌باشد.

X معمولاً اتمی است که جرم سنگین‌تر از ۱۹ دارد. (معمولاً عناصر واسطه) بنابراین جذب در این ناحیه عمدتاً مربوط به کمپلکس‌ها و ترکیبات ارگانومتالیک می‌باشد.

۳-۲- مادون قرمز میانی

این ناحیه، اصلی‌ترین و مهم‌ترین ناحیه IR می‌باشد و خود به دو قسمت تقسیم می‌شود:

۱. ناحیه گروه‌های عاملی (functional)

در این ناحیه هر گروه عاملی الگوی جذبی مربوط به خود را نشان می‌دهد. بنابراین، این ناحیه بهترین ناحیه برای تشخیص نوع گروه‌های عاملی بر روی ترکیب می‌باشد. این ناحیه در محدوده پرتوهای $1300-4000 \text{ cm}^{-1}$ قرار گرفته است.

II. ناحیه اثر انگشت (finger print)

در این ناحیه که در محدوده $1300-1300 \text{ cm}^{-1}$ قرار گرفته است انواع حرکت‌های درون مولکولی، جذب نشان می‌دهند. بنابراین، ناحیه بسیار شلوغی است که تفسیر یک به یک پیک‌های آن کاری بسیار مشکل و گاهی غیرممکن است. ولی الگوی جذبی هر ترکیب در ناحیه کاملاً مخصوص به خود است یا هر ترکیب در این ناحیه اثر انگشت خود را نشان می‌دهد.

۴-۲- ترکیبات فعال در IR

در روش IR فقط ترکیباتی فعالند که (دارای جذب می‌باشند که) بر اثر ارتعاش، یک دی‌پل ممان متغیر ایجاد کنند.

دی‌پل ممان متغیر در مولکول یعنی یک میدان الکتریکی متغیر. نور نیز دارای یک میدان الکتریکی متغیر می‌باشد. دو میدان الکتریکی متغیر فقط وقتی می‌توانند روی یکدیگر تأثیر گذارند که فرکانس و فاز یکسان داشته باشند.

فاز یک، نور اهمیتی ندارد، زیرا یک دسته پرتو دارای فتون‌هایی است با فازهای متفاوت که احتمال این که فاز تعدادی از این فتون‌ها با مولکول یکسان شود، بسیار خواهد بود. بنابراین باید به فرکانس توجه داشته باشیم.

بنابراین مولکول‌هایی با الگوی عمومی X_2 مثل O_2 ، H_2 ، Cl_2 فعال IR نمی‌باشند. حرکت‌های ارتعاشی در یک مولکول را به طور کلی می‌توانیم به دو دسته تقسیم کنیم.

I. ارتعاشات کششی (stretching vibration)

این ارتعاشات خود به دو دسته تقسیم می‌شوند

a- کششی متقارن

بر اثر ارتعاش مرکز ثقل ثابت بماند.

b- کششی نامتقارن

بر اثر ارتعاش مرکز ثقل جابجا شود.

II. ارتعاشات خمشی (bending vibration)

a- خمشی قیچی‌وار (Scissoring)

b- خمشی گهواره‌ای (Racking)

c- خمشی خارج از صفحه (Wagging)

d- خمشی پیچشی (Twisting)

اگر مولکولی دارای n اتم باشد، این مولکول دارای $3n$ درجه آزادی برای حرکت‌های درون مولکولی و برون مولکولی خواهد بود. از این $3n$ درجه آزادی ۳ حرکت برای حرکت‌های انتقالی در امتداد محورهای x ، y و z اختصاص می‌گیرد.

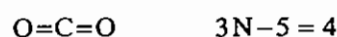
در مولکول‌های غیرخطی ۳ حرکت نیز به دوران حول محورهای x ، y و z و در مولکول‌های خطی ۲ حرکت به دوران حول محور y و z اختصاص دارد.

در نتیجه، در مولکول‌های غیرخطی $3n - 6$ درجه آزادی و در مولکول‌های خطی $3n - 5$ درجه آزادی به حرکت‌های ارتعاشی اختصاص دارد.

برای مثال مولکول غیرخطی H_2O را بررسی می‌کنیم:

درجه آزادی برای ارتعاش $3(3) - 6 = 3$

اگر ارتعاشات مولکول غیرخطی CO_2 را بررسی کنیم خواهیم داشت:



بنابراین، هر ارتعاشی که بتواند تقارن این مولکول را به هم بزند، می‌تواند در IR جذب نور باشد. در نتیجه ارتعاش خمشی بعدی نیز حتماً در IR فعال خواهد بود.

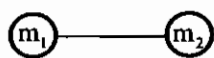
۲-۵ - تئوری IR

فرکانس یک نوسانگر هارمونیک را می‌توان از رابطه زیر دست آورد:

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

k: ثابت نیروی پیوند μ : جرم کاهش یافته مولکول

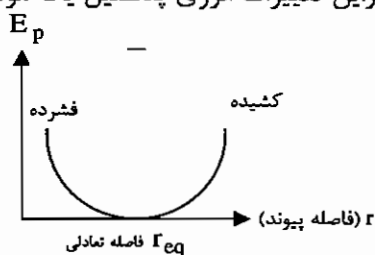
$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$



اگر به فرض، انرژی یک مولکول در حال ارتعاش را بتوانیم از رابطه $E = h\nu$ به دست آوریم بنابراین خواهیم داشت:

$$E = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}}$$

رابطه فوق یک پیوستگی را در انرژی یک مولکول در حال ارتعاش نشان می‌دهد. بنابراین تغییرات انرژی پتانسیل یک مولکول در



حال ارتعاش از دید مکانیک کلاسیک به صورت زیر است:

یعنی انرژی مولکول در حال ارتعاش چه در حالت کشیده چه در حالت فشرده به شدت افزایش خواهد یافت.

از نظر مکانیک کوانتوم انرژی مولکول در حال ارتعاش کاملاً کوانتایی است و از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$E = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

عدد کوانتوم ارتعاش $\nu = 0, 1, 2, \dots$

از نظر قوانین کوانتوم فقط جهش‌هایی مجاز است که $\Delta\nu = \pm 1$ باشد.

بنابراین، خواهیم داشت: $\Delta\nu = \pm 1$

$$\begin{cases} \nu=0 & E_0 = \frac{1}{2} \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \rightarrow \text{انرژی تراز پایه} \\ \nu=1 & E_1 = \frac{3}{2} \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \rightarrow \text{انرژی اولین تراز برانگیخته} \end{cases}$$

$$\Delta E_0 = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{انرژی جهش اصلی}$$

$$\begin{cases} v=0 & E_0 = \frac{1}{2} \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \\ v=2 & E_2 = \frac{5}{2} \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \end{cases}$$

$$\Delta E_1 = E_2 - E_0 = \frac{2h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \text{ اولین انرژی اورتون یا بالاتون}$$

جهش فوق غیرمجاز بوده و در صورت انجام، شدت بسیار کمی دارد. به این جهش اولین اورتون یا اولین بالاتون گفته می‌شود (overtone)

$$\begin{cases} v=0 & E_0 = \frac{1}{2} \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \\ v=3 & E_3 = \frac{7}{2} \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \end{cases}$$

$$\Delta E_2 = 3 \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \text{ دومین اورتون یا بالاتون}$$

اورتون‌های مرتبه‌های بالاتر به حدی ضعیف هستند که در طیف IR قابل تشخیص نمی‌باشند.

اگر دمای یک نمونه را بالا ببریم احتمال این که الکترون‌ها در تراز $v = 1$ مستقر باشند زیاد خواهد بود. بنابراین، جهش‌ها می‌توانند از این تراز به ترازهای بالاتر اتفاق افتند. به جهش‌های فوق که موجب ایجاد شدن باندهایی در دماهای بالا به طیف IR یک نمونه می‌شوند Hot - Bonds گویند.

۲-۶- دستگاه IR

یک دستگاه IR از اجزاء زیر ساخته شده است.

ثبات → تقویت → دتکتور → منوکروماتور → نمونه $\xrightarrow{P_0}$ منبع تابش

۲-۶-۱- منابع تابش در IR

far - IR : متداولترین منبع تابش مورد استفاده در ناحیه IR دور، لامپ تخلیه جیوه می‌باشد. در این لامپ یک تخلیه الکتریکی در بخاری از جیوه آن را تهییج کرده و موجب نشر تابش در این ناحیه می‌شود.

near IR : متداولترین منبع تابش در این ناحیه لامپ‌های تنگستن معمولی است. زیرا این لامپ‌ها علاوه بر ناحیه مرئی، IR نزدیک و UV نزدیک را نیز ایجاد می‌کنند.

mid - IR : متداولترین منابع تابش در این ناحیه عبارت است از:

a - سیم‌پیچ‌های نیکروم (تابش جسم سیاه)

در این منبع، عبور جریان الکتریسته از داخل سیم پیچی پر مقاومت از جنس آلیاژ نیکل - کروم باعث ملتهب شدن آن و نشر تابش IR می‌شود. هرچه سیم‌پیچ بیشتر کار کند، سطح آن سیاهتر شده و شدت تابش IR بیشتر می‌شود. انرژی ساطع شده از این سیم‌پیچ رابطه مستقیم با توان چهارم دمای آن بر حسب درجه کلوین و هم‌چنین رابطه مستقیم با سطح مقطع سیم‌پیچ خواهد داشت. یعنی:

دما	ضریب تناسب	سطح مقطع	انرژی ساطع شده
T	α	A	E
\searrow	\downarrow	\downarrow	\downarrow
k	ωm^{-2}	m^2	ω

b - افزوده نرست لامپ ملتهب نرست

این لامپ از یک میله استوانه‌ای شکل و تو خالی از جنس اکسیدهای سرب، زیرکونیوم، توریوم و ایتربیوم تشکیل شده است. ضریب مقاومت منفی داشته و به سادگی نمی‌توان از آن جریان الکتریسیته را عبور داد. برای روشن شدن لامپ ابتدا آن را کمی گرم می‌کنند. مقاومت آن کاهش یافته بنابراین جریان الکتریسیته عبور خواهد کرد. هرچه لامپ بیشتر گرم شود، مقاومت آن کمتر، شدت جریان آن بیشتر و شدت تابش IR افزایش خواهد یافت.

c - منبع گلوبار (glubar)

این منبع، شامل یک میله استوانه‌ای شکل از جنس سیلیسیوم کربید یا کربوراند می‌باشد. ضریب مقاومت آن مثبت بوده و می‌توان مستقیماً از آن جریان الکتریسیته را عبور داد. هرچه جریان بیشتری از لامپ عبور کند، شدت تابش IR بیشتر خواهد شد. در طول موج‌های بالاتر از $30 \mu m$ این لامپ شدت بیشتری نسبت به افزوده نرست دارد.

۲-۶-۲ منوکروماتور

در دستگاه‌های IR معمولاً از منوکروماتورهای منشوردار یا شبکه‌دار استفاده می‌شود. جنس آن‌ها حتماً باید از نمک‌ها باشد. بهترین منوکروماتور، شبکه‌های انعکاسی است زیرا لازم نیست این شبکه‌ها نمکی باشند بنابراین کدورت در آن‌ها به وجود نمی‌آیند.

۳-۶-۲ دتکتورها

دتکتورها در دستگاه‌های IR به طور کلی به دو دسته تقسیم می‌شوند.

۱- دتکتورهای گرمایی (Thermal Detector)

۲- دتکتورهای فتونی (Photon Detector)

دتکتورهای گرمایی

این دتکتورها از حساس‌ترین دتکتورها در ناحیه IR میانی و دور می‌باشند. متداول‌ترین آن‌ها عبارت است از:

a - ترموکوپل‌ها

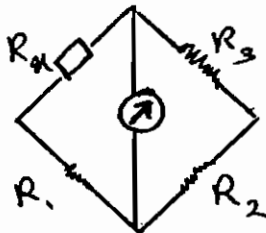
این دتکتور از اتصال فلزات غیر هم جنس مثل Pt ، Ag ، آنتیموان یا بیسموت تهیه می‌شوند. محل اتصال دو فلز غیر هم‌جنس در هنگام تغییر دما پتانسیل ایجاد می‌کند. در این دتکتور دو محل اتصال وجود دارد. یکی از آن‌ها می‌تواند در معرض پرتو نورانی قرار گیرد. بنابراین، به آن مرجع گرم گوئیم. پتانسیل ایجاد شده در مرجع گرم ناشی از برخورد مستقیم تابش نورانی و همچنین دمای دتکتور می‌باشد. در صورتی که مرجع سرد از برخورد مستقیم تابش دور نگه داشته می‌شود. بنابراین، پتانسیل آن فقط ناشی از گرم شدن محیط است. اختلاف پتانسیل مرجع گرم و سرد می‌تواند شدت تابش برخوردی را نشان دهد. $\Delta E = E_2 - E_1$

b - ترموپیل‌ها

اگر تعدادی ترموکوپل را با یکدیگر سری ببندیم، می‌توانیم دتکتوری بسیار حساس در ناحیه IR تهیه کنیم. زیرا این آرایش ترموکوپل‌ها مثل یک تقویت‌کننده عمل می‌کند و حساسیت بالایی خواهیم داشت.

c - بولومتر یا ترمیستور

اگر برخی اکسیدهای فلزی مثل MnO_2 را در مقابل تابش IR قرار دهیم مقاومت الکتریکی آن به شدت تغییر خواهد کرد. چنان‌چه این اکسیدهای فلزی را در بین دو الکتروود فلزی در یک مدار پل وتستون قرار دهیم، برخورد تابش IR موجب گرم شدن نیم‌رسانا شده و گرم شدن آن مقاومت الکتریکی آن را تغییر می‌دهد.



بنابراین شدت جریان عبوری از مدار پل وتستون تابع شدت تابش برخوردی خواهد بود.

$$R_x \cdot R_2 = R_1 \cdot R_3$$

d - دتکتورهای پیرو الکتریک

در این دتکتورها از ترکیباتی حساس به نور IR مانند T . G . S (تری گلایسین سولفات) یا $LiTaO_3$ ، $LiNbO_3$ استفاده می‌شود. وقتی تابش IR به این ترکیبات برخورد می‌کند دی‌پل ممان مغناطیسی این ترکیبات تغییر خواهد کرد. اگر ترکیبات فوق را در بین دو الکتروود فلزی در یک مدار جریان قرار دهیم برخورد تابش IR سبب تغییر دی‌پل ممان مغناطیسی و در نتیجه تغییر شدت جریان مدار خواهد شد. شدت جریان مدار تناسب با شدت تابش برخوردی است.

e - دتکتور گولی

این دتکتور از حساس‌ترین دتکتور و متداول‌ترین آن‌ها در ناحیه IR می‌باشد. وقتی که تابش IR به پرده و پوشش سیاه محفظه برخورد کند، محیط دتکتور گرم می‌شود. بنابراین، گاز گزنون منبسط شده و بر اثر انبساط این گاز تحذب پوسته طبلیک مانند و نقره اندود شده بیشتر می‌شود و در نتیجه آن زاویه نور منعکس شده و به فتوتیوپ تغییر خواهد کرد. بنابراین، شدت تابش IR برخوردی متناسب با تغییرات شدت جریان مدار در فتوتیوپ خواهد بود.

f - دتکتورهای فوتونی

این دتکتورها فقط در ناحیه IR نزدیک استفاده شده و بر دو نوعند.

I : دتکتورهای فتولتایی

II : دتکتورهای فتورسانا

۲-۷ نمونه‌ها در روش IR

در روش IR می‌توان از سه نوع نمونه طیف‌گیری کرد.

a - نمونه‌های جامد

نمونه‌های جامد توسط روش‌های زیر طیف‌گیری می‌شوند.

I. تهیه فیلم: روش تهیه فیلم غالباً برای نمونه‌های پلیمری مخصوصاً پلاستیک‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد. همیشه فیلمی از پلی‌استایرن برای کالیبره کردن طول موج‌ها در دستگاه IR مورد استفاده قرار می‌گیرد.

II. تهیه قرص یا دیسک: در این روش، مقدار کمی از نمونه جامد به همراه 50 تا 100 برابر KBr خشک در یک هاون عقیق (چون عقیق بسیار سخت بوده و به سادگی ساییده نمی‌شود. از طرفی، در صورت ساییده شدن و اضافه شدن آن به نمونه طیفی در ناحیه IR میانی ایجاد نمی‌کند.) به خوبی ساییده شده و یکنواخت می‌شود. سپس این مخلوط در یک دستگاه پرس در فشار 10 تا 15 تن در شرایط خلأ به یک قرص کاملاً شفاف تبدیل می‌شود. از این قرص برای طیف‌گیری استفاده می‌کنیم.

III. روش mull: در این روش، مقدار کمی از نمونه جامد به همراه یک هیدروکربن سنگین به نام Nujol که از دسته ترکیبات پارافینی می‌باشد، در یک هاون عقیق به خوبی ساییده و یکنواخت می‌شود. سپس، مقدار کمی از این سوسپانسیون یکنواخت بر روی یک قرص یا بلور نمکی مالیده شده و از آن طیف‌گیری می‌شود.

IV. استفاده از حلال: در این روش نمونه جامد در غلظت حدود 5 تا 25 % وزنی - وزنی در یک حلال مناسب مثل CCl_4 ، $CHCl_3$ - CH_2Cl_2 و ... حل شده و مورد طیف‌گیری قرار می‌گیرد.

باید توجه داشت که حلال مورد استفاده در ناحیه مورد مطالعه، کاملاً شفاف باشد از طرفی حل کردن نمونه جامد منجر به جابه‌جایی فرکانس‌های جذبی نخواهد شد. مخصوصاً اگر نمونه قطبی باشد این جابه‌جایی عبارت است از:

جامد ν > مایع یا محلول ν > گاز ν

برای مثال:

تبدیل گاز HCl به یک مایع می‌تواند در حدود 100cm^{-1} فرکانس‌های جذبی را جابه‌جا کند.

b - نمونه‌های مایع

نمونه‌های مایع را می‌توان توسط یک سرنگ به داخل سل‌های نمونه‌های مایع تزریق و از آن طیف‌گیری کرد. سل نمونه مایع در IR شامل دو بلور نمکی بوده که توسط یک واشر لاستیکی به یکدیگر متصل شده‌اند. ضخامت این سل‌ها در حدود 0.1 تا 0.01 mm است.

c - نمونه‌های گازی

نمونه‌های گازی را می‌توان در فشار 4 تا 40mmHg در سل‌های نمونه گازی تزریق کرده و طیف‌گیری کرد. این سل‌ها از جنس پیرکس بوده و ضخامتی در حدود 10 cm دارند. به وسیله این روش به خوبی می‌توان هیدروکربن‌ها، CO، CO_2 اکسیدهای ازت، بخار آب و ... را اندازه‌گیری نمود.

برای اندازه‌گیری گازهایی که شامل اجزاء متعدد با درصدهای متفاوت می‌باشند، می‌توان از سل‌های گازی متغیر استفاده نمود. این سل‌ها معمولاً در مراکز هواشناسی کاربرد دارند.

۲-۸- طیف IR

یک طیف IR معمولاً از رسم تغییرات جذب یا درصد عبور برحسب عدد موج (cm^{-1}) یا طول موج (μm) به دست می‌آید.

$$A = \epsilon b c = -\log \frac{P}{P_0} \quad \text{IR در کمی در}$$

برای تعیین b یا ضخامت سل در روش IR، معمولاً سل خالی را در دستگاه IR قرار داده و طیف IR آن که فقط دارای پیک‌های تداخلی (نویز) می‌باشد را به دست می‌آورند. به وسیله رابطه زیر b قابل محاسبه است:

$$b = \frac{1}{2n} \times \frac{N}{(\bar{\nu}_2 - \bar{\nu}_1)}$$

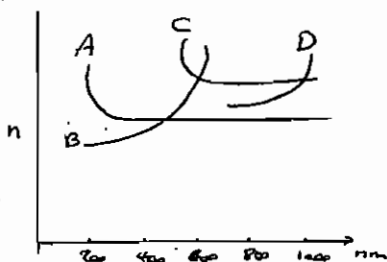
n : ضریب شکست ماده پرکننده سل

N : تعداد پیک‌های تداخلی در محدوده $\bar{\nu}_2$ تا $\bar{\nu}_1$

اگر سل خالی بوده، یعنی داخل آن پر از هوا باشد، پس $n = 1$ خواهد بود.

۲- ۹ تست‌های طبقه‌بندی شده طیف‌سنجی IR

۱- با ملاحظه شکل مقابل، مناسب‌ترین منشوری را که باید اسپکتروفتومتری به آن مجهز باشد تا بتوان طیف ماده‌ای را در ناحیه زیر قرمز نزدیک به دست آورد کدام است؟



- A (۱)
- B (۲)
- C (۳)
- D (۴)

۲- تعداد مدهای ارتعاشی ملکول غیرخطی ABCD عبارت است از:

- 3 (۱)
- 7 (۲)
- 2 (۳)
- 6 (۴)

۳- تعداد مدهای (modes) لرزش هگزان (C_6H_{14}) در ناحیه IR برابر است با:

- 3N - 6 = 3(3) - 6 = 3 (۱)
- 3N - 5 = 3(3) - 5 = 4 (۲)
- 3N - 4 = 3(4) - 6 = 6 (۳)
- 3N - 3 = 3(20) - 3 = 57 (۴)

۴- کدام یک از ترکیبات زیر فعال IR نیستند؟

- CO_2 (۱)
- H_2O (۲)
- H_2 (۳)
- CH_3COCH_3 (۴)

۵- کدام یک از ترکیبات توسط اسپکتروسکوپی IR از یکدیگر قابل شناسایی نمی‌باشند؟

- (۱) ملکول‌های دارای تقارن یکسان
- (۲) ایزومرهای نوری

(۳) ملکول‌های دارای تعداد کربن یکسان حلقوی از غیرحلقوی آن‌ها

(۴) تمامی ساختارهای ملکولی توسط IR قابل شناسایی هستند.

۶- در اسپکتروسکوپی IR در درجه حرارت‌های بالا خطوط جذبی جدیدی به طیف یک ملکول دو اتمی اضافه می‌شود که به آن‌ها

(Hot bonds) می‌گویند. کدام یک از انتقال‌های زیر مربوط به این پیک‌ها می‌باشد؟

- $V = 0 \rightarrow V = 1$ (۱)
- $V = 0 \rightarrow V = 3$ (۲)
- $V = 0 \rightarrow V = 2$ (۳)
- $V = 1 \rightarrow V = 2$ (۴)

۷- در اسپکتروسکوپی IR در درجه حرارت‌های بالا پیک‌های جدیدی به طیف یک ملکول دو اتمی اضافه می‌شود که به همین علت

به آن‌ها (Hot hands) می‌گویند. کدام یک از انتقال‌های زیر مربوط به این پیک‌ها می‌باشد؟

- $V = 0 \rightarrow V = 1$ (۱)
- $V = 0 \rightarrow V = 3$ (۲)
- $V = 0 \rightarrow V = 2$ (۳)
- $V = 1 \rightarrow V = 2$ (۴)

۸- طول موج ارتعاش اصلی مربوط به گروه O - H برابر 1.4 میکرومتر است. طول موج تقریبی اولین پیک اورتون مربوط به ارتعاش کششی O - H برابر با چند میکرومتر است؟

- (۱) 0.35 (۲) 0.70 (۳) 2.80 (۴) 4.20

۹- اگر فرکانس ارتعاشی X - H در 3010cm^{-1} ظاهر شود، فرکانس ارتعاش X - D (دوتریم) در چه مقدار cm^{-1} مشاهده می‌شود؟ (ثابت نیرو را یکسان فرض کنید)

- (۱) 1505 (۲) 2050 (۳) 2150 (۴) 3050

۱۰- طول موج مربوط به ارتعاش کششی اصلی O - H حدود 1.4 میکرومتر است. عدد موج و طول تقریبی اولین پیک overlone مربوط به ارتعاش کششی مذکور عبارتند از:

- (۱) $0.71\mu\text{m}$, $7.1 \times 10^3\text{cm}^{-1}$ (۲) $0.70\mu\text{m}$, $14.2 \times 10^3\text{cm}^{-1}$
(۳) $0.7\mu\text{m}$, $16.1 \times 10^3\text{cm}^{-1}$ (۴) $2.1\mu\text{m}$, $4.3 \times 10^3\text{cm}^{-1}$

۱۱- یک سیم تنگستن به قطر یک میلی‌متر تا درجه حرارت 1727 درجه سانتیگراد گرم می‌شود. انرژی ساطع شده از آن برابر با چند $\frac{W}{\text{cm}^2}$ است؟ $(\alpha = 5.68 \times 10^{-8} \text{ Wm}^{-2} \text{ k}^{-4})$

- (۱) 1.88 (۲) 5×10^2 (۳) 90.88 (۴) 900

۱۲- بین طول موج ماکزیم تابش جسم سیاه (Black Body Radiation) و درجه حرارت سطحی آن رابطه وجود دارد.

- (۱) تصاعد هندسی (۲) متغیر (۳) مستقیم (۴) معکوس

۱۳- کدام منبع نورانی در اسپکتروسکوپی مادون قرمز (IR) مورد استفاده قرار نمی‌گیرد؟

- (۱) لامپ تنگستن (۲) لامپ هیدروژن (۳) Nerstglower (۴) لیزر O_2

۱۴- کدام آشکارساز جهت ناحیه مادون قرمز مناسب تر است؟

- (۱) ترموکوپل (۲) فتومالتی پلایر (۳) فتوتیوب (۴) لامپ ویدیوکون

۱۵- دتکتورهای معمول در IR بر چه اساسی کار می‌کنند؟

- (۱) براساس تهییج الکترون (۲) براساس تغییرات دما
(۳) براساس اندازه‌گیری ممان مغناطیسی (۴) هیچ‌کدام

۱۶- در طیف‌سنجی IR از کدامیک از آشکارسازها می‌توان استفاده کرد؟

- (۱) فوتومولتی پلایر (۲) FID
(۳) Goley (۴) Li - Si

۱۷- استفاده از پتاسیم برمید در تهیه نمونه‌های جامد در اسپکتروسکوپی IR به دلیل زیر است:

- (۱) مسئله جذب رطوبت موجود سدیم کلرید را ندارد.
- (۲) درجه جدایی دستگاه را بهتر می‌کند.
- (۳) حدود طول موجی را که می‌توان مطالعه نمود نسبت به NaCl تا $25\mu\text{m}$ بیشتر است.
- (۴) هیچ‌کدام از جملات فوق صحیح نیست.

۱۸- فرکانس ارتعاش ملکول گازی HCl نسبت به محلول آن در بنزن با کدام‌یک از موارد زیر تطبیق می‌کند؟

- (۱) به سمت فرکانس بالاتر می‌رود.
- (۲) به سمت فرکانس پایین‌تر می‌رود.
- (۳) تغییر نمی‌کند.
- (۴) تغییر عدد موج آن در مقایسه با یک حلال قطبی‌تر از بنزن یکسان است.

۱۹- اگر عدد موجی ارتعاش C-H برابر با 3000cm^{-1} باشد عدد موجی ارتعاش C-D چقدر خواهد بود؟

- (۱) 1500cm^{-1} (۲) 2206cm^{-1} (۳) 3000cm^{-1} (۴) 6000cm^{-1}

۲۰- در طراحی دستگاه‌های مادون قرمز (IR) از آشکارسازهای حرارتی استفاده می‌شود چون شدت منبع تابش از IR ولی

انرژی فوتون ناحیه IR است.

- (۱) بالا - زیاد (۲) کم - بالا (۳) بالا - کم (۴) پائین - کم

۲۱- یک سل خالی 9.5 پیک تداخلی در ناحیه 1480cm^{-1} - 1250cm^{-1} دارد. طول سل چند میلی‌متر است؟

- (۱) 0.10 (۲) 0.12 (۳) 0.21 (۴) 10

پاسخنامه تشریحی فصل طیف‌سنجی IR

۱- گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

$$\lambda = \frac{1}{\bar{\nu}} \Rightarrow \begin{cases} 4000 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow \lambda = \frac{1}{4000} \times 10^7 = 2500 \text{ nm} \\ 12800 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow \lambda = \frac{1}{12800} \times 10^7 = 781.25 \text{ nm} \end{cases}$$

ماده سازنده منشور، باید در ناحیه مورد مطالعه، بالاترین $\frac{dn}{d\lambda}$ را داشته باشد.

۲- گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

۳- گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

لرزش = ارتعاش + چرخش

$$\underbrace{3N - 6} + 3 = 3N - 3 = 3(20) - 3 = 57$$

چرخش ارتعاش در ملکول‌های خط

۴- گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

۵- گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

۶- گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

۷- گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

۸- گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

$$\bar{\nu}_1 = \frac{1}{\lambda_1} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{ارتعاش اصلی}$$

$$\bar{\nu}_2 = \frac{1}{\lambda_2} = \frac{2}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{اولین اورتون}$$

$$\Rightarrow \frac{\lambda_2}{\lambda} = \frac{1}{2} \Rightarrow \lambda_2 = \frac{1.4}{2} = 0.7$$

۹- گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

$$\begin{cases} \bar{\nu}_1 = \frac{1}{2RC} \sqrt{\frac{k}{\mu_1}} \\ \bar{\nu}_2 = \frac{1}{2RC} \sqrt{\frac{k}{\mu_2}} \end{cases} \Rightarrow \frac{\bar{\nu}_1}{\bar{\nu}_2} = \sqrt{\frac{\mu_2}{\mu_1}} \Rightarrow \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

$$X_{\text{جرم}} = m \Rightarrow \frac{3010}{\bar{\nu}_2} = \sqrt{\frac{2m/m + 2}{m/m + 1}} \Rightarrow \bar{\nu}_2 = 2128 = 2150$$

۱۰- گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

$$\begin{cases} \Delta E_0 = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \frac{nc}{\lambda_0} \\ \Delta E_1 = \frac{2n}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \frac{nc}{\lambda_1} \end{cases} \Rightarrow \frac{\lambda_1}{\lambda_0} = \frac{1}{2} \quad \lambda_1 = 0.7 \mu\text{m}$$

$$\bar{\nu}_1 = \frac{1}{\lambda_1} = \frac{1}{0.7 \times 10^{-4}} = 14.2 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$$

۱۱- گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

$$E = A \cdot \alpha \cdot T^4 \Rightarrow \frac{E}{A} = \alpha \cdot T^4$$

$$\Rightarrow \frac{E}{A} = 10^{-4} \text{ cm}^2 \times 5.68 \times 10^{-8} \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \cdot \text{K}^4} \times (1727 + 273)^4 = 90.88 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$$

۱۲- گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

۱۳- گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

۱۴- گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

۱۵- گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

۱۶- گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

۱۷- گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

۱۸- گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

۱۹- گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

$$\frac{\bar{\nu}_2}{\bar{\nu}_1} = \frac{\frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k/\mu_2}}}{\frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k/\mu_1}}} = \sqrt{\frac{\mu_1}{\mu_2}} = \sqrt{\frac{2 \times 12/2 + 12}{1 \times 12/1 + 13}} = \frac{\bar{\nu}_2}{3000}$$

$$\Rightarrow \bar{\nu}_2 = 2202.6 \text{ cm}^{-1}$$

۲۰- گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

۲۱- گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

تعداد پیک‌های تداخلی

$$b = \frac{1}{2n} \times \frac{N}{(\bar{\nu}_1 + \bar{\nu}_2)} = \frac{9.5}{2 \times 1 \times (230)} = 0.0206 \text{ cm} = 0.21 \text{ mm}$$

ضریب شکست ماده پراکننده سل

فصل سوم

Fourier Transform Infrared Spectroscopy

روش طیف‌سنجی تبدیل فوریه (FT - IR)

روش‌های طیف‌سنجی را به طور کلی می‌توان به دو دسته تقسیم نمود:

۱-۳- روش‌های پاشیده (Dispersive)

در این روش‌ها که شامل تمام طیف‌سنجی‌های معمولی است، تابش پلی‌کروم، منبع تابش وارد منوکروماتور شده و به اجزای سازنده‌اش تفکیک می‌شود. سپس، در هر لحظه یکی از طول موج‌ها به دتکتور می‌تابد. بنابراین، دتکتور می‌تواند شدت جذب را برحسب طول موج، عدد موجی یا فرکانس رسم کند. به این طیف، طیف در حیطه فرکانس گفته می‌شود. (frequency domain spectrum)

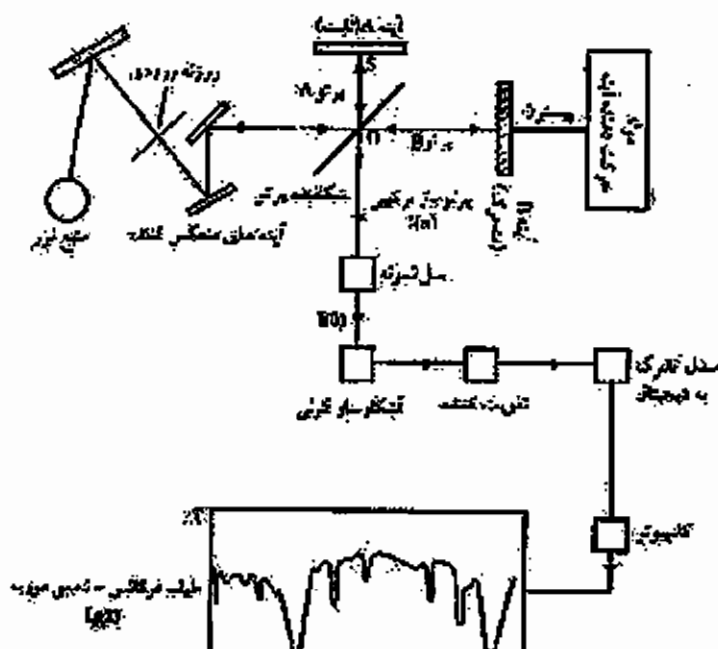
۲-۳- روش‌های غیر پاشیده (Non Dispersive)

در این روش‌ها که شامل تمام طیف‌سنجی‌های FT می‌باشد و معمولاً در ناحیه IR و NMR کاربرد دارد؛ نور پلی‌کروم حاصل از منبع تابش، مستقیماً به نمونه و دتکتور برخورد می‌نماید. بنابراین، دتکتور فقط می‌تواند شدت جذب یا درصد عبور نور را برحسب زمان اندازه‌گیری کند. به طیف فوق طیف در حیطه زمان گفته می‌شود (Time domain spectrum) به وسیله کامپیوتر و روش انتگرال تبدیل فوریه می‌توان طیف در حیطه زمان را به طیف در حیطه فرکانس تبدیل نمود. به این کار طیف‌سنجی FT گفته می‌شود.

۳-۳- تداخل سنج مایکلسون

در دستگاه‌های FT از منوکروماتور استفاده نمی‌شود و به جای آن از یک تداخل‌سنج استفاده می‌کنیم. متداولترین نوع تداخل‌سنج مایکلسون می‌باشد. در این تداخل‌سنج نور حاصل از منبع تابش توسط مقسم، به دو نور مساوی با اختلاف مسیر تبدیل می‌شود. یکی از این نورها به آینه ثابت خورده و به روی مقسم باز می‌گردد. نور دیگر به آینه متحرک می‌خورد و آن نیز به سمت مقسم بازتابش

می‌شود. اتحاد این دو نور روی مقسم، می‌تواند منجر به تداخل سازنده یا مخرب شود. اگر اختلاف مسیر در پرتو، مضرب صحیحی از طول موج باشد، تداخل سازنده و اگر اختلاف مسیر $\frac{1}{2}$ مضرب صحیحی از طول موج باشد، تداخل مخرب خواهیم داشت. بنابراین، در هر رفت و برگشت آینه متحرک طول موج‌ها به سرعت از یکدیگر تفکیک شده و بر روی نمونه و دکتور پیمایش می‌شود. این نور، پس از عبور از مقسم از نمونه عبور کرده و نور خروجی از نمونه که حاوی اطلاعات نمونه است به دکتور می‌رسد.



۳-۴- مزایای روش FT

- ۱- در روش FT نور حاصل از منبع تابش پلی‌کرومه و پرشدت به نمونه و دکتور می‌رسد. بنابراین حساسیت این روش تقریباً 100 برابر بیشتر از روش‌های معمولی است.
- ۲- در روش FT قدرت تفکیک (Resolution) بسیار بالاست. به طوری که به خوبی می‌توان سیگنال‌ها را از نویزها تشخیص داد. بنابراین، در این روش نویزها مزاحمتی ندارند.
- ۳- روش FT روشی بسیار سریع می‌باشد و می‌توان یک طیف را در کسری از دقیقه به دست آورد.
- ۴- به علت سرعت بالای این روش، می‌توان یک طیف را n بار به دست آورد و از طیف‌ها متوسط‌گیری کرد (به این کار signal - averaging گفته می‌شود). بنابراین، چون سیگنال‌ها فقط در جهت منفی می‌باشند، یکدیگر را تقویت خواهند کرد. در صورتی که نویزها به علت اتفاقی بودن (هر دفعه مثبت یا منفی) یکدیگر را ضعیف خواهند نمود. بنابراین، در این روش، نسبت $\frac{S}{N}$ یا $\frac{\text{signal}}{\text{noise}}$ به اندازه \sqrt{n} بهبود خواهد یافت. به این تکنیک، فرسیت felget گفته می‌شود.

۳-۵- دستگاه FTIR

یک دستگاه FTIR شامل اجزای زیر است:

ثبات → کامپیوتر → تقویت‌کننده → دکتور → تداخل‌سنج → منبع تابش

۳-۶- تست‌های طبقه‌بندی شده IR - Ft

۱. تفکیک طیف‌سنجی IR - FT از کدام نظر با طیف‌سنجی IR اختلاف ندارد؟

(۱) سرعت ثبت طیف (۲) قدرت تفکیک

(۳) نسبت $\frac{S}{N}$ (۴) منبع تابش ریز قرمز

۲. با افزایش تعداد دفعات اندازه‌گیری (n) و محاسبه متوسط سیگنال خروجی برای ثابت یک طیف، نسبت $\frac{S}{N}$ (سیگنال به نویز)

چگونه تغییر می‌کند؟

(۱) $\frac{S}{N}$ به تعداد اندازه‌گیری بستگی ندارد.

(۲) n^2 برابر افزایش می‌یابد.

(۳) n برابر افزایش می‌یابد.

(۴) \sqrt{n} برابر افزایش می‌یابد.

۳. در تفکیک IR - FT برای جداسازی پرتوها منبع تشعشع:

(۱) از شبکه‌های عبوری استفاده می‌نمایند.

(۲) از منشورهای با زاویه راس 60° استفاده می‌نمایند.

(۳) از شبکه‌های انعکاسی با تعداد بسیار زیادی شیار استفاده می‌نمایند.

(۴) از هیچ‌یک از وسایل بالا استفاده نمی‌نمایند.

پاسخ‌نامه تشریحی فصل FT - IR

۱- گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

۲- گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

۳- گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

فصل چهارم

Atomic Absorption, Atomic Emission, and Atomic fluorescence

Spectroscopy

اسپکتروسکوپی اتمی

شرط انجام اسپکتروسکوپی اتمی، این است که ابتدا، محتوی مولکولی نمونه به یک محتوی اتمی تبدیل شود. سپس این محتوی اتمی به یکی از سه روش زیر مورد آنالیز کیفی و کمی قرار می‌گیرد. (معمولاً اسپکتروسکوپی اتمی یک روش کمی است و به ندرت در آنالیز کیفی استفاده می‌شود.)

۱- نشر اتمی Atomic Emission

۲- جذب اتمی Atomic Absorption

۳- فلورسانس اتمی Atomic fluorescence

این سه تکنیک به ترتیب حساسیت بیشتری پیدا می‌کنند. یعنی از آن‌ها می‌توان برای آنالیز دقیق‌تر نمونه‌ها استفاده نمود.

۱-۴ روش‌های اتمی کردن نمونه (Atomization)

برای اتمی کردن نمونه روش‌های مختلفی وجود دارد، مهم‌ترین آن‌ها عبارت است از:

۱-۴-۱-۱ استفاده از شعله (Flame)

شعله، واکنشی است بسیار سریع و گرمازا بین سوخت و اکسیژن که از دمای موجود می‌توانیم برای اتمیزه کردن نمونه‌ها استفاده کنیم. وقتی که یک نمونه در اتمسفر شعله قرار گیرد، ابتدا حلال آن تبخیر می‌شود و نمونه به ذرات خشک تبدیل خواهد شد. سپس این ذرات جامد تبخیر شده و در فاز بخار مولکول‌ها به اتم‌ها تفکیک می‌شوند. متداول‌ترین شعله‌های مورد استفاده در این روش عبارتند از:

دما °C	اکسیدانت	سوخت	
1700-1900	هوا	گاز طبیعی	سردترین شعله
2700-2800	اکسیژن	گاز طبیعی	
2000-2100	هوا	H ₂	
2550-2700	اکسیژن	H ₂	
2100-2400	هوا	استیلن	
3050-3150	اکسیژن	استیلن	
2600-2800	اکسید نیترو (N ₂ O)	استیلن	بی‌اثرترین شعله
4500	اکسیژن یا هوا	C ₂ N ₂ (سیانوژن)	داغ‌ترین شعله

ساختمان شعله

پایه شعله جایی است که مخلوط گازها از آن به داخل اتمسفر فوران می‌کند. در منطقه احتراق اولیه، واکنش سوختن آغاز می‌شود ولی هیچ‌گاه به تعادل نمی‌رسد. بنابراین، دما پایین است و به علت حضور رادیکال‌ها و مولکول‌های حاصل از احتراق و نشر زمینه حاصل از آن‌ها، به رنگ آبی به نظر می‌رسد و منطقه مناسبی برای مطالعات اسپکتروسکوپی نیست.

در منطقه مخروط میانی، واکنش سوختن به تعادل رسیده و ماکزیمم دما حاصل می‌شود. به دلیل دمای بالا و عدم حضور رادیکال‌ها و مولکول‌ها نشر زمینه حداقل بوده، مناسب‌ترین مکان برای مطالعات اسپکتروسکوپی است.

در منطقه مخروط خارجی، شعله منبسط شده و با اتمسفر در تماس می‌باشد. بنابراین، دما کاهش یافته و به دلیل تجمع مجدد اتم‌ها و تشکیل رادیکال‌ها و مولکول‌ها و همچنین واکنش‌های جانبی شعله با اتمسفر به رنگ زرد تا قرمز مشاهده می‌شود. این ناحیه معمولاً آشفته بوده و برای مطالعات اسپکتروسکوپی مناسب نیست.

انواع مشعل (Burner)

در دستگاه‌های اسپکتروسکوپی اتمی، معمولاً از دو نوع مشعل استفاده می‌شود.

۱- مشعل تمام مصرف‌کن یا جریان آشفته (Total Consumption Burner or Turbulent flow Burner)

عبور سریع گاز اکسیدان از لبه‌های لوله موئین حاوی نمونه، موجب پدیده Aspiration یا مک زنی نمونه و اسپری شدن آن به داخل اتمسفر می‌شود. سوخت نیز از مسیر دیگری وارد اتمسفر شده و واکنش سوختن آغاز می‌شود.

۲- مشعل‌های پیش مخلوط کن یا مشعل‌های جریان (premix Burner)

عبور سریع اکسیدان از لبه‌های لوله موئین حاوی نمونه، موجب اسپری شدن نمونه به داخل محفظه نبولایزر می‌شود. قطرات بزرگ با دیواره و موانع برخورد کرده و جدا می‌شوند. قطرات ریز و یکنواخت به همراه سوخت و اکسیدانت به سمت مشعل رفته و واکنش سوختن آغاز می‌شود. قطرات درشت جدا شده، می‌تواند از طریق آب راه، از داخل نبولایزر خارج شود. در صورتی که شعله، شعله پایدار نباشد، می‌توان اکسیدانت اضافی را از مسیر دیگری وارد نمود.

مقایسه دو مشعل

- ۱- در مشعل تمام مصرف کن، تمام نمونه به شعله وارد می‌شود. در صورتی که در پیش مخلوط‌کن قسمت اعظم نمونه به هدر می‌رود.
 - ۲- در مشعل تمام مصرف کن، تمام نمونه و به صورت قطرات درشت وارد شعله می‌شود. بنابراین، شعله سرد شده و مزاحمت‌های آن زیاد می‌شود. در صورتی که در پیش مخلوط کن شعله‌ها داغ‌تر و کم مزاحمت‌تر خواهند بود.
 - ۳- در مشعل پیش مخلوط کن، سوخت و اکسیدانت قبل از واکنش سوختن مخلوط می‌شوند. بنابراین احتمال انفجار وجود دارد. در صورتی که در تمام مصرف کن سوخت و اکسیدانت فقط در اتمسفر شعله مخلوط خواهند شد.
 - ۴- شعله‌های پیش مخلوط کن شعله‌هایی داغ، ملایم، بی سر و صدا و بدون نویز می‌باشند. در صورتی که شعله‌های تمام مصرف کن سرد، پرسروصدا، دارای نویز و آشفته می‌باشند.
- بنابراین، ما شعله‌های پیش مخلوط کن را ترجیح می‌دهیم.
- کاربرد:
- شعله‌ها در هر سه روش جذب، نشر و فلورسانس اتمی به کار می‌روند.

۴-۱-۲- کوره گرافیکی (Graphit Furnace)

کوره گرافیکی، شامل لوله‌ای از جنس گرافیت به طول 2 تا 5cm و قطر 5mm تا 6 می‌باشد. دو سر این لوله به یک اختلاف پتانسیل متصل می‌شود. وقتی که جریان الکتریسیته از این لوله عبور کند، اولی گرم شده و دمای آن به 1200 تا 1300°C می‌رسد. در این دما می‌تواند محتوی مولکولی نمونه اتمیزه شود. به این روش اتمی کردن الکتروترمال یا بدون شعله flameless گفته می‌شود.

نمونه‌های مایع توسط یک میکروپیپت و نمونه‌های جامد توسط یک میله شیشه‌ای به داخل کوره قرار داده می‌شود. بهترین راندمان اتمیزاسیون وقتی اتفاق می‌افتد که افزایش دمای کوره طی یک برنامه‌ریزی حرارتی انجام شود.

یک برنامه‌ریزی حرارتی دارای 4 مرحله است.

I. مرحله خشک کردن (Drying)

در این مرحله در مدت 20 تا 50 ثانیه دمای کوره را برابر یا کمی بیشتر از متوسط نقطه جوش حلال قرار می‌دهیم؛ بنابراین، حلال تبخیر شده و نمونه به صورت ذرات جامد درمی‌آید.

II. مرحله خاکستر کردن (Ashing)

در این مرحله در مدت 20 تا 50 ثانیه دمای کوره به حدود 700 تا 750°C می‌رسد. بنابراین، محتوی آلی نمونه سوخته و اجزاء فرار آن جدا می‌شود. پس نمونه به خاکستر معدنی تبدیل می‌شود.

III. مرحله اتمیزاسیون (Atomization)

در این مرحله که در مدت 2 تا 3 ثانیه انجام می‌شود، دمای کوره را به 1200 تا 1300°C می‌رسانیم. بنابراین، نمونه تبخیر شده و در فاز بخار اتمیزه می‌شود.

IV. مرحله تمیز کردن کوره (Cleaning)

در این مرحله که در مدت 1 تا 3 ثانیه انجام می‌شود، دمای کوره به حداکثر مقدار ممکن (حدود 3000°C) می‌رسد. بنابراین کلیه محتوی کوره سوخته و از آن خارج می‌شود و کوره برای نمونه‌گذاری بعدی آماده می‌شود.

در تمام مراحل فوق، جریانی از یک گاز بی‌اثر مثل آرگون از داخل و خارج کوره عبور می‌کند تا از اکسید شدن و سوختن کوره جلوگیری کند. فقط در زمان کمی در مرحله اتمیزاسیون جریان گاز از داخل کوره قطع می‌شود تا ابر اتمی نمونه تغلیظ شده و حساسیت روش افزایش یابد.

در کوره‌های گرافیتی، همیشه دیواره کوره داغ‌تر از مرکز آن می‌باشد بنابراین، اتم‌ها در کناره دیواره کوره به وجود می‌آید. وقتی که این اتم‌ها به مرکز سرد کوره حرکت می‌کنند، دوباره می‌توانند با یکدیگر ترکیب شده و رادیکال‌ها و مولکول‌ها را به وجود آوردند. پیدایش این رادیکال‌ها، مولکول‌ها یا اتم‌های سرد می‌تواند موجب جذب پرتو ورودی یا پرتو فلورسانس شود و در اندازه‌گیری، خطای مثبت ایجاد کند. به این پدیده، خود جذبی *self absorption* یا خود برگشتی *self reversal* گفته می‌شود. برای پرهیز از این خطا یک صفحه گرافیتی را به نام سکوی لَوو *L'VOV* در مرکز کوره قرار می‌دهند. بنابراین، با قرار دادن سکوی لَوو در مرکز کوره، مرکز کوره نیز مثل کناره‌های آن گرم خواهد شد و پدیده خودجذبی، به حداقل می‌رسد.

مقایسه شعله‌ها با کوره‌های گرافیتی

- ۱- حجم نمونه مصرف شده و هدر رفته در شعله‌ها بالاست. مخصوصاً در شعله‌های پیش مخلوط کن.
- ۲- در شعله‌ها زمان بازداری یا توقف اتم‌ها در مقابل دتکتور بسیار ناچیز است. بنابراین، حساسیت کمی داریم. در صورتی که کوره‌های گرافیتی حساسیت بسیار بالایی ایجاد می‌کنند ولی با وجود عیب‌های فوق، شعله‌ها تکرارپذیرترین اتمیزارها می‌باشند.

کاربرد کوره‌های گرافیتی

از کوره‌های گرافیتی فقط می‌توان در روش جذب و فلورسانس اتمی استفاده کرد. به علت دمای پایین در نشر اتم کاربردی ندارند.

۴-۱-۳- پلاسما (Plasma)

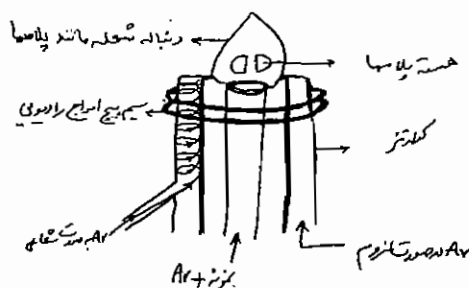
پلاسما به یک محیط گازی شکل شامل یون‌ها و الکترون‌ها گفته می‌شود که می‌تواند جریان الکتریسیته را به خوبی هدایت کند. به وسیله ایجاد پلاسما می‌توان دماهایی بسیار بالا ایجاد نمود که در این دما نمونه‌ها با راندمان بالا اتمیزه شوند. معمولاً از دو نوع پلاسما در اسپکتروسکوپی اتمی استفاده می‌شود.

I. پلاسمای جفت‌شونده القایی «Inductively coupled plasma» (ICP)

برای روشن شدن پلاسما ابتدا یک جرقه الکتریکی در بالای مشعل پلاسما ایجاد می‌کنیم. این جرقه می‌تواند تعدادی از اتم‌های Ar را یونیزه کند. یون‌ها و الکترون‌های حاصل، می‌توانند در میدان مغناطیسی حاصل از سیم‌پیچ امواج رادیویی در مسیرهای دایره‌ای شکل به گردش درآید. جهت حرکت یون و الکترون مخالف هم می‌باشند. بر اثر مقاومت اتمسفر، در مقابل این گردش، دمای بالایی در حدود 6000 تا 10000°K به وجود می‌آید. اگر امواج رادیویی عبوری از سیم‌پیچ تسلا، فرکانس بزرگ‌تر از 27 MHz داشته باشد، مسیر عبور یون‌ها و الکترون‌ها قطر بزرگی خواهد داشت؛ به طوری که می‌توان هسته پلاسما را (مسیر عبور یون‌ها و الکترون‌ها) به شکل یک نان پیراشکی دید. اگر فرکانس کمتر از 27 MHz باشد، این قطر کاهش یافته و هسته پلاسما به شکل یک هسته هلو مشاهده می‌شود. هسته پلاسما، به علت ترکیب شدن مجدد یون‌ها و الکترون‌ها و تابش حاصل از این واکنش بسیار درخشان است و مطالعات اسپکتروسکوپی باید چند میلی‌متر بالاتر از آن انجام می‌شود.

چون هسته پلاسما، از ورود گونه‌های غیرهم جنس ممانعت می‌کند، هسته پلاسمای نان پیراشکی مانند، کارایی بهتری ارائه می‌کند.

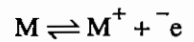
II. پلاسمای جریان مستقیم (DCP) «Direct current plasma»



برای روشن کردن آن ابتدا کاتد را به یکی از آندها نزدیک می‌کنیم تا جرقه‌ای ایجاد شود. در این جرقه تعدادی از اتم‌های آرگون به یون و الکترون تفکیک می‌شود. یون‌ها و الکترون‌های موجود در میدان الکتریکی ایجاد شده بین کاتد و آندها به حرکت درآمده و از مقاومت اتمسفر در مقابل حرکت آن‌ها، دمای بالایی در حدود $10000 - 6000^{\circ}K$ به وجود می‌آید. چنانچه نمونه به مرکز پلاسمای γ معکوس تزیق شود، بهترین راندمان اتمیزاسیون حاصل می‌شود. در روش پلاسمای (I.C.P و D.C.P) مزایای زیر وجود دارد:

۱- به علت یکسان بودن دما در عرض پلاسمای، پدیده خود جذبی به حداقل می‌رسد.

۲- غلظت الکترون در عرض پلاسمای بالا می‌باشد، بنابراین واکنش مزاحم یونیزاسیون در داخل پلاسمای به وجود نمی‌آید.



۳- به علت بالا بودن دما و فقدان مزاحمت‌های طیفی و شیمیایی بیشترین محدوده خطی بودن نشر و غلظت در این روش دیده می‌شود.

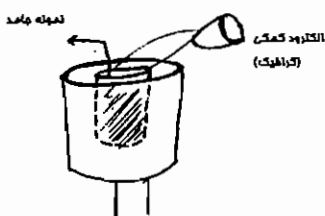
کاربرد D.C.P، I.C.P: از روش‌های نامبرده می‌توان برای اندازه‌گیری نشر و فلورسانس اتمی استفاده نمود.

۴-۱-۴- قوس الکتریکی (Electric Arc)

با استفاده از تخلیه الکتریکی بین دو الکترود در یک محفظه تخلیه شده از هوا که نمونه در آن قرار داده شده است؛ می‌توان دمایی در حدود $4000^{\circ}K$ به وجود آورد. در این دما، نمونه اتمیزه شده و در روش‌های نشری می‌تواند تهییج شود. از قوس الکتریکی می‌توان در نشر اتمی استفاده کرد، تکرارپذیر نیست که از مشکلات آن می‌باشد.

۴-۱-۵- جرقه الکتریکی (Electric Spark)

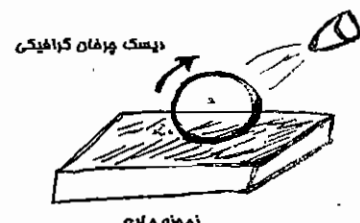
می‌توان اختلاف پتانسیل بزرگی را بین دو الکترود کاتد و آند ایجاد کرد و در میدان مناسبی جرقه‌هایی تولید نمود. در هر جرقه دمایی در حدود $4000^{\circ}K$ ایجاد می‌شود. بنابراین، اگر نمونه بر روی یکی از الکترودها قرارداده شود، اتمیزه شده و تهییج می‌شود. این روش، معمولاً فقط در نشر اتمی به کار می‌رود. (تکرارپذیر نیست) → از معایب این روش می‌باشد.



الکتروده نمونه جامد حفره‌دار از جنس گرافیت



الکتروده نمونه مایع متخلخل



دیسک چرخان

۴-۲- منشأ طیف‌های اتمی

طیف‌های جذبی یا نشری اتمی شامل خطوطی بسیار باریک و مجزا می‌باشند. این طیف‌ها از ترازهای انرژی کاملاً مجزا و کوانتیده اتمی منشأ می‌گیرند.

برای مثال، در اتمی مثل سدیم که الکترون‌های لایه آخر آن در تراز 3S قرار دارد، جهش‌ها می‌توانند از این تراز به تراز 4s یا 5s و همچنین به ترازهای 3p یا 4p اتفاق افتند.

از طرفی هر یک از این جهش‌ها نسبت به اسپین الکترون می‌تواند دو حالت داشته باشد.

(اسپین الکترون تغییر می‌کند) Triplet و (اسپین الکترون تغییر نمی‌کند) Singlet

انرژی جهش از نوع T کمی بیشتر از انرژی جهش از نوع S می‌باشد. این دو جهش، فقط توسط دستگاه‌هایی با قدرت تفکیک بسیار بالا قابل تفکیک می‌باشند.

هر خط طیفی اتمی دارای یک پهنای طبیعی می‌باشد. این پهنای طبیعی در حدود 10^{-4} \AA^0 می‌باشد. این پهنای اصل عدم قطعیت هایزنبرگ ناشی می‌شود.

مطابق این اصل اگر الکترونی به مدت Δt در یک تراز انرژی الکترونی توقف داشته باشد، به اندازه ΔE در انرژی آن عدم قطعیت ایجاد می‌شود. به طوری که حاصل ضرب $\Delta E \cdot \Delta t$ تقریباً با \hbar برابر خواهد بود.

$$\begin{array}{c} \uparrow \\ \Delta E \cdot \Delta t \approx \frac{\hbar}{2\pi} \\ \downarrow \end{array}$$

این رابطه، نشان می‌دهد که الکترون‌ها در تراز پایه عدم قطعیتی نخواهند داشت.

ولی در تراز برانگیخته به علت کوچک بودن Δt عدم قطعیت افزایش خواهد یافت. تجربه نشان می‌دهد که پهنای خطوط طیفی اتمی در حدود $0.02 - 0.05 \text{ \AA}^0$ می‌باشد. یعنی در حدود 100 برابر پهن‌تر از مقدار پیش‌بینی شده توسط اصل عدم قطعیت هایزنبرگ. این پهن شدن به دو علت اتفاق می‌افتد:

a- اثر پهن شدن داپلری (Doppler Broadening effect)

اگر اتمی ثابت باشد، می‌توان انتظار داشت فرکانسی ثابت را جذب یا نشر کند. وقتی که اتم متحرک باشد، برطبق قانون نسبیت انشتین باید فرکانس‌های متعددی را جذب یا نشر کند. پس خط طیفی آن پهن‌تر خواهد شد.

در روش جذب اتمی، اگر اتم به سمت منبع حرکت کند، طول موج‌های کوتاه‌تر و اگر از آن دور شود، طول موج‌های بلندتری را جذب خواهد کرد. ولی در روش نشر اتمی اگر اتم به سمت دتکتور حرکت کند، طول موج‌های کوتاه‌تر و اگر از آن دور شود طول موج‌های بلندتری نشر خواهد کرد.

$$v = v_0 \times \frac{1 + \frac{u}{v}}{\left[1 - \left(\frac{u}{v}\right)^2\right]^{\frac{1}{2}}}$$

$\swarrow v$ فرکانس جذب یا نشر شده
 \downarrow فرکانس در حال سکون
 u : سرعت حرکت تابش
 v : سرعت حرکت اتم

فرکانس در حال سکون

b - اثر پهن شدگی فشاری (Pressure Broadening effect)

در اتمسفر گازی اتمایزر، اتمها دائماً حرکت کرده و می‌توانند با یکدیگر برخورد داشته باشند. این برخوردها گاهی الاستیک، ولی بیشتر مواقع غیرالاستیک است. یعنی در یک برخورد، انرژی از یک اتم به اتم دیگر منتقل می‌شود. بنابراین، در مجموعه اتمی موجود در اتمایزر، ترازهای پایه اتمها یکسان نخواهد بود و چون جهش‌ها از ترازهای یکسان شروع نمی‌شود، خطوط طیفی پهن خواهد شد. - هرچه ابر اتمی نمونه، تغلیظ شود احتمال پهن‌شدگی فشاری بیشتر خواهد بود.

۳-۴ - قانون بولتزمن

به وسیله رابطه بولتزمن، می‌توان جمعیت اتمها را در حالت برانگیخته به جمعیت آن‌ها در حالت پایه در هر دمایی به دست آورد.

$$\frac{N_j}{N_0} = \frac{g_j}{g_0} e^{-\frac{E_j}{kT}}$$

N_j : جمعیت اتمها در تراز برانگیخته (j)

N_0 : جمعیت اتمها در تراز پایه

g_j و g_0 : اوزان آماری یا تعداد حالت‌هایی که یک الکترون می‌تواند در تراز j یا صفر انتخاب کند.

E_j : انرژی لازم برای برانگیخته شدن
 k : ثابت بولتزمن
 T : دما برحسب درجه کلوین

حساسیت یک روش نشر اتمی تابع N_j می‌باشد. N_j نیز به شدت تابع دماست، بنابراین، حساسیت روش‌های نشر اتمی به شدت تحت تأثیر دمای اتمایزر است. در صورتی که حساسیت یک روش جذب اتمی تابع N_0 و حساسیت روش فلورسانس اتمی تابع اتم‌های حالت پایه‌ای است که قادر به جذب فوتون هستند.

چون N_0 خیلی تحت تأثیر دما نمی‌باشد، پس حساسیت روش جذب اتمی و فلورسانس اتمی خیلی تحت تأثیر دمای اتمایزر نیست.

۴-۴ - اصول دستگاهی (Instrumental)

۴-۴-۱ - دستگاه جذب اتمی

اجزاء مختلف یک دستگاه جذب اتمی به صورت زیر می‌باشد:

ثبات → تقویت‌کننده → دکتور → منوکروماتور → اتمایزر → منبع تابش

منابع تابش:

منابع تابش مورد استفاده در جذب اتمی منابع تابش خطی می‌باشند. این منابع برای مطالعه هر عنصری مخصوص به همان عنصر می‌باشد و شامل دو نوعند:

I. (E. J. L.) لامپ تخلیه‌ای بدون الکتروود «electrodless discharge lamp»

در این لامپ تخلیه الکتریکی در داخل بخار عنصر مورد نظر می‌تواند موجب تهییج آن عنصر شده بنابراین، $h\nu$ مناسب برای مطالعه همان عنصر نشر می‌شود.

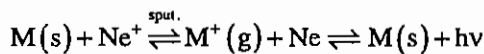
این لامپ از منابع خطی ولی پر شدت می‌باشد. برای مطالعه هر عنصر باید از لامپ شامل همان عنصر استفاده نمود.

II. لامپ کاتدی توگود «Hollow Cathod Lamp»

وقتی که پتانسیلی بین کاتد و آند برقرار شود در این پتانسیل گاز نئون یونیزه خواهد شد.



Ne^+ می‌تواند به سمت کاتد حمله‌ور شود. از برخورد Ne^+ به سطح کاتد اتم‌های M (عنصر مورد نظر) از سطح کاتد کنده شده و هم‌چنین تهییج می‌شوند. به این پدیده sputtering گویند.



سطح کاتد تحریک شده

بخار تحریک شده M در جلوی حفره کاتد تجمع خواهد کرد. در نتیجه بخار M می‌تواند به سطح الکتروود بازگشت کرده و انرژی خود را به صورت $h\nu$ نشر کند.

هرچه شدت جریان عبوری از لامپ بیشتر شود، شدت تابش تولید شده نیز بیشتر خواهد شد. اگر شدت جریان را از حدی بیشتر کنیم، به علت تغلیظ بیش از حد اتم‌ها در جلوی حفره کاتدی پدیده مزاحم خود جذبی به وجود آمده و نمی‌گذارد شدت تابش بیشتر شود. زیرا نور منتشر شده از اتم‌های گرم توسط اتم‌های سرد جذب می‌شوند. اگر سطح کاتد را توسط مخلوطی از عناصر پوشش دهیم، می‌توان با این لامپ طول موج مورد نیاز برای مطالعه چندمین عنصر را به طور هم‌زمان به دست آورد. به این لامپ‌ها مولتی المنت Multi Element یا چند عنصری گویند. شرط تهیه این لامپ‌ها این است که خطوط طیفی این عناصر هم‌پوشانی نداشته باشند.

تکنیک مدوله کردن (modulation)

در روش جذب اتمی نور وارد شده به دتکتور شامل نور محیط، نور حاصل از نشر شده و هم‌چنین نور حاصل از منبع تابش می‌باشد. برای این که دتکتور بتواند نور باقی مانده از منبع تابش را از سایر نورها تشخیص دهد، مجبوریم از تکنیک مدوله کردن استفاده کنیم. در این تکنیک نور منبع تابش را متناوب می‌کنند تا از نورهای پیوسته مزاحم مجزا شود. دتکتور نیز فقط به نورهای متناوب حساس است.

a - مدوله کردن مکانیکی

در این روش از یک chopper برای منقطع کردن نور منبع تابش استفاده می‌شود. Chopper همیشه بین منبع تابش و اتمایزر قرار می‌گیرد.

b - مدوله کردن الکتریکی

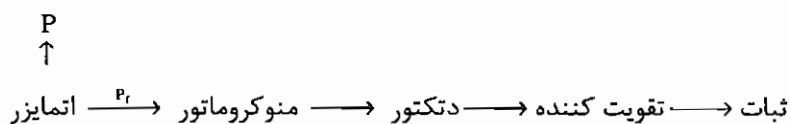
اگر منبع تابش را توسط یک ولتاژ AC تغذیه کنیم، نور حاصل نیز AC خواهد بود.

دتکتورها:

معمولاً از فتوتیوپ‌ها یا از فتومولتی پلایرها استفاده می‌شود.

۴-۴-۲- دستگاه فلورسانس اتمی

یک دستگاه فلورسانس اتمی دارای اجزای زیر می باشد:



$$\uparrow P_0$$
 منبع تابش

در این دستگاه، منبع تابش در زاویه 90° نسبت به منوکروماتور و دتکتور قرار دارد. زیرا در این زاویه ماکزیمم فلورسانس که دور از تابش های مزاحم می باشد نتیجه خواهد شد.

در این روش، اتمییز فقط وظیفه اتمی کردن نمونه را به عهده دارد. اتم های تولید شده توسط نور حاصل از منبع تابش برانگیخته شده و از بازگشت آن ها به حالت پایه تابش فلورسانس ایجاد می شود.

چون انرژی منبع تابش، دقیقاً به اندازه انرژی لازم برای برانگیخته شدن می باشد، ماکزیمم تهییج صورت می گیرد. بنابراین، حساسیت روش بالا خواهد بود.

منابع تابش

در روش فلورسانس اتمی، از منابع تابش خطی و پر شدت استفاده می شود. هرچه شدت تابش بیشتر باشد، حساسیت روش بیشتر خواهد بود.

$$P_A = P_0 - P$$

$$\downarrow$$
 شدت تابش جذب شده

$$\Rightarrow P = P_0 e^{-K\lambda N_0}$$

K : ثابت سرعت واکنش خاموشی

N_0 : جمعیت اتم های پایه

λ : طول موج بکار رفته

رابطه زیر از قانون بیرلابرت نتیجه شده است.

$$\frac{P}{P_0} = e^{-K\lambda N_0}$$

$$-\ln \frac{P}{P_0} = K\lambda N_0 \Rightarrow -\log \frac{P}{P_0} \underbrace{K}_{\epsilon} \underbrace{\lambda}_{b,c} N_0 \Rightarrow -\log \frac{P}{P_0} = \epsilon b c$$

$$P_A = P_0 (1 - e^{-K\lambda N_0})$$

$$\text{قانون بازده فلورسانس } y = \frac{P_r}{P_A} \Rightarrow P_r = y P_A$$

$$P_r = y P_0 (1 - e^{-K\lambda N_0})$$

$$P_r \propto K P_0 \quad (K \text{ عدد ثابت})$$

در این دستگاه‌ها معمولاً از دو منبع تابش استفاده می‌شود:

I. لیزرها II. لامپ تخلیه بدون الکتروود (E.D.L)

منوکروماتورها و دتکتورها در این دستگاه‌ها کاملاً مشابه دستگاه جذب اتمی می‌باشند.

۴-۳- دستگاه نشر اتمی

اجزای مختلف یک دستگاه نشر اتمی به صورت زیر می‌باشد:

ثبات → تقویت کننده → دتکتور → منوکروماتور → اتمایزر

در این دستگاه اتمایزر دو نقش بسیار اساسی به عهده دارد. ابتدا باید محتوای مولکولی نمونه را اتمیزه کند و سپس محتوای اتمی را برانگیخته نماید. پس، حساسیت آن به شدت تحت تأثیر دمای اتمایزر است. چون راندمان انتقال انرژی در این روش بسیار کم است در اتمایزرهای معمولی و سرد مثل مشعل‌ها حساسیت کمی ایجاد شده و فقط می‌توان نمونه‌های نسبتاً غلیظ ($10^5 M - 0.01$) و ترکیباتی که تهییج آسان دارند، مثل منیزیم، سدیم و پتاسیم را مورد استفاده قرار داد. برای مطالعه سایر عناصر اتمایزرهای پرقدرتی مثل پلاسما یا sparck مورد نیاز است.

منوکروماتورها

در دستگاه‌های بسیار ساده نشری که به آن‌ها falme photometen گفته می‌شود، منوکروماتور از جنس فیلترهای ساده رنگی یا تداخلی می‌باشد. در دستگاه‌های پیشرفته‌تر از منوکروماتورهای منشوردار یا شبکه‌دار استفاده می‌کنیم.

دتکتورها

کاربرد فتوتیوپ‌ها یا فتومولتی پلایرها بسیار متداول است.

۴-۵ مزاحمت‌ها

مزاحمت‌ها در روش‌های اسپکتروسکوپی اتمی به طور کلی به دودسته تقسیم می‌شوند:

a - مزاحمت‌های طیفی spectral InterFerences

b - مزاحمت‌های شیمیایی chemical Interferences

مزاحمت‌های طیفی

مزاحمت‌های طیفی معمولاً ۴ دسته‌اند.

I. وقتی که طیف اتمی مزاحم، هم‌پوشانی کامل با طیف اتمی ندونه دارد.

در این موارد باید خط طیفی مورد مطالعه را تعویض نمود.

II. وقتی که هم‌پوشانی کامل وجود ندارد ولی خط طیفی مزاحم و آنالیت به حدی به هم نزدیکند، که منوکروماتور قادر به تفکیک آن‌ها نباشد. مثل خط طیفی وانادیوم و آلومینیوم.

$$\lambda_v = 3082.11 \text{ \AA}$$

$$\lambda_{A1} = 3082.15 \text{ \AA}$$

منوکروماتورهای پر قدرت فقط می‌توانند تفاوت‌های بیشتر از 0.1 \AA را تشخیص دهند.

III. اگر در اتمسفر اتمایزر ترکیبات مولکولی یا رادیکالی وجود داشته باشد، نوارهای طیفی پهن جذبی یا نشری آن‌ها مزاحمت ایجاد می‌کنند.

IV. اگر در اتمسفر اتمایزر ذرات جامد یا قطرات مایع معلق باشند، نور پراکنده شده توسط آن‌ها ایجاد مزاحمت می‌کند.

مزاحمت‌های شیمیایی

۱- مزاحمت ناشی از تشکیل ترکیبات غیر فرار و پایدار نسبت به دما در اتمسفر اتمایزر

در این‌جا نمونه‌ای که می‌خواهد اتمیزه شود، در یک واکنش جانبی شرکت کرده و به ترکیباتی تبدیل می‌شود که نسبت به دما پایدارند. پس، جمعیت اتمی کاهش یافته و خطای منفی حاصل می‌شود.

این مزاحمت خود به دو نوع است:

a - مزاحمت‌های آنیونی: که در آن یک آنیون برای سنجش یک کاتیون مزاحمت ایجاد می‌کند.

برای مثال، اگر در اندازه‌گیری کلسیم، آنیون فسفات یا سولفات وجود داشته باشد، تشکیل ترکیبات پایدار نسبت به دمای فسفات کلسیم و سولفات کلسیم از جمعیت اتمی می‌کاهد.

b - مزاحمت‌های کاتیونی: در این‌جا یک کاتیون در اندازه‌گیری کاتیون دیگر مزاحمت ایجاد می‌نماید. برای مثال مزاحمت آلومینیوم در اندازه‌گیری Mg^{2+} . زیرا در اتمسفر شعله اکسید مضاعف آلومینیوم - منیزیم تشکیل شده که نسبت به دما پایدار است.

روش‌های رفع این نوع مزاحمت‌ها

a - افزایش دمای اتمایزر: افزایش دمای اتمایزر موجب اتمیزه شدن ترکیبات پایدار نسبت به دما خواهد شد.

b - استفاده از عوامل محافظ (protective agent): در این روش، مقداری از لیگاند کمپلکس کننده مثل EDTA یا ۸- هیدروکسی کینولین اضافه می‌شود. بنابراین، در محلول کمپلکسی ایجاد شده که بسیار پایدار ولی حساس به دماست و در نتیجه آن آنالیت از مزاحمت‌های آنیونی یا کاتیونی رها می‌شود. برای مثال، در اندازه‌گیری کلسیم می‌توان به محلول مقداری استرانسیم اضافه کرد. استرانسیم به علت فعال‌تر بودن با فسفات و سولفات واکنش کرده و کلسیم آزاد می‌شود.

c - استفاده از عوامل آزاد کننده (Releasing agent): در این روش، به محلول نمونه، ترکیبی اضافه می‌شود که از نظر شیمیایی فعال‌تر از آنالیت می‌باشد. بنابراین، این ترکیب با گونه‌های مزاحم واکنش کرده و آنالیت آزاد می‌شود. برای مثال، در اندازه‌گیری کلسیم می‌توان به محلول مقداری استرانسیم اضافه کرد. استرانسیم به علت فعال‌تر بودن با فسفات و سولفات واکنش کرده و کلسیم آزاد می‌شود.

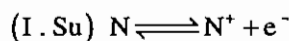
۲- مزاحمت ناشی از واکنش یونیزاسیون

همیشه درصدی از نمونه پس از اتمیزه شدن به یون تبدیل می‌شود. هرچه دمای اتمایزر بالاتر باشد. میزان یونیزاسیون نیز بیشتر خواهد بود.

چون خطوط طیفی یون‌ها و اتم‌ها متفاوت می‌باشند، تبدیل شدن اتم‌ها به یون‌ها از جمعیت اتمی یا از حساسیت روش می‌کاهد. پس به عنوان یک پدیده مزاحم عمل می‌کند.

برای جلوگیری از این پدیده مزاحم به محلول مورد آزمایش ترکیبی اضافه می‌کنیم که در اتمسفر اتمایزر ساده‌تر از آنالیت یونیزه شود. بنابراین، در اتمسفر اتمایزر غلظت الکترون‌ها افزایش یافته و واکنش یونیزاسیون آنالیت به عقب برمی‌گردد. به این ترکیب Ionization suppressore گفته می‌شود.

اصل لوشاتولیه
←

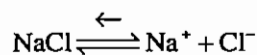


برای مثال می‌توان برای جلوگیری از یونیزاسیون کلسیم، از ترکیبات سدیم، پتاسیم یا سزیم استفاده نمود.

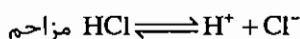
در یک تناوب عنصرهای گروه چپ برای راست (I . Su) محسوب می‌شوند. در یک گروه، عناصر پایین گروه برای عناصر بالا (I . Su) محسوب می‌شوند.

۳- مزاحمت ناشی از واکنش‌های جانبی تفکیک و تجمع

برای مثال، اگر نمونه‌ای شامل NaCl اتمیزه گردد، خواهیم داشت:



چنانچه در محلول ترکیبی شامل یون کلرید مثل HCl داشته باشیم آن هم اتمیزه خواهد شد.



مزاحم

بنابراین، اتمیزه شدن مزاحم و تفکیک آن باعث تجمع آنالیت شده و از جمعیت اتمی سدیم یا حساسیت روش می‌کاهد.

برای جلوگیری از این مزاحمت باید ماتریکس (بافت) همراه نمونه و استانداردها یکسان باشند.

۴-۶ حساسیت یا حد تشخیص در روش‌های اسپکتروسکوپی اتمی

حساسیت یا sensitivity در یک روش یا دستگاه اسپکتروسکوپی اتمی (جذب، نشر، فلورسانس) غلظتی از نمونه است برحسب $\frac{mg}{lit}$ که بتواند سیگنال نثری برابر 0.99 یا سیگنال جذبی برابر 0.0044 ایجاد کند. به عبارت دیگر، حساسیت پاسخ دستگاه یا روش به کمترین تغییرات غلظت نمونه است.

حد تشخیص یا Detection limit در یک روش یا دستگاه اسپکتروسکوپی اتمی غلظتی از نمونه است برحسب $\frac{mg}{lit}$ که بتواند

سیگنالی به اندازه ۲ یا ۳ برابر انحراف استاندارد پایه (noise) ایجاد کند. به عبارت دیگر، حد تشخیص کمترین غلظتی از نمونه است که روش یا دستگاه می‌تواند تشخیص دهد.

دو روش یا دستگاه می‌توانند حساسیت برابر ولی حد تشخیص متفاوت داشته باشند. هرچه حساسیت بیشتر و حد تشخیص کمتر باشد، روش اعتبار بیشتری خواهد داشت.

معمولاً حساسیت به دو روش قابل محاسبه است:

سیگنال شاهد شیب کالیبراسیون

$$S = mC + S_{b1}$$

غلظت سیگنال آنالیت

حساسیت کالیبراسیون = m

$$y = \frac{m}{S_s} = \text{Analytical sen}$$

انحراف معیار سیگنال‌ها

حد تشخیص را می‌توان از رابطه زیر به دست آورد:

$$K = 3 \text{ معمولاً } S_m = \bar{S}_{b1} + KSD_{b1} \leftarrow \text{حداقل سیگنال}$$

انحراف معیار شاهد میانگین سیگنال‌ها برای شاهد

$$C_m = \frac{S_m - S_{b1}}{m} \text{ (D . L) حد اقل نمونه}$$

۴-۷- اندازه‌گیری کمی در روش‌های اسپکتروسکوپی اتمی

معمولاً سنجش‌های کمی توسط سه تکنیک زیر اجرا می‌شود.

- ۱- کاربرد منحنی کالیبراسیون (calibration curve)
- ۲- کاربرد روش افزایش استاندارد (standard addition)
- ۳- کاربرد روش استاندارد درونی (Internal standard)

منحنی کالیبراسیون

در این روش، ابتدا میزان سیگنال (جذب، نشر یا فلورسانس) چندین محلول استاندارد با غلظت متفاوت سنجش می‌شود. سپس با اطلاعات موجود منحنی کالیبراسیون را رسم می‌کنیم. سپس با اندازه‌گیری سیگنال مجهول و برون‌یابی منحنی کالیبراسیون غلظت مجهول تعیین می‌شود. در این روش به خوبی می‌توان اثرات جذب یا نشر اتمی را حذف نمود. زیرا این اثرات در اندازه‌گیری‌های نمونه و استاندارد یکسان است. مخصوصاً این مزاحمت‌ها در روش اسپکتروسکوپی اتمی کوره‌ای بسیار زیاد است. ولی روش فوق، هرگز نمی‌تواند اثرات ناشی از یکسان نبودن ماتریکس نمونه و استانداردها را برطرف کند. برای برطرف کردن مزاحمت ناشی از ماتریکس می‌توان از یکی از سه تکنیک زیر استفاده نمود.

a - استفاده از بافر تابشی (Radiation Buffer)

اگر ماتریکس مزاحم همراه نمونه یا استانداردها مشخص باشد، می‌توان مقدار زیادی از آن را به محلول‌های نمونه و استاندارد اضافه نمود. بنابراین، مقادیر قبلی را تحت‌الشعاع قرار داده و ماتریکس را یکسان می‌نماید.

b - استفاده از یک منبع تابش پیوسته مثل لامپ دوتریم

این روش، معمولاً فقط در اسپکتروسکوپی جذب اتمی استفاده می‌شود.

در این روش، وقتی که H. C. L روشن می‌شود، جذب شامل جذب آنالیت و ماتریکس می‌باشد.

$$H.C.L \Rightarrow A \text{ جذب } (M+A)$$

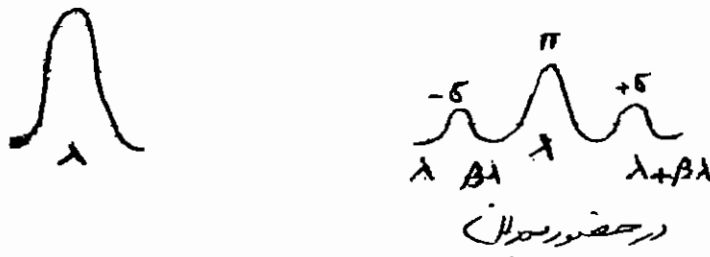
وقتی که لامپ دوتریم روشن می‌شود، جذب فقط شامل جذب ماتریکس می‌باشد. زیرا لامپ دوتریم منبعی پیوسته و پرشدت می‌باشد. بنابراین، جذب آنالیت نسبت به ماتریکس بسیار ناچیز و قابل صرف‌نظر می‌باشد. اگر جذب در این دو حالت را از هم کم کنیم، جذب آنالیت نتیجه می‌شود.

$$A_A = A \text{ جذب } (M)$$

$$A_A = A_{(A+M)} - A_{(M)} = A_A$$

c - استفاده از اثر زیمان (zeeman Effect)

طبق اثر زیمان، اگر یک ابر اتمی را در یک میدان مغناطیسی بزرگ قرار دهیم، خطوط طیفی اتمی شکافته خواهد شد. برای مثال خطوط طیفی اتمی حاصل از یک انتقال singlet در میدان مغناطیسی به صورت زیر شکافته می‌شود.



پیک π طول موجی برابر با پیک اولیه دارد و شدت آن دو برابر پیک‌های سیگما است. پیک π فقط نورهایی را جذب یا نشر می‌کند که اولاً: طول موج برابر داشته باشند. ثانیاً: صفحه پلاریزان نور، موازی میدان مغناطیسی خارجی باشد. پیک‌های σ نیز پرتوهایی را جذب یا نشر می‌کنند که طول موج برابر داشته باشد؛ ولی صفحه پلاریزان نور عمود بر میدان مغناطیسی خارجی باشد.

برای مثال کاربرد این روش را در تکنیک جذب اتمی شعله‌ای بررسی می‌کنیم.

در این روش، معمولاً میدان مغناطیسی بر روی اتمایزر یا منبع تابش اعمال می‌شود. در این روش نور حاصل از H.C.L توسط یک پلاریزه کننده چرخان پلاریزه شده و در یک نیمه سیکل، صفحه پلاریزه آن عمود بر میدان مغناطیسی و در نیمه سیکل بعد موازی آن خواهد بود. در نیمه سیکلی که صفحه پلاریزان پرتو موازی میدان مغناطیسی است، جذب شامل آنالیت و ماتریکس می‌باشد.

$$\Rightarrow A = A_A + A_M \text{ موازی میدان}$$

در نیمه سیکل بعدی که صفحه پلاریزان عمود بر میدان خارجی است، جذب فقط شامل ماتریکس خواهد بود.

$$\Rightarrow A = A_M \text{ عمود بر میدان}$$

با کاهش جذب در این دو حالت جذب آنالیت نتیجه می‌شود.

افزایش استاندارد

روش افزایش استاندارد را می‌توان به دو روش زیر انجام داد:

a - استفاده از یک استاندارد

$$\Rightarrow A_x = K C_x \text{ نمونه مجهول}$$

$$\Rightarrow A_{x+s} = K C_{x+s} \text{ استاندارد + نمونه}$$

$$\frac{A_x}{A_{x+s}} = \frac{C_x (V_x + V_s)}{C_x V_x + C_s V_s} \quad C_x = ?$$

b - استفاده از چندین استاندارد:

در این روش، ابتدا چند ظرف حجمی یکسان برداشته و در همه آن‌ها مقداری مساوی از مجهول می‌ریزیم. سپس به ظرف اول، هیچ استاندارد اضافه نشده و به ظرف‌های بعدی به ترتیب استاندارد بیشتری می‌افزاییم.

اگر حجم همه آن‌ها را توسط آب مقطر یکسان کنیم و سیگنال آن‌ها را اندازه‌گیری نماییم، منحنی کالیبراسیون به صورت زیر رسم می‌شود.

از امتداد این منحنی و قطع محور افقی می‌توان غلظت مجهول را به دست آورد.

استاندارد داخلی

در این روش، ابتدا به محلول‌های نمونه و استاندارد مقداری یکسان از محلول استاندارد درونی می‌افزاییم. (ترکیب استاندارد درونی نباید از جنس نمونه یا استانداردها باشد ولی نباید ماهیت خیلی متفاوتی نیز داشته باشد.) سپس مقدار سیگنال استاندارد به استاندارد

$$\text{درونی } \frac{S_x}{S_{is}} \text{ یا سیگنال مجهول به استاندارد درونی } \frac{S_x}{S_{is}} \text{ اندازه‌گیری می‌شود. سپس منحنی کالیبراسیون را رسم می‌کنیم.}$$

برون‌یابی این منحنی C_x را نتیجه می‌دهد.

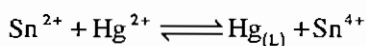
در این روش، خطای حاصل از حجم تزریق شده نمونه تا حد زیادی برطرف می‌شود. مخصوصاً این خطا در روش جذب اتمی کوره‌ای بسیار بالا است که منجر به عدم تکرارپذیری روش فوق می‌شود. بهترین راه کاهش اثرات زمینه یا ماتریکس، روش افزایش استاندارد است.

۴-۸ - کاربرد تکنیک‌های خاص برای افزایش حساسیت اندازه‌گیری

اگر روش‌های اسپکتروسکوپی اتمی برای سنجش عناصری مانند نقره، قلع، جیوه، آرسنیک و آنتیموان استفاده شوند، در این روش‌ها حساسیت بالایی نخواهیم داشت. برای افزایش حساسیت از دو تکنیک زیر استفاده می‌کنیم.

۱- روش تولید بخار سرد (Cold Vapor Technique)

از این تکنیک، معمولاً فقط برای اندازه‌گیری Hg^{2+} استفاده می‌شود. در این تکنیک ابتدا به محلول مورد اندازه‌گیری مقداری Sn^{2+} می‌افزاییم. یون جیوه را به جیوه احیا می‌کند.



در مرحله بعد، جریانی از هوا از داخل محلول عبور کرده و بخار سرد جیوه را به سمت اتمایزر هدایت می‌کند. کاربرد این روش حساسیت سنجش جیوه را صدبار افزایش می‌دهد.

۲- روش تولید هیدریدهای فرار Hydride Generation Technique

کاربرد این روش، برای سنجش عناصری مثل نقره، قلع و آرسنیک بسیار متداول و حساس می‌باشد. در این روش به محلول نمونه مقداری از یک ترکیب احیا کننده قوی مثل NaBH_4 می‌افزاییم. این ترکیب عنصر مورد نظر را به هیدرید فرار آن تبدیل می‌کند. برای مثال، آرسنیک به ترکیب AsH_3 فرار تبدیل خواهد شد. در مرحله بعد جریانی از گاز بی‌اثر مثل N_2 از داخل محلول عبور داده شده و هیدرید فرار را به اتمایزر منتقل می‌کند.

۴-۹- اثر نوع حلال در اسپکتروسکوپی اتمی

حلال مورد استفاده در اسپکتروسکوپی اتمی باید دارای ویسکوزیته و کشش سطحی کمی باشد تا بتواند راندمان مه‌پاشی را بهبود بخشد.

از طرفی، اگر این حلال قابلیت سوختن نیز داشته باشد، با افزایش دمای اتمایزر می‌تواند راندمان اتمیزاسیون را افزایش دهد. بنابراین حلال‌هایی مثل الکل‌ها یا اترها از بهترین حلال‌های اسپکتروسکوپی اتمی به شمار می‌روند.

۴ - ۱۰ - تست‌های طبقه‌بندی شده طیف‌سنجی اتمی:

۱- کدام روش را می‌توان جهت تجزیه یک سکه قدیمی و با ارزش به کار برد؟

- (۱) تکنیک IR (۲) رفرآکتومتری (۳) طیف‌سنجی نشر اتمی (۴) فلورسانس اشعه X

۲- برای کاهش نور جذبی Self - Absorption در تکنیک AA غیرشعله‌ای می‌توان:

- (۱) از روش تصحیح جذب زمینه وسیله لامپ دوتریم استفاده نمود.
 (۲) از تکنیک مدوله کردن منبع نور (Source Modulation) استفاده نمود.
 (۳) از سکوی دوو L' vovplatform استفاده نمود.
 (۴) از تکنیک zeeman - effect استفاده نمود.

۳- برای کاهش خودجذبی (self Mosorption) در تکنیک جذب اتمی کوره‌ای (Furnace A.A.) بهتر است:

- (۱) از یک منبع نور پیوسته استفاده کنیم.
 (۲) از یک سیستم مدوله کردن استفاده کنیم.
 (۳) از یک سکوی گرافیتی استفاده کنیم.
 (۴) از یک سیستم خنک شده کوره استفاده کنیم.

۴- کدام جمله در رابطه با پلاسمای آرگون صحیح می‌باشد؟

- (۱) به علت وجود غلظت زیاد الکترون، پدیده یونش کمتر از شعله است.
 (۲) به علت یکنواخت نبودن قطع درجه حرارت پدیده خودجذبی وجود ندارد.
 (۳) وجود آرگون در یونش اتم‌های تأثیر مثبت دارد.
 (۴) درجه حرارت پلاسمای حداکثر 4000 درجه کلوین می‌باشد.

۵- برای انجام تجزیه چندعنصری به طور هم‌زمان با دستگاه طیف‌سنج نشری ICP از کدام ابزار استفاده می‌شود؟

- (۱) فیلتر تداخلی (۲) چندین منوکروماتور بطور هم‌زمان
 (۳) یک منوکروماتور (۴) یک پلی‌کروماتور

۶- مزیت یک اتمی کننده الکترون‌رمال (کوره گرافیتی) نسبت به اتمی کننده شعله در طیف‌سنجی جذب اتمی (AAS) کدام است؟

- (۱) بازده اتمی کردن نمونه بیشتر است.
 (۲) مزاحمت‌های کمتری دارد.
 (۳) دقت (precision) بهتری دارد.
 (۴) دامنه خطی بیشتری دارد.

۷- احتمال یونیزاسیون اتم‌ها در کدام روش کمتر است؟

- (۱) نشر اتمی با قوس الکتریکی (Arc)
 (۲) نشر اتمی با جرقه الکتریکی (spark)
 (۳) نشر اتمی با شعله (flame)
 (۴) نشر اتمی با پلاسمای جفت‌شده القایی (ICP)

۸- در مقایسه ICP - AE (با دمای حدود 1000 K) با شعله C₂H₂ - N₂O (با دمای حدود 3000 k) کدامیک از عبارات زیر صحیح می‌باشد؟

- (۱) در ICP - AE شدت خطوط نشری و میزان یونیزاسیون بیشتر است.
 (۲) در ICP - AE شدت خطوط طیفی کمتر و میزان یونیزاسیون بیشتر است.
 (۳) در ICP - AE شدت خطوط طیفی و میزان یونیزاسیون کمتر است.
 (۴) در ICP - AE شدت خطوط طیفی بیشتر و میزان یونیزاسیون کمتر است.

۹- طیف نشر اتمی سدیم با یک طیف نگار نشری حساس ثبت شده است. در این طیف دو خط نشری بسیار نزدیک به هم در

5890 A ; 5896 A مربوط به انتقال $3p \rightarrow 3s$ مشاهده می‌شود. دلیل مشاهده دو خط به جای یک خط نشری چیست؟

(۱) پدیده جفت شدن (کوپلاژ) اسپین - مدار

(۲) دمای زیاد از حد شعله و اثر دوپلر ناشی از آن

(۳) وجود مقدار جزئی پتاسیم به صورت ناخالصی در نمونه

(۴) وجود نوفه (Noise) در آشکارساز دستگاه

۱۰- پهنای طبیعی خط طیف سنجی اتمی ناشی از:

(۱) اثر دوپلری است.

(۲) اثر پهن شدن فشاری است.

(۳) هر سه عامل عدم قطعیت، اثر دوپلری و پهن شدن فشاری است.

(۴) اصل عدم قطعیت هایزنبرگ است.

۱۱- احتمال یونیزاسیون اتم‌ها در کدام تکنیک کمتر است؟

(۱) ICP

(۲) AAS

(۳) نشر اتمی با قوس الکتریکی

(۴) نشر اتمی با جرقه الکتریکی

۱۲- اگر عمر اولین حالت برانگیخته اتمی برابر با 10^{-8} ثانیه باشد، پهنای طبیعی (عدم قطعیت) خطی که از انتقال بین این حالت و

حالت پایه حاصل می‌شود برابر است با:

(۱) 10^8 قرمز

(۲) 10^{-8} قرمز

(۳) 1.59×10^{-7} قرمز

(۴) 1.59×10^7 قرمز

۱۳- اثر دپلر (Doppler) در طیف‌سنجی اتمی:

(۱) با ازدیاد درجه حرارت کم شده و با افزایش جرم افزایش می‌یابد.

(۲) با ازدیاد درجه حرارت و افزایش جرم کاهش می‌یابد.

(۳) با ازدیاد درجه حرارت و افزایش جرم زیاد می‌شود.

(۴) با ازدیاد درجه حرارت زیاد شده و با بالا رفتن جرم ماده کم می‌شود.

۱۴- پهنای خطوط طیفی در اسپکتروسکوپی اتمی شعله‌ای به کدامیک از عوامل زیر بستگی ندارد؟

(۱) بازده مهپاشی (Nebulization)

(۲) جرم اتم و نوع انتقال اتمی

(۳) دمای اتمی کننده (Atomizer)

(۴) طول عمر حالت برانگیخته

۱۵- قانون بولتزمن عبارت است از:

(۱) تعادل بین ذرات در محیط شیمیایی $A + B \rightleftharpoons C + D$

(۲) نسبت تعداد اتم‌های برانگیخته به اتم‌های در حال پایه $N_J = N_0 \left(\frac{g_J}{g_0} \right) X e^{-E_J/KT}$

(۳) نسبت به یون‌های و الکترون‌ها $I = AN_r hD$

(۴) قانون توازن ذره در حرکت پائین

۱۶- کدام عبارت زیر صحیح است؟

(۱) جذب اتمی در مقایسه با نشر و فلورسانس اتمی به تغییرات درجه حرارت شعله، حساسیت بیشتری دارد.

(۲) فلورسانس اتمی در مقایسه با نشر و جذب اتمی به تغییرات درجه حرارت شعله، حساسیت بیشتری دارد.

(۳) نشر اتمی در مقایسه با جذب و فلورسانس اتمی به تغییرات درجه حرارت شعله، حساسیت بیشتری دارد.

۱۷- روش جذب اتمی شعله‌ای در مقایسه با نشر اتمی شعله‌ای نسبت به تغییر درجه حرارت:

- (۱) حساسیت بیشتری دارد.
- (۲) حساسیت کمتری دارد.
- (۳) حساسیت یکسانی دارد.
- (۴) بی تفاوت نیست.

۱۸- شعله در اسپکترومتری جذب اتمی:

- (۱) نمونه را فقط خشک می‌کند.
 - (۲) نمونه را تبدیل به بخار اتمی می‌کند.
 - (۳) تمام نمونه‌ها را یونیزه می‌کند.
 - (۴) نمونه را تبدیل به خاکستر کرده و اجسام آلی آن را از بین می‌برد.
- ۱۹- کدام یک از گزینه‌های زیر صحیح است؟

پدیده خود جذبی (self Absorption) هنگام:

- (۱) کم و زیاد شدن ولتاژ منبع اعمال ولتاژ به HCL بروز می‌نماید.
- (۲) اعمال ولتاژهای پائین به HCL بروز می‌کند.
- (۳) اعمال ولتاژهای بالا به HCL بروز می‌کند.
- (۴) استفاده از فلزات قلیائی به عنوان فلز لامپ کاتد توخالی بروز می‌کند.

۲۰- اگر شدت جریان یک لامپ کاتد حفره‌ای (Hallow cathode lamp) را افزایش دهیم شدت نور می‌یابد ولی

خطوط می‌شوند.

- (۱) افزایش - پهن تر
- (۲) افزایش - باریکتر
- (۳) کاهش - پهن تر
- (۴) کاهش - باریکتر

۲۱- مدوله کردن در جذب اتمی برای دست یابی به کدام یک از موارد زیر انجام می‌شود؟

- (۱) برای حذف آثار نشر از شعله
- (۲) برای تقویت توان تابش
- (۳) برای حذف آثار جذب کاتیون‌های مزاحم موجود در محلول
- (۴) برای حذف خود جذبی اتم‌ها در شعله

۲۲- در اسپکتروسکوپی جذب اتمی جهت حذف مزاحمت‌های شعله:

- (۱) بین دکتور و آمپلی‌فایر، یک chopper قرار می‌گیرد.
- (۲) از منبع نور پیوسته استفاده می‌شود.
- (۳) از شعله‌های با درجه حرارت بالا استفاده می‌شود.
- (۴) بین منبع نور و شعله یک chopper قرار می‌گیرد.

۲۳- مدولاسیون پرتو در دستگاه جذب اتمی برای چیست؟

- (۱) رفع مزاحمت‌های ناشی از نشر شعله و اجزاء موجود در شعله
- (۲) تقویت تابش منبع نوری و در نتیجه بالابردن حساسیت اندازه‌گیری
- (۳) خنثی ساختن پدیده داپلر و مزاحمت ناشی از آن در اندازه‌گیری
- (۴) بهتر ساختن قدرت تفکیک تک‌فام کننده (منوکروماتور)

۲۴- طول موج خط D سدیم در خلأ برابر با 5890 \AA است. طول موج این خط در محیطی با ضریب شکست 1.3 چقدر است؟

- (۱) 453 \AA
- (۲) 5890 \AA
- (۳) 5891.3 \AA
- (۴) 7657 \AA

۲۵- کدام یک از منابع نورانی زیر در روش فلورسانس اتمی بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرد؟

- (۱) لامپ کاغذ حفره‌ای
- (۲) لامپ دوتریم
- (۳) لامپ تنگستن
- (۴) لامپ تخلیه‌ای بدون الکتروود و منابع لیزری

۲۶- کدام یک از منابع نورانی زیر در روش فلورسانس اتمی بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرند؟

- (۱) لامپ کاتدی گوگرد (Halcom Cothode lamp)
- (۲) لامپ هیدروژن
- (۳) لامپ تنگستن
- (۴) لامپ تخلیه‌ای بدون الکتروود (Electrode less discharge lamp)

۲۷- فرق اساسی بین دو روش اسپکتروسکوپی نشر اتمی و فلورسانس اتمی عبارت است از:

- (۱) در نشر اتمی از منبع نور (Source) استفاده می‌شود ولی در فلورسانس اتمی نمی‌شود.
- (۲) در فلورسانس اتمی از منبع نور استفاده می‌شود ولی در نشر اتمی نمی‌شود.
- (۳) در نشر اتمی منبع نور مقابل دتکتور است ولی در فلورسانس اتمی مقابل دتکتور نیست.
- (۴) در فلورسانس اتمی منبع نور مقابل دتکتور است ولی در نشر اتمی نیست.

۲۸- افزایش یون پتاسیم به محلول در هنگام سنجش یون استرنسیوم به روش طیف‌سنجی نشده اتمی شعله‌ای به خاطر کدام یک از

موارد زیر است؟

- (۱) به منظور جلوگیری از مزاحمت‌های طیفی است. (spectral Interference)
- (۲) به منظور تشکیل ترکیبی فرار با استرنسیوم است. (protecting agent)
- (۳) به خاطر جلوگیری از یونیزاسیون استرنسیوم در شعله است. (Ionization suppressor)
- (۴) به منظور شکستن ترکیبات غیرفرار استرنسیوم با آنیون‌های موجود در نمونه است (Aeloasing agent)

۲۹- در اندازه‌گیری سدیم به وسیله دستگاه فیلم فوتومتری برای جلوگیری از یونیزاسیون سدیم افزودن کدامیک از موارد زیر به

محیط عمل مناسب است؟

- (۱) لیتیم
- (۲) آنیون فسفات
- (۳) کلسیم
- (۴) هیچ کدام

۳۰- در اندازه‌گیری کلسیم به روش اسپکترومتری اتمی باید مقداری فسفات نیز داشته باشد، شدت اندازه‌گیری شده کمتر از مقدار

حقیقی خواهد بود. فسفات موجب چیست؟

- (۱) افزایش دمای شعله
- (۲) کاهش دمای شعله
- (۳) یونیزه شدن کلسیم
- (۴) کاهش راندمان اتمیزاسیون

۳۱- هنگام سنجش یون استرنسیوم با روش اسپکتروسکوپی جذب اتمی شعله‌ای، افزایش یون پتاسیم به کدام دلیل است؟

- (۱) تشکیل ترکیبی فرار با استرنسیوم
- (۲) جلوگیری از یونیزه شدن استرنسیوم در شعله
- (۳) شکستن ترکیبات غیرفرار استرنسیوم با آنیون‌های موجود در نمونه
- (۴) جلوگیری از مزاحمت‌های طیفی

۳۲- در کدام یک از روش‌های تجزیه‌ای زیر، آنالیز همزمان ضدعنصری با مشکل بیشتری روبه‌رو است؟

- (۱) نشر اتمی (۲) جذب اتمی (۳) نشر اشعه ایکس (۴) فلورسانس اشعه ایکس

۳۳- کدام روش، جهت حذف مزاحمت قید شده مناسب نیست؟

(۱) افزایش شدت جریان فیلم تابش جهت مزاحمت AI در اندازه‌گیری Mg

(۲) افزایش لانتانیم جهت حذف مزاحمت فسفات در اندازه‌گیری کبیم.

(۳) استفاده از یک منبع پیوسته جهت تصحیح جذب زمینه

(۴) استفاده از پدیده اثر زیمان جهت تصحیح جذب زمینه

۳۴- طبق رابطه $\frac{N_j}{N_o} = \frac{P_j}{P_o} \times p \left(\frac{-E_j}{KT} \right)$ تغییر دما چه تأثیری بر طیف‌های نشری و جذبی دارد؟

(۱) شدت نشر و جذب هر دو را تغییر می‌دهد.

(۲) شدت جذب را تغییر داده ولی شدت نشر ثابت است.

(۳) شدت نشر را تغییر می‌دهد ولی شدت جذب را مستقیماً تغییر نمی‌دهد.

(۴) هیچ کدام تغییر نمی‌کند.

۳۵- کدام عبارت در مورد اندازه‌گیری کلسیم به روش اسپکترومتری نشری اتمی شعله‌ای، اگر در نمونه آزمایشی مقداری پتاسیم

وجود داشته باشد صحیح است؟

(۱) پتاسیم مزاحمتی در اندازه‌گیری کلسیم ندارد.

(۲) در صورت داشتن تکفام ساز با قدرت تفکیک بالا با مزاحمتی از جانب پتاسیم برای اندازه‌گیری کلسیم ایجاد نمی‌شود.

(۳) در اثر مزاحمت در فاز گازی از جانب پتاسیم شدت نشر کلسیم کاهش می‌یابد.

(۴) در اثر مزاحمت در فاز گازی از جانب پتاسیم شدت نشر کلسیم افزایش می‌یابد.

۳۶- در روش نشر شعله برای اندازه‌گیری سرب معادله $S = 1.12 C_{pb} + 0.312$ حاصل شده و داده‌های زیر هنگامی که نمونه

شاهد اندازه‌گیری شد، به دست آمد:

PPm / pb	دفعات تکرار	مقدار میانگین جواب	انحراف استاندارد
0	24	0.0296	0.0082

مقدار حد تشخیص بر حسب ppm کدام است؟

(۱) 0.012 (۲) 0.022 (۳) 0.054 (۴) 22

۳۷- استفاده از لامپ دو تریوم (D_2) علاوه بر لامپ HCL در اسپکترومتری جذب اتمی به کدام منظور صورت می‌گیرد؟

(۱) حذف نشر زمینه (۲) حذف جذب زمینه

(۳) افت بیشتر در گزینش طول موج (۴) کم کردن پهنای نوار جذبی

۳۸- حساسیت (sensitivity) یک اسپکترومتری جذب اتمی برای عنصر چگونه تعریف می‌گردد؟

(۱) غلظتی از عنصر که جذبی محصول 0.0044 را ایجاد می‌نماید.

(۲) غلظتی از عنصر که 10% تابش نیم را جذب می‌نماید.

(۳) غلظتی از عنصر که سیگنالی دو برابر انحراف استاندارد پایه را ایجاد می‌کند.

(۴) غلظتی از نمونه که جذب 0.1 را ارائه می‌نماید.

۳۹- در کدام مورد حد تشخیص (Detection limit) کاهش می‌یابد؟

- (۱) افزایش $\frac{S}{N}$ (۲) افزایش حساسیت (۳) کاهش $\frac{S}{N}$ (۴) کاهش حساسیت

۴۰- برای اندازه‌گیری عنصر M در یک محلول با استفاده از اسپکترومتری جذبی اتمی مقداری نمونه مجهول را بر شعله پاشیده و جذب را برابر 0.4 قرائت می‌کنند. بار دیگر به 9 میلی‌لیتر از محلول نمونه یک میلی‌لیتر از محلول استاندارد 100 ppm عنصر اضافه کرده و جذب محلول حاصل را 0.8 قرائت می‌کنند. غلظت M در نمونه را حساب کنید؟

- (۱) 9.09 (۲) 10 (۳) 50 (۴) 200

۴۱- استفاده از استاندارد داخلی (internal standard) در طیف‌سنجی نشر اتمی به چه منظور می‌باشد؟

- (۱) جلوگیری از تشکیل اکسیدهای غیرفرار (۲) جلوگیری از یونیزاسیون نمونه
(۳) تصحیح تغییرات غیرقابل کنترل شعله (۴) کاهش اثرات زمینه

۴۲- در نشر اتمی استاندارد داخلی برای کدام مورد به کار می‌رود؟

- (۱) از بین بردن اثر متغیرهای غیرقابل کنترل در طی فرآیند تحرک اتم
(۲) حذف اثر پهن‌کنندگی داپلری
(۳) کاهش مزاحمت ناشی از یونیزاسیون در دمای بالا
(۴) مقایسه غلظت مجهول با غلظت استاندارد داخلی

پاسخ نامه تشریحی طیف‌سنجی اتمی

- ۱- گزینه ۴ صحیح می‌باشد.
- ۲- گزینه ۳ صحیح می‌باشد.
- ۳- گزینه ۳ صحیح می‌باشد.
- ۴- گزینه ۱ صحیح می‌باشد.
- ۵- گزینه ۴ صحیح می‌باشد.
- ۶- گزینه ۱ صحیح می‌باشد.
- ۷- گزینه ۴ صحیح می‌باشد.
- ۸- گزینه ۴ صحیح می‌باشد.
- ۹- گزینه ۱ صحیح می‌باشد.
- ۱۰- گزینه ۴ صحیح می‌باشد.
- ۱۱- گزینه ۲ صحیح می‌باشد.
- ۱۲- گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

$$\Delta E \cdot \Delta t = \frac{h}{2\pi} \Rightarrow \Delta U \cdot \Delta t = \hbar$$

$$\Delta U = \frac{1}{2 \times 3.14 \times 10^{-8}} = 1.59 \times 10^{+7}$$

- ۱۳- گزینه ۴ صحیح می‌باشد.
- ۱۴- گزینه ۱ صحیح می‌باشد.
- ۱۵- گزینه ۲ صحیح می‌باشد.
- ۱۶- گزینه ۳ صحیح می‌باشد.
- ۱۷- گزینه ۲ صحیح می‌باشد.
- ۱۸- گزینه ۲ صحیح می‌باشد.
- ۱۹- گزینه ۳ صحیح می‌باشد.
- ۲۰- گزینه ۱ صحیح می‌باشد.
- ۲۱- گزینه ۱ صحیح می‌باشد.
- ۲۲- گزینه ۴ صحیح می‌باشد.
- ۲۳- گزینه ۱ صحیح می‌باشد.
- ۲۴- گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

$$\lambda = n\lambda' \quad \lambda' = \frac{\lambda}{n} = \frac{2890}{1.3} = 4530.76$$

- ۲۵- گزینه ۴ صحیح می باشد.
 ۲۶- گزینه ۴ صحیح می باشد.
 ۲۷- گزینه ۲ صحیح می باشد.
 ۲۸- گزینه ۳ صحیح می باشد.
 ۲۹- گزینه ۴ صحیح می باشد.
 ۳۰- گزینه ۴ صحیح می باشد.
 ۳۱- گزینه ۲ صحیح می باشد.
 ۳۲- گزینه ۱ صحیح می باشد.
 ۳۳- گزینه ۱ صحیح می باشد.
 ۳۴- گزینه ۳ صحیح می باشد.
 ۳۵- گزینه ۴ صحیح می باشد.
 ۳۶- گزینه ۲ صحیح می باشد.

$$S_m = 0.0296 + 3 \times 0.0082 = 0.054$$

$$C_m = \frac{0.054 - 0.0296}{1.12} = 0.022 \text{ ppm}$$

- ۳۷- گزینه ۲ صحیح می باشد.
 ۳۸- گزینه ۱ صحیح می باشد.
 ۳۹- گزینه ۱ صحیح می باشد.
 ۴۰- گزینه ۱ صحیح می باشد.

$$\frac{0.4}{0.8} = \frac{C_x(1+9)}{1 \times 100 + 9 \times C_x} \Rightarrow C_x = 9.09$$

- ۴۱- گزینه ۴ صحیح می باشد.
 ۴۲- گزینه ۱ صحیح می باشد.

فصل پنجم

کروماتوگرافی Chromatography

- کروماتوگرافی شامل روش‌هایی است که با تقسیم گونه‌های موجود در یک نمونه بین دو فاز یک سیستم، آن‌ها را از همدیگر جداسازی می‌کند. این دو، به صورت برگشت‌پذیر و جدا شونده (افتراقی) روی همدیگر حرکت می‌کنند.
- دو فاز مورد استفاده باید دارای شرایط زیر باشند:
- ۱- تماس فیزیکی بین آن‌ها کامل باشد.
 - ۲- هر کدام از آن‌ها مرز فیزیکی خود را حفظ نمایند.
- بنابراین سیستم‌های دو فاز می‌توانند عبارتند از:
- جامد - جامد : شرط ۱ صادق نیست.
 - جامد مایع : اگر جامد در مایع حل نشود قابل استفاده است.
 - جامد - گاز : اگر جامد تصعید نشود، قابل استفاده است.
 - مایع - مایع : اگر تفاوت قطبیت و تفاوت ویسکوزیته زیاد داشته باشند، قابل استفاده است.
 - مایع - گاز : اگر مایع فراریت نداشته باشد یا سنگین باشد، قابل استفاده است.
 - گاز - گاز : شرط ۲ صادق نیست.
- بنابراین، تمام روش‌های کروماتوگرافی بر طبق یکی از سیستم‌های دوفازی تأیید شده فوق، پایه‌گذاری شده‌اند.
- برای مثال، اگر گونه‌های A و B موجود در یک نمونه بین دو فاز سیستم تقسیم شوند، خواهیم داشت:
- به فازي که فعال است ولی ساکن، فاز ساکن یا Stationary Phase (S . P) گفته می‌شود.
 - فاز ساکن می‌تواند مایع یا جامد باشد.
 - به فازي که فعال است ولی متحرک، فاز متحرک یا Mobile Phase (M . P) گفته می‌شود.
 - M . P می‌تواند مایع یا گاز باشد.

تقسیم شدن A و B در دو فاز ساکن و متحرک برطبق یک ملاک و معیاری انجام می‌شود که به آن K_d یا ضریب تقسیم یا ضریب توزیع گفته می‌شود.

$$K_d = \frac{C_s}{C_M} = \frac{\text{غلظت گونه در فاز ساکن}}{\text{غلظت گونه در فاز متحرک}}$$

Disturbution Coefficient

بنابراین، برای گونه A و B خواهیم داشت:

$$K_{dA} = \frac{C_{SA}}{C_{MA}} \quad K_{dB} = \frac{C_{SB}}{C_{MB}}$$

هرچه تفاوت K_d گونه‌ها بیشتر باشد، جداسازی آن‌ها ساده‌تر و بهتر انجام خواهد شد.

K_d یک گونه تابع پارامترهای زیر می‌باشد:

- ۱- ماهیت فاز ساکن ۲- ماهیت فاز متحرک ۳- دما ۴- ماهیت نمونه

بنابراین، برای دو گونه A و B پارامترهای ۱، ۲ و ۳ کاملاً یکسان است و تفاوت K_d آن‌ها از تفاوت ماهیت نمونه ناشی می‌شود. ولی در روش کروماتوگرافی اگر K_d دو گونه نزدیک باشند میتوان بین K_d آن‌ها با تغییر پارامترهای ۱، ۲ و ۳ تفاوت ایجاد کرد. روش‌های کروماتوگرافی را بر طبق نوع فاز ساکن و متحرک مورد استفاده می‌توان به ۸ روش تقسیم نمود.

نام روش	فاز متحرک	فاز ساکن
paper chr. کروماتوگرافی کاغذی	مایع یا محلول	کاغذ
Absorbision chr. کروماتوگرافی جذب سطحی	مایع یا محلول	جامد فعال
columnar chr. کروماتوگرافی ستونی	مایع یا محلول	لایه نازک از جامد فعال
Thin layer chr. (T.L.C) کروماتوگرافی زلی	مایع یا محلول	زل
Gel permeation chr. کروماتوگرافی زل نفوذپذیری	مایع یا محلول	مبادله کننده یونی
Ion exchange chr. کروماتوگرافی تبادل یونی	گاز	جامد فعال
Gas Solid chr. (G.S.C) کروماتوگرافی گاز - جامد	گاز	مایع فعال
Gas liquid chr. (G.S.C) کروماتوگرافی گاز - مایع	سیال بالای نقطه بحرانی	مایع فعال
Super Critical fluid chr. (S.C.F.C) کروماتوگرافی فوق بحرانی		

۵-۱- کروماتوگرافی کاغذی (P.C)

فاز ساکن مورد استفاده در این روش از جنس کاغذ است. کاغذ از جنس سلولز بوده و از خانواده هیدرات‌های کربن است. ساختمان کاغذ هنوز هم به خوبی مشخص نیست.

تفاوت کاغذ کروماتوگرافی و کاغذ معمولی چنین است:

کاغذ معمولی	کاغذ کروماتوگرافی
(۱) سلولز ناخالص	سلولز ۱۰۰٪ خالص
(۲) بی‌نظمی در فیبرهای سلولز	نظم خاص در فیبرهای سلولز

برای انجام یک روش کروماتوگرافی، ابتدا توسط مداد (چون کربن یک ماده بی‌اثر است) خطی را به موازات یک لبه کاغذ می‌کشیم. بر روی این خط، قطرات کوچکی از محلول‌های نمونه و استاندارد قرار داده می‌شود. به این خط، خط شروع یا starting line گفته می‌شود.

سپس کاغذ از لبه خط شروع، در داخل یک حلال مناسب در یک ظرف سر بسته قرار داده می‌شود. حلال بر اثر نیروی موینگی (capillary force) از کاغذ بالا رفته و گونه‌های موجود در نمونه را با سرعت‌های متفاوتی جابه‌جا می‌کند. (Slovent Front) مرز فاز متحرک (جایی که حلال تا آن جا بالا می‌رود).

تجزیه کیفی در P - Chr

در کروماتوگرافی کاغذی از پارامتر R_f یا سرعت حرکت برای آنالیز کیفی استفاده می‌شود. R_f تابع ماهیت گونه است. هرچه R_f بزرگ‌تر باشد، K_d کوچک‌تر خواهد بود.

$$R_f \propto \frac{1}{K_d}$$

$$R_f = \frac{x}{y} = \frac{y'}{y}$$

R_f عبارت است از:

به عبارت دیگر R_f عبارت است از:

$$R_f = \frac{\text{میزان حرکت نمونه}}{\text{میزان حرکت حلال}} \text{ روی کروماتوگرام}$$

اگر R_f نمونه با هر یک از استانداردها برابر باشد نمونه و استاندارد یکسان خواهند بود.

تجزیه کمی در p - chr

۱- روش غیرمستقیم: در این روش، کاغذ حامل لکه نمونه را بریده و در یک حلال مناسب می‌جوشانیم. سپس نمونه استخراج شده را توسط یک روش شیمیایی یا دستگاهی می‌سنجیم. کاربرد این روش به علت برگشت‌پذیر نبودن جذب ترکیبات روی سطح کاغذ معمولاً صحت مناسبی ندارد.

۲- روش مستقیم: در این روش لکه حاوی نمونه و استانداردها را توسط یک تابش نورانی با طول موج مناسب مورد تابش قرار می‌دهیم، سپس نور منعکس شده را به سمت دکتور هدایت کرده و میزان جذب لکه‌های نمونه و استانداردها را به دست می‌آوریم. با رسم منحنی کالیبراسیون و برون‌یابی آن غلظت مجهول تعیین می‌شود.

۵-۲- کروماتوگرافی جذب سطحی (A.C)

پدیده جذب (Absorption) یک پدیده عمومی می‌باشد و آن را به نفوذ اجزای نمونه در بستر یک ترکیب جامد تفسیر می‌کنند. این پدیده گزینش‌پذیری ندارد.

در صورتی که پدیده (Absorption) جذب سطحی، یک پدیده کاملاً اختصاصی است که از جذب انتخابی گونه‌ها روی سطح یک بستر جامد نتیجه می‌شود. هنوز هم مکانیسم آن به خوبی مشخص نیست ولی آن را به تشکیل شدن یک فاز جدید در فصل مشترک یک سیستم دو فازی نسبت می‌دهند.

این فاز جدید از نیروهای بین مولکولی بین فاز جامد و گونه‌های موجود در نمونه، نتیجه می‌شود. اگر این نیروها قوی باشند، به جذب سطحی شیمیایی (chemisorption) و اگر نیروها ضعیف باشند، به پدیده جذب سطحی فیزیکی (physical sorption) گفته می‌شود. هر دو پدیده، پدیده‌هایی برگشت‌پذیرند. برای این که ماکزیمم سطح جامد در اختیار مایع قرار گیرد، مجبوریم آن را تا حد ممکن خرد کنیم و آن را در داخل ستونی از جنس شیشه یا استیل قرار دهیم. فاز متحرک بر اثر نیروی گرانش از روی آن عبور داده می‌شود. به همین علت به آن کروماتوگرافی ستونی گفته می‌شود. هرچه اندازه ذرات کوچک‌تر باشد، کارایی تفکیک، افزایش خواهد یافت؛ ولی سرعت عبور فاز متحرک کاهش یافته یا زمان جداسازی افزایش خواهد یافت. بنابراین، مجبوریم با ریزتر شدن ذرات فاز ساکن حلال را توسط پمپ با فشار بالا از داخل ستون عبور دهیم. به این تکنولوژی جدید H.P.L.C گویند.

۵-۳- کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا (H.P.L.C) High performance liquid chr.

پس از ابداع دستگاه‌های H.P.L.C نام آن را کروماتوگرافی با فشار بالا گذاشتند ولی در 1964 این روش H.P.L.C یا کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا نام گرفت.

۵-۳-۱ مخزن‌ها و سیستم حلال

مخزن‌های حلال در H.P.L.C معمولاً از جنس شیشه یا استیل می‌باشند. حلال مورد استفاده معمولاً توسط پمپ خلأ در فشار پایین نگه داشته می‌شود تا گازهای حل شده در آن از حلال جدا شوند. این گازها در سیستم پرفشار H.P.L.C ایجاد حباب کرده و پیک‌های کروماتوگرافی را پهن می‌کنند.

حلال سپس از سیستم گاز زدا عبور می‌کند. در این‌جا نیز بر اثر فشار پایین موجود، تمام گازهای حل شده از آن جدا خواهند شد. به روش‌های کروماتوگرافی که در آن‌ها فقط از یک سیستم حلال ثابت (خالص یا مخلوط) استفاده می‌شود، کروماتوگرافی با شویش ایزوکراتیک (Isocratic Elution) گفته می‌شود.

در روش دیگر، که کارایی تفکیک بیشتری ایجاد می‌کند، حلال شامل دو یا چند جزء بوده که نسبت آن‌ها به طور پیوسته یا متوالی تغییر می‌کند. به این روش‌ها کروماتوگرافی شویش شیبی یا Gradient Elution می‌گوییم.

۵-۳-۲ - پمپ‌ها

پمپ‌ها در دستگاه‌های H.P.L.C به سه دسته تقسیم می‌شوند.

۱- **پمپ‌های هوای فشرده:** این پمپ‌ها ساده و ارزان می‌باشند ولی فشار ایجاد شده توسط آن‌ها محدود بوده و همچنین گنجایش کمی دارند. همچنین فشار آن‌ها وابستگی شدیدی به ویسکوزیته حلال دارد.

در این پمپ‌ها حلال داخل یک مخزن قابل ارتجاع قرار گرفته و توسط هوای فشرده تحت فشار قرار می‌گیرد.

۲- **پمپ‌های کرمی شکل یا دودی (Pristaltic pump):** این پمپ‌ها جریان‌های پیوسته داشته و فشار آن‌ها به خوبی قابل کنترل است ولی فشار ایجاد شده توسط این پمپ‌ها بسیار محدود می‌باشد.

۳- **پمپ‌های پیستونی یا پمپ‌های برگشتی:** این پمپ‌ها متداول‌ترین پمپ‌های HPLC بوده و فشارهای بالایی در حدود 5000-6000Psi ایجاد می‌کنند. جریان حاصل از این پمپ‌ها ضربانی بوده که باید پس از پمپ خفیف شود.

۵-۳-۳ - پیش‌ستون

جنس پیش‌ستون و ترکیبات پرکننده آن (جاذب sorbent) کاملاً مشابه ستون تجزیه‌ای می‌باشد؛ با این تفاوت که اندازه ذرات پرکننده آن درشت‌تر می‌باشد. زیرا در سیستم HPLC باعث افت فشار نشود. وظیفه یک پیش‌ستون جداسازی ناخالصی‌ها از حلال می‌باشد تا این ناخالصی‌ها ستون تجزیه‌ای را آلوده نکنند. وظیفه دوم یک پیش‌ستون در مواردی که فاز ساکن، یک مایع ویسکوز می‌باشد این است که پیش‌ستون، حلال را از فاز ساکن اشباع می‌کند بنابراین، حلال اشباع شده تمایلی به شستن فاز ساکن از ستون تجزیه‌ای و عریان کردن آن نخواهد داشت.

۵-۳-۴ - تزریق نمونه

تزریق نمونه در HPLC معمولاً به دو روش انجام می‌شود:

۱- **روش اول:** نمونه را می‌توان توسط یک سرنگ از طریق یک درپوش از جنس پلیمرهای سیلیکونی، تفلونی یا نئوپرنی به داخل سیستم HPLC تزریق نمود.

۲- **روش دوم:** نمونه را می‌توان از طریق شیرهای نمونه‌برداری چرخان (rotary valve) به داخل سیستم HPLC تزریق نمود. تزریق نمونه با این روش از دقت و تکرارپذیری بالایی برخوردار است.

در حالت (الف) حلال می‌تواند از یک مسیر وارد ستون شده و آن را شستشو دهد تا برای تزریق نمونه آماده شود.

نمونه نیز می‌تواند از مسیر دیگر تزریق شده و ABCD LOOP را پر کرده و اضافه آن به بیرون ریخته شود.

در حالت (ب) حلال می‌تواند نمونه ذخیره شده در LOOP را به داخل ستون HPLC تزریق کند. LOOP‌ها معمولاً حجم 10، 20، 50، 100 و 200 μlit دارند.

۵-۳-۵ - ستون تجزیه‌ای (ستون اصلی)

ستون‌های تجزیه‌ای معمولاً از جنس شیشه یا استیل تهیه می‌شوند. ستون‌های شیشه‌ای برای فشارهای کمتر از 600 Psi و ستون‌های استیل قادرند تا فشارهای 6000 Psi را تحمل کنند. دو نوع مواد پرکننده برای این ستون‌ها به کار می‌رود:

۱- **مواد پرکننده متخلخل:** مثل سلیکاژل، آلومینات، خاک دیاتومه. اندازه ذرات آن‌ها 5-10 μlit و این ترکیبات ظرفیت نمونه بالایی دارند ولی سرعت عبور فاز متحرک از آن‌ها کم می‌باشد. یا زمان جداسازی در آن‌ها بالاست.

۲- **مواد پرکننده پوسته‌دار:** این مواد دانه‌های شیشه‌ای هستند که روی سطح آن‌ها، مواد جاذب، پوشش داده شده است. دستگاه‌های ظرفیت نمونه کم ولی سرعت جداسازی بالایی دارند.

۵-۳-۶ دکتورها

متداولترین آن‌ها در دستگاه‌های HPLC عبارتست از:

۱- دکتور UV - Vis

این دکتور از نوع دکتورهای اختصاصی است؛ زیرا فقط برای شناسایی ترکیبات جاذب نور در این ناحیه مورد استفاده قرار می‌گیرد. دریچه کوارتز: برای تمیز نگه داشتن دکتور از گرد و غبار به کار می‌رود. **فیلتر UV - Vis:** جلوی رسیدن نورهای سرگردان به دکتور را می‌گیرد. در این جا یکی از فوتیوپها، جذب حلال و دیگری جذب حلال و نمونه را نشان می‌دهد. اختلاف آن‌ها یعنی جذب نمونه در ثبات ثبت می‌شود.

۲- دکتور IR

اصول ساختمانی این دکتور کاملاً شبیه دکتور قبلی است. با این تفاوت که عناصر اپتیکی و منبع تابش و دکتور آن باید مخصوص این ناحیه باشد.

۳- دکتور ضریب شکست

این دکتور از نوع عمومی می‌باشد ولی حساسیت آن به اندازه دکتورهای قبلی نیست. این دکتور بر اساس تغییرات ضریب شکست حلال در حضور گونه‌های موجود در نمونه کار می‌کند.

۴- دکتورهای الکتروشیمیایی

در این دکتورها از یک روش الکتروشیمیایی مثل pH متری، پتانسیومتری، آمپرومتری یا هدایت‌سنجی برای شناسایی گونه‌های موجود در نمونه استفاده می‌شود. متداولترین آن‌ها دکتور هدایت‌سنجی است که از نوع دکتورهای عمومی است و بر اساس تغییرات هدایت یا مقاومت حلال در حضور نمونه کار می‌کند.

۵-۴- کروماتوگرافی مایع - مایع یا تقسیمی

اگر در روش کروماتوگرافی از یک مایع ویسکوز و غیرقابل استخراج با فاز متحرک به عنوان فاز ساکن استفاده کنیم، به یک تکنیک پر قدرت برای جداسازی می‌رسیم. زیرا در این روش از پدیده تقسیم یا Partition که یک پدیده توانا می‌باشد استفاده می‌کنیم. این مایع ویسکوز، به وسیله جامدهایی بی‌اثر مثل سیلیکاژل، خاک دیاتومه، نشاسته، پودر شیشه و غیره در ستون تثبیت می‌شود. برای مثال، سیلیکاژل می‌تواند ترکیباتی مثل الکل‌های آلیفاتیک، گلیکول‌ها، نیترو متان، اسیدها یا بازها را همراه با آب یا بدون آب تثبیت نمایند.

اگر در روش کروماتوگرافی، فاز ساکن قطبی و فاز متحرک غیرقطبی باشد، به روش، کروماتوگرافی مایع با فاز نرمال (Normal Phase chr) می‌گوییم. در این روش هرچه قطبیت نمونه بیشتر باشد، دیرتر از ستون خارج خواهد شد. (غیرقطبی t_R > قطبی t_R) در روش‌های کروماتوگرافی، اگر فاز ساکن غیرقطبی و فاز متحرک قطبی باشد، به روش کروماتوگرافی مایع با فاز معکوس (Reverse phase chr) می‌گوییم.

در این روش هرچه قطبیت نمونه بیشتر باشد، زودتر از ستون خارج خواهد شد یا هر چه قطبیت حلال بیشتر شود، زمان بازداری نمونه غیرقطبی بیشتر خواهد شد. (غیرقطبی t_R < قطبی t_R)

۵-۵- کروماتوگرافی گازی (G.C)

کروماتوگرافی گازی یکی از ناتوان‌ترین روش‌های کروماتوگرافی می‌باشد؛ زیرا این روش فقط برای آنالیز نمونه‌های فرار یا نمونه‌هایی که نقطه جوش پایین داشته باشند، قابل استفاده است. در این روش فاز متحرک یک گاز بی‌اثر است که هیچ نقشی در تفکیک ندارد. وظیفه آن فقط حمل نمونه می‌باشد. به همین علت به آن گاز حامل یا carrier Gas گفته می‌شود. فاز ساکن می‌تواند یک جامد فعال باشد، که گونه‌های موجود در نمونه بر اثر پدیده جذب سطحی از یکدیگر جدا نشوند؛ ولی جذب سطحی گازها روی جامدات یک پدیده برگشت‌ناپذیر است. پس، این روش، کارایی خوبی نشان نمی‌دهد. به این روش (G.S.C) گفته می‌شود. از طرفی فاز ساکن می‌تواند یک مایع ویسکوز باشد که اجزاء نمونه بر اثر پدیده پر قدرت تقسیم Partition از یکدیگر جدا شوند به این تکنیک که GLC گفته می‌شود راندمان تفکیک بالایی ایجاد خواهد شد.

۵-۵-۱- گاز حامل

گاز حامل یک گاز بی‌اثر مثل Ar - He - H₂ یا N₂ می‌باشد. سرعت این گاز در حدود $150 - 25 \frac{\text{cm}^3}{\text{min}}$ می‌باشد. اگر سرعت خروج گاز کمتر از این مقدار باشد نمونه در ستون تجمع می‌کند و اگر بیشتر باشد زمان کافی برای جداسازی در اختیار سیستم قرار نخواهد گرفت.

۵-۵-۲- تزریق نمونه

نمونه به دو صورت می‌تواند به سیستم G.C تزریق شود.

- ۱- نمونه‌های مایع از طریق یک سرنگ به داخل سیستم G.C تزریق شده و در دمای موجود تبخیر می‌شوند و می‌توانند همراه با گاز حامل از ستون تجزیه‌ای عبور کنند.
- ۲- نمونه‌های گازی مستقیماً همراه با گاز حامل به داخل سیستم G.C تزریق می‌شوند.

۵-۳- ستون تجزیه‌ای

ستون‌های تجزیه‌ای در G.C سه نوعند:

- ۱- ستون‌های شامل ذرات متخلخل: این ستون‌ها ظرفیت نمونه بالا ولی سرعت جداسازی کمی دارند.
 - ۲- ستون‌های شامل ذرات پوسته‌دار: این ستون‌ها سرعت جداسازی بالا ولی ظرفیت نمونه کمی دارند.
 - ۳- ستون‌های لوله موئین: (capillary)
- این ستون‌ها لوله‌های بسیار باریکی از جنس شیشه می‌باشند، که جداره داخلی آن‌ها توسط لایه‌ای از فاز ساکن مایع پوشش داده شده است.
- این ستون‌ها ظرفیت نمونه بسیار کم، سرعت جداسازی بسیار بالا و پیک‌های کروماتوگرافی بسیار باریکی دارند. برای افزایش ظرفیت نمونه آن‌ها، جداره داخلی آن‌ها را ابتدا توسط لایه‌ای از ذرات متخلخل پوشش داده و سپس فاز ساکن مایع تثبیت می‌شود.

۵-۴- دکتورها

متداول‌ترین دکتورهای مورد استفاده در G.C عبارتند از:

۱- دکتور یونیزاسیون شعله‌ای (FID) flame ionization detector

شرط استفاده از این دکتور کاربرد گاز H_2 خالص به عنوان فاز متحرک می‌باشد.

در شعله سوختن گاز هیدروژن خالص و هوا، تقریباً تمام ترکیبات هیدروکربنی یونیزه می‌شوند. غلظت و ماهیت این یونها تابع غلظت نمونه و ماهیت آن می‌باشد. اگر پتانسیلی بین توری مشبک پلاتین و پایه دکتور اعمال کنیم، پیدایش این یونها می‌تواند منجر به عبور شدت جریان از مدار دکتور شود. مقدار شدت جریان، تابع غلظت و ماهیت یونها یا غلظت و ماهیت نمونه است.

این دکتور از نوع دکتورهای تخریبی است و عمومی می‌باشد.

۲- دکتور گرماسانایی (T.C.D) Thermal Conductivity Detector

در این دکتور ابتدا پتانسیلی یکسان به دو سر سیم‌های پلاتینی متصل می‌شود. بنابراین، این دو سیم گرم خواهند شد. دمای هر سیم تابع هدایت حرارتی اتمسفر اطراف آن خواهد بود. اگر اطراف دو سیم اتمسفر یکسانی باشد، دمای دو سیم، مقاومت الکتریکی آن‌ها و شدت جریان دو سیم برابر خواهند بود. اگر از روی یکی گاز حامل و از روی دیگری گاز حامل و نمونه عبور داده شود، دما و مقاومت الکتریکی آن‌ها متفاوت و شدت جریان عبوری از آن‌ها تفاوت، خواهد کرد. میزان این تفاوت تابع غلظت و ماهیت نمونه است.

به این دتکتور Katharometer نیز گفته می‌شود. در این دتکتور، ترکیباتی مثل K_2O که ظرفیت گرمایی بالایی دارند، بسیار خوب تشخیص داده می‌شوند. این دتکتور غیرمخرب و عمومی است.

۳- دتکتورهای الکترون ربایی (E.C.D) Electron Capture Detector

در این دتکتور، فقط نمونه‌هایی شناسایی می‌شوند که خاصیت الکترون ربایی داشته باشند. مثل: ترکیبات شامل هالوژن‌ها، گروه‌های نیترو، کربوکاتیون‌ها، پراکسیدها و غیره و ترکیباتی مثل آمین‌ها، الکل‌ها و هیدروکربن‌های معمولی که خاصیت الکترون ربایی ندارند، شناسایی نخواهند شد. بنابراین، این دتکتور از نوع اختصاصی ولی غیرمخرب می‌باشد.

این دتکتور شامل حلقه فلزی از جنس Pt یا Ti است که روی سطح آن لایه‌ای از یک عنصر رادیواکتیو مثل Ni^{63} یا تریتیوم پوشش داده شده است. عنصر رادیواکتیو از خود، پرتو β ایجاد می‌کند. این پرتو می‌تواند گاز حامل عبوری از داخل حلقه را یونیزه کند. پیدایش یون‌ها یا الکترون‌ها در محیط دتکتور می‌تواند جریانی را بین دو الکتروود موجود عبور دهد. اگر همراه گاز حامل، نمونه‌ای الکترون‌گیرنده داشته باشیم، غلظت الکترون‌ها و در نتیجه آن شدت جریان، مدار کاهش، خواهد یافت. میزان این کاهش تابع غلظت و ماهیت نمونه است.

به وسیله این دتکتور، می‌توان حشره‌کش‌ها، نیتریل‌ها، انیدریدها، ترکیبات گوگرددار و ترکیبات ارگانومتالیک را به خوبی شناسایی کرد.

۴- دتکتور نشر گرما یونی (T.E.D) Thermionic Emission Detector

این دتکتور از نظر اصول ساختمانی و اساس عملکرد، دقیقاً مشابه FID می‌باشد. با این تفاوت که در شعله سوختن گاز هیدروژن رفیق و هوا، ترکیبات هیدروکربنی یونیزه نشده و فقط ترکیبات نیتروژن‌دار و فسفردار یونیزه می‌شوند.

بنابراین، این دتکتور از نوع تخریبی و اختصاصی است. سنجش ترکیبات ازت‌دار توسط این دتکتور 50 برابر و سنجش ترکیبات فسفردار 500 برابر حساس‌تر از FID می‌باشد.

۵- ۶ آنالیز کیفی و کمی در کروماتوگرافی

در روش‌های کروماتوگرافی گازی و مایع می‌توان از t_R (زمان بازداری نمونه) یا V_R (حجم بازداری نمونه) برای آنالیز کیفی گونه‌ها استفاده نمود.

زمان بازداری یک گونه، زمان لازم برای مشاهده کروماتوگرام یک گونه پس از تزریق می‌باشد و حجم بازداری گونه، حجم فاز متحرک لازم برای مشاهده کروماتوگرام یک گونه پس از تزریق است.

روش‌های کروماتوگرافی معمولاً در آنالیز کیفی کاربردی ندارند؛ زیرا t_R و V_R علاوه بر ماهیت نمونه به متغیرهای بسیاری وابسته است. آن‌ها کنترل آن‌ها بسیار مشکل است.

پس، کروماتوگرافی، یک روش آنالیز کمی به حساب می‌آید.

آنالیز کمی در کروماتوگرافی

در روش‌های کروماتوگرافی معمولاً از ارتفاع یا مساحت پیک‌ها در آنالیز کمی استفاده می‌شود. کاربرد مساحت پیک‌ها، دقت بالاتری ایجاد می‌کند؛ زیرا تغییر شرایط محیط، پهنای پیک‌ها را دچار تغییر می‌سازد. بنابراین، ارتفاع آنها ثابت نخواهد بود. در صورتی که مساحت یک پیک تابع شرایط محیط نبوده و فقط به غلظت نمونه و حساسیت دتکتور بستگی دارد. روش‌های مختلفی برای تشخیص مساحت کروماتوگرام‌ها وجود دارد که دقت آن‌ها را با یکدیگر مقایسه می‌کنیم:

انتگرال گیری الکترونیکی < انتگرال گیری پالسی و دیسکی < وزن کردن کاغذ < ضرب کردن ارتفاع در $\frac{W}{2}$ < سطح سنج مکانیکی

$$S = 4.1\%$$

$$S = 2.6\%$$

$$S = 1.7\%$$

$$S = 1.3\%$$

$$S = 0.44\%$$

در روش وزن کردن کاغذ، ابتدا کاغذ کروماتوگرام را بریده و وزن آن را با وزن یک کاغذ با مساحت مشخصی مقایسه می‌کنیم. بنابراین مساحت کاغذ تعیین می‌شود.

برای اندازه‌گیری سطح پیک‌های متفاوت می‌توان ارتفاع آن‌ها را در پهنای نیمه ارتفاع ضرب نمود. برای انجام آنالیز کمی از یکی از سه تکنیک زیر استفاده می‌کنیم:

۱- کاربرد منحنی کالیبراسیون: در این روش میزان مساحت یا ارتفاع کروماتوگرام چندین استاندارد با غلظت‌های متفاوت تعیین می‌شود. بنابراین می‌توان منحنی کالیبراسیون را رسم کرد.

کاربرد این روش دو عیب اساسی دارد:

(۱) مشکل هم بافت نبودن نمونه و استانداردها که می‌تواند منجر به خطا شود.

(۲) مشکل عدم قطعیت یا خطا در تزریق نمونه که می‌تواند به چندین درصد برسد.

۲- روش استاندارد درونی: در این روش، ابتدا مقداری یکسان لژ یک استاندارد درونی به محلول‌های نمونه و استاندارد افزوده می‌شود؛ سپس منحنی کالیبراسیون را به صورت زیر رسم می‌کنیم.

ترکیب استاندارد درونی باید دارای مشخصات زیر باشد:

(۱) کروماتوگرام آن کاملاً از کروماتوگرام نمونه یا استاندارد مجزا باشد.

(۲) کروماتوگرام آن نزدیک کروماتوگرام نمونه یا استاندارد باشد.

در این روش تکرارپذیری یا دقت بالایی حاصل می‌شود و از خطا در تزریق نمونه پرهیز می‌شود.

۳- روش بهنجار کردن سطح: در این روش، نمونه را تزریق کرده و منتظر می‌مانیم تا تمام اجزای نمونه از ستون شسته شده و کروماتوگرام آن‌ها به دست آید. سپس سطح زیر هر پیک را در ضریب پاسخ آشکارساز نسبت به آن گونه ضرب می‌کنیم تا مساحت کروماتوگرام گونه‌های مختلف نسبت به حساسیت آشکارساز تصحیح شود. اندازه‌گیری کمی به روش زیر انجام می‌شود:

$$\text{درصد آنالیت} = \frac{A_A}{A_A + A_B + A_C + \dots} \times 100$$

$$\% \text{ آنالیت} = \frac{\text{سطح تصحیح شده آنالیت}}{\text{مجموع سطح تصحیح شده کل اجزاء نمونه}} \times 100$$

۵-۷ تئوری کروماتوگرافی

در مورد کروماتوگرافی گازی و مایع دو نظریه تئوری وجود دارد:

۵-۷-۱- نظریه بشقابک‌های فرضی یا صفحات تئوری

وقتی که اولین موج فاز متحرک به اولین قسمت از فاز ساکن برخورد می‌کند، اولین تعادل و اولین تقسیم شدن گونه‌ها بین فاز متحرک و فاز ساکن اتفاق می‌افتد. سپس فاز متحرک حرکت کرده و با فاز ساکن بعدی، تعادل بعدی و تقسیم بعدی را به وجود می‌آورد و این روند در طول یک ستون کروماتوگرافی تکرار می‌شود. به هر کدام از این تعادل‌ها یک صفحه یا بشقابک تئوری گفته می‌شود.

هرچه تعداد بشقابک‌ها یا تعادل‌ها در یک ستون کروماتوگرافی بیشتر باشد، کارایی تفکیک افزایش خواهد یافت بنابراین خواهیم داشت:

$$N = \frac{L}{H}$$

N : تعداد بشقابک‌ها h : ارتفاع هر بشقابک L : طول ستون

N و H در یک ستون کروماتوگرافی پارامترهایی هستند که کارایی ستون را در پدیده تفکیک نشان می‌دهند.

هرچه N بزرگ‌تر و H کوچک‌تر باشد کارایی ستون در پدیده تفکیک بیشتر خواهد بود.

اگر جدا شدن دو گونه A و B را در یک ستون کروماتوگرافی بررسی کنیم خواهیم داشت:

$$K_{dA} = \frac{C_{SA}}{C_{MA}} \quad K_{dB} = \frac{C_{SB}}{C_{MB}}$$

هرچه اختلاف در K_d دو گونه بیشتر باشد، توانایی ستون در تفکیک آن‌ها بیشتر خواهد بود.

توانایی یک ستون را در تفکیک دو گونه A و B می‌توان توسط پارامتر α نشان داد:

$$\alpha = \frac{K_{dA}}{K_{dB}} \quad \alpha \geq 1$$

α : Separation factor (فاکتور جداسازی)

or

Selectivity factor (فاکتور گزینش پذیری)

هرچه α بزرگ‌تر باشد، کارایی تفکیک افزایش خواهد یافت یا می‌توان دو گونه A و B را توسط ستونی با طول کوتاه‌تر یا N کوچک‌تر جداسازی نمود.

هرچه $\alpha \uparrow \rightarrow N \downarrow$

نظریه بشقابک‌های فرضی به خوبی توانست سرعت‌های مهاجرت گونه‌ها را در طول یک ستون کروماتوگرافی پیش‌بینی کند. ولی

این نظریه، هرگز نمی‌تواند علت پهن‌شدگی پیک‌های کروماتوگرافی را با افزایش مدت اقامت نمونه در ستون کروماتوگرافی توجیه کند.

هرچه طول ستون، زیادتر شود پهن‌تر می‌شود.

شاید بهترین توجیه، میزان جدایش دو پیک کروماتوگرافی همیشه سریع‌تر از پهن‌شدگی آن با افزایش طول ستون می‌باشد. ولی در هر

صورت، دیزان تفکیک دو گونه به هر دو عامل بستگی دارد.

۵-۷-۲- نظریه سرعت (سینتیکی) یا نظریه وان دیمتر

این نظریه، سرعت گونه‌ها را در طول یک ستون کروماتوگرافی پیش‌بینی می‌کند. در این نظریه ارتفاع معادل بشقابک‌های فرضی یا $H.E.T.P=H$ ، پایه و اساس کار است.

$$H.E.T.P=H=A+\frac{B}{u}+Cu$$

معادله وان دیمتر

u : سرعت فاز متحرک بر حسب $\frac{cm}{sec}$

هرچه H کوچک‌تر باشد میزان پهن‌شدگی یک پیک کروماتوگرافی کمتر شده و کارایی تفکیک افزایش خواهد یافت.

پارامتر A : نفوذگرایی یا نفوذ Eddy یا عامل چند مسیره multi path

عامل A به میزان بی‌نظمی در پر شدن یک ستون کروماتوگرافی وابسته است. تعدد مسیرها در یک ستون کروماتوگرافی موجب پهن‌شدگی پیک‌های آن خواهد شد. هرچه ذرات فاز ساکن کوچک‌تر یا نظم در پر شدن ستون بیشتر باشد تعدد مسیرها کمتر و پیک‌ها باریک‌تر خواهند شد. برای مثال، ستون‌های لوله موئین در $G.C$ باریک‌ترین پیک‌ها را ایجاد می‌کنند. عامل A مستقل از سرعت جریان فاز متحرک است.

پارامتر B : نفوذ مولکولی یا نفوذ طولی

همیشه نمونه تمایل دارد از قسمت مرکزی نوار کروماتوگرافی که غلظت نمونه بالاست به قسمت‌های رقیق‌تر ابتدا و انتهای ستون، نفوذ کند. بنابراین با افزایش مدت اقامت نمونه در ستون، میزان پهن‌شدگی نوار کروماتوگرافی بیشتر می‌شود. هرچه سرعت فاز متحرک بیشتر شود زمان برای این پهن‌شدگی کمتر بوده و نوارها باریک‌تر خواهند بود.

پارامتر C : انتقال جرم یا انتقال جرم غیرتعادلی Mass transfer

برای این که انتقال جرم یا تقسیم شدن گونه‌ها بین دو فاز یک سیستم کروماتوگرافی انجام شود، باید زمان لازم در اختیار سیستم قرار گیرد. بنابراین اگر u از حدی بیشتر شود، انتقال جرم ناقص انجام شده و پهن‌شدگی پیک‌های کروماتوگرافی افزایش می‌یابد.

شرایط بهینه

در معادله وان دیمتر پارامتر $\frac{B}{u}$ با افزایش u کاهش می‌یابد. در صورتی که پارامتر Cu با افزایش u افزایش خواهد یافت. بنابراین، برای u باید یک مقدار بهینه که مینیمم منحنی تغییرات H بر حسب u می‌باشد، انتخاب کنیم. u بهینه را می‌توان از مشتق‌گیری از معادله وان دیمتر و تعیین مختصات نقطه مینیمم به دست آورد.

$$H = A + \frac{B}{u} + Cu$$

$$0 = -\frac{B}{u^2 + C} \rightarrow U_{opt} = \sqrt{\frac{B}{C}}$$

$$H_{opt} = A + \frac{B}{\sqrt{\frac{B}{C}}} + C\sqrt{\frac{B}{C}}$$

$$H_{opt} = A + \sqrt{BC} + \sqrt{BC} \Rightarrow H_{opt} = A + 2\sqrt{BC}$$

۵-۸- شکل پیک‌های کروماتوگرافی

شکل پیک‌های کروماتوگرافی دقیقاً مشابه منحنی‌های گوسی شکل خطای رانوم است. زیرا، یک پیک کروماتوگرافی از حرکت‌های تصادفی و اتفاقی هزارها ذره حل شده در نوار کروماتوگرافی به وجود می‌آید. این ذرات می‌توانند صدها هزار بار بین دو فاز سیستم مبادله شوند. زمانی را که هر ذره در هر فاز سپری می‌کند وابسته به کسر اتفاقی انرژی از محیط خواهد بود. بنابراین، به دلیل تصادفی بودن این وقایع شکل منحنی به منحنی‌های گوسی شکل تشابه پیدا می‌کند. هرچه زمان اقامت نمونه در ستون بیشتر باشد، زمان بیشتری برای این تبادلات یا گستردگی پیک خواهیم داشت.

۵-۹- تعیین انحراف معیار از w (پهنای یک پیک)

می‌توان انحراف معیار یک روش کروماتوگرافی را از روی پهنای پیک در خط پایه به دست آورد. اگر مماس‌های دو طرف یک پیک کروماتوگرافی را رسم کنیم، به طوری که خط پایه پیک را قطع کند مثلث به وجود آمده مساحتی به اندازه 96% سطح زیر پیک خواهد داشت.

بنابراین، این محدوده در $\pm 2\sigma$ قرار خواهد داشت. پس، می‌توان نوشت که:

$$w = 4\sigma \rightarrow \sigma = \frac{w}{4} \quad \text{انحراف معیار: } \sigma$$

محاسبه H و N به وسیله σ :

میزان H یا پهن شدگی را می‌توان برحسب واریانس در واحد طول ستون تعریف کرد.

$$H = \frac{V}{L} = \frac{\sigma^2}{L}$$

$$H = \frac{w^2}{16L} \Rightarrow N = \frac{L}{H} = \frac{L}{\frac{w^2}{16L}} \Rightarrow N = \frac{16L^2}{w^2}$$

انحراف معیار برحسب واحد فاصله (طول ستون) و انحراف معیار برحسب زمان را می‌توان به وسیله رابطه زیر به یکدیگر مربوط کرد.

$$\sigma(x) = V_L \cdot \sigma(t)$$

$$\begin{matrix} \text{سرعت} \\ \uparrow \\ x = V_L \cdot t \\ \downarrow \\ \text{فاصله} \quad \text{زمان} \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} L \rightarrow & \text{طول ستون} \\ t_R \rightarrow & \text{زمان بازداری} \end{matrix}$$

$$\sigma(x) = \frac{L \sigma(t)}{t_R} = \frac{L}{t_R} \cdot \frac{w}{4} = \frac{Lw}{4t_R}$$

$$H = \frac{\sigma^2}{L} = \frac{\frac{L^2 w^2}{16t_R^2}}{L} = \frac{Lw^2}{16t_R^2}$$

$$N = \frac{L}{H} = \frac{L}{\frac{Lw^2}{16t_R^2}} \rightarrow *N = 16 \left(\frac{t_R}{w} \right)^2$$

بنابراین، تعداد بشقابک‌های فرضی به t_R یعنی زمان بازداری گونه و w یعنی پهنای پیک در خط پایه وابسته است.

رابطه فوق را می‌توان برحسب پهنای پیک در نیمه ارتفاع به صورت زیر نوشت:

$$N = 5.54 \left(\frac{t_R}{W_{1/2}} \right)^2$$

$$\frac{W_1}{2} : \text{پهنای پیک در نیمه ارتفاع}$$

۵-۱۰- ضریب ظرفیت (K')

ضریب ظرفیت، ثابت بسیار مهمی می‌باشد که می‌تواند سرعت‌های مهاجرت گونه‌ها را در طول ستون‌های کروماتوگرافی پیش‌بینی کند. هرچه K' بزرگ‌تر باشد تمایل گونه نسبت به فاز ساکن بیشتر خواهد بود.

$$K' = \frac{C_S V_S}{C_M V_M}$$

$$K' = k_d \frac{V_S}{V_M}$$

V_M : حجم فاز متحرک

V_S : حجم فاز ساکن

نمونه در ستون کروماتوگرافی فقط وقتی حرکت می‌کند که در فاز متحرک باشد. بنابراین، سرعت مهاجرت یک گونه را می‌توان به عنوان کسری از سرعت فاز متحرک به حساب آورد.

$$\bar{V} = \bar{u} \quad (\text{کسری از زمان که نمونه در فاز متحرک است})$$

\bar{u} : سرعت متوسط حرکت فاز متحرک

\bar{V} : سرعت متوسط مهاجرت نمونه

$$\bar{V} = \bar{u} \left(\frac{\dot{C}_M V_M}{C_M V_M + V_S C_S} \right) \rightarrow \begin{array}{l} \text{میلی مول‌های نمونه در فاز متحرک} \\ \text{میلی مول کل نمونه} \end{array}$$

\bar{V} : t_R زمان بازداری نمونه

\bar{u} : t_M زمان بازداری فاز متحرک (زمان مرده)

$$\bar{V} = \bar{u} \left(\frac{1}{1 + \frac{C_S V_S}{C_M V_M}} \right)$$

$$\frac{1}{t_R} = \frac{1}{t_M} \left(\frac{1}{1 + K'} \right) \rightarrow K' = \frac{t_R - t_M}{t_M}$$

۵-۱۱- قدرت تفکیک (R_s)

توانایی یک ستون در جداسازی دو گونه A و B می‌توان توسط پارامتر α بیان نمود.

$$\alpha = \frac{K_{dA}}{K_{dB}} \quad \alpha \geq 1$$

$$K' = K_d \frac{V_S}{V_M} \Rightarrow K_d = \frac{K' V_M}{V_S} \Rightarrow \alpha = \frac{K'_A}{K'_B}$$

$$K' = \frac{t_R - t_M}{t_M} \rightarrow \alpha = \frac{t_{RA} - t_M / t_M}{t_{RB} - t_M / t_M}$$

$$\alpha = \frac{t_{RA} - t_M}{t_{RB} - t_M}$$

میزان جدایی یا تفکیک کروماتوگرام دو گونه A و B را بر روی یک کروماتوگرام می‌توان توسط پارامتری به نام قدرت تفکیک نشان داد.

α یک پارامتر بالقوه است ولی R_s پارامتر بالفعل است.

$$R_s = \frac{2\Delta t}{w_A + w_B} = \frac{2(t_{RA} - t_{RB})}{w_A + w_B}$$

R_s عبارت است از:

هرچه R_s بزرگتر باشد میزان تفکیک دو گونه بیشتر خواهد بود. برای یک جداسازی مطلوب R_s باید حداقل 1.5 باشد (1.25).

رابطه بین R_s و N عبارت است از:

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

A گونه‌ای است که دیرتر از ستون خارج $t_{RA} > t_{RB}$ می‌شود.

رابطه بین R_s و t_{RA} یعنی زمان بازداری گونه‌ای که دیرتر از ستون خارج می‌شود عبارت است از:

$$t_{RA} = \frac{16R_s^2 H}{u} \left(\frac{\alpha}{\alpha - 1} \right)^2 \left(\frac{(1 + K'_A)^2}{(K'_A)^2} \right)$$

$$t_{RA} \propto \frac{R_s^2}{u}$$

۵-۱۲- کروماتوگرافی تبادل یونی (Ion - exchange chr)

برخی از ترکیبات جامد وجود دارند که قادرند یون‌های موجود در محیط را جذب کرده و یون‌هایی با بار مشابه را به داخل محیط رها کنند. به این ترکیبات مبادله کننده یون یا Ion - exchanger گفته می‌شود.

مبادله کننده‌های یون به طور کلی به دو دسته تقسیم می‌شوند:



مبادله کننده‌های آلی و معدنی طبیعی در همه محیط‌ها پایدار نبوده و قابل استفاده نمی‌باشند. بنابراین در شیمی تجزیه کاربرد گسترده‌ای ندارند.

فقط یک پلیمر می‌تواند در ساخت مبادله کننده‌های آلی سنتزی مورد استفاده قرار گیرد و آن پلیمر زیر است:

Poly styrene divinyl Benzen

این پلیمر از دسته پلیمرهای رزینی است. بنابراین به آن Ion exchanger resin گفته می‌شود. این پلیمر به تنهایی بار ندارد و باید

آن را توسط گروه‌های فعال باردار کنیم. این گروه‌ها به دو دسته تقسیم می‌شوند:

۱- گروه‌های مبادله کننده کاتیونی:

a - گروه‌های اسید ضعیف $-\text{COO}^- \text{H}^+$

b - گروه‌های اسید قوی $-\text{SO}_3^- \text{H}^+$

۲- گروه‌های مبادله‌کننده آنیونی:

a - گروه‌های باز ضعیف $\text{-NH}_2^+ \text{RCl}$

b - گروه‌های باز قوی $\text{-NR}_3^+ \text{Cl}^-$

بنابراین، پلیمر فوق اسکلت ساختمانی را تشکیل می‌دهد و گروه‌های نام برده وظیفه اصلی را انجام می‌دهند. پارامترهایی که می‌توانند تبادل را کنترل کنند عبارتند از:

۱- بار یون: هرچه بار یون بیشتر باشد، گزینش‌پذیری آن توسط رزین بهتر خواهد بود.

۲- شعاع یونی: هرچه شعاع سولواته یک یون کمتر باشد، در رقابت پیروزی بیشتری خواهد داشت.

۳- غلظت یون: هرچه غلظت یون بیشتر باشد، در رقابت برتری خواهد داشت.

۴- روابط اختصاصی: اگر یون با گروه فعال مورد نظر روابط اختصاصی داشته باشد در رقابت پیروز خواهد شد.

ظرفیت رزین‌ها (Ion - Exchange capacity)

ظرفیت یک رزین را معمولاً برحسب تعداد یون‌ها یا تعداد گروه‌های فعال برحسب گرم رزین بیان می‌کنند. متداول شده است که ظرفیت یک رزین را به صورت زیر تعریف کنند:

$$\text{ظرفیت رزین} = \frac{\text{mmol H}^+}{\text{gr resin}} = \frac{\text{meq H}}{\text{gr resin}}$$

کاربرد رزین‌های مبادله‌کننده یونی در روش‌های تجزیه‌ای خاص

در این روش‌ها، از رزین‌های مبادله‌کننده آنیونی یا کاتیونی برای تجزیه نمونه‌ها استفاده می‌شود ولی در این روش‌ها هیچ تبادل یونی صورت نمی‌گیرد.

متداول‌ترین این تکنیک‌ها عبارت است از:

۱- تکنیک بیرون راندن ترکیبات یونی (Ion - Exclusion Method)

برای مثال:

در این روش مبادله‌کننده، یون به فرم کاتیونی Na^+ را از خود دفع می‌کند. بنابراین یون کلرید نیز به همراه آن دفع خواهد شد. بنابراین نمک‌ها سریعتر از قندهای بدون بار دفع خواهند شد.

۲- تکنیک به تأخیر انداختن ترکیبات یونی (Ion - retardation Method)

برای مثال: اگر ماکرومولکول‌ها را به همراه نمک‌ها از داخل یک ستون به فرم آنیونی یا کاتیونی عبور دهیم، یون‌های کوچک به داخل خلل و فرج و کانال‌های رزین وارد شده در صورتی که ماکرومولکول‌ها بدون هیچ مانعی به سرعت از ستون خارج می‌شوند.

۵-۱۳- کروماتوگرافی ژلی

می‌توان بسیاری از ترکیبات، مخصوصاً ترکیبات بیولوژیک را بر اساس حجم آب‌پوشی آن‌ها توسط ژل‌ها جداسازی نمود. ژل‌های مورد استفاده، معمولاً پلی‌ساکاریدها می‌باشند. اولین بار که این پدیده کشف شد به آن Gel filtration ژل فیلتراسیون گفتند ولی بررسی‌های بعدی نشان داد که این پدیده عکس فیلتر کردن معمولی می‌باشد، یعنی ابتدا ترکیبات درشت تر و سپس ترکیبات ریزتر از

ستون خارج می‌شوند. زیرا در این پدیده ترکیبات کوچک به داخل ژل نفوذ کرده و از ترکیبات بزرگ عقب می‌افتند. به همین علت به آن ژل نفوذپذیری گفته شد. در دهه ۱۹۶۰ آن را جزء روش‌های کروماتوگرافی نام‌گذاری کرده و به آن ژل کروماتوگرافی گفته شد.

۵-۱۴- کروماتوگرافی لایه نازک (TLC)

در این روش، لایه نازکی از گونه جاذب بر روی یک سطح بی اثر مثل پلاستیک، شیشه یا آلومینیوم تثبیت شده و از آن مثل یک صفحه کاغذ در جداسازی گونه‌ها استفاده می‌شود. معمولاً مواد جاذب مثل آلومینا، سیلیکاژل، SiO_2 ، Al_2O_3 و حتی رزین‌های تبادل یونی را می‌توانیم روی این سطوح بی‌اثر تثبیت کنیم. برای تثبیت این ترکیبات جاذب می‌توان از ترکیبی مثل کلسیم سولفات استفاده نمود.

کلسیم سولفات می‌تواند ترکیبات جاذب را به سطح بی‌اثر پیوند داده به علاوه ارتباط بین این ذرات را نیز برقرار کند. مزایای TLC نسبت به کروماتوگرافی کاغذی عبارت است از:

کروماتوگرافی کاغذی	کروماتوگرافی لایه نازک (T.L.C)
۱- فقط از پدیده تقسیم یا partition استفاده می‌شود.	۱- می‌توان از پدیده‌های تقسیم، adsorp، absor یا ion - exc استفاده نمود.
۲- تبخیر حلال از دو طرف صفحه انجام می‌گیرد بنابراین روش کند است.	۲- تبخیر فقط از یک طرف انجام می‌شود پس روش سریع است.
۳- پدیده انتقال جرم برگشت‌پذیر نمی‌باشد.	۳- پدیده انتقال جرم برگشت‌پذیر است.
۴- پدیده افت معکوس در حرکت حلال وجود دارد.	۴- حرکت حلال پیوسته و کاملاً در یک جهت است.

۵-۱۵- کروماتوگرافی فوق بحرانی (S . C . F . C)

اگر دما و فشار حلالی را به بالاتر از شرایط بحرانی آن برسانیم، یک سیال فوق بحرانی ایجاد می‌شود. یک سیال بحرانی دارای خواص مشترک مایع و گاز می‌باشد. بنابراین، اگر از این سیال به عنوان فاز متحرک در روش کروماتوگرافی استفاده کنیم، می‌توانیم مزیت‌های کروماتوگرافی مایع (قدرت حل‌کنندگی بالا یا طیف وسیع نمونه‌های بکار برده شده) و همین‌طور کروماتوگرافی گازی (قدرت تفکیک بالا) را یک جا و هم‌زمان استفاده نماییم.

از طرفی، با تغییر دما و فشار می‌توان در خصوصیات فاز متحرک ایجاد تغییر کرد. بنابراین، شرایط سیستم کروماتوگرافی را تغییر داده و به راندمان بیشتری در پدیده تفکیک دست خواهد یافت؛ مزیتی که در هیچ یک از روش‌های کروماتوگرافی موجود نیست. در این روش به خوبی می‌توان از سیالاتی مثل CO_2 یا NH_3 به عنوان فاز متحرک استفاده نمود. هرچه دانسیته سیال کوچک‌تر باشد کارایی تفکیک بیشتر خواهد بود. معادله وان دیمتر در مورد این کروماتوگرافی نیز صادق است.

۵- ۱۶- تست‌های طبقه‌بندی شده کروماتوگرافی

۱- در یک ستون کروماتوگرافی مایع با فاز نرمال (Normal - phase) ترتیب زمان بازداری ترکیبات هگزان، هگزانول و بنزن

کدام‌یک از موارد زیر است؟ (۱۳۶۸)

(۱) هگزانول < بنزن < هگزان

(۲) هگزان < بنزن < هگزانول

(۳) هگزانول < هگزان < بنزن

(۴) بنزن < هگزانول < هگزان

۲- برای تجزیه یک نمونه آلی که به مقدار کمی آب و اکسیدهای ازت آلوده شده است، از کدام آشکارساز استفاده می‌شود؟

(۱) Electron - capture (۲) FID (۳) TCD (۴) Thermoionic

۳- دکتور TCD در مقایسه با دکتور FID از حساسیت برخوردار است ولی نمونه را تخریب
.....

(۱) بیشتری - می‌کند (۲) بیشتری - نمی‌کند (۳) کمتری - می‌کند (۴) کمتری - نمی‌کند

۴- در جداسازی آلکان‌ها بر روش GC کدام دکتور مناسب‌تر است؟

(۱) اسپکتروفتومتری UV - Vis (۲) هدایت حرارتی TCD (۳) رابیش الکترونی (ECD) (۴) انکسارنور RI

۵- در کروماتوگرافی گازی، فاز متحرک (گاز حامل) با توجه به انتخاب می‌شود.

(۱) نوع نمونه (۲) نوع آشکارساز (۳) نوع فاز ساکن (۴) دمای ستون

۶- حساسیت آشکارساز یونش شعله‌ای (FID) به کدام یک از ترکیبات بیشتر است؟

(۱) آب و ایزوتروپ آن (۲) گازهای بی‌اثر (۳) آروماتیک (۴) کاتیون‌ها

۷- کدام اقدام، موجب افزایش کارایی ستون کروماتوگرافی (تعداد پشته‌های فرضی ستون $N =$) در HPLC می‌گردد؟

(۱) افزایش قطر دانه‌های فاز ثابت یا فاز ساکن (۲) کاهش طول ستون

(۳) کاهش دمای ستون (۴) کاهش ویسکوزیته (چسبندگی) فاز متحرک

۸- کدام‌یک از موارد زیر برای افزایش Rs در کروماتوگرافی مؤثرتر است؟

(۱) کاهش قطر دانه‌های فاز ساکن به میزان دو برابر

(۲) کاهش قطر ستون به میزان دو برابر

(۳) افزایش طول ستون به میزان دو برابر

(۴) افزایش سرعت حرکت فاز متحرک به میزان دو برابر

۹- برای جداسازی الکل‌های متانول، اتانول، پروپانول، بوتانول، پنتانول، هگزانول، هپتانول و اوکتانول با نقاط جوش 40، 78.5، 97.5، 137، 176، 195 درجه سانتیگراد، کدام یک از روش‌های کروماتوگرافی مناسب‌تر است؟

(۱) کروماتوگرافی با دمای برنامه‌ریزی شده programmed temperature gas chromatography

(۲) کروماتوگرافی گازی با دمای ثابت Iso thermal gas chromatography

(۳) HPLC از نوع کروماتوگرافی یون Ion chromatography HPLC

(۴) کروماتوگرافی گازی از نوع الکترومغناطیسی Moloculol lieve gas chromatography

۱۰- منحنی Van Deemeter عبارت است از:

$t_R = \text{Retention time}$	(۱) R_s در مقابل F
$F = \text{Flow rate}$	(۲) t_R در مقابل U
$R_s = \text{Resolution}$	(۳) t_R در مقابل F
$H = \text{Plate Height}$	(۴) H در مقابل U
$U = \text{linear-velocity}$	

۱۱- مقادیر A و B و C در معادله وان دیمتر به ترتیب برحسب چه واحدهایی بیان می‌شوند (دیمنسیون آن‌ها چیست؟)

(۲) sec, cm, sec, cm	(۱) $\frac{cm}{sec}, \frac{cm^2}{sec}, \frac{cm}{sec}$
(۴) sec, cm ² /sec, cm	(۳) sec, cm/sec, cm

۱۲- Eddy diffusion در کروماتوگرافی:

- (۱) نشان‌دهنده مقاومت در مقابل برقراری تعادل توزیع است.
- (۲) نشان‌دهنده نفوذ یا انتشار ملکول‌های نمونه آزمایش در راستای ستون به علت پدیده دیفوزن می‌باشد.
- (۳) نشان‌دهنده حرکت ملکول‌های نمونه آزمایشی از مسیرهای مختلف در طول ستون است.
- (۴) هیچ‌کدام

۱۳- در بعضی موارد هلیوم بیشتر از نیتروژن به عنوان گاز حامل انتخاب می‌شود، زیرا:

- (۱) نیتروژن ضریب نفوذ بیشتری از هلیوم دارد و لذا پیک‌ها پهن‌تر می‌شوند.
- (۲) نیتروژن دارای ایزوتوپ‌های پایدار است که باعث رفتار ناپه‌ن‌جار در ستون می‌شود.
- (۳) هلیوم دارای هدایت گرمایی بزرگ‌تر از نیتروژن است.
- (۴) هلیوم سبک‌تر از نیتروژن است و ترکیبات مختلف نمونه را سریع‌تر می‌شوید و بیرون می‌برد.

۱۴- کدام عبارت در مورد کروماتوگرافی گاز-مایع صحیح است؟

- (۱) در بین اجسام حل شده با قطبیت یکسان، ترتیب شویش معمولاً با ترتیب نقاط جوش مطابقت دارد.
- (۲) مابعد نفوذ طولی در کروماتوگرافی گاز-مایع، اهمیت کمتری از سایر فرآیندهای کروماتوگرافی دارد.
- (۳) زمان چه جسم حل شده‌ای بخواهد زمان توقف مناسبی در ستون داشته باشد، باید کاملاً در فاز ساکن حل شود.
- (۴) واکنش فاز ساکن مایع با گونه در حال شویش، از نوع شیمیایی است.

۱۵- در کروماتوگرافی گازی هرچه HETP ستون (ارتفاع معادل صفحات تئوری) کوچکتر باشد تأثیر ستون در جداسازی اجزاء نمونه بهتر می‌گردد. کدامیک از عوامل زیر منجر به افزایش HETP ستون می‌شوند؟

- (۱) کاهش نفوذ نمونه در فاز گازی
 (۲) افزایش نفوذ نمونه در فاز مایع
 (۳) کاهش در وزن ملکولی (دانسیته) گاز حامل
 (۴) کاهش در ضریب نامنظم پرشدن ستون

۱۶- در کروماتوگرافی گازی: (۱۳۷۰)

- (۱) افزایش سرعت همواره سبب افزایش H می‌شود.
 (۲) افزایش سرعت همواره سبب کاهش H می‌شود.
 (۳) افزایش سرعت تا حد معینی سبب کاهش H و از آن به بعد سبب افزایش H می‌گردد.
 (۴) هیچکدام از عبارات فوق صحیح نمی‌باشد.

۱۷- با استفاده از معادله van deemeter که در زیر آمده است مناسب‌ترین سرعت حرکت فاز متحرک در کروماتوگرافی گازی با کدامیک از روابط زیر مطابقت دارد؟

$$H = A + \frac{B}{u} + Cu$$

(۱) $U_{opt} = \sqrt{\frac{C}{B}}$ (۲) $U_{opt} = \frac{B}{C}$ (۳) $U_{opt} = 2\sqrt{\frac{B}{U}}$ (۴) $U_{opt} = \sqrt{\frac{B}{C}}$

۱۸- در صورتی که A و B و C ضریب معادله وان دیمتر (van deemter) باشند H_{min} حداقل دو تشتک فرضی (theoretical plate) در یک ستون کروماتوگرافی کدام است؟

(۱) $A + \sqrt{BC}$ (۲) $A - \sqrt{BC}$ (۳) $A + 2\sqrt{\frac{B}{C}}$ (۴) $A + 2\sqrt{BC}$

۱۹- کروماتوگرام حاصل از یک ستون به طول 50 cm دارای مشخصات زیر است:

زمان بازداری $t = 59 \text{ sec}$ و پهنای پیک $w = 8.3 \text{ sec}$ ارتفاع معادل تشتک فرضی (HETP) برای مورد فوق برابر است با: (۱۳۷۰)

(۱) $1.1 \times 10^{-2} \text{ cm}$ (۲) $2.1 \times 10^{-3} \text{ cm}$ (۳) $6.3 \times 10^{-2} \text{ cm}$ (۴) $4.2 \times 10^{-2} \text{ cm}$

۲۰- برای جداسازی دو ماده A و B آن‌ها را به ستونی مناسبی در دستگاه GLC تزریق می‌کنیم. پیک ماده A قبل از پیک ماده B و 6 دقیقه پس از تزریق ظاهر می‌گردد. در صورتی که پهنای پیک A برابر 0.4 دقیقه باشد تعداد صفحات تئوریک برای A کدام است؟

(۱) 1900 (۲) 2500 (۳) 3600 (۴) 4200

۲۱- اگر زمان بازداری جسمی در یک ستون کروماتوگرافی گازی برابر 120 sec و عرض پیک ایجاد شده در نیمه ارتفاع پیک برابر 2.4 sec باشد تعداد صفحات تئوریک (Theoretical plate) موجود در ستون برابر است با: (۱۳۶۸)

(۱) 13850 (۲) 277 (۳) 40000 (۴) 800

۲۲- اگر زمان بازداری یک ماده در ستون A (با $N = 1400$ ، $N =$ تعداد بشقابک‌های فرضی) دو برابر زمان بازداری در ستون B و عرض پیک در هر دو مورد یکسان باشد مقدار بشقابک‌های فرضی (N) ستون B کدام است؟

(۱) 6400 (۲) 3200 (۳) 800 (۴) 400

۲۳- در کروماتوگرافی گازی در صورتی که زمان بازداری (Retention time) برای ترکیب برابر 10 دقیقه و برای هوا برابر 2 دقیقه

باشد، فاکتور ظرفیت (capacity factors) ترکیب عبارت است از: (۱۳۸۱)

- 5 (۱) 4 (۲) 2 (۳) 8 (۴)

۲۴- در صورتی که سرعت حرکت یک ترکیب در یک ستون کروماتوگرافی ده درصد سرعت فاز متحرک باشد، مقدار فاکتور ظرفیت

عبارت است از: (۱۳۶۹)

- 9 (۱) 10 (۲) 90 (۳) ۴ هیچکدام (۴)

۲۵- اگر کارایی ستون کروماتوگرافی (تعداد پشته‌های فرضی) به دو برابر افزایش یابد، قدرت تفکیک‌کنندگی (Resolution)

آن:

- ۱) $\sqrt{2}$ برابر افزایش خواهد یافت (۱) 2 برابر افزایش خواهد یافت (۲)

- ۳) 4 برابر افزایش خواهد یافت (۳) ۴ تغییر نخواهد کرد (۴)

۲۶- مخلوطی از یون‌های استات (A) و فرمات (B) را به ابتدای ستون کروماتوگرافی حاوی 5 گرم رزین مبادله‌کننده آنیون

($m_s = 5 \text{ gr}$) تزریق کرده و با فاز متحرک مناسب شستشو (Elution) می‌دهیم. در صورتی که دو ترکیب با $R_s \geq 1.5$ جدا

شده باشند. حداقل تعداد تشک‌ها (plate numbers) چقدر است؟ (۱۳۷۶)

$$m = 0 \text{ gr}, v_i = v_m = 2.5 \text{ ml}; k_{D_A} = 5.5, k_{D_B} = 5$$

- 3840 (۱) 4862 (۲) 6472 (۳) 5184 (۴)

۲۷- کاهش قطر دانه‌های فاز ثابت در کروماتوگرافی در داخل ستون (column chromatography): (۱۳۶۹)

۱) موجب افزایش تعداد پشته‌های فرضی (N) و افزایش قدرت تفکیک‌کنندگی ستون (R_s) می‌شود.

۲) موجب افزایش تعداد پشته‌های فرضی (N) و کاهش قدرت تفکیک‌کنندگی ستون (R_s) می‌شود.

۳) موجب کاهش تعداد پشته‌های فرضی (N) و کاهش قدرت تفکیک‌کنندگی ستون (R_s) می‌شود.

۴) موجب کاهش تعداد پشته‌های فرضی (N) و افزایش قدرت تفکیک‌کنندگی ستون (R_s) می‌شود.

۲۸- کاهش قطر دانه‌های فاز ثابت column chromatography موجب: (۱۳۶۸)

۱) افزایش سرعت حرکت فاز متحرک می‌شود.

۲) افزایش کارایی (قدرت جداکنندگی) ستون می‌شود.

۳) افزایش حجم باز داری (Retention volume) می‌شود.

۴) افزایش ارتفاع پشته‌های فرضی معادل می‌گردد.

۲۹- برای دو برابر کردن قدرت تفکیک یک ستون کروماتوگرافی تعداد پشته‌های فرضی آن را بایستی چند برابر کرد؟

- 2 (۱) 4 (۲) 16 (۳) $\sqrt{2}$ (۴)

۳۰- در جداسازی اجسام A، B به روش کروماتوگرافی با افزایش قدرت تفکیک (R_s) به میزان دو برابر، زمان بازداری

(Retention time) جسم B $(t_{R_B})_B$ چند برابر تغییر می‌کند؟ (۱۳۷۵)

$$t_{R_B} > t_{R_A}$$

- 1/4 (۱) 1/2 (۲) 2 (۳) 4 (۴)

۳۱- کروماتوگرافی حاصل از دو ترکیب A و B دارای عامل ظرفیت متوسط $k' = 0.5$ ($k' = \text{capacity factor}$) و ضریب گزینش پذیری = 1.1 می‌باشد. اگر قدرت تفکیک (R_s) برابر با 1.2 باشد، ارتفاع بشقابک‌های تئوری (theoretical plate) برابر است با: (طول ستون = 20 سانتی‌متر)

- (۱) 0.025 میلی‌متر (۲) 0.12 میلی‌متر (۳) 1.0 میکرون (۴) 51.3 میکرون

۳۲- زمان بازداری (t_R) دو ترکیب A و B در یک ستون کروماتوگرافی به ترتیب برابر با 17.15 و 18.3 دقیقه و عرض آن‌ها در قاعده به ترتیب 1.1 و 1.2 دقیقه می‌باشد. ابتدا R_s را محاسبه کنید و سپس معین کنید تعداد تشتک‌های تئوریک (N) را چند برابر افزایش دهیم تا $R_s = 1.5$ گردد؟ (۱۳۸۰)

- (۱) 0.75 (۲) 2.25 (۳) 3.25 (۴) 4.5

۳۳- ترکیبات ۱ و ۲ در یک ستون کروماتوگرافی به طول 3 متر مورد جداسازی قرار گرفته‌اند و داده‌های زیر به دست آمده‌اند:

دقیقه $t_{R_2} = 18$ دقیقه $t_{R_1} = 15$ دقیقه $\Delta t_2 = 1$

دقیقه = 1 عرض پیک $\Delta t_1 = 1$

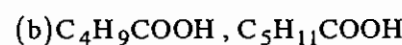
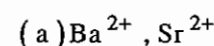
تعداد بشقابک‌های فرضی که برای یک قدرت تفکیک 1.5 در ستون مذکور لازم است برابر است با:

- (۱) 3200 (۲) 2650 (۳) 1450 (۴) 1150

۳۴- کدام عبارت نادرست است؟ (۱۳۸۲)

- (۱) استفاده از He در مقایسه با N_2 به عنوان گاز حامل در GC می‌تواند در کاهش زمان جداسازی مؤثر باشد.
 (۲) در GPC مبنای جداسازی گونه‌ها اختلاف در اندازه آن‌ها است.
 (۳) در GC بیشتر از HPLC از برنامه‌ریزی دمایی استفاده می‌شود.
 (۴) عملکرد آشکارساز ECD در مقایسه با FID غیراختصاصی (non-specific) است.

۳۵- برای جدا کردن هر کدام از دو جزء مقابل از چه نوع کروماتوگرافی مایع استفاده می‌شود؟ (۱۳۷۳)



(۱) Exclusion (b), Absorption (a)

(۲) Exclusion (b), Ion-exchange (a)

(۳) partition (b), partition (a)

(۴) Normal phase partition (b), Ion-exchange (a)

۳۶- در کدام یک از روش‌های کروماتوگرافی زیر، درجه تفکیک اجزای نمونه (یا زمان باقی‌مانده در ستون) بستگی به اندازه‌های

نسبی نمونه سولواته شده و مکان‌های روی ستون دارد؟

(۱) Gel-permeation chromatography

(۲) Ion-exchange chromatography

(۳) Gas-liquid chromatography

(۴) partition chromatography

پاسخ نامه تشریحی کروماتوگرافی

- ۱- گزینه ۱ صحیح می باشد.
- ۲- گزینه ۲ صحیح می باشد.
- ۳- گزینه ۴ صحیح می باشد.
- ۴- گزینه ۲ صحیح می باشد.
- ۵- گزینه ۲ صحیح می باشد.
- ۶- گزینه ۴ صحیح می باشد.
- ۷- گزینه ۳ صحیح می باشد.
- ۸- گزینه ۱ صحیح می باشد.
- ۹- گزینه ۱ صحیح می باشد.
- ۱۰- گزینه ۴ صحیح می باشد.
- ۱۱- گزینه ۱ صحیح می باشد.
- ۱۲- گزینه ۳ صحیح می باشد.
- ۱۳- گزینه ۴ صحیح می باشد.
- ۱۴- گزینه ۱ صحیح می باشد.
- ۱۵- گزینه ۲ صحیح می باشد.
- ۱۶- گزینه ۳ صحیح می باشد.
- ۱۷- گزینه ۴ صحیح می باشد.

$$H = A + \frac{B}{u} + C.u \Rightarrow \text{مشتق} \Rightarrow 0 = 0 - \frac{B}{u^2} + C$$

$$u = \sqrt{\frac{B}{C}}$$

- ۱۸- گزینه ۴ صحیح می باشد.

$$H = A + \frac{B}{u} + C.u \Rightarrow \text{مشتق} \Rightarrow 0 = 0 - \frac{B}{u^2} + C$$

$$\Rightarrow U_{\text{opt}} = \sqrt{\frac{B}{C}} \Rightarrow H = A + \frac{B}{\sqrt{\frac{B}{C}}} + C\sqrt{\frac{B}{C}} = A + 2\sqrt{BC}$$

۱۹- گزینه ۳ صحیح می باشد.

$$N = 16 \left(\frac{t_R}{w} \right)^2 = 16 \left(\frac{59}{83} \right)^2 = 808.5$$

$$H = \frac{L}{N} = \frac{50}{808.5} = 0.0618 \text{ cm}$$

۲۰- گزینه ۳ صحیح می باشد.

$$N = 16 \left(\frac{t_R}{w} \right)^2 = 16 \left(\frac{6}{0.4} \right)^2 = 3600$$

۲۱- گزینه ۱ صحیح می باشد.

$$N = 5.54 \left(\frac{t_R}{\omega^{1/2}} \right)^2 = 5.54 \left(\frac{120}{2.4} \right)^2 = 13850$$

۲۲- گزینه ۴ صحیح می باشد.

$$N_A = 16 \left(\frac{t_{R_A}}{\omega} \right)^2 = 1600$$

$$\Rightarrow \frac{1600}{N_B} = \left(\frac{t_{R_A}}{t_{R_B}} \right)^2 = \left(\frac{2}{1} \right)^2$$

$$N_B = 16 \left(\frac{t_{R_B}}{\omega} \right)^2$$

$$\Rightarrow N_B = 400$$

۲۳- گزینه ۲ صحیح می باشد.

$$k' = \frac{t_R - t_M}{t_M} = \frac{10 - 2}{2} = 4$$

۲۴- گزینه ۱ صحیح می باشد.

$$k' = \frac{t_R - t_M}{t_M} = \frac{\frac{L}{UR} - \frac{L}{VM}}{\frac{L}{VM}} = \frac{1}{10} - \frac{1}{100} = 9$$

۲۵- گزینه ۱ صحیح می باشد.

۲۶- گزینه ۳ صحیح می باشد.

$$\alpha = \frac{k_{dA}}{k_{dB}} = \frac{5.5}{5} = 0.1$$

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

$$k'_A = k_{dA} \times \frac{v_S}{v_M} = 5.5 \times \frac{2.5}{2.5} = 5.5$$

$$1.5 = \frac{\sqrt{N}}{4} \left(\frac{1.1 - 1}{1.1} \right) \left(\frac{5.5}{1 + 5.5} \right) \Rightarrow N = 6084$$

$$N = 3893.76$$

$$H = \frac{L}{N} = \frac{20}{3893.76} = 0.005136 \text{ cm} = 51.36 \text{ M}$$

$$R_s = \frac{2(t_{R_A} - t_{R_B})}{\omega_A + \omega_B} = \frac{2(18.3 - 17.15)}{1.1 + 1.2} = 1$$

$$\frac{R_{s_1}}{R_{s_2}} = \frac{\sqrt{N_1}}{\sqrt{N_2}} \Rightarrow \frac{1}{1.5} = \frac{\sqrt{N_1}}{\sqrt{N_2}} = \sqrt{\frac{N_1}{N_2}}$$

$$\Rightarrow \frac{N_2}{N_1} = 2.25$$

$$R_s = \frac{2(t_{R_2} - t_{R_1})}{\omega_1 + \omega_2} = \frac{2(18 - 15)}{1 + 1} = 3$$

$$N_1 = 16 \left(\frac{t_{R_1}}{\omega_1} \right)^2 = 16 \left(\frac{15}{1} \right)^2 = 3600$$

$$N_2 = 16 \left(\frac{18}{1} \right)^2 = 5184$$

$$N = 4392 \text{ متوسط}$$

$$\frac{R_{s_1}}{R_{s_2}} = \frac{\sqrt{N_1}}{\sqrt{N_2}} \Rightarrow \frac{3}{1.5} = \frac{\sqrt{4392}}{\sqrt{N_2}} \Rightarrow N_2 = 1093$$

۲۷- گزینه ۱ صحیح می باشد.

۲۸- گزینه ۲ صحیح می باشد.

۲۹- گزینه ۲ صحیح می باشد.

۳۰- گزینه ۴ صحیح می باشد.

۳۱- گزینه ۴ صحیح می باشد.

۳۲- گزینه ۲ صحیح می باشد.

۳۳- گزینه ۴ صحیح می باشد.

۳۴- گزینه ۴ صحیح می باشد.

۳۵- گزینه ۴ صحیح می باشد.

۳۶- گزینه ۱ صحیح می باشد.

۳۷- گزینه ۳ صحیح می باشد.

۳۸- گزینه ۲ صحیح می باشد.

۳۹- گزینه ۲ صحیح می باشد.

۴۰- گزینه ۳ صحیح می باشد.

۴۱- گزینه ۲ صحیح می باشد.

فصل نهم

استخراج مایع - مایع: Solvent Extraction

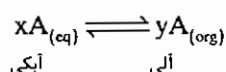
۶-۱- مقدمه

روش استخراج مایع - مایع، یکی از بهترین و متداول ترین روش های استخراج و رفع مزاحمت ها می باشد. در این روش، از توزیع یک ترکیب بین دو فاز آلی و آبی استفاده شده و نمونه را از بین سایر مزاحم ها از یک فاز به فاز دیگر منتقل می نمایند. حلال مورد استفاده در یک روش استخراج مایع - مایع باید دارای شرایط زیر باشد:

- ۱- خاصیت گزینش پذیری داشته باشد.
- ۲- ظرفیت استخراج بالایی داشته باشد.
- ۳- در حضور اسیدها یا بازهای قوی هیدرولیز یا تجزیه نشود.
- ۴- اختلاف پلاریته و ویسکوزیته با آب داشته باشد که بتواند به راحتی دو فاز تشکیل دهد. از طرفی چسبندگی کمی داشته و کششی سطحی آن زیاد باشد.
- ۵- کار کردن با آن از نظر ایمنی مشکلی نداشته باشد. (سمی، آتشزا و فرار نباشد).
- ۶- به آسانی بتواند stripped شود. (به برگرداندن نمونه استخراج شده از فاز آلی به فاز آبی stripped یا عریان سازی گفته می شود).
- ۷- قیمت کمی داشته باشد.

۶-۲- اصول

در روش استخراج، نمونه باید بین دو فاز آلی و آبی توزیع شود. برای مثال:



توزیع شدن گونه A از یک معیار پیروی می کند که به آن K_D یا D گفته می شود.

$$K_d = \frac{[A]_{org}}{[A]_{aq}} \quad \text{غلظت‌های مولی ترکیب در دو فاز} \quad K_d: \text{ ضریب توزیع}$$

$$D = \frac{C_{A,org}}{C_{A,aq}} \quad \text{غلظت‌های مولی تجزیه‌ای A در دو فاز} \quad D: \text{ نسبت توزیع}$$

K_d و D معمولاً یکسان می‌باشد. به استثناء مواردی که نمونه در یکی از فازها دچار پدیده هیدرولیز یا تفکیک شود.

اگر نمونه A در دو فاز دچار پدیده تجمع غیرمتقارن شود، K_d به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$K_d = \frac{[A_x]_{(org)}^y}{[A_y]_{(aq)}^x}$$

رابطه بین K_d و D برای نمونه‌هایی که هیدرولیز می‌شود:

فرض می‌کنیم، اسیدضعیف HA بین دو فاز آلی و آبیکی توزیع می‌شود.

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]_{(aq)}}{[HA]_{(aq)}}$$

$$K_d = \frac{[HA]_{org}}{[HA]_{aq}} \quad D = \frac{C_{HA,org}}{C_{HA,aq}} = \frac{[HA]_{org}}{[HA]_{aq} + [A^-]_{aq}}$$

$$D = \frac{[HA]_{org}}{[HA]_{aq} + \frac{K_a [HA]_{aq}}{[H_3O^+]}}$$

$$D = \frac{[HA]_{org}}{[HA]_{aq}} \left(\frac{1}{1 + \frac{K_a}{[H_3O^+]}} \right)$$

$$D = \frac{K_d [H_3O^+]}{K_a + [H_3O^+]}$$

۶-۳- کامل شدن عمل استخراج پس از چند مرحله

در هر مرحله‌ای از استخراج، مقداری از نمونه از فاز آبیکی به فاز آلی منتقل می‌شود. بنابراین، اگر عمل استخراج را تکرار نماییم پس از چند مرحله، مقدار باقی مانده از نمونه در فاز آبیکی ناچیز و قابل صرف‌نظر کردن است. اگر در هر مرحله بتوانیم مقدار باقی مانده را در فاز آبیکی اندازه‌گیری کنیم، بنابراین، می‌توان راندمان استخراج را در هر مرحله به دست آورد. برای مثال فرض می‌کنیم a_0 میلی‌مول از گونه A در فاز آبیکی به حجم V_{aq} وجود داشته باشد. می‌خواهیم توسط یک فاز آلی به حجم V_{org} عمل استخراج را انجام دهیم. اگر پس از اولین مرحله از استخراج a_1 mmol از نمونه A در فاز آبیکی باقی مانده باشد، خواهیم داشت:

$$D = \frac{C_{A,org}}{C_{A,aq}} = \frac{[A]_{org}}{[A]_{aq}} = \frac{a_0 - a_1}{V_{org}} \cdot \frac{V_{org}}{V_{aq}}$$

$$\frac{a_1 D}{V_{aq}} = \frac{a_0 - a_1}{V_{org}} \Rightarrow \frac{a_1 D}{V_{aq}} + \frac{a_1}{V_{aq}} = \frac{a_0}{V_{org}}$$

$$a_1 = \left(\frac{V_{aq}}{V_{org} D + V_{aq}} \right) a_0$$

a_1 : mmol باقی مانده در فاز آبی

a_0 : mmol اولیه در فاز آبی

اگر محاسبات فوق را برای مراحل دوم، سوم تا n ام استخراج انجام دهیم، عبارت به صورت زیر در می آید:

$$a_n = \left(\frac{V_{aq}}{V_{org}D + V_{aq}} \right)^n a_0$$

n : مرتبه استخراج

اگر دو طرف رابطه فوق را بر V_{aq} تقسیم کنیم:

$$C_n = \left(\frac{V_{aq}}{V_{org}D + V_{aq}} \right)^n C_0$$

C_n : غلظت نمونه پس از n بار استخراج

$$\text{راندمان استخراج} = \frac{C_n}{C_0} \times 100$$

C_0 : غلظت اولیه

۴ - ۶ - تست‌های طبقه‌بندی شده استخراج مایع - مایع

۱- اگر نمودار ثابت توزیع یک جسم در (فاز آبی / فاز غیرآبی) نسبت به pH به صورت مقابل باشد، با افزایش pH استخراج.....(۱۳۷۳)



- (۱) به فاز غیرآبی بهبود می‌یابد.
- (۲) به فاز آبی بهبود می‌یابد.
- (۳) یک باز به فاز آبی بهبود می‌یابد.
- (۴) یک اسید ضعیف به فاز غیرآبی بهبود می‌یابد.

۲- ضریب توزیع (Distribution - coefficient) جسم A بین آب و کلروفرم 9.6 است. غلظت باقی‌مانده A در فاز آبی را پس از آن که 50.0 میلی‌لیتر محلول 0.150 مولار از جسم A دوبار و هر بار توسط 20.0 لیتر (2 × 20.0) کلروفرم استخراج شده، چقدر است؟ (۱۳۷۱)

- (۱) 1.7×10^{-2} مولار
- (۲) 1.7×10^{-3} مولار
- (۳) 6.4×10^{-3} مولار
- (۴) 2.4×10^{-3} مولار

۳- 50 میلی‌لیتر آب حاوی ترکیب x به غلظت 0.15 M را دوبار و هر بار با 25 میلی‌لیتر کلروفرم استخراج می‌کنیم. مقدار x باقی‌مانده در آب چند درصد است؟

$$K_D = \frac{|x|_{\text{آبی}}}{|x|_{\text{آبی}}} = 10 \quad (\text{ضریب توزیع})$$

- (۱) 2
- (۲) 4
- (۳) 6
- (۴) 8

۴- حداقل دفعات موردنیاز برای استخراج 99.6% جسم A از 100 میلی‌لیتر آبی که حاوی 0.750 گرم از این جسم است و هر بار با 50 میلی‌لیتر تتراکلرید کربن استخراج می‌شود چقدر است؟ (۱۳۷۵)

- (۱) 2 بار
- (۲) 4 بار
- (۳) 6 بار
- (۴) 8 بار

۵- برای استخراج 99% اسید بنزوئیک از 20 ml آب با استفاده از حجم‌های 10 میلی‌لیتری حلال آلی، چندبار عمل استخراج تکرار گردد؟ (۱۳۷۶)

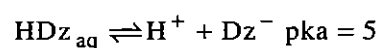
- (۱) 2 بار
- (۲) 3 بار
- (۳) 4 بار
- (۴) 5 بار

۶- حداقل مقدار ضریب توزیع (K) جهت استخراج یک ترکیب آلی حل شده در 20 میلی‌لیتر آب، طوری که بتوان 99.9 درصد از آن را به وسیله 5 حجم 20 میلی‌لیتری از اتر استخراج نمود برابر است با: (۱۳۷۸)

- (۱) 0.58
- (۲) 3
- (۳) 6
- (۴) 31.8

۷- 5 میلی‌لیتر کلروفرم حاوی دی‌تیزون (HDZ) را با 10 میلی‌لیتر بافر pH = 9 (محلول آبی) مجاور می‌کنیم. چند درصد دی‌تیزون در کلروفرم باقی می‌ماند؟ (۱۳۸۳)

$$k = \frac{[\text{HDz}]_{\text{org}}}{[\text{HDz}]_{\text{aq}}} = 2 \times 10^4$$



- (۱) 10
- (۲) 50
- (۳) 75
- (۴) 90

پاسخ تالیفی فصل استخراج مایع - مایع

۱- گزینه ۱ صحیح است.

$$C_2 = \left(\frac{50}{20 \times 10 + 50} \right)^2 0.15 = 6 \times 10^{-3}$$

$$X = \frac{6 \times 10^{-3}}{0.15} \times 100 = \%4$$

باقیمانده

۲- گزینه ۲ صحیح است.

۳- گزینه ۳ صحیح است.

$$a_n = \left(\frac{v_{aq}}{v_{org}D + v_{aq}} \right)^n a_0$$

$$0.75 \times \frac{0.4}{100} = \left(\frac{100}{50 \times 6 + 100} \right)^n 0.75 \Rightarrow n = 3.98 = 4$$

۴- گزینه ۴ صحیح است.

$$C_n = \left(\frac{v_{aq}}{v_{org}D + v_{aq}} \right)^n C_0$$

$$\text{راندمان استخراج} = \frac{C_n}{C_0} \times 100 = \left(\frac{25}{10 \times 5 + 25} \right)^n \times 100 = 1$$

$$n = 4.10 = 4$$

۵- گزینه ۵ صحیح است.

۶- گزینه ۶ صحیح است.

$$C_n = \frac{0.1}{100} \left(\frac{20}{20 \times D + 20} \right)^5$$

$$\Rightarrow D = 2.98 = 3$$

۷- گزینه ۷ صحیح است.

$$D = \frac{kd[H_3O^+]}{ka + [H_3O^+]} = \frac{2 \times 10^4 \times 10^{-9}}{10^{-5} + 10^{-9}} = 1.9998$$

$$a_1 = \left(\frac{N_{aq}}{N_{org}D + N_{aq}} \right) a_0 = \left(\frac{10}{5 \times 1.9998 + 10} \right) a_0 = 0.5a_0$$

$$HDz = \frac{a_0 - a_1}{a_0} \times 100 = \frac{a_0 - 0.5a_0}{a_0} \times 100 = \%50$$

