

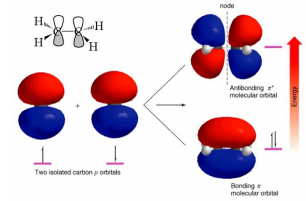
درس شیمی تجزیه دستگاهی

نام منبع: کتاب شیمی تجزیه دستگاهی تالیف Christian

(ترجمه سید احمد میر شکرایی)

تعداد واحد: ۳

تهیه کننده: مهراں جوانبخت (دکتری شیمی تجزیه)



مقدمه ای بر روشهای طیف بینی

طیف بینی Uv-Vis

طیف بینی مادون قرمز و رامان

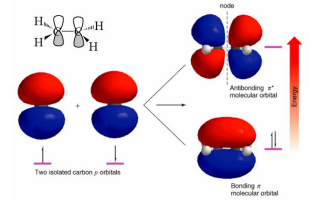
طیف سنجی جذب اتمی، نشر اتمی و فلورسانس اتمی

طیف بینی رزونانس مغناطیسی هسته

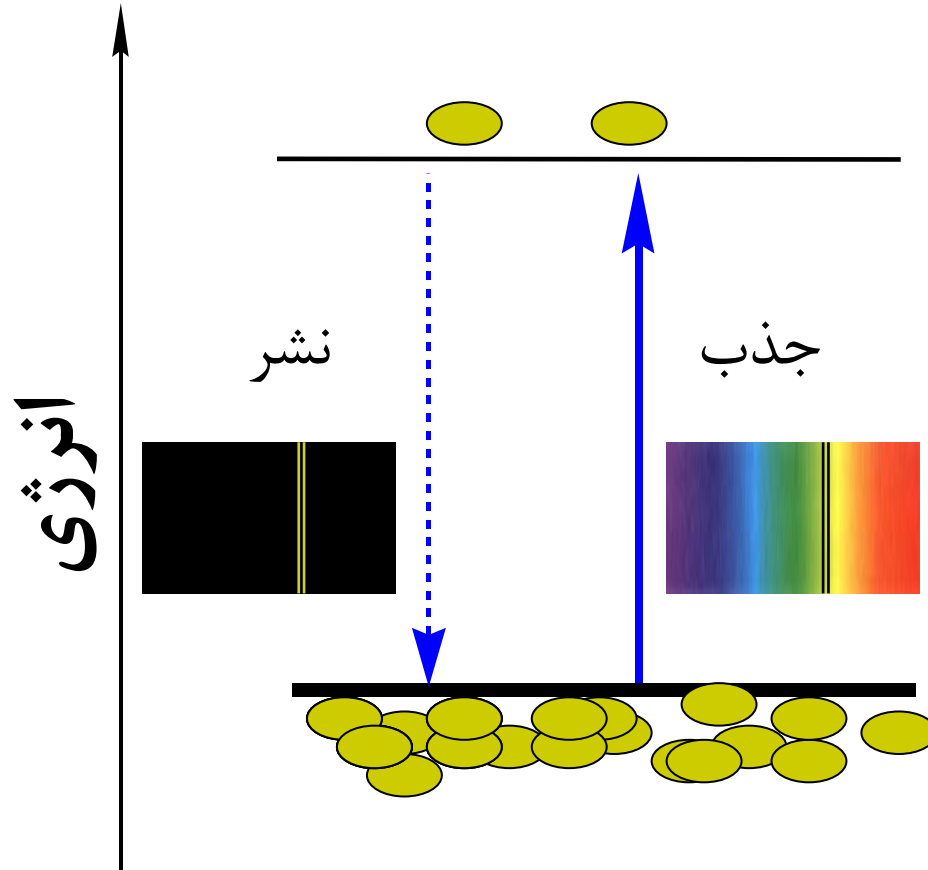
طیف سنجی جرمی

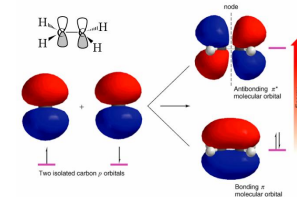
کروماتوگرافی فاز مایع و فاز جامد

کروماتوگرافی گازی



مقدمه ای بر روشهای طیف بینی





مقدمه

مبانی تئوری

ساختمان دستگاههای طیف سنجی

فیلتر

منشور

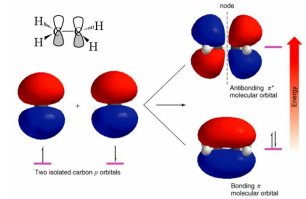
تکفام ساز

آشکار ساز

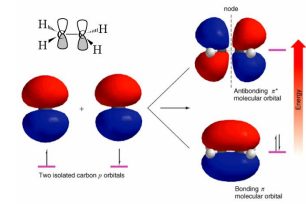
طیف بینی تبدیل فوریه

تجزیه های کمی

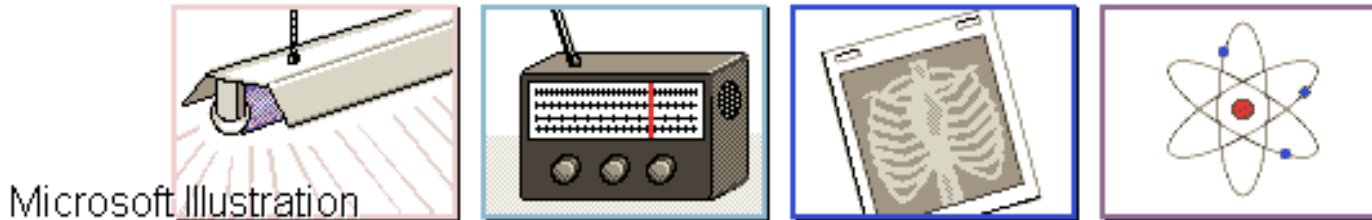
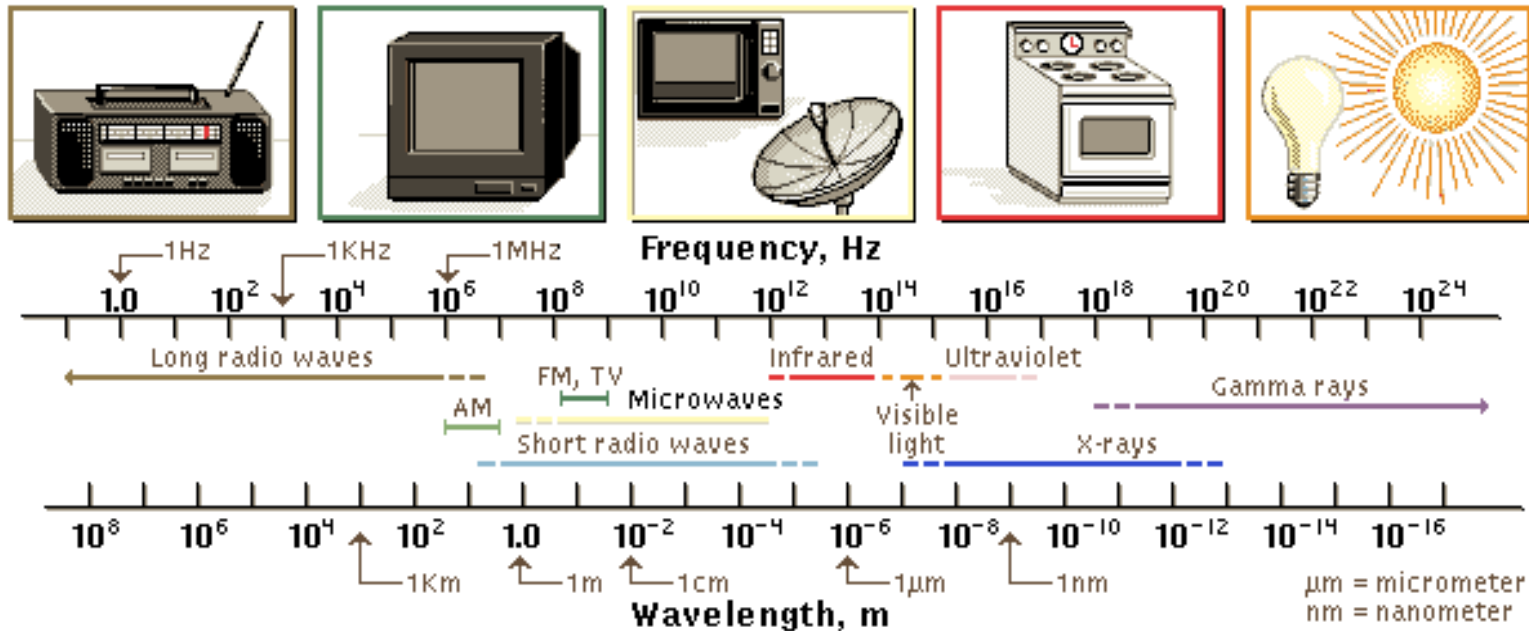
هدف از این فصل



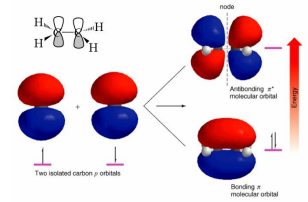
- آشنایی با محدوده فرکانس و طول موج تابشهای مختلف الکترو مغناطیسی
- کاربرد امواج الکترو مغناطیس در طیف بینی و طیف سنجی
- شرح مختصر مهمترین روشهای طیف بینی
- آشنایی کلی با دستگاهوری طیف سنج



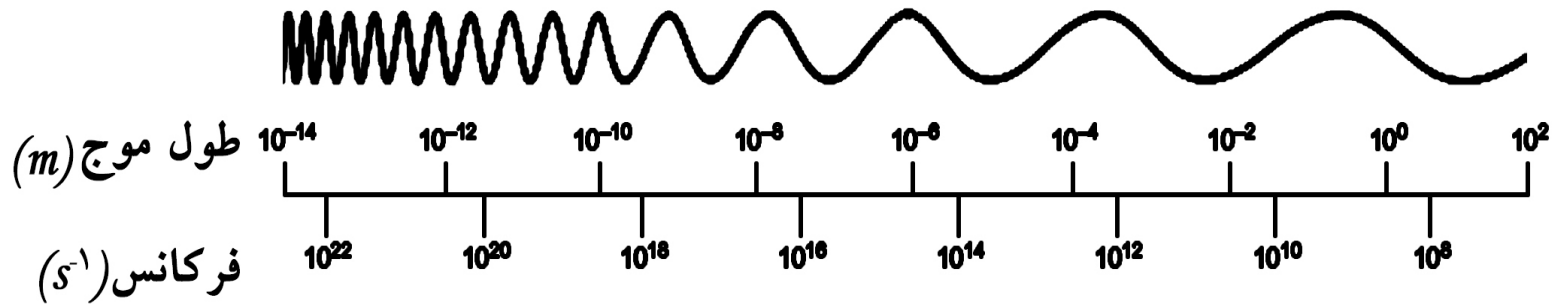
امواج الكتر ومغناطيس



Microsoft Illustration

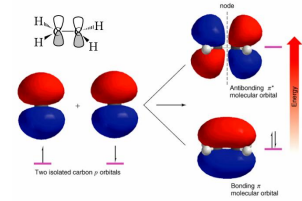


امواج الکترومغناطیس

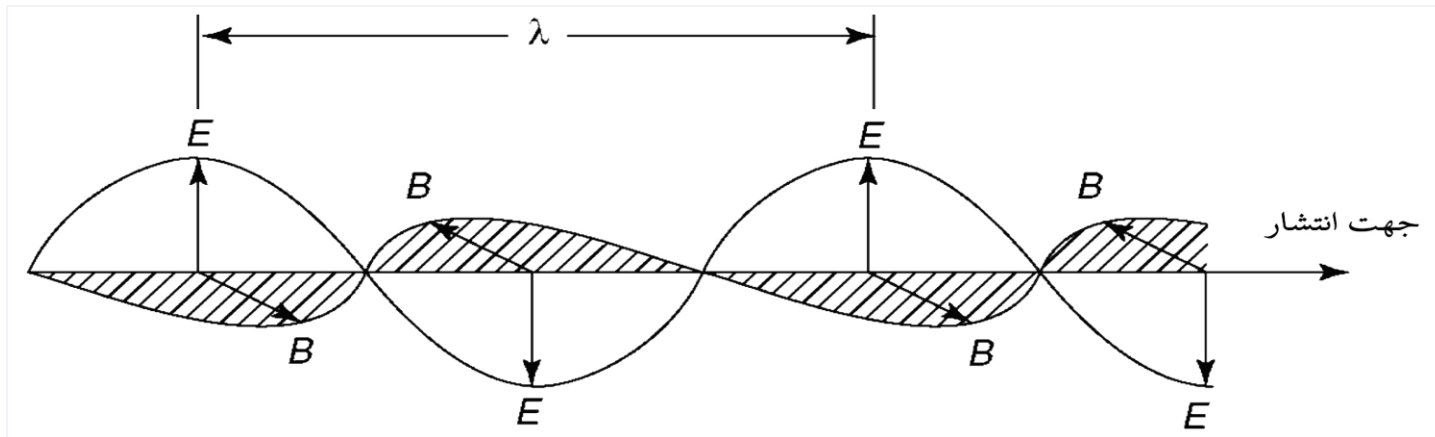


نوع انتقال	برانگیختگی هسته اتم	الکترونهاي لایه های داخلی	الکترونهاي ظرفیت	ارتعاشهای مولکول	چرخشهای مولکول	رزونانس مغناطیسی هسته	
ناحیه طیفی	اشعه γ	اشعه X	UV	Vis	IR	MW	RW

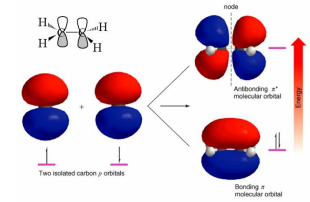
میدانهای الکتریکی و مغناطیسی نور الکترومغناطیس



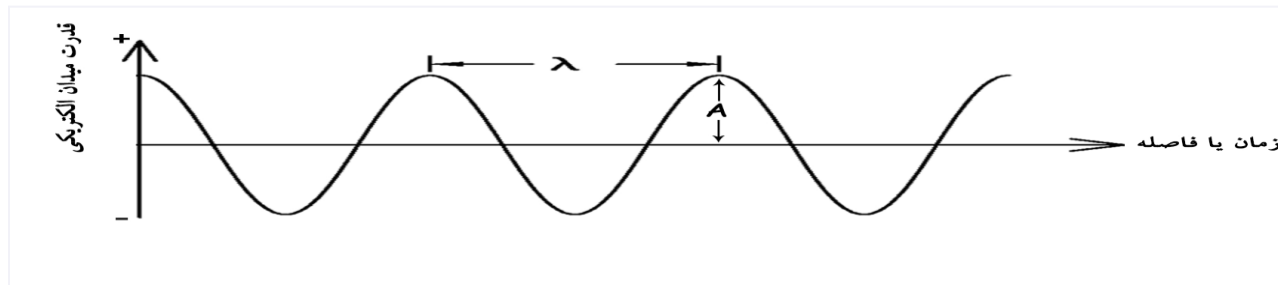
نمایش یک شعاع تک فام؛ میدانهای الکتریکی و مغناطیسی و جهت انتشار آنها



انرژی امواج الکترومغناطیس



نمایش دوبعدی بردار الکتريکی



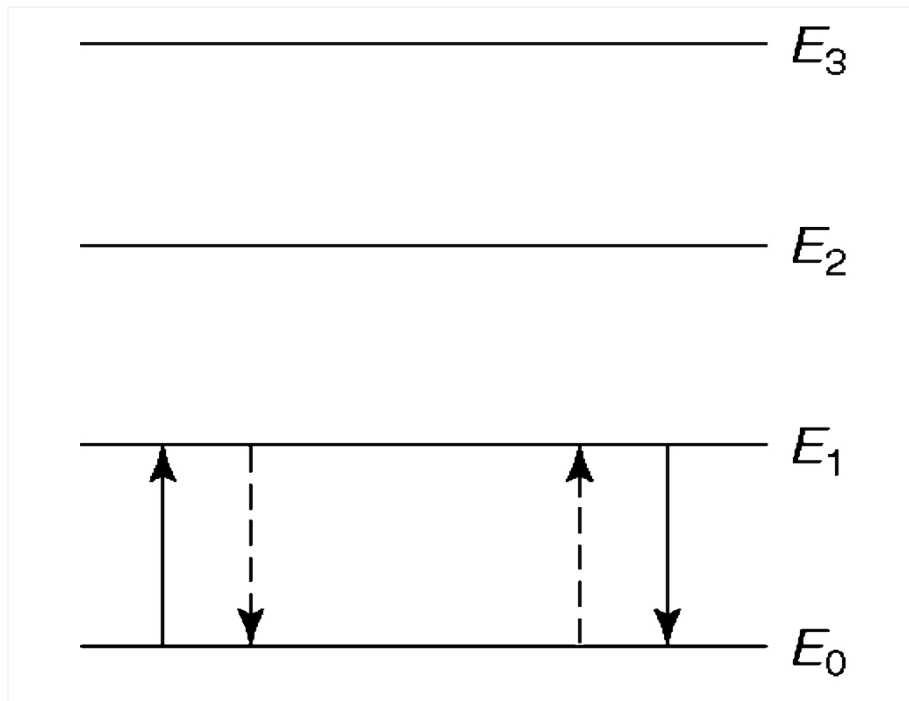
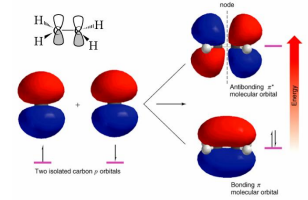
$$C = \lambda \nu$$

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

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

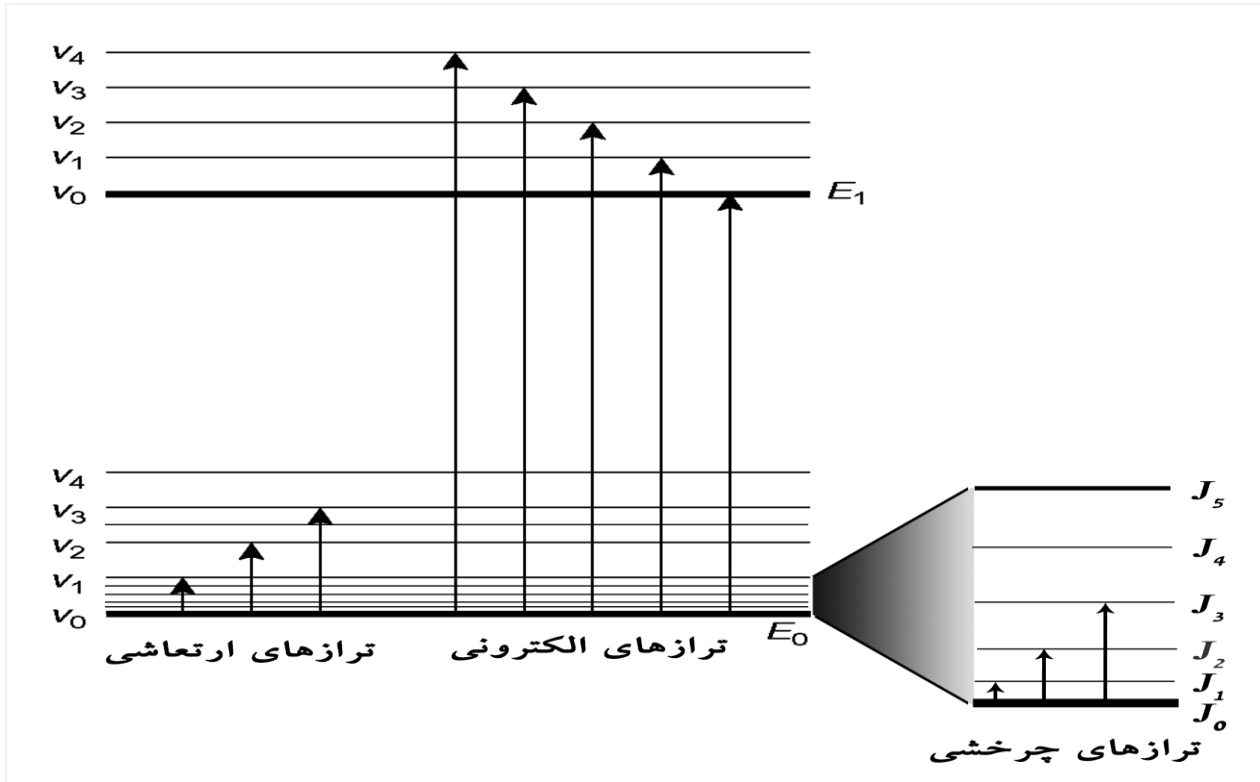
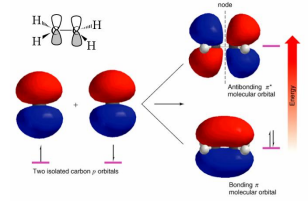
$$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ Js}$$

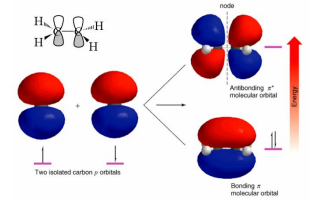
سطوح کوانتیده انرژی



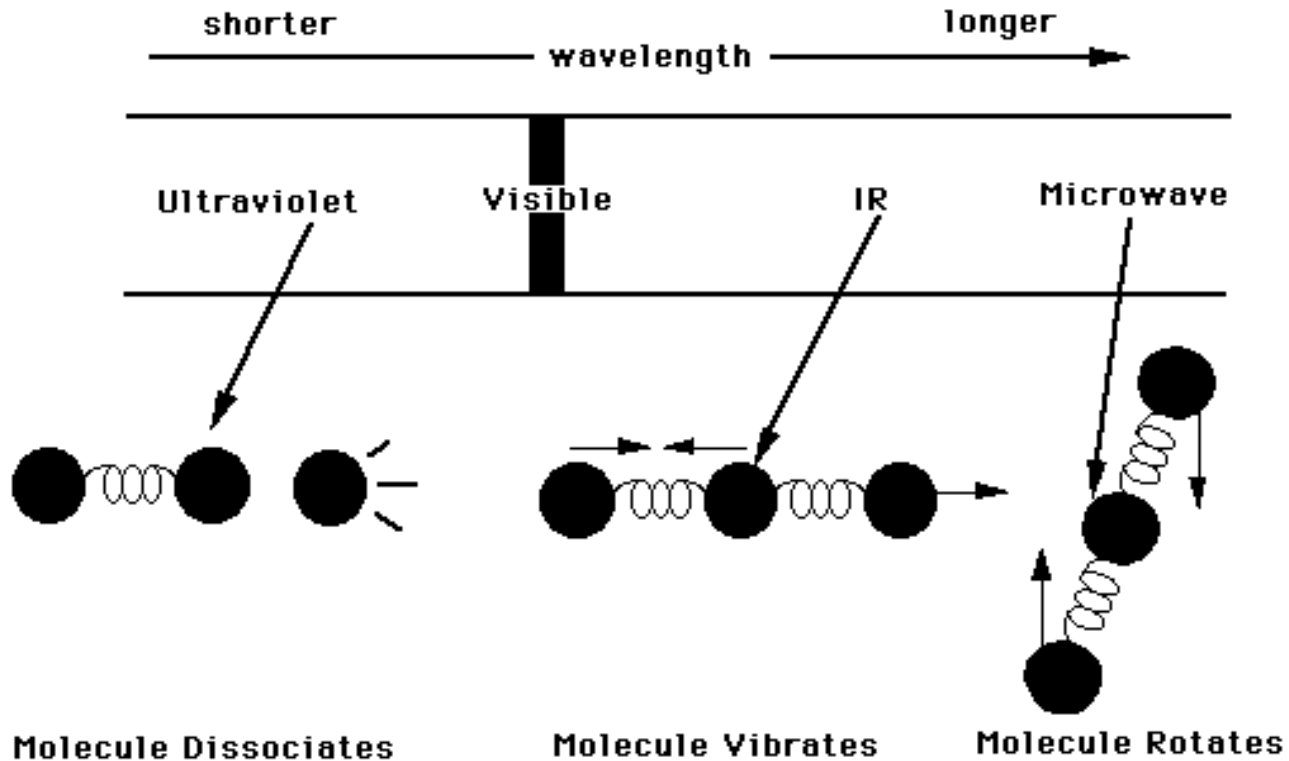
$$\nu = \frac{E_1 - E_0}{h}$$

ترازهای چرخشی، ارتعاشی و الکترونی یک مولکول

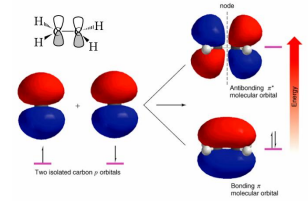




ترازهای چرخشی، ارتعاشی و الکترونی یک مولکول



انواع روشهای طیف بینی



Absorption

جذبی

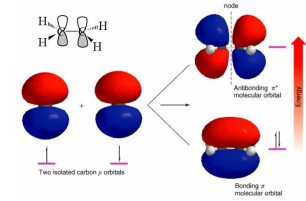
Emission

نشری

Scattering

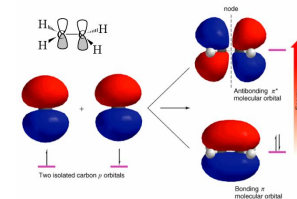
پراکندگی

روشهای طیف بینی و حالت‌های انرژی



Change of spin	Change of orientation	Change of configuration	Change of electron distribution	Change of electron distribution	Change of nuclear configuration
Radiowave	Microwave	Infrared	Visible and ultraviolet	X-ray	γ -ray
	10	10^3	10^5	10^7	10^9
Energy (J mol^{-1})					

ساختمان دستگانه‌های طیف سنجی



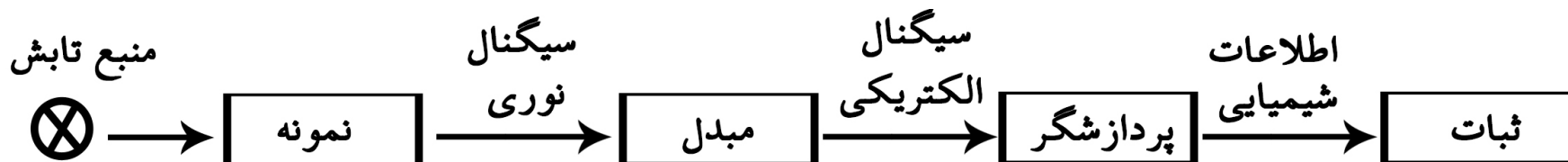
□ منبع تابش

□ مونوکروماتور

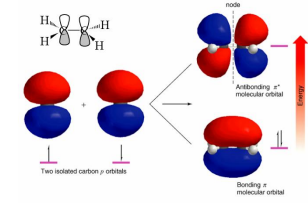
□ آشکارساز

□ پردازشگر

□ ثبات

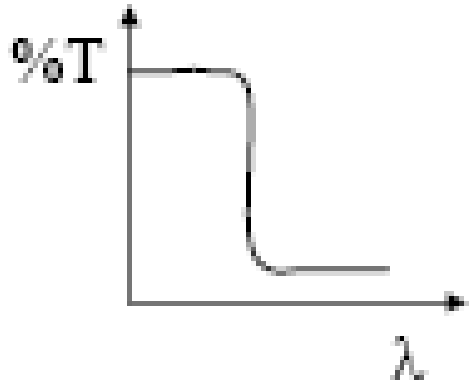


فیلترها

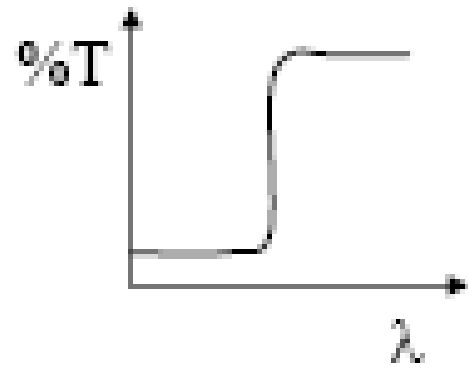


فیلترهای جذبی

Short pass filter

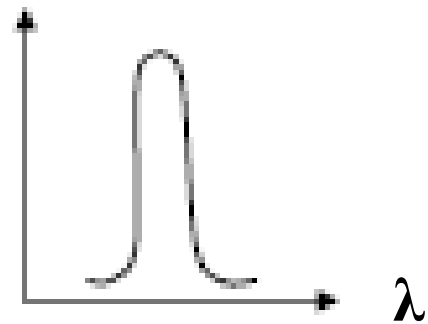


Long pass filter

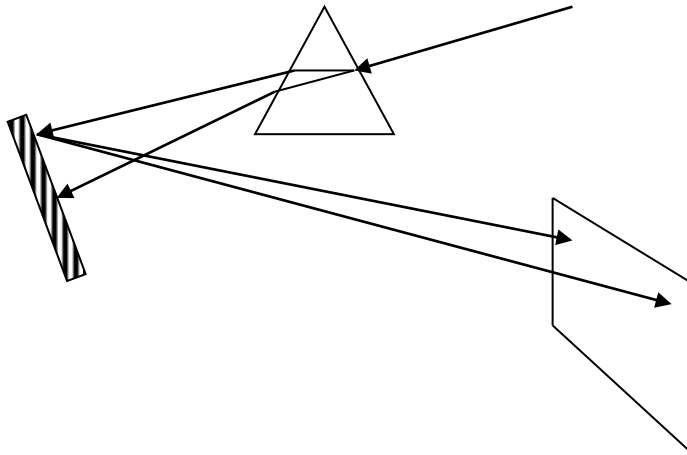
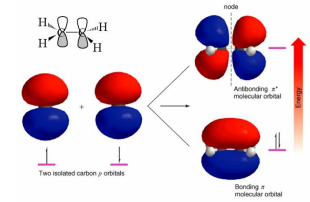


فیلترهای تداخلی

درصد عبور



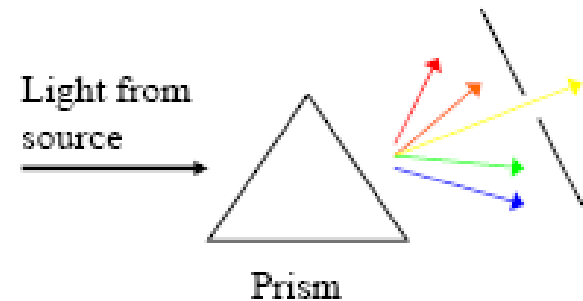
منشور



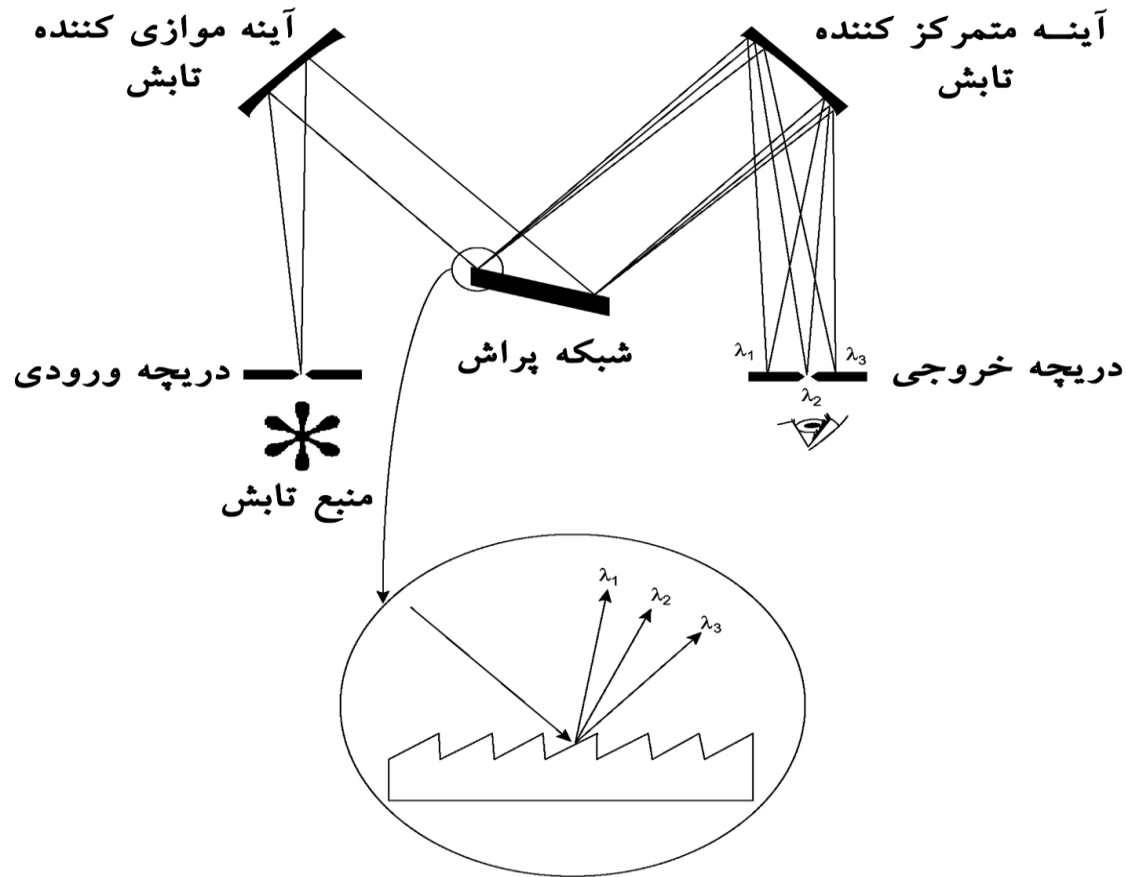
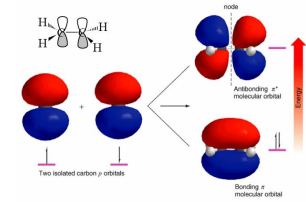
$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{\sin \phi_1}{\sin \phi_2}$$

Φ_1 : زاویه برخورد
 Φ_2 : زاویه شکست
 n_1 : ضریب شکست محیط خارجی
 n_2 : ضریب شکست منشور

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

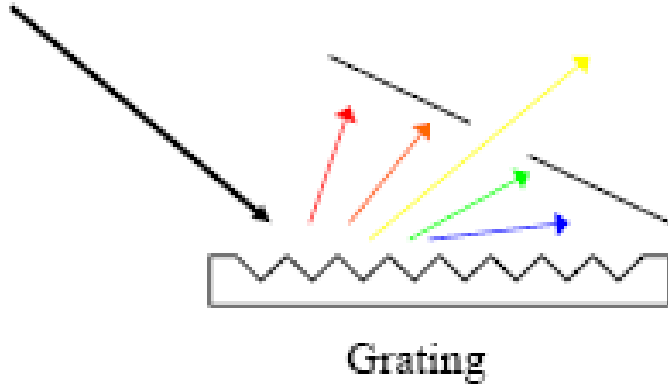
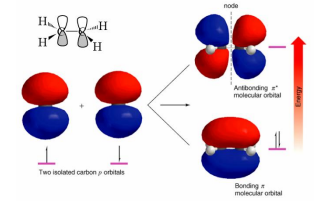


مسیر نوری در یک تکفام ساز



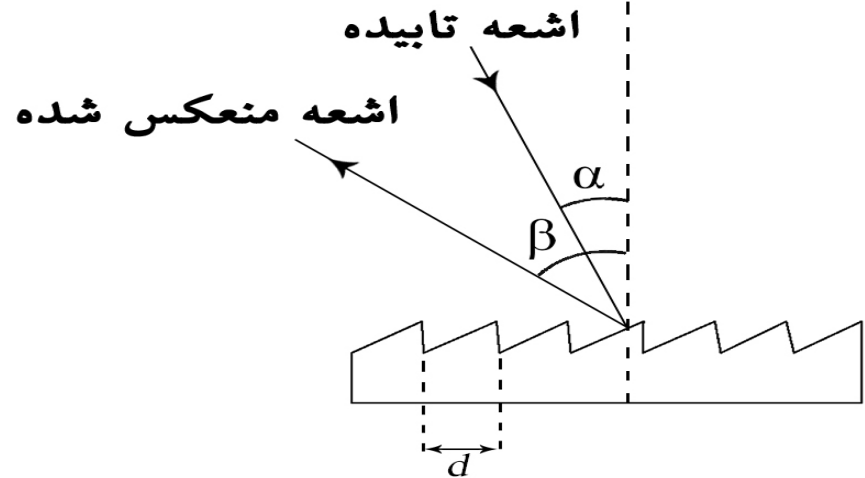
Grating

شبکه



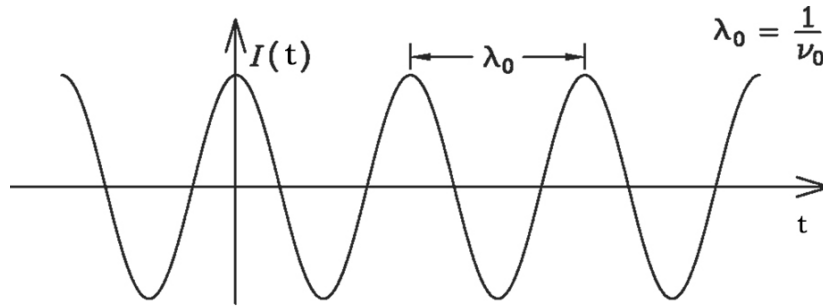
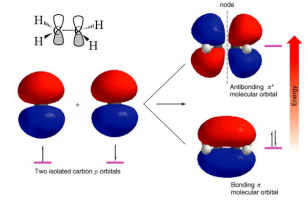
یک نوع شبکه انعکاسی

نرمال شبکه

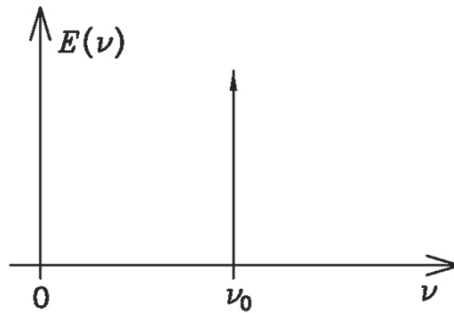


$$n\lambda = d (\sin i + \sin r)$$

تبدیل فوریه



طیف حوزه زمانی



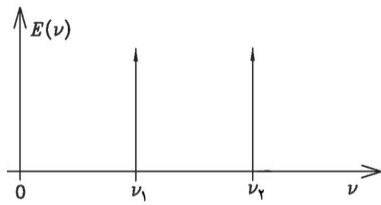
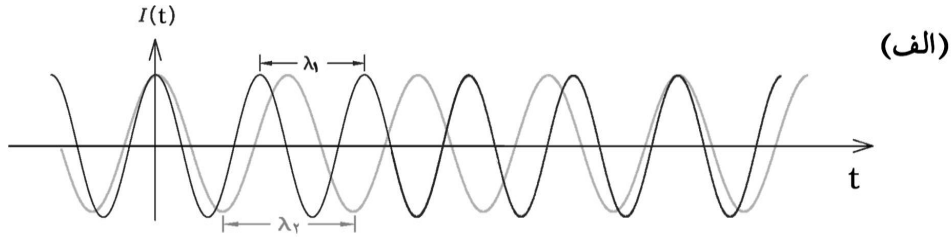
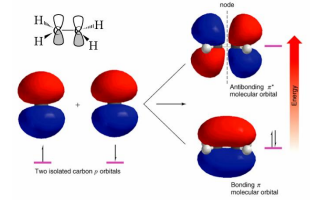
طیف حوزه فرکانسی

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

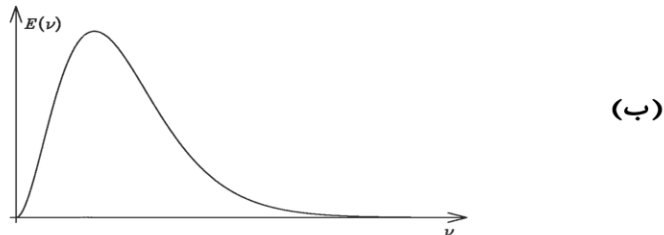
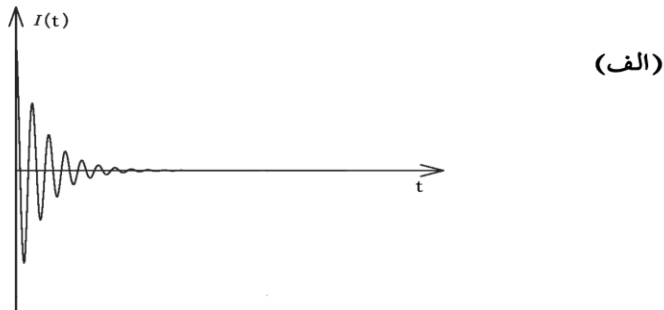
$$\beta_{(\bar{\nu})} = \int_{-\infty}^{\infty} I_{(x)} \text{Cos}(\epsilon\pi x \bar{\nu}) dx$$

زوج‌های تبدیل فوریه

تبدیل فوریه

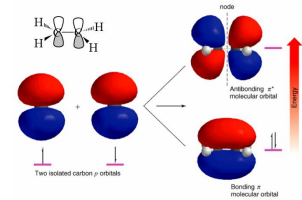


طیف حوزه زمانی و حوزه فرکانسی
برای یک شعاع تابش شامل دو
طول موج ۸۱ و ۸۲.



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

مزایای طیف تبدیل فوریه



➤ بهبود نسبت سیگنال به نویز (S/N)

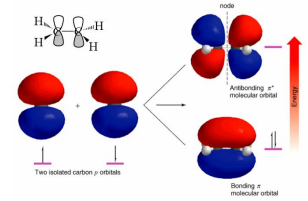
این مزیت که به بهبود نسبت سیگنال به نویز (S/N) در واحد زمان مربوط می شود و با ریشه دوم تعداد معدل گیریهای انجام شده متناسب است

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

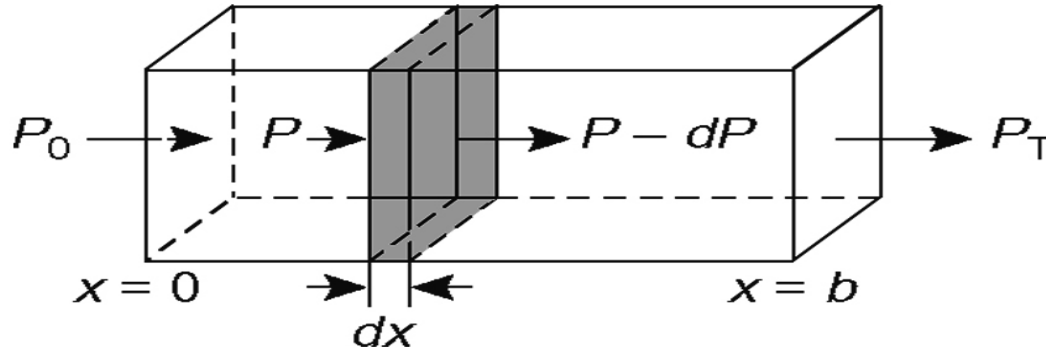
➤ افزایش سرعت، دقت و قدرت تفکیک

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

تجزیه‌های کمی

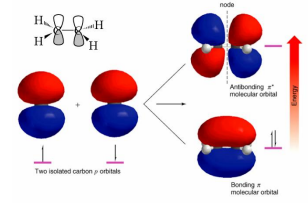


قانون بیر-لامبرت



$$A = \epsilon bc$$

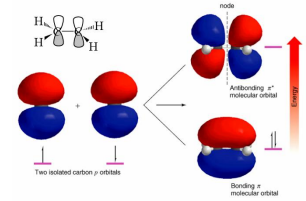




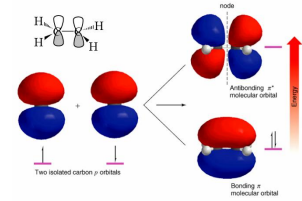
طیف بینی Uv-Vis



هدف از این فصل



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



مقدمه

جذب مولکولی

انتقالهای الکترونی

گروههای رنگساز و رنگیار

قانون بیر

انحراف از قانون بیر

کاربرد طیف نورسنج Uv-Vis

دستگاهوری در طیف بینی Uv-Vis

منابع تابش

مونوکروماتور

سلولهای نمونه

آشکارساز

فتوتکثیر کننده

فتوتولنایی

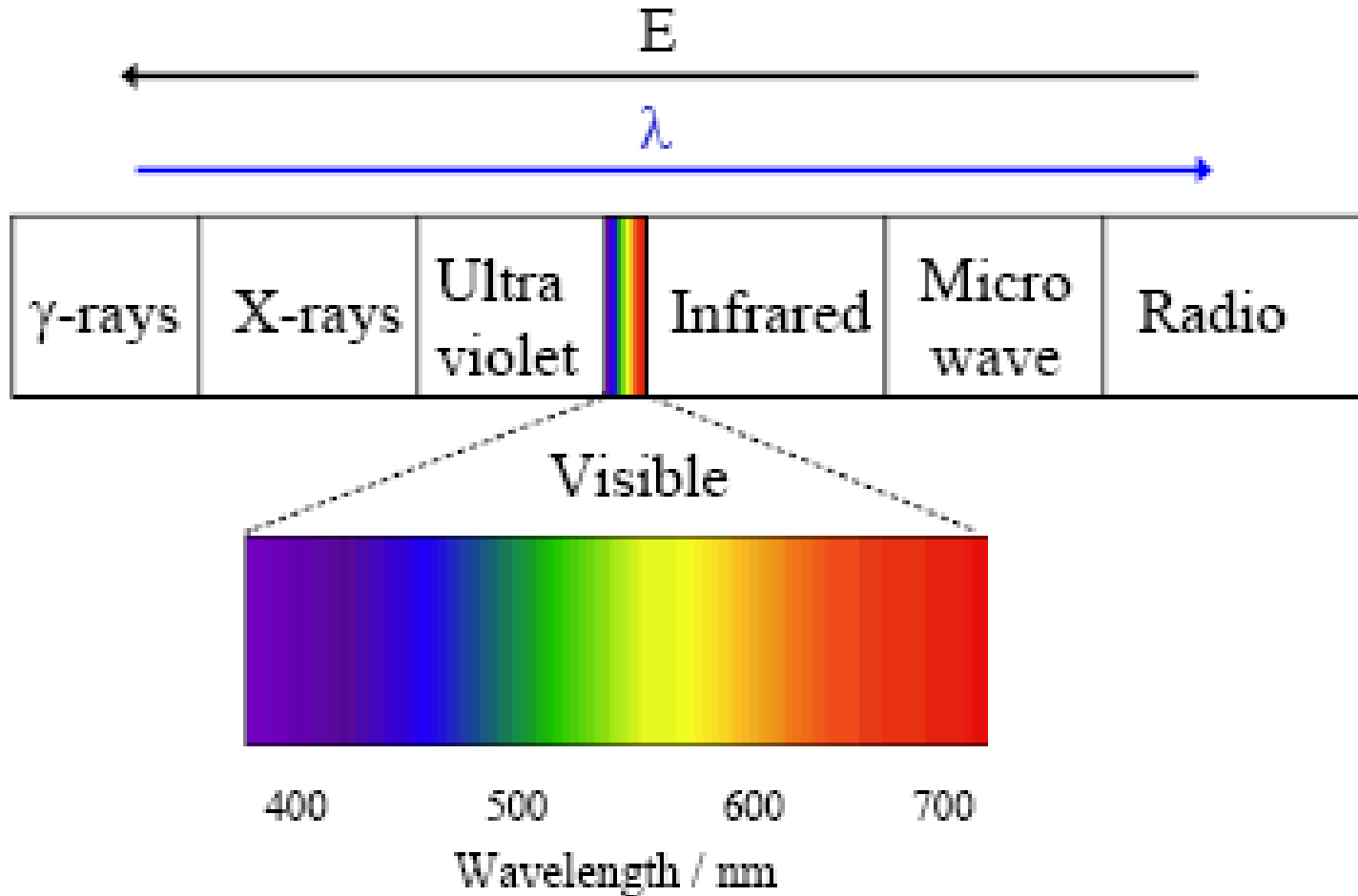
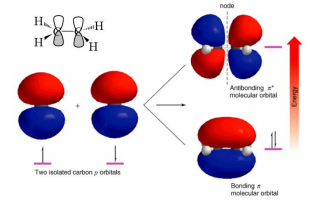
فتو لوله

طیف نورسنجهای تک پرتوی

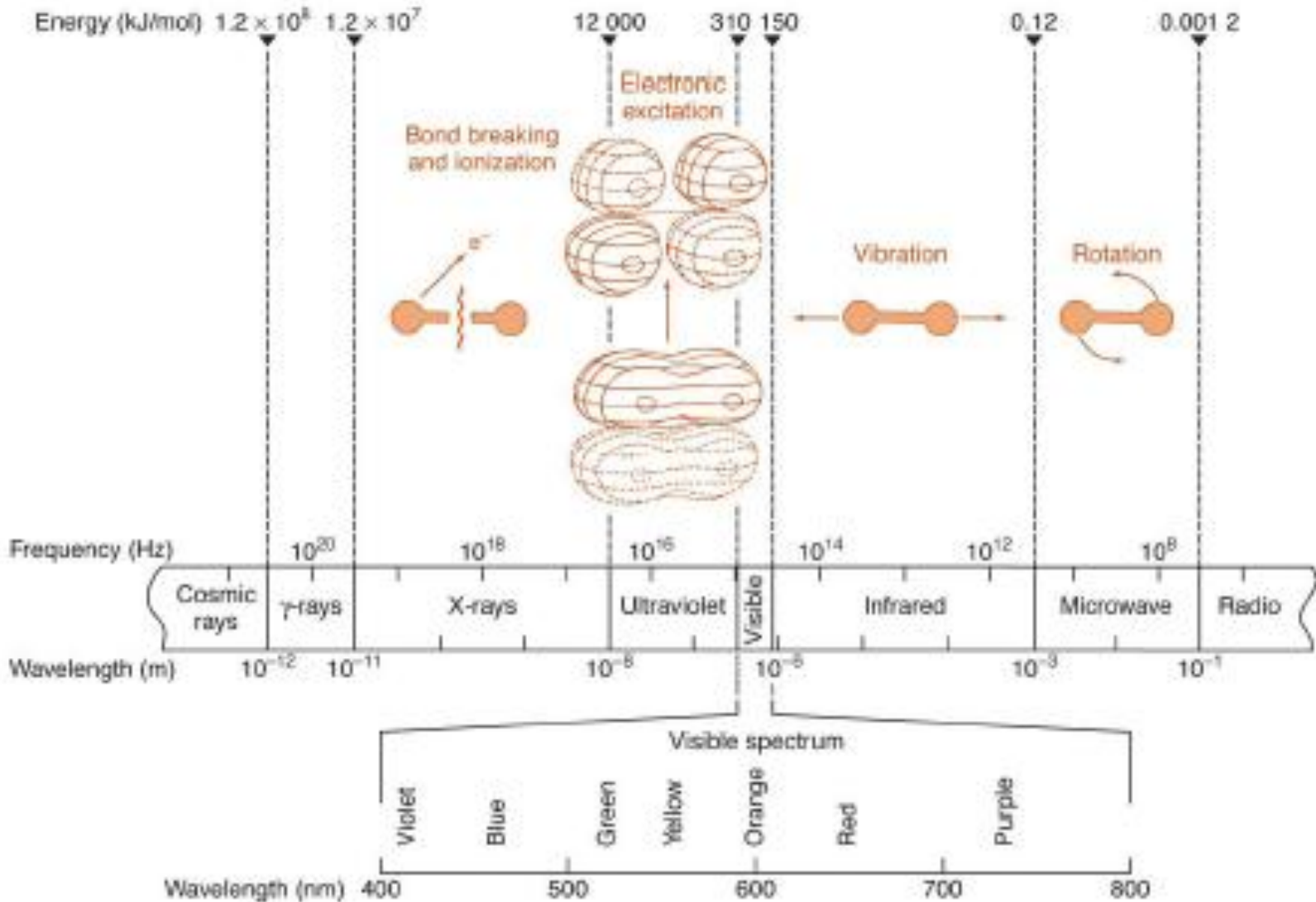
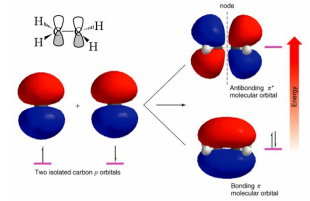
طیف نورسنجهای دو پرتوی

فوتومتر

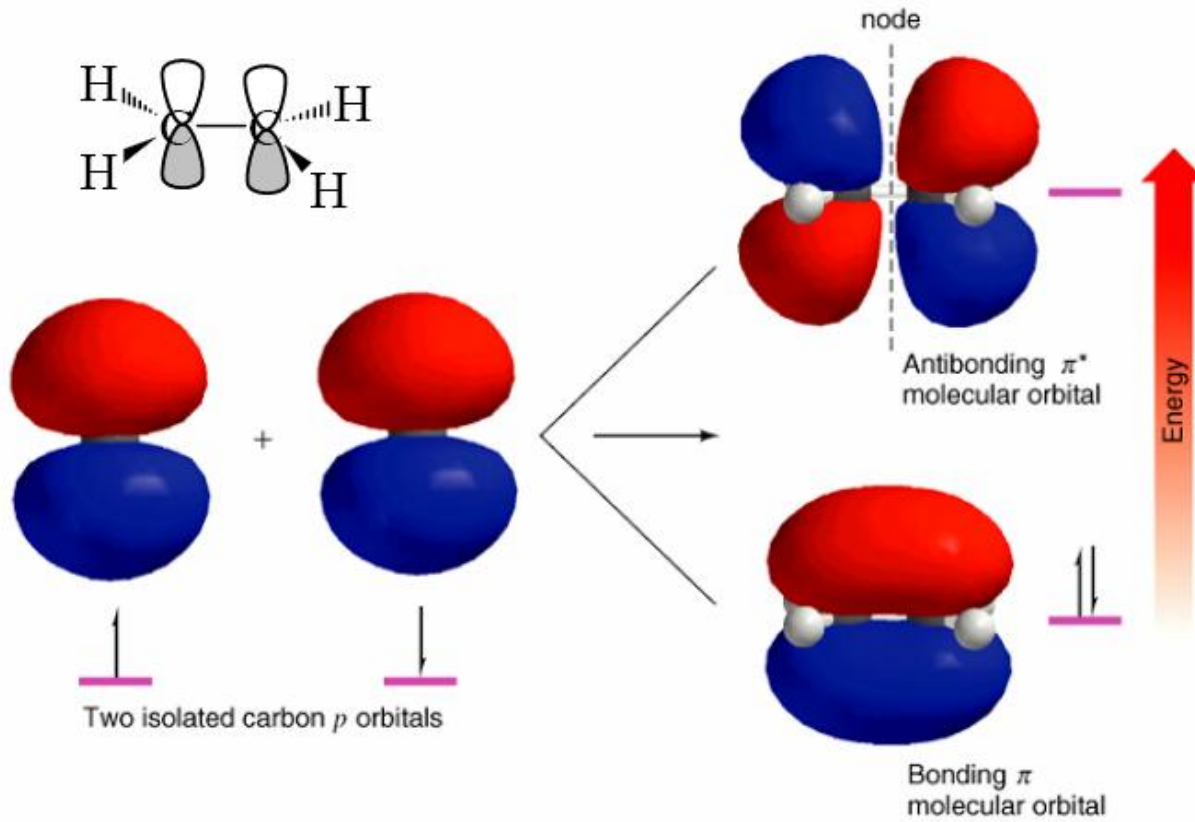
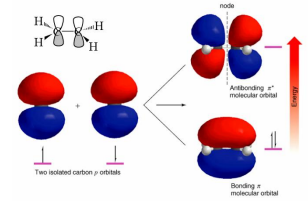
تابش الکترومغناطیس



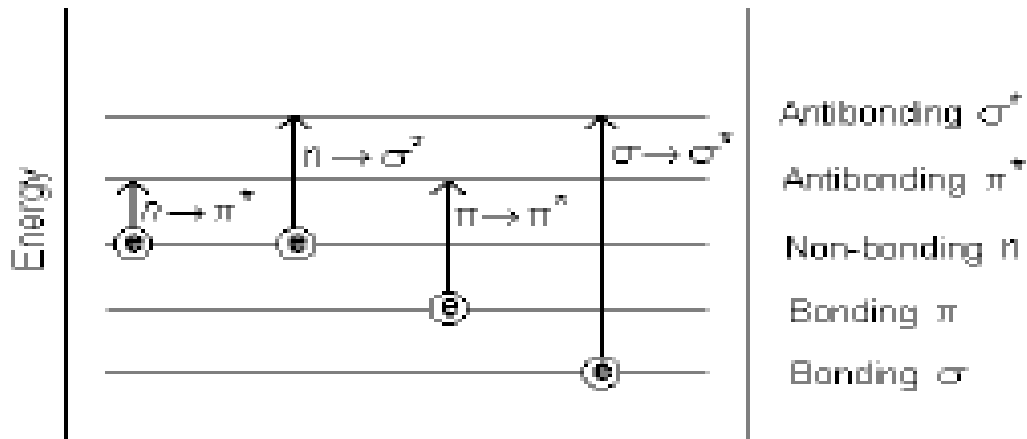
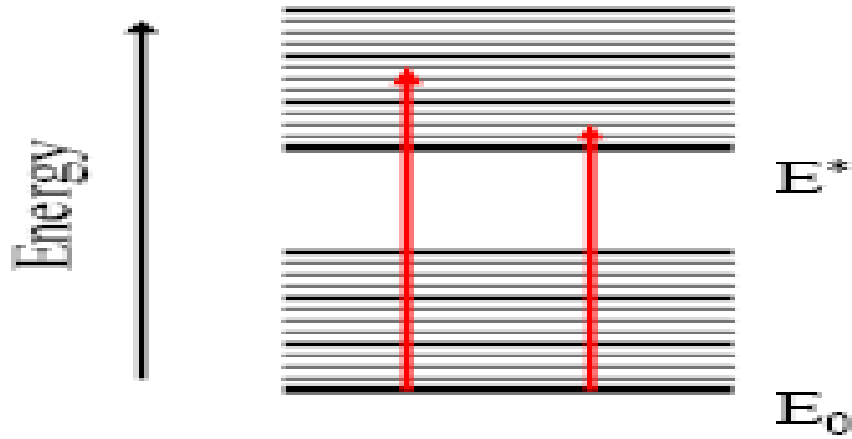
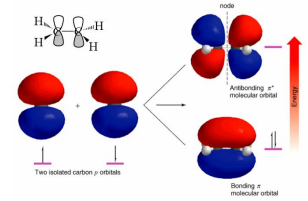
تابش الکترومغناطیس



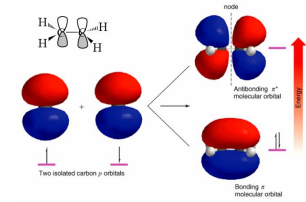
انتقالهای الکترونی



انتقالهای الکترونی

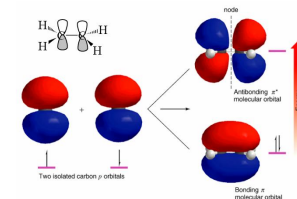


جذب نور مرئی و رنگ مکمل آن



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

گروههای رنگساز و رنگیار



گروههای رنگساز:

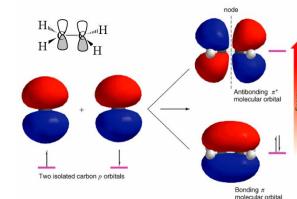
گروههایی در مولکول که با جذب نور باعث رنگ ماده می شوند.

مثال: -COOH، -NH₂، -Br

گروههای رنگیار:

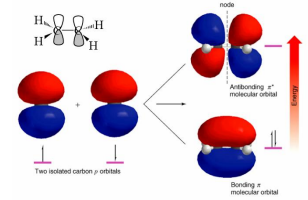
گروههایی که خودشان رنگ ندارند ولی شدت رنگ یک رنگساز را افزایش می دهند.

رنگسازهای مزدوج

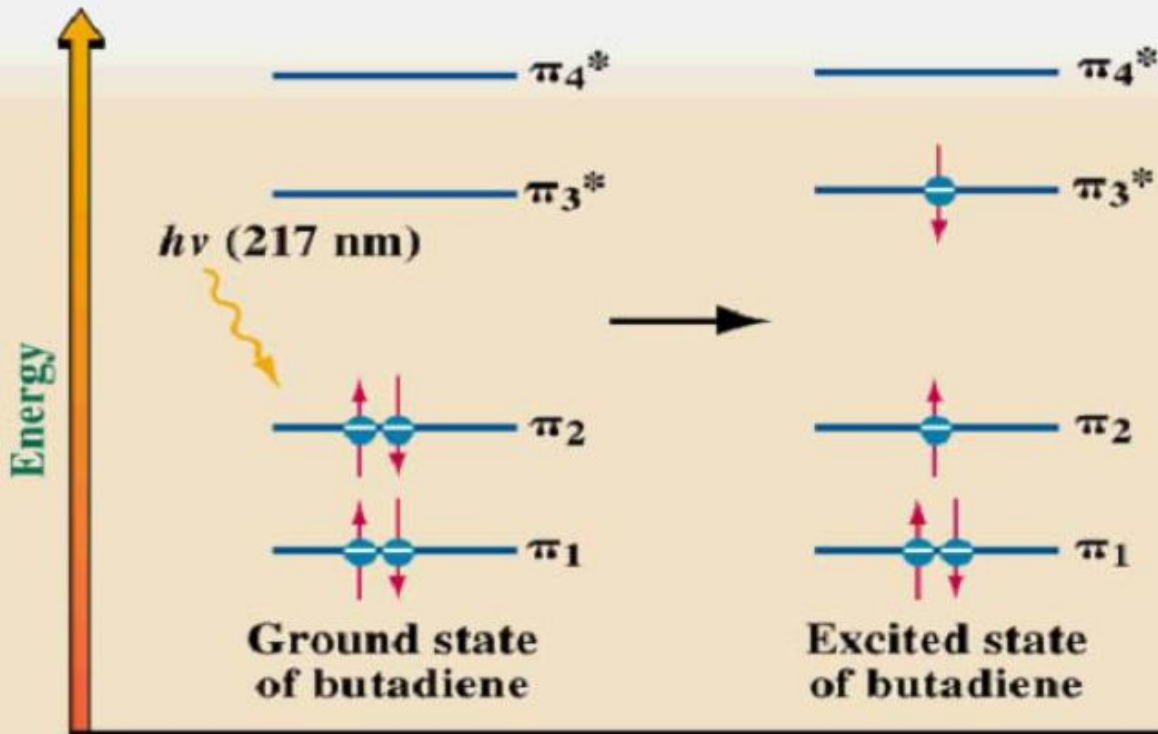


Name	Structural Formula	λ_{\max} (nm)	Energy (kcal/ mol)
ethylene	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	165	173
1,3-butadiene	$\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2$	217	132
(3E)-1,3,5-hexatriene	$\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$	268	107
(3E, 5E)-1,3,5,7-octatetraene	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}=\text{CH})_2\text{CH}=\text{CH}_2$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

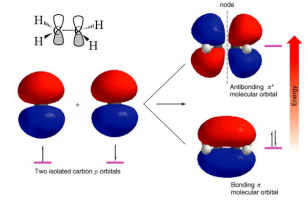
انتقالهای الکترونی در ۱،۳-بوتادین



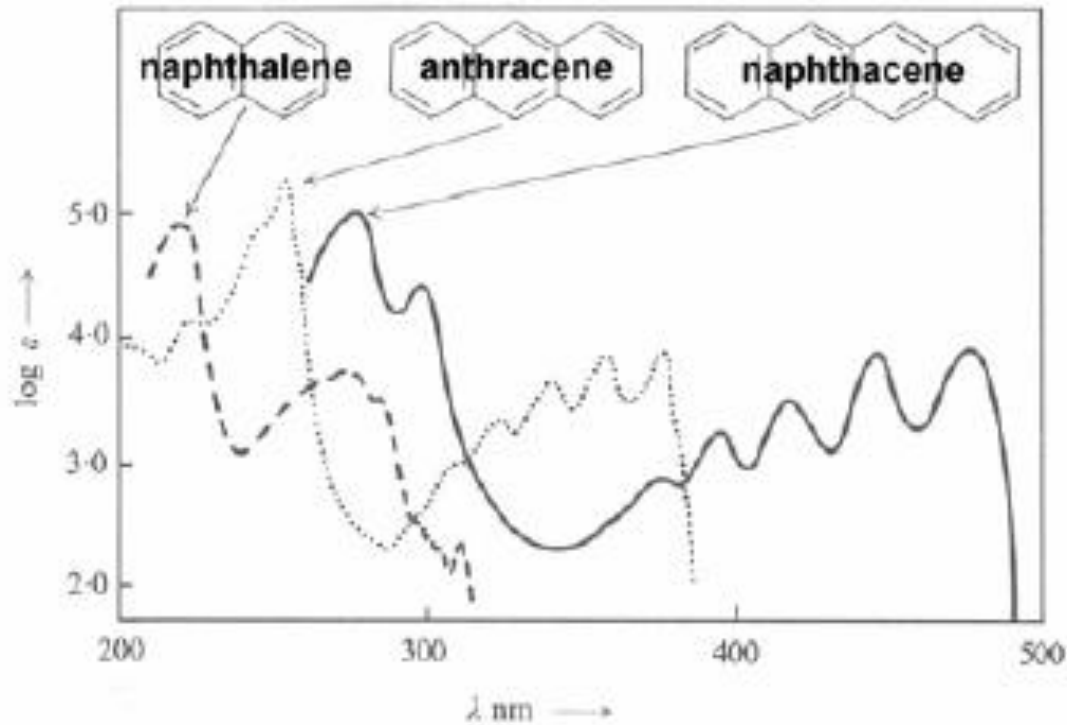
Electronic excitation 1,3-butadiene



هیدروکربنهای آروماتیک

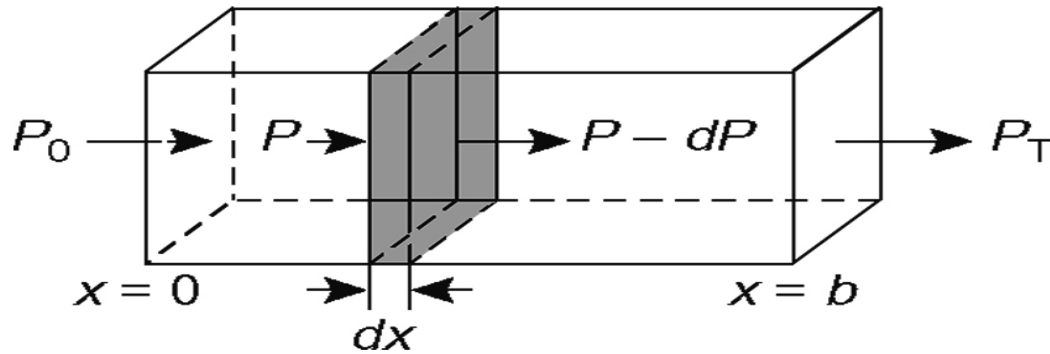
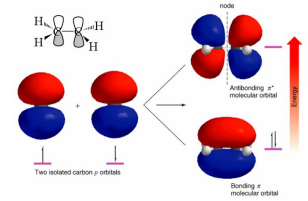


در هیدروکربنهای آروماتیک با افزایش تعداد حلقه، طول موج جذب افزایش می یابد.



Beer's Law

قانون بیر



$$A = \epsilon bc$$

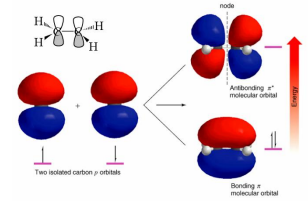
A: جذب

b: مسیر نوری

c: غلظت

ϵ : جذب مولی

جذب کلی

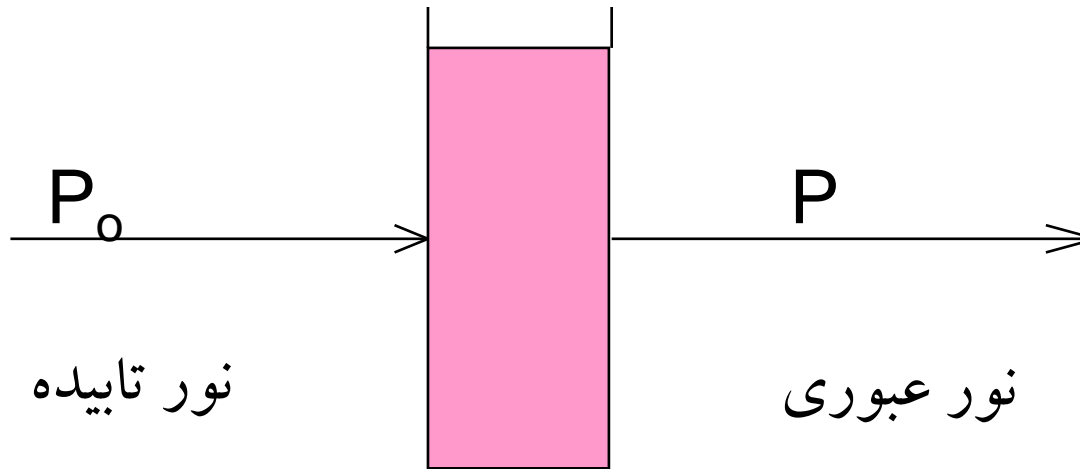
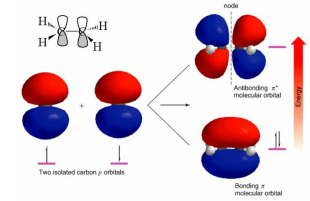


$$A_T = A_1 + A_2 + A_3 + \dots A_n$$

$$A_T = \varepsilon_1 \mathbf{bc}_1 + \varepsilon_2 \mathbf{bc}_2 + \varepsilon_3 \mathbf{bc}_3 + \dots \varepsilon_n \mathbf{bc}_n$$

Transmittance

عبور

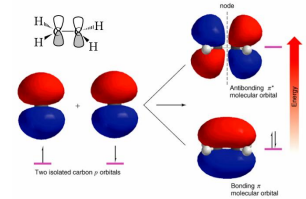


$$T = \frac{P}{P_0} \quad \%T = \frac{P}{P_0} \times 100$$

درصد عبور

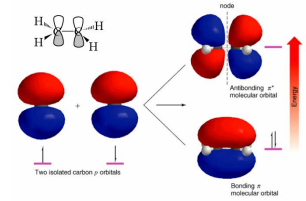
$$A = -\log_{10} T = \log_{10} \frac{P_0}{P}$$

انحراف از قانون بیر

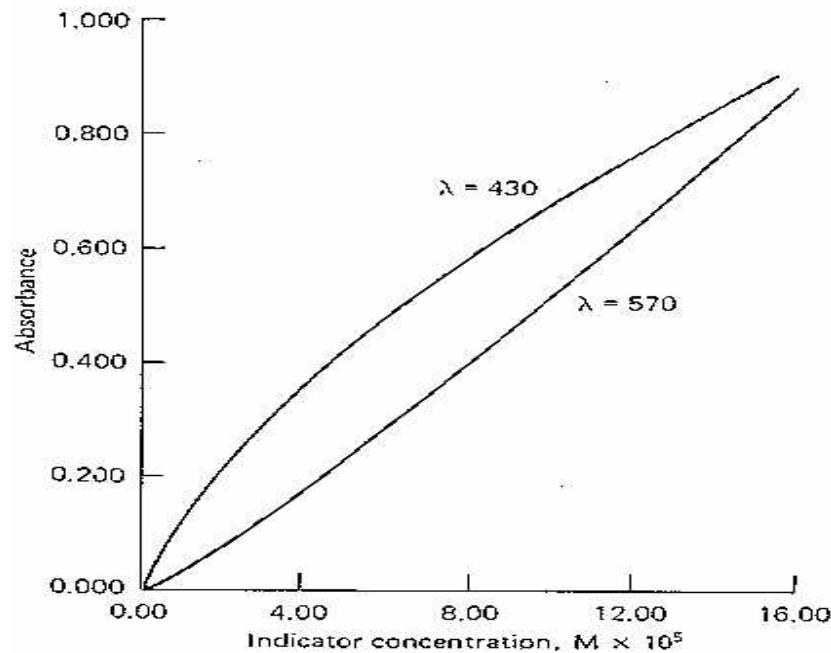


- غلظت بالا
- برهمکنشهای شیمیایی
- تابش های چند فام
- نورهای سرگردان (stray light)

انحراف از قانون بیر به علت وجود واکنشهای تعادلی

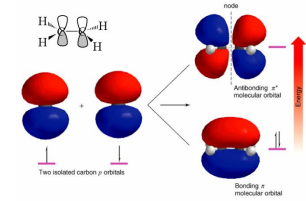


تغییرات جذب بر حسب غلظت برای یک شناساگر HIn که با گونه In^- در تعادل می باشد.

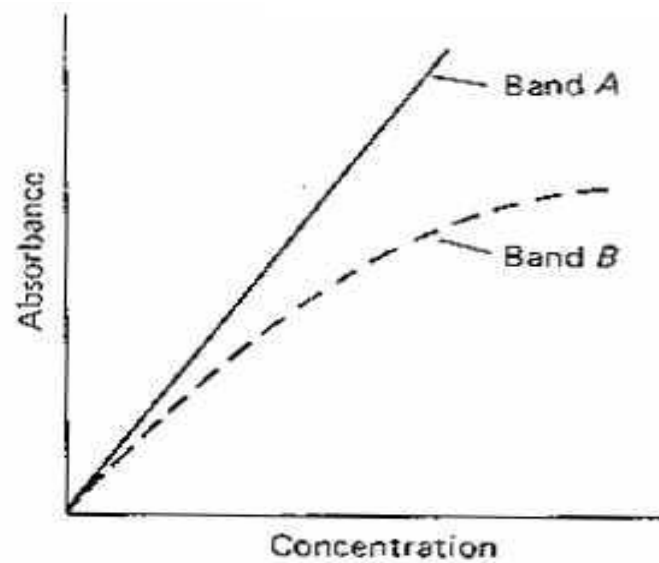
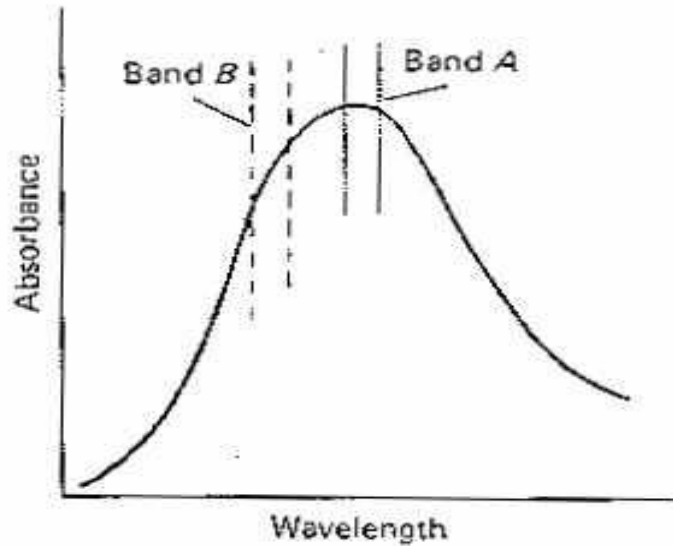


(polychromatic radiation)

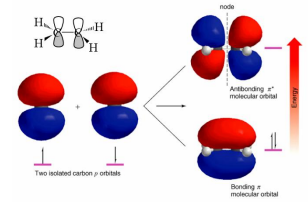
نورهای چند فام



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

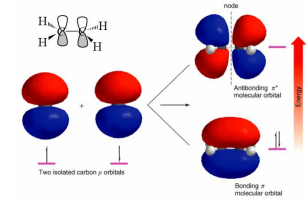


تابش چند فام



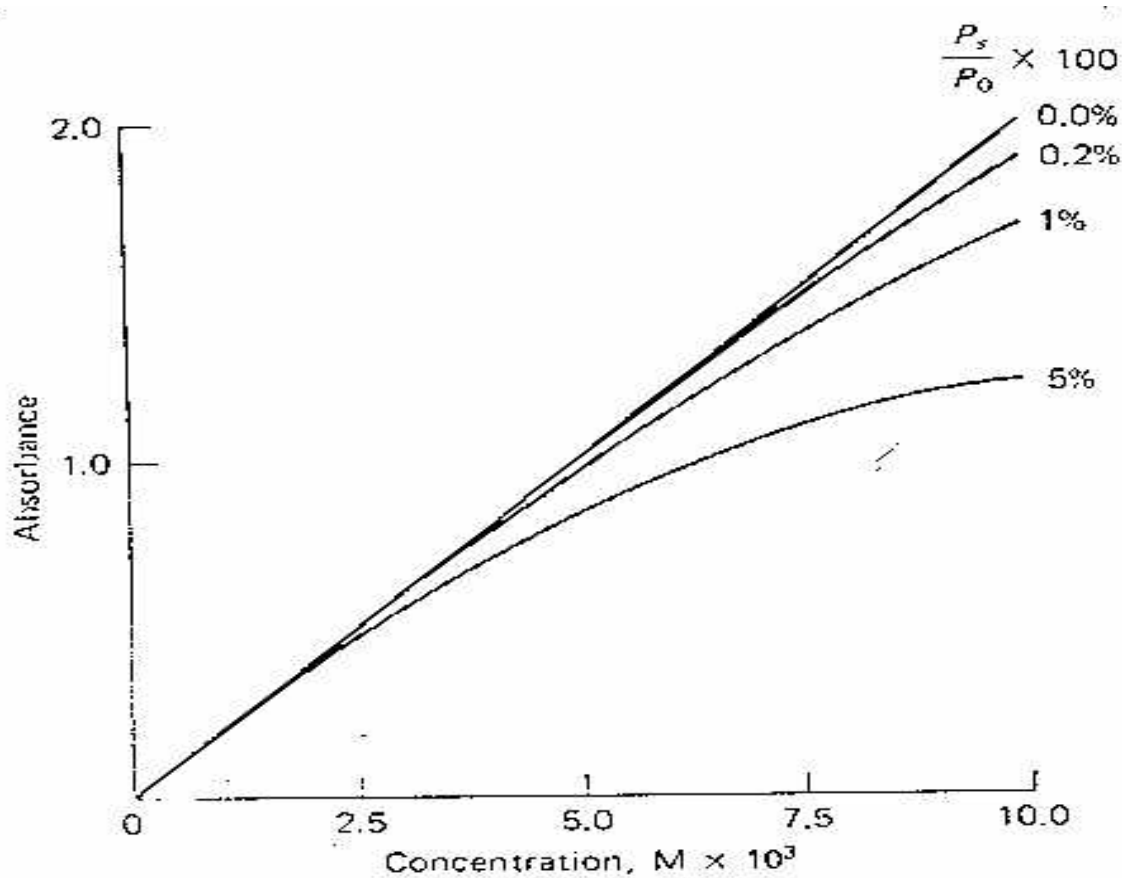
$$A_m = \log \frac{(P_o' + P_o'')}{(P' + P'')}$$

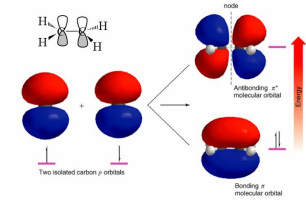
$$A_m = \log \frac{(P_o' + P_o'')}{(P_o' 10^{-\varepsilon'bc} + P_o'' 10^{-\varepsilon''bc})}$$



نورهای سرگردان

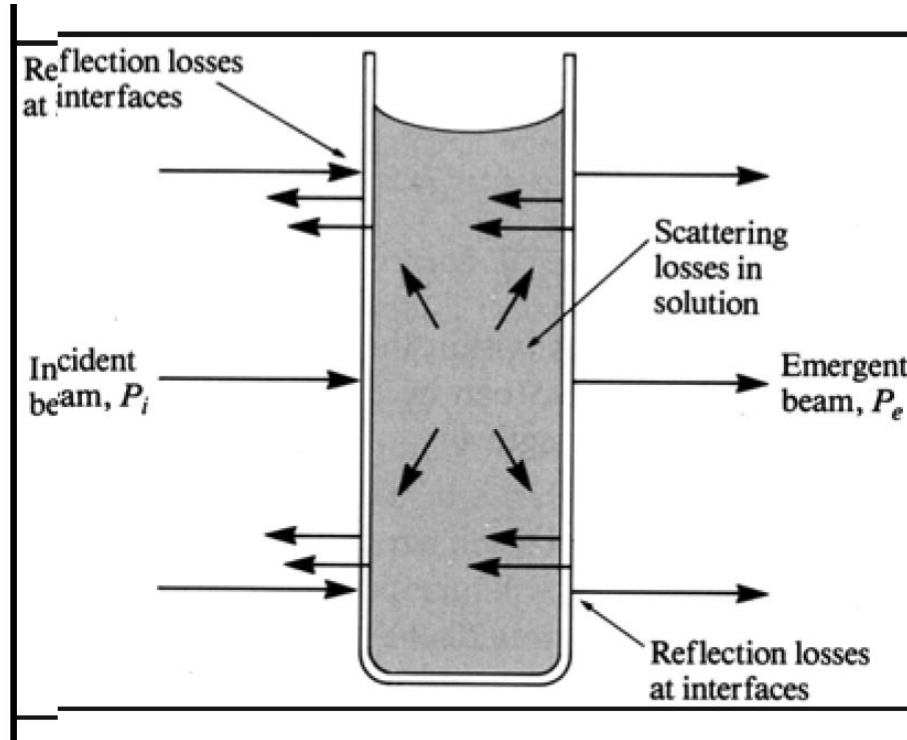
نورهای سرگردان باعث انحراف منفی از قانون بیر می شود.

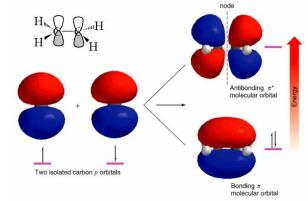




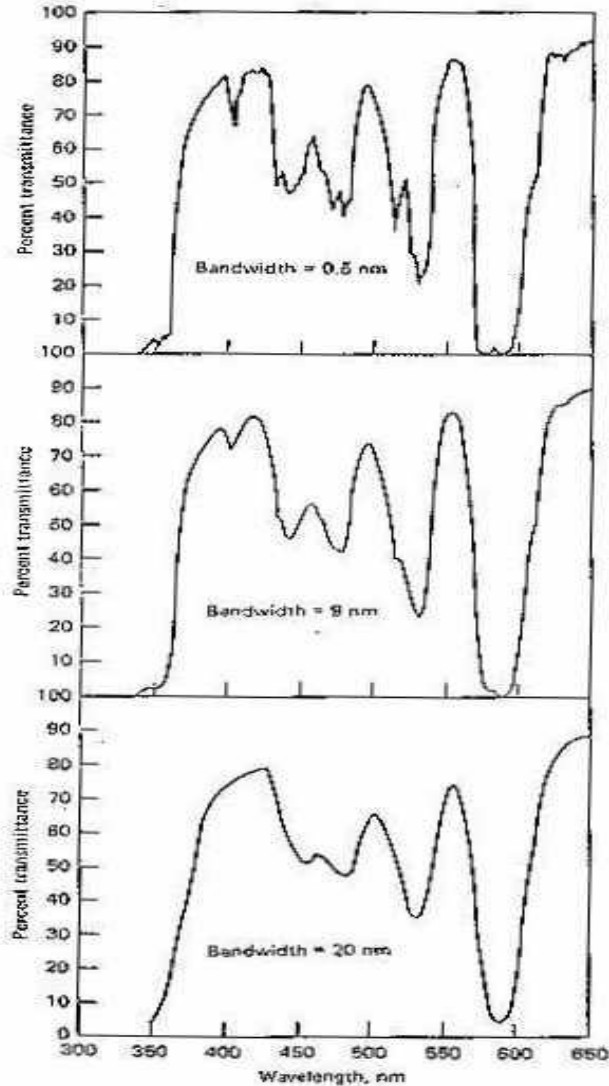
اتلاف تابش به خاطر پدیده های غیر جذبی

پدیده های انعکاس و پراکندگی





اثر پهنای دريچه ورودی (slit) بر روی طيف

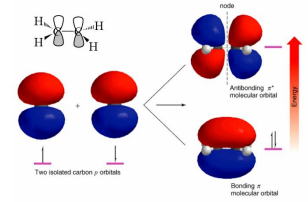


0.5 nm ●

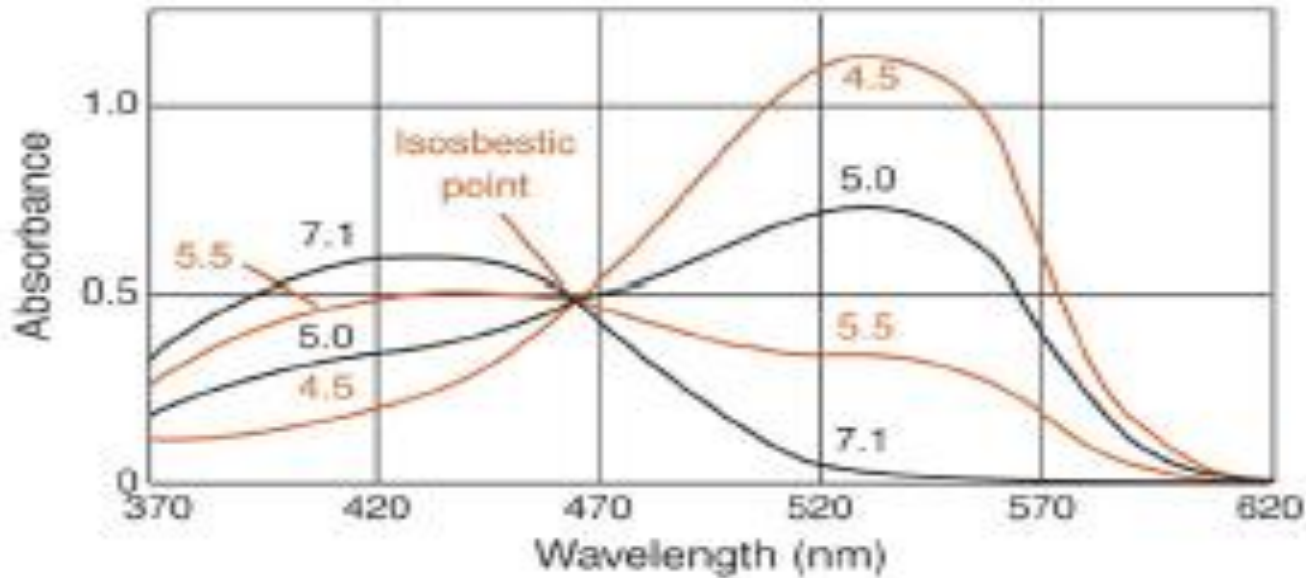
5 nm ●

20 nm ●

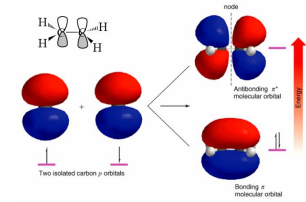
کاربرد روشهای نور طیف سنجی



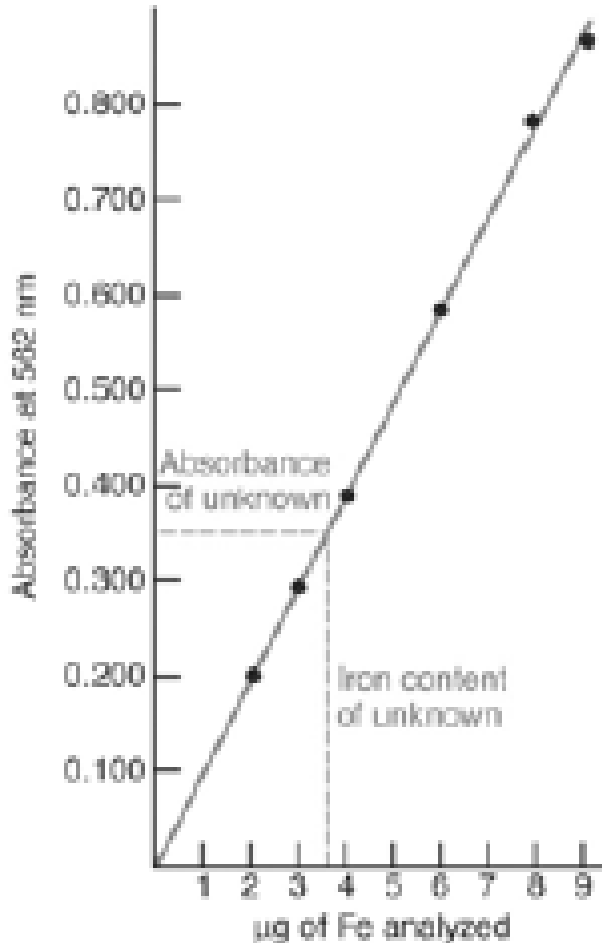
□ تعیین نقطه ایزوبستیک یا طوب موج هم جذب



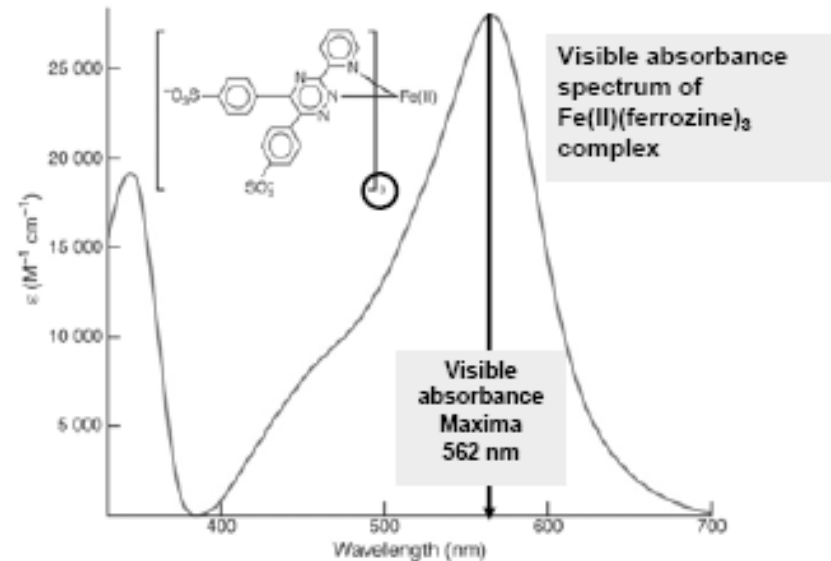
کاربرد روشهای نور طیف سنجی



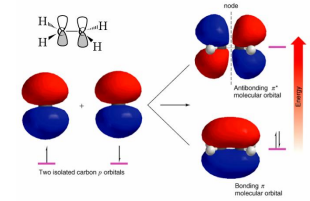
اندازه گیری کمی



اندازه گیری غلظت آهن (II)

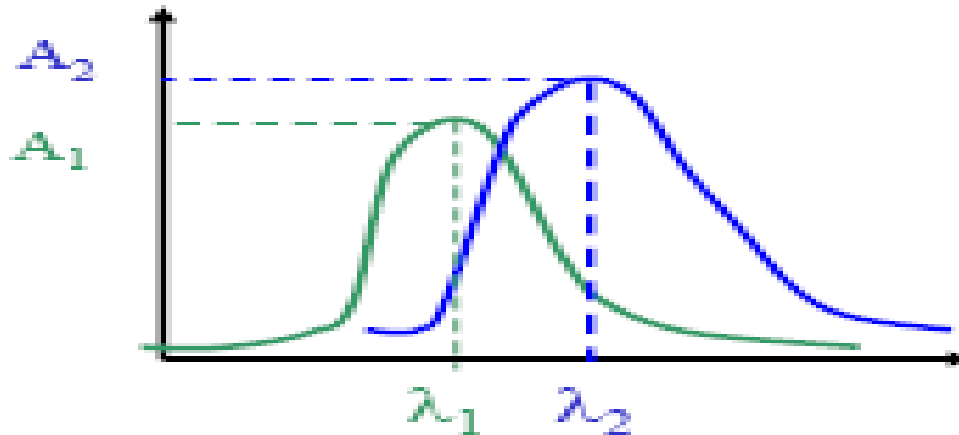


کاربرد روشهای نور طیف سنجی

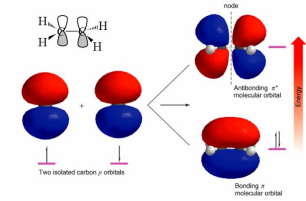


تجزیه مخلوط ها □

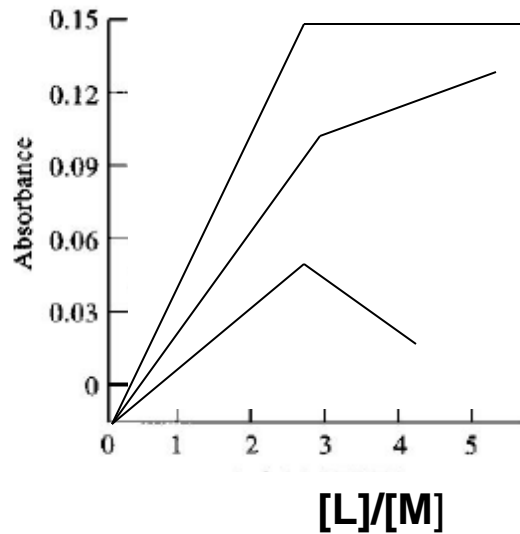
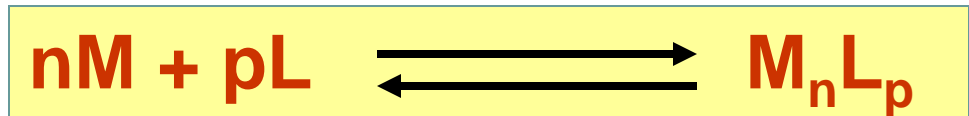
$$A = \epsilon_1 c_1 b + \epsilon_2 c_2 b$$



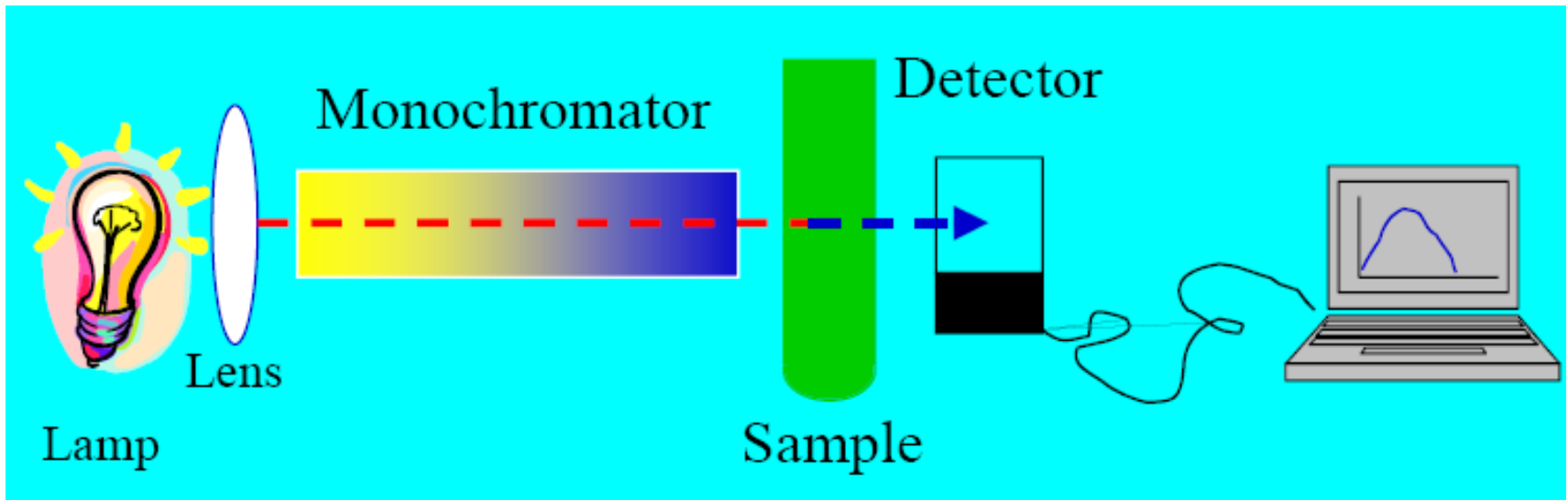
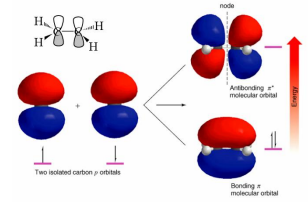
کاربرد روشهای نور طیف سنجی



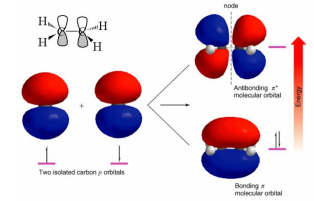
□ تعیین استوکیومتری واکنشها



دستگاهوری در طیف بینی Uv-Vis



سلول ها



Standard
1-cm path



Cylindrical



Micro cells



5-mm
path



1-mm
path



20-mm path



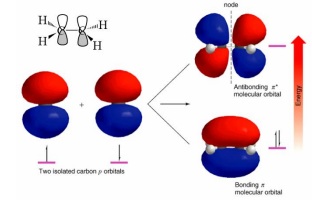
Flow



Thermal



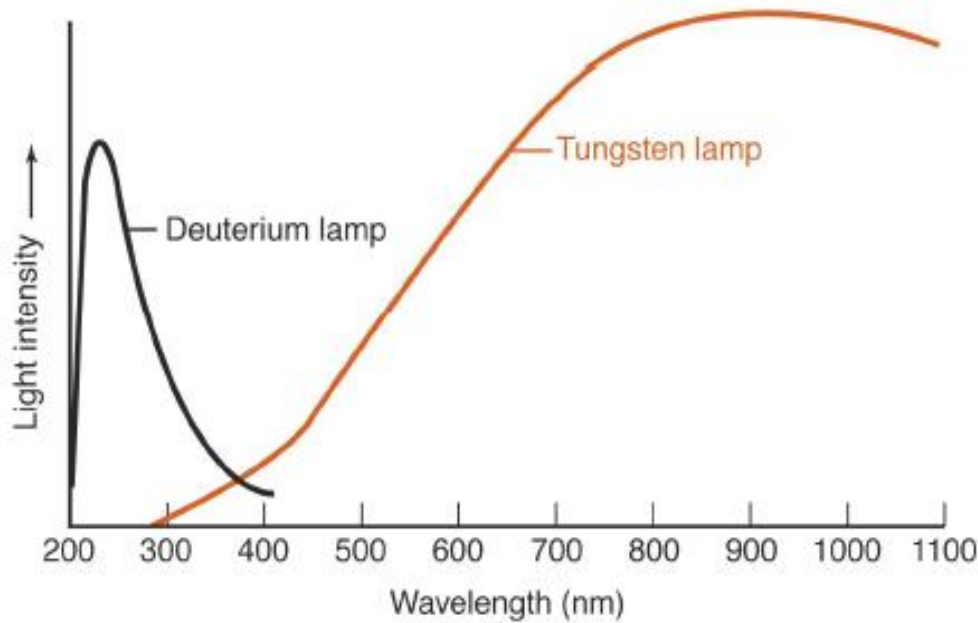
منابع تابش



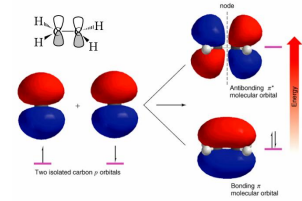
□ لامپ بخار جیوه

□ لامپ تنگستن

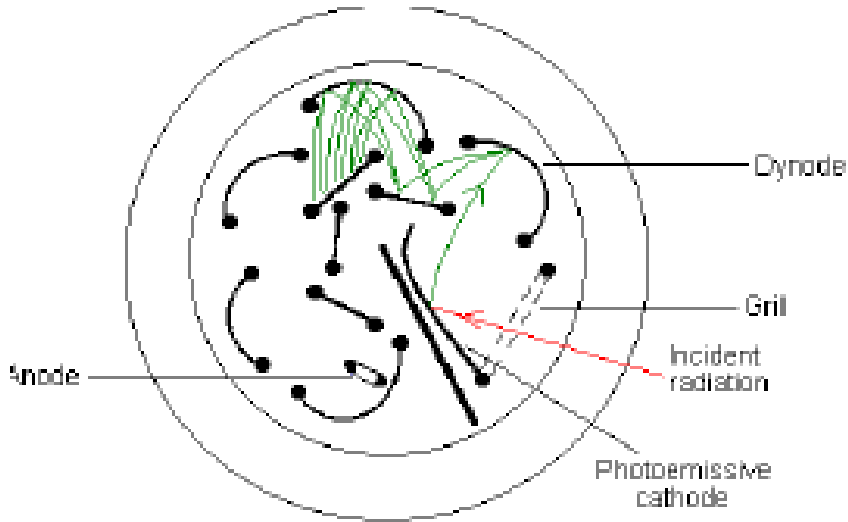
□ لامپهای تخلیه الکتریکی هیدروژن و دوتریم



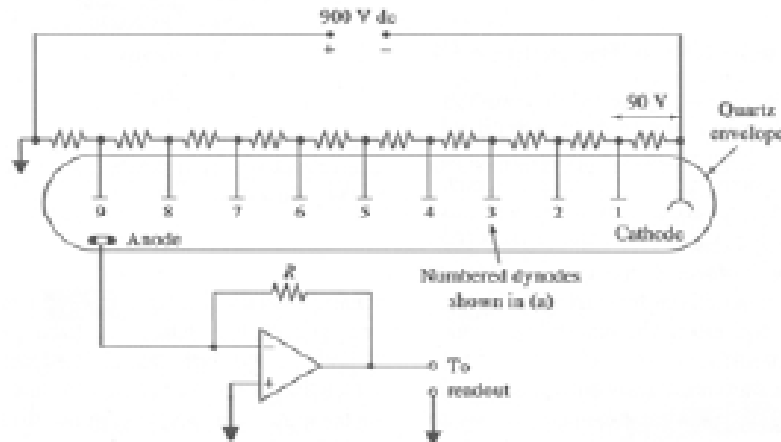
فتو تکثیر کننده



photomultiplier

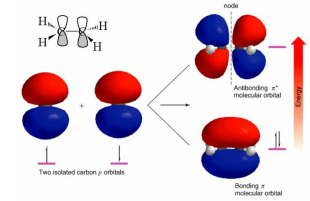


الکترونهاي خارج شده از فتو کاتد به وسيله یک ميدان الکتریکي سرعت می گیرند و به داینود برخورد می کنند تا الکترونهاي بیشتری را خارج کنند. این اثر آبشار مانند ممکن است ۹ تا ۱۶ مرحله داشته باشد.

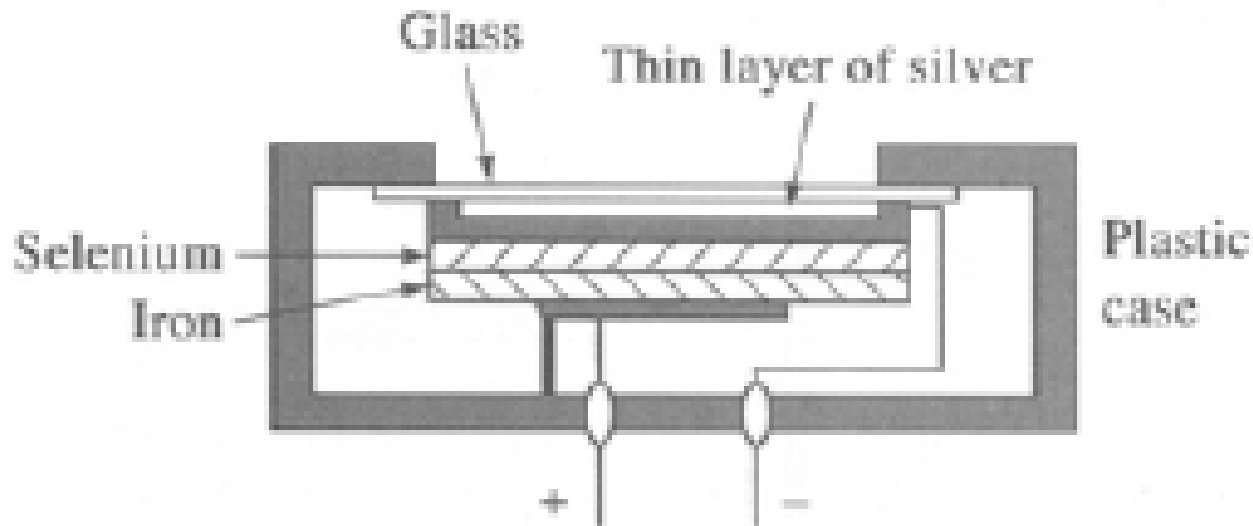


Photovoltaic cells

سلولهای فتوولتایی

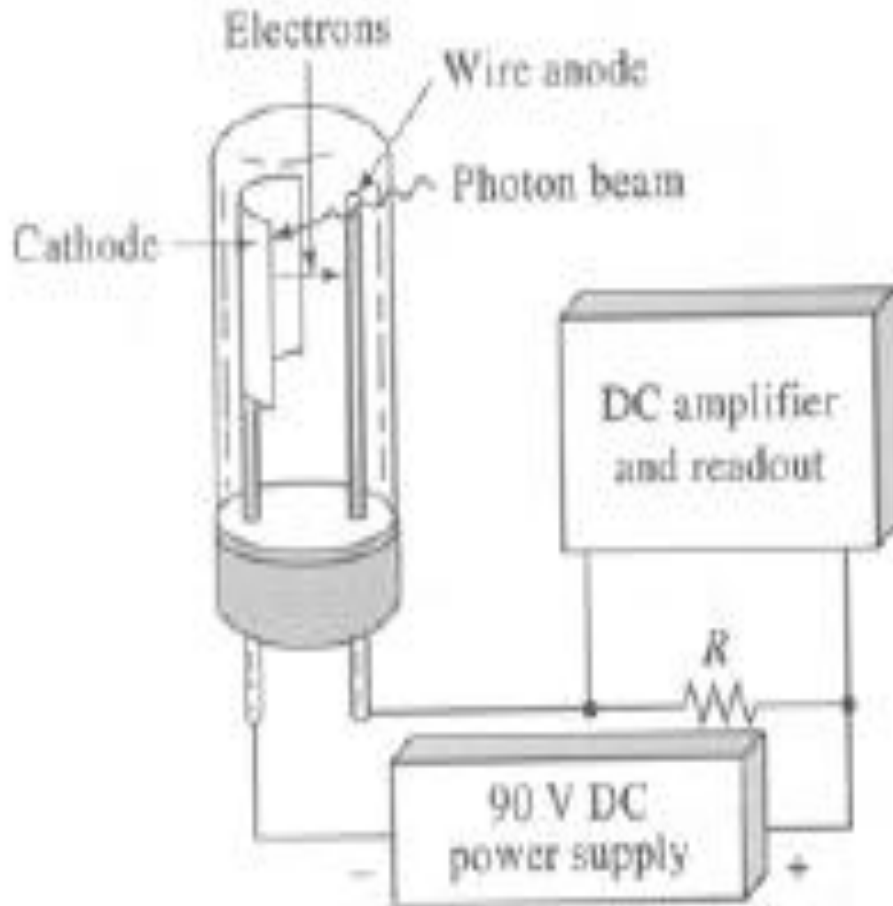
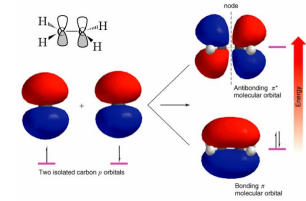


این دستگاه شدت فوتونها را بوسیله ولتاژی که در لایه نیمه هادی ایجاد می شود اندازه گیری می کند.



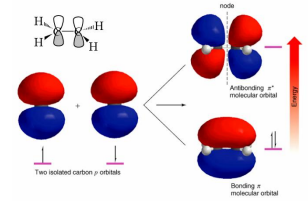
Phototubes

فتو لوله

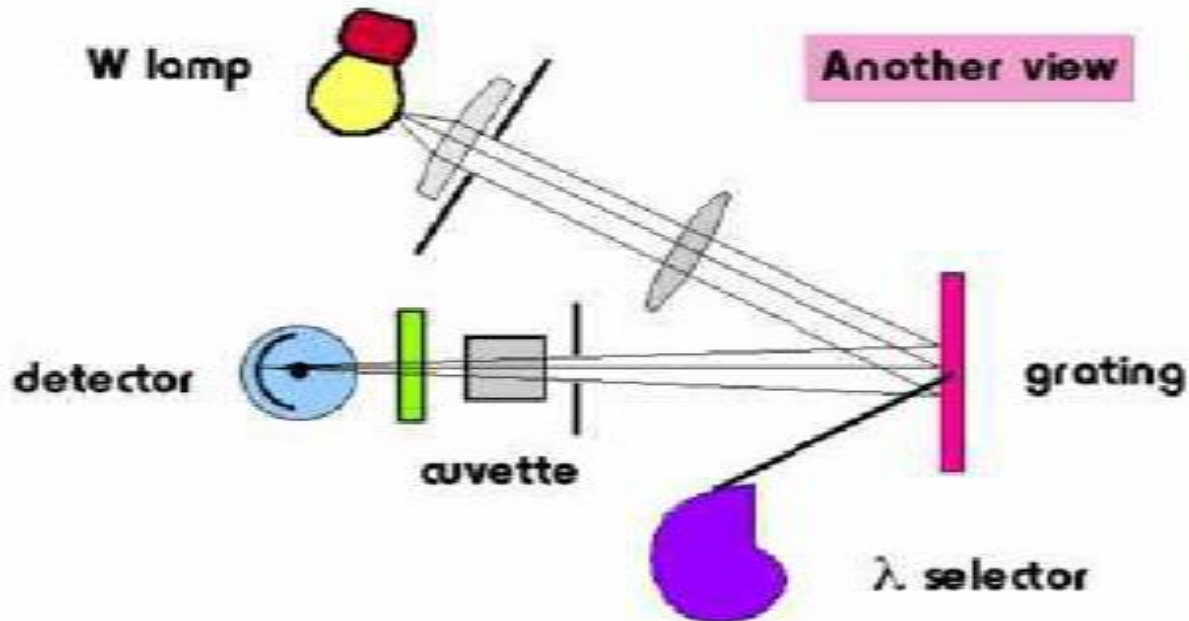


در این آشکارساز فوتونهای پر انرژی در برخورد با کاتد، الکترونهای را جدا می کنند. جریان الکتریکی سیستم با شدت فوتونها نسبت مستقیم دارد.

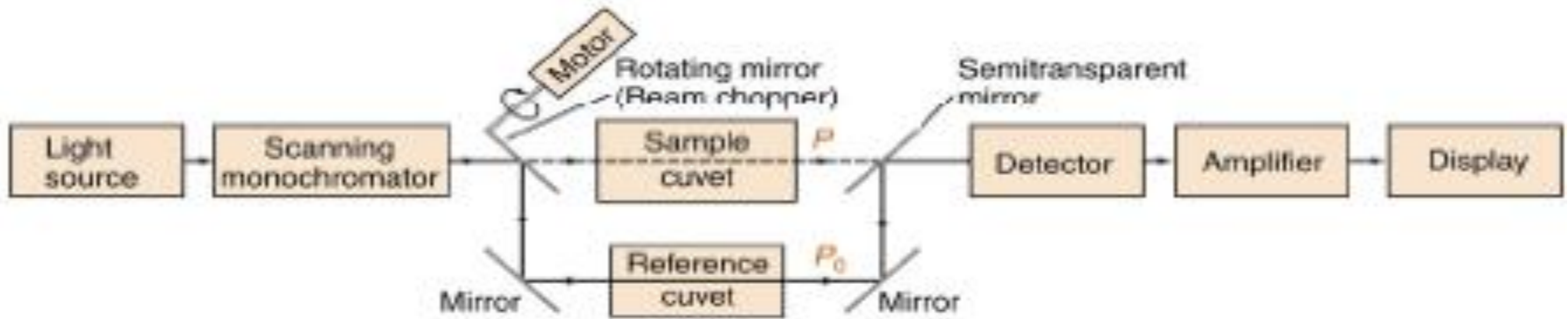
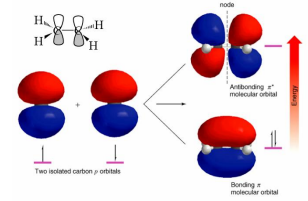
طیف نورسنجیهای تک پرتوی



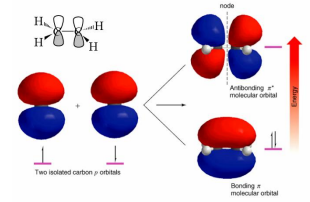
Single beam spectrophotometer



طیف نورسنجیهای تک پرتوی

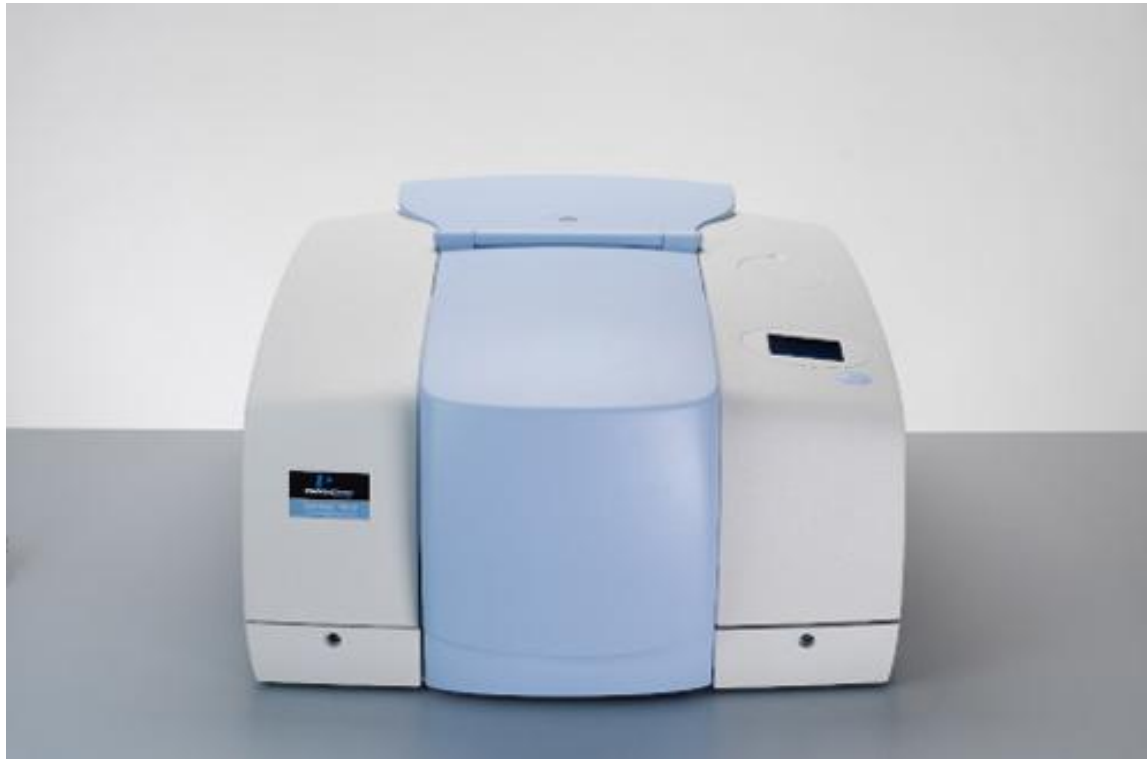


دستگاه فوتومتر

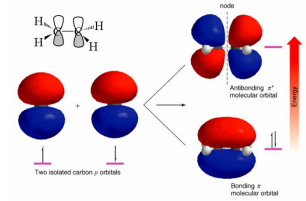




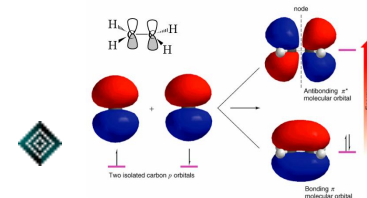
طیف بینی مادون قرمز و رامان



هدف از این فصل



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



مقدمه ای بر طیف بینی مادون قرمز

- ◆ تابش الکترو مغناطیس
- ◆ درجه آزادی ارتعاشی
- ◆ نوسانگر هارمونیک
- ◆ تقسیم بندی ارتعاشها
- ◆ انواع ارتعاشهای خمشی
- ◆ قواعد گزینش
- ◆ طیف جذبی و عبوری
- ◆ ناحیه اثر انگشتی
- ◆ پیچدگیهای طیف IR

دستگاهوری در طیف بینی زیر قرمز

- ◆ منابع تابش IR
- ◆ تکفام ساز
- ◆ آشکار سازها یا مبدلهای مادون قرمز

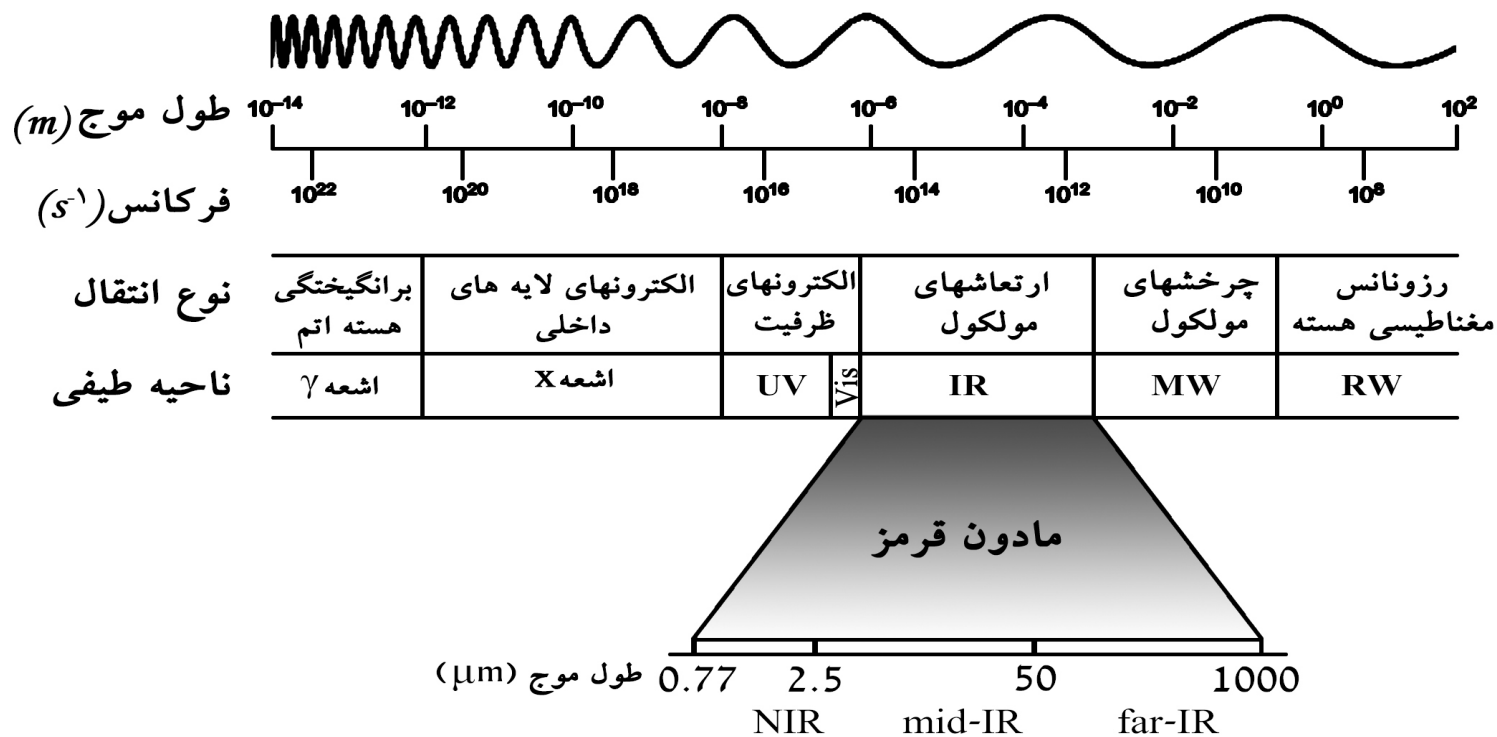
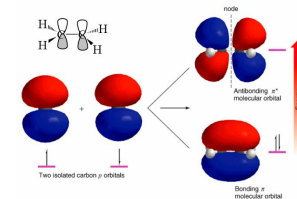
طیف سنجهای تبدیل فوریه مادون قرمز

- ◆ طیف حوزه زمانی
- ◆ تداخل سنج مایکلسون
- ◆ مزایای طیف تبدیل فوریه

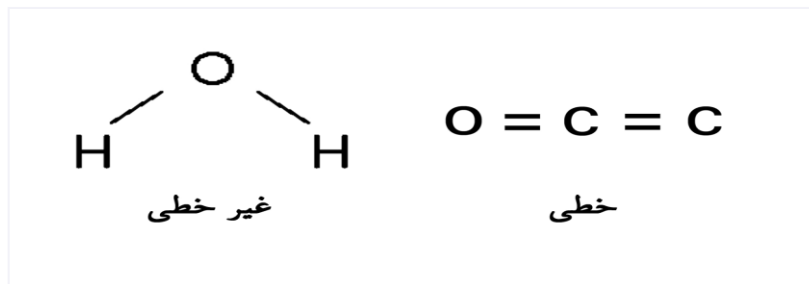
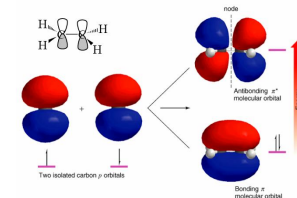
آماده سازی نمونه

طیف بینی رامان

تابش الکترومغناطیس

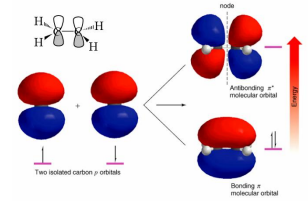


درجه آزادی ارتعاشی

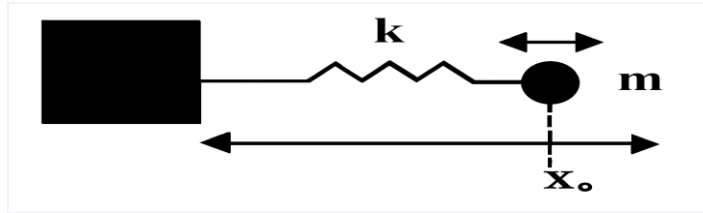


درجه آزادی	خطی	غیر خطی
انتقالی	۳	۳
چرخشی	۲	۳
ارتعاشی	$3N-5$	$3N-6$
کل	$3N$	$3N$

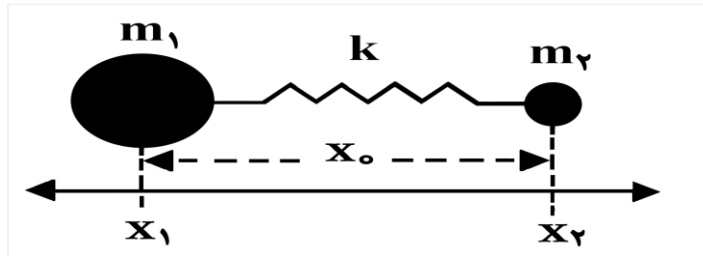
نوسانگر هارمونیک



فنا هارمونیک متصل به دیوار



نوسان کننده هارمونیک متصل به دو جرم



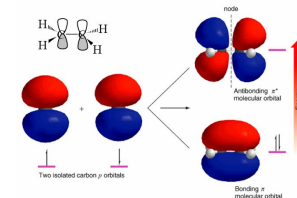
$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

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

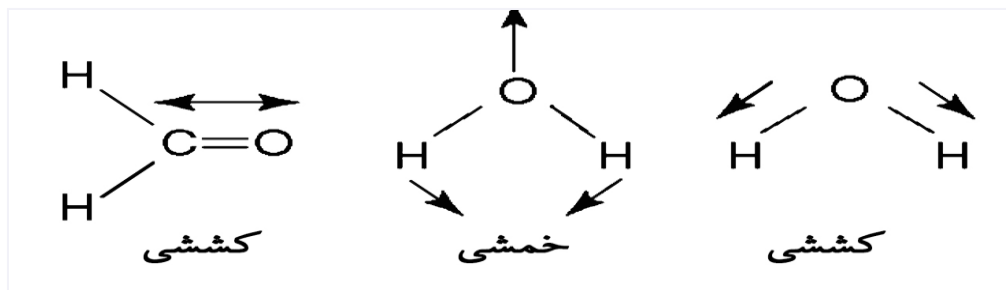
$$\bar{v} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$\bar{v} = 130.2 \left(\frac{k}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}}$$

تقسیم بندی ارتعاشها



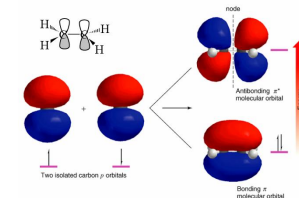
ارتعاشهای کششی و خمشی



ارتعاشهای کششی متقارن و نامتقارن

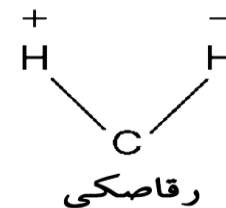
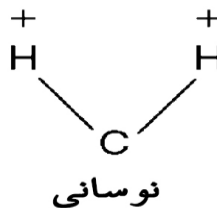
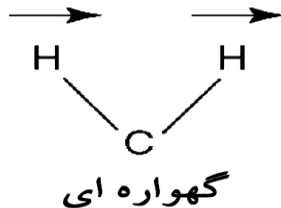
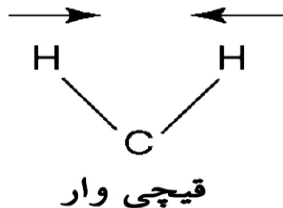


انواع ارتعاشهای خمشی

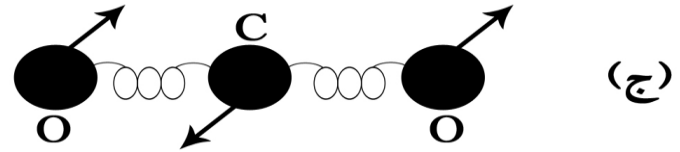
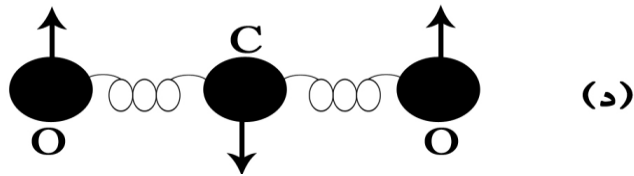
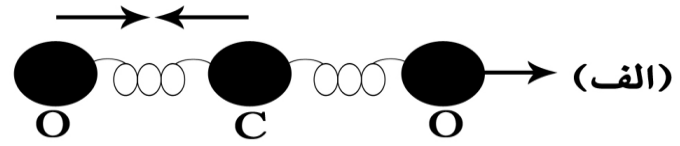
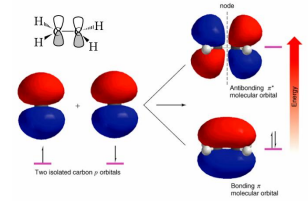


- ارتعاشهای قیچی وار
- ارتعاشهای گهواره ای
- ارتعاشات نوسانی
- ارتعاشهای رقاصکی

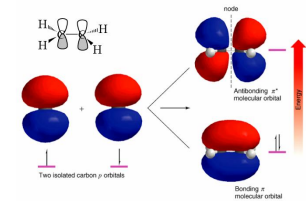
ارتعاشهای خمشی گروه CH_2



شیوه های ارتعاشی مولکول CO_2

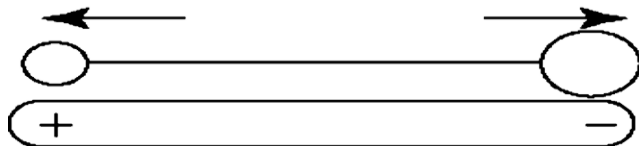
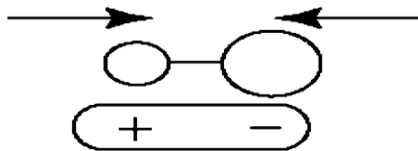
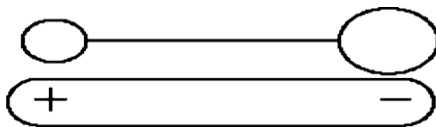


قواعد گزینش

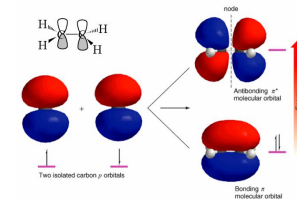


یک مولکول در صورتی تابش مادون قرمز را جذب می کند که تغییر شیوه ارتعاشی آن باعث تغییر در گشتاور دو قطبی مولکول شود.

$$\mu = qr$$

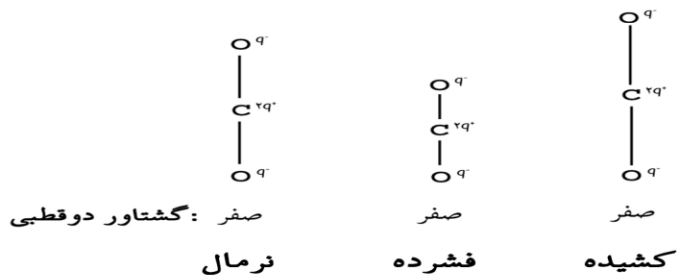


تغییر در گشتاور دو قطبی یک مولکول دو اتمی ناجور هسته

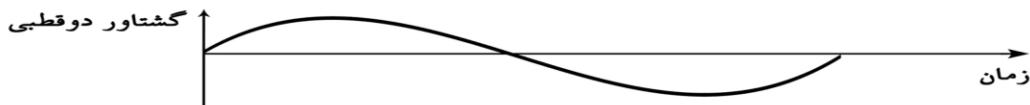
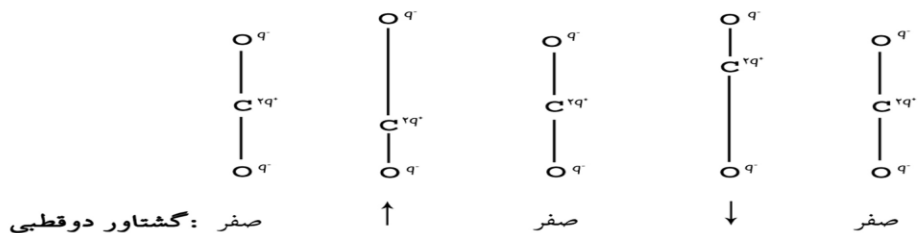


کدامیک از ارتعاشها در IR فعال می باشند؟

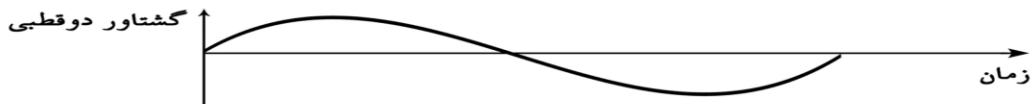
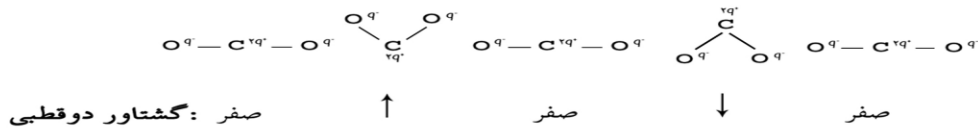
الف) ارتعاشهای کششی متقارن

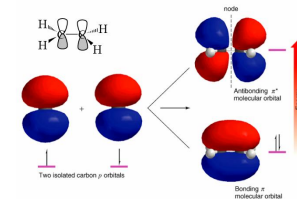


ب) ارتعاشهای کششی نامتقارن



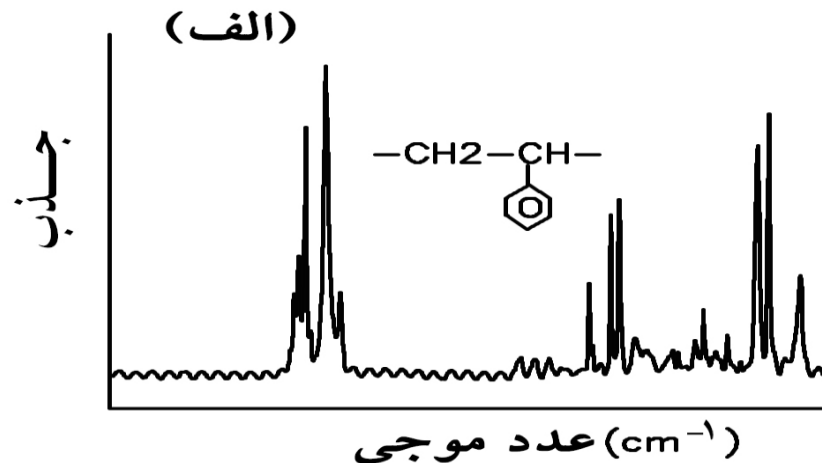
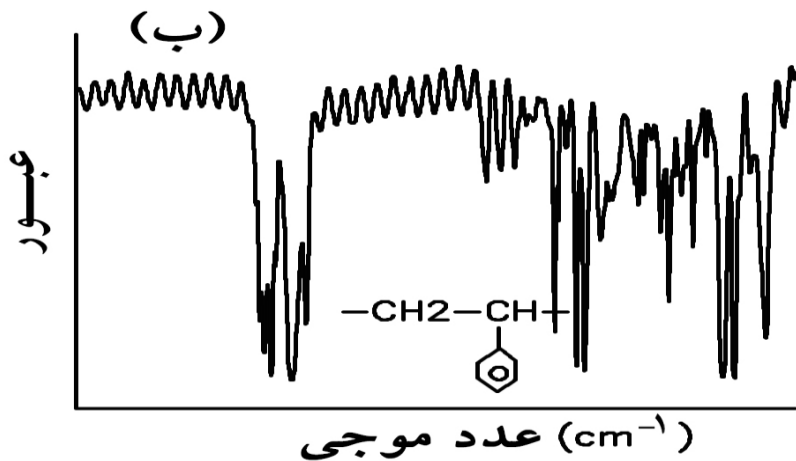
ج) ارتعاشهای خمشی متقارن



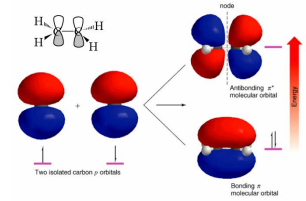


طیف جذبی و عبوری IR

طیف جذبی (الف) و عبوری (ب) پلی استیرن



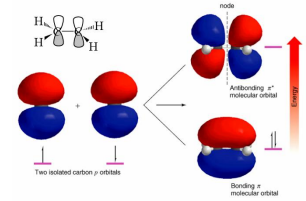
ناحیه اثر انگشتی



Fingerprint Region

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

پنجیدگی طیفهای IR

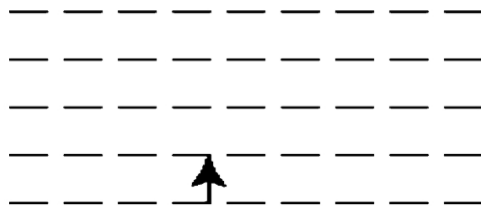


Overtone

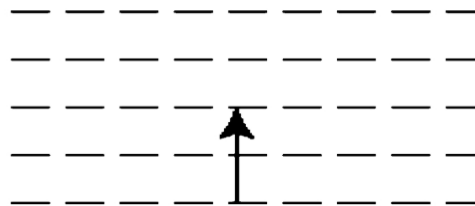
• اورتون

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

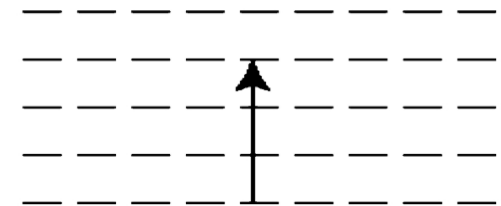
سطوح انرژی برای پیکهای اصلی و اورتون



جذب اصلی

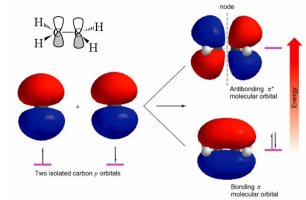


اولین اورتون



دومین اورتون

پيچيدگي طيفهاي IR



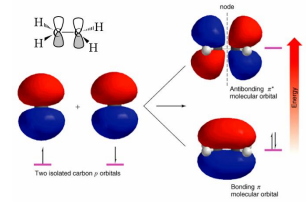
● فرکانس ترکیبی

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

● فرکانس تفاضلی

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

پپچیدگی طیفهای IR



Fermi Resonance

● رزونانس فرمی

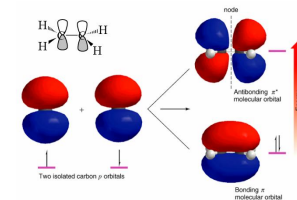
دو فرکانس ارتعاشی نزدیک به هم در یک مولکول می‌توانند در رزونانس باشند که این پدیده را رزونانس فرمی می‌گویند.

Coupling

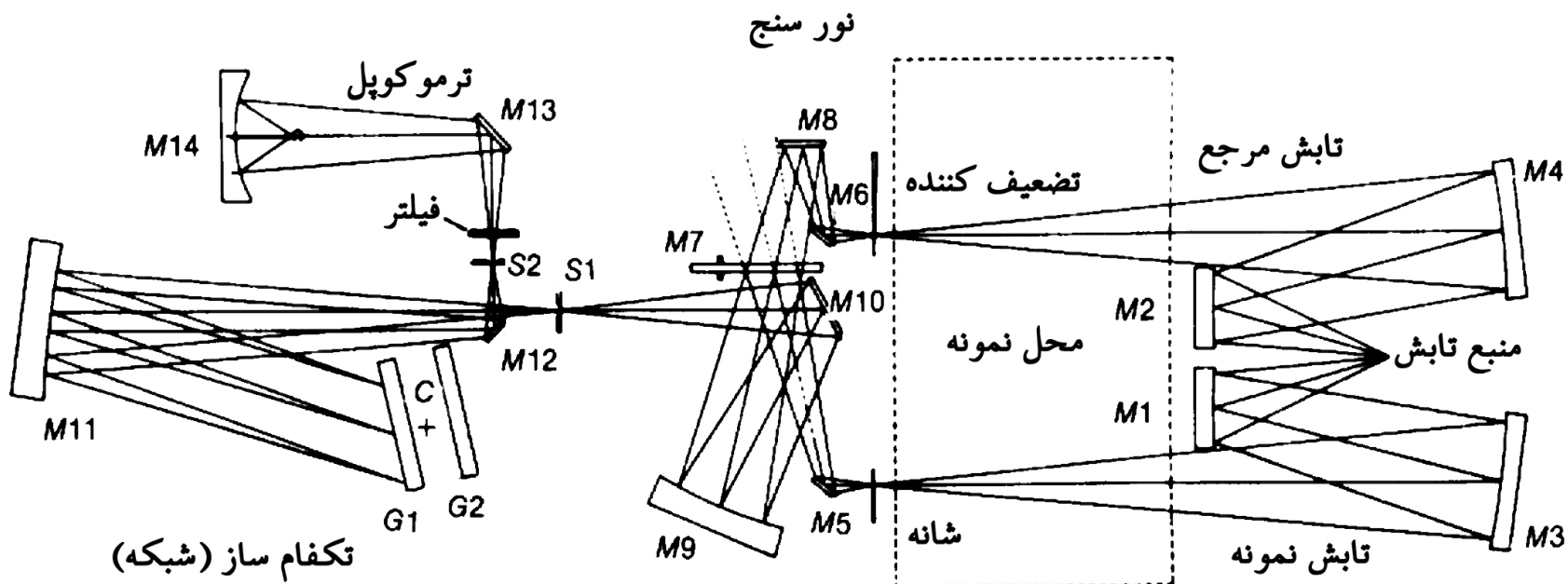
● جفت شدن

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

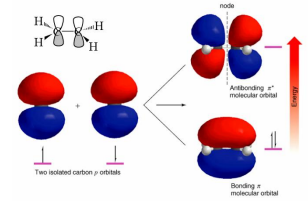
دستگاهوری در طیف بینی زیر قرمز



مسیر نوری یک طیف سنج دو پرتوی IR



دستگاهوری در طیف بینی زیر قرمز



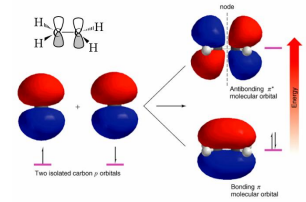
منبع تابش IR

تکفام ساز

آشکارساز یا مبدل‌های مادون قرمز

ثبات

منابع تابش IR



The Global Source

منبع گلوبار: ✚

این منبع تابش میله ای از جنس سیلیکون کاربید (SiC) با قطر 5 mm و طول 50 mm می باشد

The Nernst

تابشگر نرنست: ✚

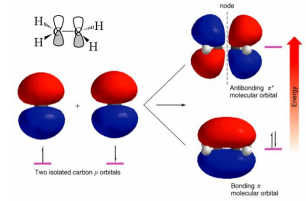
این وسیله شامل سیلندری متشکل از اکسید عناصر خاکهای نادر مانند Zirconium، Erbium، Yttrium می باشد.

Nichrome wire

پیچه نیکروم: ✚

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

منابع تابش IR



☞ قوس جیوه:

این منبع برای ناحیه مادون قرمز دور ($\lambda > 50 \mu\text{m}$) مناسب می باشد.

The Tungsten Filament

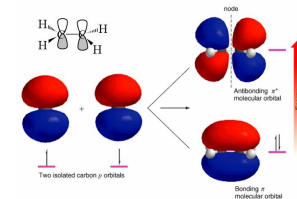
☞ لامپ فیلمان تنگستن:

لامپ فیلمان تنگستن، ساده ترین منبع تابش برای ناحیه IR نزدیک در ناحیه 4000 cm^{-1} - 12800 می باشد.

The Carbon Dioxide Laser

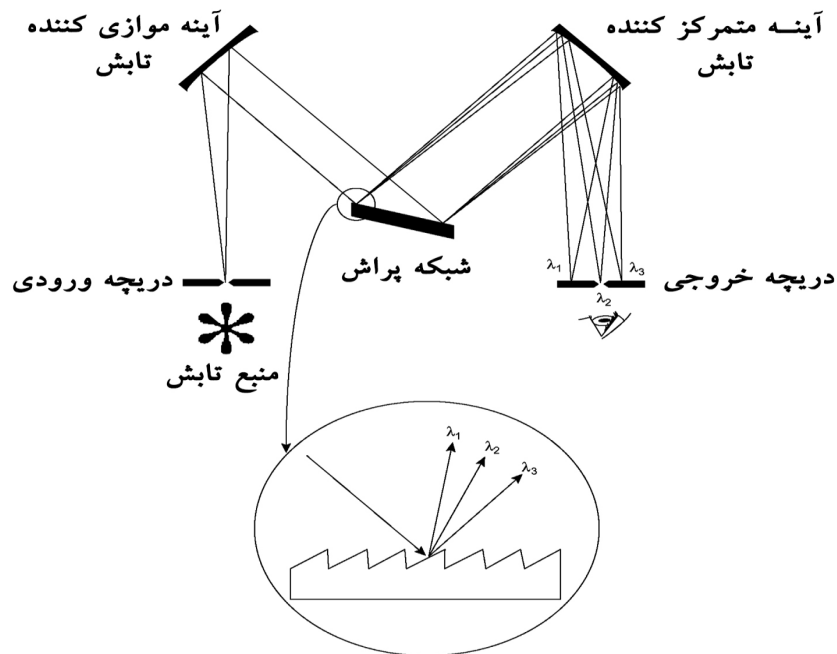
☞ منبع لیزر CO_2 :

تکفام ساز

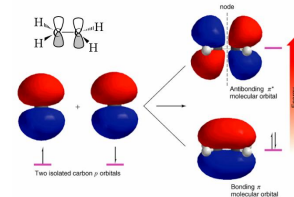


در دستگاه های مادون قرمز نمونه قبل از مونوکروماتور قرار دارد تا مقدار تابشهای سرگردان به حداقل برسد.

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

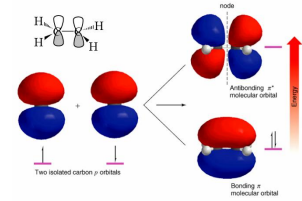


آشکار سازها یا مبدل‌های مادون قرمز



مراحل تبدیل دستگاهی یک سیستم جذبی





آشکار سازها یا مبدل‌های مادون قرمز

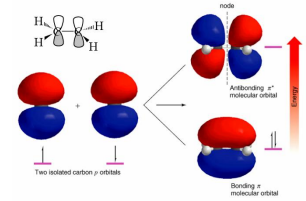
آشکار سازهای گرمایی: Thermal Detectors

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

Thermocouple

ترموکوپل:

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



آشکار سازها یا مبدل‌های مادون قرمز

Thermistor

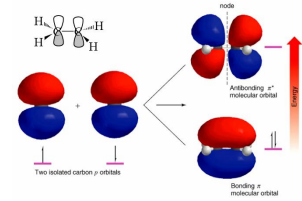
ترمیستور یا بولومیتر

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

Pneumatic

آشکار ساز پنوماتیکی

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

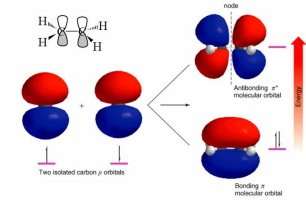


آشکار سازها یا مبدل‌های مادون قرمز

Pyroelectric

آشکار سازهای پیروالکتریک

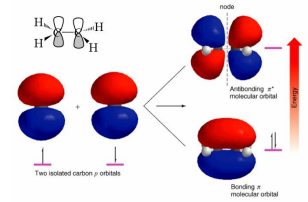
آشکار ساز از یک ماده پیروالکتریک مانند تری گلیسین سولفات، لیتیم نیوبات (LiNbO_3) یا لیتیم تانتالات (LiTaO_3) ساخته شده‌اند. در این وسایل ماده پیروالکتریک در بین دو صفحه خازن قرار می‌گیرد. وقتی ماده پیروالکتریک در معرض تابش IR قرار گیرد، تغییری در ساختار بلوری آن به وجود می‌آید و در نتیجه توزیع بار در سطح بلور به هم می‌خورد و باعث تغییر در ظرفیت خازن می‌شود. با اندازه‌گیری و تقویت پتانسیل یا جریان خازنی، توان تابش IR تابیده شده را می‌توان بدست آورد.



آشکار سازها یا مبدل‌های مادون قرمز

مشخصات آشکارسازهای گرمایی

آشکارساز	حساسیت	گسترده طیفی (μm)	زمان پاسخ دهی (ms)	خروجی
پنوماتیکی	2×10^9	۸/۰-۱۰۰۰	۲-۳۰	جابجایی یا ظرفیت خازن
ترموکوپل	10^9	۸/۰-۴۰	۱۰-۲۰	ولتاژ
ترمستور	$1/1 \times 10^9$	۸/۰-۴۰	۱-۲۰	تغییر مقاومت
پیروالکتریک	3×10^8	۳/۰-۱۰۰۰	$1 >$	جریان

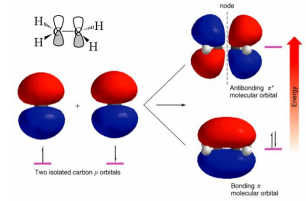


آشکار سازها یا مبدل‌های مادون قرمز

آشکار سازهای فوتونی Photon Detectors

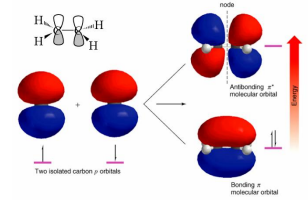
- ✚ وسیله های نشر فوتون مانند فوتومولتی پلایرها و فوتوتیوپها
- ✚ وسیله های اتصال pn - مانند فوتودیودها و فوتوترانزیستورها
- ✚ سلولهای فوتورسانا
- ✚ سلولهای فوتوولتائیک

ثبات

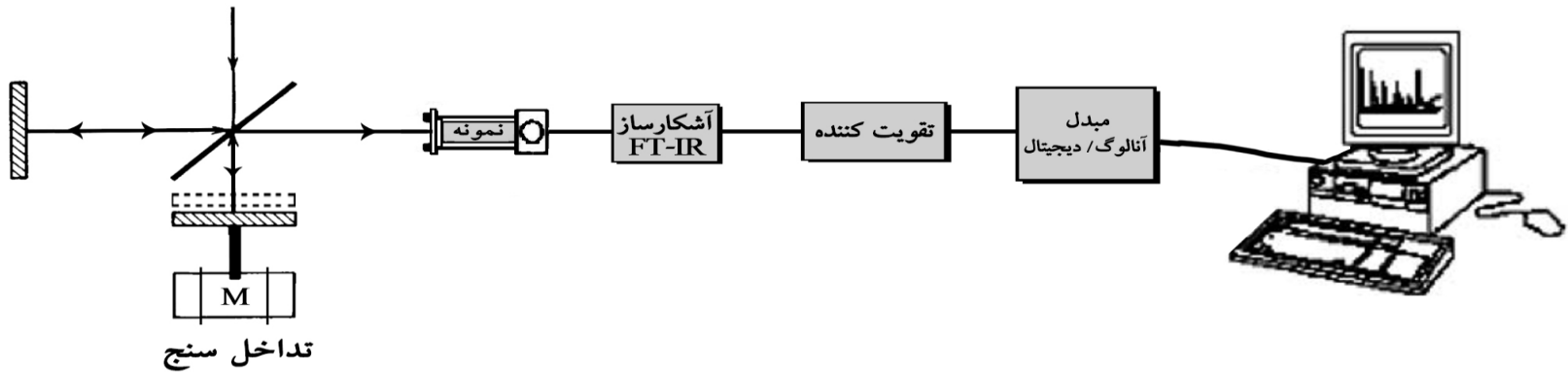


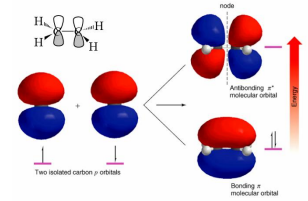
در طیف سنج IR قلم ثبات به تضعیف کننده (attenuator) متصل است
در نتیجه آنچه که دستگاه ثبت می کند موقعیت تضعیف کننده است که
همان طیف ترکیب است.

طیف سنجیهای تبدیل فوریه مادون قرمز



منبع تابش *



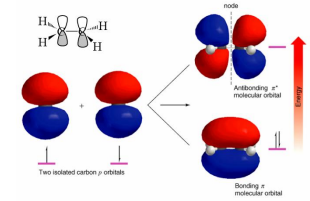


طیف حوزه زمانی و حوزه فرکانس

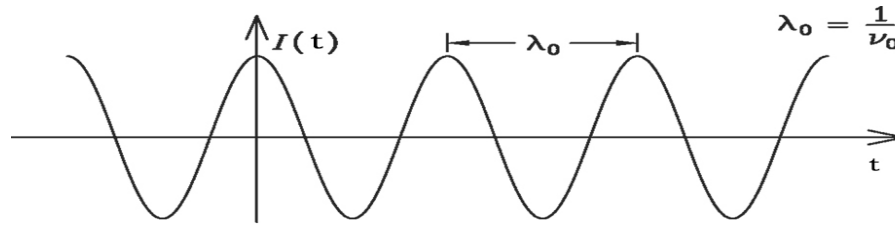
اطلاعات موجود در طیف به اشکال مختلف قابل ارائه است:

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

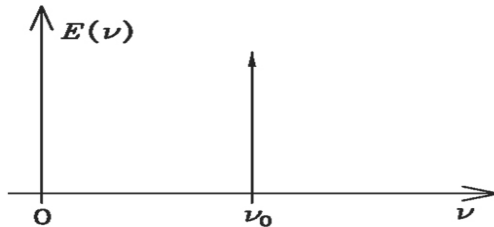
طیف حوزه زمانی و حوزه فرکانس



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

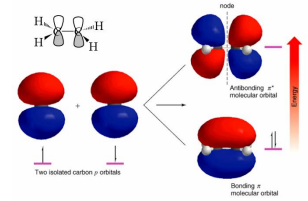


(الف)

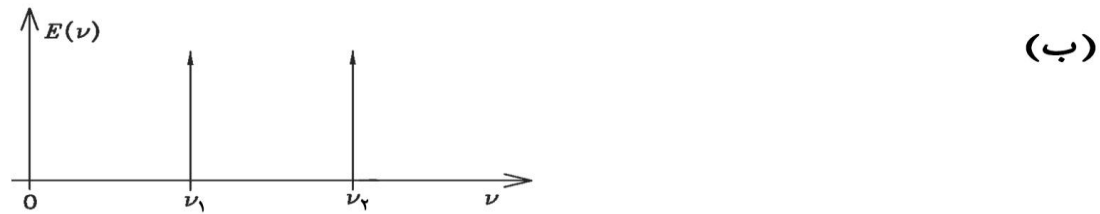
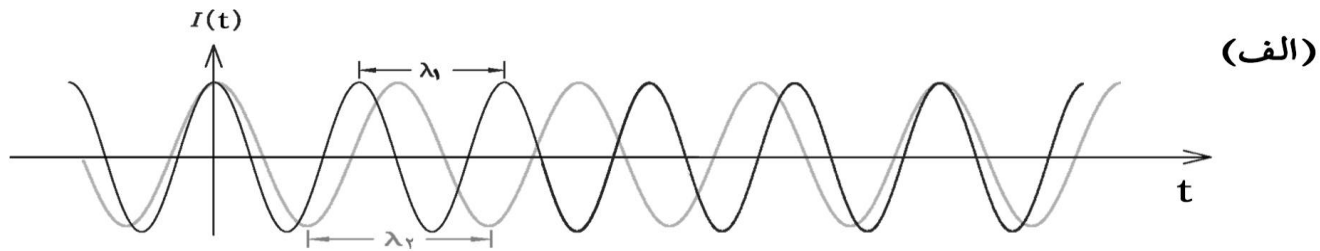


(ب)

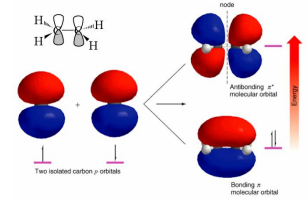
طیف حوزه زمانی و حوزه فرکانس



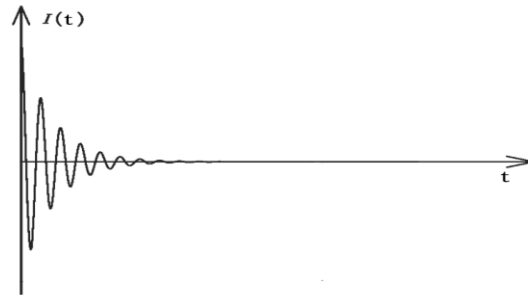
طیف حوزه زمانی (الف) و حوزه فرکانسی (ب) برای یک شعاع تابش شامل دو طول موج ۸۱ و ۸۲.



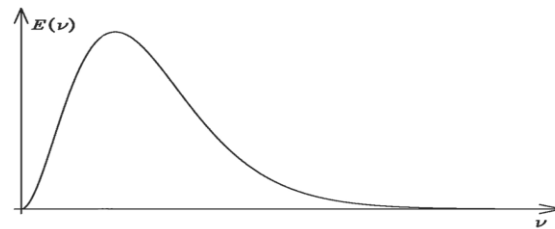
طیف حوزه زمانی و حوزه فرکانس



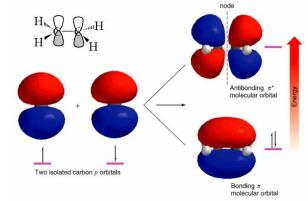
تداخل نما(الف) و طیف معمولی(ب) برای یک منبع چند فام



(الف)

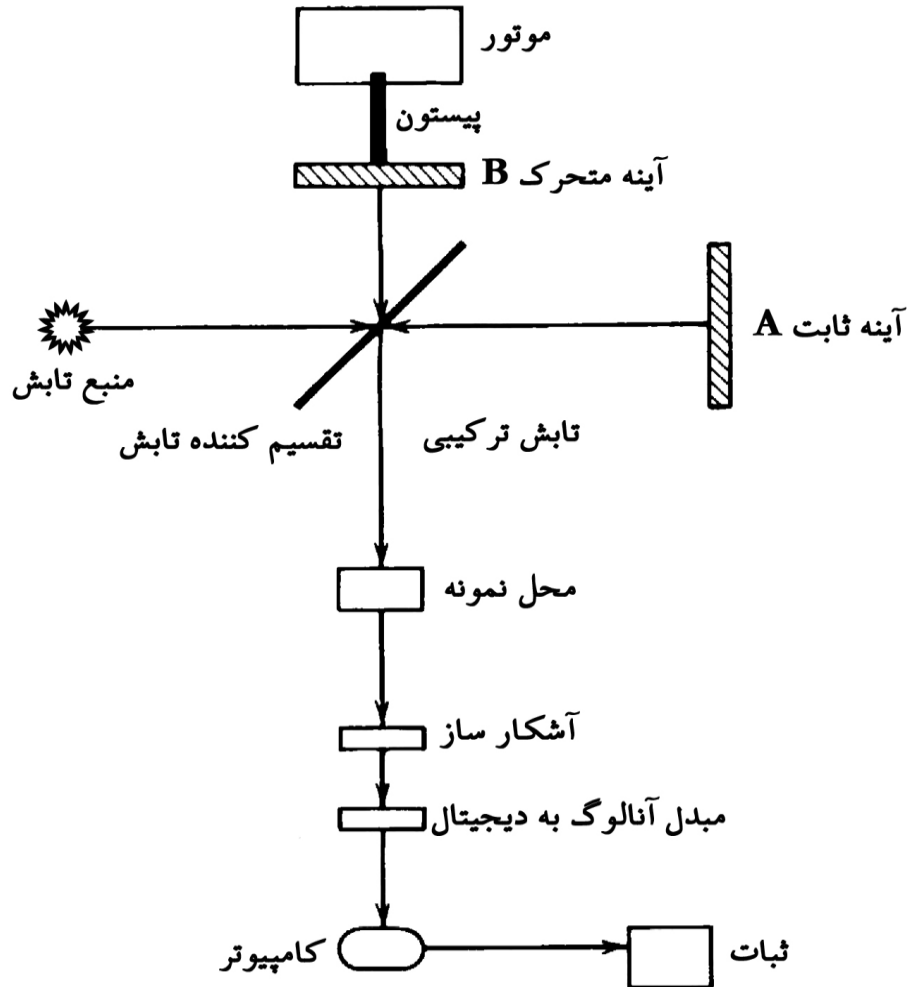


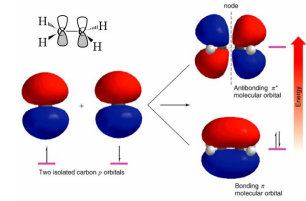
(ب)



تداخل سنج مایکلسون

Michelson Interferometer



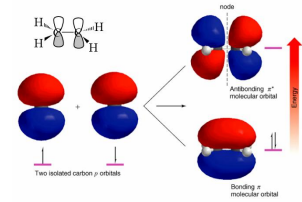


تداخل سنج مایکلسون

مثال

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

$$f_m = \frac{V}{1/5 \times 10^1} f_{ir} \quad f_m = \frac{0/5 \text{ cm/s}}{1/5 \times 10^1 \text{ cm/s}} \times 6/0 \times 10^{12} \text{ Hz} = 20 \cdot \text{Hz}$$



مزایای طیف تبدیل فوریه

➤ بهبود نسبت سیگنال به نویز (S/N)

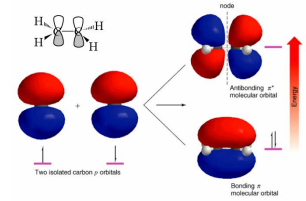
این مزیت که به بهبود نسبت سیگنال به نویز (S/N) در واحد زمان مربوط می شود و با ریشه دوم تعداد معدل گیریهای انجام شده متناسب است .

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

➤ افزایش سرعت، دقت و قدرت تفکیک

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

آماده سازی نمونه



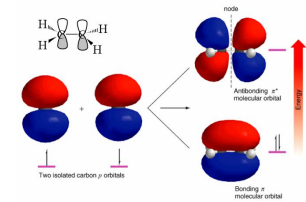
± نمونه های مایع

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

± نمونه های محلول

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

آماده سازی نمونه



برای انتخاب یک حلال مناسب باید به موارد

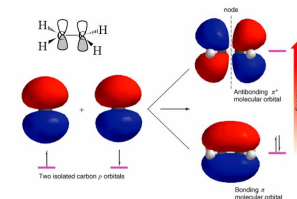
زیر دقت کرد:

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

نواحی شفاف حلالها و روغن های مل کننده

Wavelength (CM ⁻¹)											
3600	3200	2800	2400	2000	1800	1600	1400	1200	1000	800	600
3400	3000	2600	2200								
حلالها :											
کربن دی سولفید											
متیلن دی کلرید											
کلروفرم											
کربن تتراکلرید											
تتراکلراتیلن											
متیلن دی برمید											
برموفرم											
روغنهای مل کننده :											
نوجل											
هگزا کلرو بوتادین											
فلوروب											

آماده سازی نمونه



انواع مختلف سلولهای عبوری برای محلولها

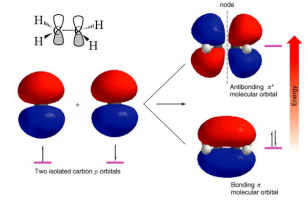
✚ سلولهای بدون منفذ و ضخامت ثابت

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

✚ سلولهای جدا شونده

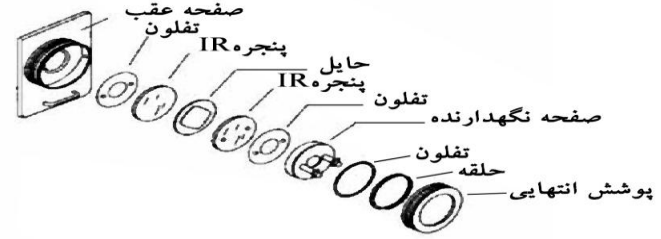
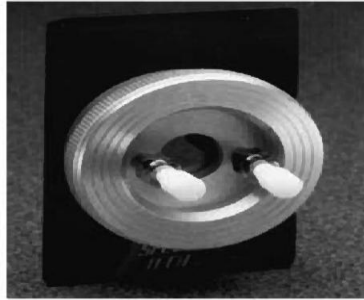
این سلولها، قابلیت باز و بسته شدن دارند و پنجره های آنها را می توان تمیز نمود.

آماده سازی نمونه

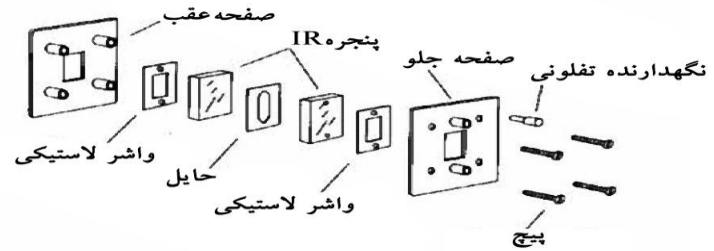
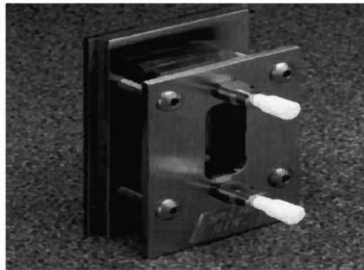


یک نوع سلول جدا شونده

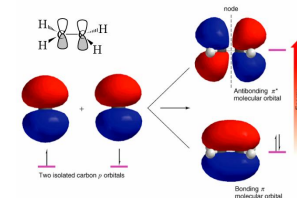
(الف)



(ب)



ضریب شکست

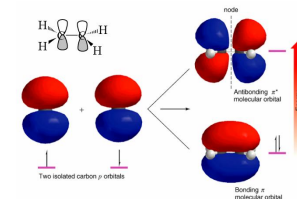


خلاصه خواص بعضی از مواد اپتیکی مورد استفاده در طیف بینی عبوری

مادون قرمز

خواص	ضریب شکست	گستره مورد استفاده (cm^{-1})	جنس پنجره
محلول در آب، به صورت جزئی در الکل، ارزان قیمت، به راحتی پولیش می‌شود، مقاومت پایین در مقابل شوکهای مکانیکی و گرمایی	۵/۱	۶۰۰-۴۰۰۰	NaCl
محلول در آب و الکل، به صورت جزئی در اتر حل می‌شود، مقاومت خوب در مقابل شوکهای مکانیکی و گرمایی، نمگیر	۵/۱	۴۰۰-۴۳۵۰۰	KBr
نامحلول در آب، مقاوم در مقابل بیشتر اسیدها و قلیاها، مات نمی‌شود، مفید برای فشارهای بالا	۴/۱	۹۰۰-۷۷۰۰۰	CaF ₂
نامحلول در آب، محلول در اسیدها و NH ₄ Cl، مات نمی‌شود، حساس نسبت به شوکهای مکانیکی و گرمایی	۵/۱	۸۰۰-۵۰۰۰۰	BaF ₂
خواصی شبیه NaCl، حل‌ناپذیر در آب دارد، نمگیر	۵/۱	۴۰۰-۳۳۰۰۰	KCl
محلول در اسیدها و قلیاها، نمگیر	۷/۱	۲۵۰-۴۲۰۰۰	CsBr
محلول در آب و الکل، نمگیر	۷/۱	۲۰۰-۴۲۰۰۰	CsI

آماده سازی نمونه



Solid Samples

Salt Pellets

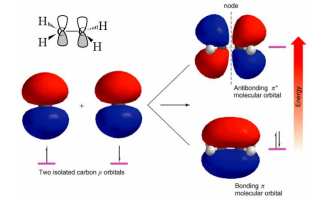
نمونه های جامد

قرص های فشرده نمک

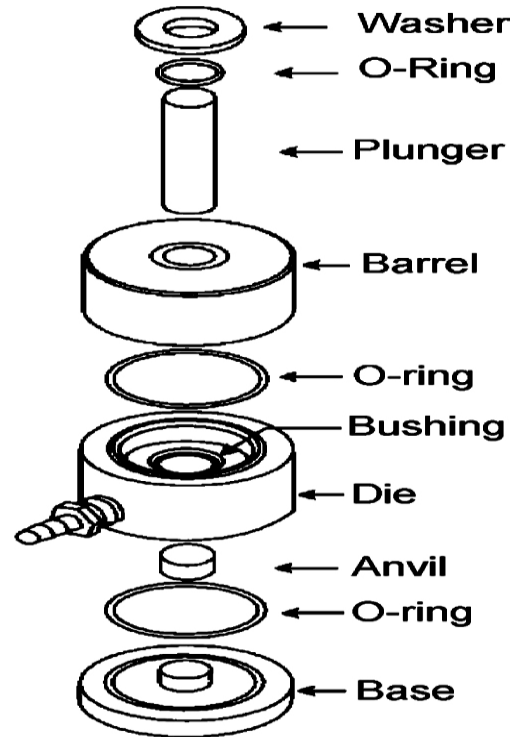
روش تهیه قرص KBr

- **2mg** ~ نمونه جامد را با **300 mg KBr** مخلوط کنید و به خوبی بسایید تا یک مخلوط نرم همگن به دست آید.
- سیلندر قالبگیر را با مخلوط پر کنید و وسیله قالبگیری را در سیستم تحت فشار هیدرولیک قرار دهید.
- سیستم را به مدت دو دقیقه تحت خلا قرار دهید تا هوای دیسک خارج شود.
- فشار سیستم را افزایش دهید (**8000-20000 psi**). بعد از تقریباً یک دقیقه فشار را به آهستگی کاهش دهید.
- به آرامی خلا را بشکنید و وسیله قالبگیر را خارج کنید.
- قطعات وسیله قالبگیر را از هم جدا کنید و قرص **KBr** را از آن خارج کنید.

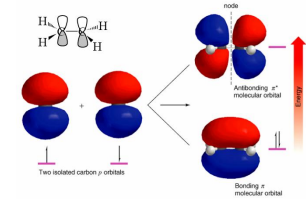
آماده سازی نمونه



وسیله قالبگیری قرص KBr



آماده سازی نمونه

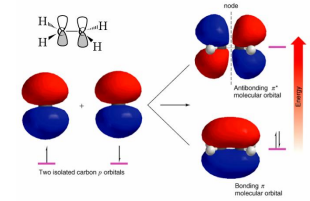


Mull

روش آمیختن با مول

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

آماده سازی نمونه

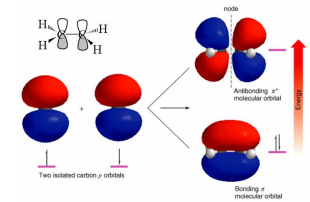


Film

فیلمها

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

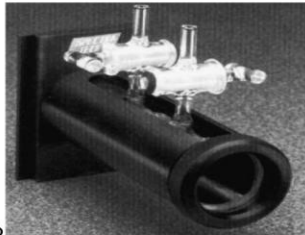
آماده سازی نمونه



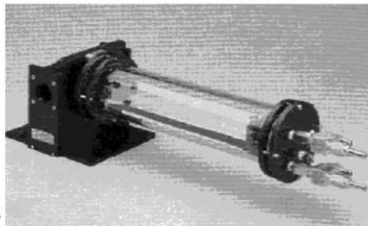
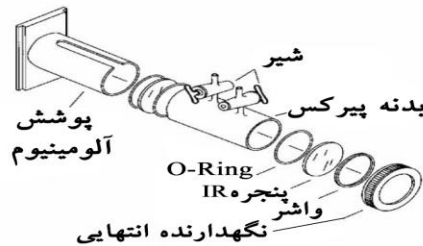
Gas

نمونه های گازی

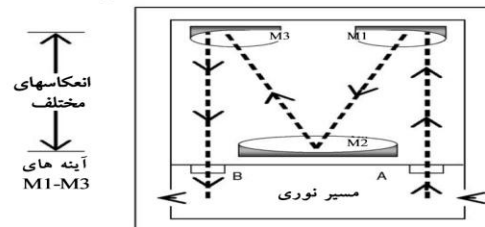
چگالی گازها چندین مرتبه از مایعها کمتر می باشد به همین علت مسیر نوری در سلولهای گازی باید به مراتب بزرگتر باشد. عموماً از سلولهایی با مسیر نوری 10cm یا بزرگتر استفاده می شود .



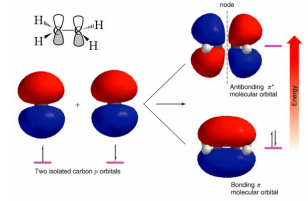
(الف)



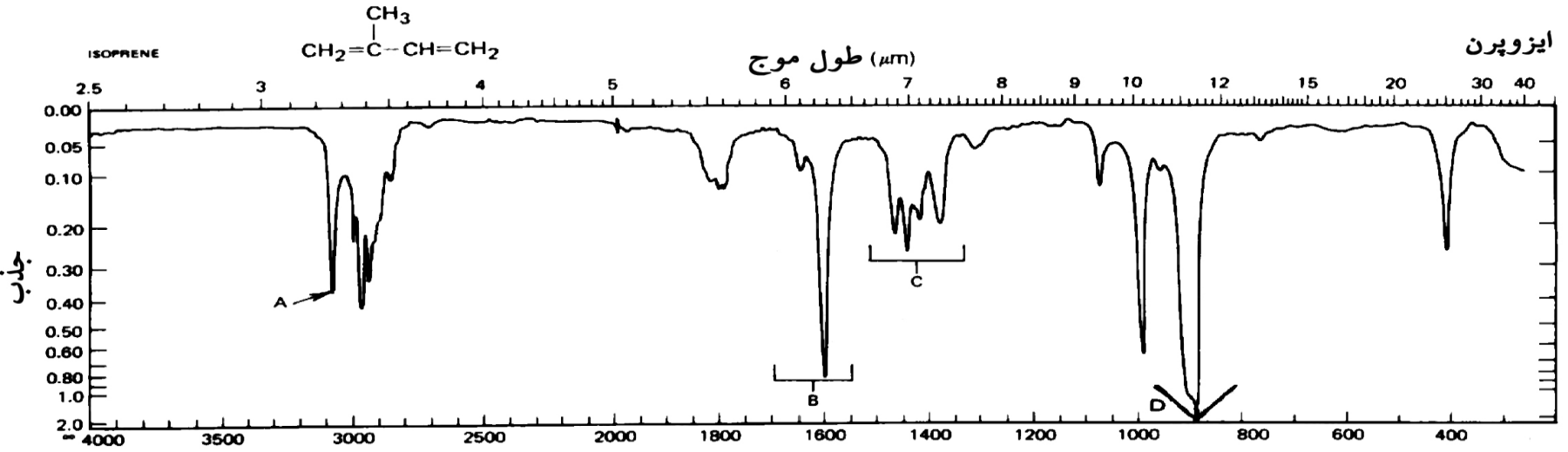
(ب)



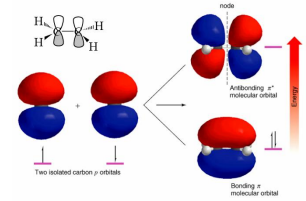
یک نمونه طیف IR



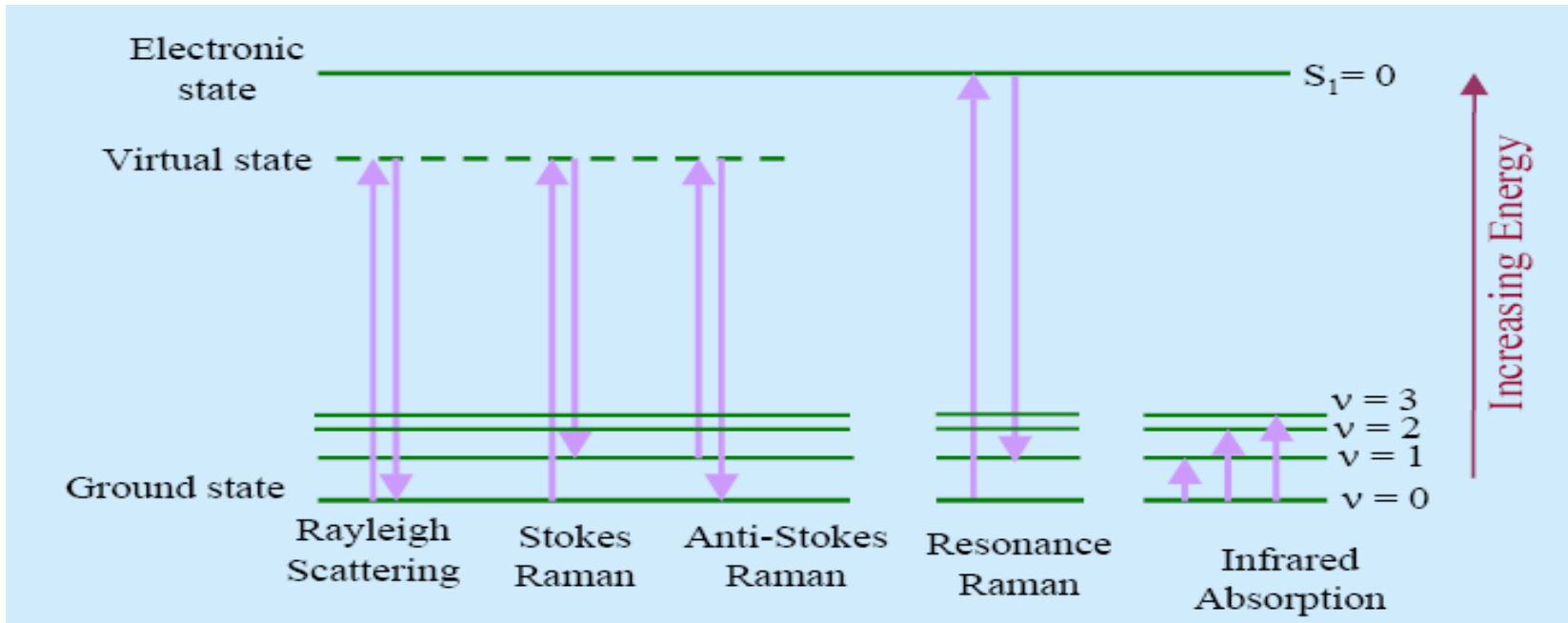
طیف IR ایزوپرن



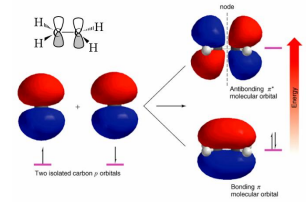
طیف بینی رامان



منشاء خطوط رامان استوکس، آنتی استوکس و رزونانس



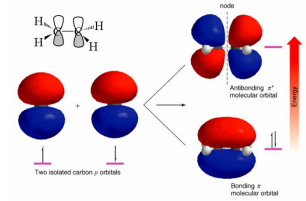
طیف بینی رامان



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

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

ارتعاشهای فعال در رامان

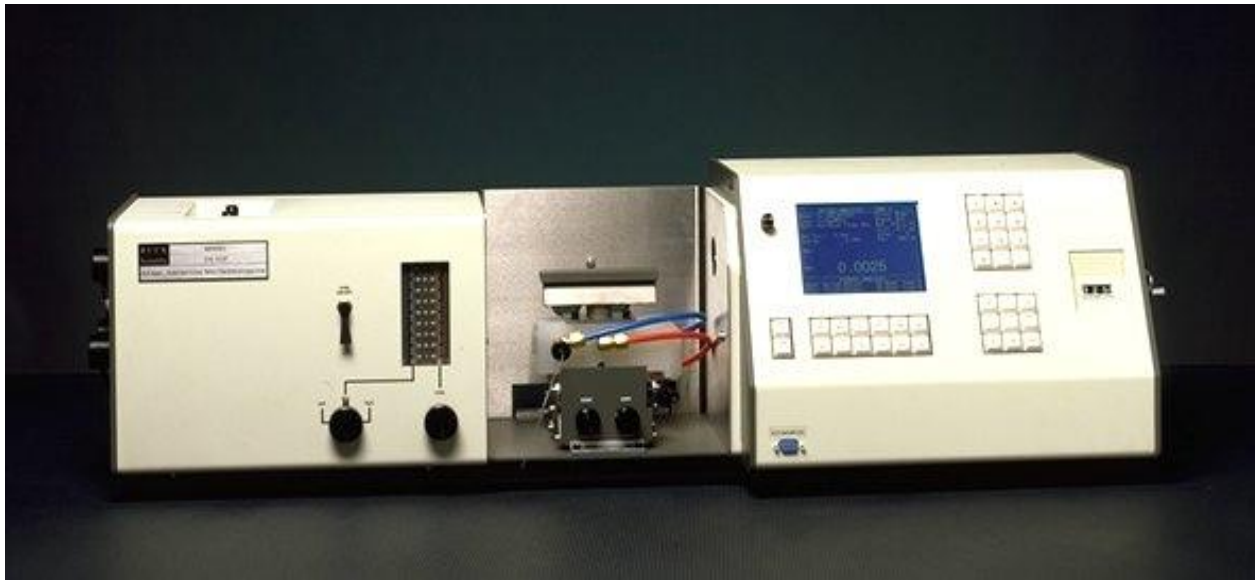


تنها ارتعاشهایی که باعث تغییر در قطبش پذیری مولکول می شوند، خطوط رامان ایجاد می کنند.

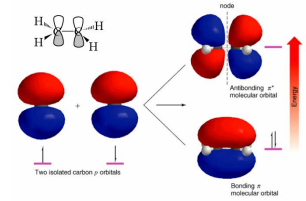
قطبش پذیری خاصیتی از مولکول است که به سهولت برهم خوردگی و اختلال توزیع الکترونی مولکولی مربوط می شود.



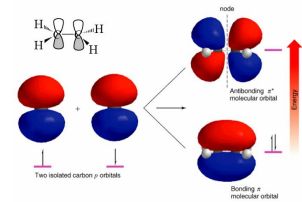
طیف سنجی جذب اتمی، نشر اتمی و فلورسانس اتمی



هدف از این فصل



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



مقدمه ای بر طیف سنجی اتمی

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

طیف سنجی جذب اتمی

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

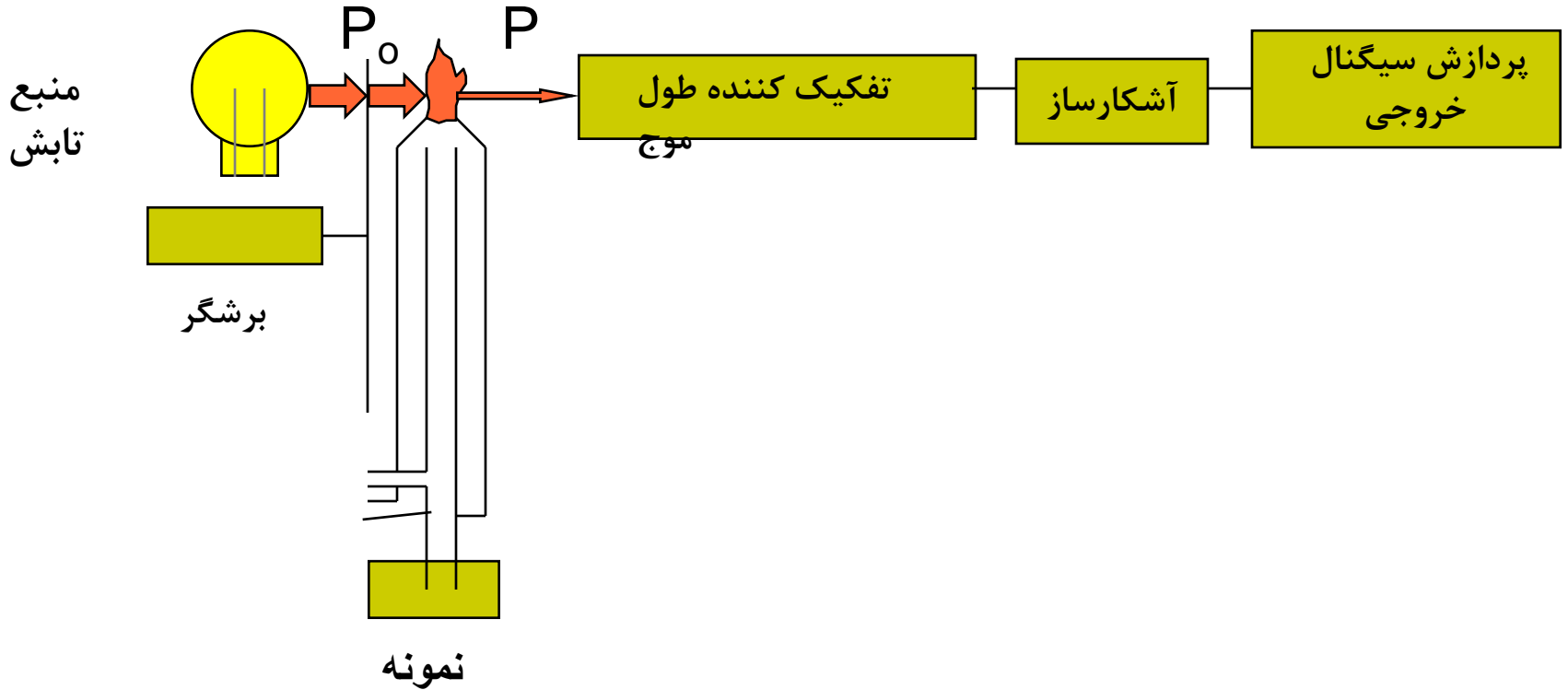
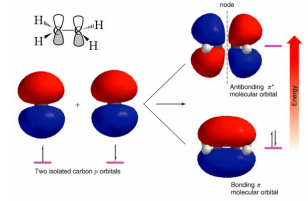
طیف سنجی نشر اتمی

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

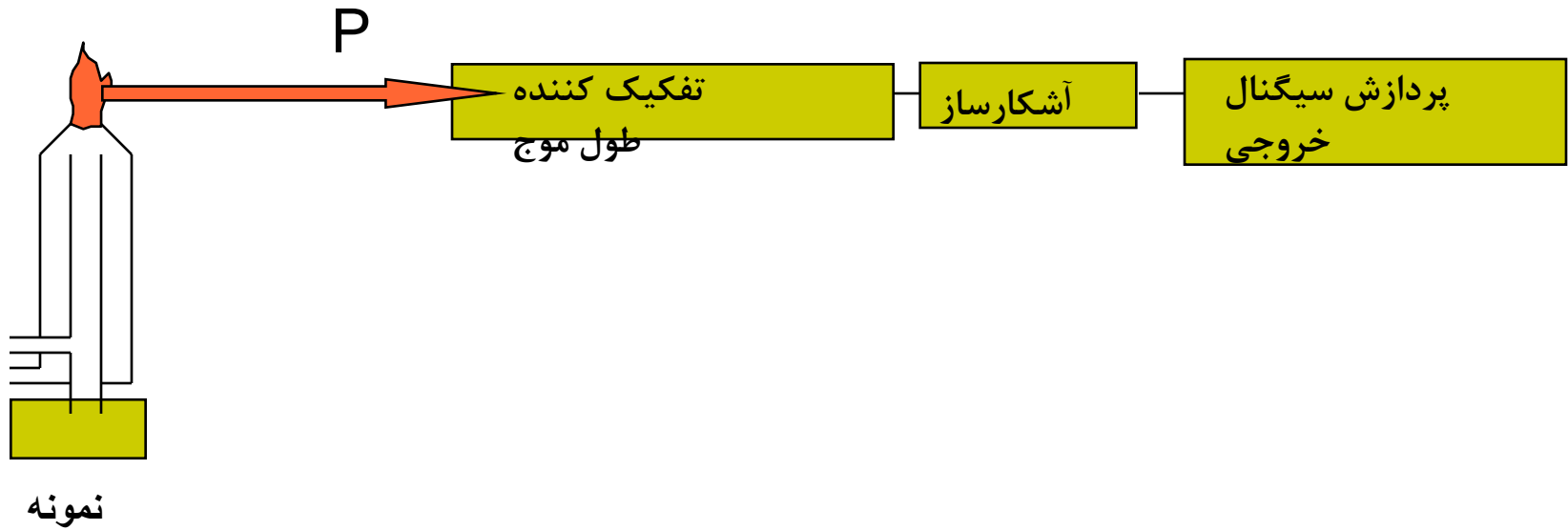
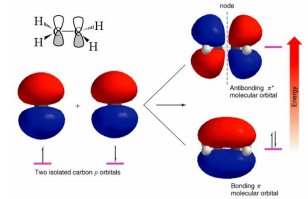
حد آشکارسازی

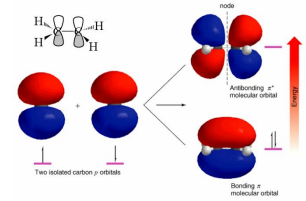
قانون بیر- لامبرت

طیف سنجی جذب اتمی

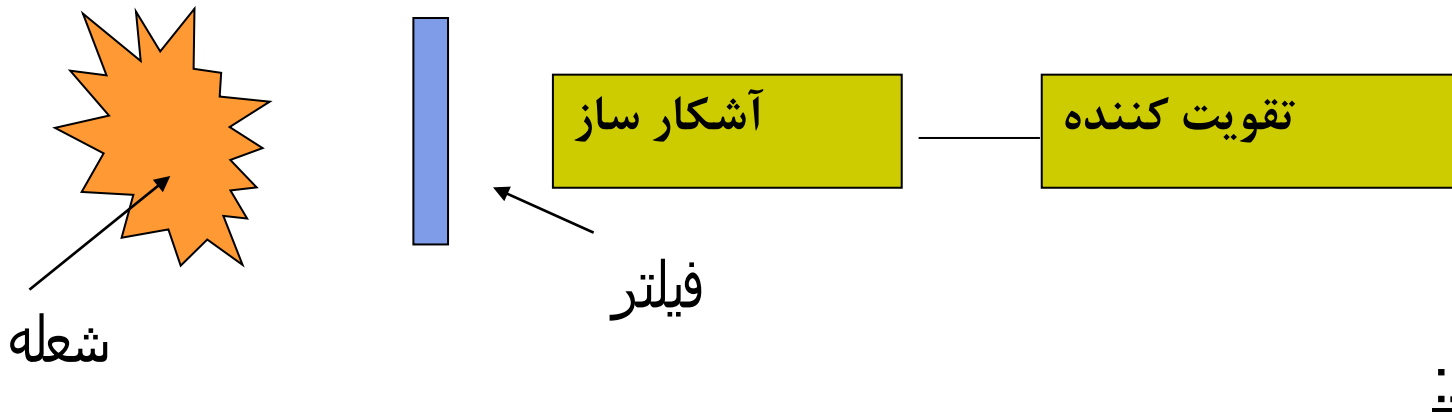


نشر شعله ای





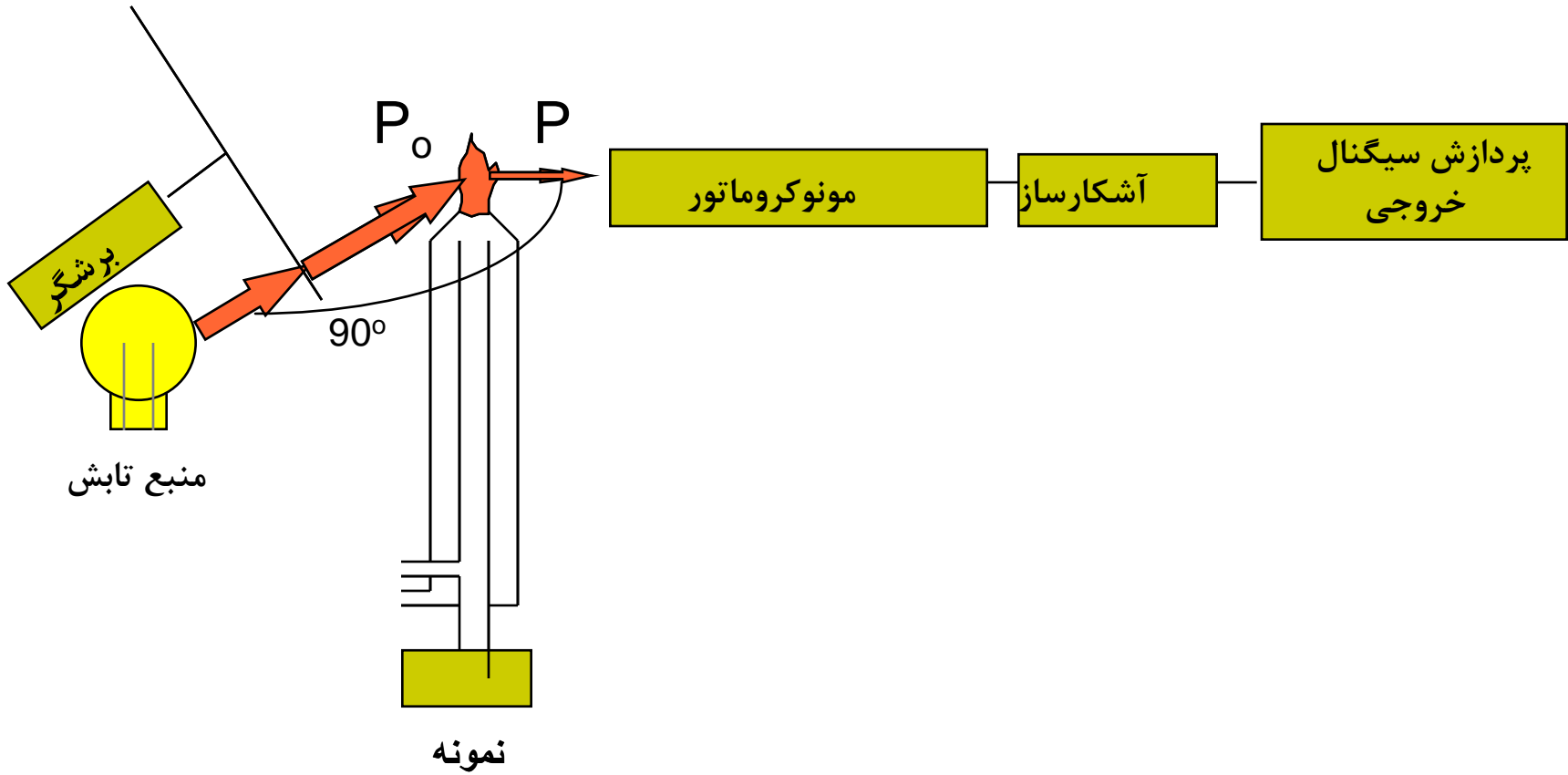
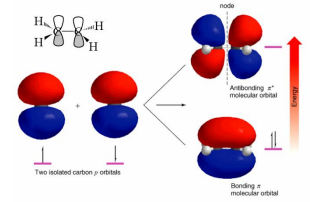
Flame Atomic Emission Spectrometry (Flame Photometry)



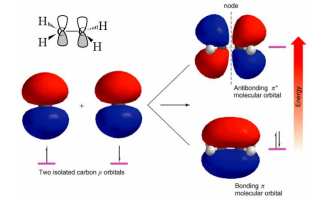
کاربرد:

اندازه گیری سدیم و پتاسیم در نمونه های کلینیکی

طیف سنجی فلورسانس اتمی

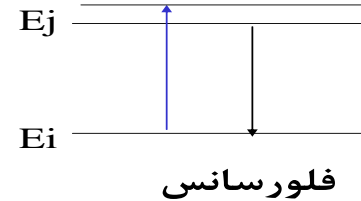
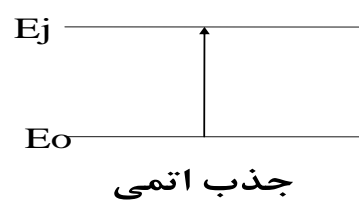
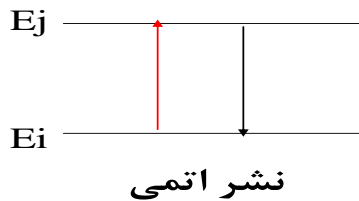


طیف اتمی

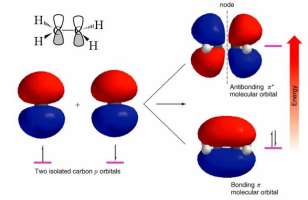


طیف اتمی نتیجه برهمکنش تابش الکترومغناطیس با ماده می باشد

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

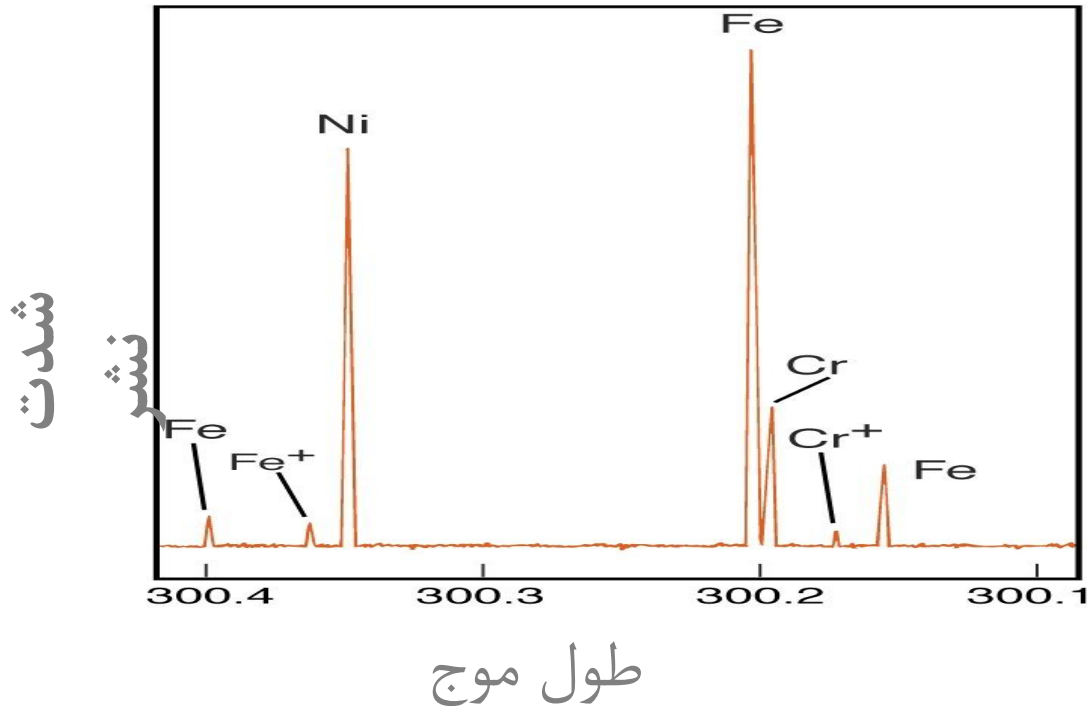


پهنای خطوط طیفی

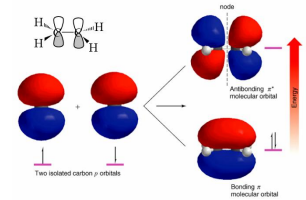


خطوط طیفی در طیف اتمی از نظر تئوری به طور نامحدودی باریک می باشند زیرا:

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



پهنای خطوط طیفی



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

■ اثر داپلر:

این اثر به علت سرعت بالای اتم در گاز می باشد

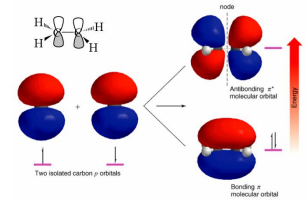
■ اصل عدم قطعیت هایزنبرگ:

این فاکتور مربوط به طول عمر کوتاه حالت برانگیخته می باشد (ثانیه

■ 10^{-9} اثر فشار:

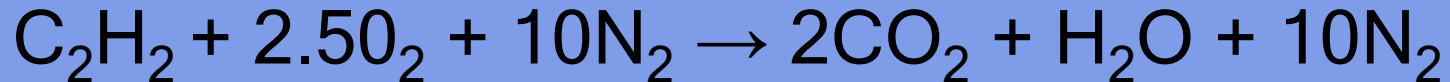
این اثر به برخورد اتمها و از دست دادن انرژی آنها مربوط می شود.

انواع اکسیدانت / سوخت

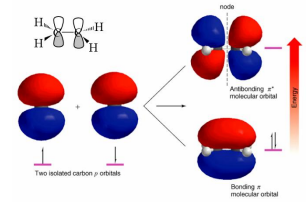


air/acetylene

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



انواع اکسیدانت / سوخت

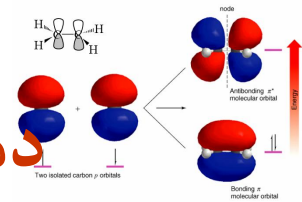


nitrous oxide/acetylene

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

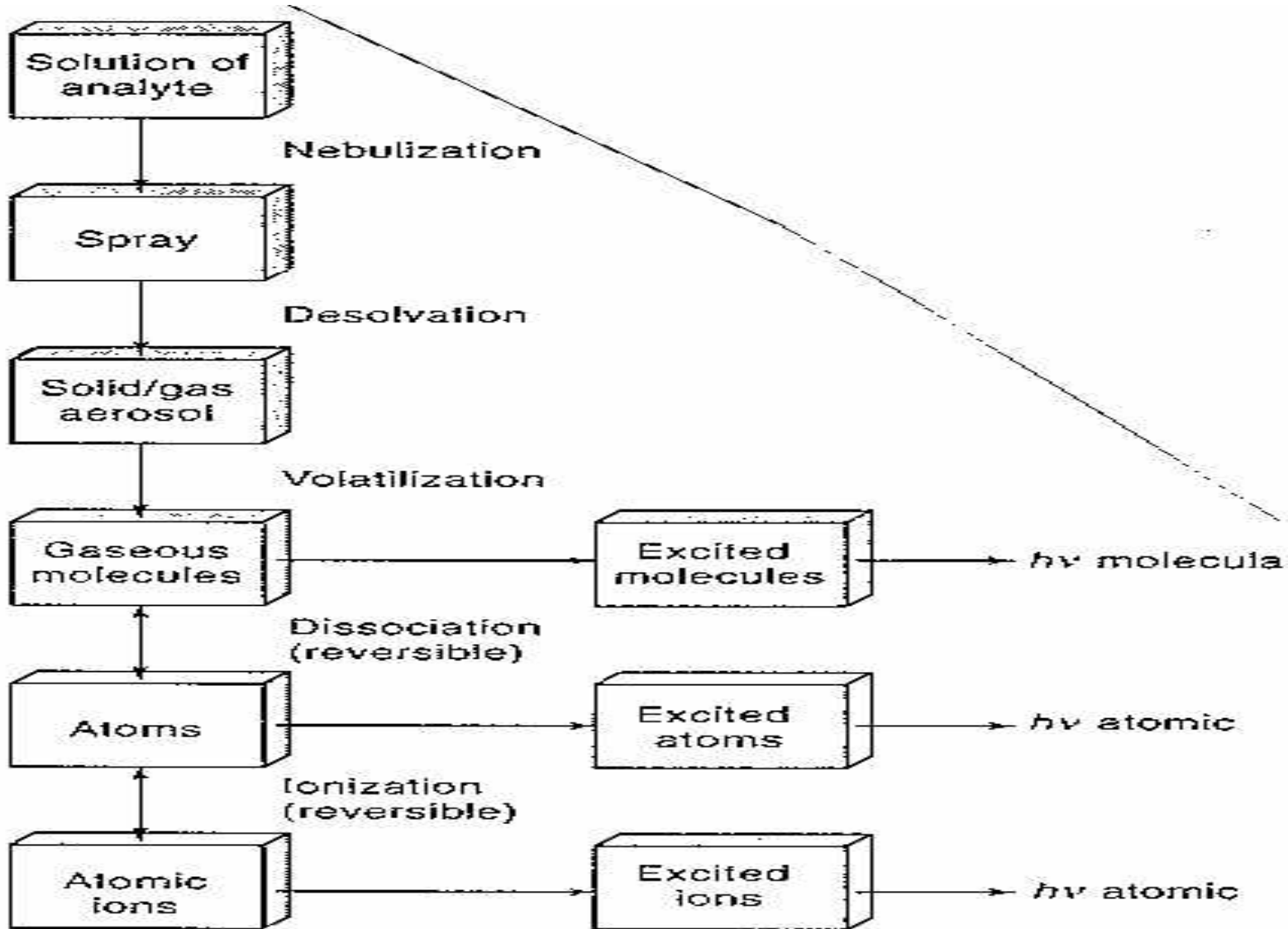
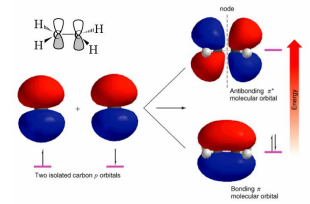


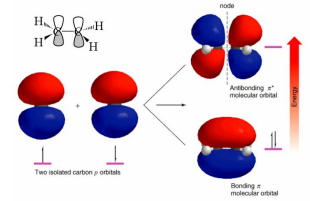
دمای شعله با توجه به نوع سوخت



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

مراحل و فرایندهای تشکیل اتم





مراحل و فرایندهای تشکیل اتم

محلول MX

nebulisation

قطره های ریز aerosol

solvent evaporation

نمک MX

vaporization

مولکولهای MX

Dissociation

اتم های M

فرایندهای
شعله

M^*

تحریک شده

M^+

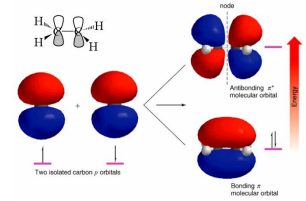
یونیزه شده

MX

تشکیل ترکیب

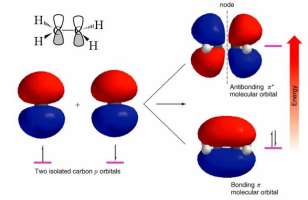


مراحل و فرایندهای تشکیل اتم



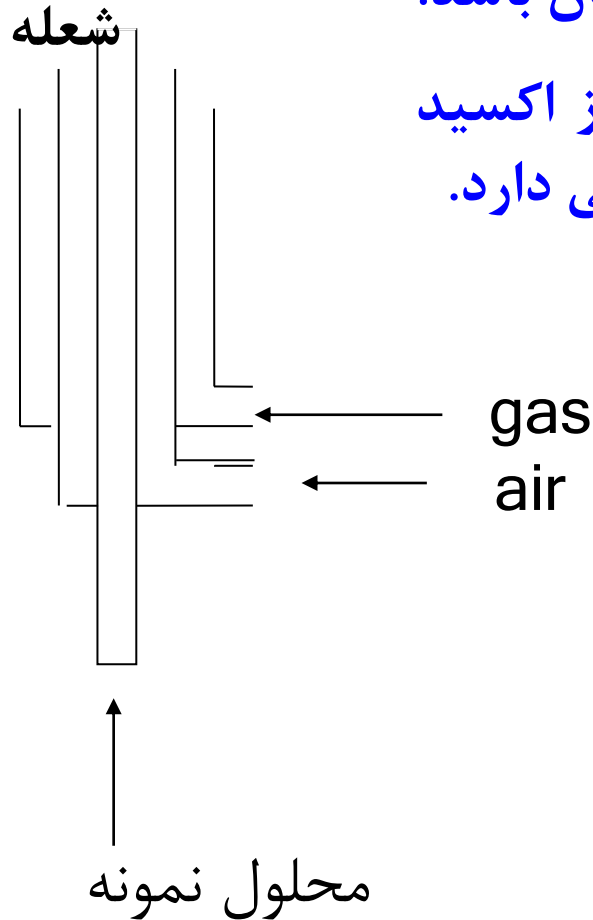
- انتقال محلول
- ریزکنندگی نمونه
- انتقال ذرات ریز
- حذف حلال
- تبخیر
- تعادل بین ذرات تبخیر شده

انتقال محلول



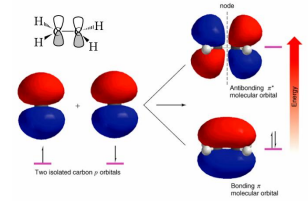
■ سرعت انتقال نمونه و استاندارد باید یکسان باشد.

■ سرعت انتقال نمونه به سرعت جریان گاز اکسید کننده، گرانی و کشش سطحی نمونه بستگی دارد.



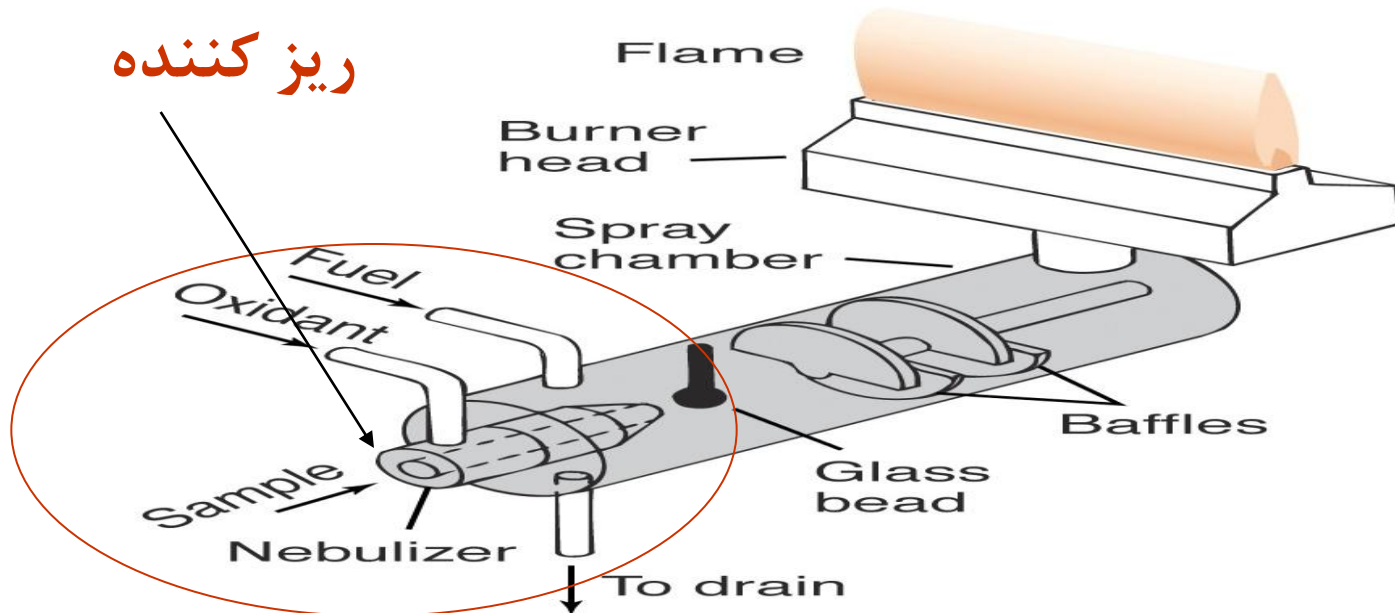
Nebuliser

ریز کنندگی نمونه

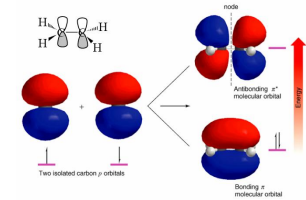


■ در این تبدیل محلول به ذرات ریز و غبار مانند انجام می شود.

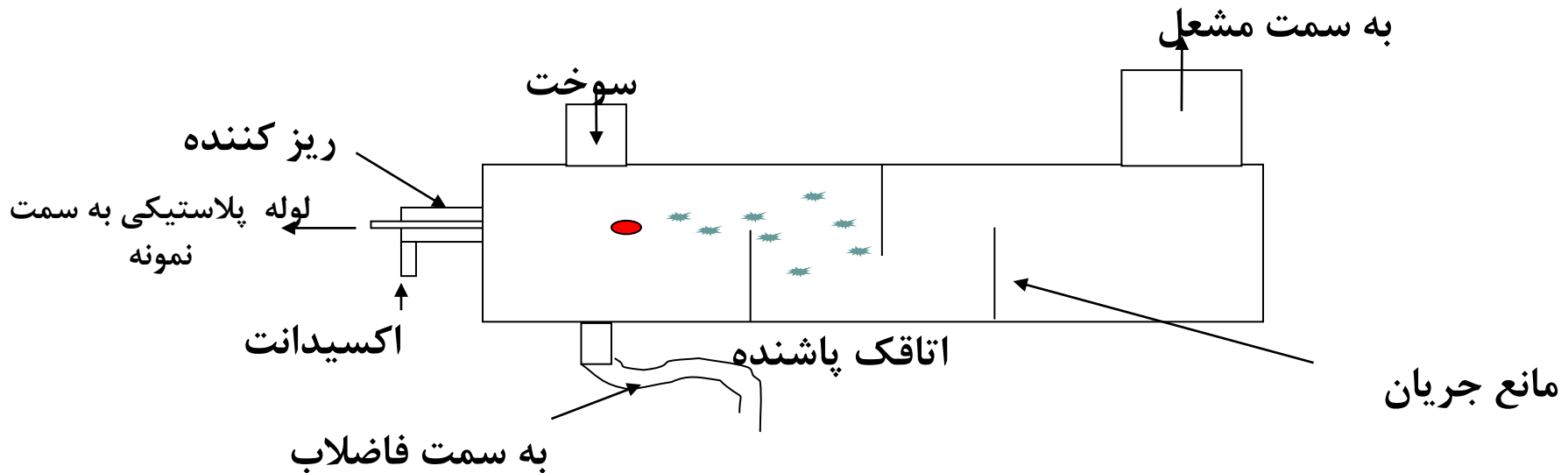
■ معمولاً از یک ریز کننده بادی هم مرکز استفاده می شود.



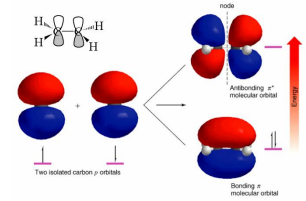
انتقال ذرات ریز



با مانع‌هایی که در اتاقک پاشنده وجود دارد تنها ذرات بسیار ریز به شعله می‌رسند و ذرات و قطرات درشت حذف می‌گردند.

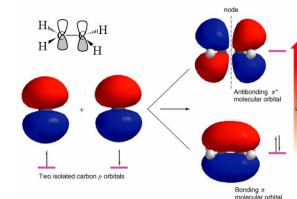


حلال زدایی



- اولین مرحله در شعله حلال زدایی می باشد.
- سرعت حلال زدایی بستگی به عواملی مانند اندازه ذرات، نوع حلال، سرعت ذرات، نوع و ترکیب شعله و درجه حرارت دارد.

تبخیر



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

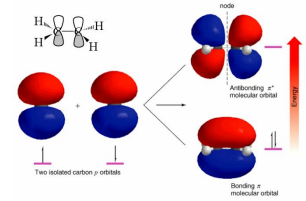
مثال:

تداخل فسفات در نشر کلسیم

تداخل Al در جذب منیزیم

- راههای کاهش تداخل های تبخیری عبارت است از:
افزایش نمکهای La یا Sr
افزایش یک عامل کمپلکس دهنده

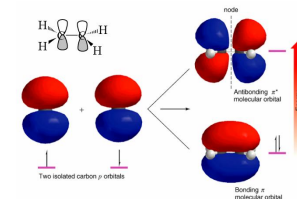
تعادل بین اجزاء تبخیر شده



■ در این مرحله تداخل یونی شدن صورت می گیرد.

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

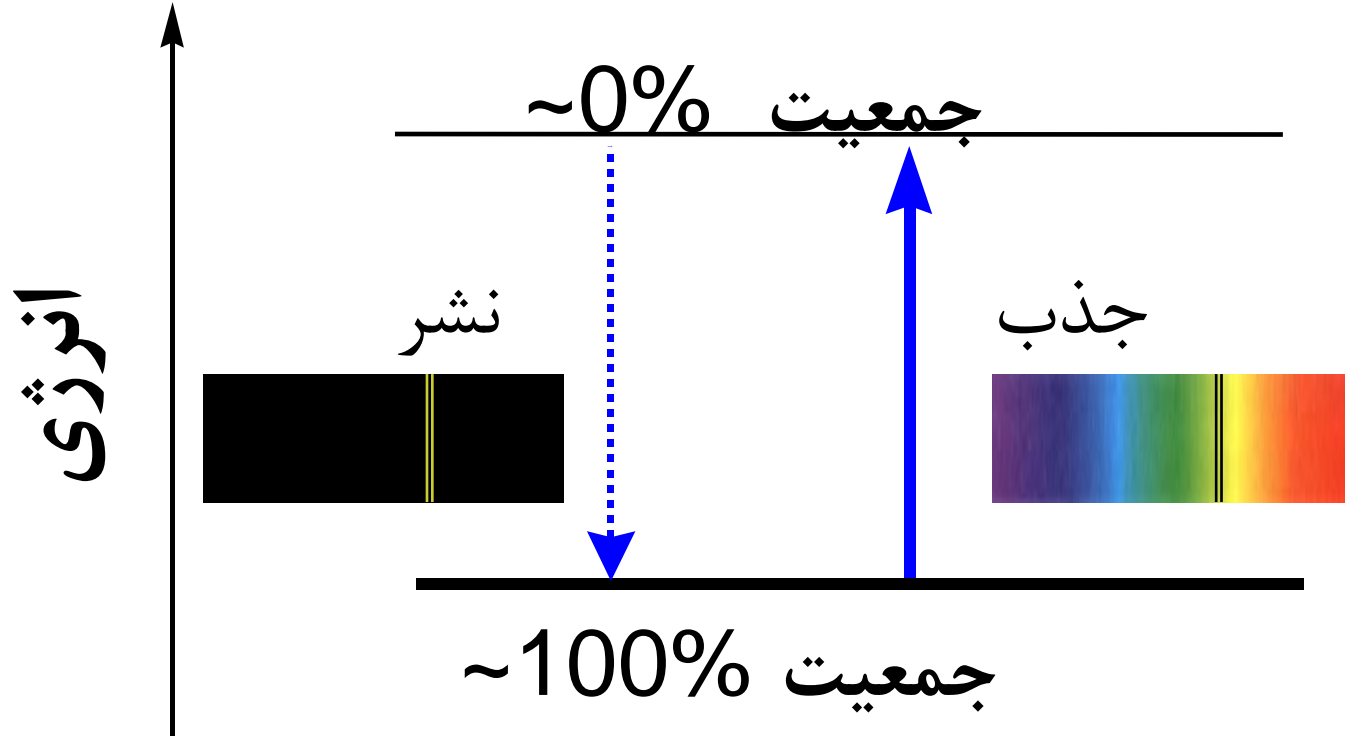
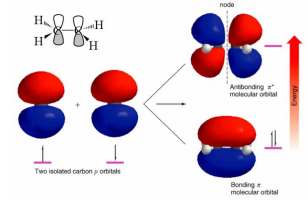
یونیزاسیون در شعله



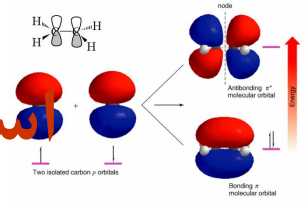
$$K = \frac{[M^+][e^-]}{[M]} = \left(\frac{x^2}{1-x} \right)$$

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

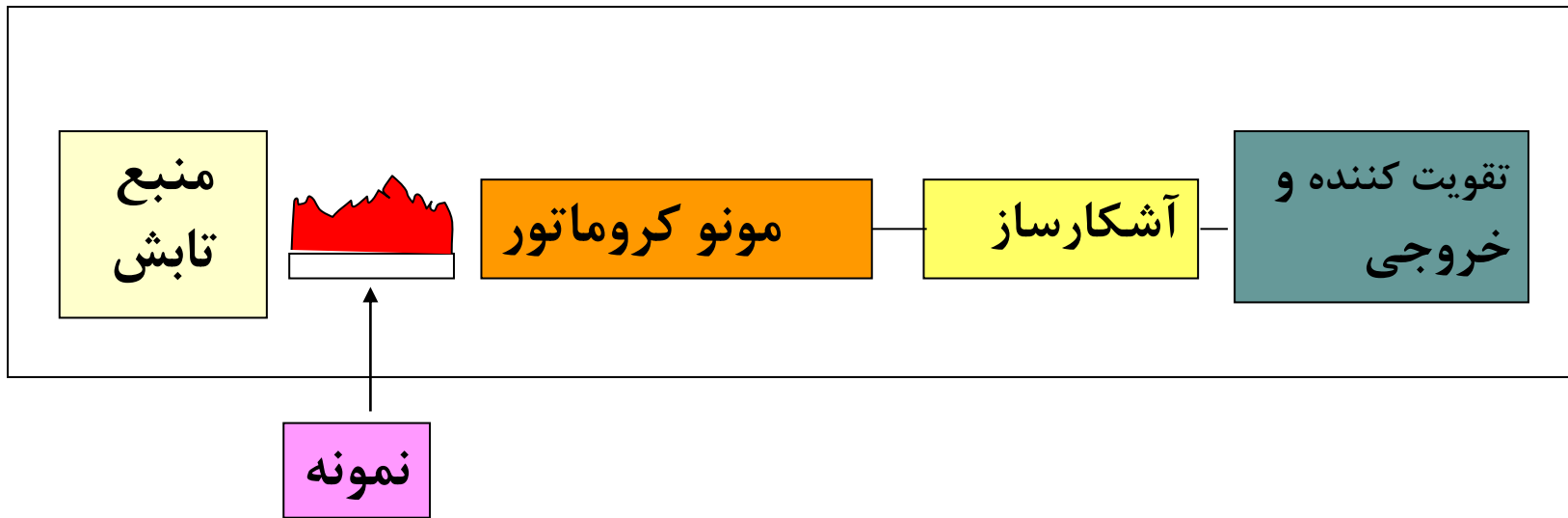
جذب و نشر اتمی



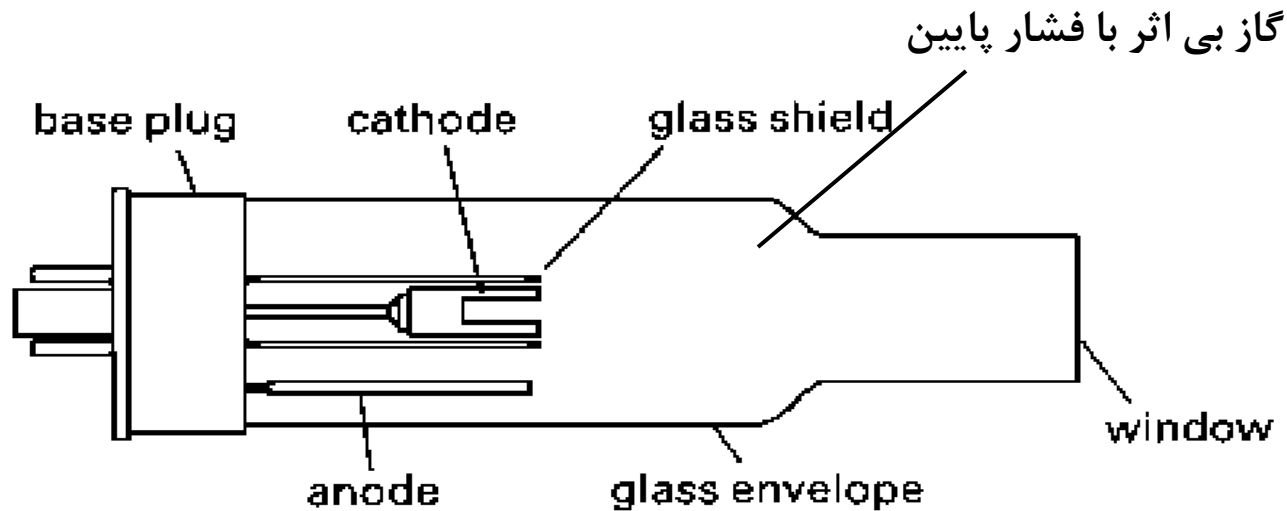
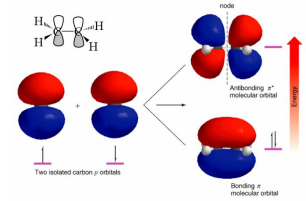
اسپکترومتری جذب اتمی شعله ای



طرح کلی یک طیف سنج جذب اتمی



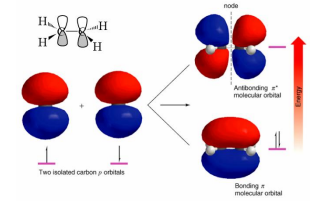
Hollow cathode lamp



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

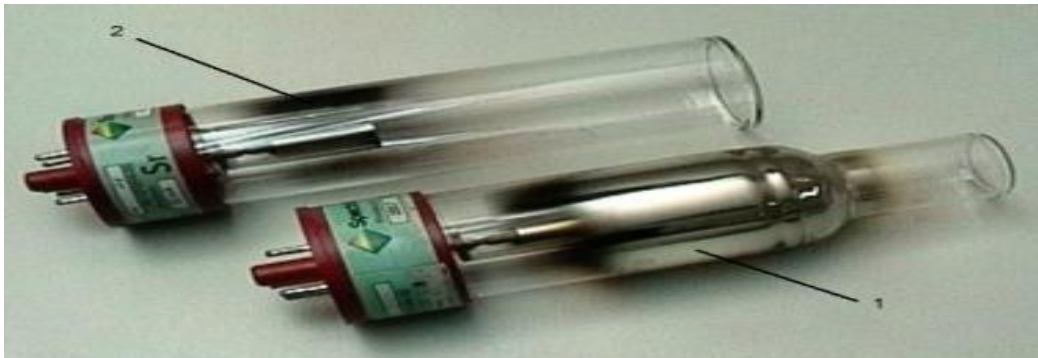


لامپ کاتد توخالی

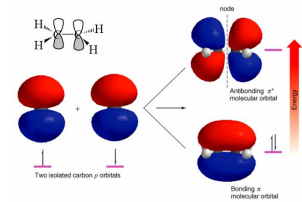


■ برای لامپ کاتد توخالی تکفام سازی موردنیاز است که فقط بتواند خط طیفی را از لامپ جدا کند.

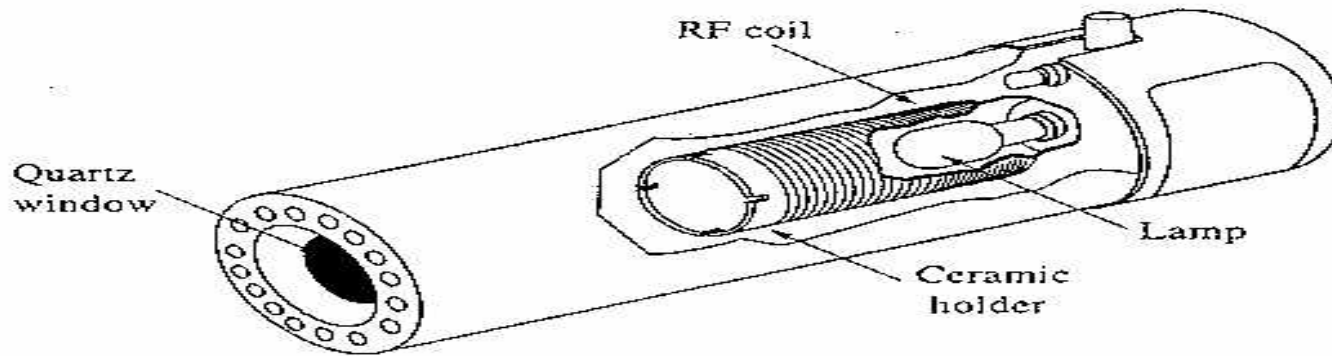
■ در صوتیکه در روش **AAS** از یک منبع پیوسته مانند لامپ دوتریم استفاده کنیم حساسیت و دقت اندازه گیری به شدت کاهش می یابد.



لامپهای تخلیه بدون الکترود

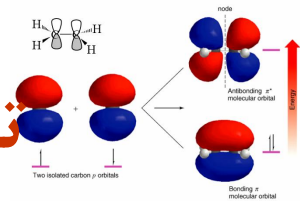


Electrodeless Discharge Lamp



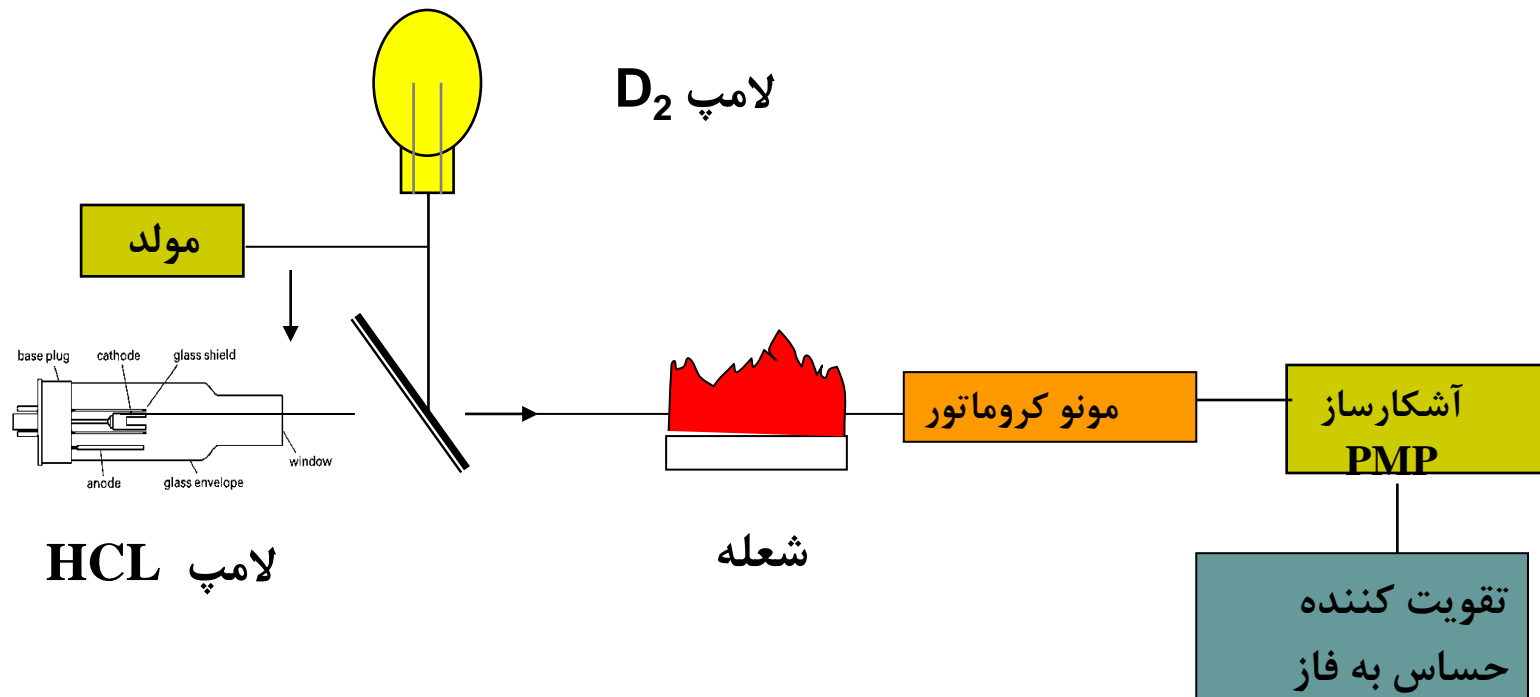
در این روش مقدار کمی از عنصر موردنظر یا نمک آن را همراه مقدار کمی گاز بی اثر در داخل یک حباب کوارتز در داخل یک استوانه سرامیکی که دور آن یک تشدید کننده پیچانده شده قرار می دهند. هنگامی یک میدان رادیوفرکانس اعمال شود انرژی حاصل گاز بی اثر را یونی کرده و اتمهای فلز داخل حباب را تحریک می کند و طیف نشری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

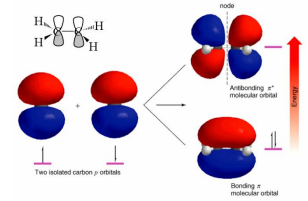
تصحیح جذب زمینه به وسیله لامپ دو تریوم



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

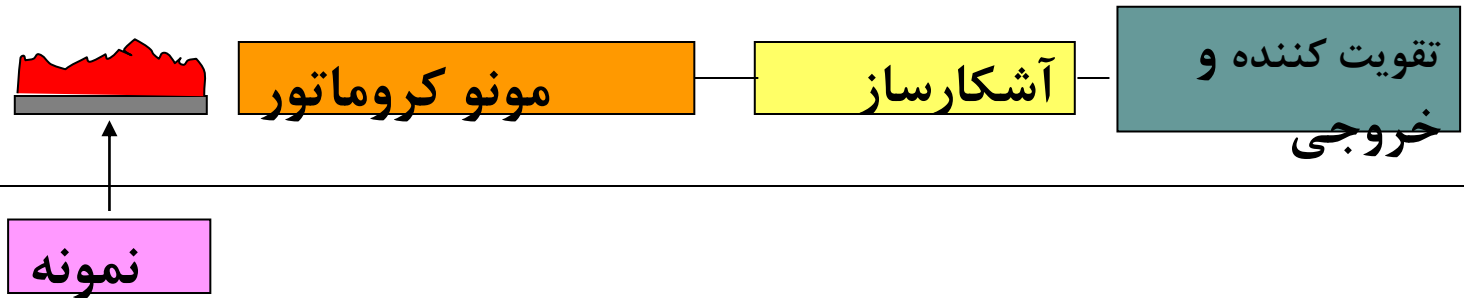
■ علامت HCL نشان دهنده جذب نمونه و جذب زمینه و علامت D_2 مربوط جذب زمینه می باشد بنابراین اختلاف این دو مربوط به جذب اتمی نمونه می شود.



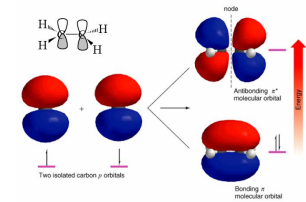


اسپکترومتری نشر اتمی

طرح کلی یک طیف سنج نشر اتمی



توزیع بولتزمان

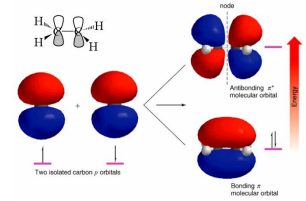


انرژی اتمی

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

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

مثال



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

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

ابتدا ΔE را از رابطه زیر حساب می کنیم:

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

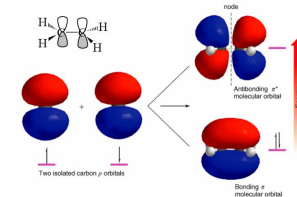
$$\Delta E = (6.626 \times 10^{-34} \times 3.00 \times 10^8) / 589 \times 10^{-9}$$

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

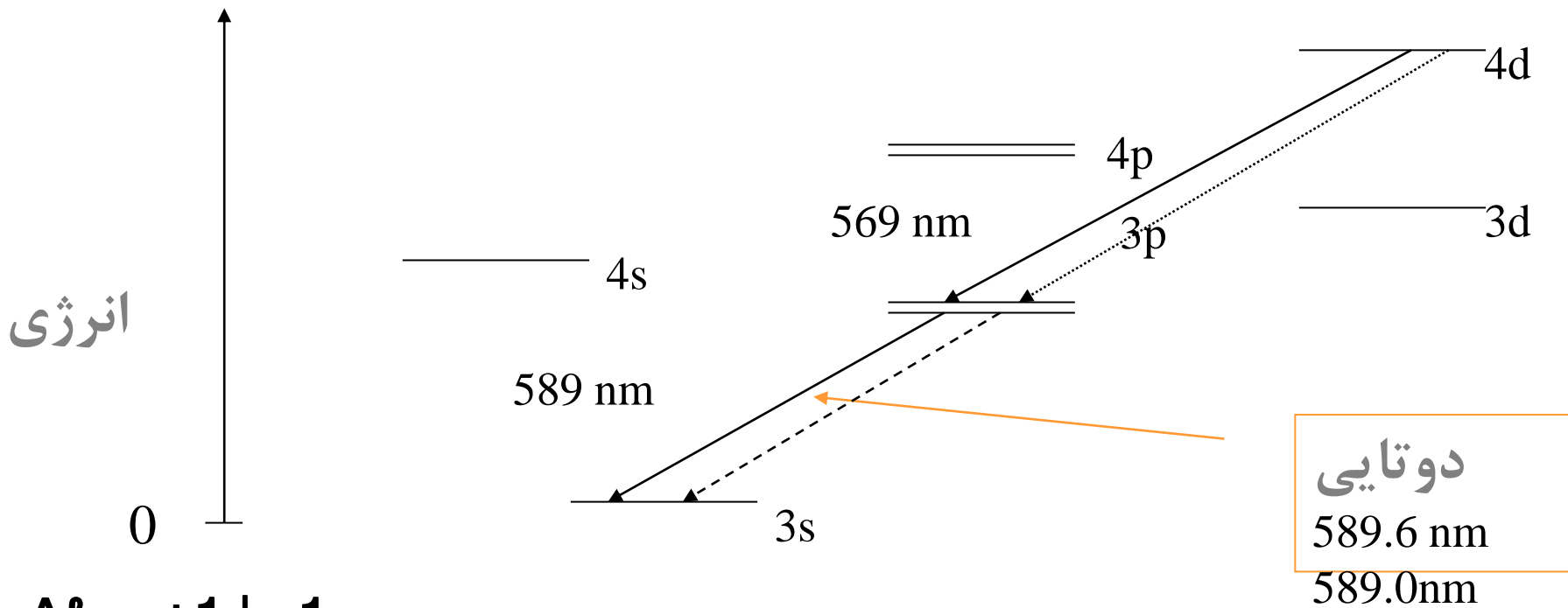
$$N_i/N_0 = 2 \exp - ((3.37 \times 10^{-19} / (1.38 \times 10^{-23} \times 2500)))$$

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

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



دیاگرام سطح انرژی برای اتم سدیم



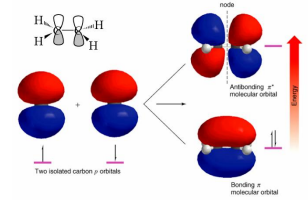
$$\Delta l = +1 \text{ یا } -1$$

عبارت $\Delta l = +1$ یا -1 یعنی چه؟

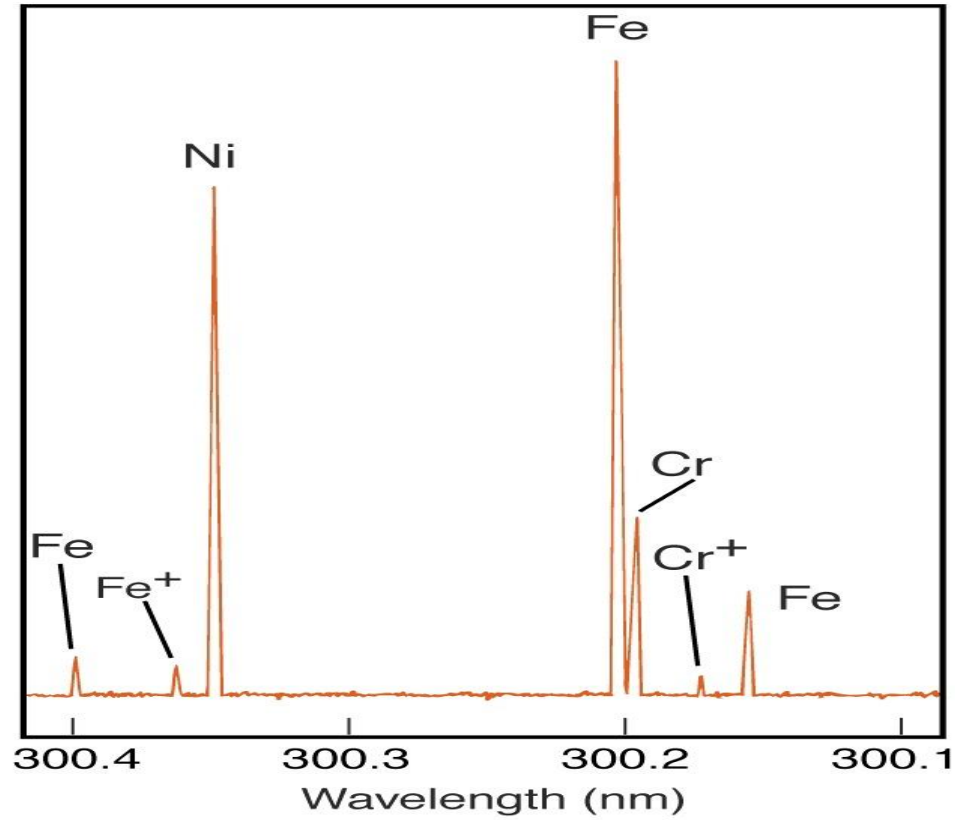
یک الکترون تنها میتواند بین سطوح فرعی انرژی حرکت نماید:

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

طیف نشری

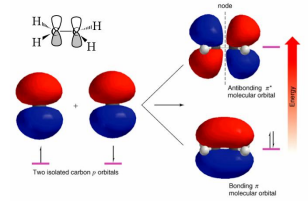


شدت
نشر



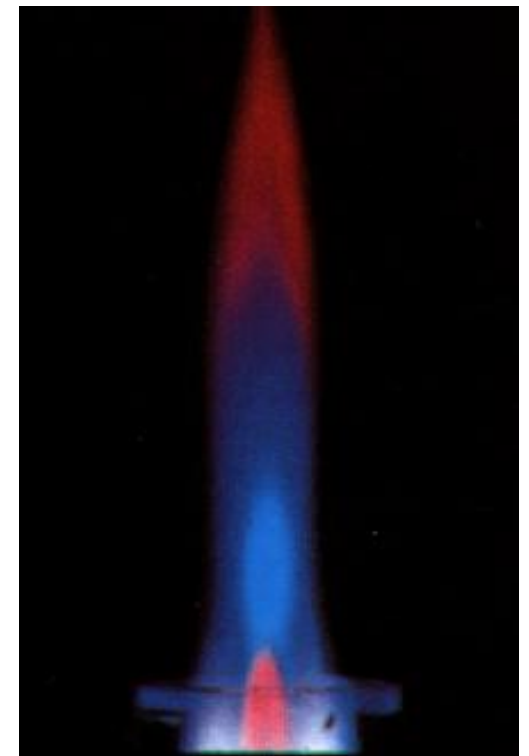
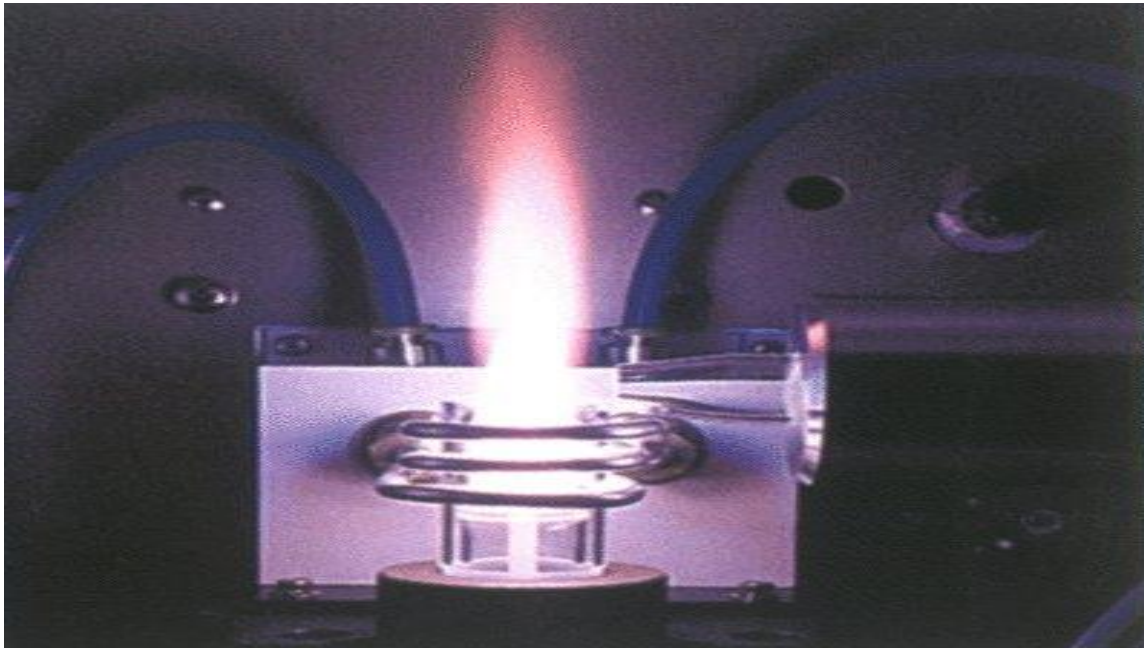
Plasmas

پلازما



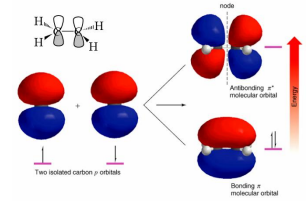
■ یک منبع برای اتمیزه کردن نمونه پلازما می باشد که در روش نشری استفاده می شود.

■ پلازما یک گاز داغ شامل اتم، یون و الکترون آزاد می باشد.



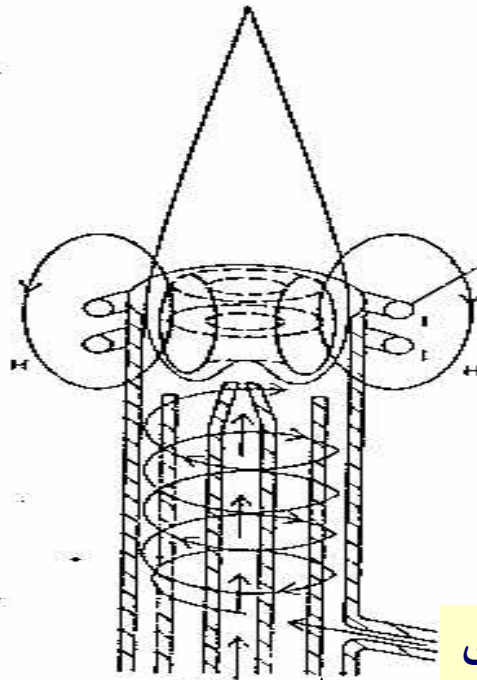
پلاسمای جفت شده القایی

Inductively Coupled Plasma



نمایی از یک مشعل ICP

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

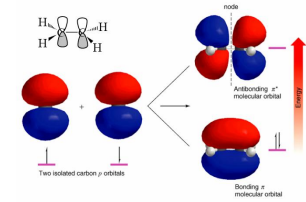


جریان سیم
پیچ RF

میدان آهن ربایی

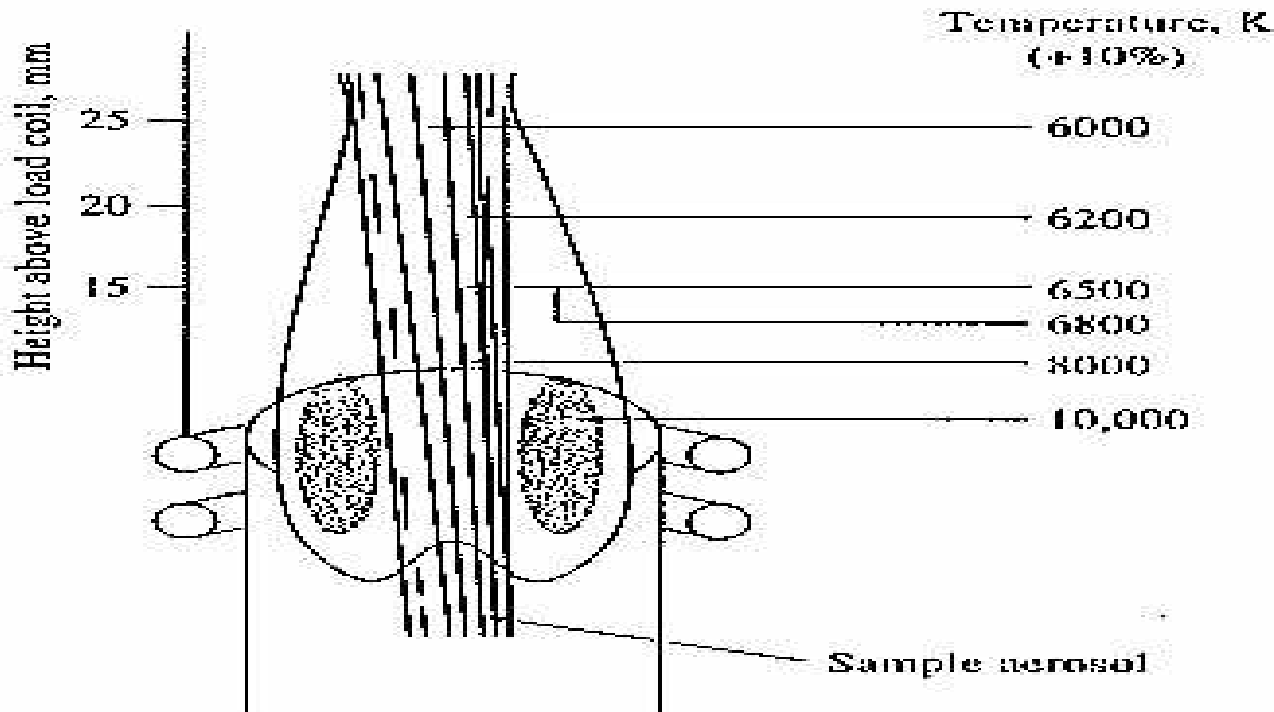
جریان ارگون یا نیتروژن برای
خنک کردن پلازما

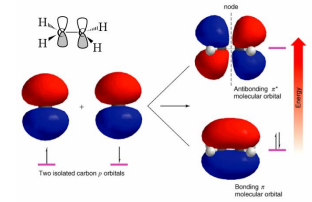
ورود آئروسول



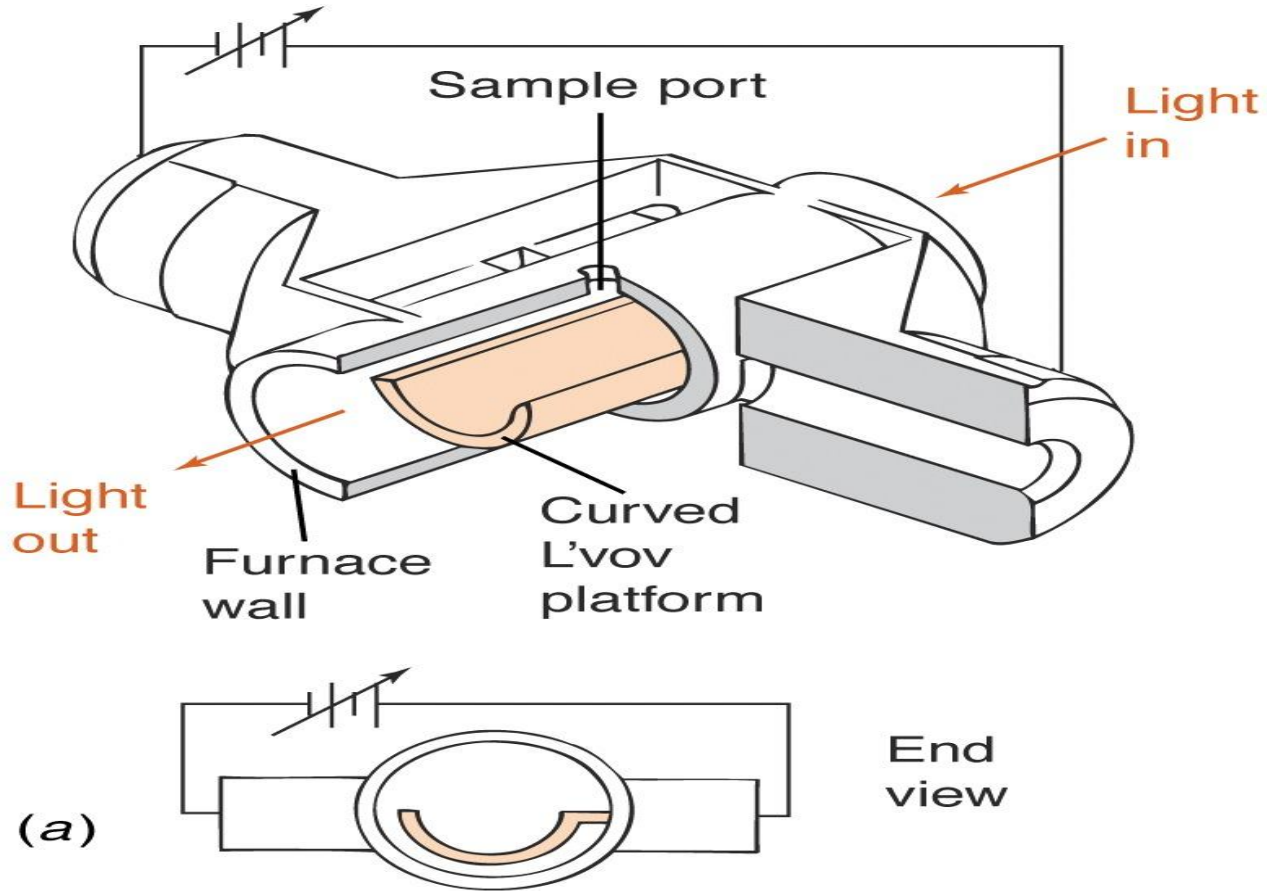
ICP: Inductively Coupled Plasma

دمای بسیار بالای پلاسما ($8000 - 10000\text{ K}$) باعث کاهش تداخلهای شیمیایی و نویز دستگاه می شود.

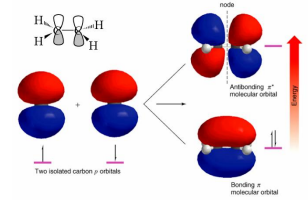




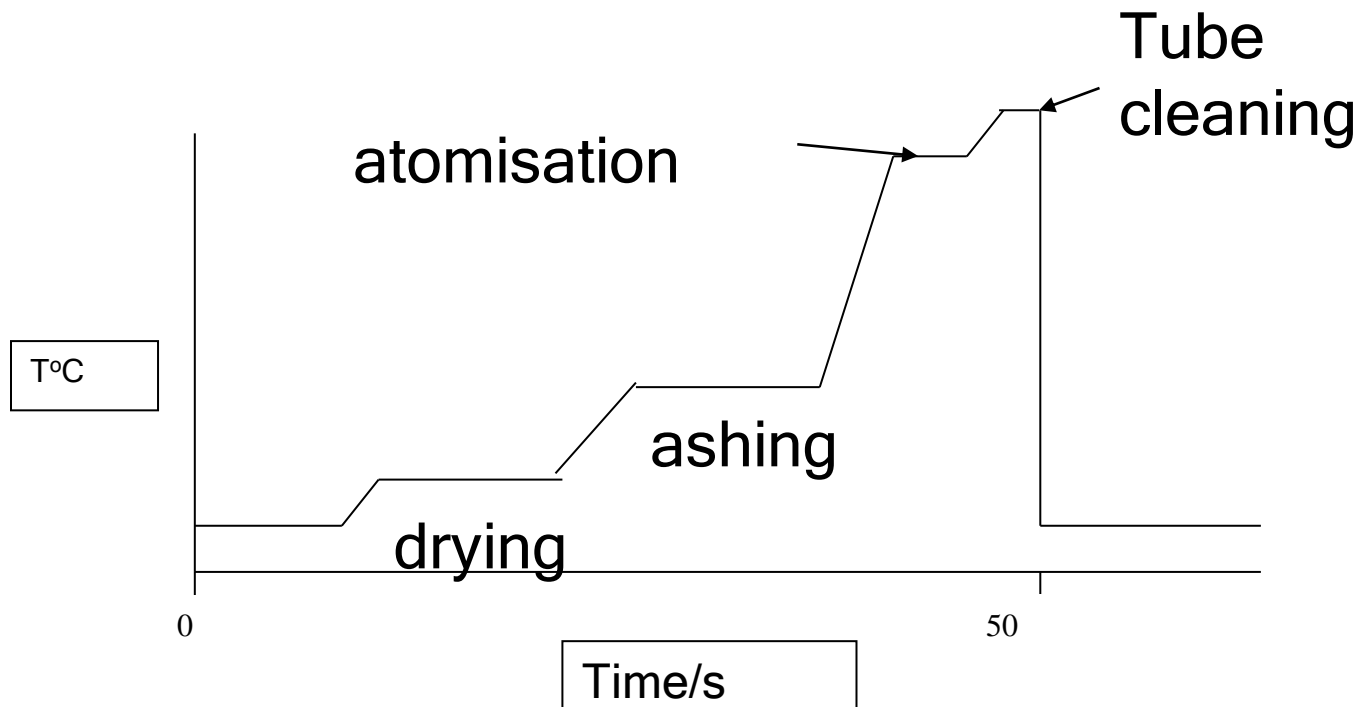
Graphite Furnace



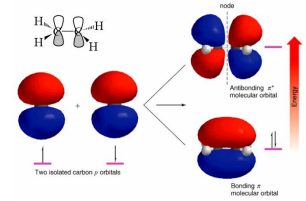
برنامه ریزی دمایی



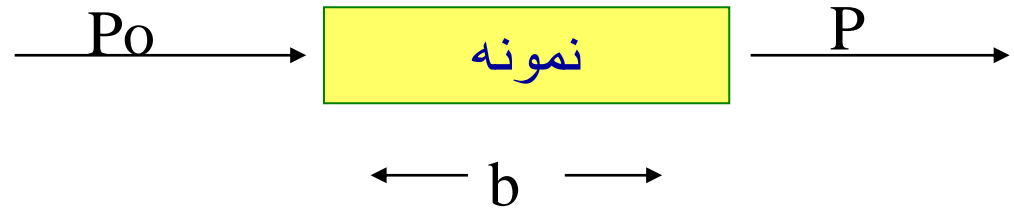
Temperature Programming



قانون بیر - لامبرت



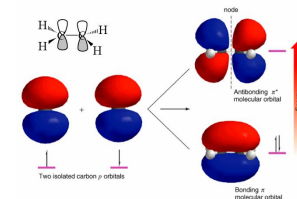
$$A = \log (P_0/P)$$



$$A = \epsilon b c$$

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

حد آشکارسازی

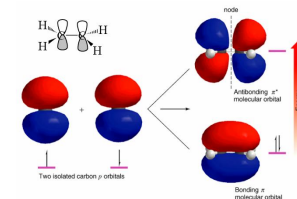


حد آشکارسازی عبارت است از غلظتی که علامت آن دو یا سه برابر نویز دستگاه باشد.

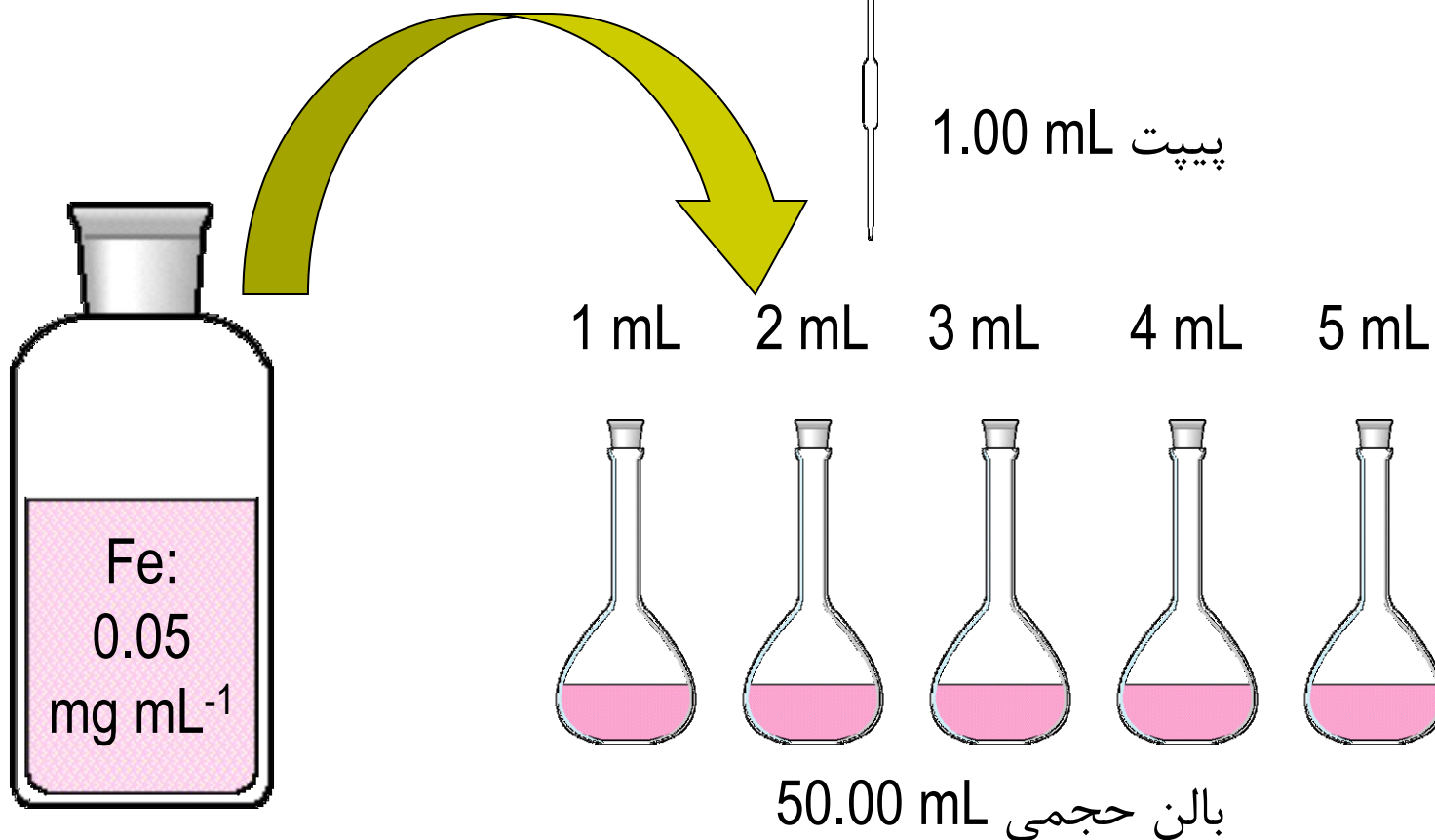
حدود آشکارسازی ($\mu\text{g} / \text{L}$) عناصر در روشهای جذب و نشر اتمی

عنصر	AAS شعله ای	AES شعله ای
Ag	3	20
Ca	1	0.1
Cd	1	2000
Fe	6	50
K	2	3
Mg	0.2	5
Mn	2	15
Na	0.2	0.1
Ni	3	600
Pb	5	200
Zn	1	200

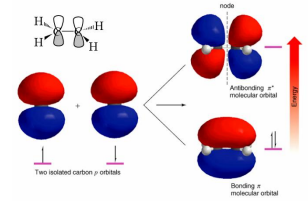
روش افزایش استاندارد



روش افزایش استاندارد برای اندازه گیری Fe



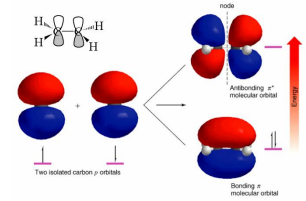
روش افزایش استاندارد



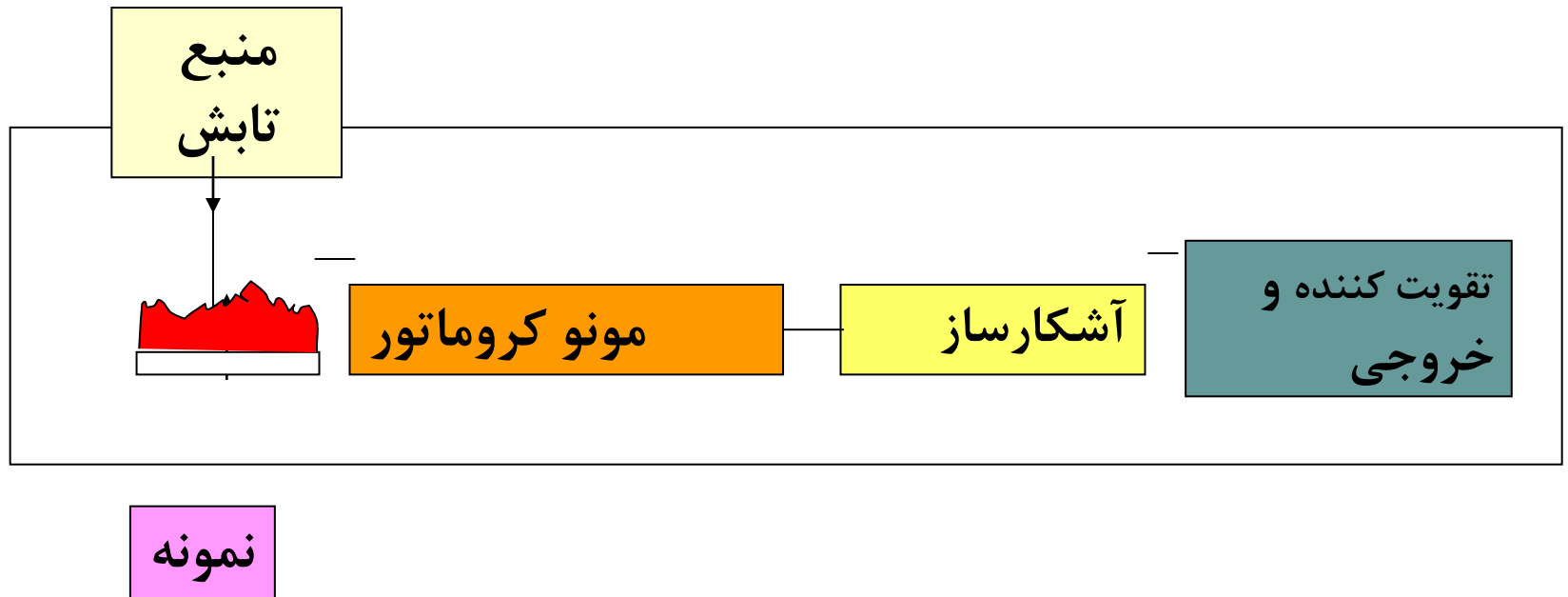
$$C_x = C_s (A_x / (A_T - A_x))$$

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

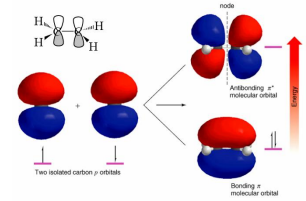
اسپکترومتری فلورسانس اتمی



طرح کلی یک طیف سنج فلورسانس اتمی



اسپکترومتری فلورسانس اتمی

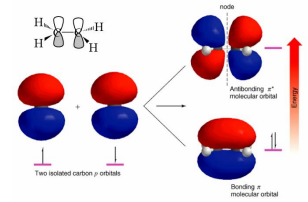


■ منبع تابش زاویه ۹۰ درجه نسبت به محور تکفام ساز دارد.

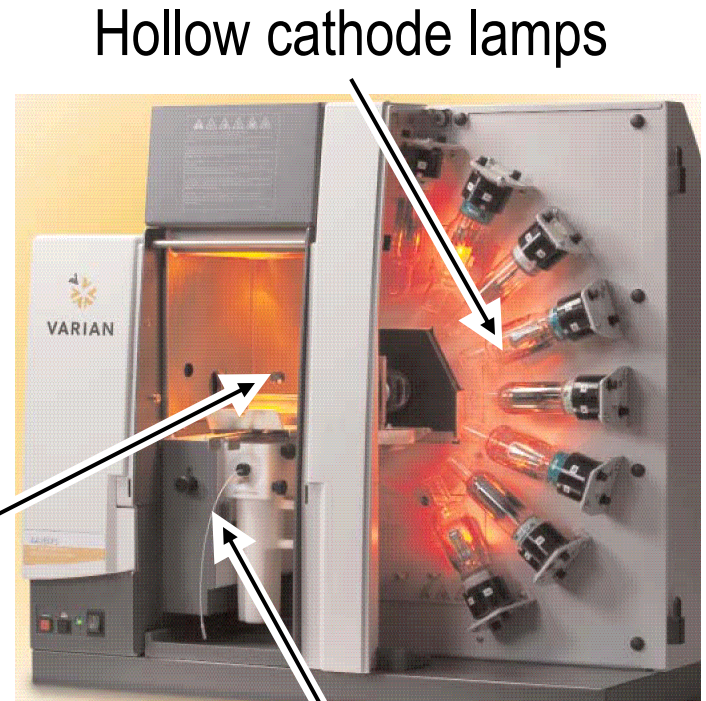
■ در این روش می توان از منابع تابش جذب اتمی استفاده نمود ولی لیزر کوک پذیر بهترین منبع محسوب می شود.

■ علامت فلورسانس مستقیماً با غلظت متناسب است.

دستگاه تجاری پیشرفته AAS



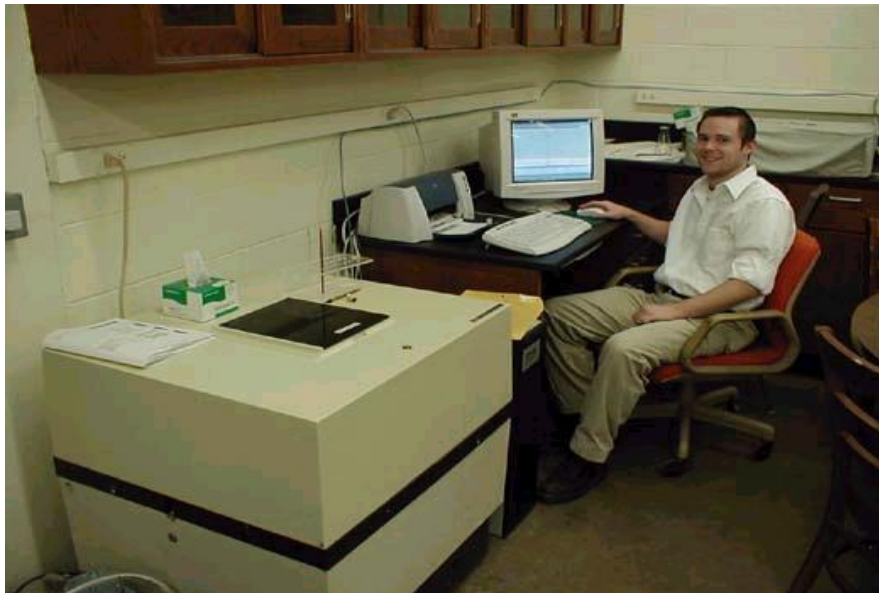
اتمیزه کننده شعله ای



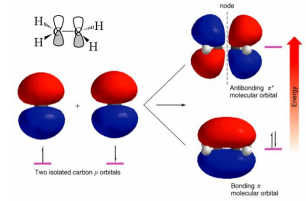


طیف بینی رزونانس مغناطیسی هسته

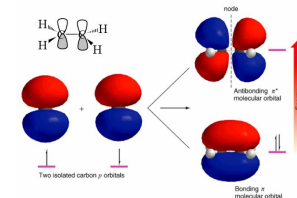
Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy



هدف از این فصل

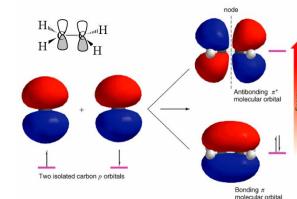


- آشنایی کامل با مبانی نظری طیف بینی رزونانس مغناطیسی هسته ای
- آشنایی با دستگاهوری طیف سنج NMR
- کاربرد NMR و FT-NMR در مطالعات کیفی و کمی ترکیبات

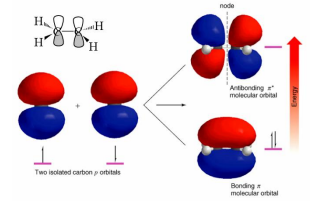


- ◆ مقدمه
- ◆ اسپین هسته
- ◆ حالت‌های انرژی یک هسته در یک میدان مغناطیسی خارجی
- ◆ طیف سنج NMR
- ◆ FT-NMR
- ◆ توزیع بولتزمان
- ◆ مکانیسم‌های آسایش
- ◆ جابجایی شیمیایی
- ◆ اثر نا ایزوتوپی
- ◆ وابستگی زمانی پدیده NMR
- ◆ جفت شدن اسپین – اسپین
- ◆ پیک‌های NMR
- ◆ طیف ^{13}C – NMR

مقدمه



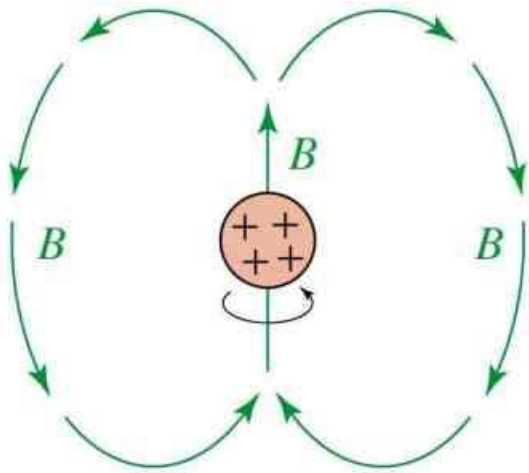
- طیف بینی رزونانس مغناطیسی هسته مربوط به شکافتگی ترازهای انرژی برخی از هسته ها در حضور یک میدان مغناطیسی قوی می باشد.
- NMR یک تکنیک قدرتمند برای تجزیه و تحلیل ساختار ترکیبات آلی می باشد.
- برخی از هسته های فعال در NMR عبارتند از:
 - ^1H ●
 - ^{13}C ●
 - ^{15}N ●
 - ^{19}F ●
 - ^{31}P ●



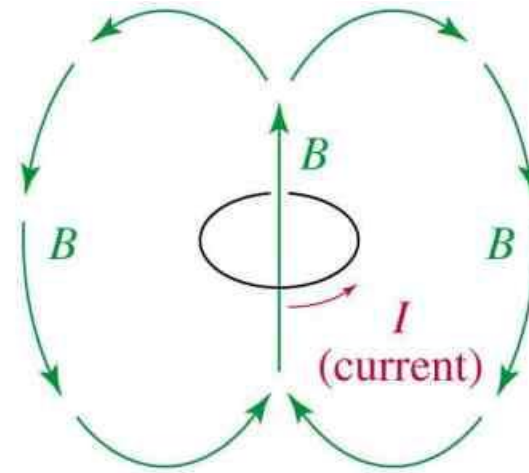
Nuclear Spin

اسپین هسته

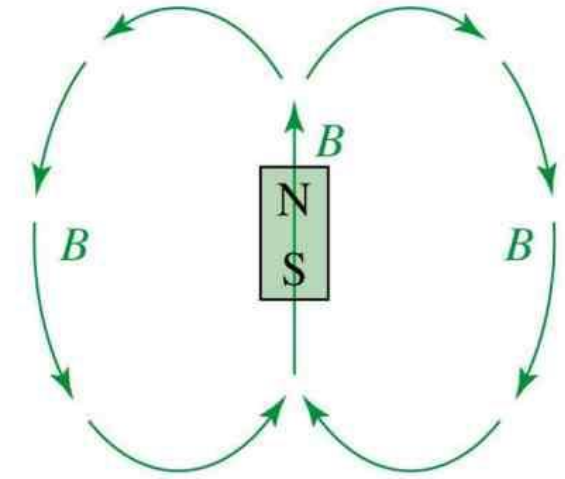
- هسته هایی که عدد اتمی یا عدد جرمی آن فرد باشد دارای اسپین می باشد.
- از گردش هسته های باردار یک گشتاور مغناطیسی به وجود می آید بنابراین اینگونه هسته ها مشابه یک میله مغناطیس در یک میدان مغناطیسی عمل می کنند.



چرخش هسته

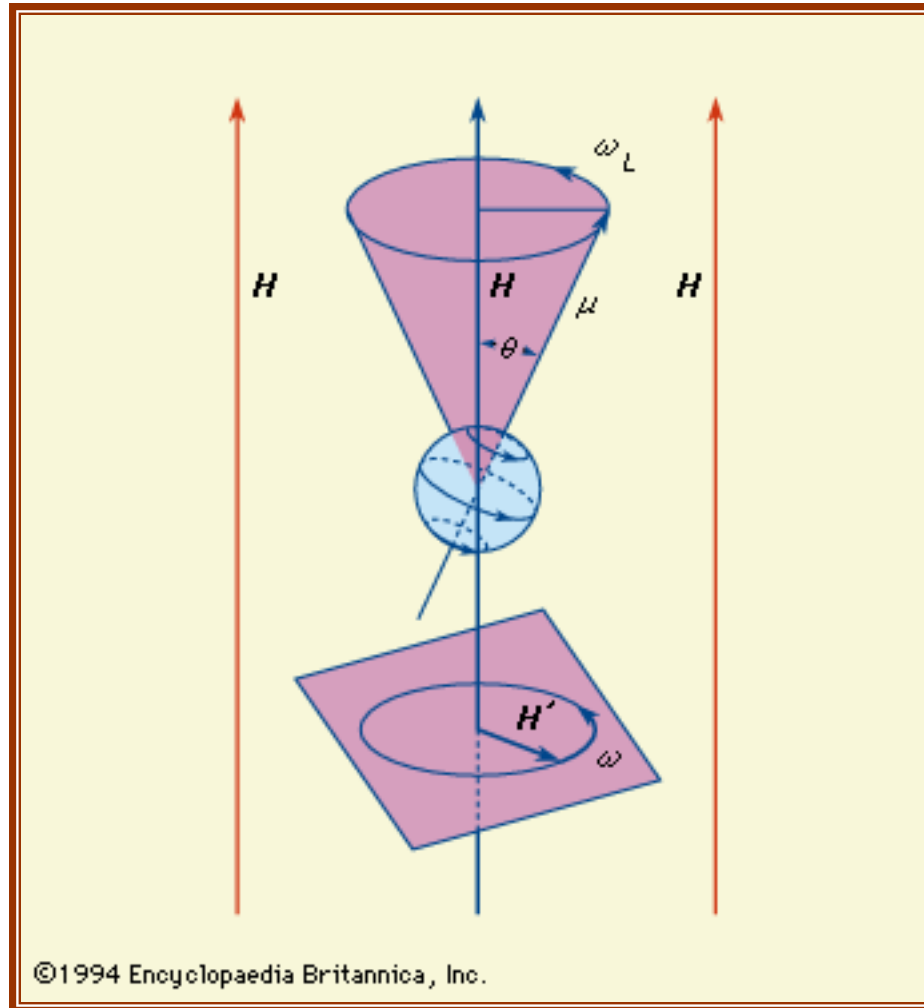
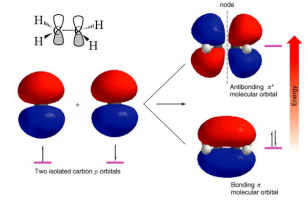


گردش جریان

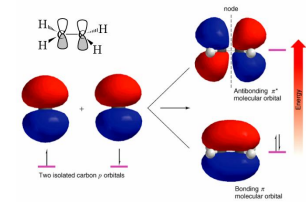


میله مغناطیس

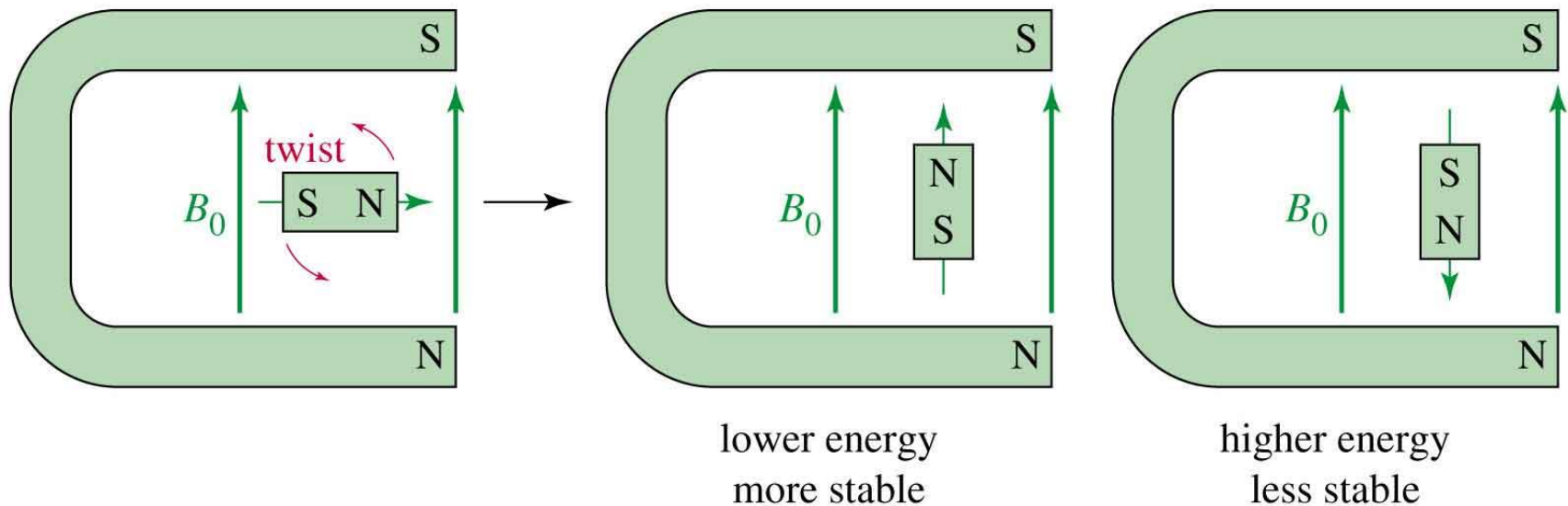
حرکت تقدیمی در یک میدان خارجی

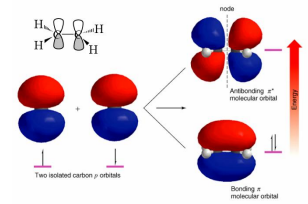


حالت‌های انرژی یک هسته در یک میدان مغناطیسی خارجی

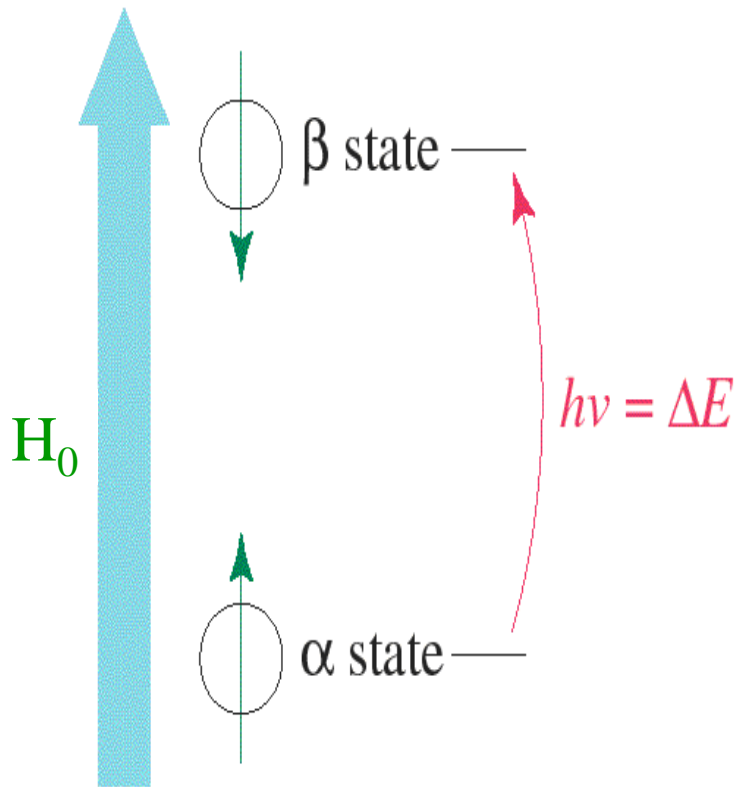


- در یک میدان مغناطیسی یکنواخت یک هسته با اسپین I می‌تواند $2I + 1$ جهت‌گیری داشته باشد.
- برای هسته‌های با $I = 2/1$ (مانند پروتون)، $2(2/1) + 1 = 3$ جهت‌گیری امکانپذیر می‌باشد بنابراین پروتون مشابه با یک میله مغناطیس در یک میدان مغناطیسی عمل می‌کند.





حالت‌های انرژی یک هسته با اسپین ۲/۱



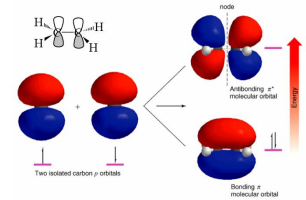
■ میدان مغناطیسی هسته چرخان می‌تواند دو جهت گیری با انرژی متفاوت داشته باشد.

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

$$\omega_0 = \gamma H_0$$

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

قدرت میدان مغناطیسی و ΔE

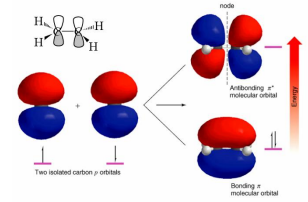


- اختلاف انرژی متناسب با قدرت میدان مغناطیسی می باشد.

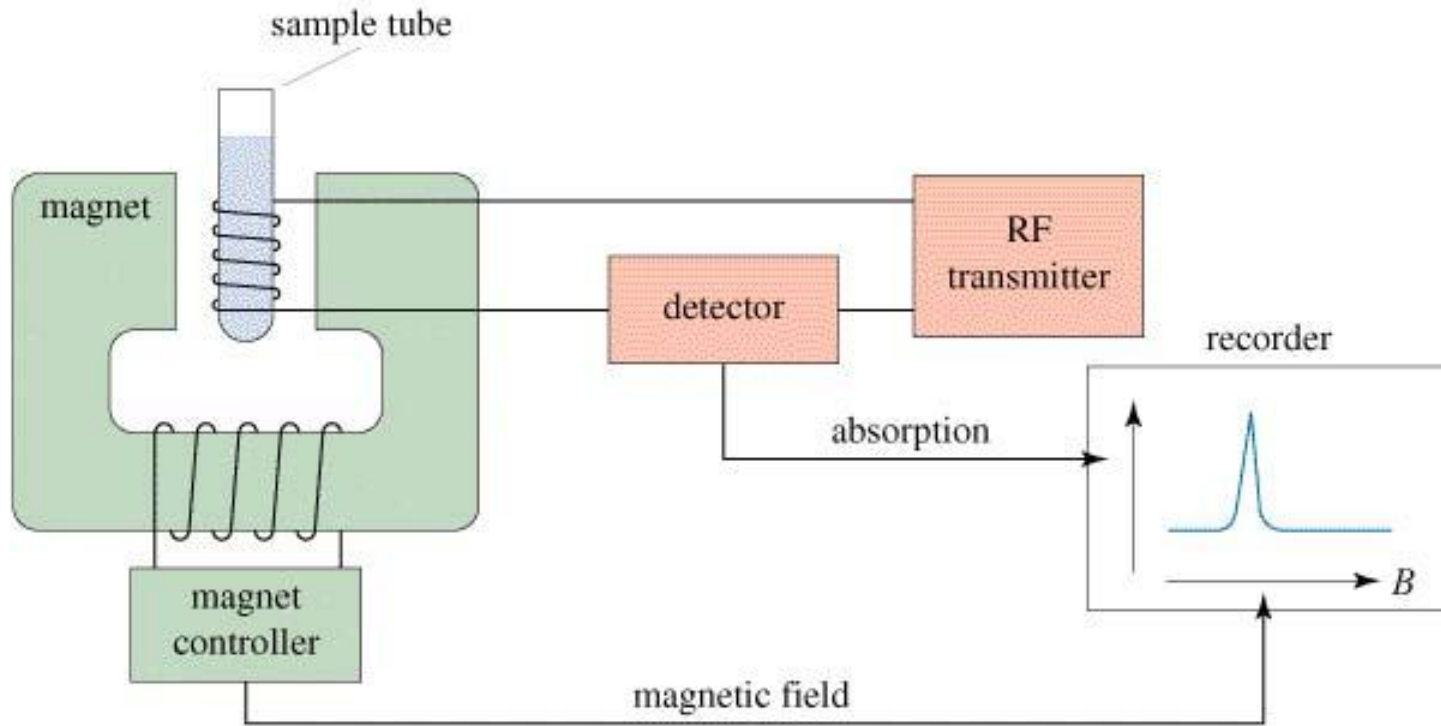
$$\Delta E = h\nu = \gamma \frac{h H_0}{2\pi}$$

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

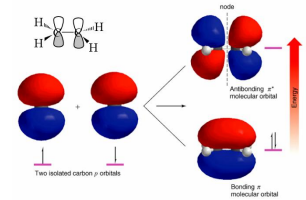
- در یک میدان 14092 گوس پروتونها در حوالی فرکانس 60 MHz رزونانس می کند.



NMR طيف سنج



طیف سنج NMR



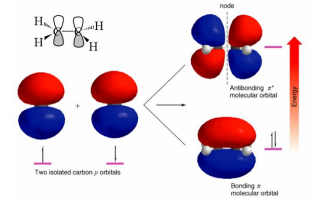
■ مغناطیس دایمی یا سلنویید فوق هادی

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

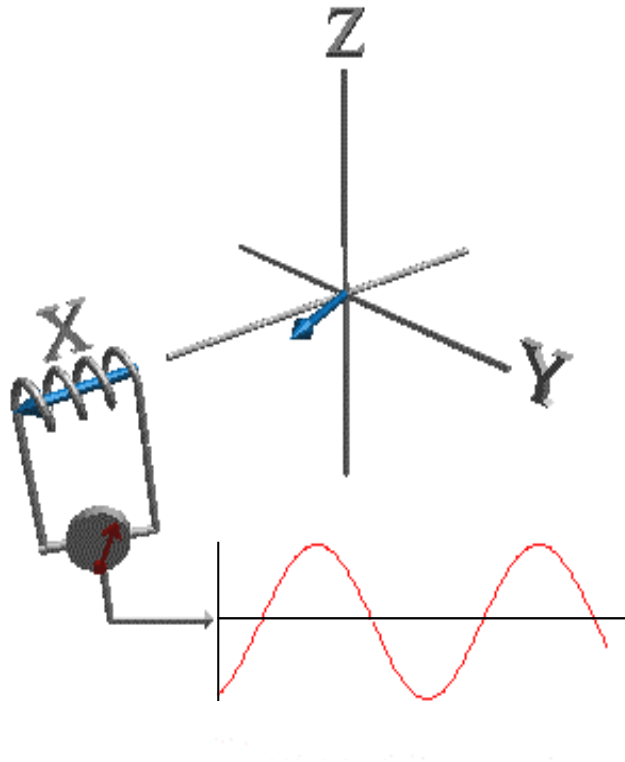
● مولد پیمایش

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

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



NMR طیف سنج



پیچه فرستنده

که با پیچه های پیمایش زاویه ۹۰ درجه دارند.

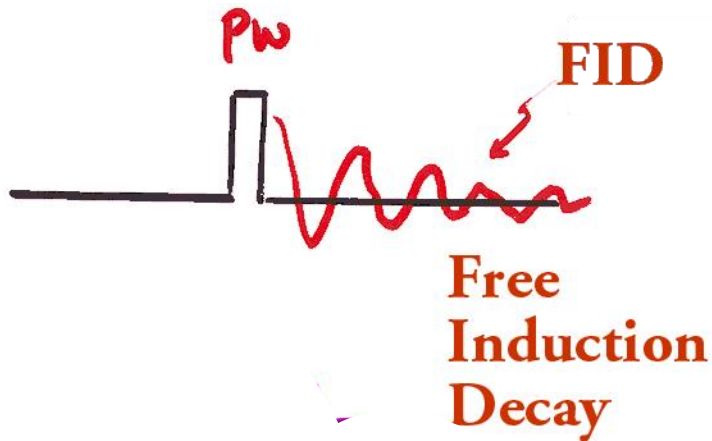
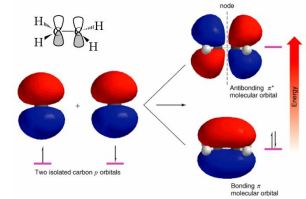
پیچه گیرنده

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

ثبات

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

FT-NMR

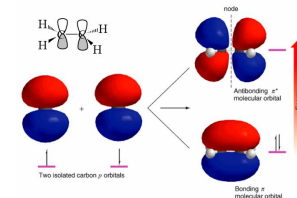


■ در روش FT یک پالس بسیار پر انرژی در تمام محدوده فرکانسها به صورت همزمان اعمال می شود.

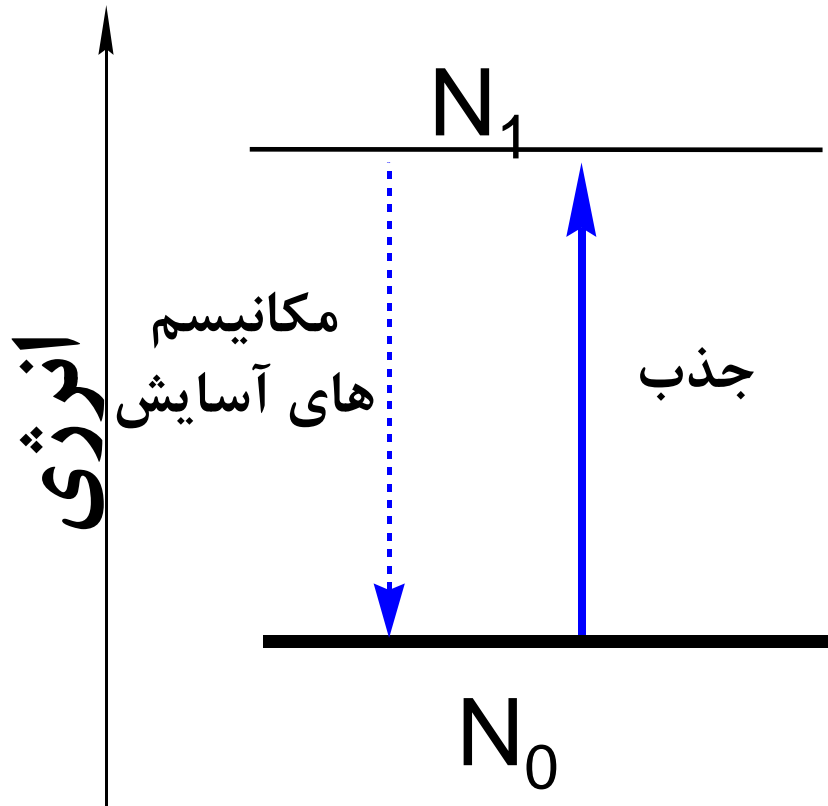
■ همه هسته ها برانگیخته شده و با گذشت زمان به حالت اولیه بر می گردد.

■ با جمع آوری جریان القایی حاصل به صورت تابعی از زمان یک طیف حوزه زمانی به نام FID به دست می آید.

توزیع بولتزمان

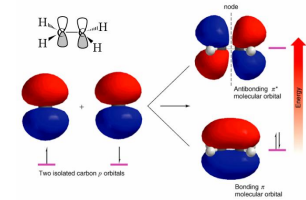


$$\frac{\text{population}(j)}{\text{population}(0)} = \frac{N_j}{N_0} = \exp\left\{\frac{-E_j}{kT}\right\}$$



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

مکانیسمهای آسایش



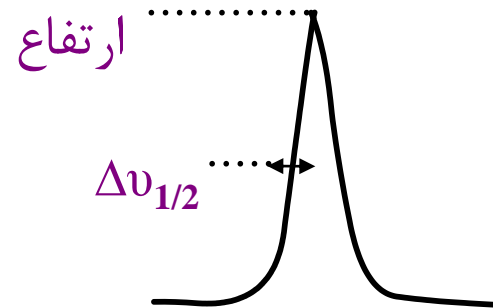
Spin-Spin Relaxation

آسایش اسپین - اسپین (T_2)

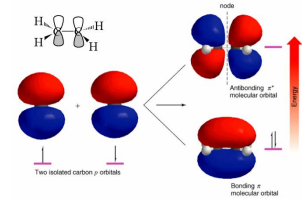
- در این نوع آسایش انرژی بوسیله تبادل انرژی یعنی بوسیله انتقال به اسپینهای مجاور از دست داده می شود.
- این مکانیسم در جامدات که در آنها هسته های مغناطیسی نزدیک یکدیگرند بسیار موثر است.
- هرچه مقدار T_2 کوچکتر باشد خطوط طیفی پهن تر می شود.

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

پهنای خط طیفی



مکانیسمهای آسایش



Spin-Lattice Relaxation

آسایش اسپین - شبکه (T1)

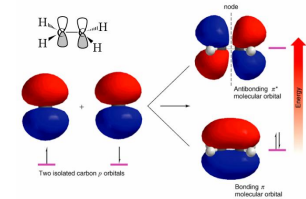
■ در این مکانیسم انرژی با انتقال به شبکه به صورت بین مولکولی یا درون مولکولی دفع می شود.

■ این مکانیسم در مورد گازها، مایعات و محلولها عمل می کند و آنقدر موثر است که خطوط طیفی باریک با تفکیک بالا به دست می آید.

$$\Delta\nu_{1/2} \simeq \frac{1}{\pi T_1}$$

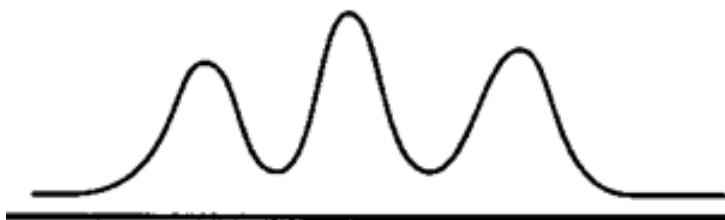
پهنای خط طیفی

تأثیر آسایش در هسته های چهار قطبی

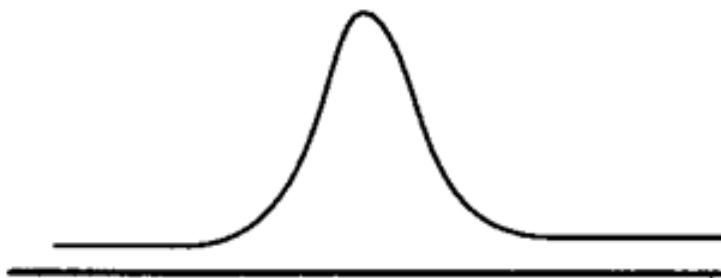


H-N

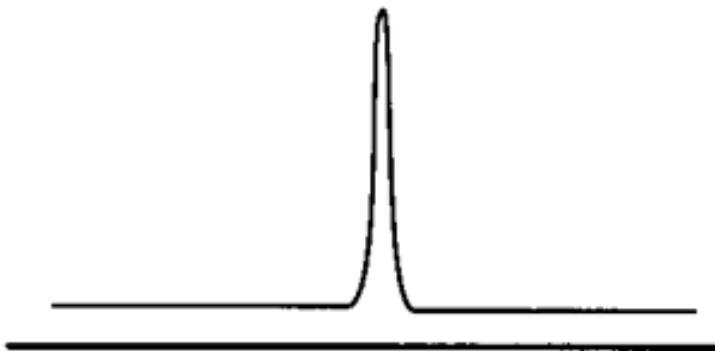
الگوی رزونانس پروتون



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



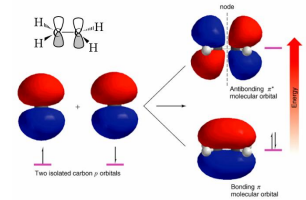
سرعت آسایش بین حالت‌های اسپین ^{14}N در مقایسه با J_{NH} بیشتر است.



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

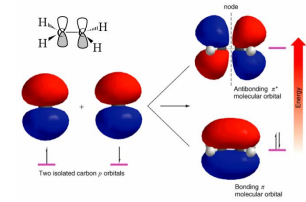
Chemical Shift

جابجایی شیمیایی



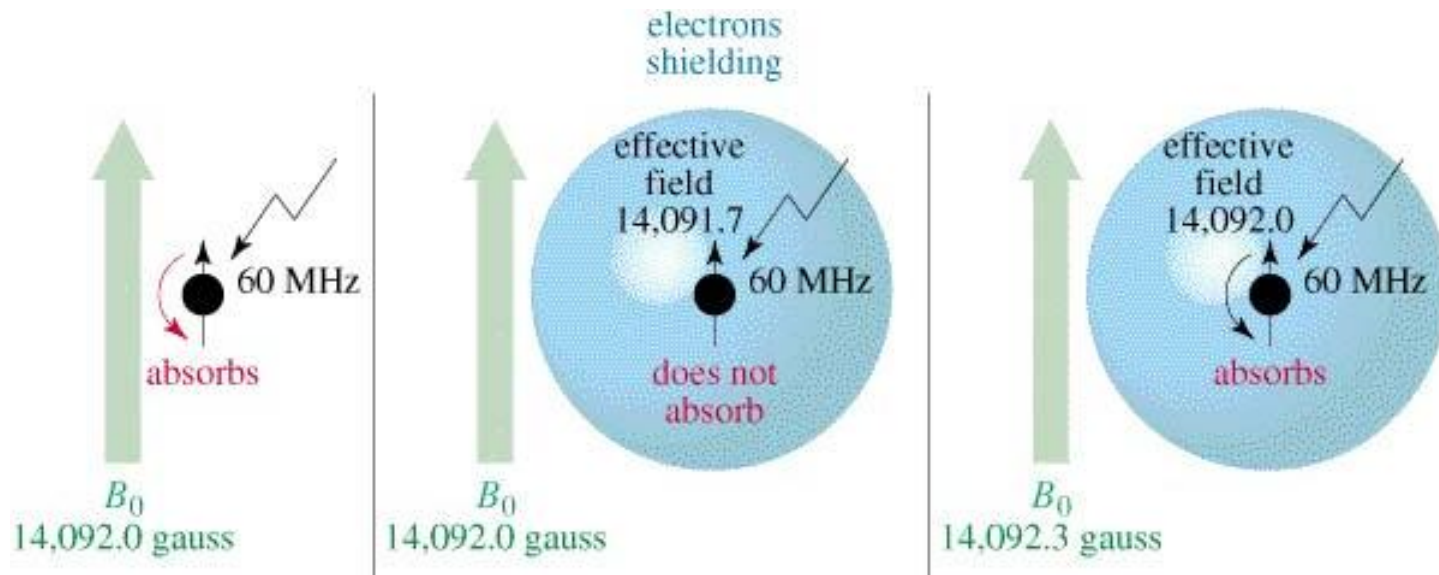
■ جابجایی شیمیایی انعکاسی از ساختمان مولکولی می باشد. فرکانس دقیق رزونانس هر پروتون به محیط شیمیایی اطراف آن بستگی دارد.

■ جابجایی شیمیایی هر پروتون را می توان به صورت فاصله علامت طیفی پروتون مورد نظر بر حسب هرتز (Hz) نسبت به علامت طیفی TMS بیان نمود.



جابجایی شیمیایی

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

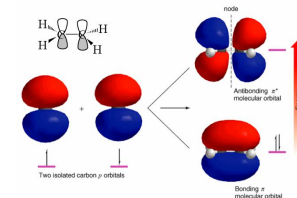


پروتون ناپوشیده در ۱۴۰۹۲ G رزونانس می کند.

پروتون محافظت شده میدان کمتر از ۱۴۰۹۲ G احساس می کند.

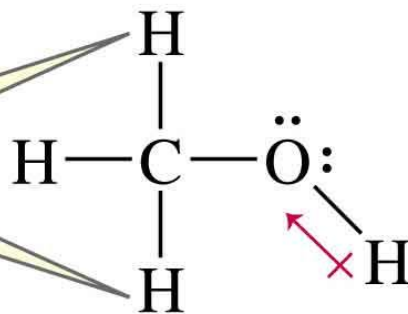
میدان بالاتر (۳/۱۴۰۹۲G) برای جبران اثر حفاظت شدگی می باشد.

جابجایی شیمیایی



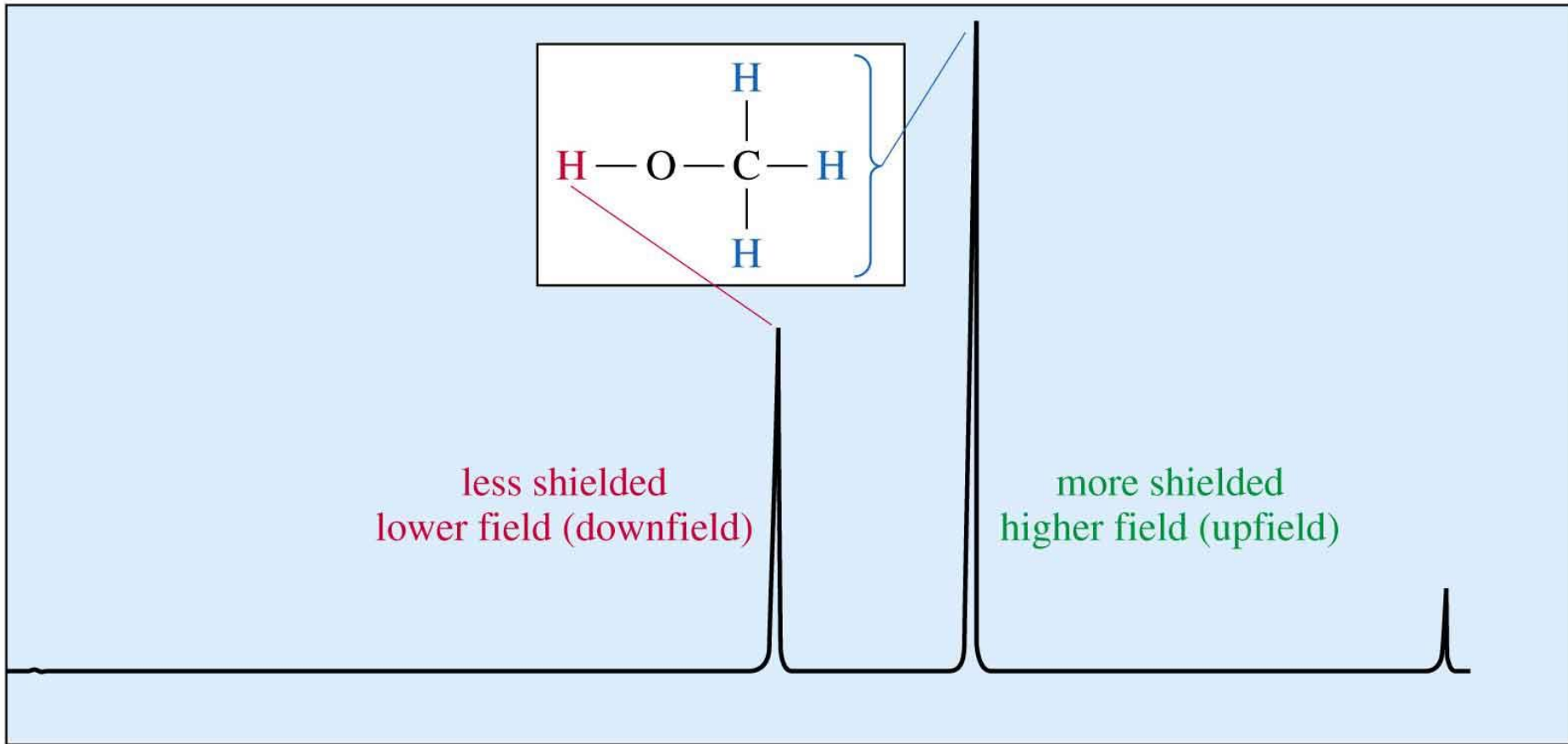
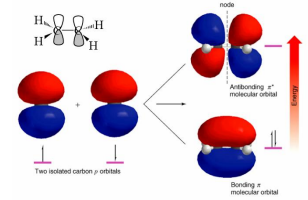
■ با توجه به محیط شیمیایی، پروتونها در یک مولکول به طور متفاوتی محافظت شده اند و در فرکانسهای متفاوتی رزونانس دارند.

پروتونهایی که بیشتر محافظت شده اند در میدان بالاتر جذب دارند.



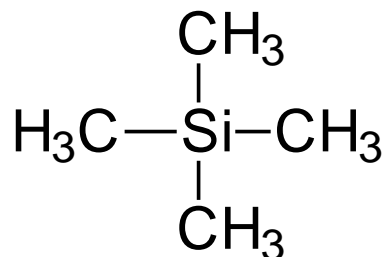
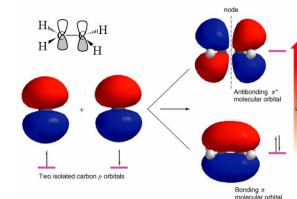
پروتونهایی که کمتر محافظت شده اند در میدان پایینتر جذب دارند.

طیف NMR



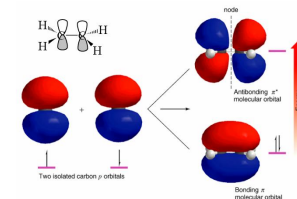
افزایش قدرت میدان مغناطیسی (B_0) \longrightarrow

استاندارد داخلی در NMR



Tetramethylsilane(TMS)

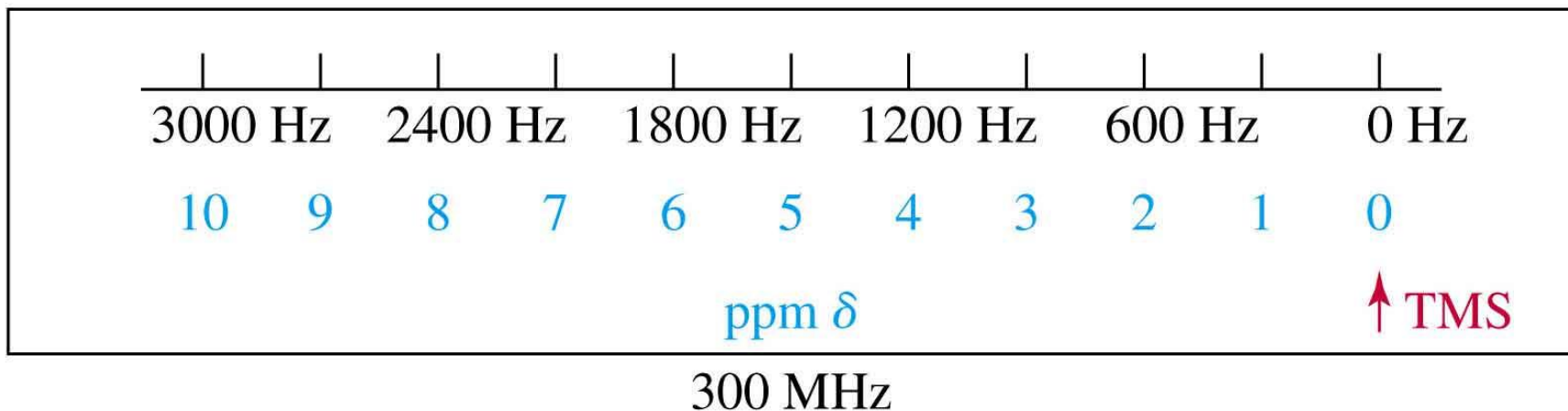
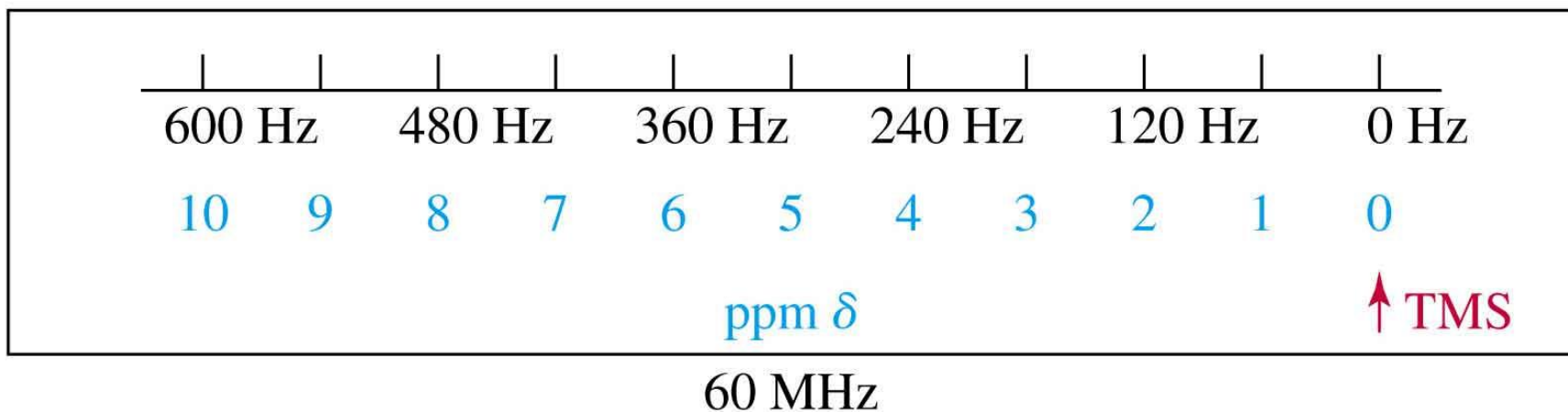
- TMS به عنوان استاندارد داخلی نمونه اضافه می شود.
- TMS مولکولی متقارن است و به علت پروتونهای هم ارز یک پیک تیز و مشخص دارد.
- TMS یک مایع بی اثر و زود جوش است که هیچ اثری بر ترکیب مورد آزمایش ندارد.
- چون سیلیس الکترونگاتیوی کمتری از کربن دارد پروتونهای TMS کاملا حفاظت شده اند، پیک این پروتونها بر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

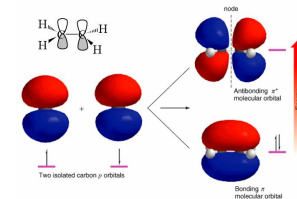


Delta Scale

مقیاس دلتا (δ)

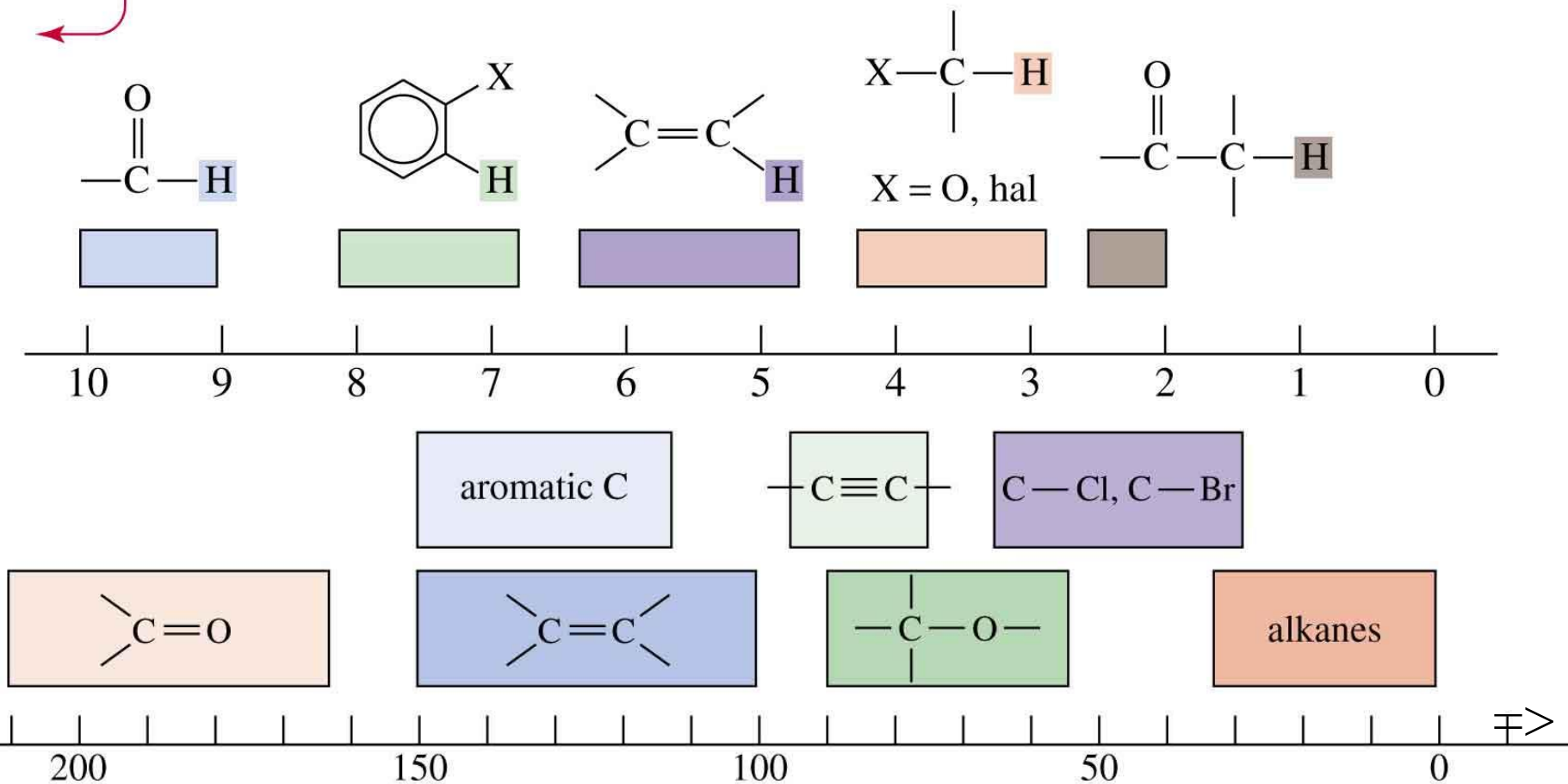
$$\text{chemical shift, ppm } \delta = \frac{\text{shift downfield from TMS (in Hz)}}{\text{spectrometer frequency (in MHz)}}$$

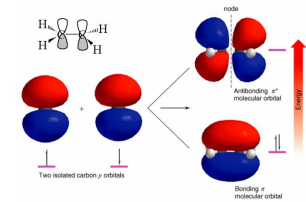




جابجایی شیمیایی هیدروژن و کربن

-COOH
 δ_{11-12}





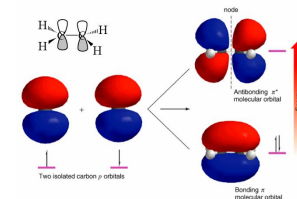
موقعیت علامتهای طیفی

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

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

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

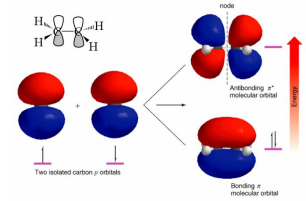
جابجایی شیمیایی پروتونها (در مقیاس δ)، ppm



Type of Proton	Approximate δ	Type of Proton	Approximate δ
alkane ($-\text{CH}_3$)	0.9	>C=C< CH_3	1.7
alkane ($-\text{CH}_2-$)	1.3	Ph—H	7.2
alkane ($-\text{CH}-$)	1.4	Ph— CH_3	2.3
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	2.1	R—CHO	9–10
$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	2.5	R—COOH	10–12
R— CH_2 —X (X = halogen, O)	3–4	R—OH	variable, about 2–5
>C=C< H	5–6	Ar—OH	variable, about 4–7
		R— NH_2	variable, about 1.5–4

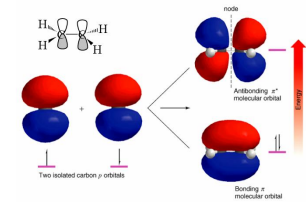
Anisotropy

اثر نا ایزوتوپی

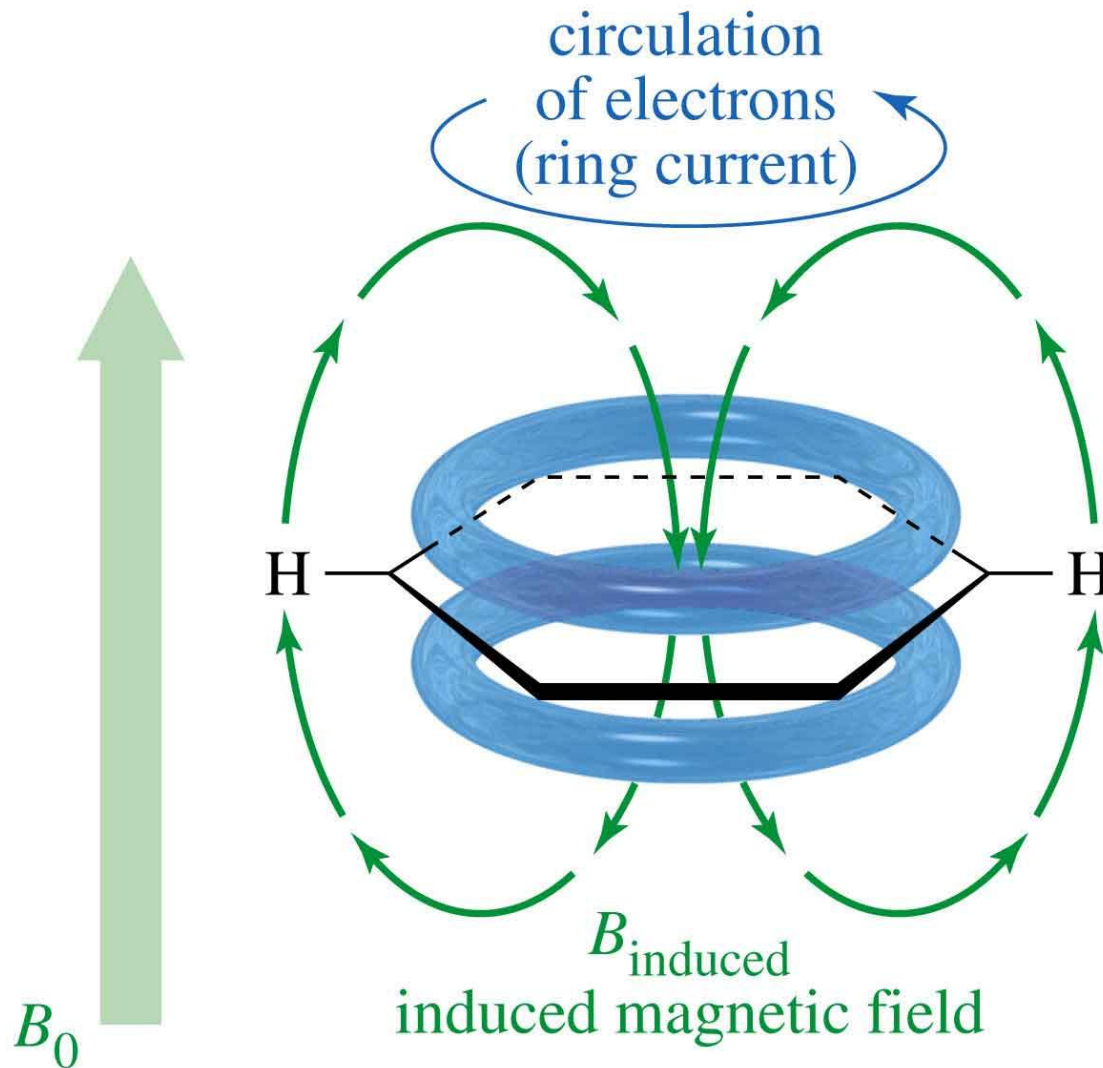


■ اثر نایزوتوپی مربوط به گروههای همسایه ای است که از نظر مغناطیسی نایزوتوپ هستند.

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



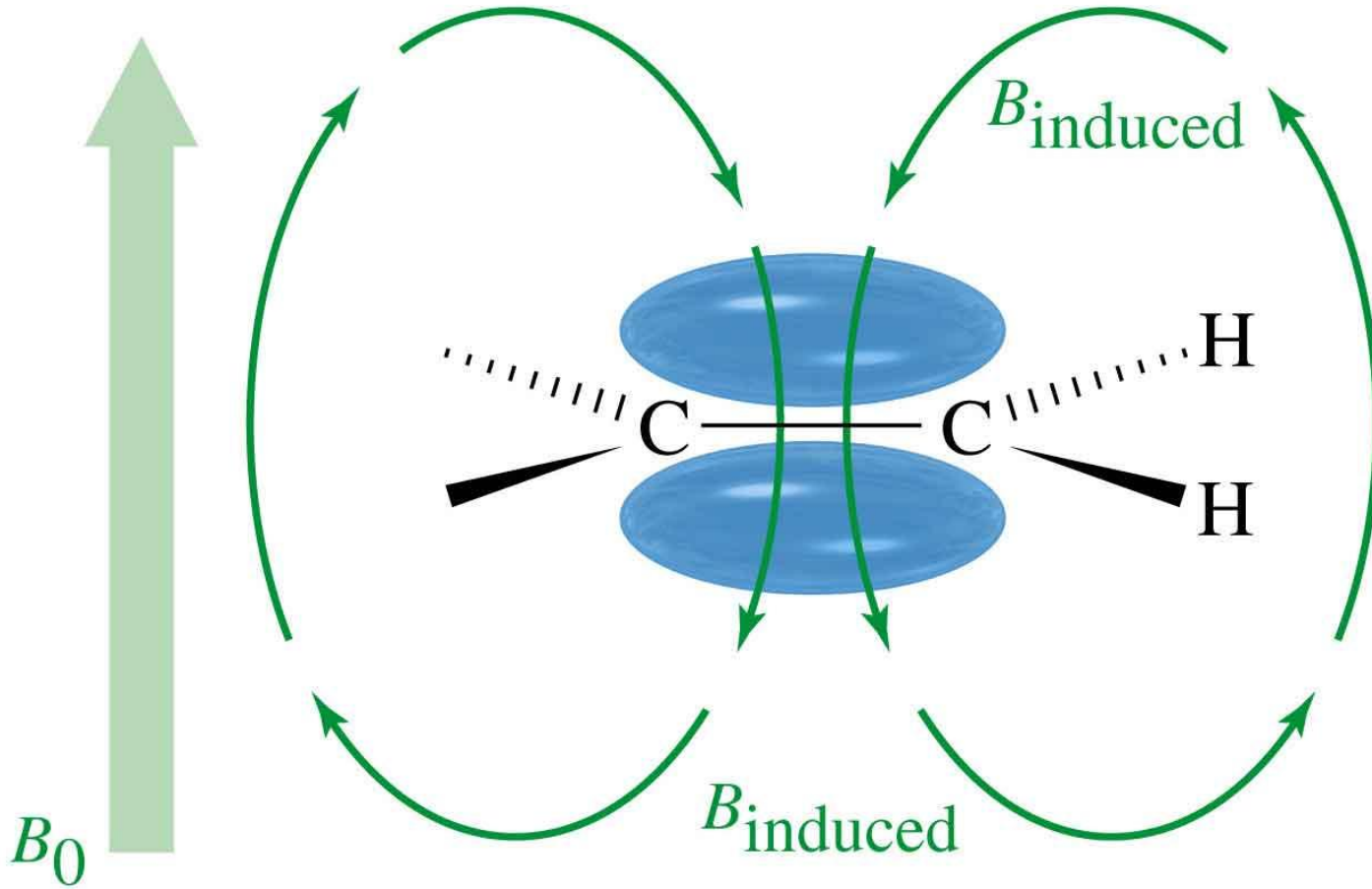
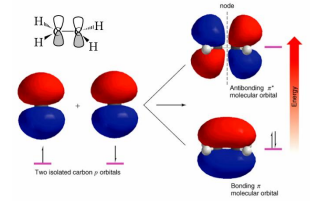
چرخش القا شده در الکترونهای π حلقه بنزن



میدان القا شده میدان
مغناطیسی خارجی را
تقویت می کند.

(deshielding)

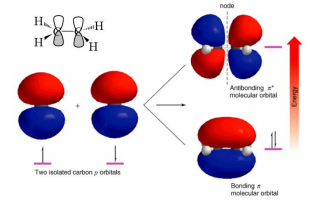
پروتونهای گروه وینیل



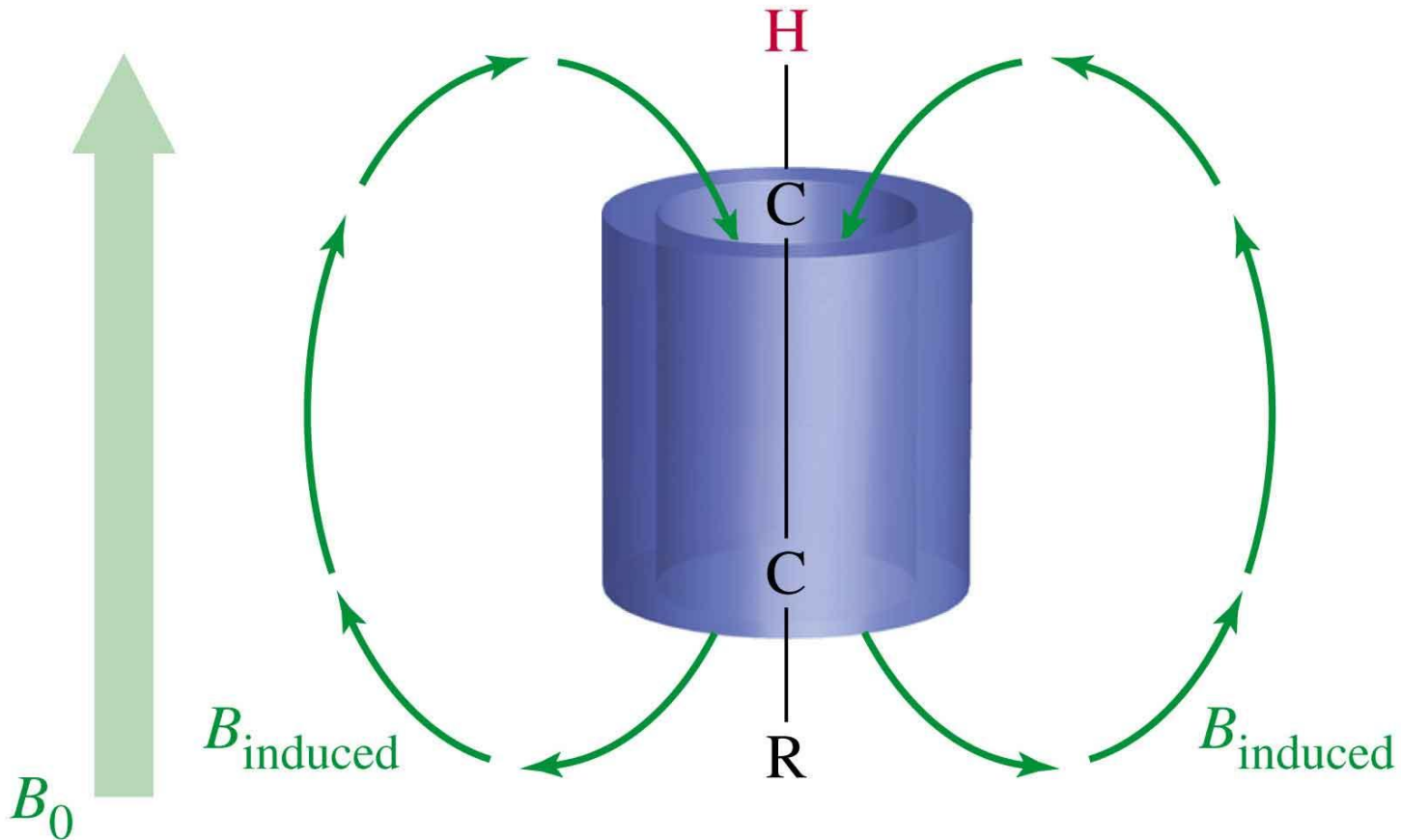
میدان القا شده میدان
مغناطیسی خارجی را
تقویت می کند.

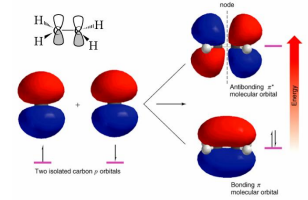
(deshielding)

پروتونهای استیلنی



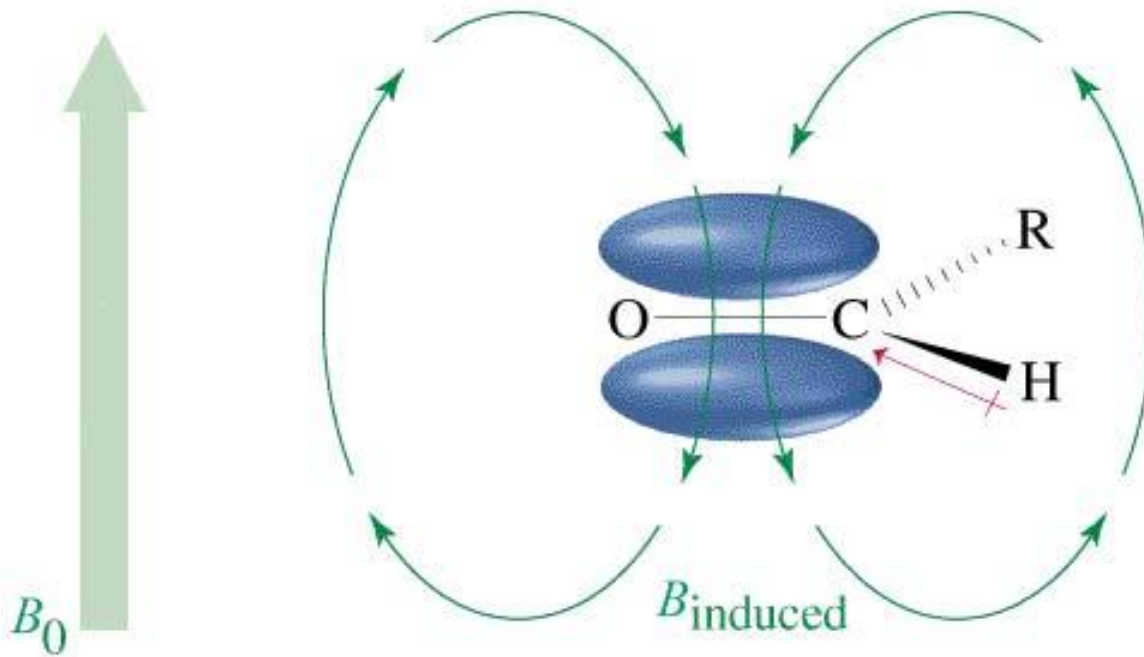
میدان القا شده میدان مغناطیسی
خارجی را تضعیف می کند.
(shielding)





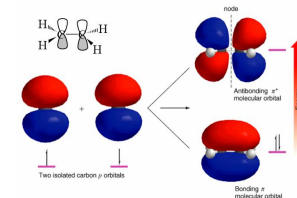
Aldehyde Proton

پروتون آلدئیدی



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

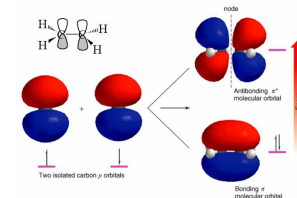
وابستگی زمانی پدیده NMR



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

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

وابستگی زمانی پدیده NMR



■ مهمترین مکانیسمهای تعویض پروتونهای معادل در مقیاس زمانی : NMR

■ تبادل پروتونی

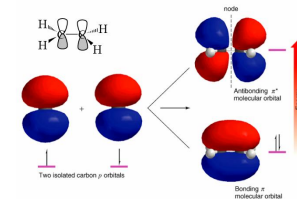
مثال: در مخلوط آب و اتانول فقط یک علامت برای پروتون هیدروکسیلی دیده می شود.

■ تغییرات کنفورماسیونی

مثال: در دمای معمولی طیف NMR سیکلوهگزان دارای یک خط طیفی است.

■ چرخش حول پیوندها

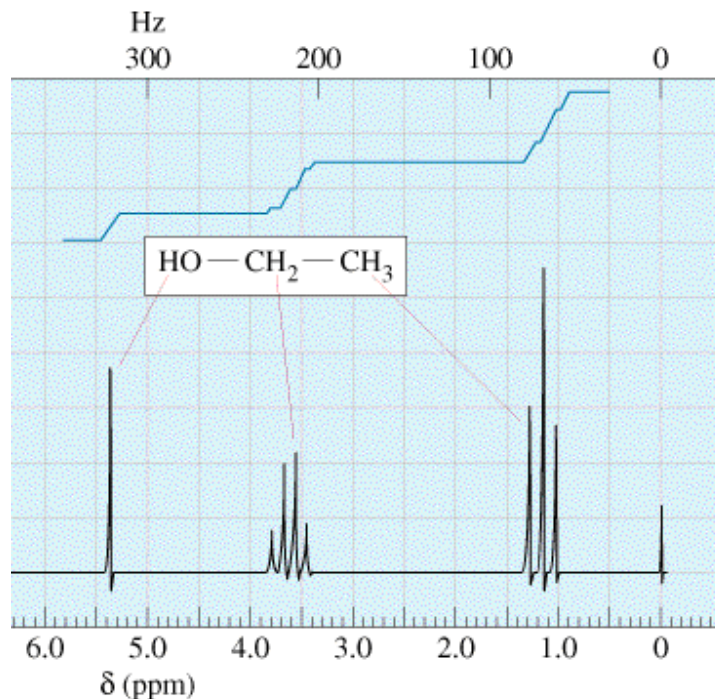
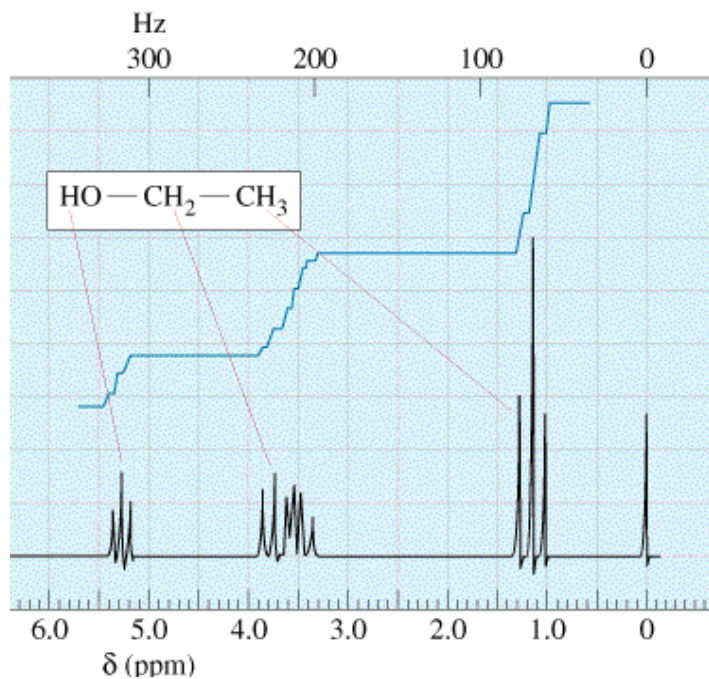
مثال: در دمای پایین دو گروه متیل در N و N-دی متیل فرمامید دو علامت مستقل دارند که در دمای بالاتر درهم می روند.

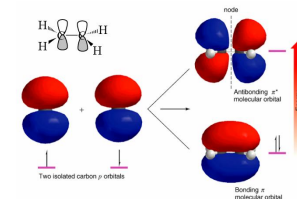


تبادل پروتون هیدروکسیل در اتانول

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

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



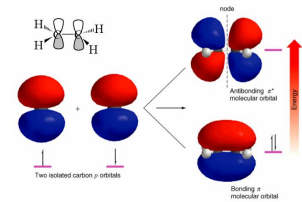


طیفهای O-H و N-H

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

جفت شدن اسپین - اسپین

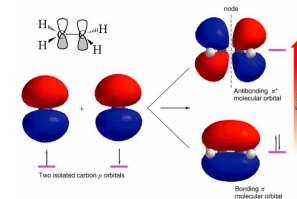
Spin-Spin Coupling



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

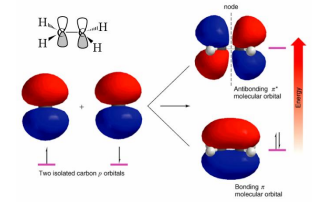
Coupling Constants

ثابت جفت شدن



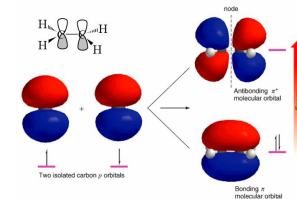
- فاصله بین پیکهای چند تایی بر حسب Hz
- ثابت جفت شدن به قدرت میدان خارجی بستگی ندارد.
- اگر دو پروتون با بیش از چهار پیوند از هم جدا شده باشند، جفت شدن اسپین - اسپین قابل ملاحظه ای بین آنها مشاهده نمی شود.

ثابت جفت شدن



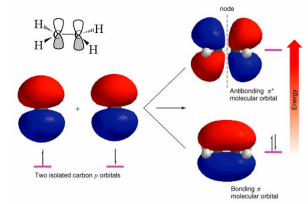
	<u>Approx. J</u>		<u>Approx. J</u>
$\begin{array}{c} & \\ -C & -C- \\ & \\ H & H \end{array}$ (free rotation)	7 Hz ^a	(ortho)	8 Hz
$\begin{array}{c} \diagdown & \diagup \\ C & =C \\ \diagup & \diagdown \\ H & H \end{array}$ (cis)	10 Hz	(meta)	2 Hz
$\begin{array}{c} \diagdown & \diagup \\ C & =C \\ \diagup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

NMR پیک های

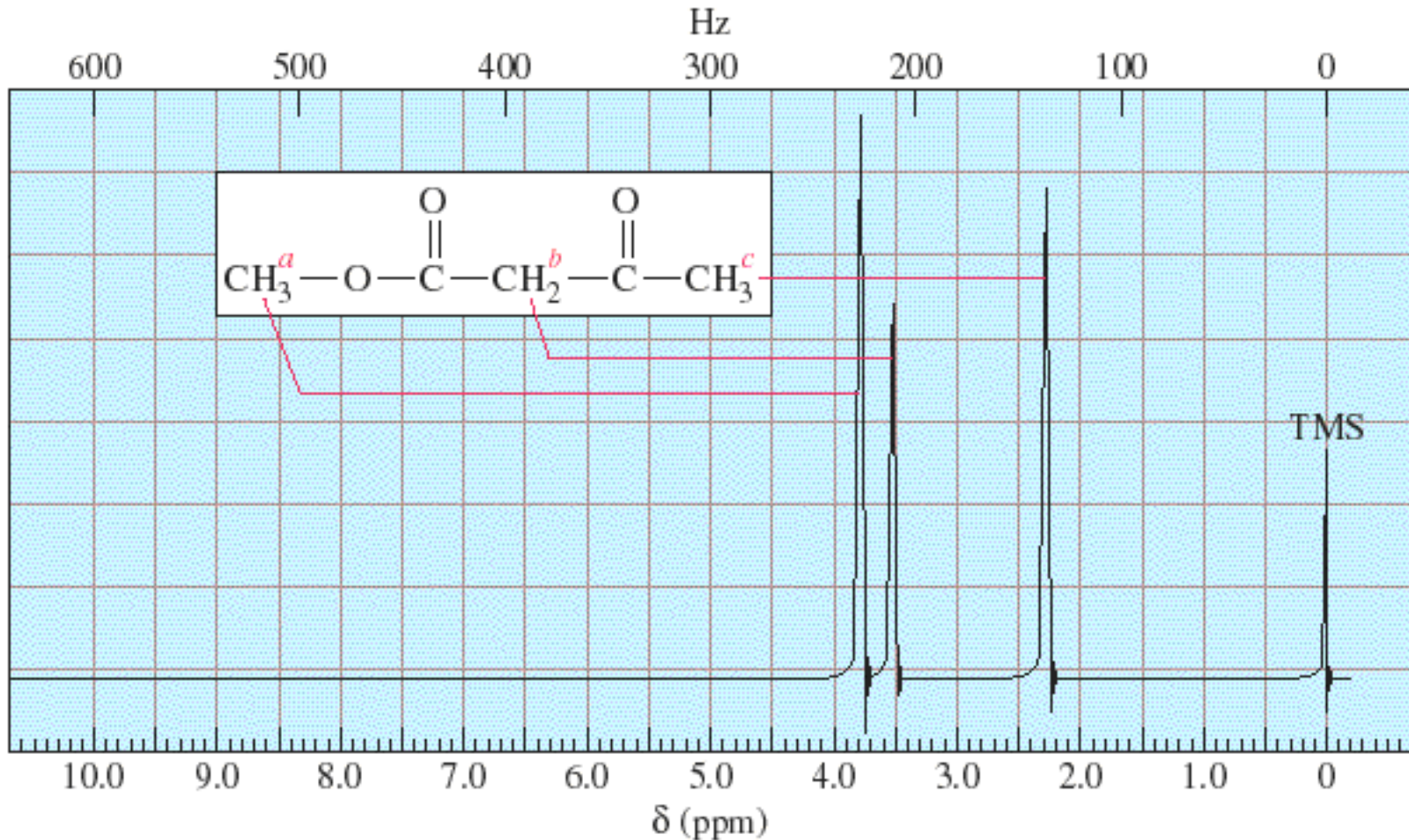


- تعداد پیکها نشان می دهد چند نوع پروتون وجود دارد.
- موقعیت پیک ها پوشیدگی یا نپوشیدگی پروتونها را نشان می دهد.
- شدت پیکها تعداد پروتونهای یکسان را نشان می دهد.
- شکافتگی پیکها تعداد پروتونهای مجاور را نشان می دهد.

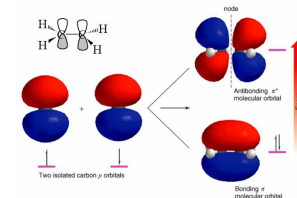
تعداد پیک ها



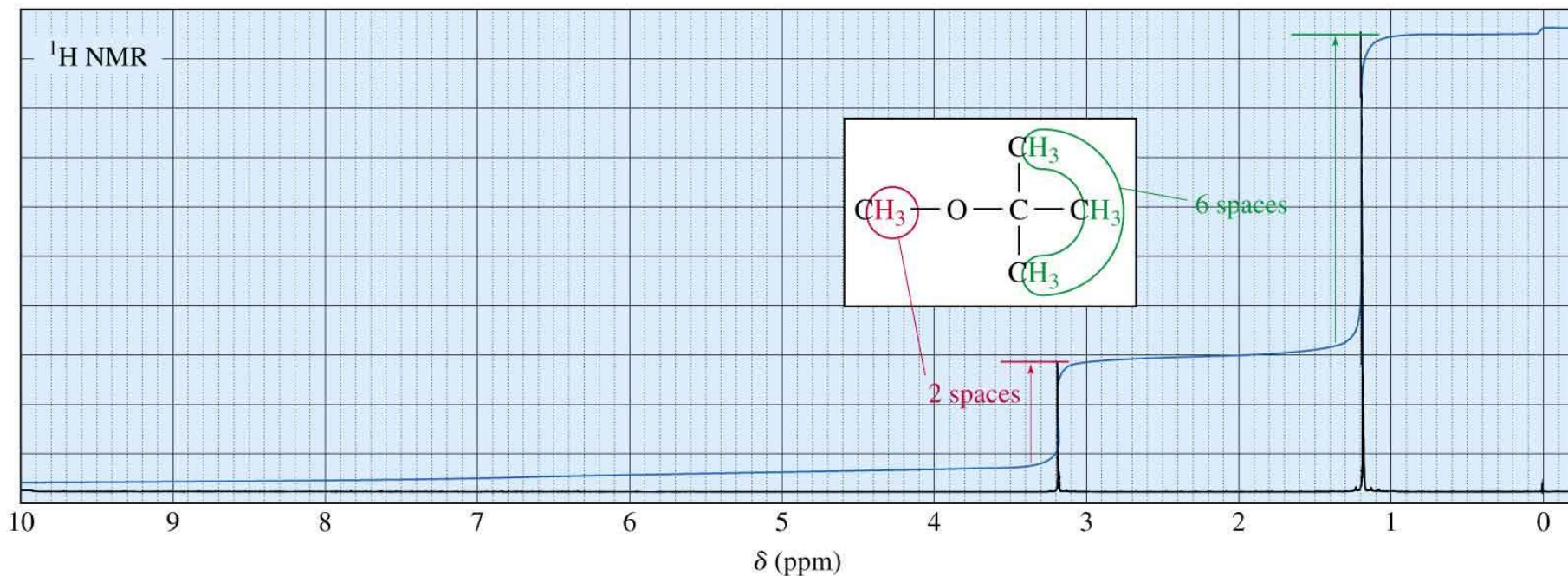
■ هیدروژنهای هم ارز جابجایی شیمیایی یکسانی دارند.



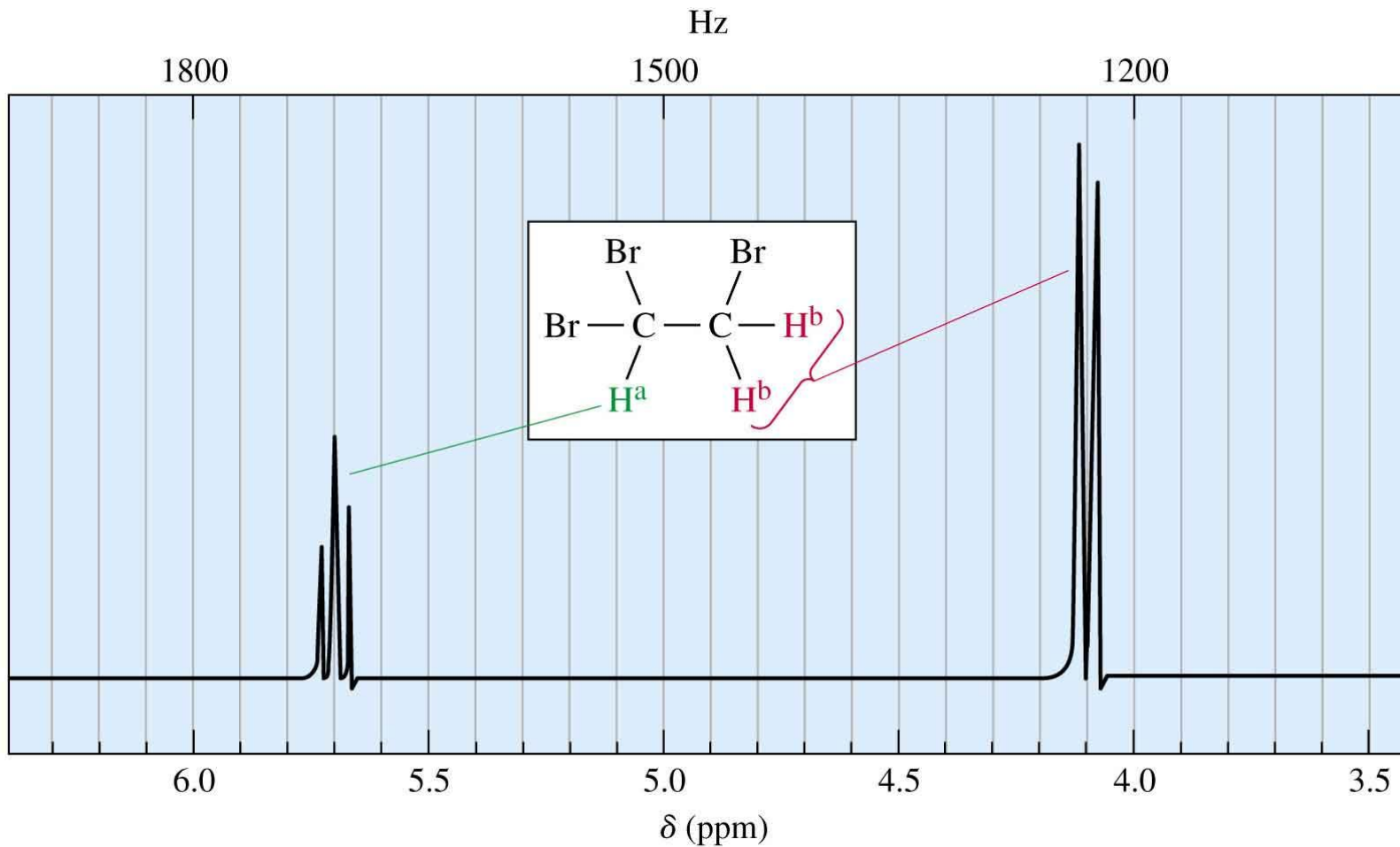
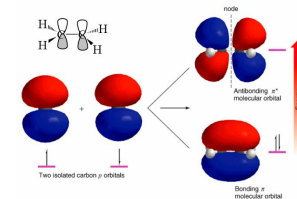
شدت پیک ها



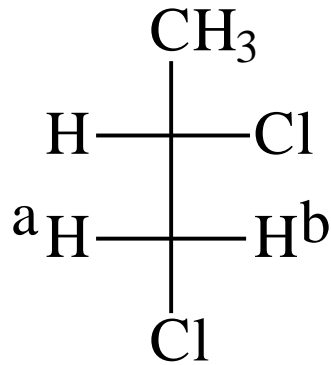
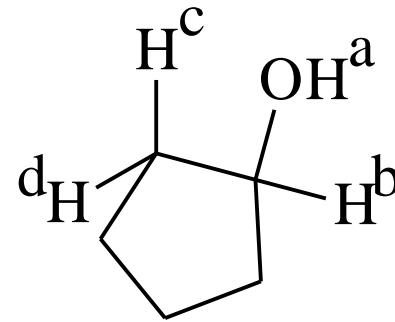
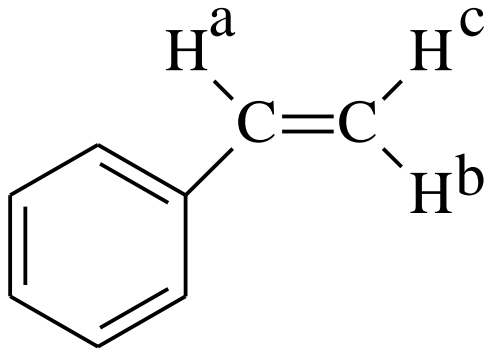
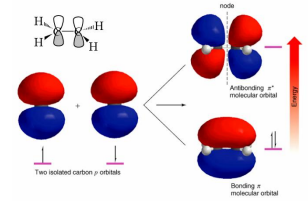
■ مساحت زیر هر پیک متناسب با تعداد پروتونها می باشد. که توسط دستگاه انتگرال گیری می شود.



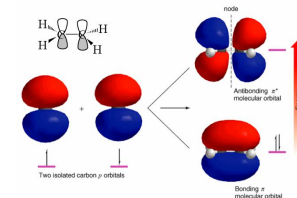
پروتونهای غیر هم ارز روی کربنهای مجاور



پروتونهای غیر هم ارز



قاعده $N+1$



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

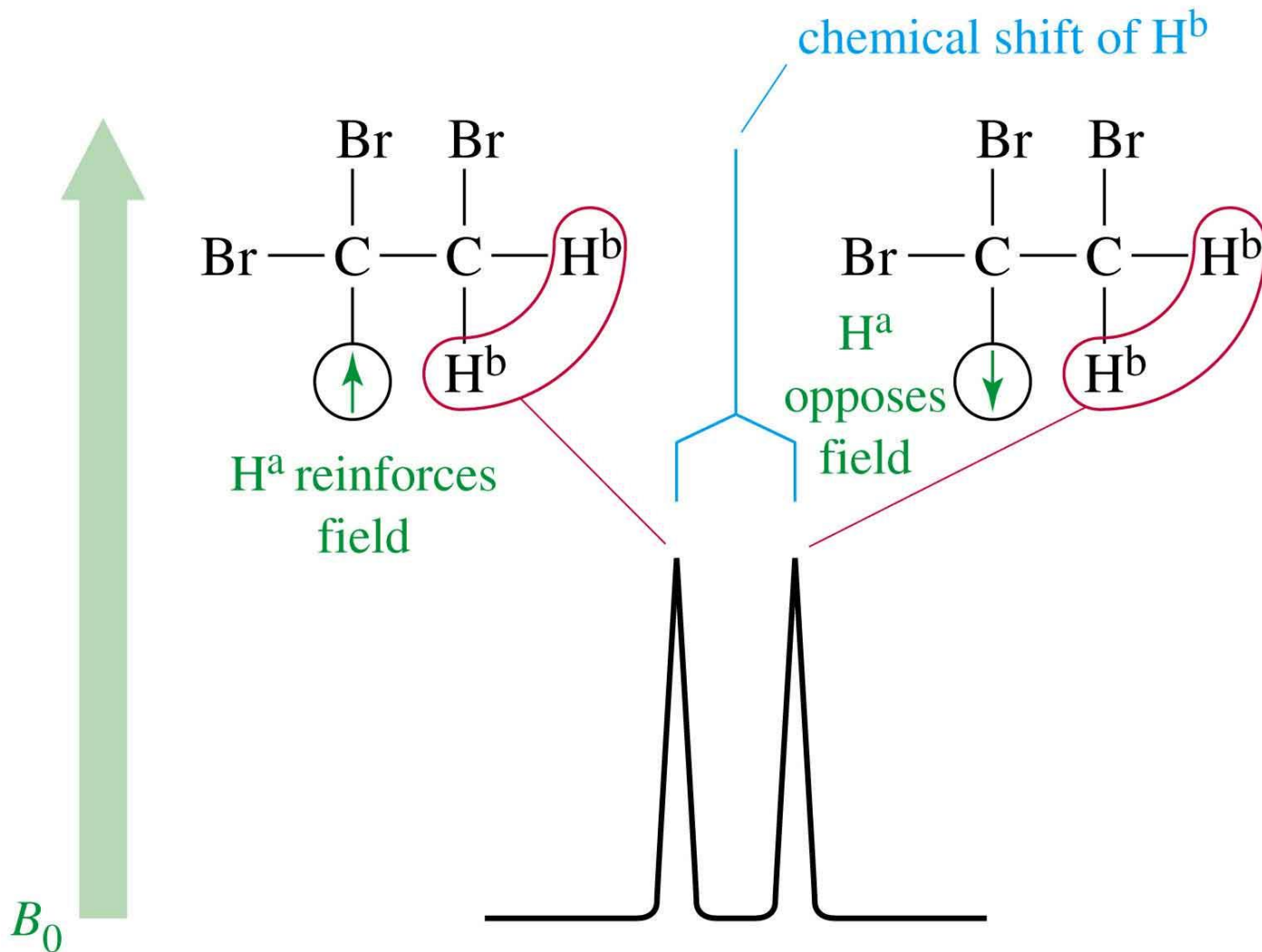
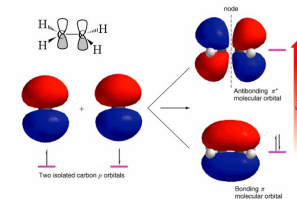
تعداد پروتونهای معادل (N)

چند گانگی ($N+1$)

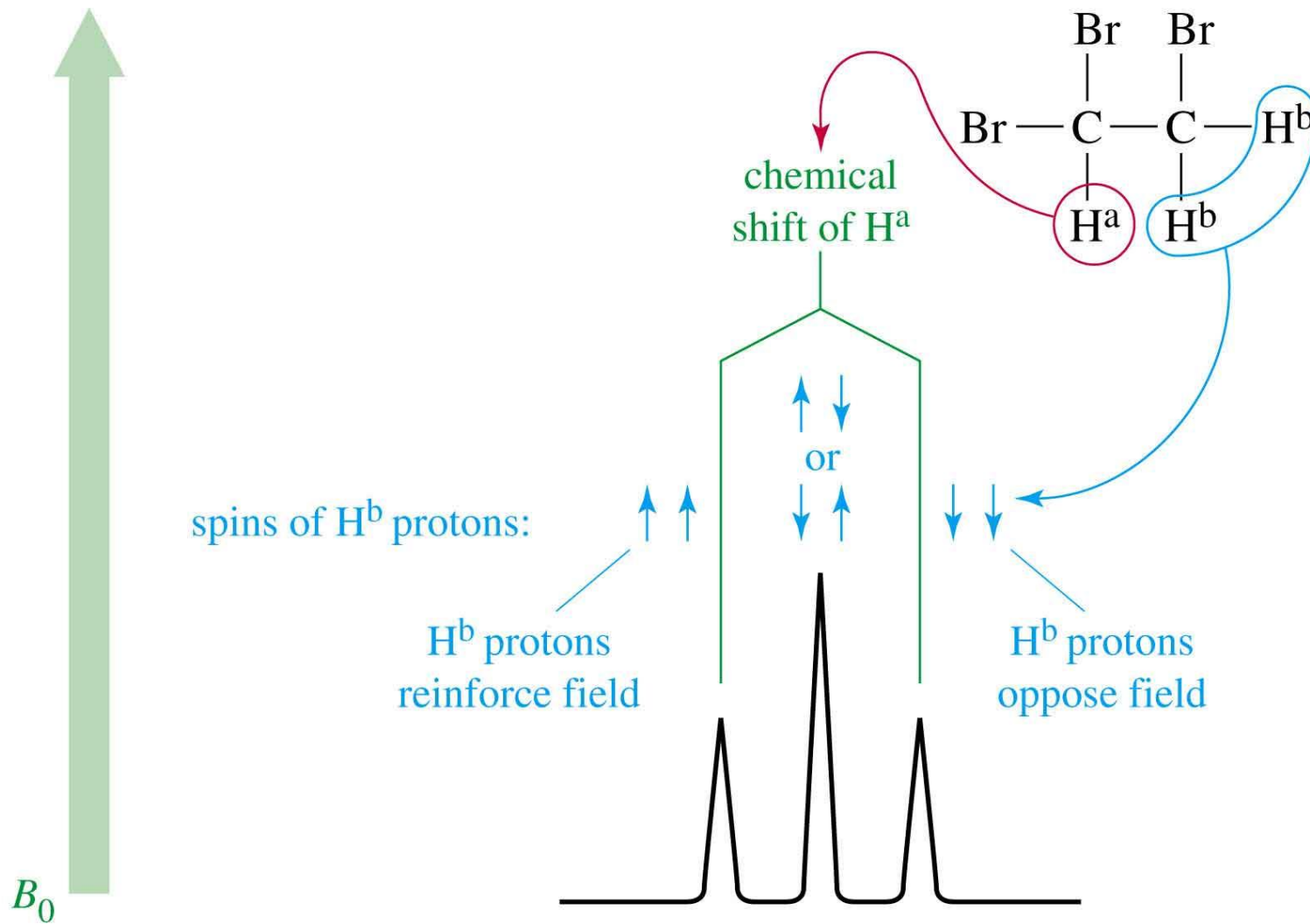
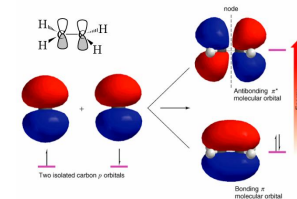
نسبت مساحت ها

0	1 (singlet)	1
1	2(doublet)	1 1
2	3 (triplet)	1 2 1
3	4 (quartet)	1 3 3 1
4	5 (quintet)	1 4 6 4 1
5	6 (sextet)	1 5 10 10 5 1
6	7 (septet)	1 6 15 20 15 6 1

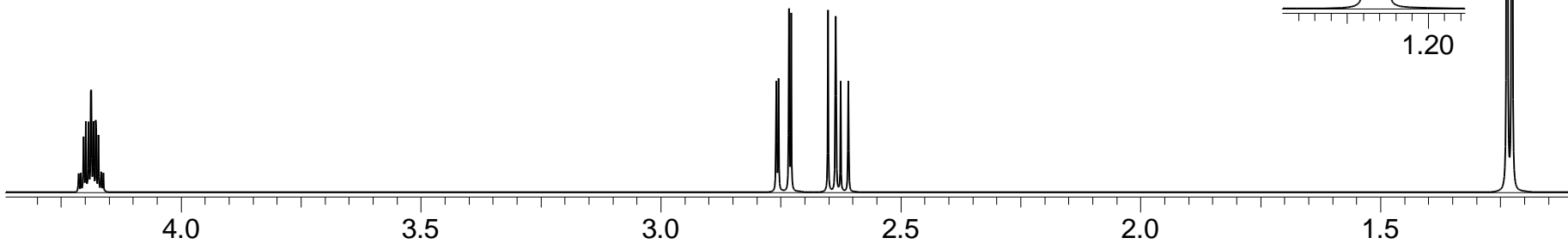
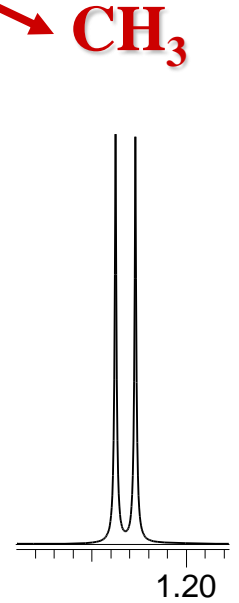
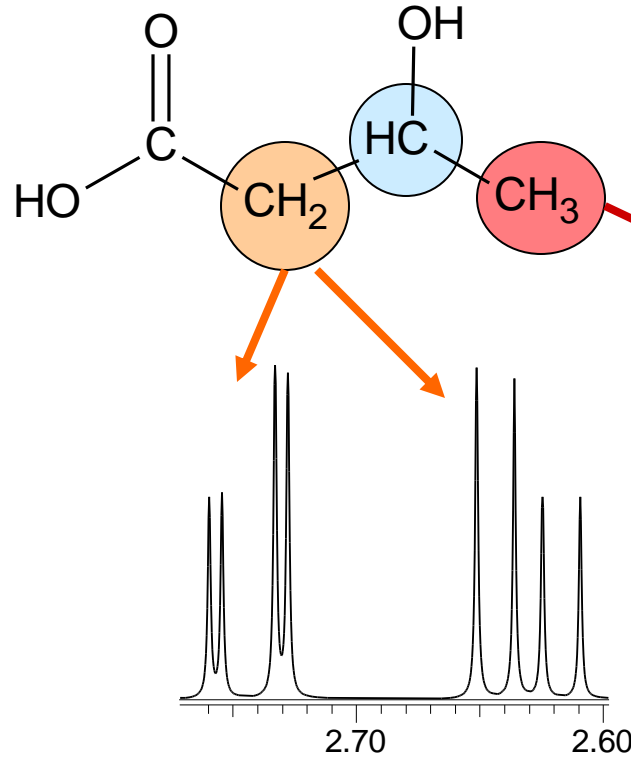
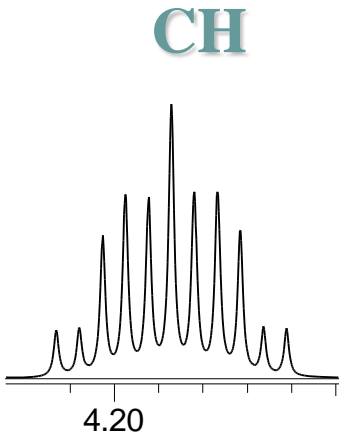
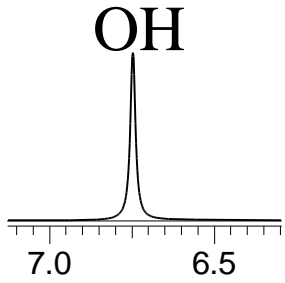
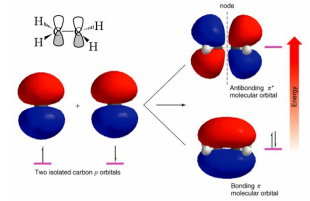
پیک دو تایی پروتونهای H^b در مولکول $1,1,2,2$ -تتری برمواتان



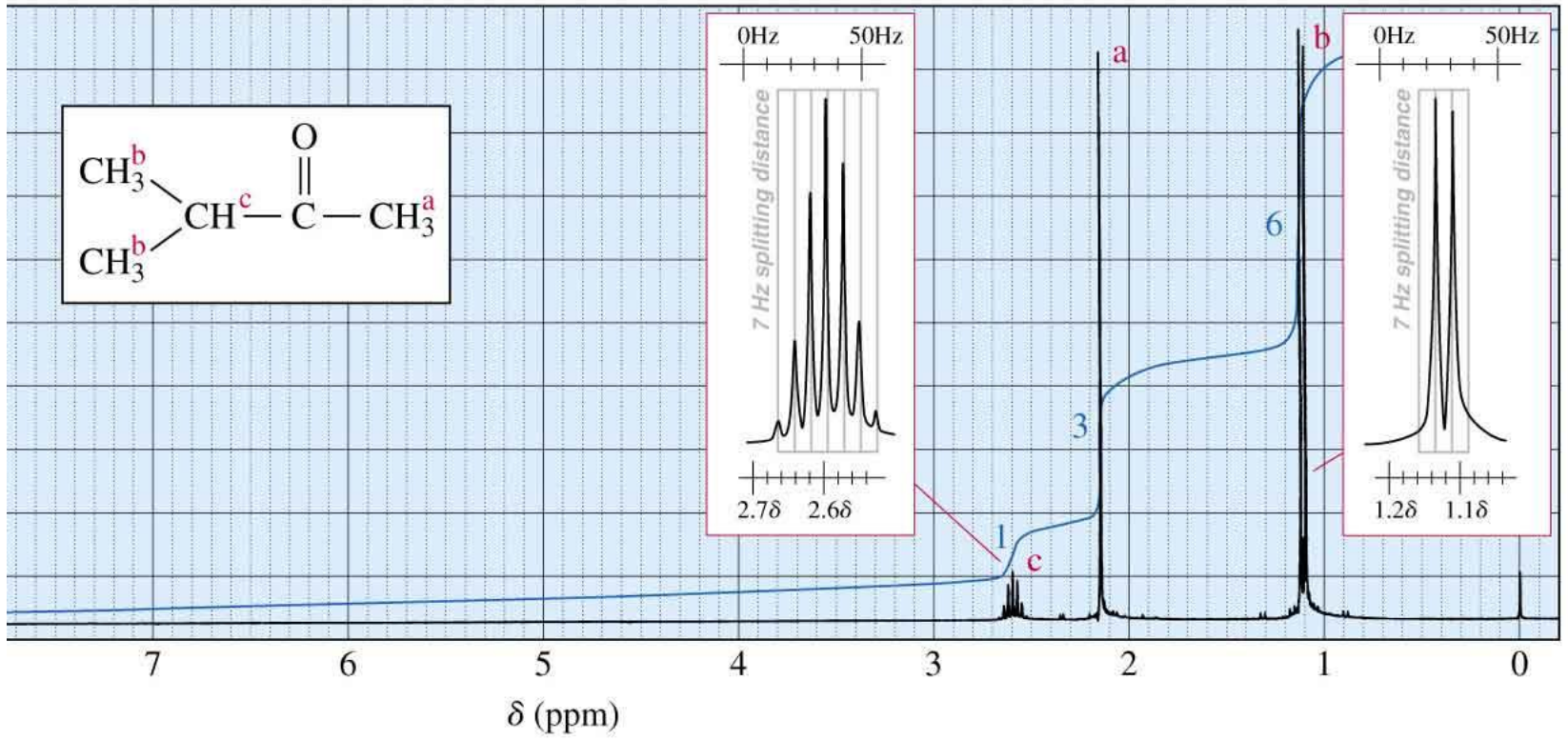
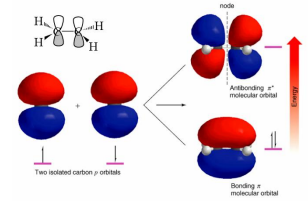
پیک سه تایی پروتونهای H^a در مولکول $1,1,2,2$ -تتری برمواتان

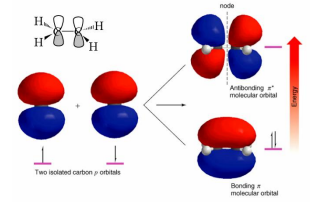


H1-NMR

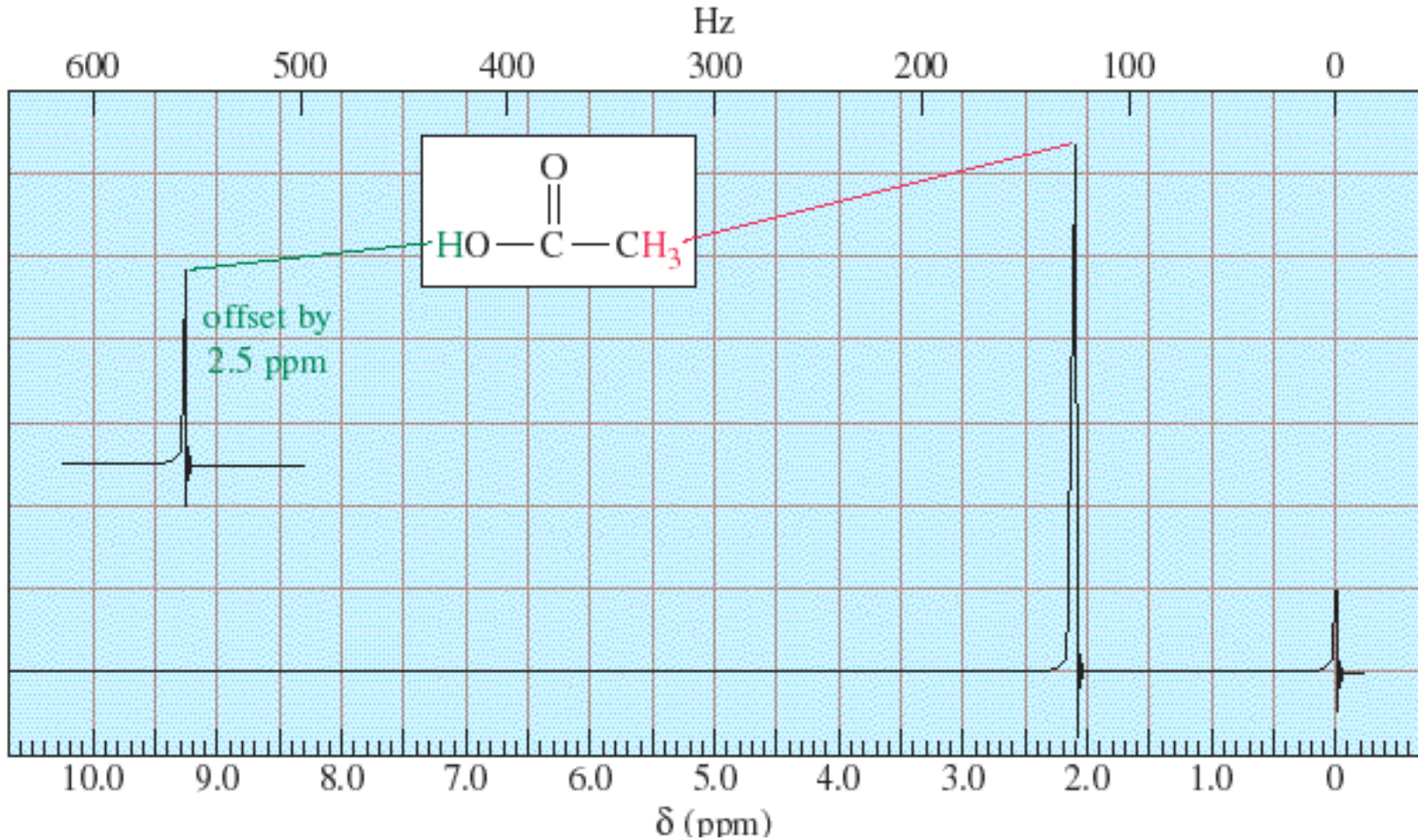


شکافتگی گروه ایزو پروپیل

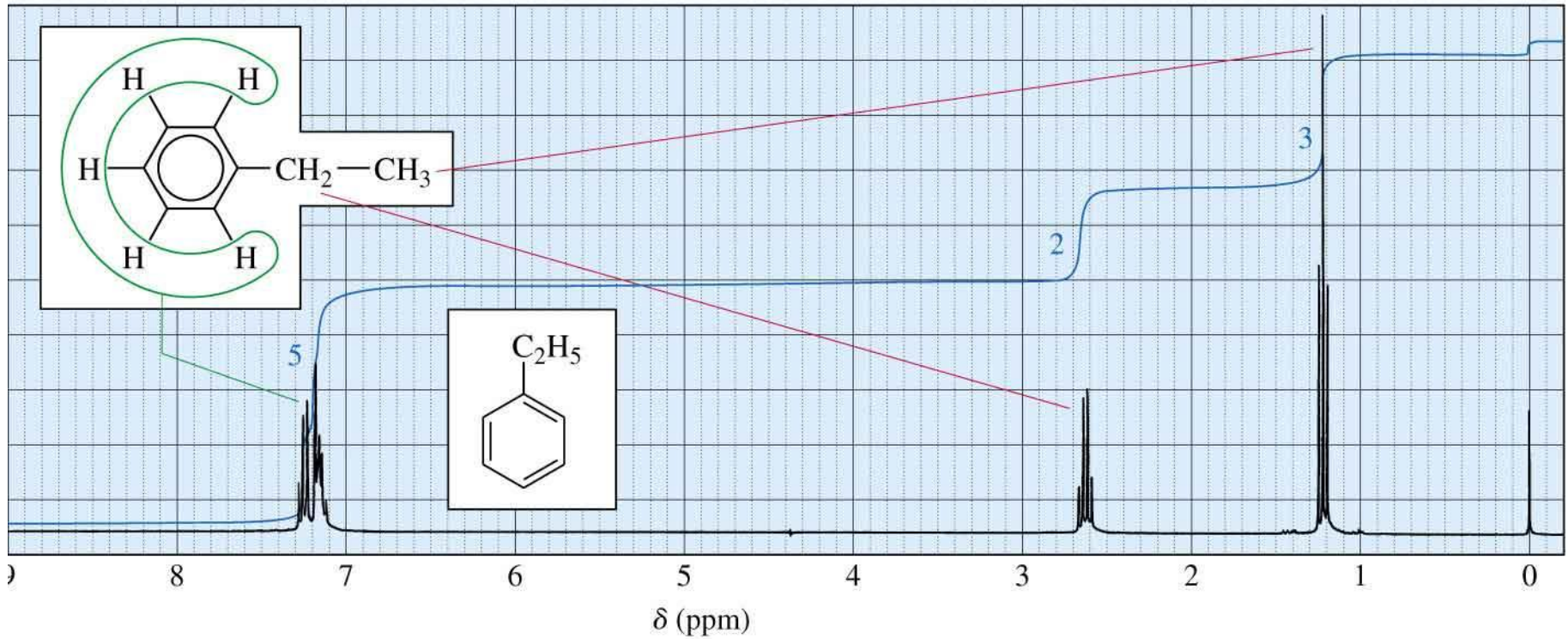
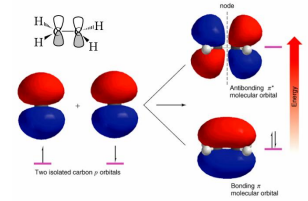




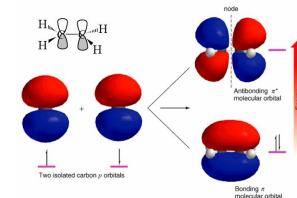
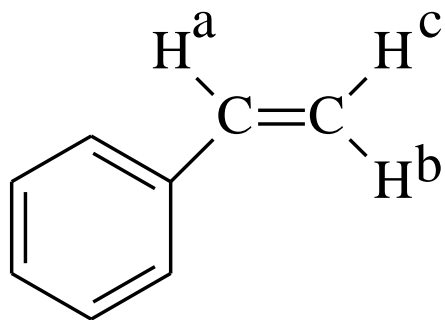
پروتون کربوکسیلیک اسید ($\delta \approx 10$)



شکافتگی گروه اتیل



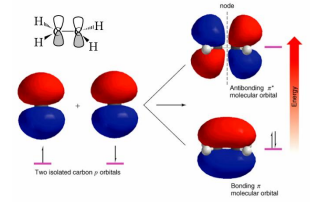
شکافتگی پیچیده



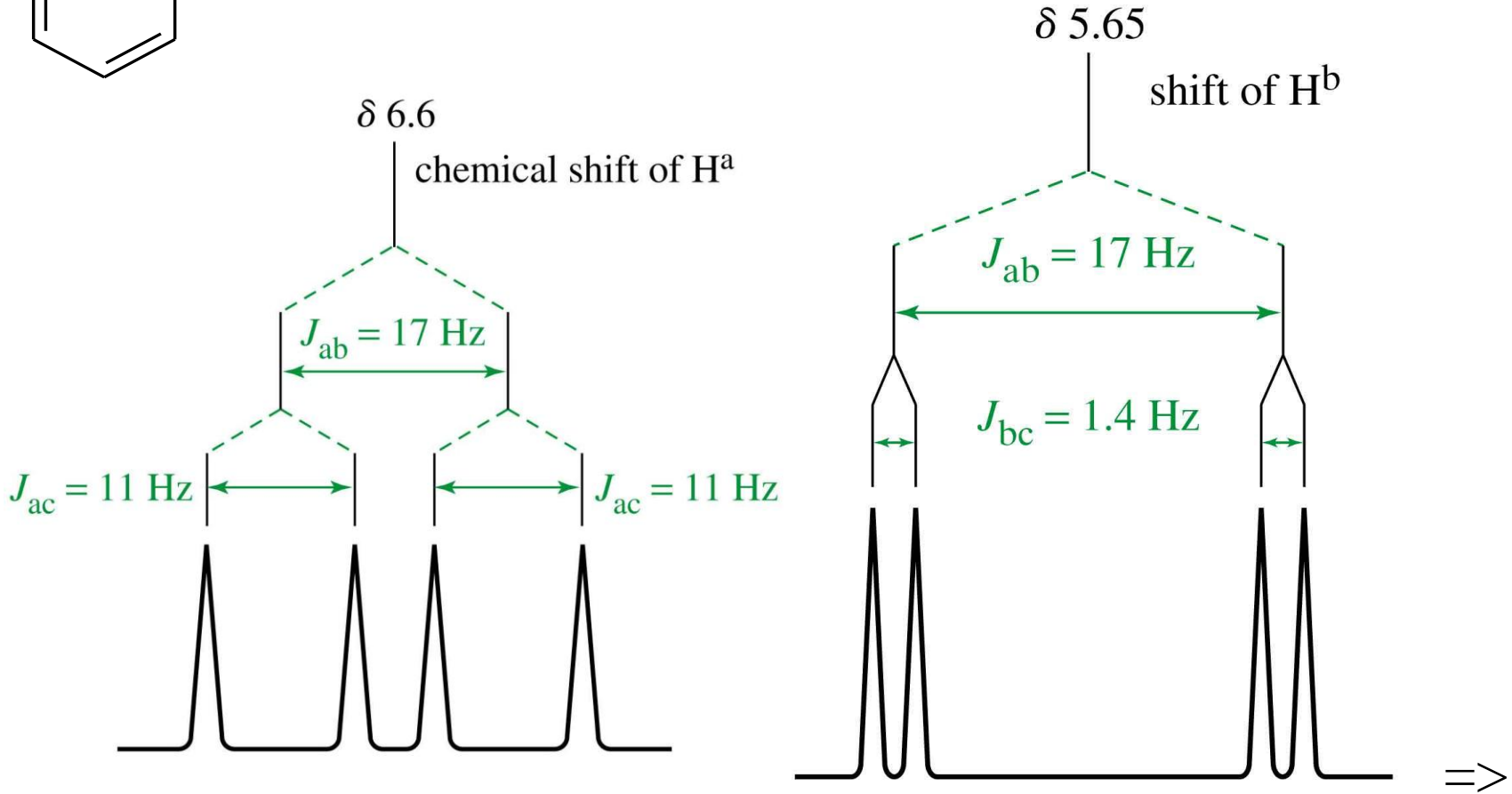
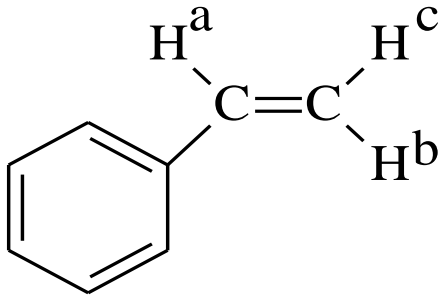
■ پیکها ممکن است به وسیله پروتونهای مجاوری که متفاوت از یکدیگرند و ثابتهای جفت شدن متفاوتی دارند شکافته شوند.

■ مثال:

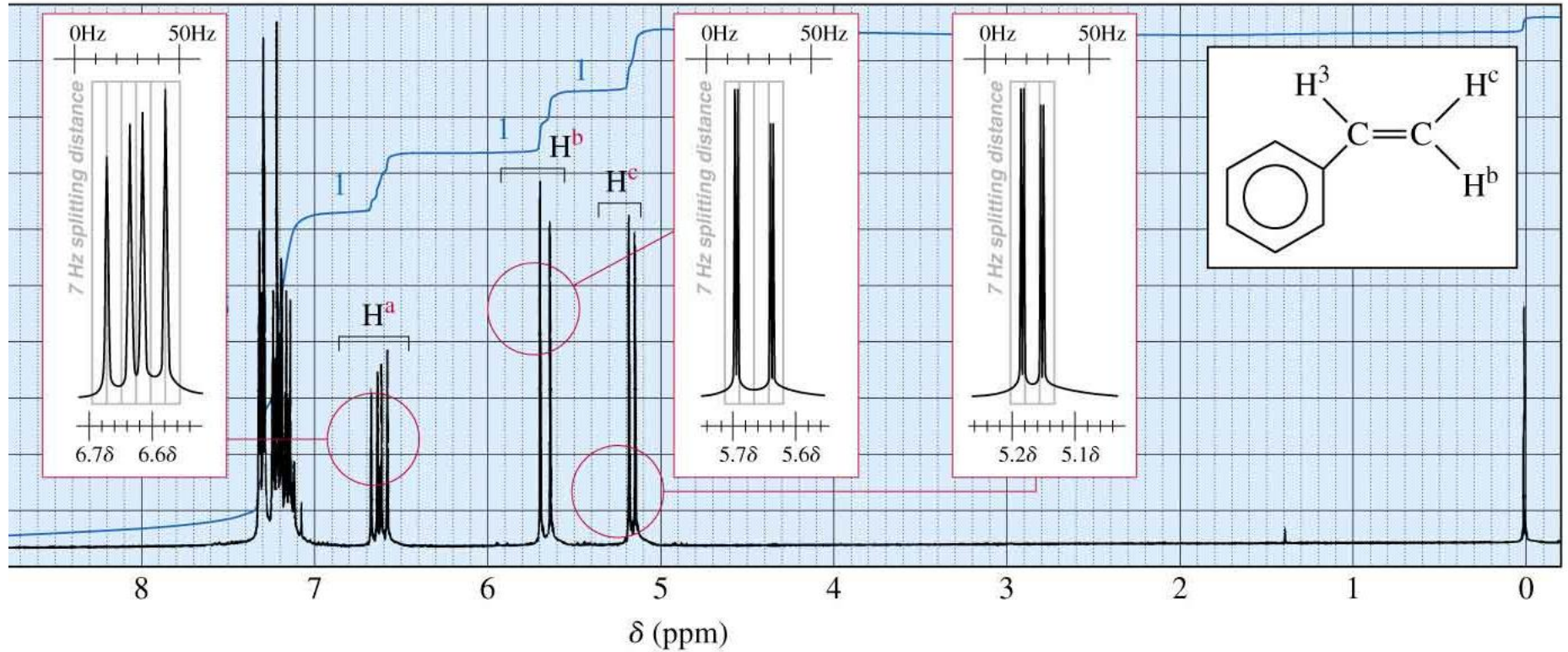
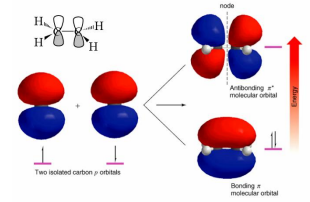
H^a استیرین که به وسیله پروتونهای مجاور سیس ($J = 11 \text{ Hz}$) و ترانس ($J = 17 \text{ Hz}$) شکافته می شوند.



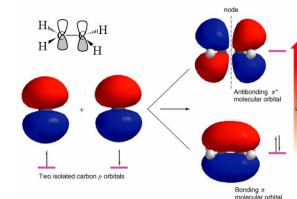
شکافتگی پیچیده



طیف استیرین



طیف ^{13}C - NMR



■ ^{12}C اسپین مغناطیسی ندارد.

■ حساسیت ^{13}C -NMR نسبت به پروتون شش هزار مرتبه کمتر است زیرا:

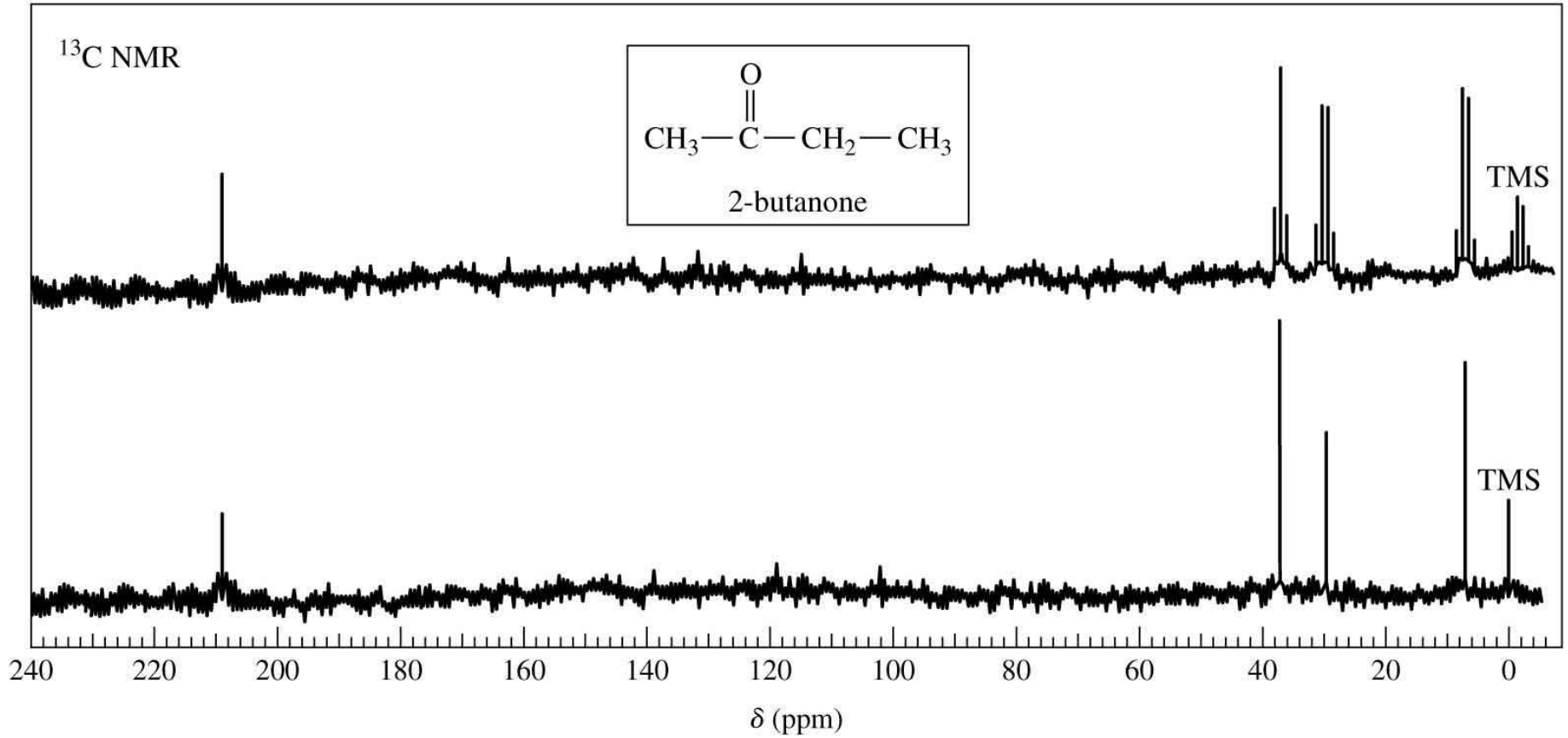
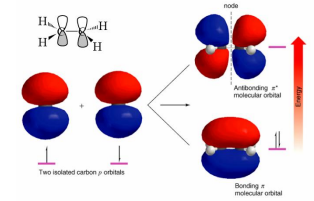
■ ^{13}C دارای اسپین مغناطیسی است ولی فراوانی طبیعی آن فقط ۱٪ می باشد.

■ نسبت زیرمغناطیس ^{13}C یک چهارم ^1H می باشد.

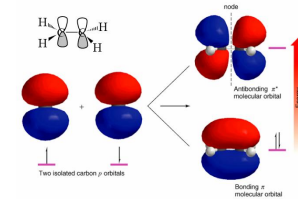
■ برای افزایش حساسیت طیف ^{13}C با تبدیل فوریه بدست می آید.

■ با استفاده از تکنیک تابش دهی چندباره همه برهمکنشهای اسپین – اسپین حذف شده و طیف ^{13}C – NMR دکوپلاژ (decoupling) می شود.

^{13}C - NMR طيف



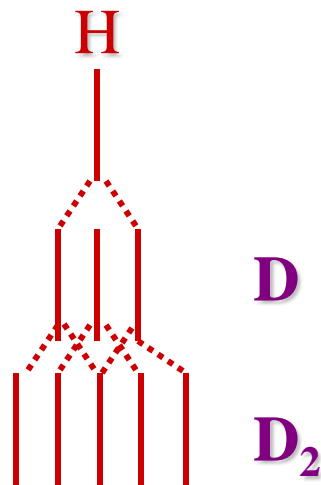
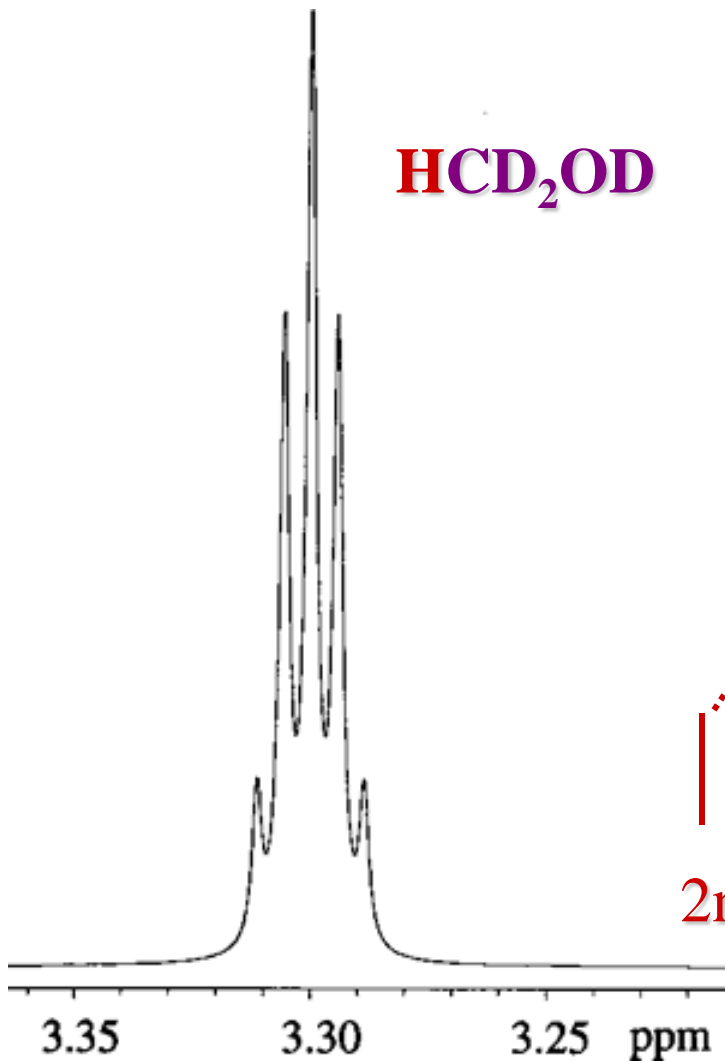
استخلاف دو تریم



HCD₂OD

■ جایگزینی هیدروژن با دو تریم باعث سادگی طیف NMR می شود.

■ بیشتر حلالهای مورد استفاده در NMR دو تریم دار میباشند.



$2nI + 1$ lines

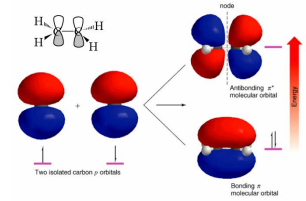


طیف سنجی جرمی

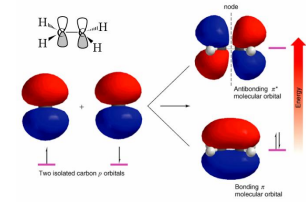
Mass Spectrometry



هدف از این فصل



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



مقدمه

دستگاهوری در طیف سنجی جرمی

سیستم ورودی برای تبخیر

سیستم یونی کننده

منبع برخورد الکترونی

منبع جرقه ای

تجزیه و تحلیل جرمی

آنالیزگر تمرکز یگانه

آنالیزگر تمرکز دوگانه

طیف سنج جرمی زمان پرواز

تجزیه گر جرمی چهارقطبی

روشهای آشکار سازی

تفسیر طیف جرمی

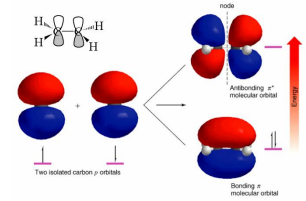
پیک پایه

پیک مولکولی

اجزاء یونی حاصل از شکستن پیوندها

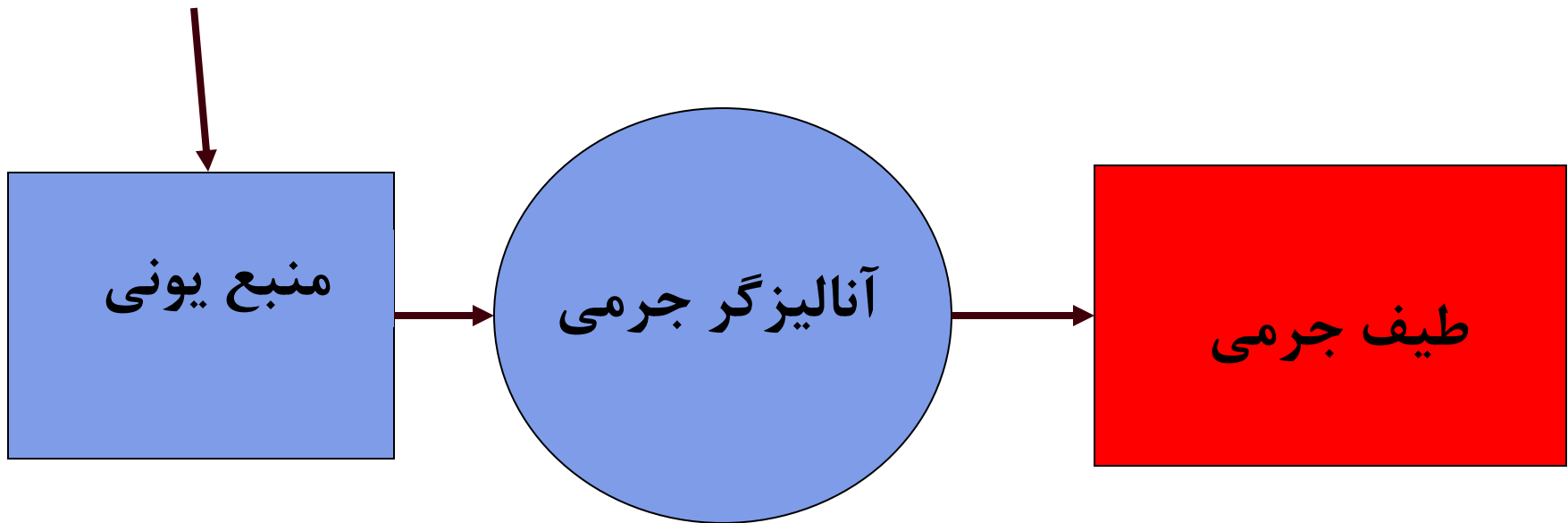
کاربردهای طیف سنجی جرمی

مقدمه ای بر طیف سنجی جرمی

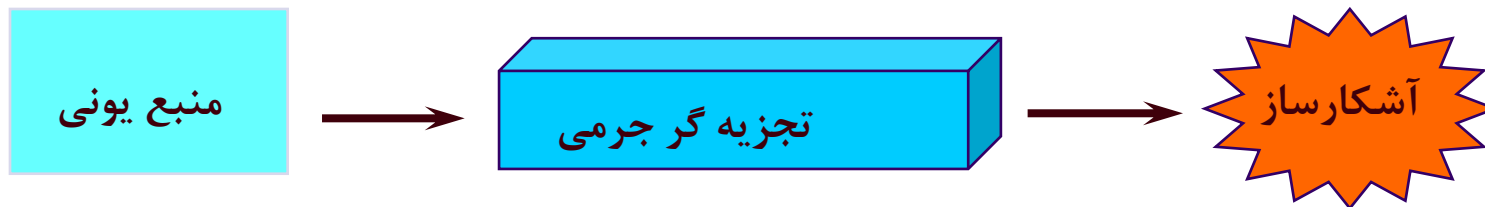
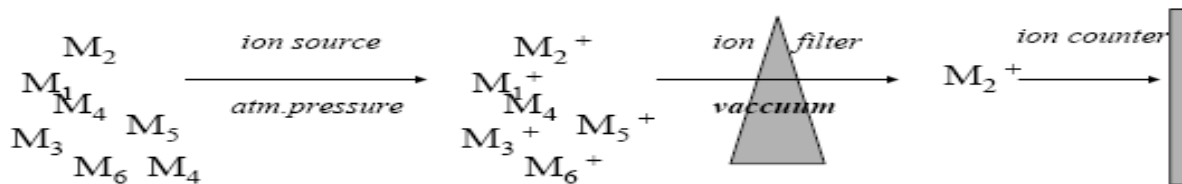
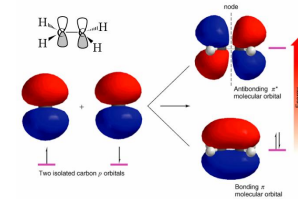


در طیف سنجی جرمی یونها ی تولید شده در منبع یونی که نتیجه شکسته شدن پیوندها ست بر اساس نسبت جرم به بار از یکدیگر تفکیک شده و ثبت می گردند.

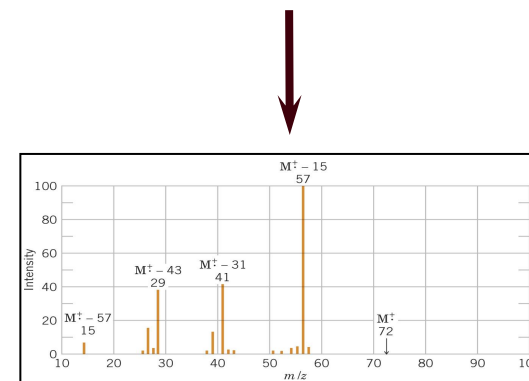
نمونه



مقدمه ای بر طیف سنجی جرمی

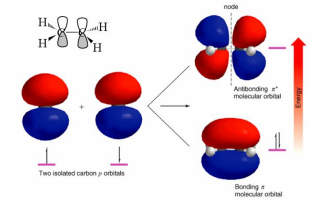


- جامد
- مایع
- گاز

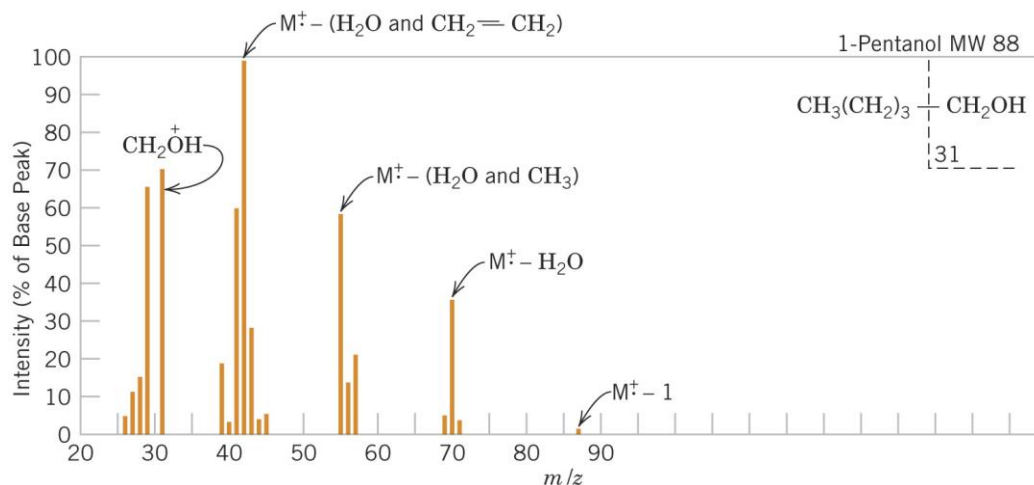


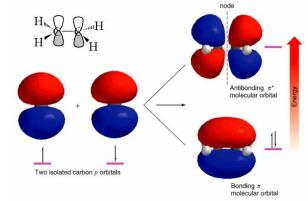
طیف جرمی

طیف جرمی



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

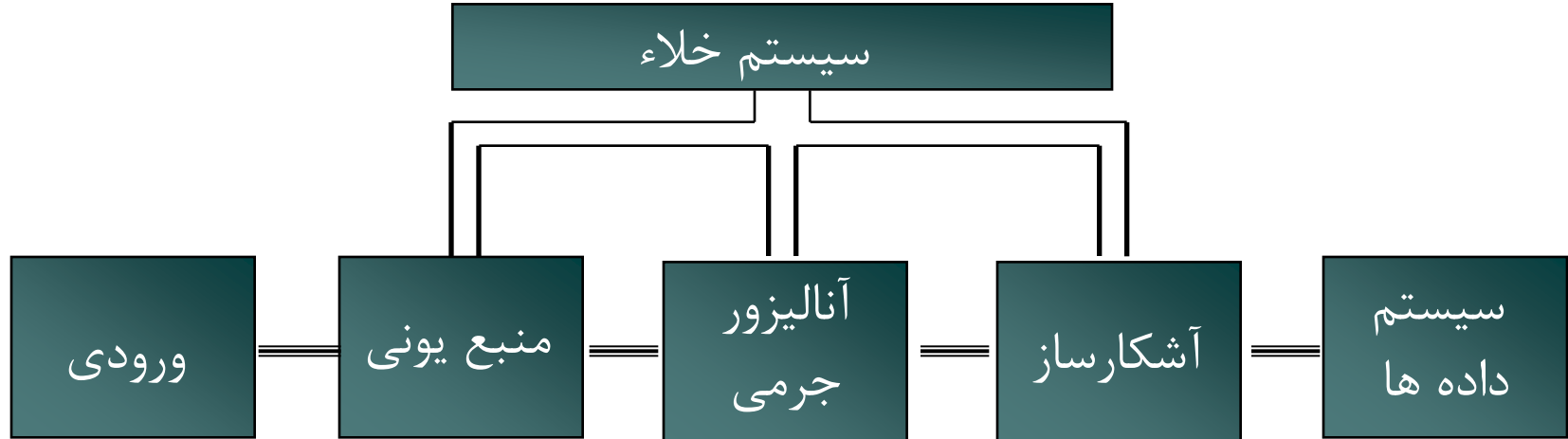
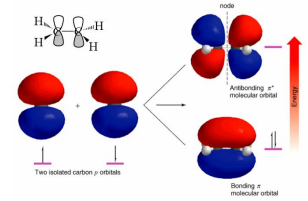




دستگاه‌هوری در طیف سنجی جرمی

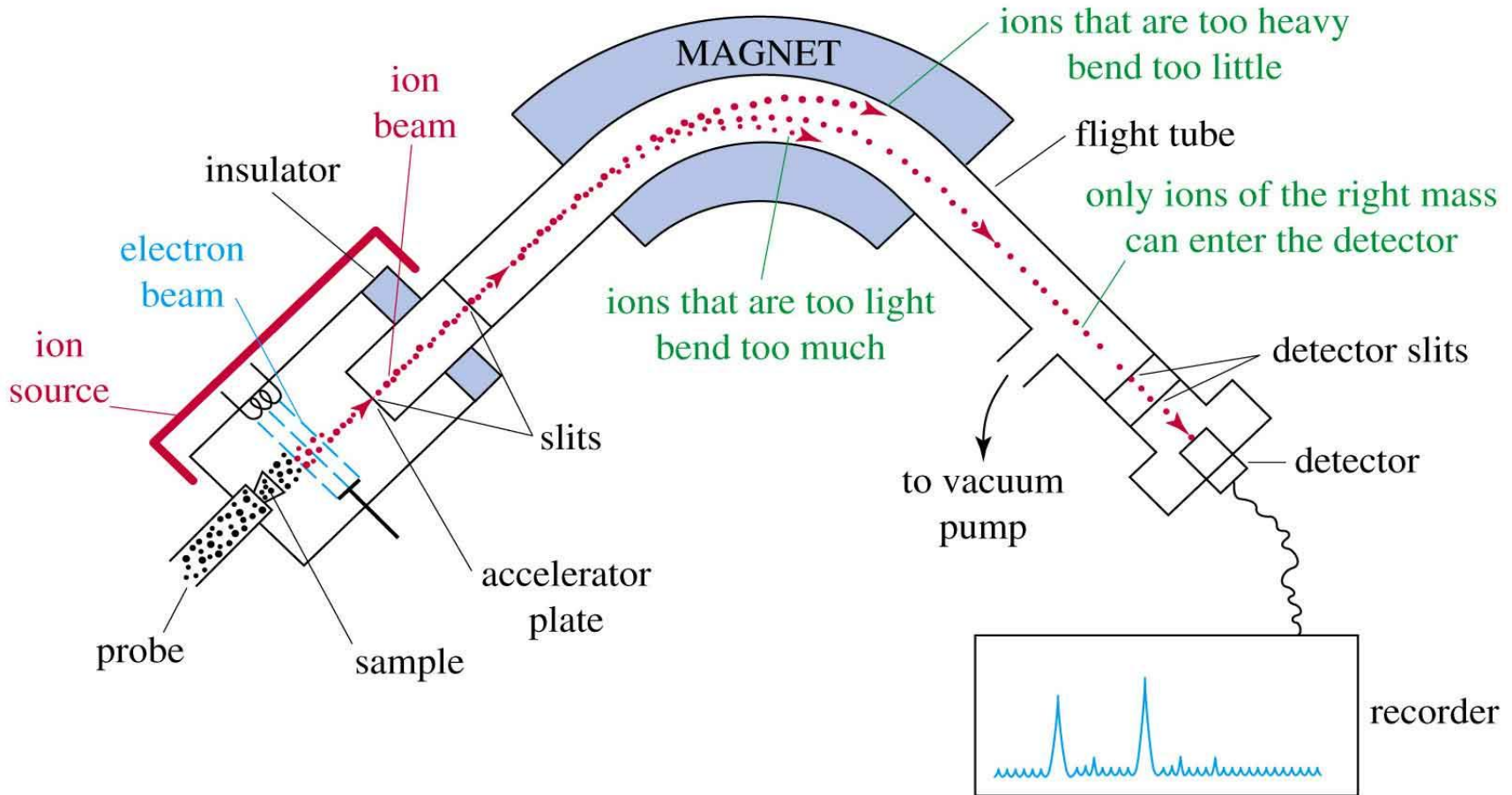
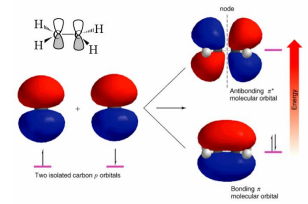
- سیستم ورودی برای تبخیر
- سیستم یونی کننده
- سیستم تفکیک کننده جرمها
- سیستم آشکارساز و ثبت کننده
- سیستم داده ها

دستگاهوری در طیف سنجی جرمی

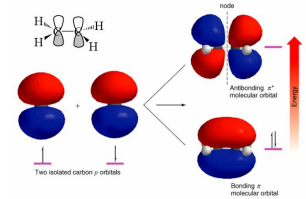


Mass Spectrometer

طیف سنج جرمی



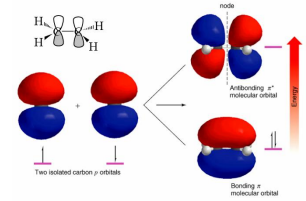
سیستم ورودی



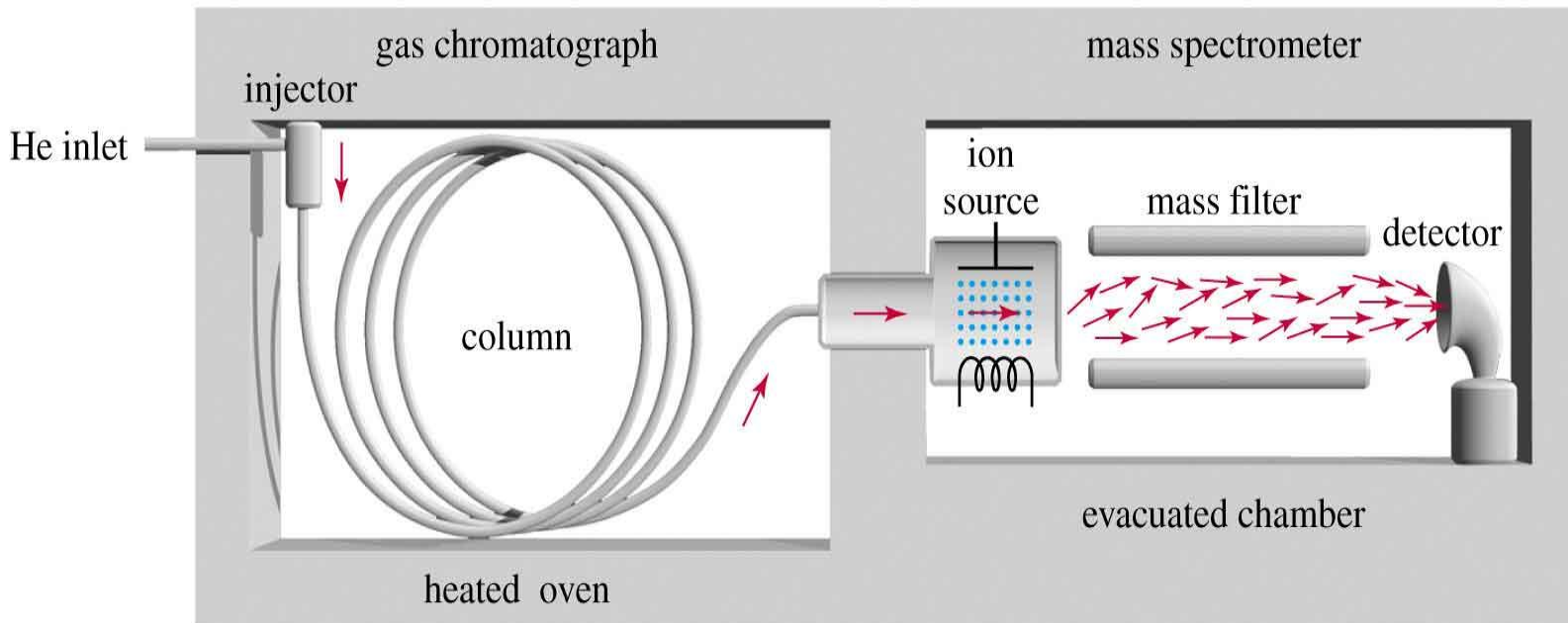
سیستمی برای تبخیر نمونه های با فشار بخار پایین

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

دستگاه GC-MS

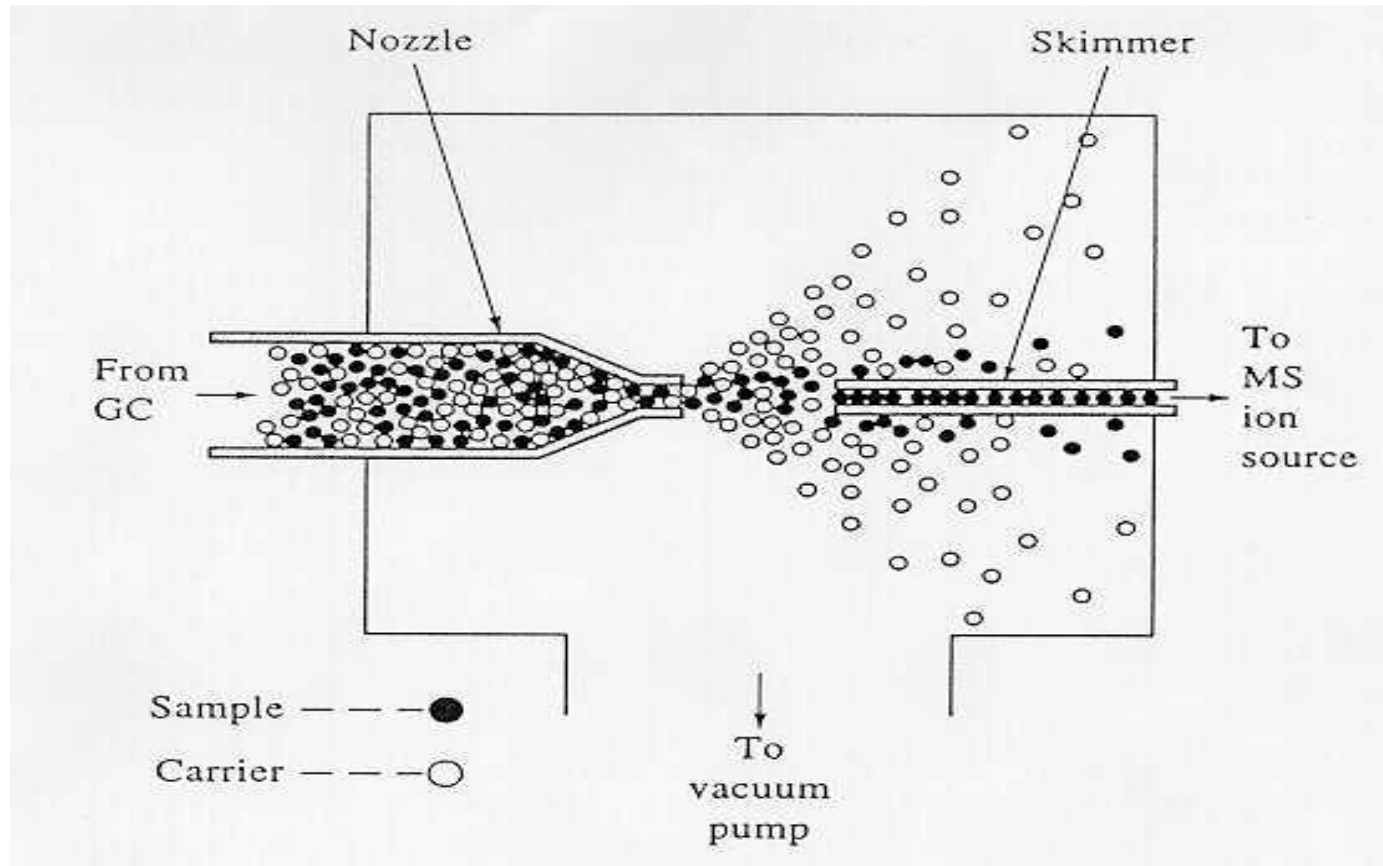
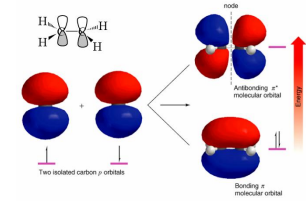


■ در دستگاه GC-MS اجزاء مخلوط توسط ستون GC از هم جدا شده و پس از حذف گاز حامل توسط یک سیستم جداکننده جت وارد منبع طیف سنج جرمی می شوند.



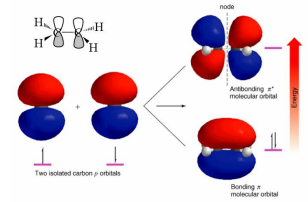
Jet separator

سیستم جداکننده جت

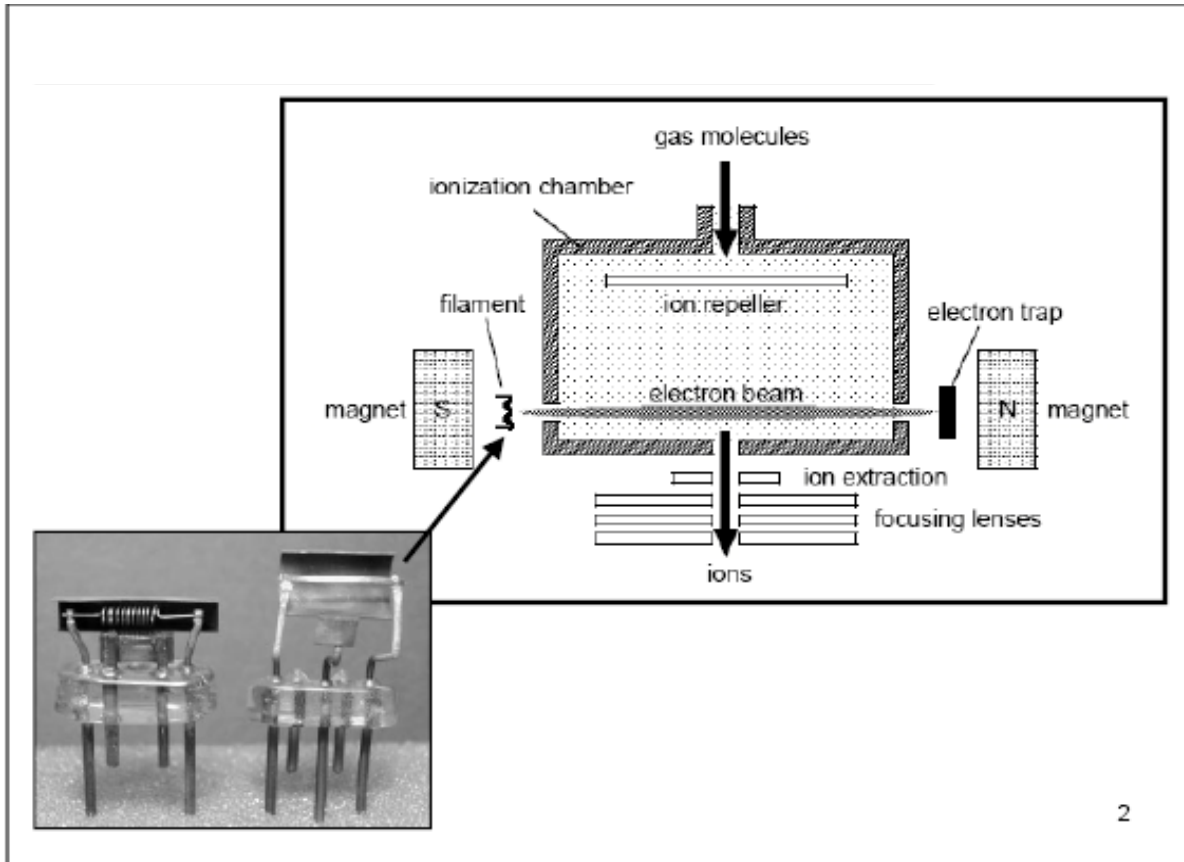


Electron impact source

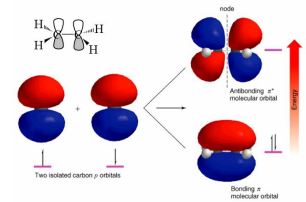
منبع برخورد الکترونی



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

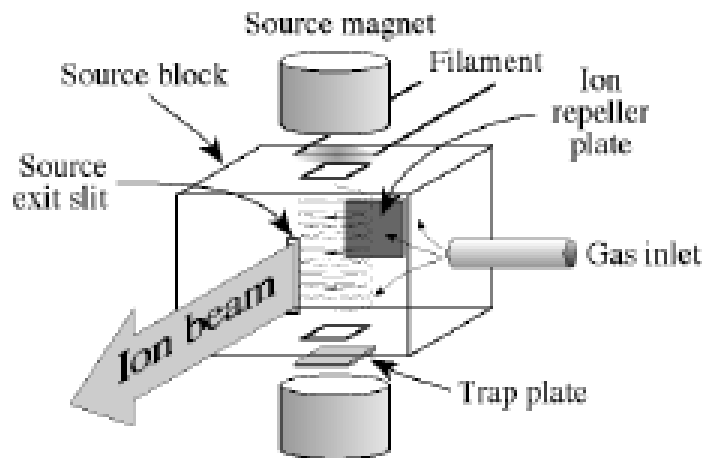


منبع برخورد الکترونی

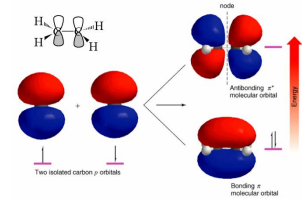


اجزای یک منبع برخورد الکترونی عبارتند از:

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



طیف سنج جرمی با منبع جرقه ای (SSMS)

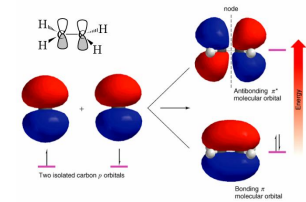


■ در این روش با اعمال یک ولتاژ فرکانس رادیویی پالسی با قدرت حدود ۳۰ کیلو ولت به یک جفت الکتروود نصب شده در پشت تفنگ یونی، یونها تولید می شوند.

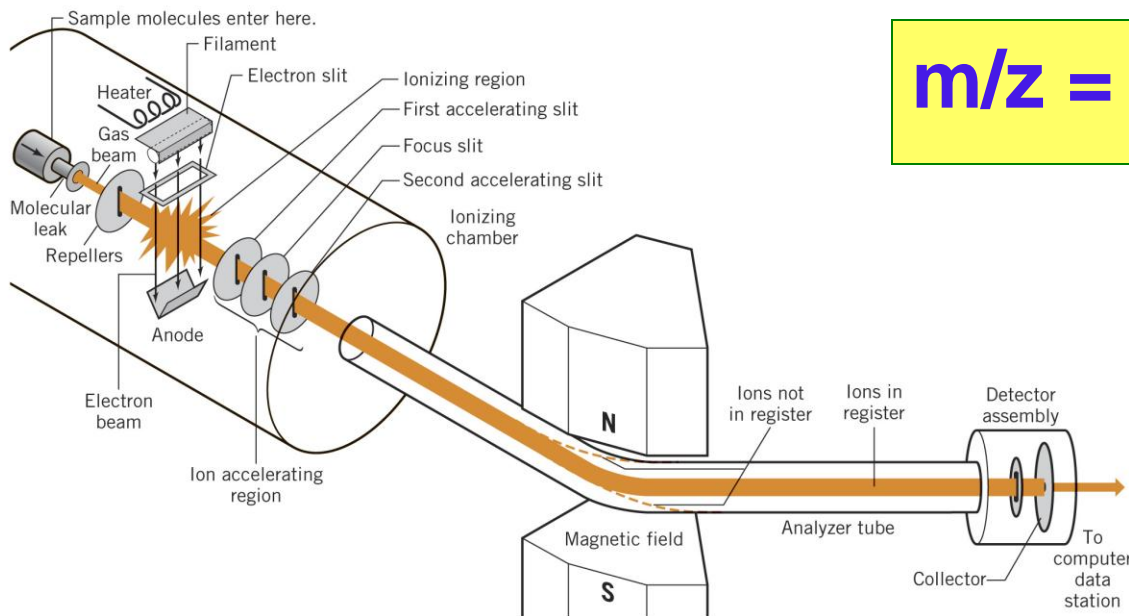
■ مزایای سیستم SSMS:

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

تجزیه و تحلیل جرمی بوسیله بخشهای مغناطیسی

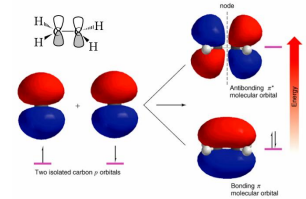


در یک میدان مغناطیسی نیرویی به ذره یونی وارد میشود (Bqv) که این نیرو بایستی با نیروی گریز از مرکز (mv^2/r) برابر باشد در نتیجه:



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

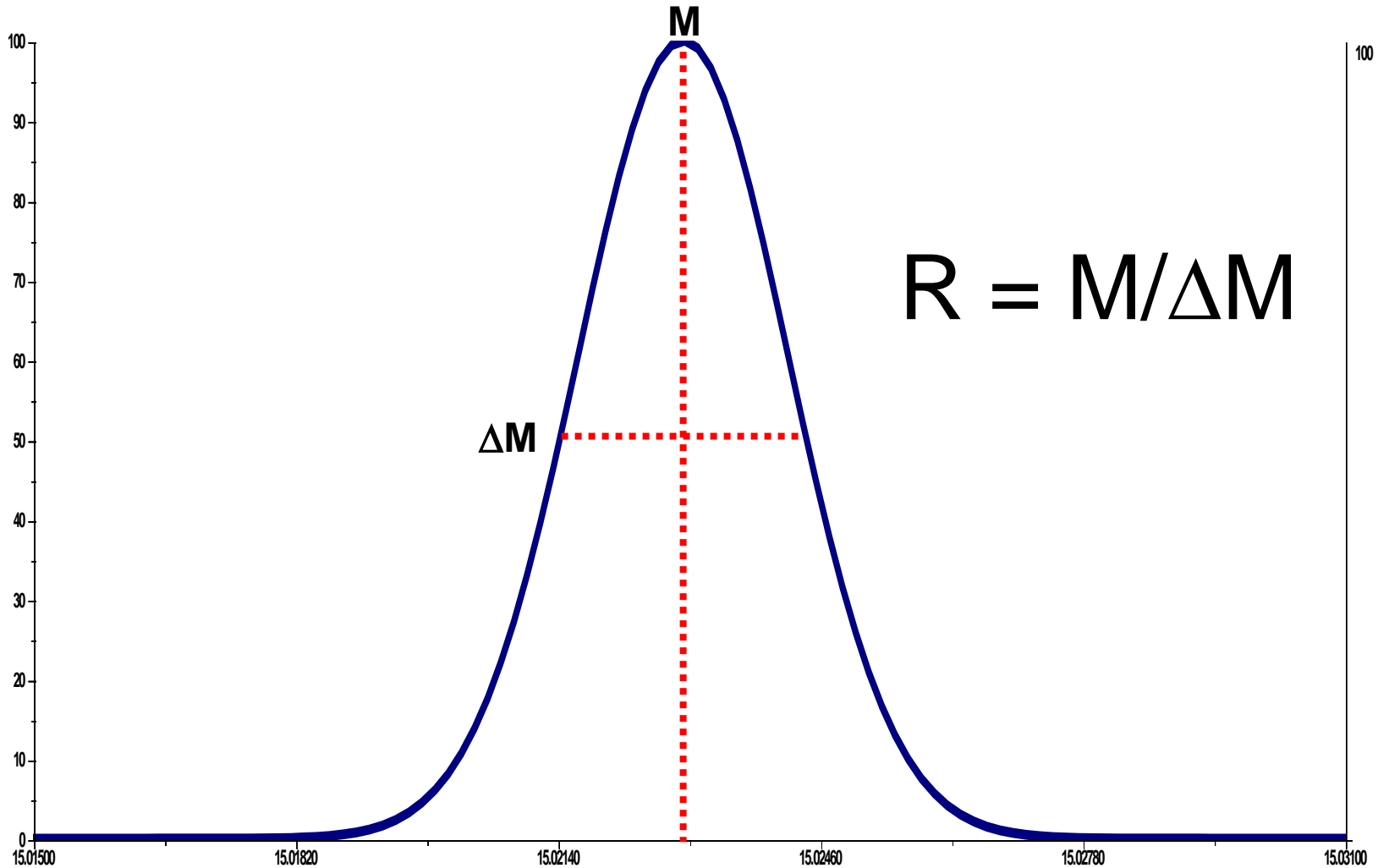
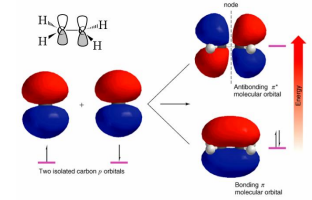
تجزیه و تحلیل جرمی بوسیله بخش‌های مغناطیسی



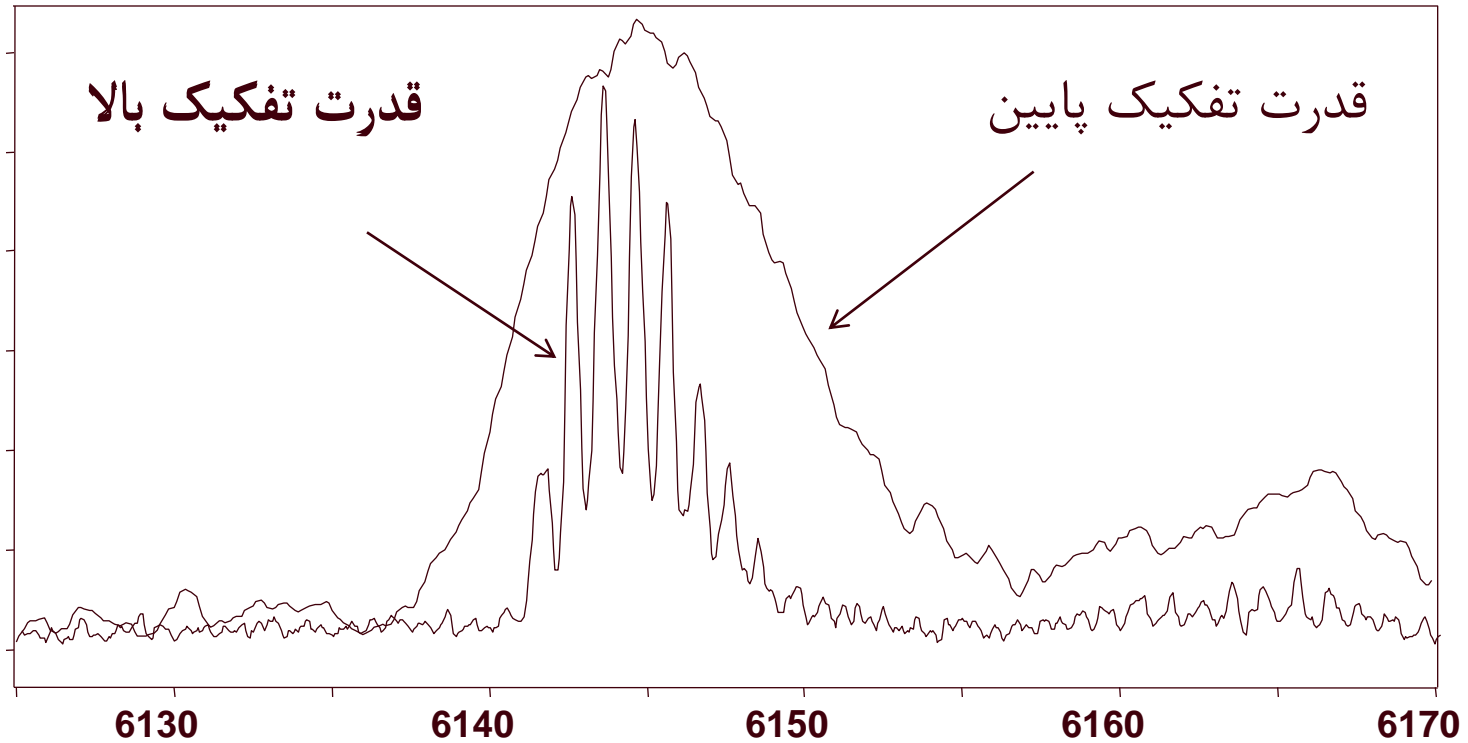
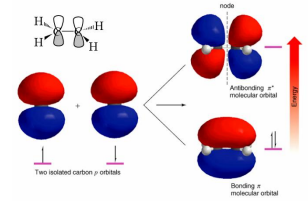
- اجزاء مولکولی بر اساس نسبت جرم به بار (m/z) در تجزیه گر جرمی تفکیک می شوند.
- بیشتر اجزاء مولکولی بار $+1$ دارند.
- بعد از روبش نتایج بصورت یک طیف در می آید که محور افقی آن m/z و محور عمودی آن فراوانی می باشد.

Resolution

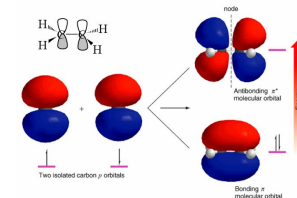
قدرت تفکیک



قدرت تفکیک



طیف سنجی جرمی با قدرت تفکیک بالا



High-Resolution Mass Spectrometry

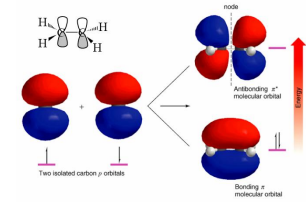
Isotope	Mass	Isotope	Mass
¹ H	1.00783	¹⁹ F	18.9984
² H	2.01410	³² S	31.9721
¹² C	12.00000 (std)	³³ S	32.9715
¹³ C	13.00336	³⁴ S	33.9679
¹⁴ N	14.0031	³⁵ Cl	34.9689
¹⁵ N	15.0001	³⁷ Cl	36.9659
¹⁶ O	15.9949	⁷⁹ Br	78.9183
¹⁷ O	16.9991	⁸¹ Br	80.9163
¹⁸ O	17.9992	¹²⁷ I	126.9045

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

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

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

آنالیزگر تمرکز یگانه

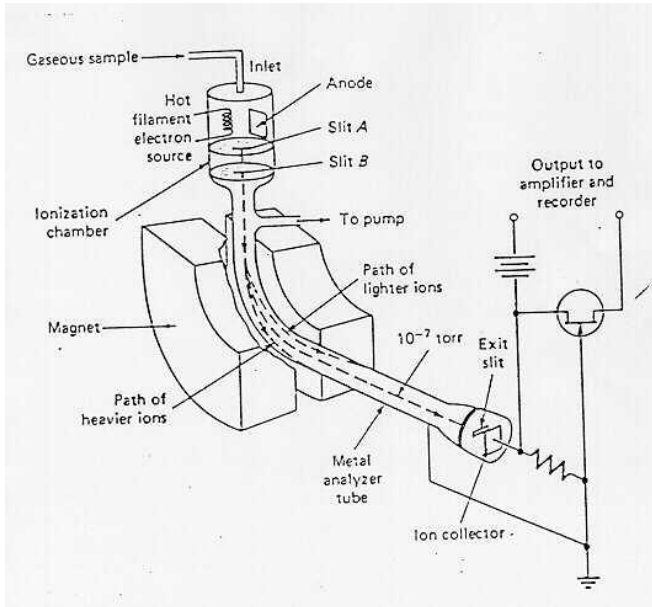


Single-Focusing Analyzers

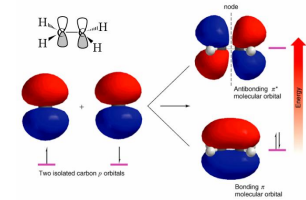
- طیف سنجهای جرمی که فقط دارای یک میدان مغناطیسی برای تجزیه و تحلیل جرم یونها هستند.
- این دستگاه می تواند قدرت تفکیکی تا حدود ۵۰۰۰ داشته باشد.
- دو عامل محدود کننده در این دستگاهها عبارتند از:

□ واگرایی زاویه ای

□ پخش و پراکندگی باریکه یون



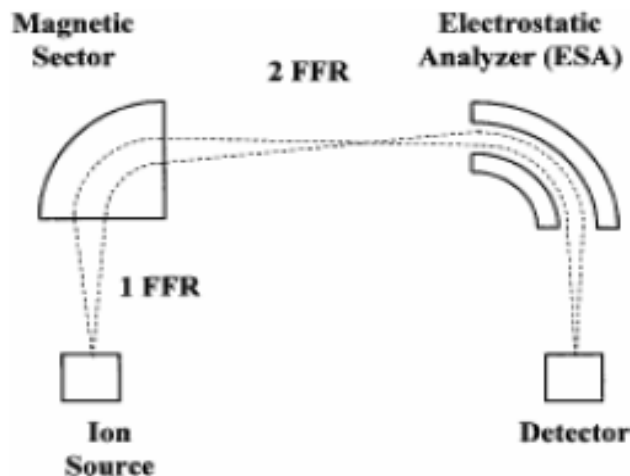
طیف سنجی جرمی تمرکز دو گانه



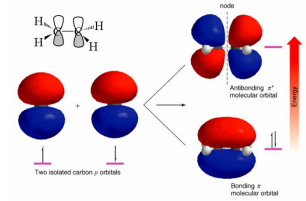
Double Focus Mass Spectrometer

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

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



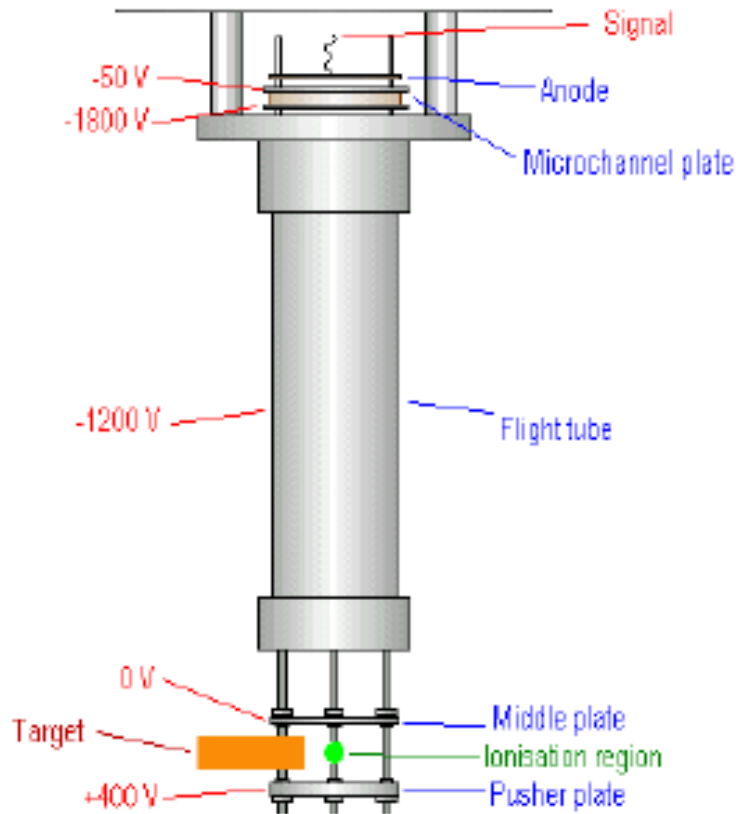
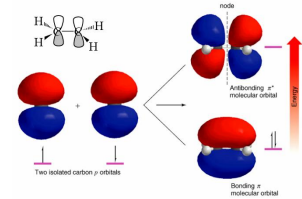
طیف سنج جرمی تمرکز دوگانه



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

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

طیف سنج جرمی زمان پرواز Time of Flight mass spectrometer

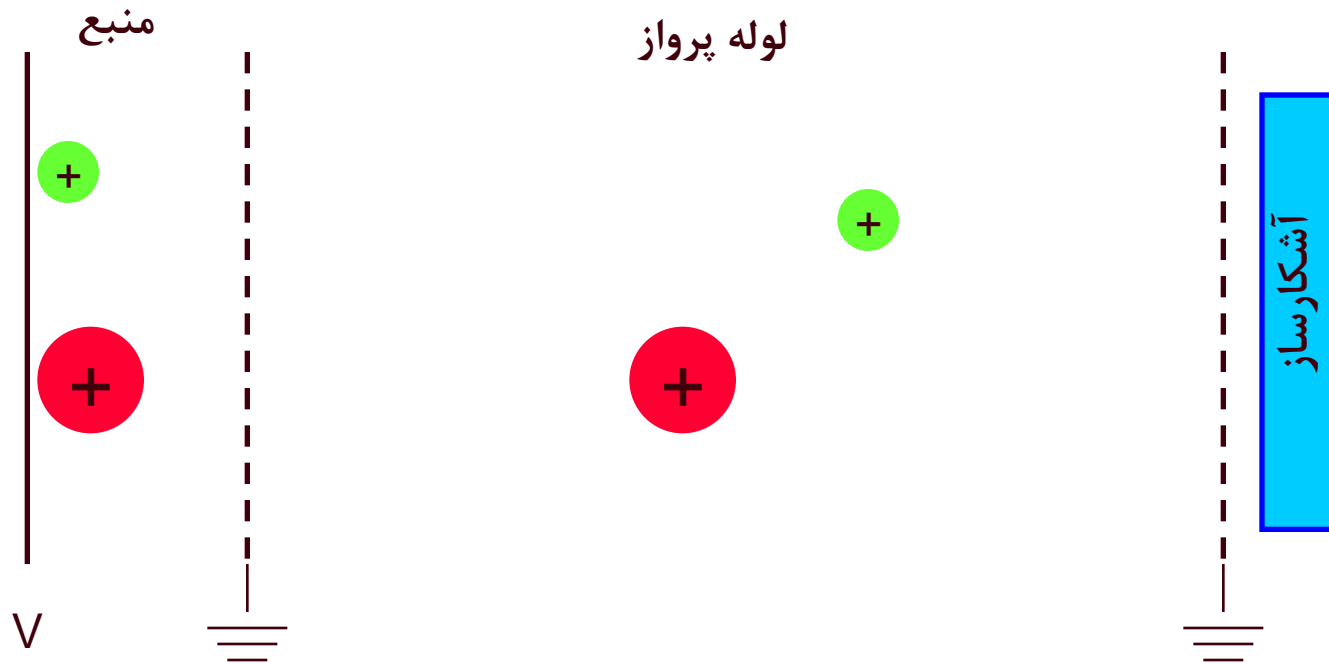
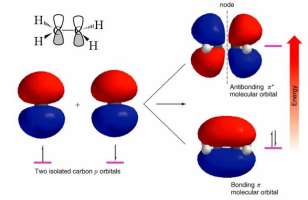


■ طیف سنج جرمی TOF دارای یک منبع برخورد الکترونی و یک لوله بلند جهت پرواز طولانی یونها می باشد.

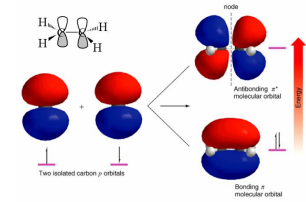
■ جرمهای مختلف بر اساس زمانی که به آشکار ساز می رسند از هم تمییز داده می شوند.

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

طیف سنج جرمی زمان پرواز

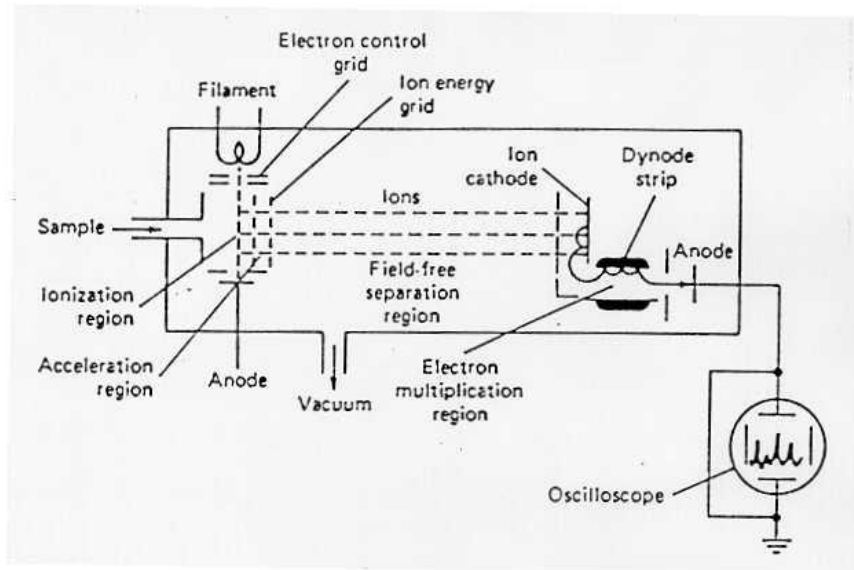


طیف سنج جرمی زمان پرواز

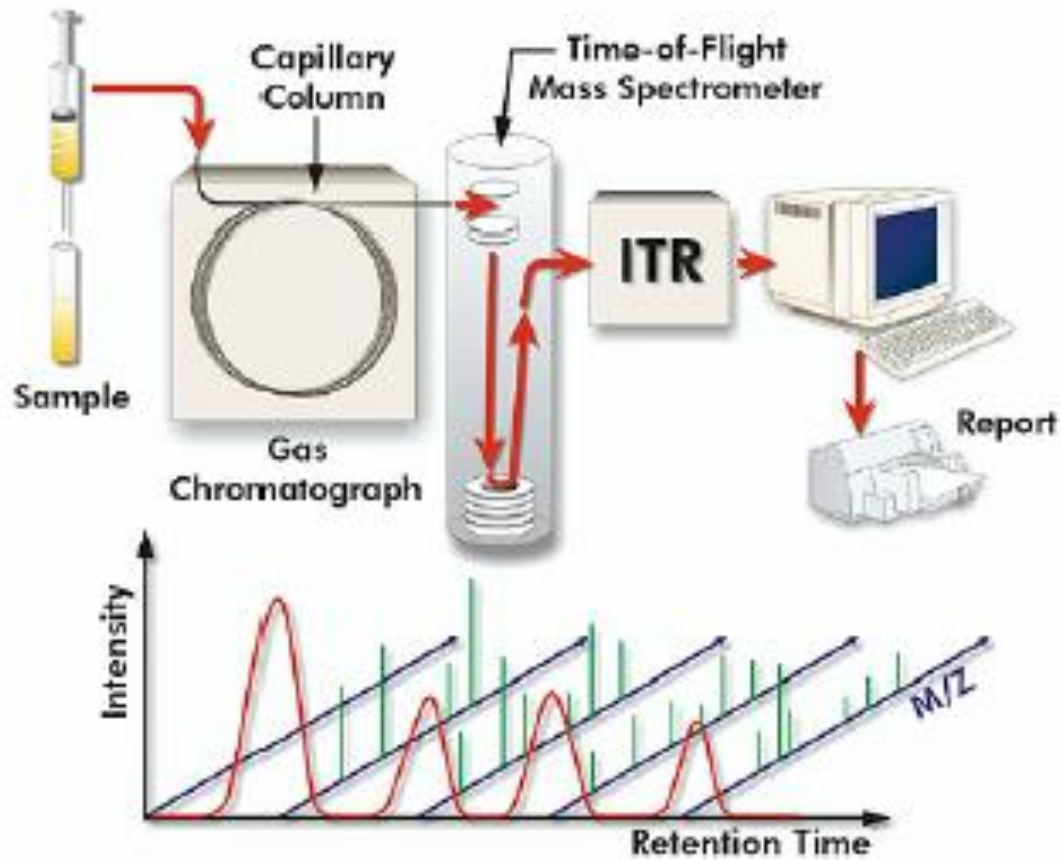
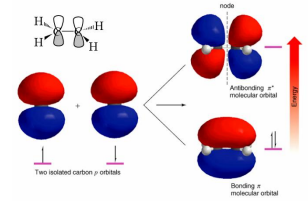


مراحل و فرایندهای طیف سنج جرمی TOF:

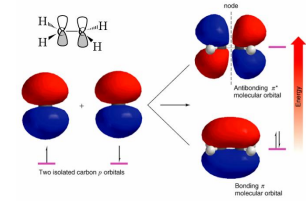
- ❑ تفنگ یونی به مدت 10^{-9} ثانیه روشن می شود.
- ❑ ولتاژ شتاب دهنده در حدود 10^{-4} ثانیه روشن می شود.
- ❑ برق قطع می شود تا یونها آزادانه در طول لوله پرواز حرکت کنند و به آشکارساز برسند.
- ❑ تفنگ الکترونی روشن می شود تا این دور مجددا تکرار شود.



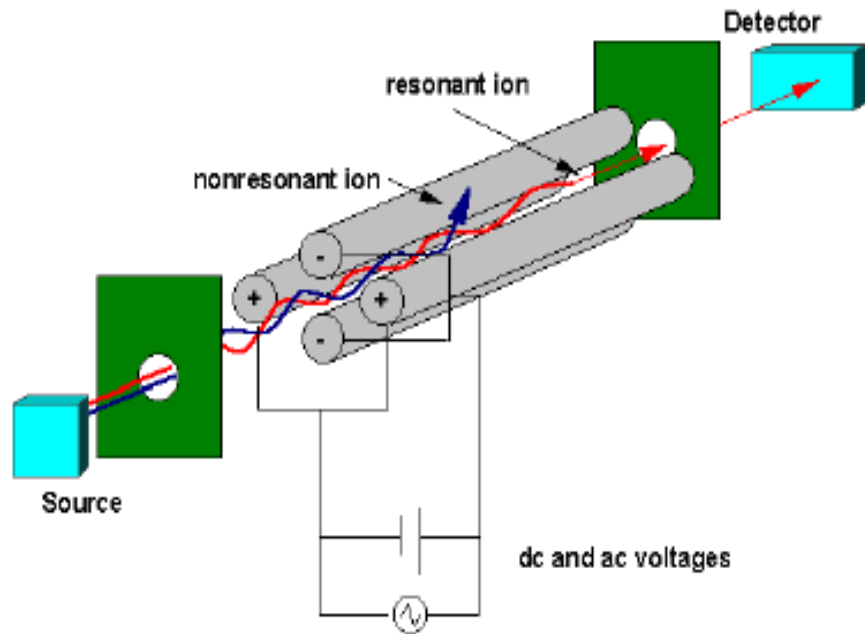
طیف سنج GC-TOFMS



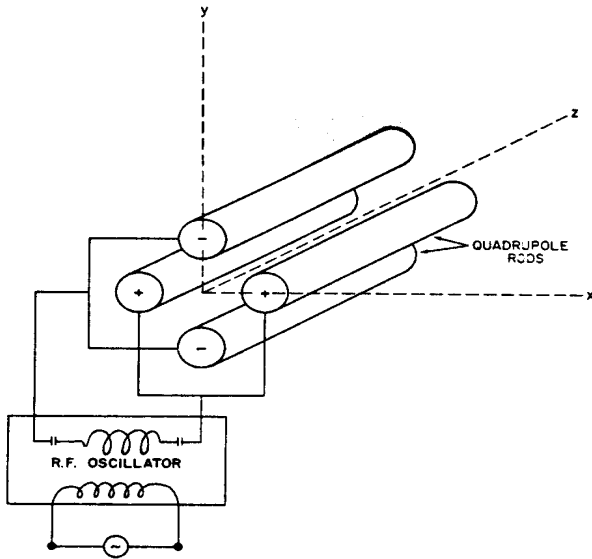
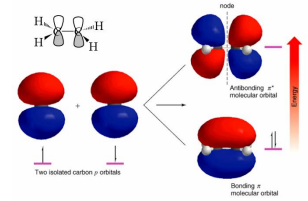
تجزیه گر جرمی چهار قطبی



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



تجزیه گر جرمی چهار قطبی

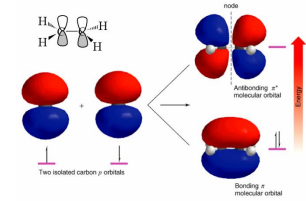


تنها یونهایی که مسیر پایداری را طی می کنند از تجزیه گر چهار قطبی خارج می شوند.



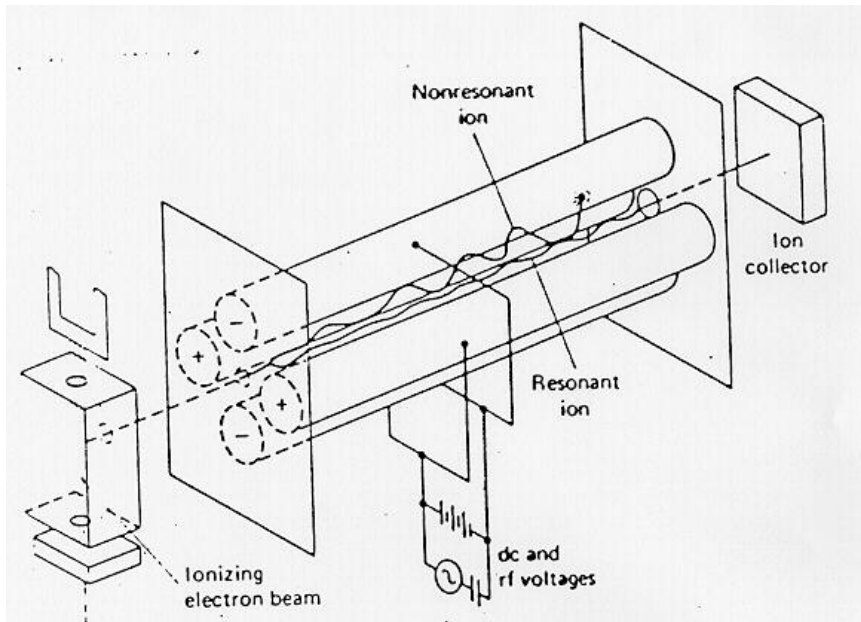
عبور یونهای هم انرژی و یکسان

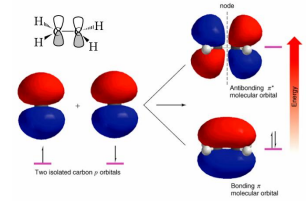
طیف سنج جرمی چهار قطبی



مزایای تجزیه گرهای چهار قطبی عبارتند از:

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

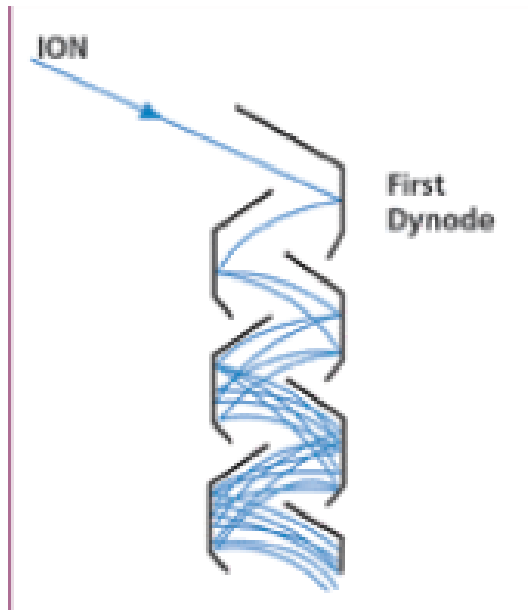




روشهای آشکار سازی در طیف سنج جرمی

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

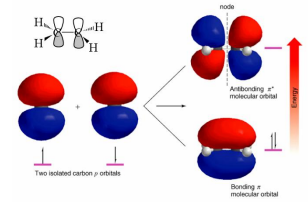
■ تکثیر کننده الکترون شبیه فتومولتی پلایر (PMP) در طیف سنجی Uv-Vis می باشد. جریان حاصل تقویت شده و به یک کاغذ حساس نوری می رسد.



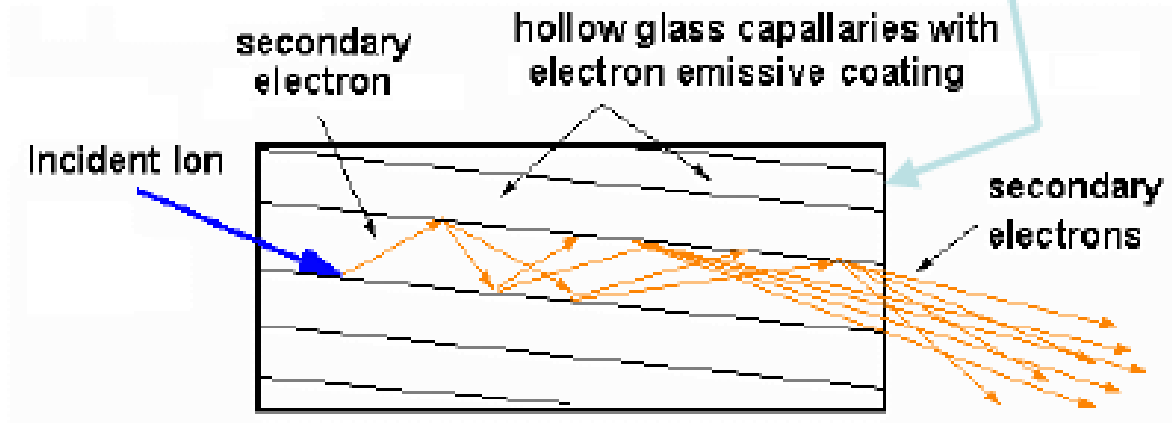
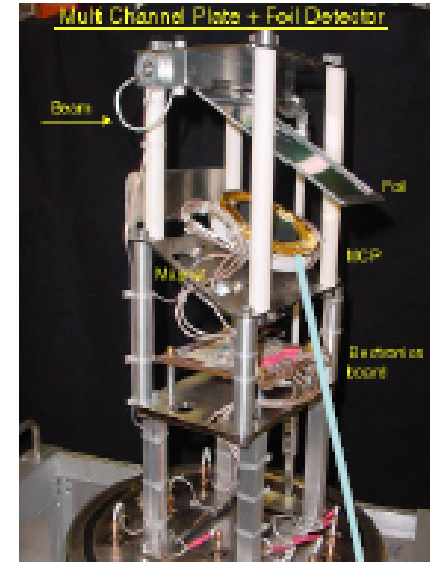
Electron Multiplier

آشکارساز MCP

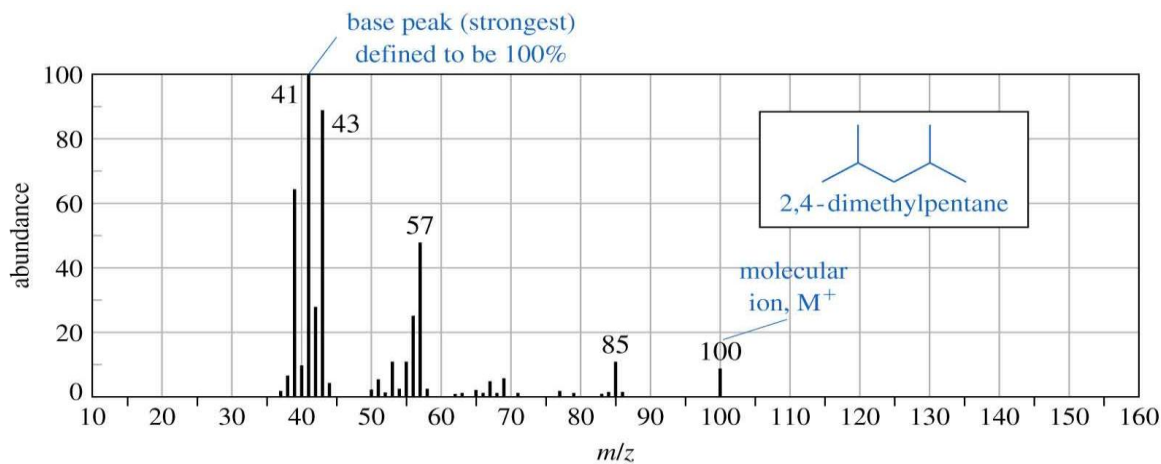
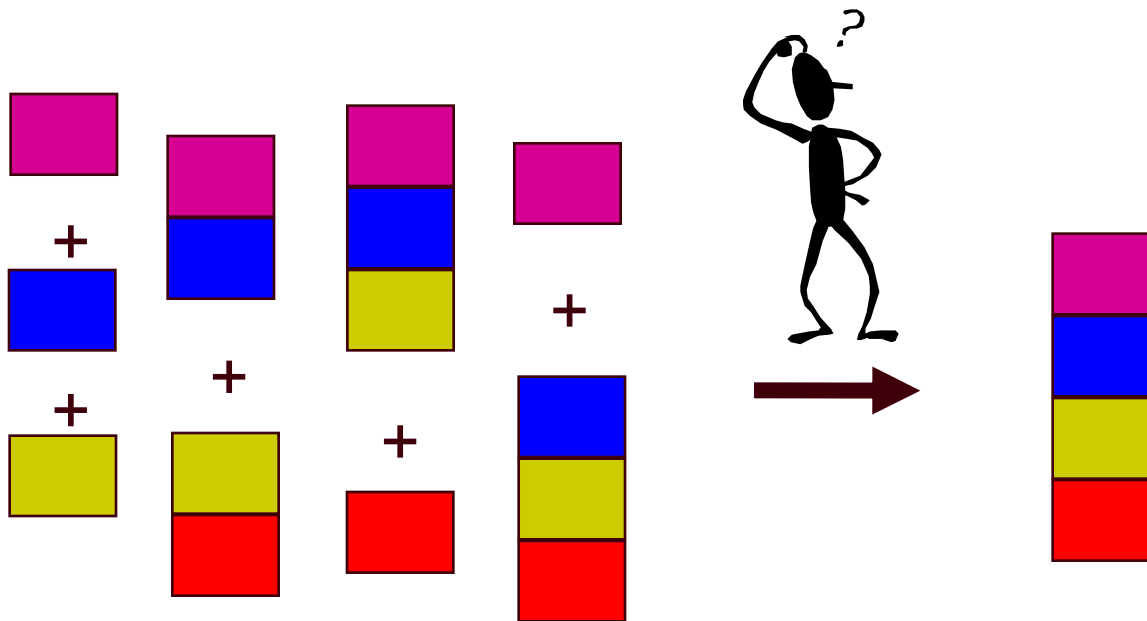
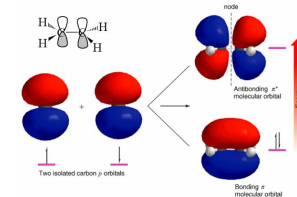
Multichannel Plate



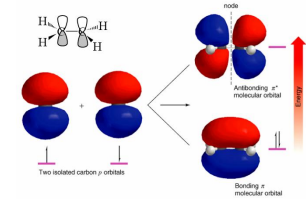
در این آشکارساز از دو صفحه کاتدی استفاده می شود. با برخورد الکترون به صفحه الکترونها به سمت صفحه کاتدی دیگر گسیل می شوند.



تفسیر طیف جرمی

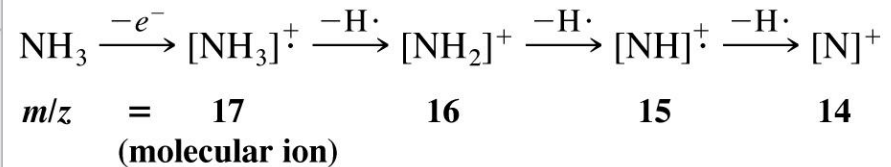
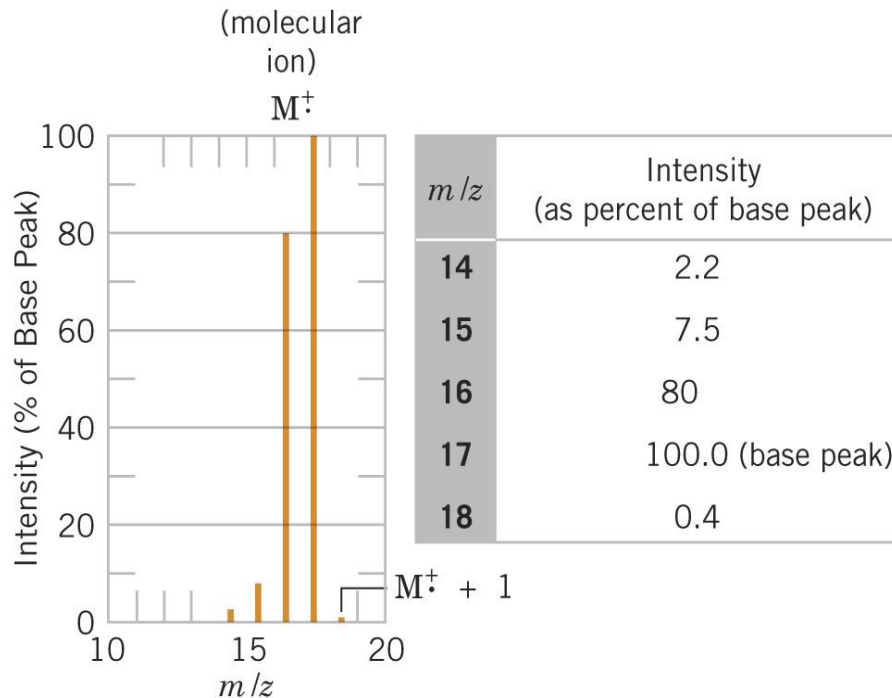


پیک پایه

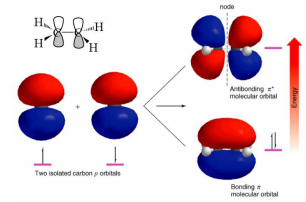


■ پیک با بیشترین شدت پیک پایه (base peak) نامیده می شود و به آن شدت ۱۰۰٪ نسبت داده می شود.

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



تعیین فرمول مولکولی



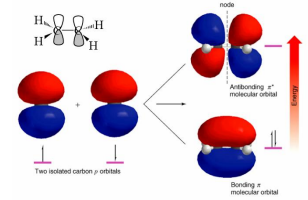
■ با توجه به پیک یون مولکولی و ایزوتوپها وجود ایزوتوپهایی با جرم یک یا دو واحد بیشتر موجب حضور پیکهایی در $M+1$ و $M+2$ می شود.

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

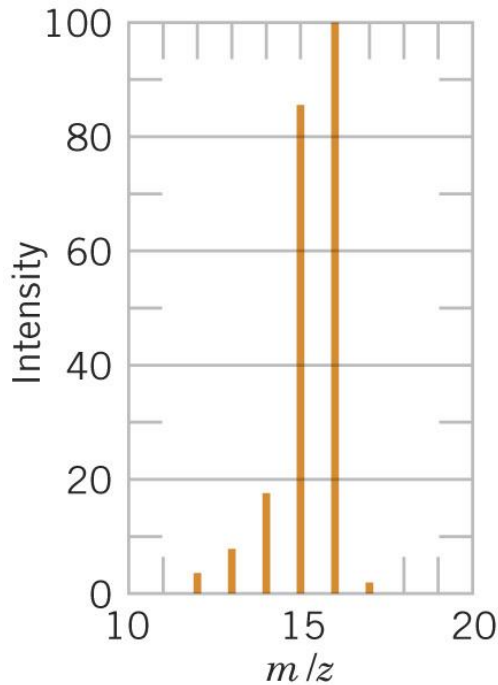
$M^+ + 2$ Elements: O, S, Br, Cl

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

تعیین فرمول مولکولی



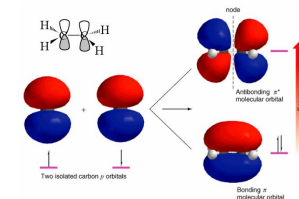
■ مثال: با توجه به فراوانی ۱,۱٪ فراوانی ^{13}C و فراوانی ۰,۱۶٪ فراوانی ^2H فراوانی پیک $M+1$ مولکول متان به صورت زیر محاسبه می شود:



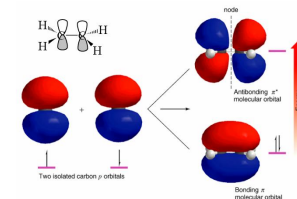
m/z	Intensity
12	2.6
13	8.6
14	17.1
15	85.6
16	100.0
17	1.15

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

فراوانی ایزوتوپی

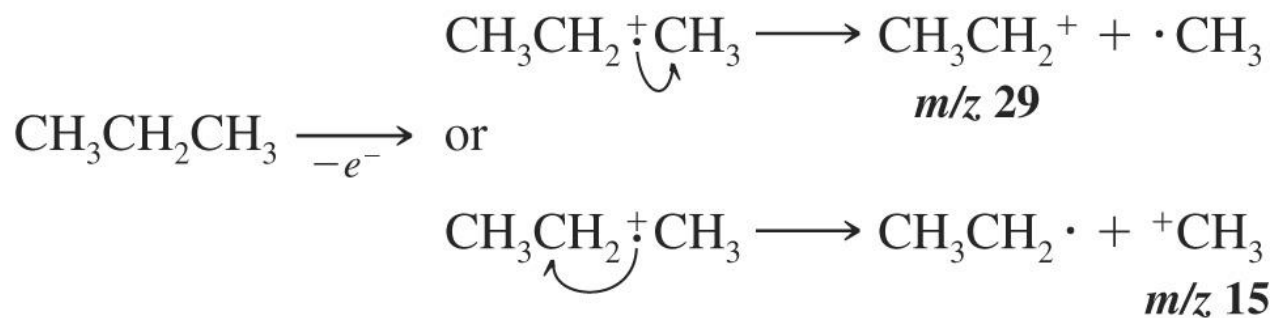


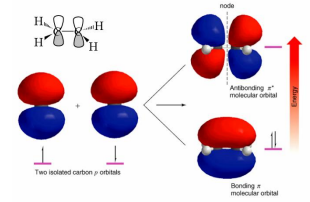
Element	Most Common Isotope		Natural Abundance of Other Isotopes (Based on 100 Atoms of Most Common Isotope)			
	Isotope	Abundance (%)	Isotope	Abundance (%)	Isotope	Abundance (%)
Carbon	^{12}C	100	^{13}C	1.11		
Hydrogen	^1H	100	^2H	0.016		
Nitrogen	^{14}N	100	^{15}N	0.38		
Oxygen	^{16}O	100	^{17}O	0.04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



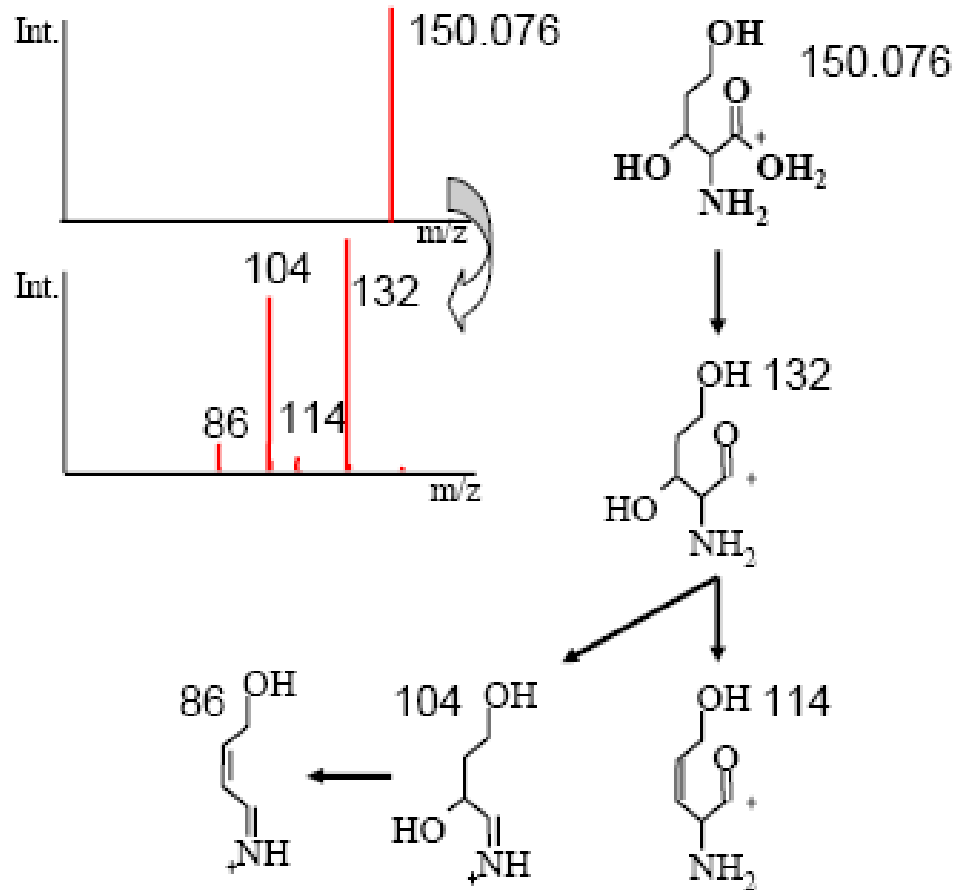
اجزاء یونی حاصل از شکستن پیوندها

شکستن یک رادیکال کاتیون منجر به تولید یک کاتیون و یک رادیکال می شود ولی تنها کاتیون توسط MS آشکار می شود.

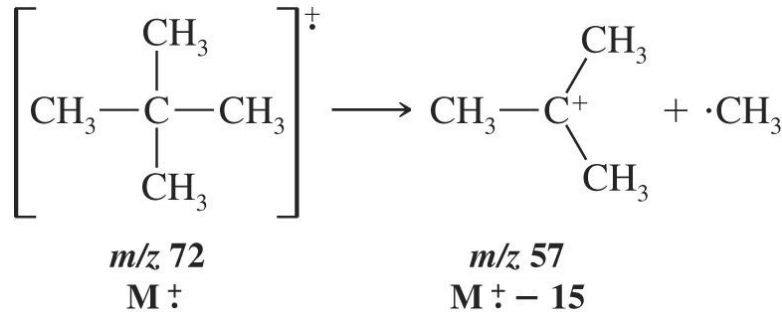
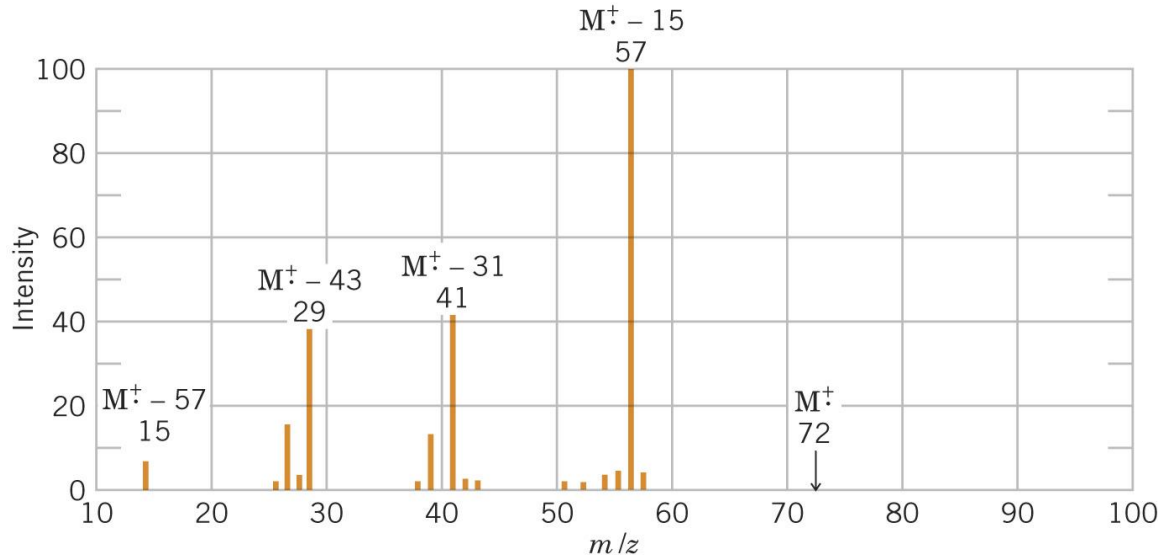
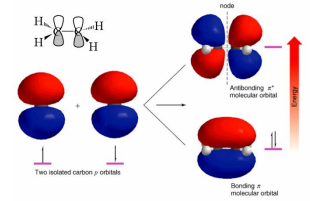


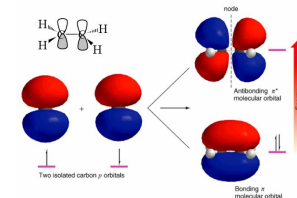


اجزاء یونی حاصل از شکستن پیوندها



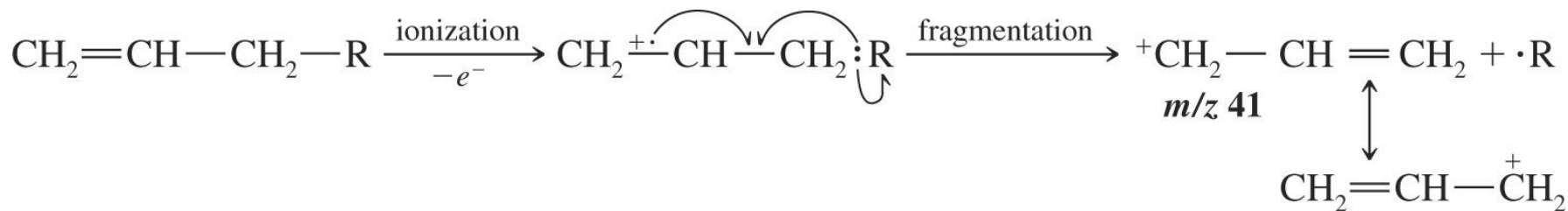
طیف نئوپنتان

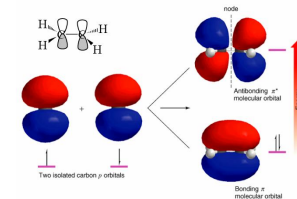




اجزاء یونی حاصل از شکستن پیوندها

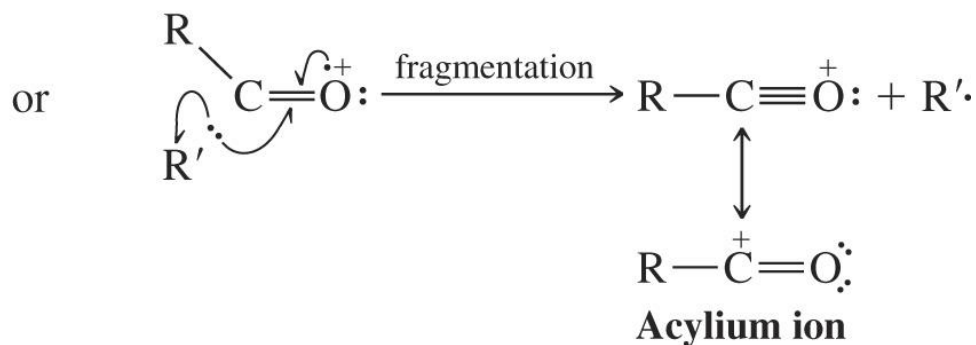
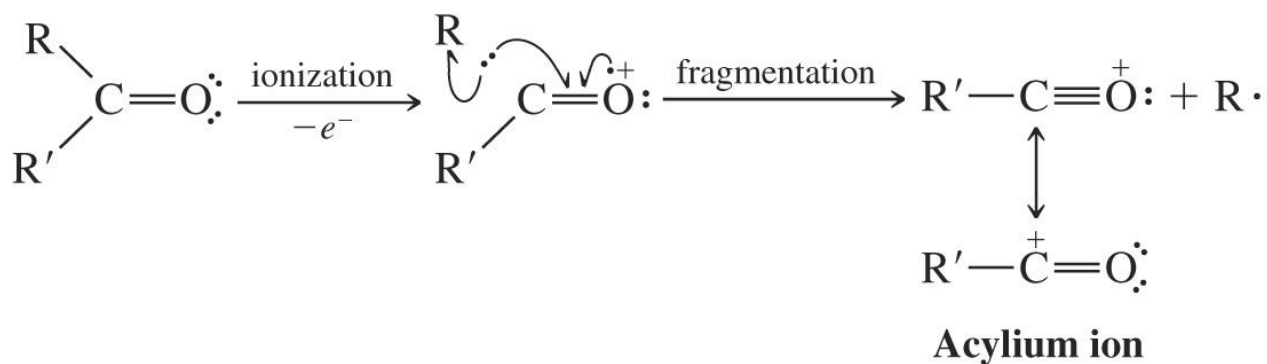
در اولفینها، کربوکاتیونها بوسیله رزونانس پایدار می شوند.



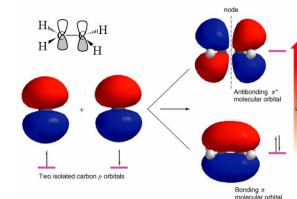


اجزاء یونی حاصل از شکستن پیوندها

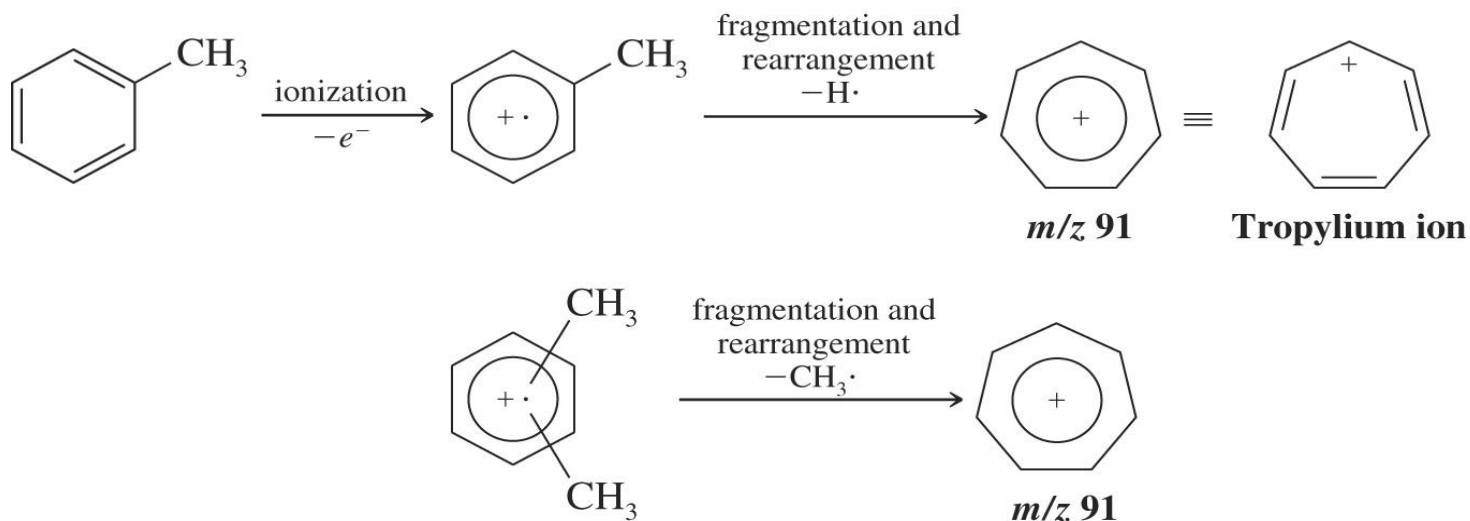
حذف گروه R در ترکیبات کربنیل دار (اسیدها، آلدئیدها، کتونها و استرها)

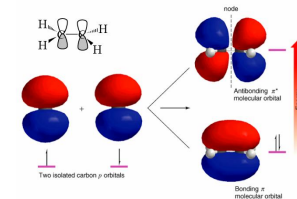


اجزاء یونی حاصل از شکستن پیوندها



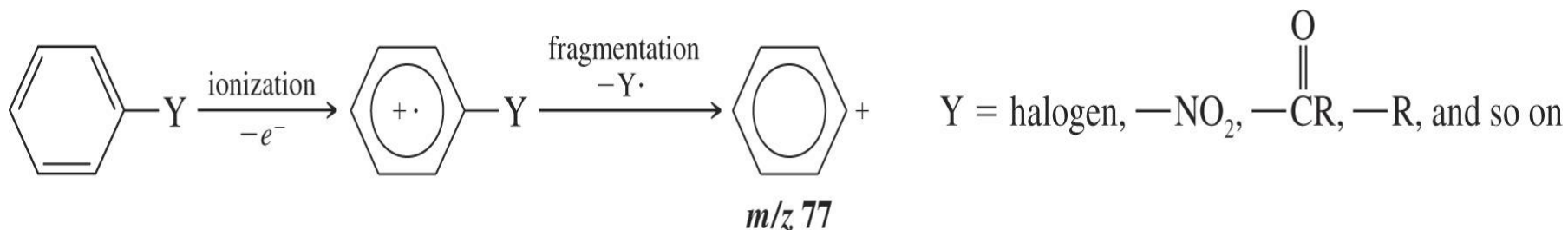
آلکیل بنزنها اغلب یک هیدروژن یا گروه آلکیل از دست می دهند تا یون پایدار تروپیلیم بدست آید.

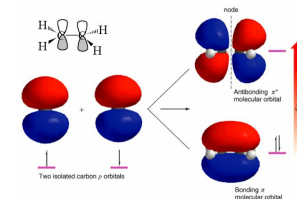




اجزاء یونی حاصل از شکستن پیوندها

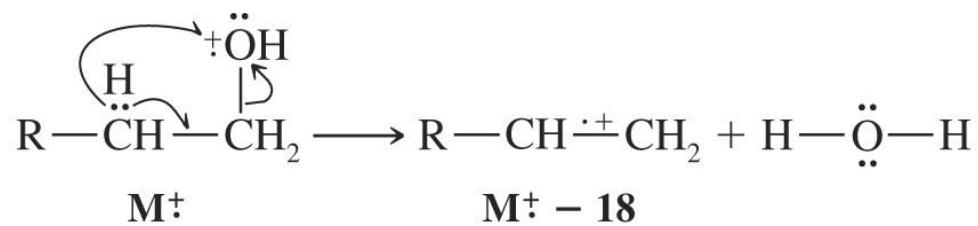
بنزینهای استخلافی، استخلاف را از دست می دهند تا کاتیون فنیل بدست آید.





اجزاء یونی حاصل از شکستن پیوندها

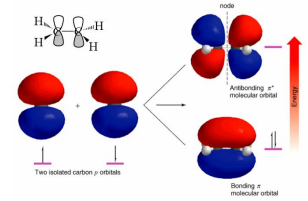
الکها معمولاً با از دست دادن یک مولکول H_2O یک پیک در $M-18$ نشان می دهند.



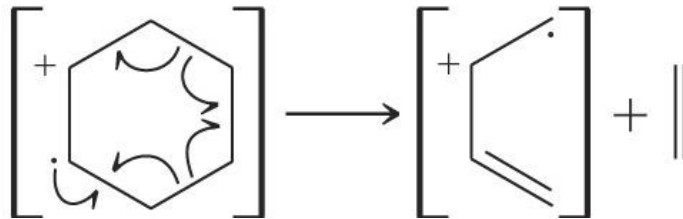
which can also be written as

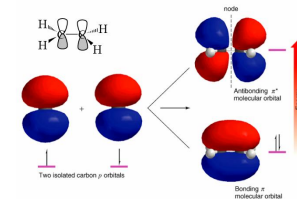


اجزاء یونی حاصل از شکستن پیوندها



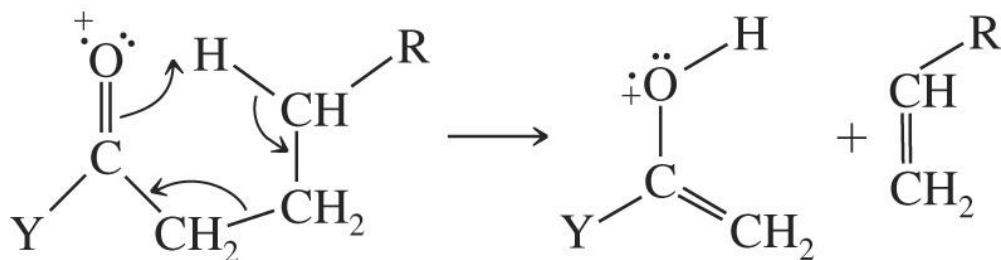
سیکلو آلکانها عکس واکنش دیلز-آلدر انجام می دهند.

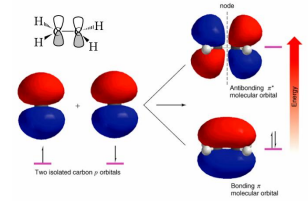




اجزاء یونی حاصل از شکستن پیوندها

ترکیبات کربنیل نوآرایی McLafferty انجام می دهند.





کاربردهای طیف سنجی جرمی

تعیین فراوانی
ایزوتوپها

تجزیه و تحلیل
مخلوطهای نفتی

شناسایی ترکیبات

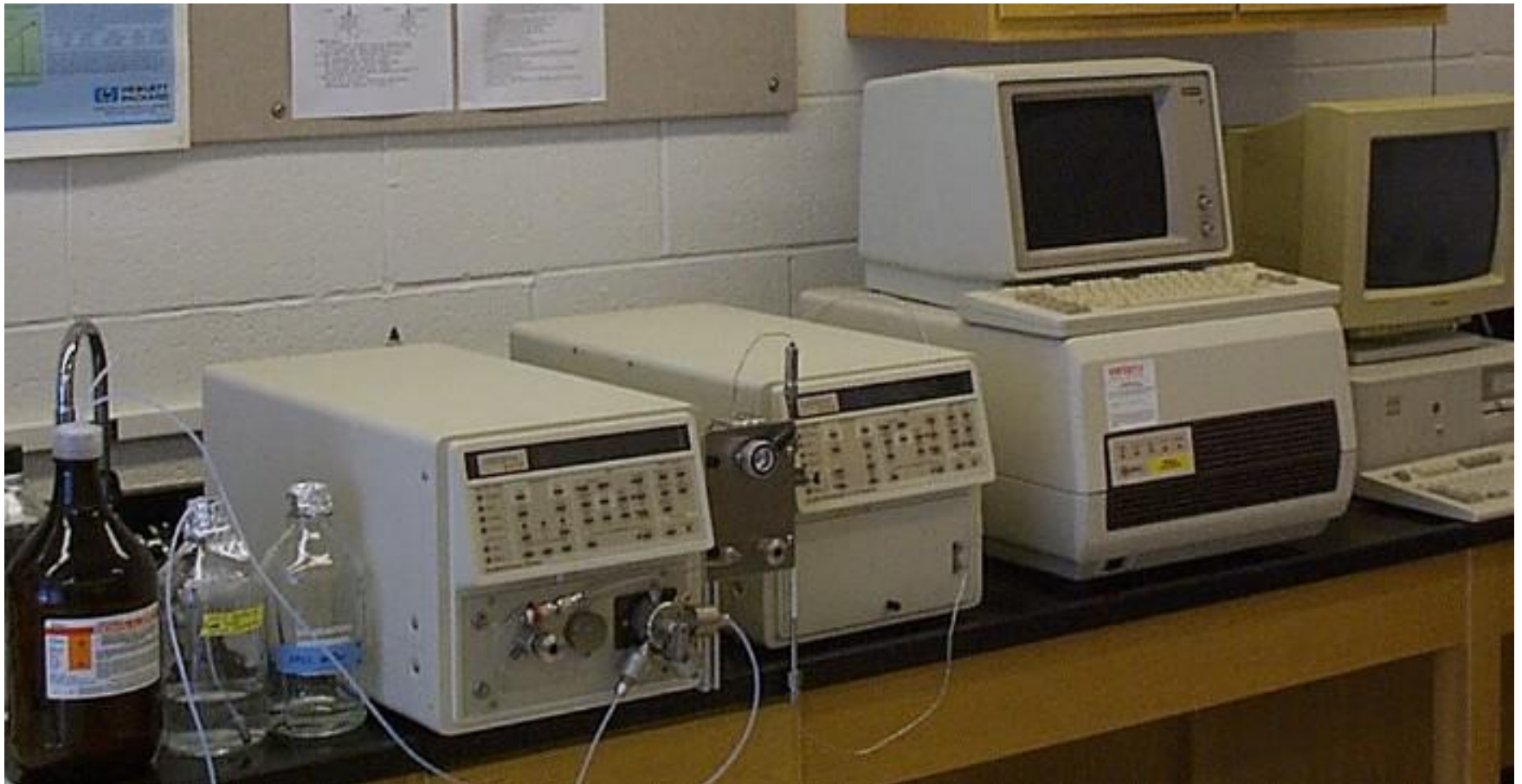
آلکالوئیدها، ترپنها

پروتئینها، قندها، آمینو اسیدها
و اسیدهای نوکلئیک

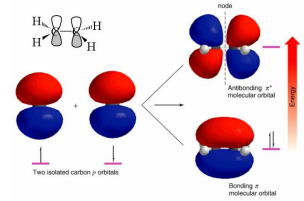
داروها
و مواد سمی



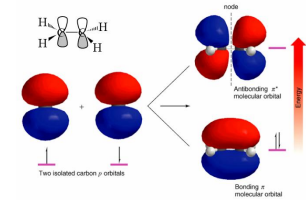
کروماتوگرافی فاز مایع و فاز جامد



هدف از این فصل



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



مقدمه

اصول و مبانی

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

ارتباط تئوری و عمل

- بازداری
- کارایی ستون
- ارتفاع معادل ستون بر حسب یک سطح نظری (HETP)
- قدرت تفکیک
- گزینندگی
- ظرفیت ستون

کروماتوگرافی کاغذی و لایه نازک

کروماتوگرافی با عملکرد بالا (HPLC)

مقدمه ای بر HPLC

ذرات جاذب

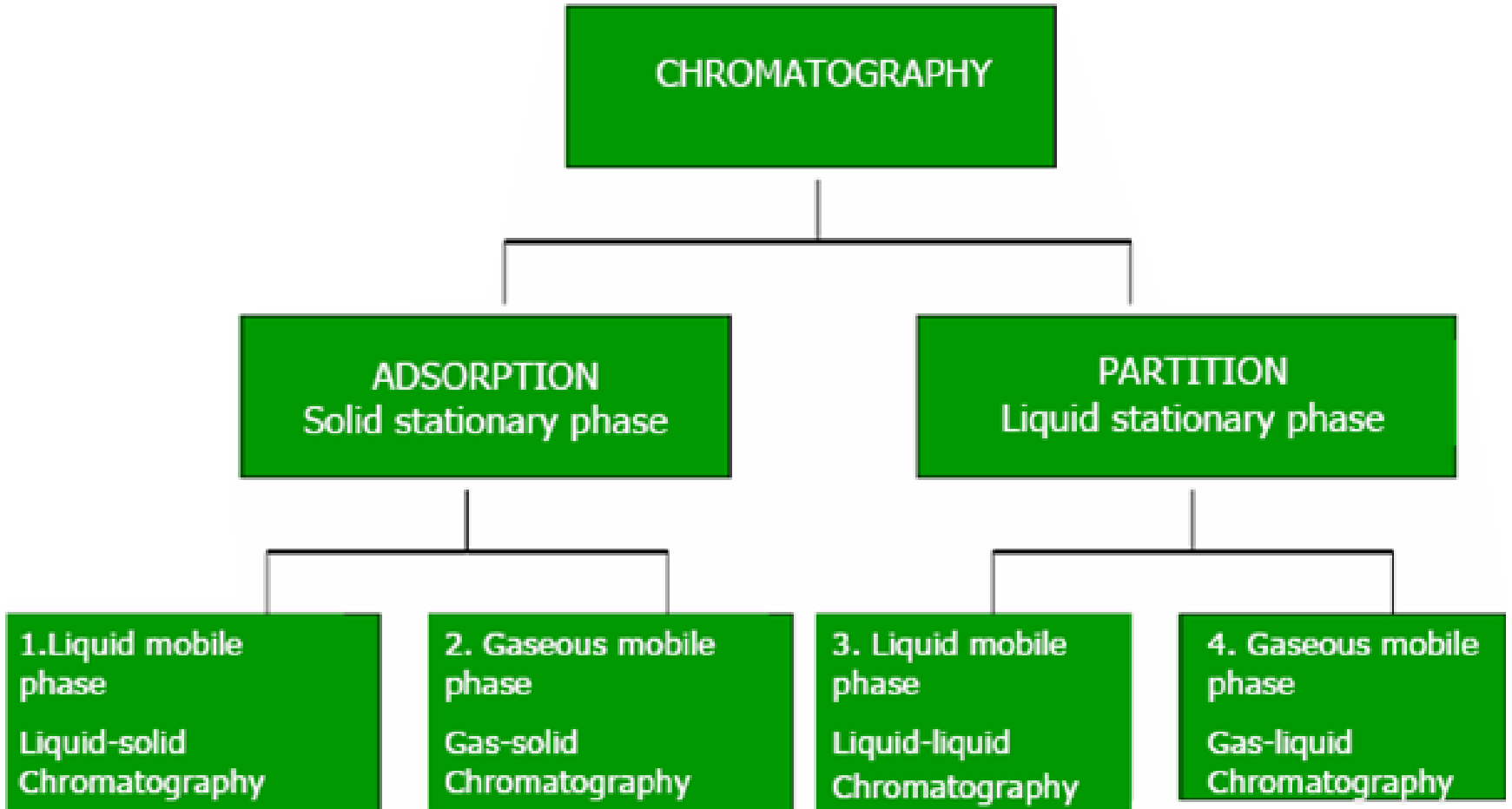
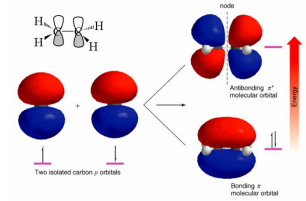
دستگاهوری

ستونها

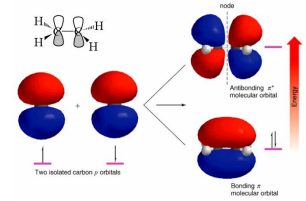
آشکارسازها

کروماتوگرافی فاز پیونددار (BPC)

مقدمه: روشهای کروماتوگرافی



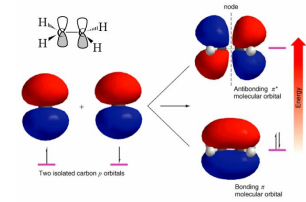
کروماتوگرافی جذبی



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

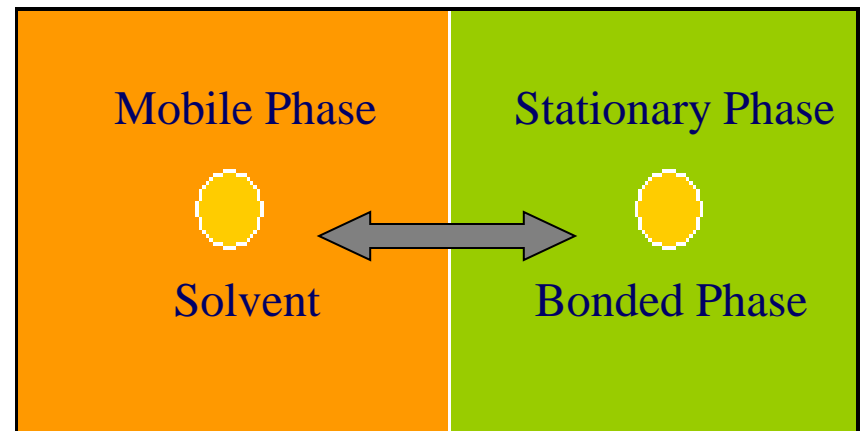
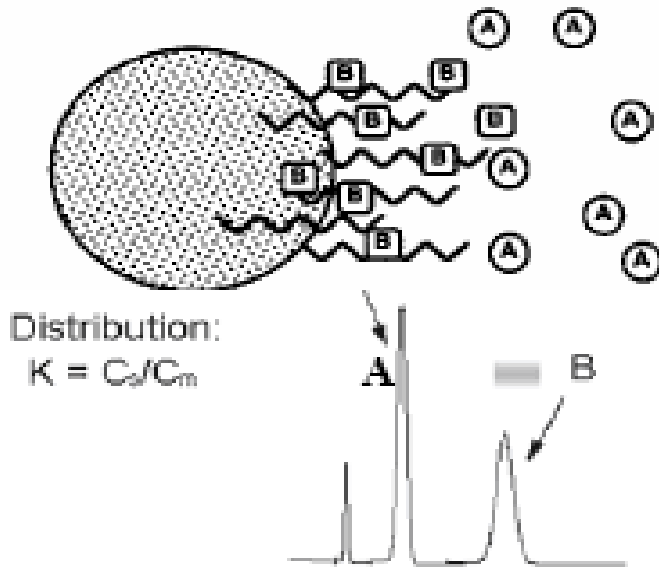
نقاط فعال: گروههای سیلانول

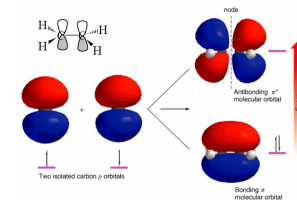
ماده جاذب: سیلیکاژل، آلومین یا ذغال



اصول و مبانی کروماتوگرافی مایع

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

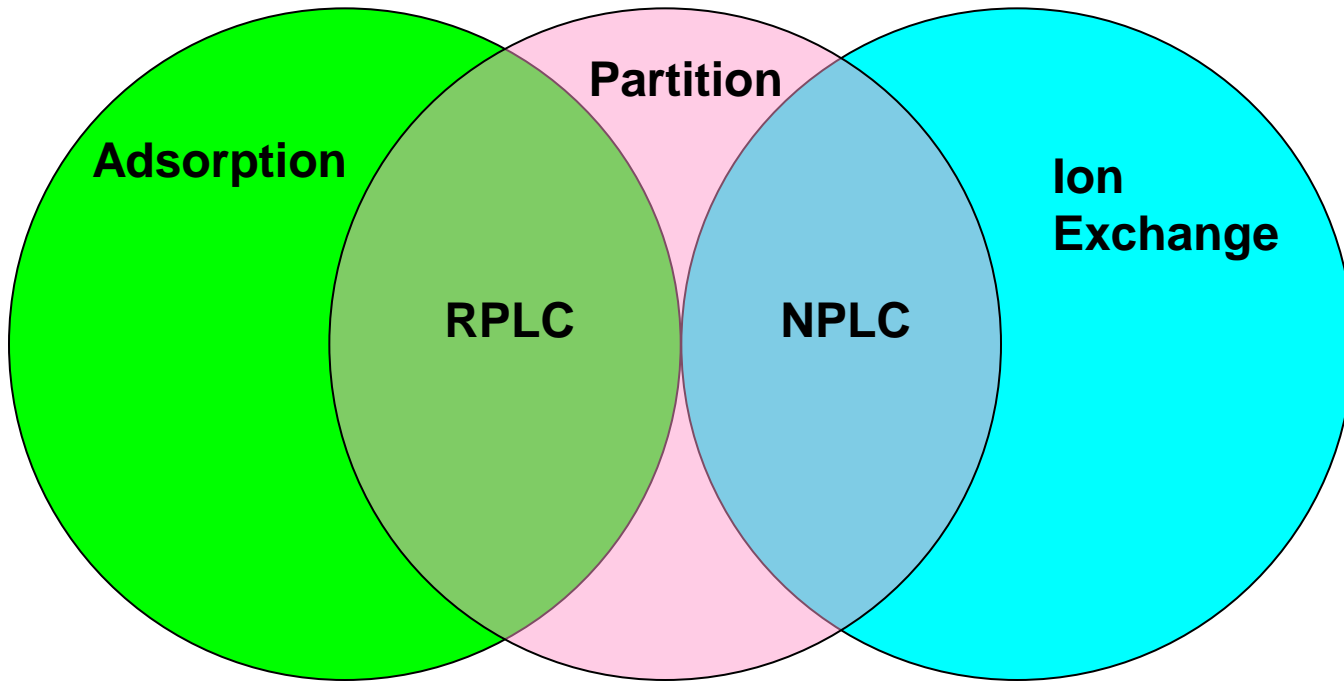
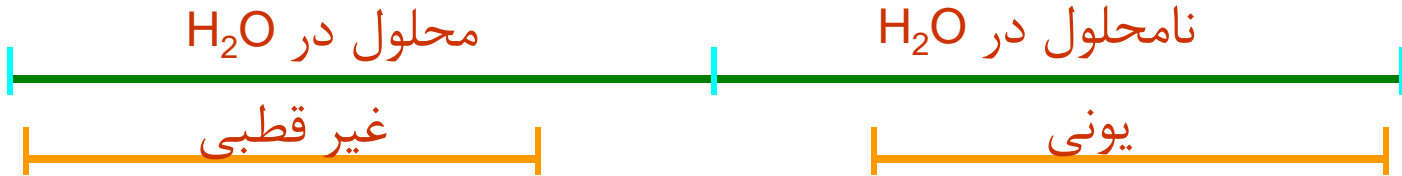
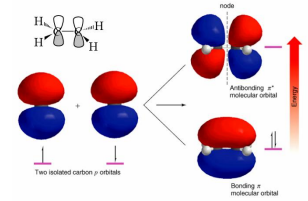




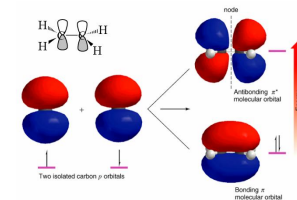
کروماتوگرافی تقسیمی (Partition)

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

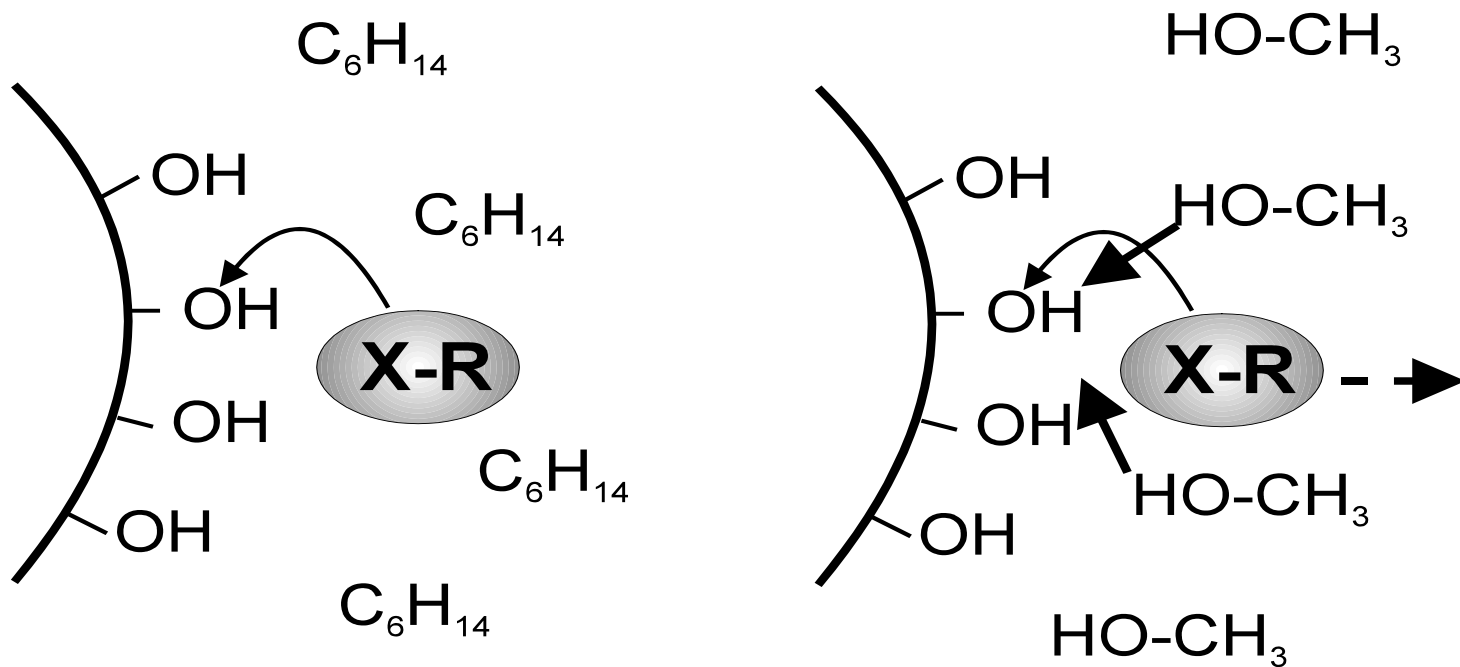
- کروماتوگرافی فاز نرمال (NPLC)
- کروماتوگرافی فاز معکوس (RPLC)



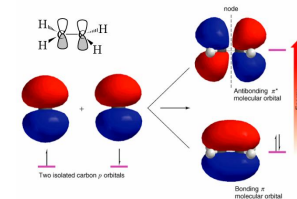
کروماتوگرافی فاز نرمال (NPLC)



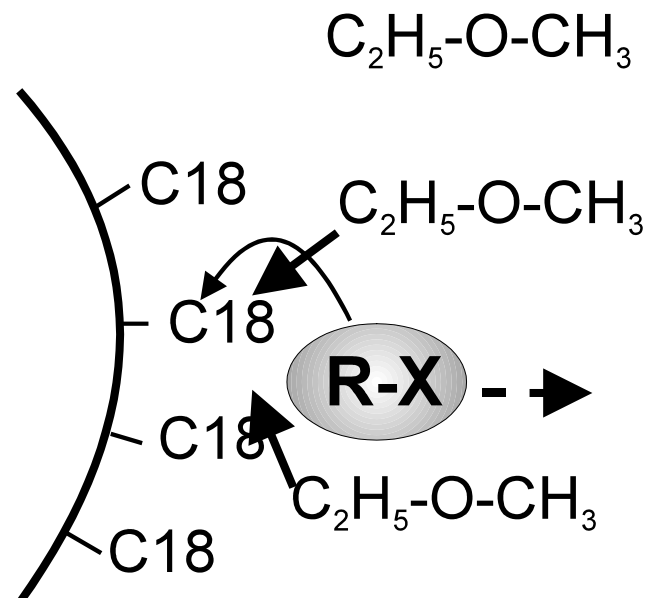
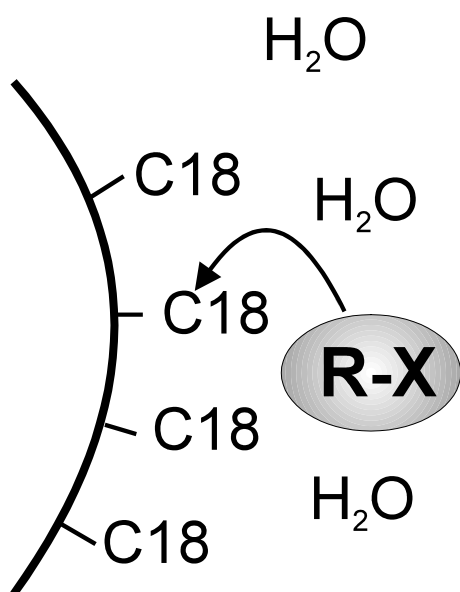
در کروماتوگرافی فاز نرمال اجزاء قطبی با شدت بیشتری نگه داشته می شوند.



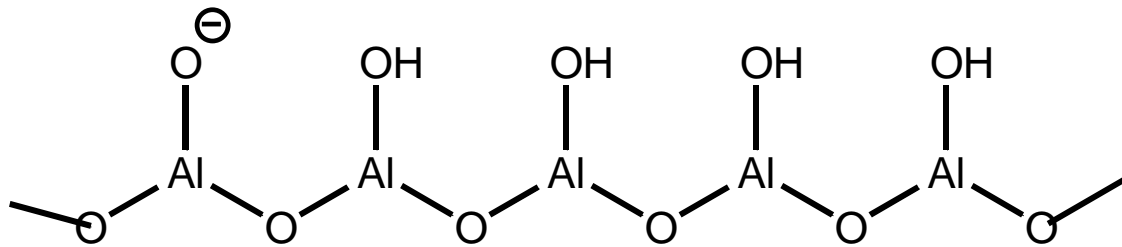
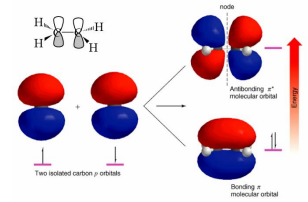
کروماتوگرافی فاز معکوس (RPLC)



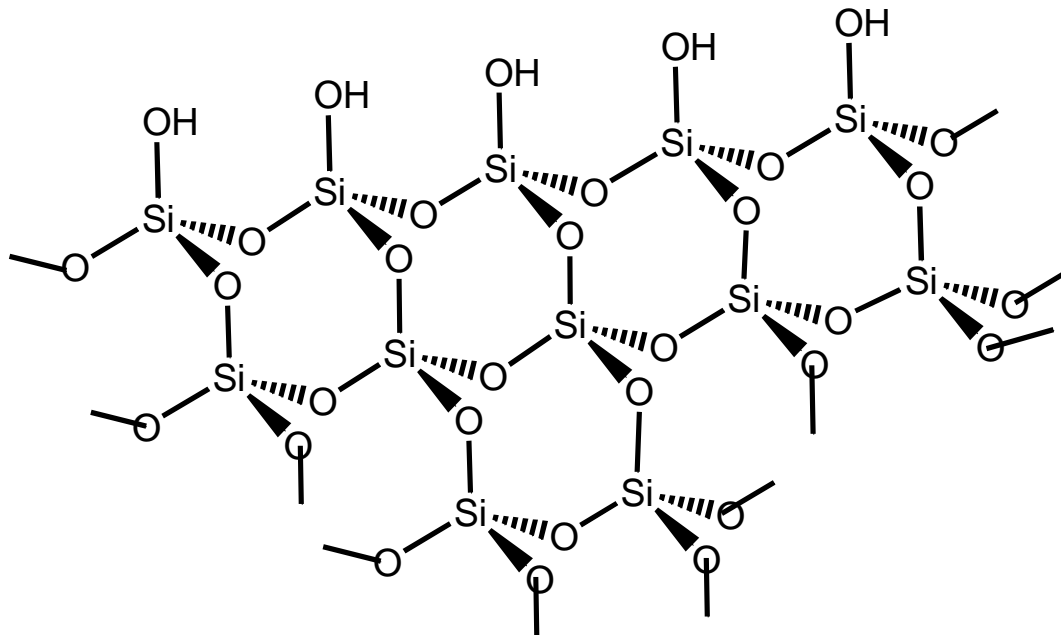
در کروماتوگرافی فاز معکوس اجزاء قطبی سریعتر حرکت می کنند.



فازهای ساکن کروماتوگرافی

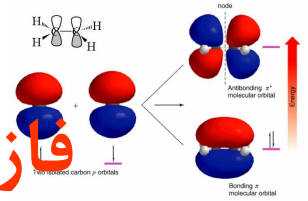


Alumina



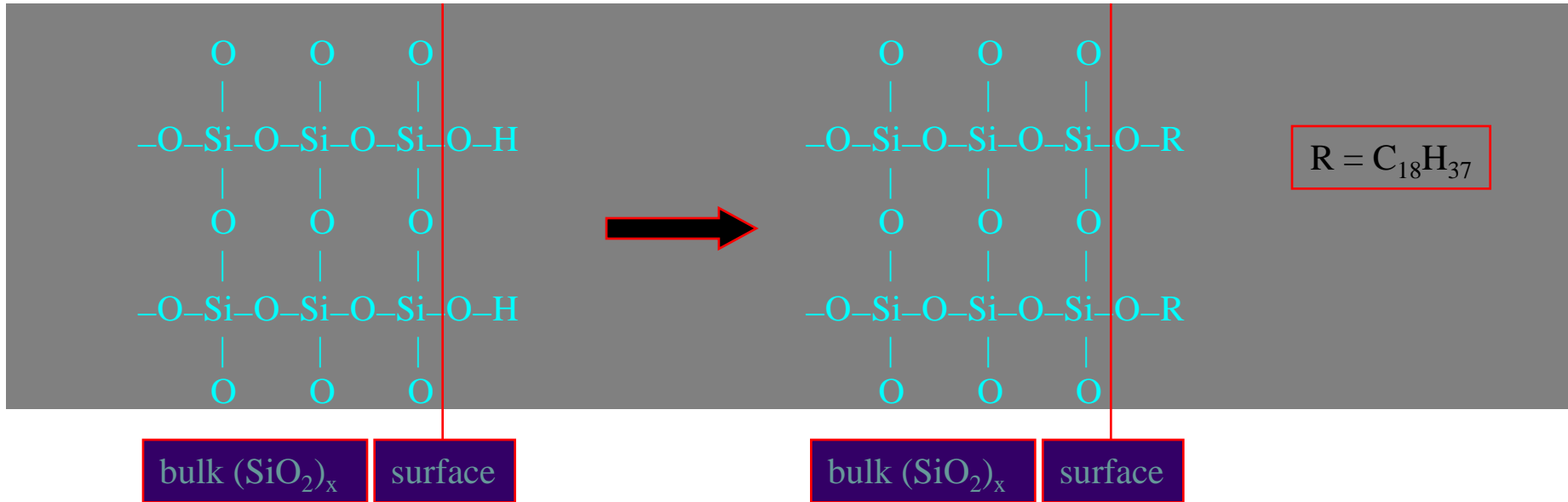
Silica (SiO₂)

فازهای ساکن کروماتوگرافی



Silica Gel

Derivatized Silica Gel



bulk $(\text{SiO}_2)_x$ surface

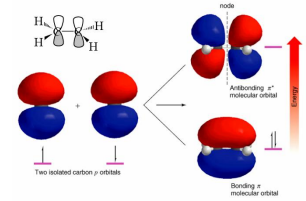
bulk $(\text{SiO}_2)_x$ surface

“normal phase”

“reversed phase”

کروماتوگرافی مبادله یونی

Ion Exchange Chromatography



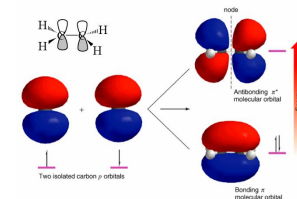
اساس جداسازی به برهمکنش بین یون های نمونه (کاتیون یا آنیون) با فاز ساکن حاوی بار مخالف مربوط می شود.

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

بار مثبت

بار مخالف

کروماتوگرافی مبادله یونی



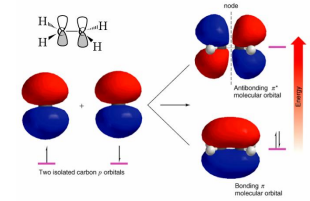
■ فاز ثابت:

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

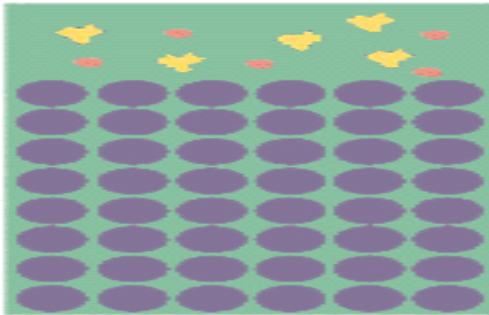
■ فاز متحرک:

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

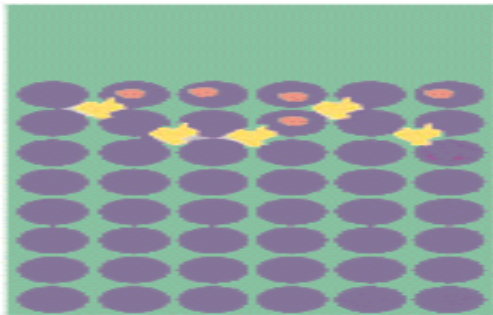
کروماتوگرافی طرد مولکولی



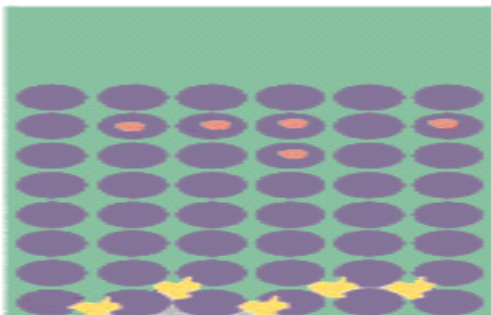
Size-exclusion chromatography



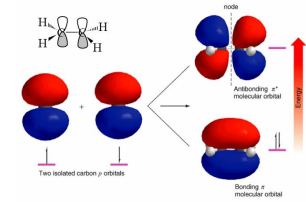
تزریق نمونه به داخل ستون



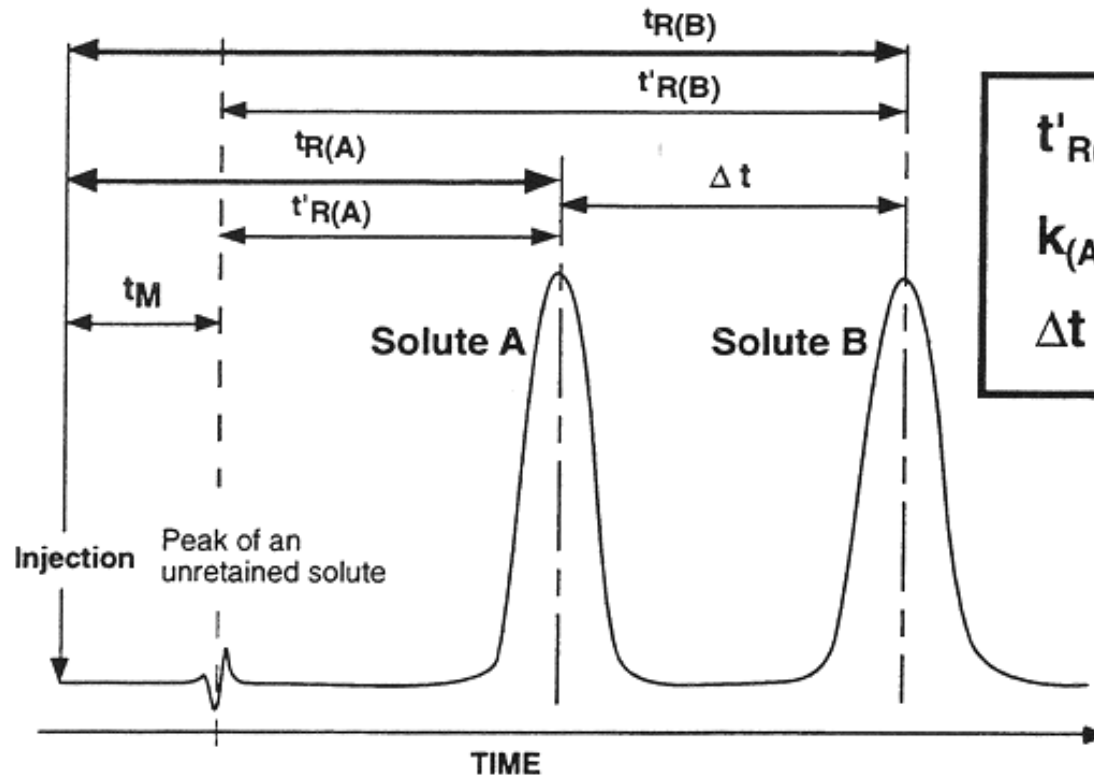
مولکولهای کوچکتر وارد کانالها می شوند و از سرعت آنها کاسته می شود.



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



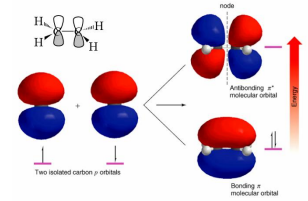
RETENTION PARAMETERS



$$t'_{R(A)} = t_{R(A)} - t_M$$
$$k_{(A)} = t'_{R(A)} / t_M$$
$$\Delta t = t_{R(A)} - t_{R(A)}$$

Retention Volume

حجم بازداری

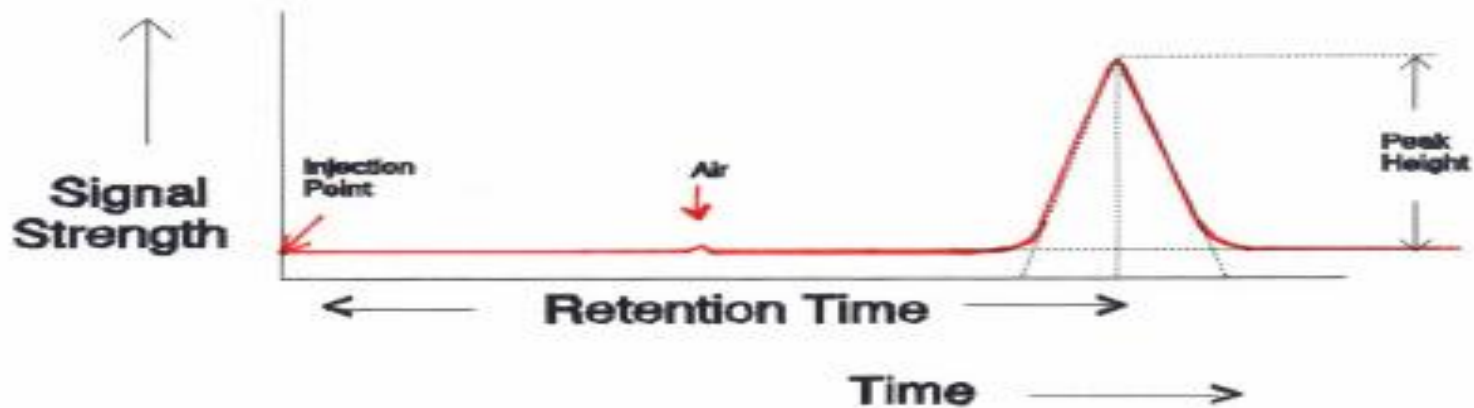


$$V_R = t_R \times F$$

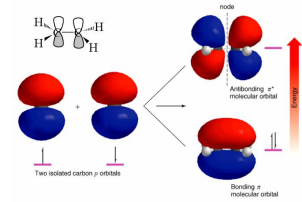
$V_R \Rightarrow$ حجم بازداری

$t_R \Rightarrow$ زمان بازداری

$F \Rightarrow$ سرعت جریان

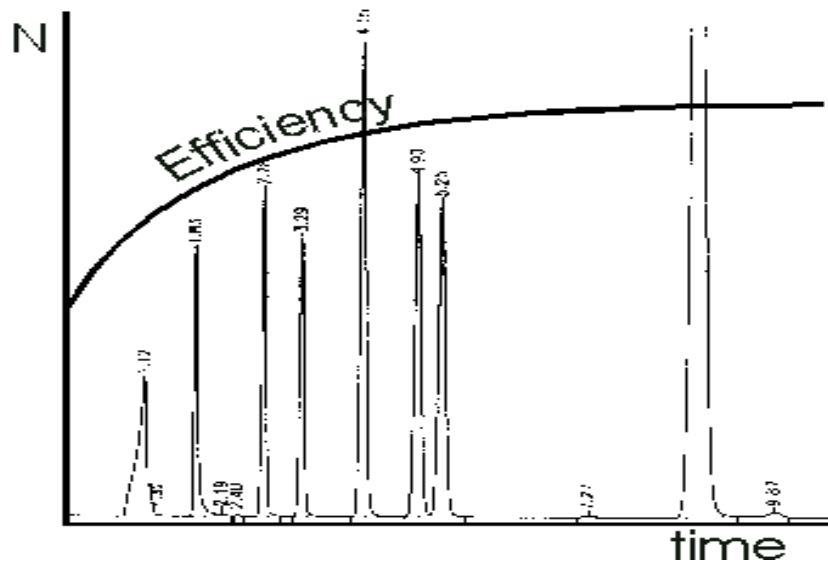


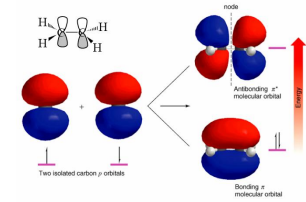
کارایی ستون



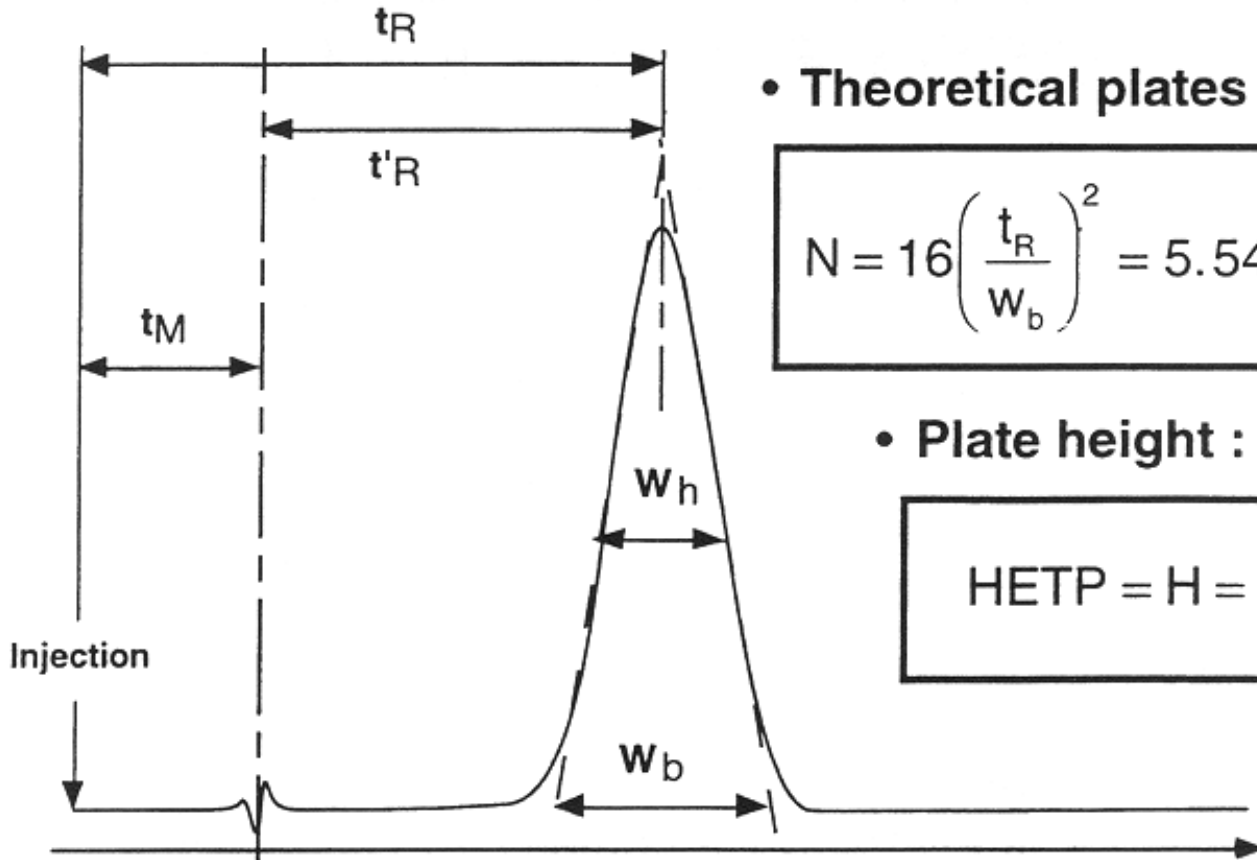
کارایی ستون به سرعت پهن شدن نوار در موقع حرکت ماده حل شده در ستون یا صفحه مربوط می شود.

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





EFFICIENCY PARAMETERS

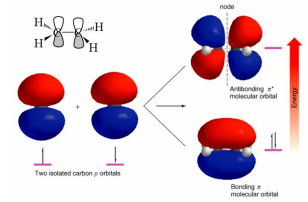


- Theoretical plates :

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

- Plate height :

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

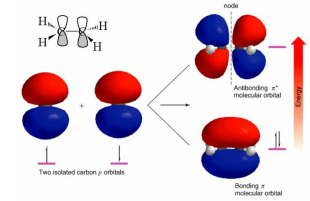


معادله ریاضی مربوط به ارتفاع بشقابکهای تئوری (H)

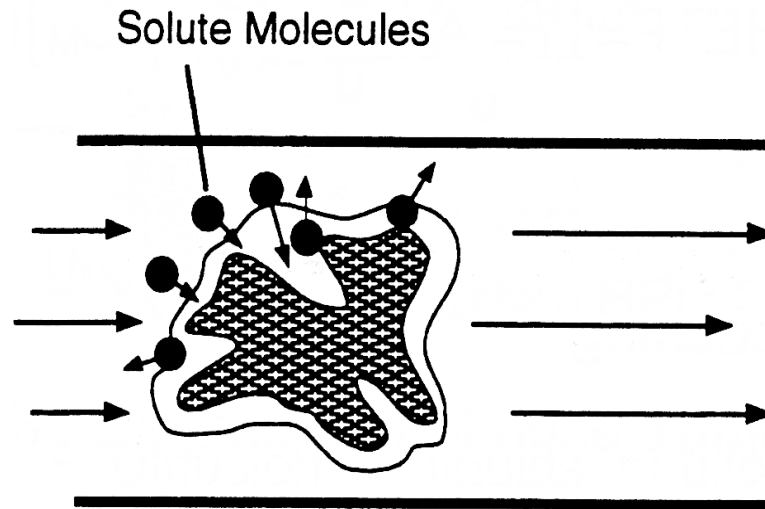
$$H = \frac{1}{(1/H_{ed} + 1/H_{mp})} + H_{ld} + H_{sm} + H_{sp}$$

Mass Transfer

انتقال جرم

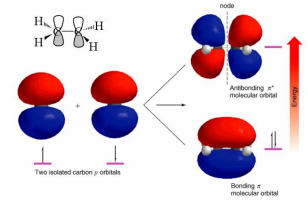


- انتقال جرم ماده حل شده به فاز ساکن (H_{sp})
- انتقال جرم ماده حل شده در فاز متحرک (H_{mp})
- مقدار ماده حل شده در فاز متحرک موجود در خلل و فرج ذرات پر کننده (H_{sm})

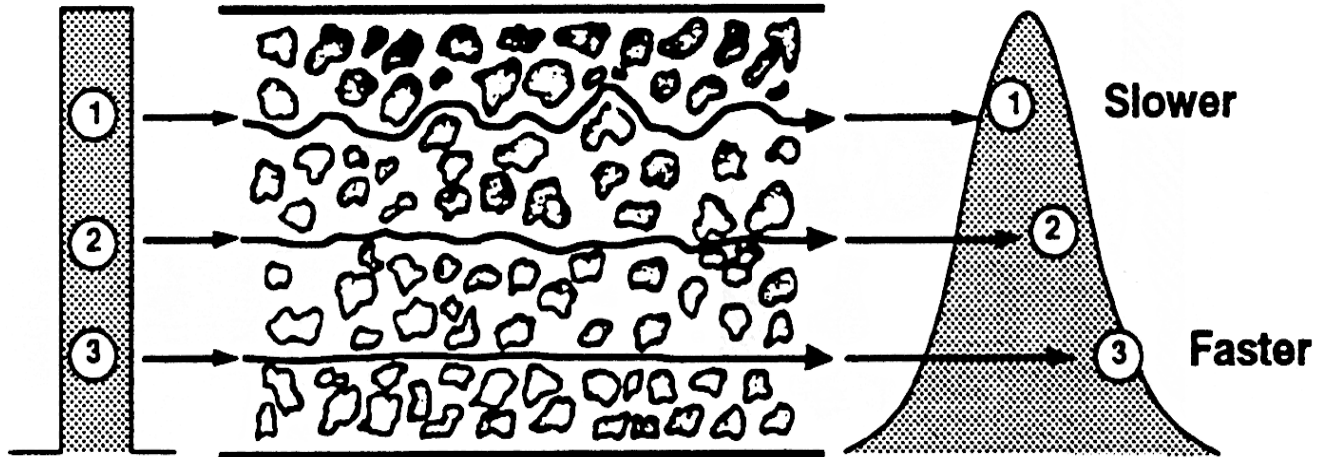


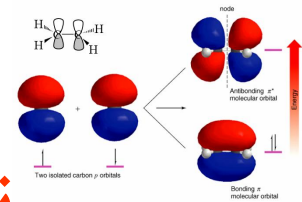
Eddy Diffusion

نفوذ گردابی



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



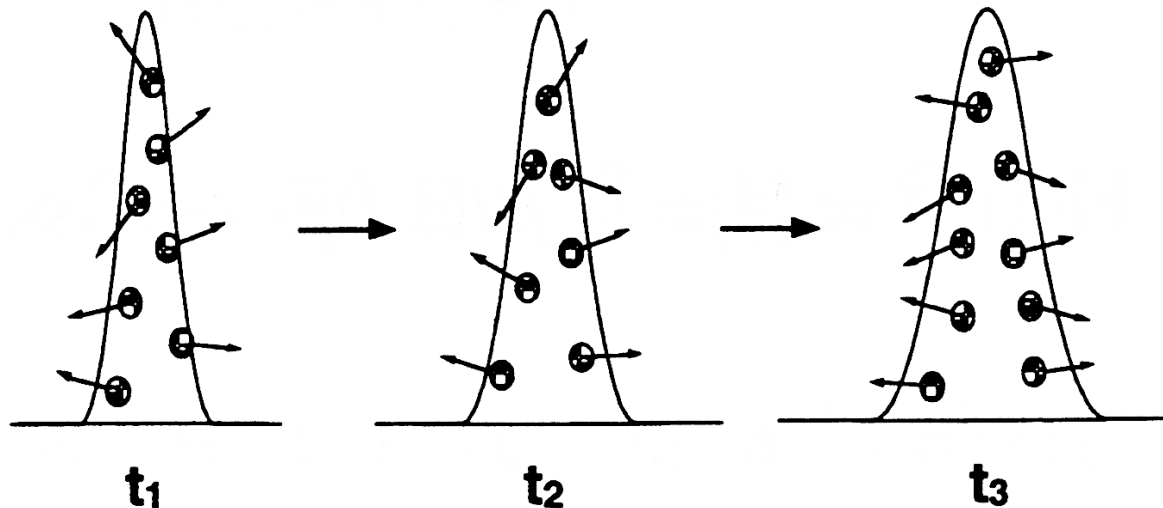


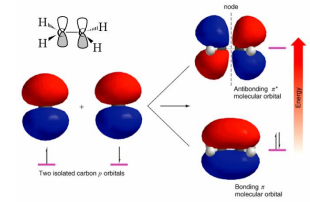
LONGITUDINAL DIFFUSION

نفوذ طولی

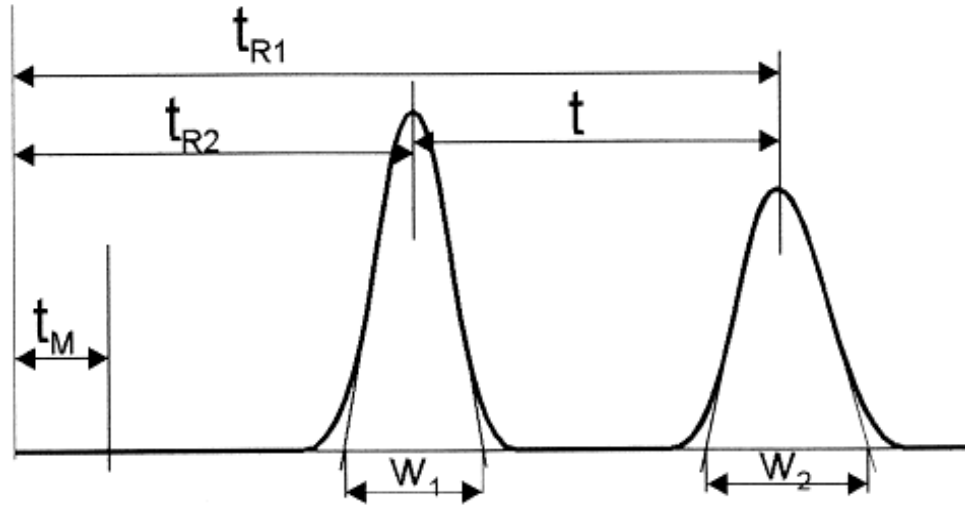
■ نفوذ طولی (H_{1d}) مربوط به نفوذ مولکولهای حل شده در جهت و خلاف جهت فاز متحرک می باشد.

■ در H_{1d} در کروماتوگرافی مایع کمترین سهم را دارد در حالی که در کروماتوگرافی گازی بیشترین سهم را دارا می باشد.





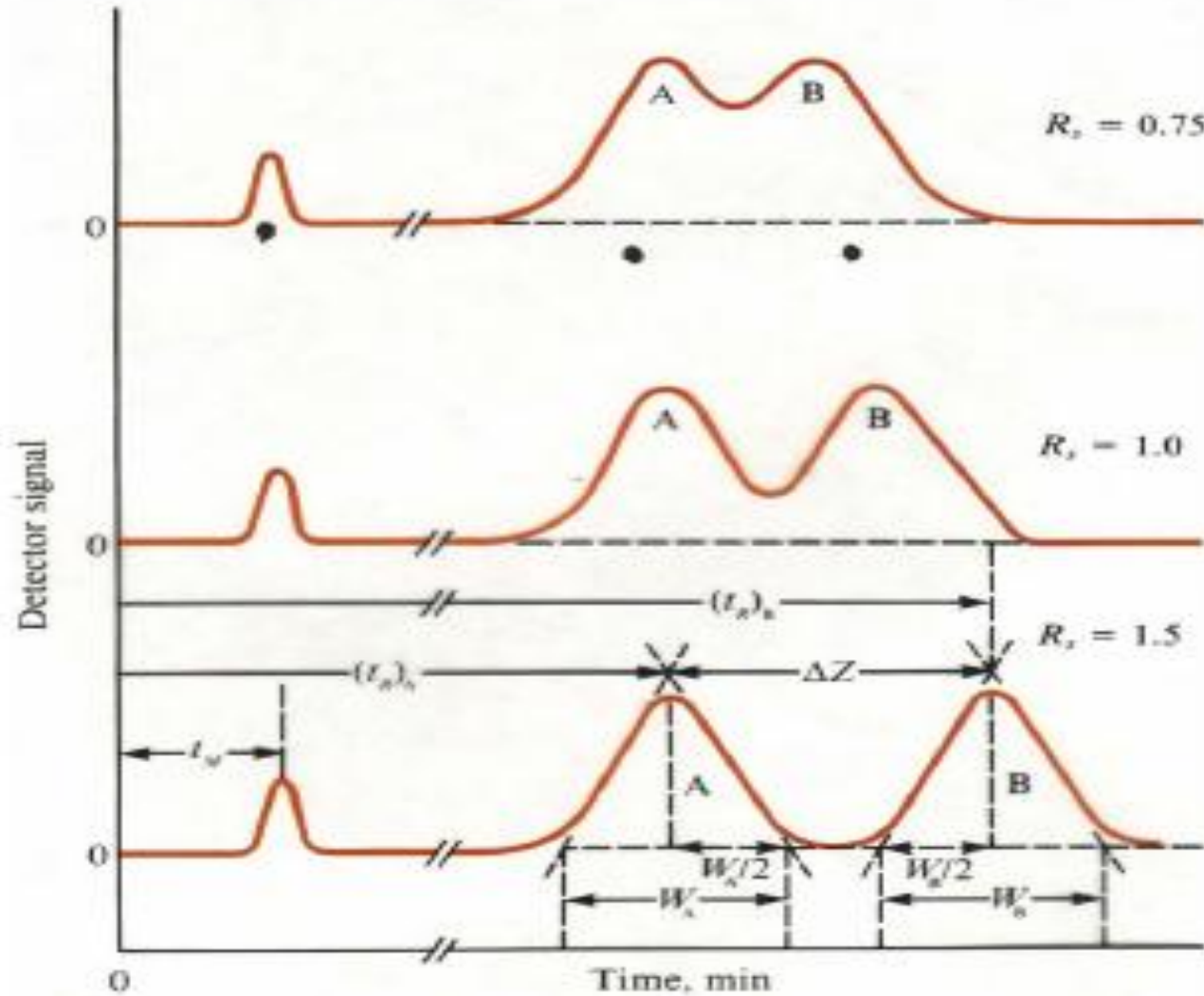
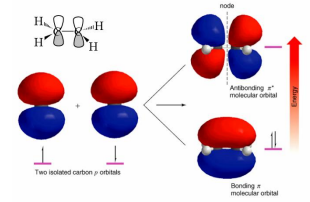
RESOLUTION



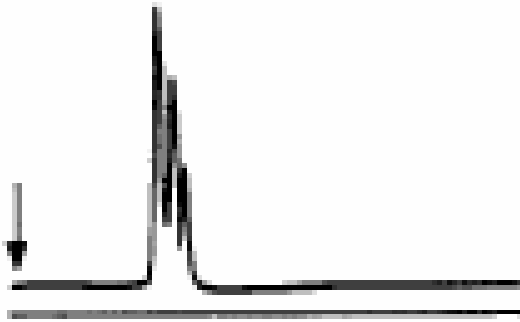
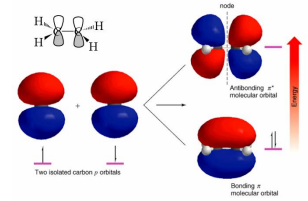
$$R = \frac{\Delta t}{\frac{1}{2}(w_1 + w_2)}$$

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

قدرت تفکیک در کروماتوگرافی



قدرت تفکیک در کروماتوگرافی



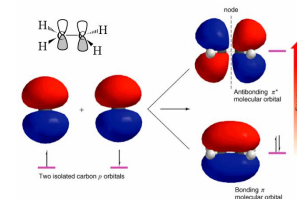
قدرت تفکیک پایین



قدرت تفکیک بالا

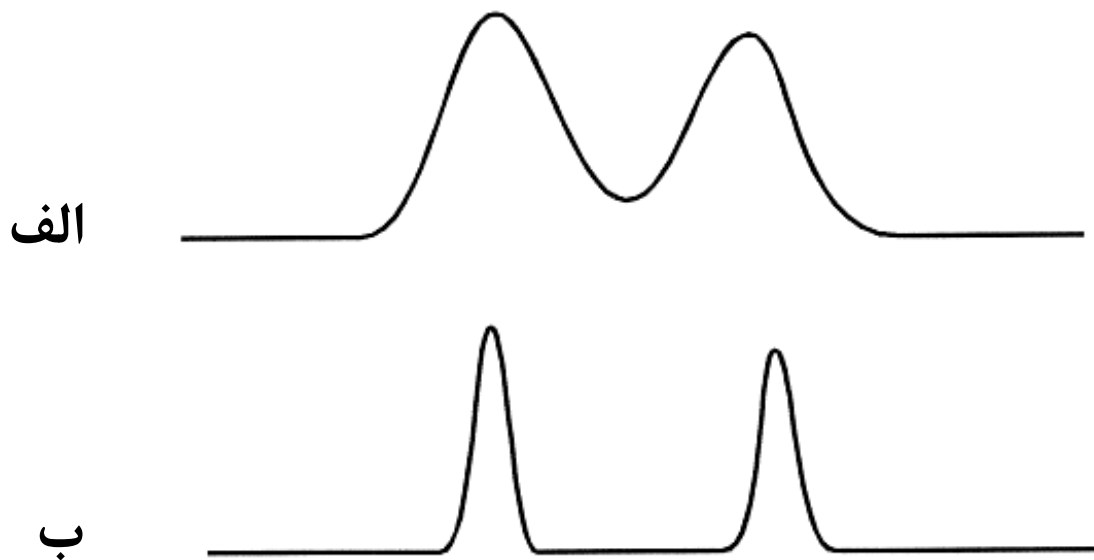
Selectivity

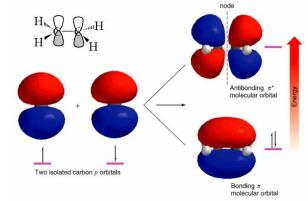
گزینندگی



گزینندگی، توانایی یک سیستم کروماتوگرافی در تفکیک کردن دو جزء می باشد.

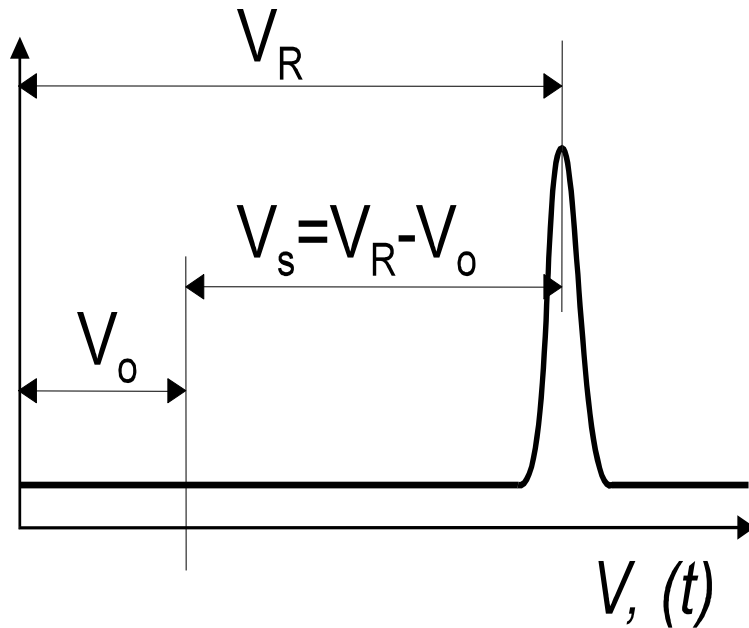
جداسازی روش (ب) قدرت تفکیک بالاتری از روش (الف) دارد در حالی که گزینندگی هر دو روش یکسان است!





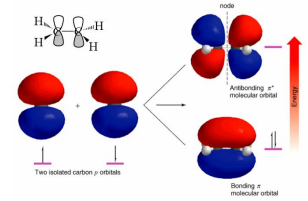
CAPACITY FACTOR

فاکتور ظرفیت

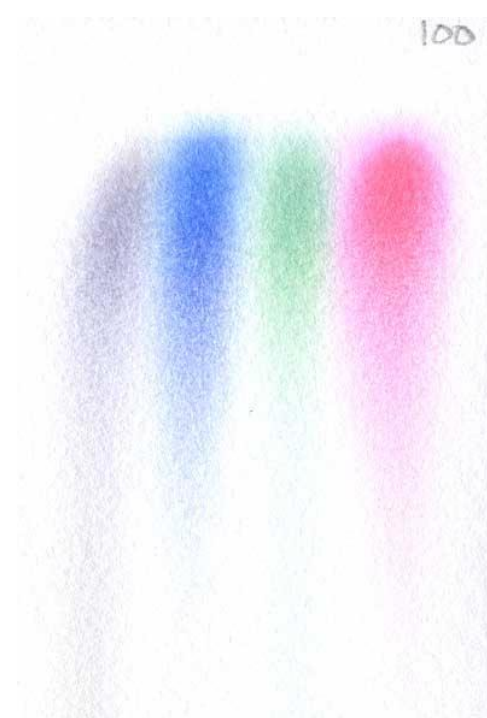
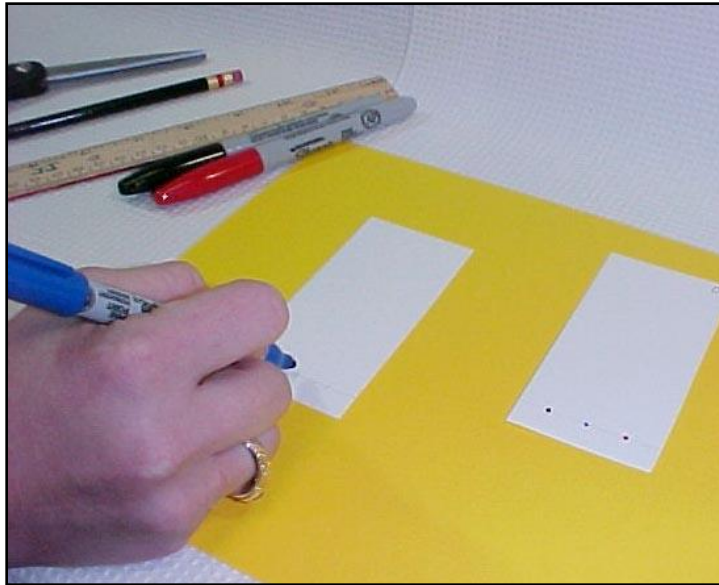


$$k' = \frac{V - V_0}{V_0} = \frac{t - t_0}{t_0}$$

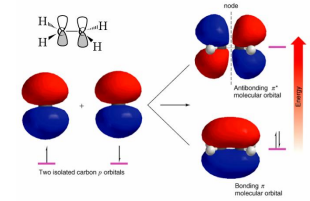
$$\left[k' = \frac{t_{surf.}}{t_{liquid}} \cong K \right]$$



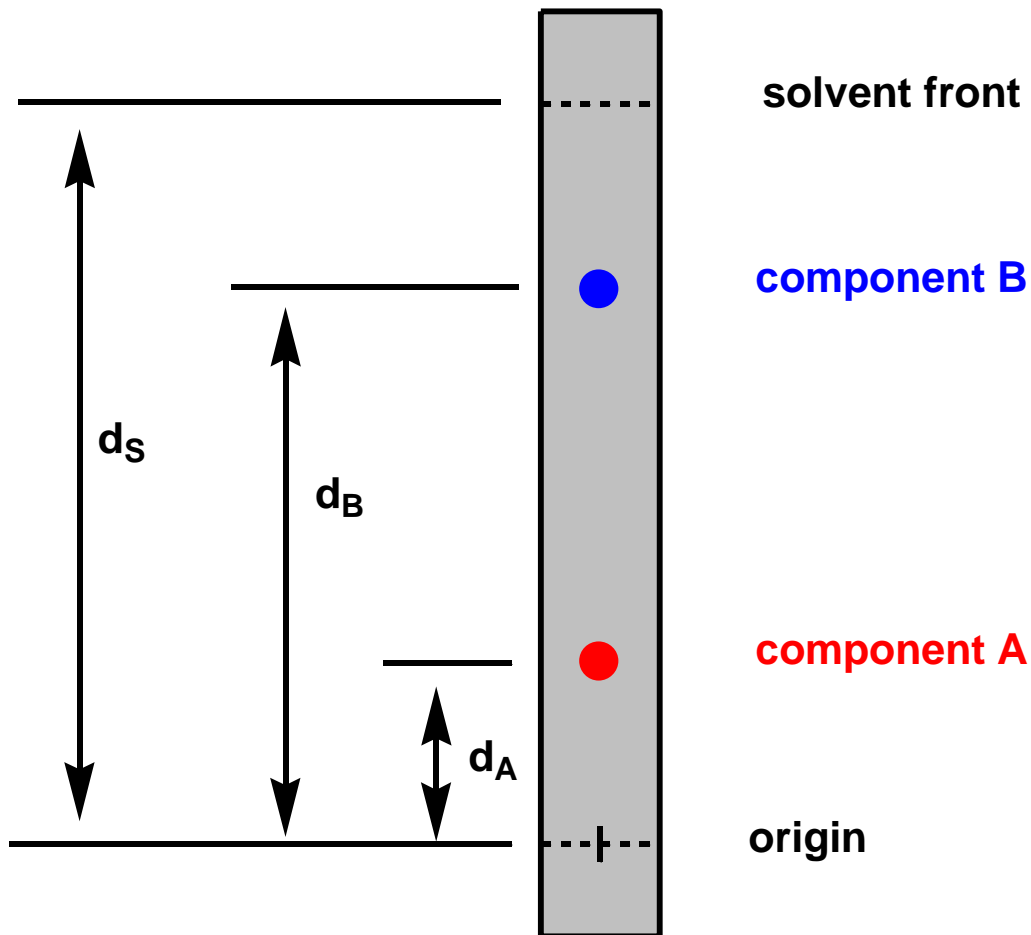
Paper Chromatography



کروماتوگرافی لایه نازک (TLC)



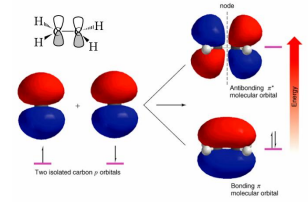
Thin-Layer Chromatography



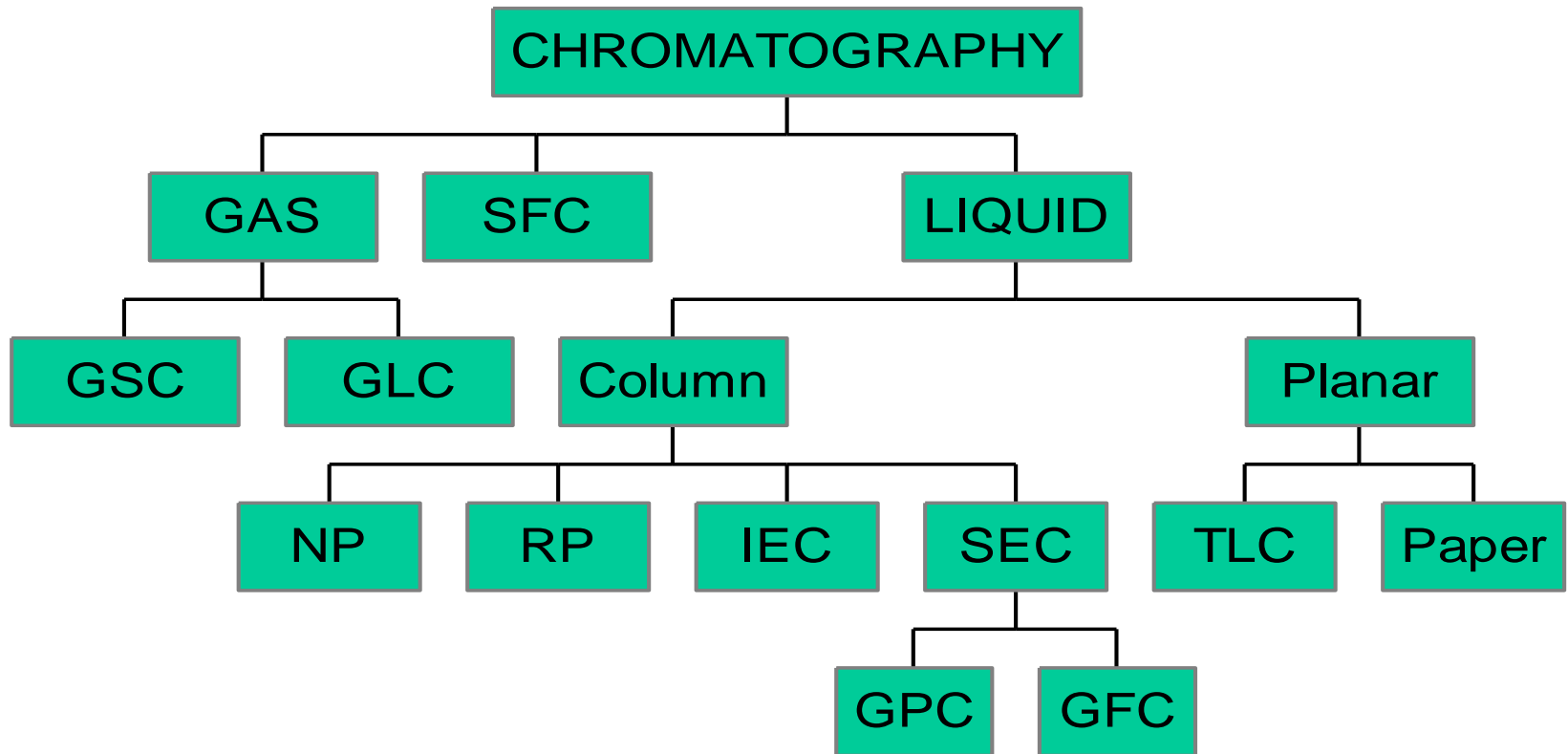
تعیین مقدار R_f

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

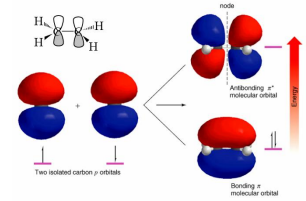
$$R_f (B) = d_B / d_s$$



مقدمه ای بر HPLC



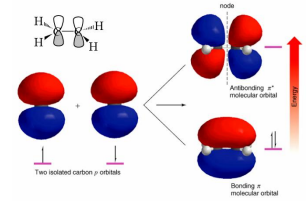
تقسیم بندی متداول روشهای کروماتوگرافی



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

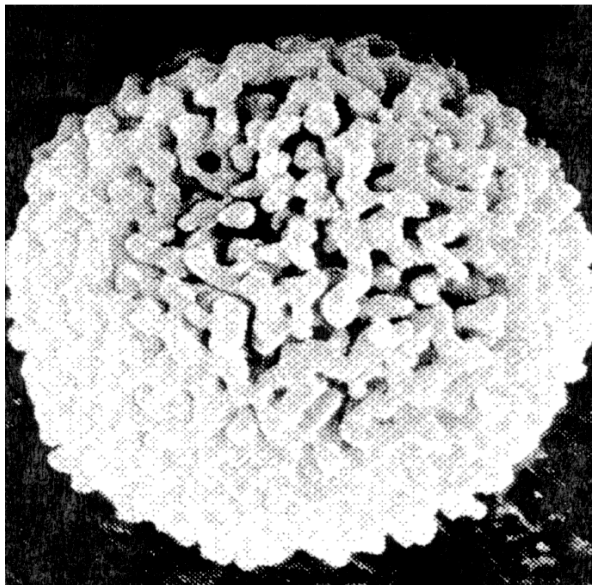
ADSORBENT PARTICLE

ذرات جاذب

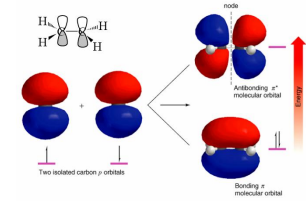


■ کاهش قطر ذرات جاذب تا حد کمتر از $30 \mu\text{m}$ باعث کارایی بهتر ستون می شود.

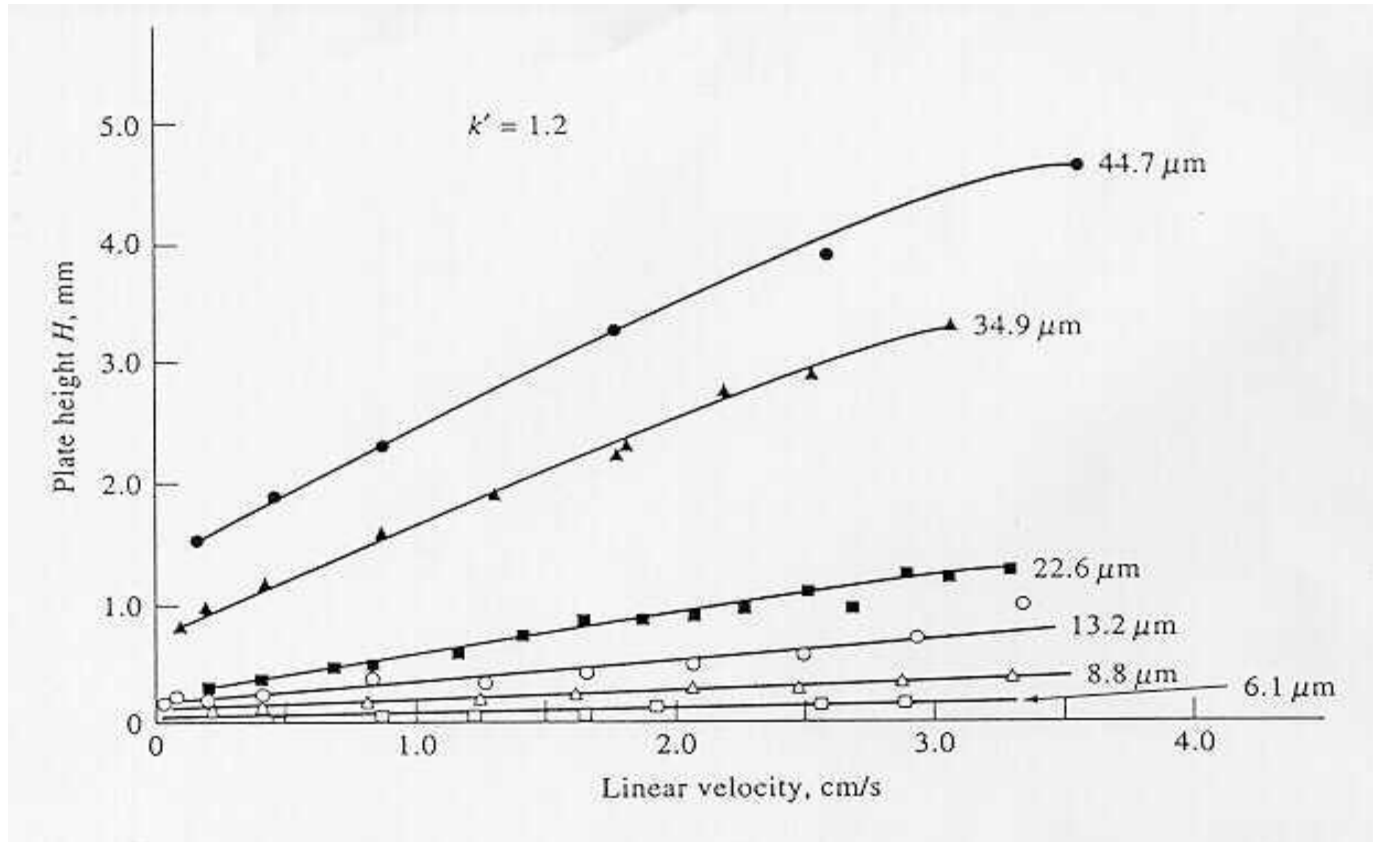
■ برای جبران فشار معکوس ایجاد شده از پمپ های پر فشار استفاده می شود.



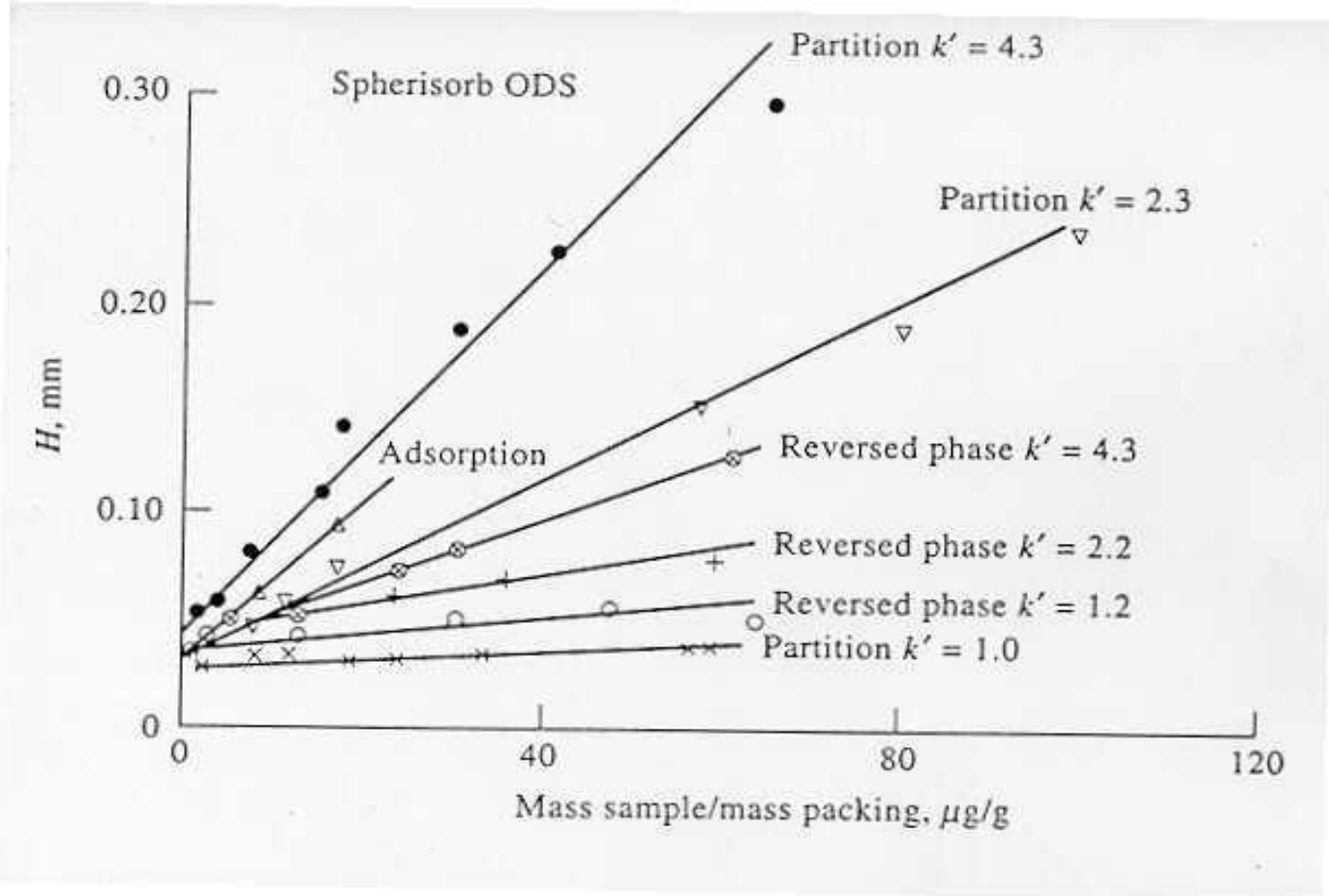
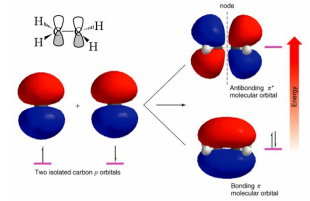
کاهش اندازه ذرات در کارایی ستون



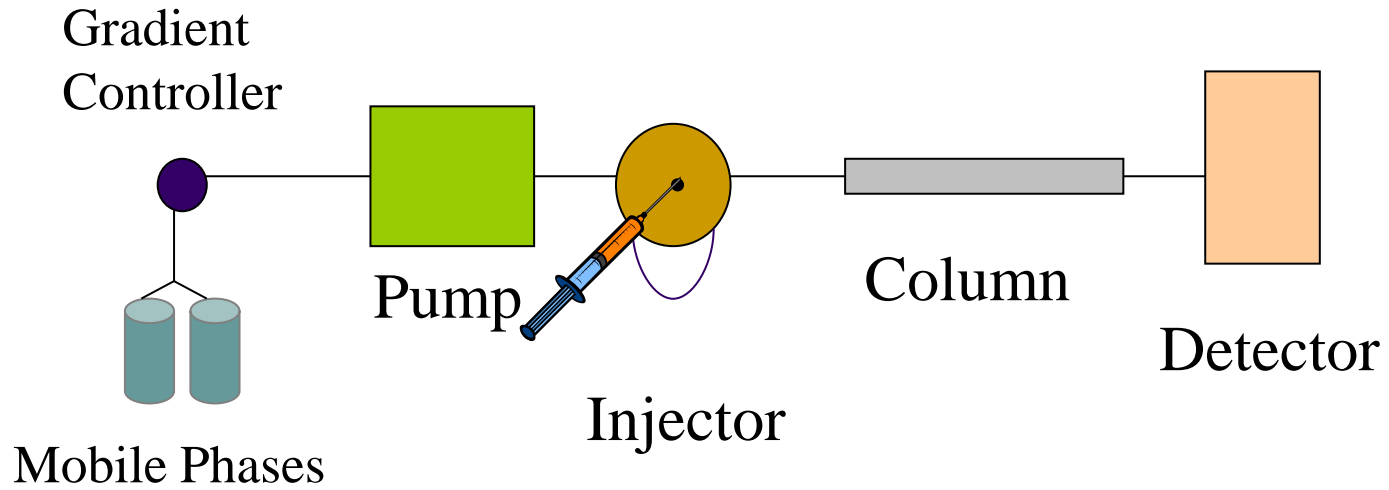
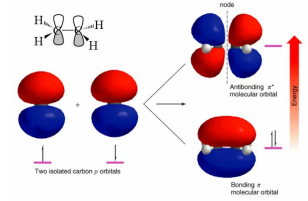
سرعت جریان بالای فاز متحرک باعث کاهش کارایی و قدرت تفکیک ستون می شود لذا بایستی از ذرات ریزتر استفاده نمود.



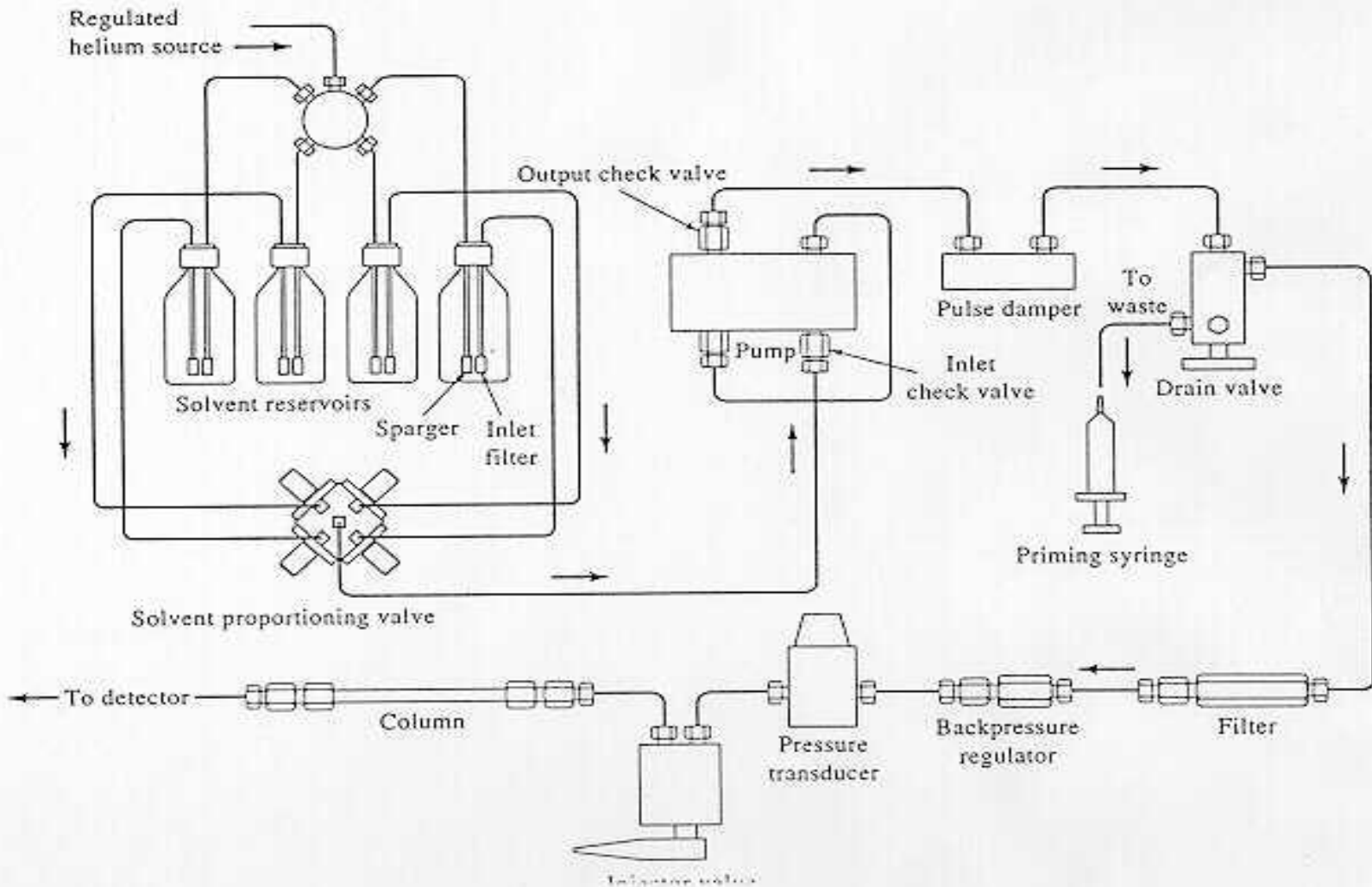
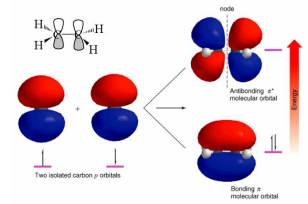
کاهش جرم نمونه در کارایی ستون

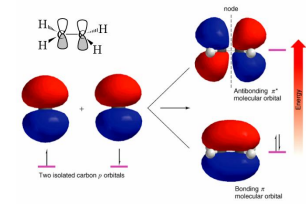


HPLC در دستگاہوری



HPLC در دستگاہوری





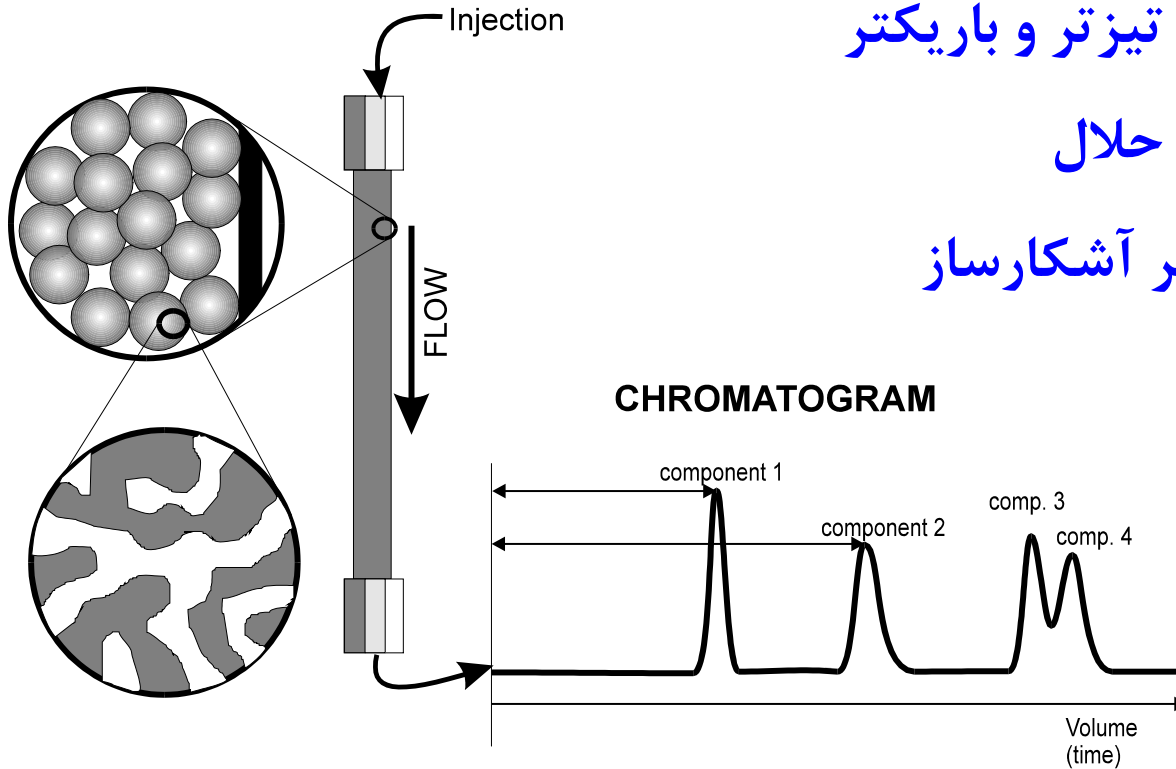
CHROMATOGRAPHIC COLUMN

■ استفاده از ستونهای باریک:

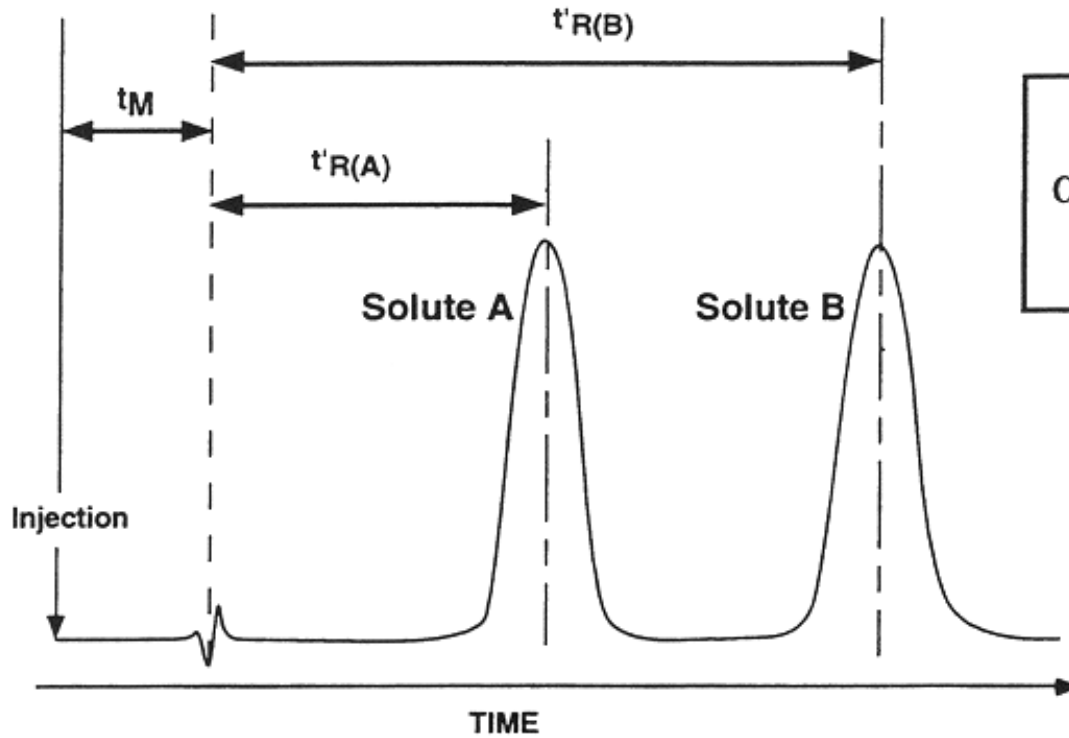
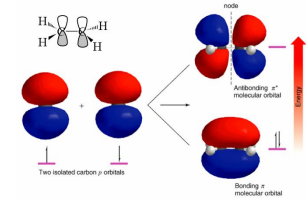
□ ایجاد پیکهای تیزتر و باریکتر

□ کاهش مصرف حلال

□ حساسیت بهتر آشکارساز



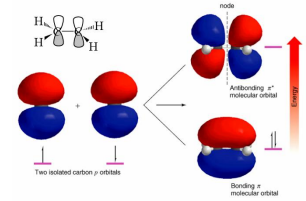
HPLC گزینندگی در



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

- α larger than 1.2 is desirable

آشکارسازهای کرواتوگرافی ستونی



UV-Vis

PDA

Fluorescence

IR

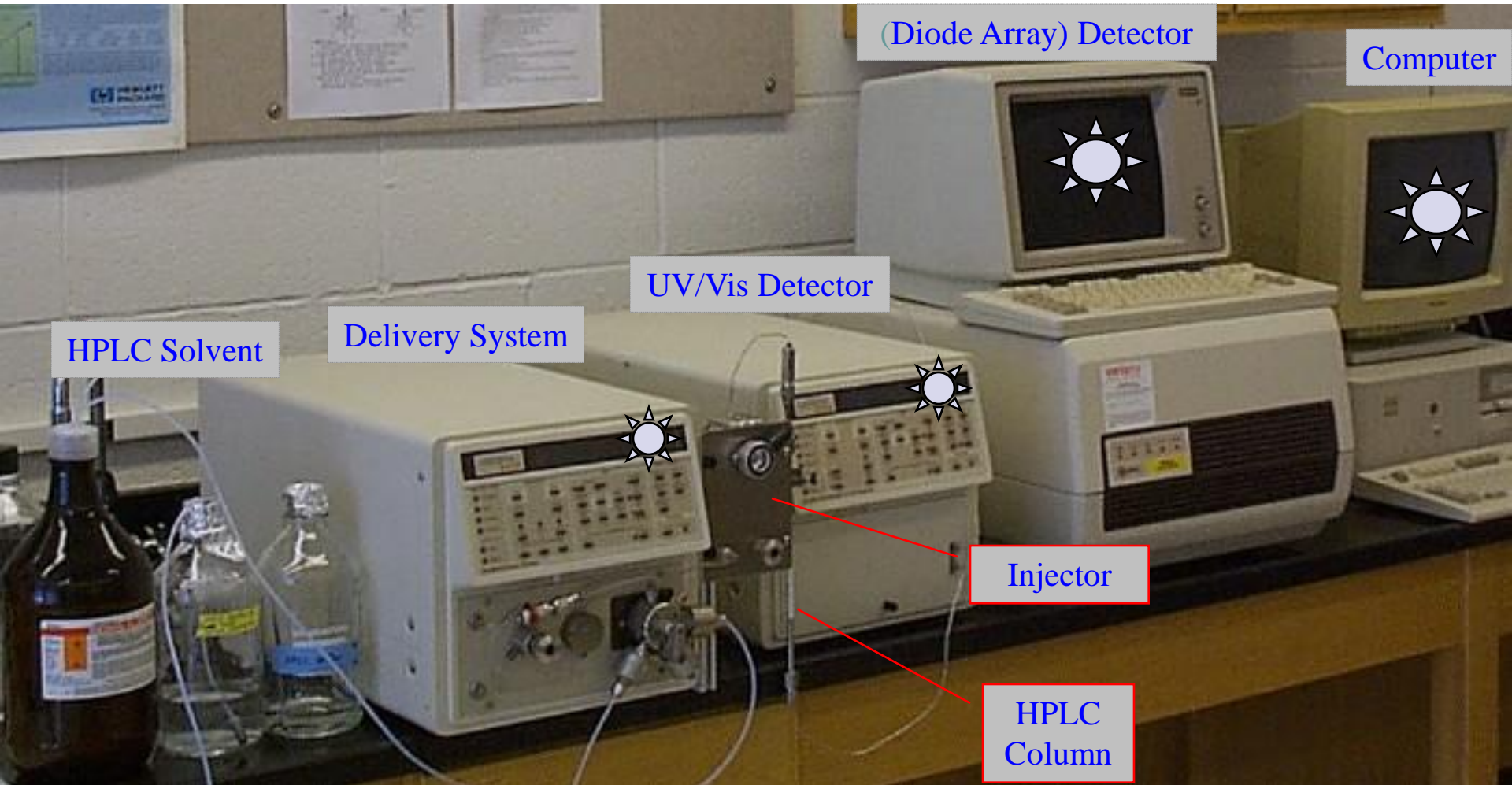
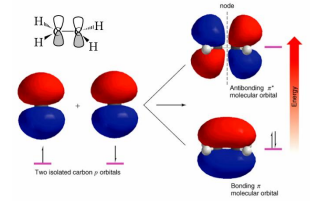
Refractive Index

Scattering

Electrochemical

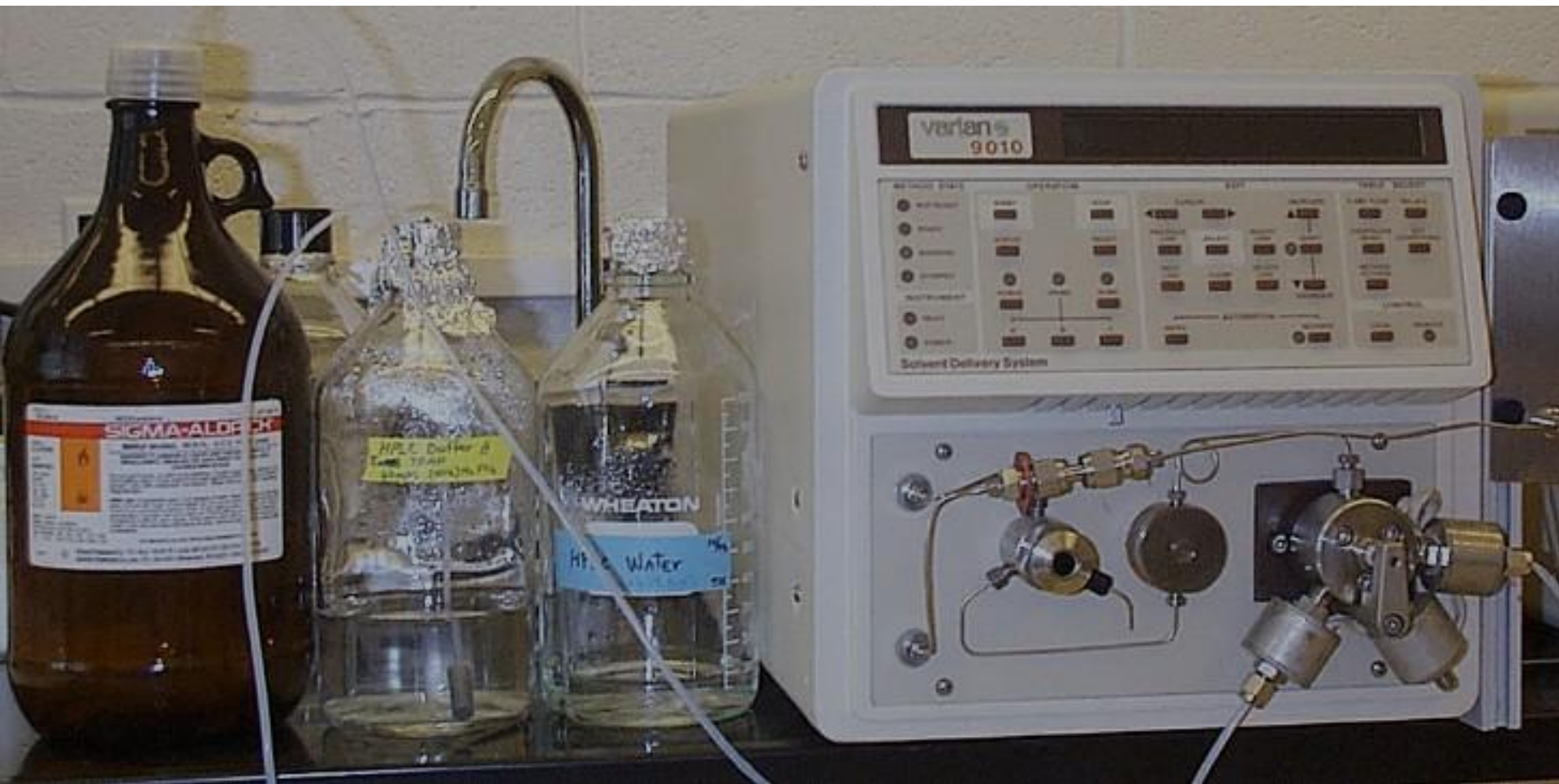
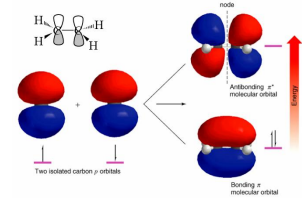
Mass Spec

Varian HPLC System

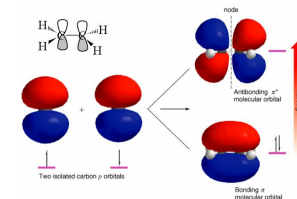


Varian Solvent Delivery System

www.jozveha.hr



کروماتوگرافی فاز پیونددار (BPC)



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

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

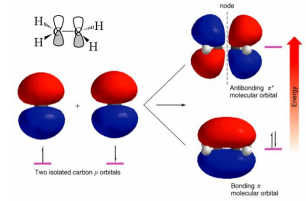


کروماتوگرافی گازی

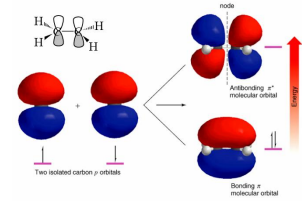
Gas Chromatography



هدف از این فصل



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



مقدمه

اصول و مبانی

ترمودینامیک کروماتوگرافی گازی

بازداری

اثر دما

جداسازی

دینامیک کروماتوگرافی گازی

ارتفاع معادل ستون بر حسب یک سطح نظری (HETP)

قدرت تفکیک

دستگاهوری

ستونها

مواد نگهدارنده

فاز ساکن

محل تزریق

آشکارسازها

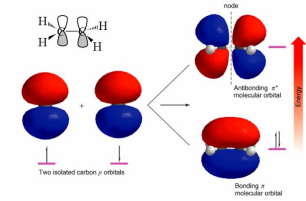
آشکارساز TCD

آشکارساز FID

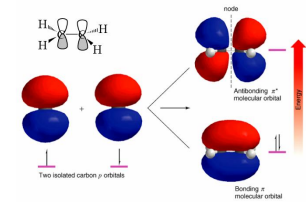
آشکارساز ECD

کاربردهای کروماتوگرافی گازی

تقسیم بندی متداول روشهای کروماتوگرافی

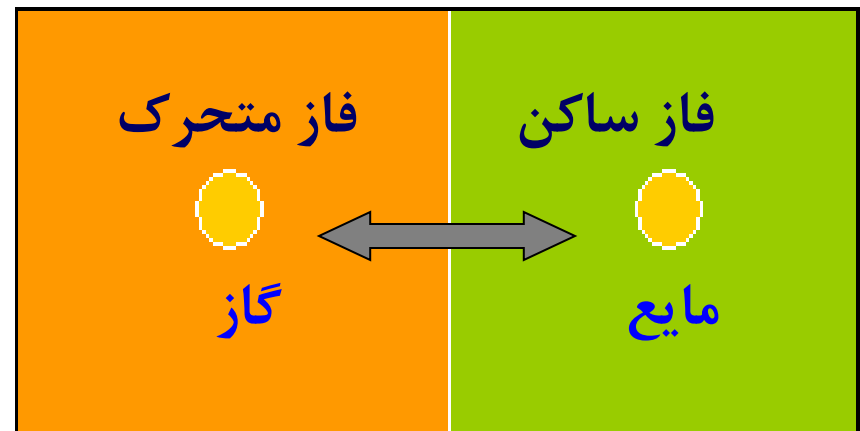
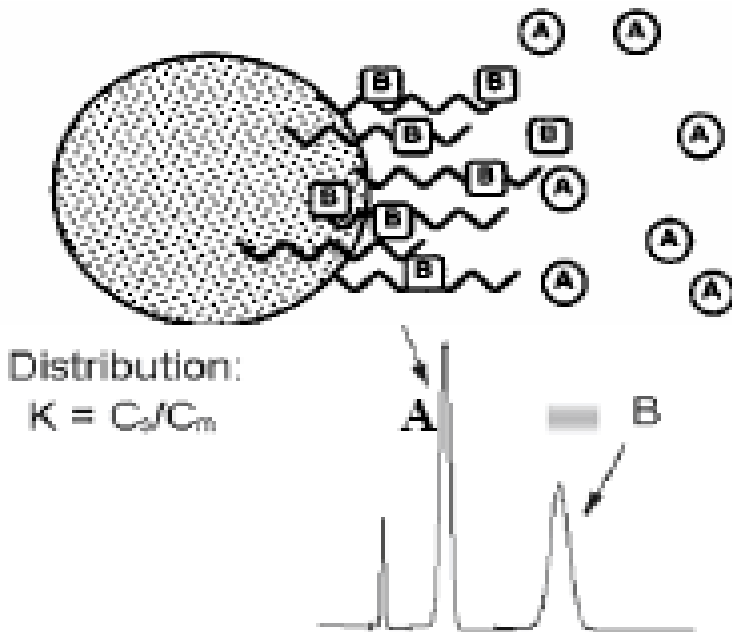


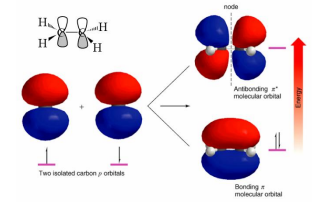
- Column chromatography
- Paper chromatography
- Thin-layer chromatography
- Gas chromatography
- High pressure liquid chromatography
- Ion-exchange chromatography
- Gel filtration chromatography
- Supercritical fluid chromatography



اصول و مبانی کروماتوگرافی گازی

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

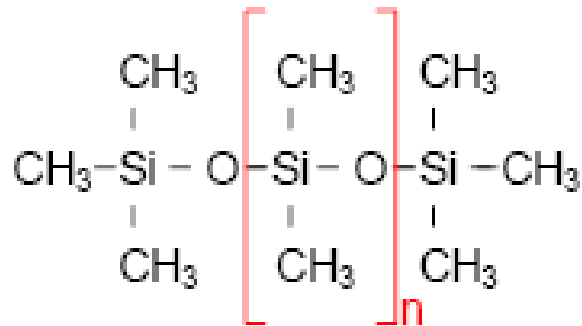




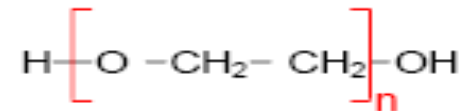
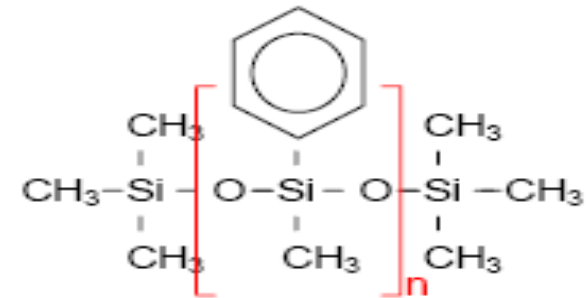
N_2 یا He یا Ar

فاز متحرک:

فاز ساکن:



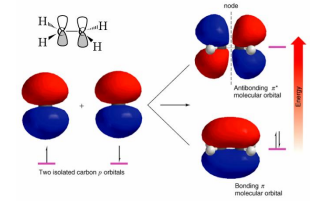
Methylsilicone



Polyethylene glycol

Retention Volume

حجم بازداری



$$V_R = t_R \times F$$

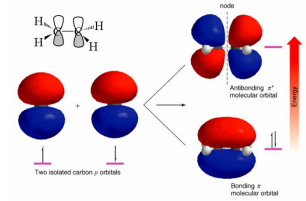
$V_R \Rightarrow$ حجم بازداری

$t_R \Rightarrow$ زمان بازداری

$F \Rightarrow$ سرعت جریان تنظیم شده گاز



حجم بازداری تصحیح شده



V_R^0 & $V_M^0 \Rightarrow$ حجم بازداری تصحیح شده

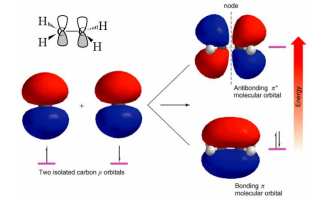
$$V_R^0 = j \times t_R \times F$$

$$V_M^0 = j \times t_M \times F$$

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

$p_i \Rightarrow$ فشار اولیه در ستون

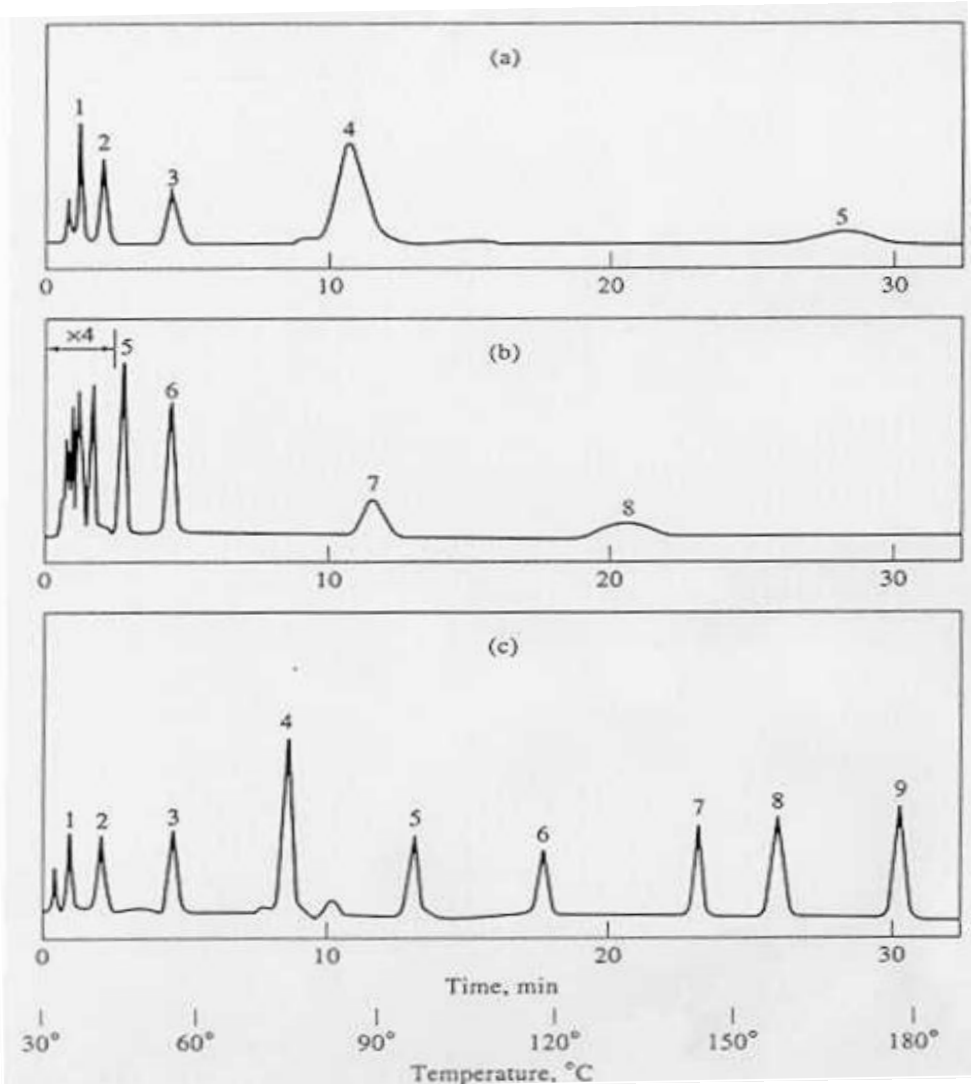
اثر دما روی کروماتوگرامهای گازی



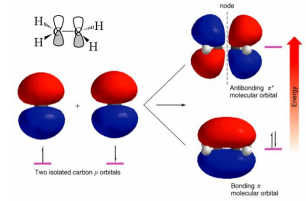
دمای ۴۵ C

دمای ۱۴۵ C

برنامه ریزی دمایی از
۳۰ C تا ۱۸۰ C



کارائی ستون

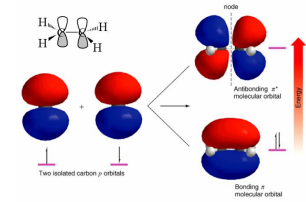


کارائی ستون به سرعت پهن شدن نوار در موقع حرکت ماده حل شده در ستون یا صفحه مربوط می شود.

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

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

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



A ●

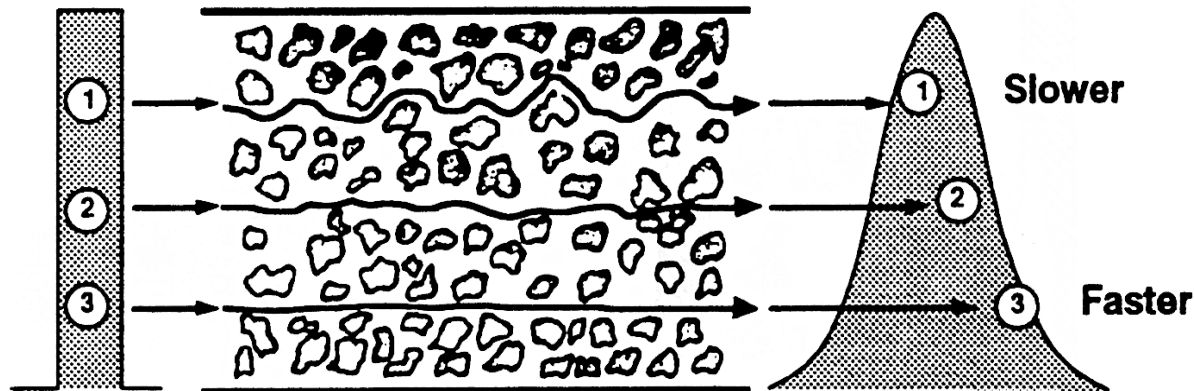
Eddy Diffusion

نفوذ چرخشی

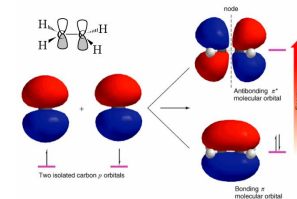
سهم پخش و نفوذ نمونه در جهت مخالف گاز حامل

$$A = 2\lambda d_p$$

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



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



B •

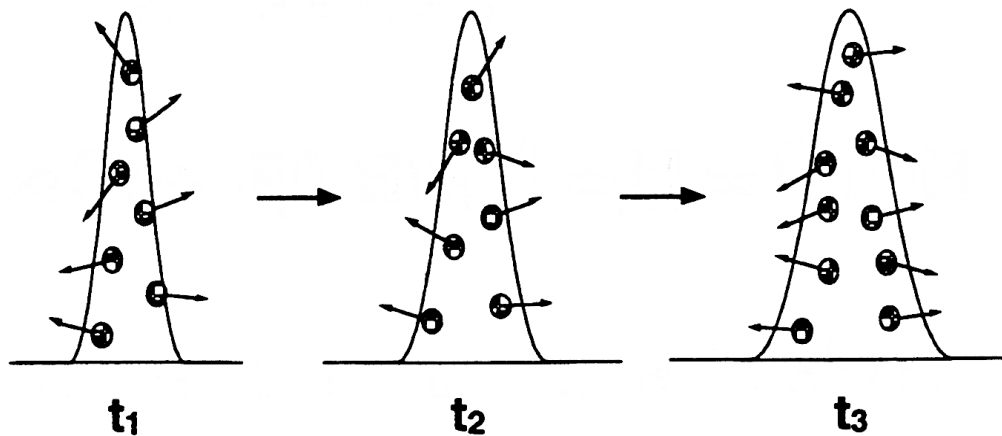
نفوذ طولی

سهام نفوذ مولکولی یا نفوذ طولی

$$B = 2\gamma D_g$$

D_g : ضریب نفوذ بخار ترکیب موردنظر در گاز حامل

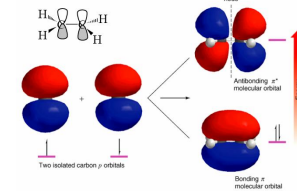
γ : ضریب تصحیح



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

C •

انتقال جرم



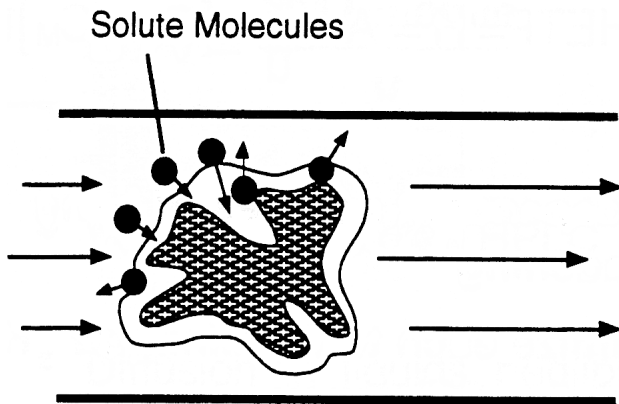
سهم انتقال جرم و بیانگر زمان کوتاهی که دو فاز به تعادل می رسند

k' : فاکتور ظرفیت

d_f : ضخامت لایه داخل ستون

D_1 : ضریب نفوذ ترکیب در فاز ساکن مایع

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



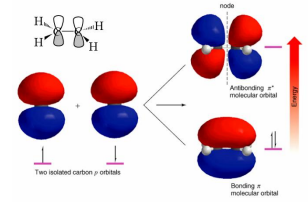
$$C_{gas} \propto \frac{d_p^2}{D_g}$$

در ستونهای انباشته:

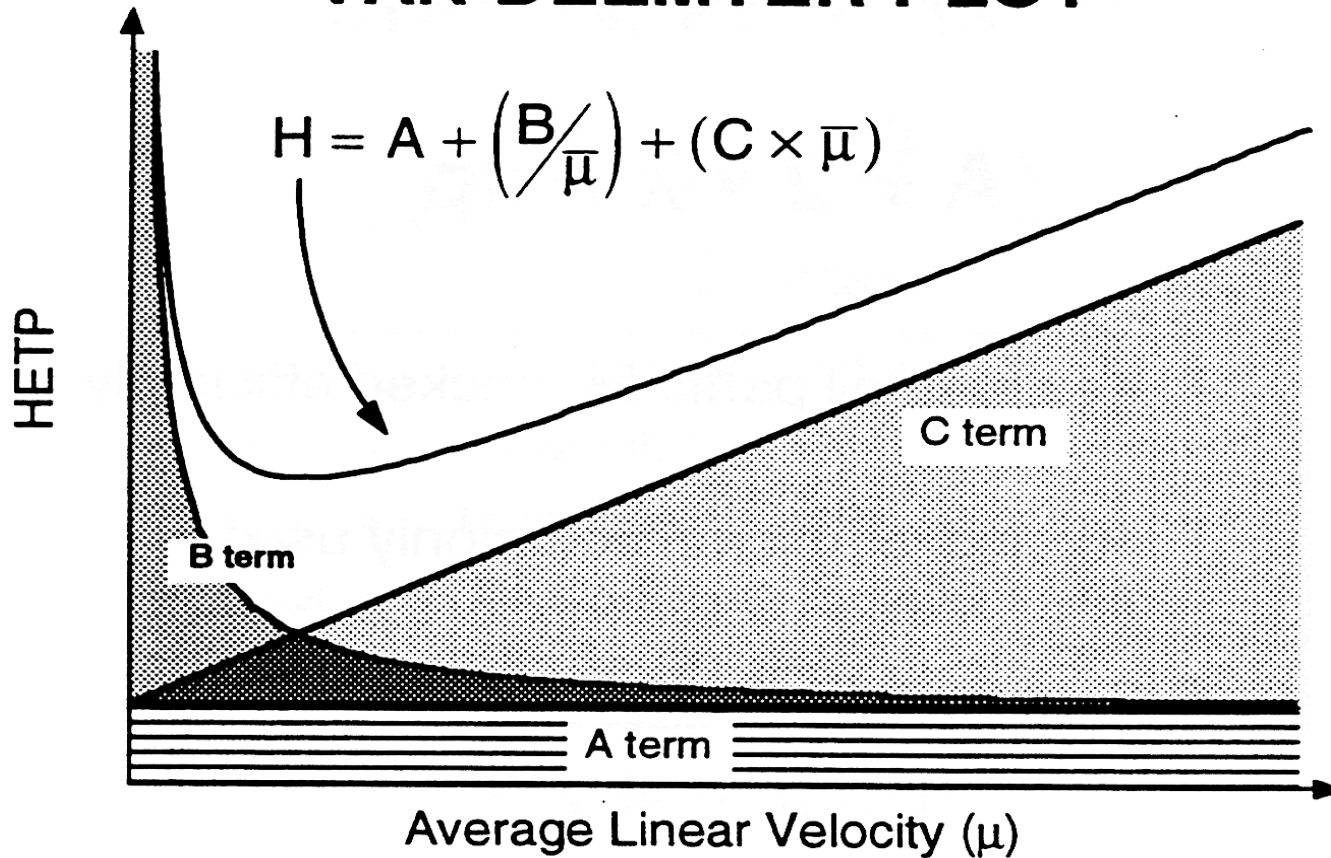
$$C_{gas} \propto \frac{r^2}{D_g}$$

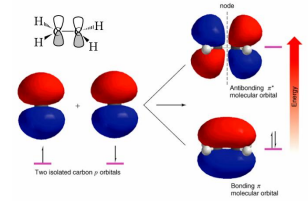
در ستونهای لوله ای باز:

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

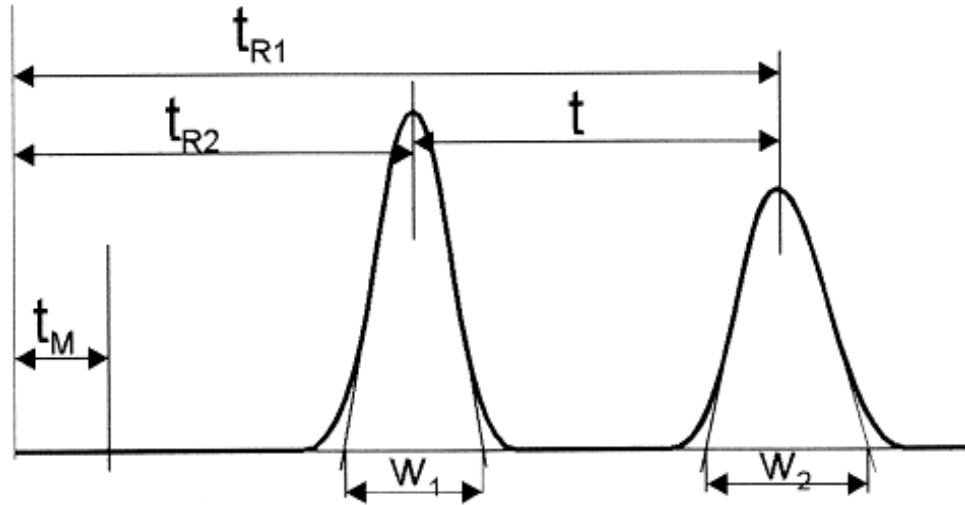


VAN DEEMTER PLOT





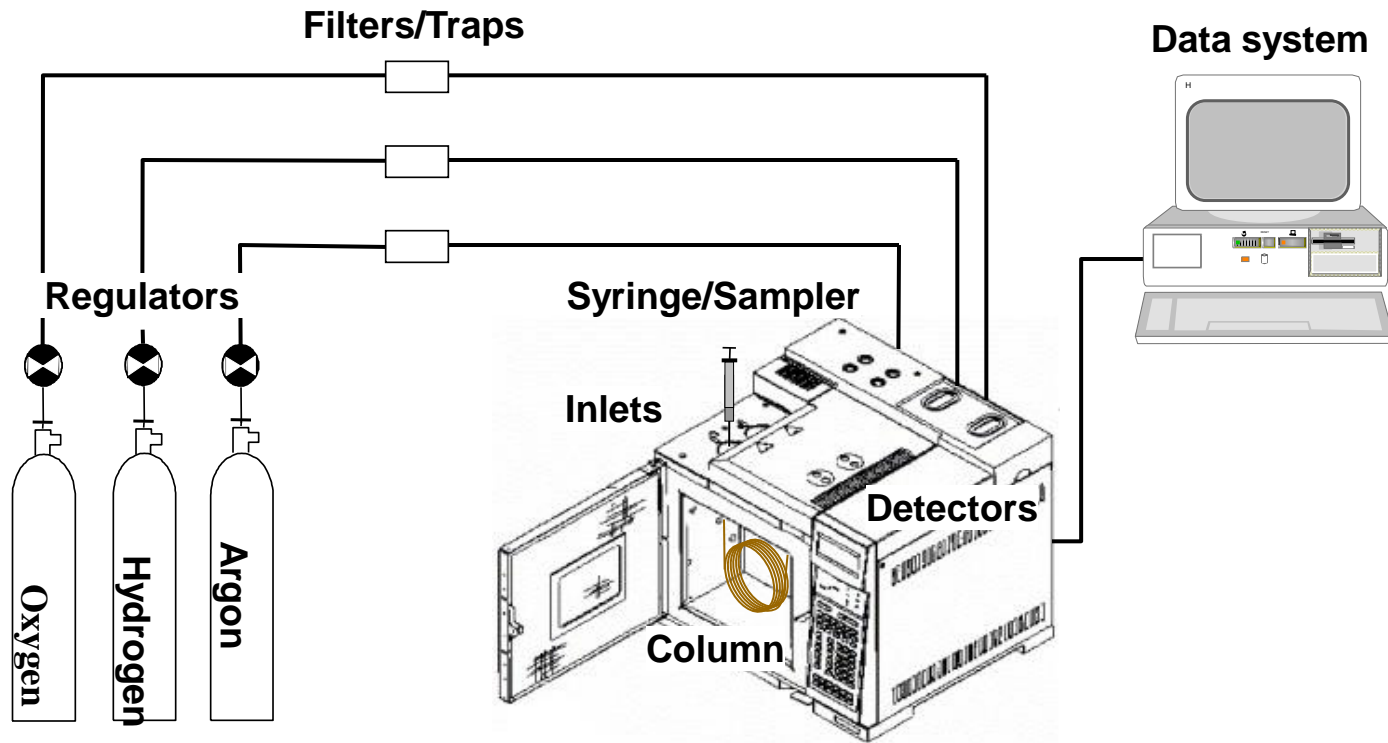
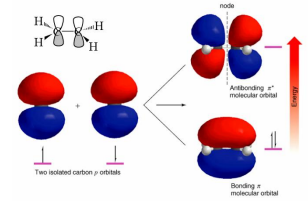
RESOLUTION



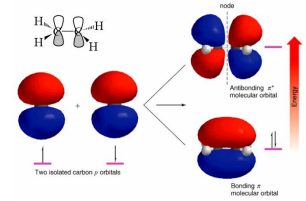
$$R = \frac{\Delta t}{\frac{1}{2}(w_1 + w_2)}$$

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

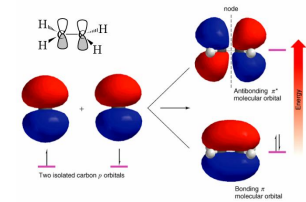
دستگاه‌وری کروماتوگرافی گازی



دستگاه‌های کروماتوگرافی گازی

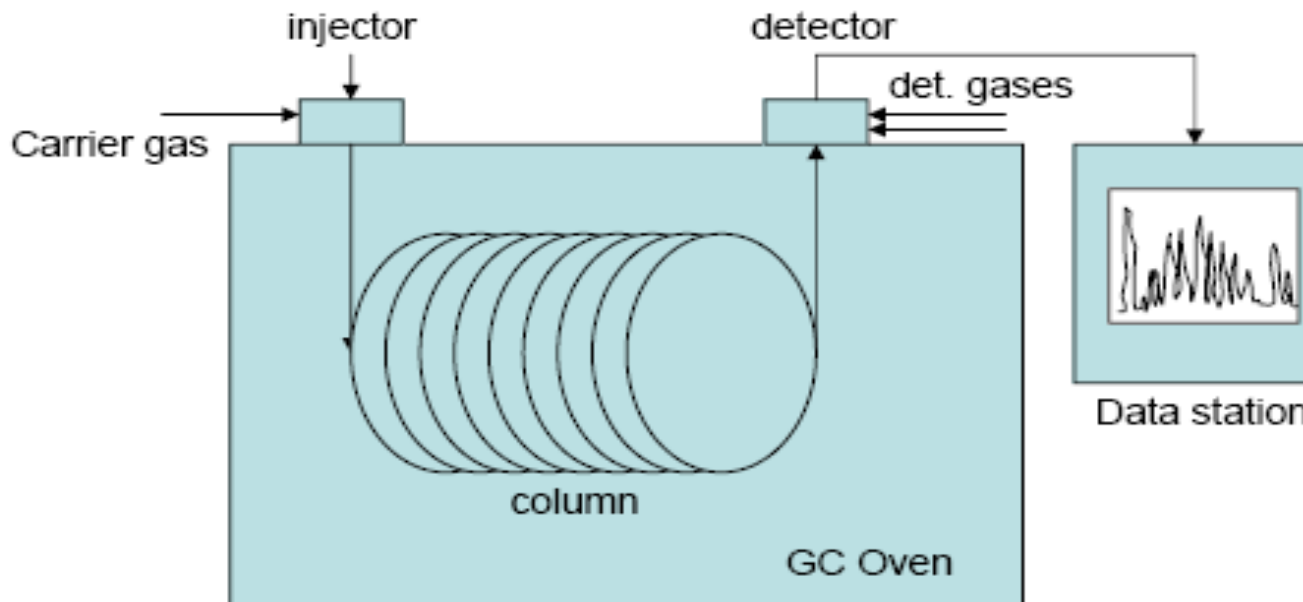


- Gas
- Flow control
- Injector
- Oven, Column
- Detector
- Eluents
- Recorder

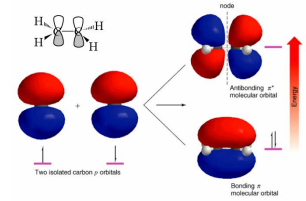


گاز حامل:

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



سرعت جریان متوسط در ستون



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

$F \Rightarrow$ سرعت جریان متوسط در ستون

$F_m \Rightarrow$ سرعت جریان در حباب سنج

$T_c \Rightarrow$ دمای ستون (K)

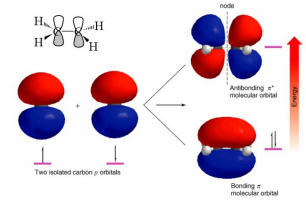
$T \Rightarrow$ دمای گاز

$p \Rightarrow$ فشار در انتهای ستون

$p_{H_2O} \Rightarrow$ فشار بخار آب

- **Injector**

سیستم تزریق:



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

نمونه به وسیله یک سرنگ میکرولیتری از طریق یک سپتوم لاستیکی تزریق می شود. ■

دو نوع سیستم ورودی متداول ■

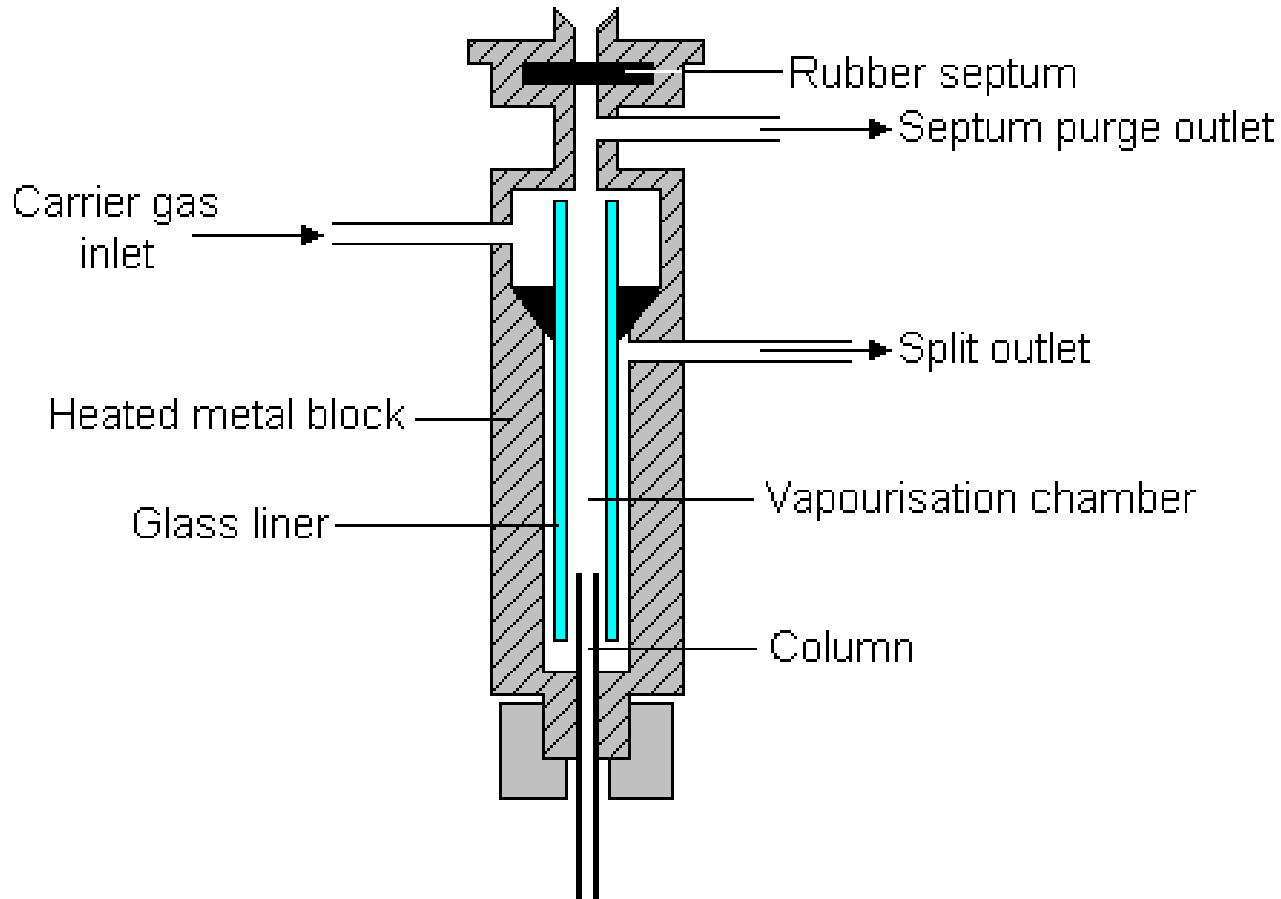
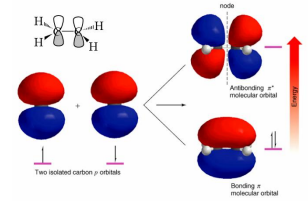
■ سیستم ورودی یکجا تبخیر کننده

Flash vaporization inlet

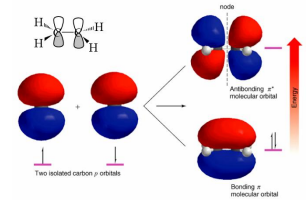
■ سیستم ورودی شکافنده

Splitter inlet

سیستم تزریق:



ستونهای کروماتوگرافی



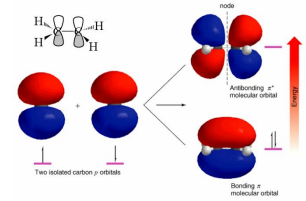
ستونهای کروماتوگرافی لوله های خمیده ای از جنس شیشه، استیل ضد زنگ، مس یا آلومینیم هستند که از ذرات جامد آغشته شده به یک فاز ساکن مایع پر شده اند.

■ ستونهای انباشته (Packed):

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

- Alumina
- Diatomaceous earth
- Chromosorb
- Firebrick

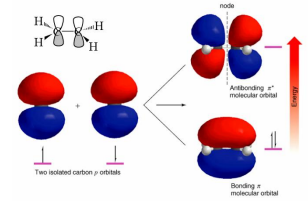
ستونهای کروماتوگرافی



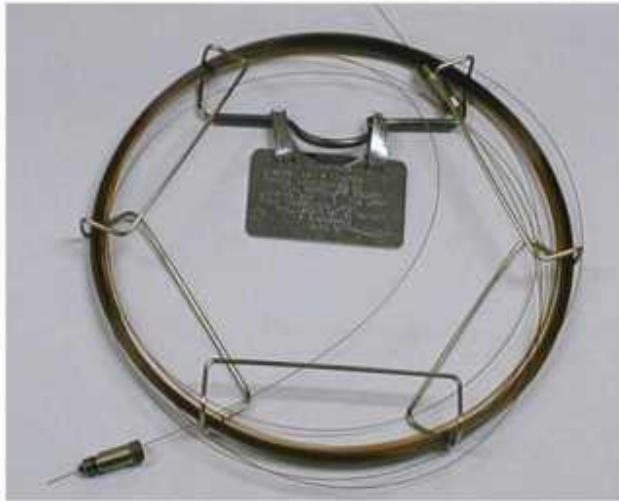
■ ستونهای کاپیلاری (Capillary):

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

ستونهای کروماتوگرافی



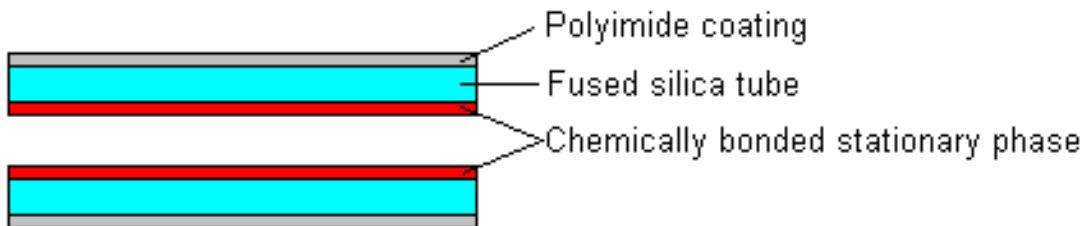
ستون Capillary به طول 30m



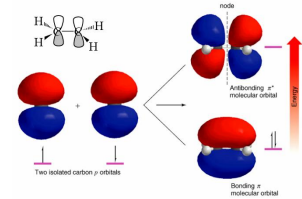
ستون Packed به طول 3m



مقطع عرضی یک ستون



آشکارسازهای کروماتوگرافی گازی



آشکارساز هدایت گرمایی

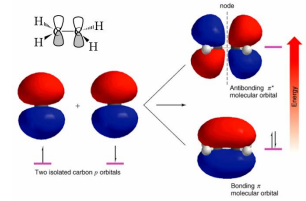
Thermal Conductivity Detector (TCD)

آشکارساز یونیزاسیون شعله ای

Flame Ionization Detector (FID)

آشکارساز یونیزاسیون شعله ای

Electron Capture Detectors (ECD)



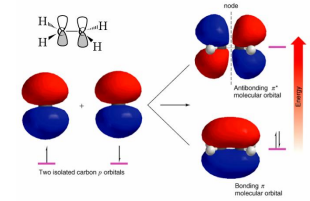
آشکار ساز هدایت گرمایی

Thermal conductivity detector

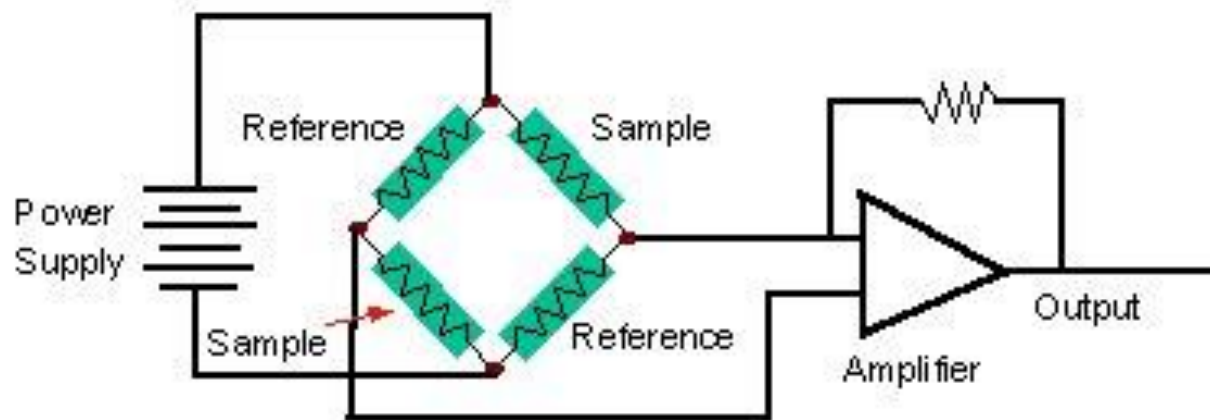
ویژگیهای آشکار ساز TCD:

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

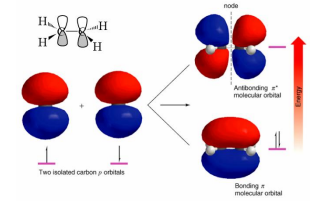
آشکار ساز هدایت گرمایی



آرایش پل در آشکار ساز هدایت گرمایی



آشکارساز یونیزاسیون شعله ای

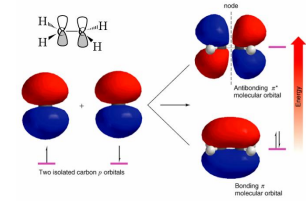


Flame ionization detector

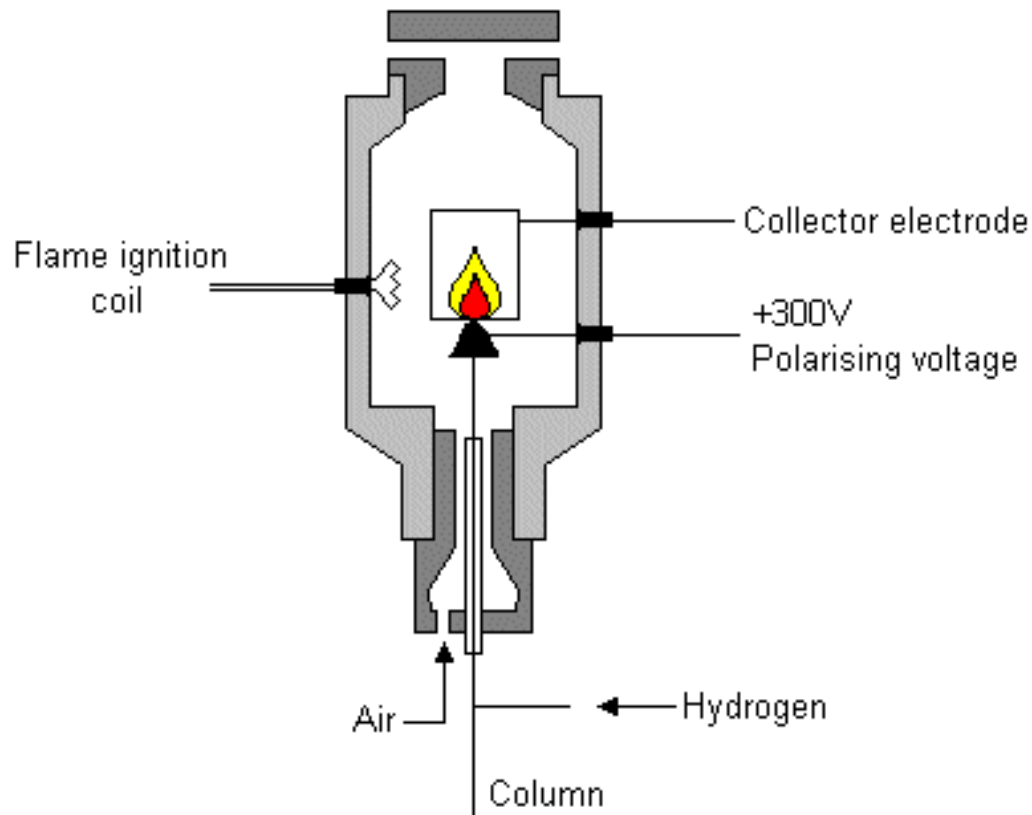
ویژگیهای آشکارساز FID:

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

آشکارساز یونیزاسیون شعله ای



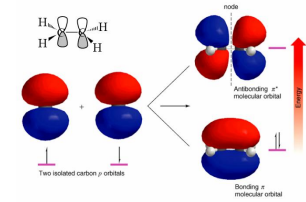
The Flame Ionisation Detector



آشکارساز FID

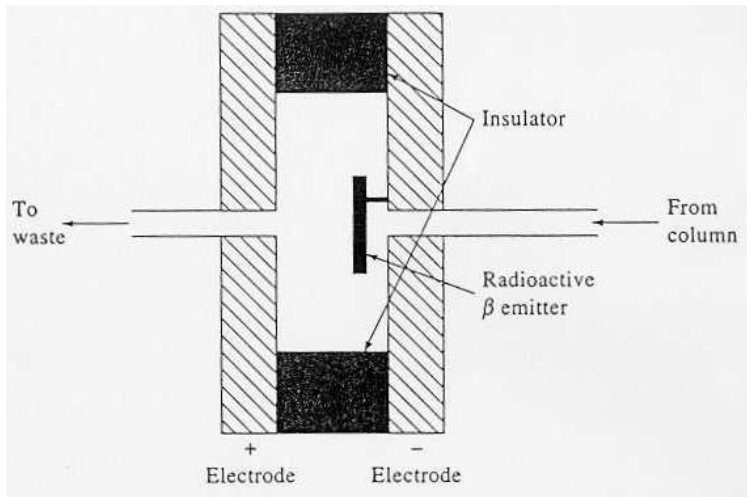
آشکارساز ربایش الکترون

Electron-capture detector



ویژگیهای آشکارساز ECD:

- دارای یک منبع تولید اشعه β که گاز حامل را یونیزه می کند.
- گزینش پذیری بالا
- غیر حساس نسبت به آمین ها، الکلها و هیدروکربن
- حساس به هالوژن ها، انیدریدها، پروکسیدها، کتونها و گروه های نیترو
- حد تشخیص 1×10^{-12} g/ml



آشکارساز ECD