



مدرسین شریف

فصل اول

«آمار و خطا در شیمی تجزیه»

مقدمه

در روش‌های تجزیه‌ای، همواره نتایج دارای یک عدم قطعیت ناشی از خطاها و سایر عوامل گوناگون‌اند و از آنجا که نمی‌توان هرگز این عدم قطعیت را به‌طور کامل حذف کرد، هدف استفاده از علم آمار در شیمی، ارزیابی و تحلیل این عدم قطعیت‌ها در یک سطح قابل قبول و تلاش برای به حداقل رساندن آنهاست.

درسنامه (۱): اصطلاحات و تعاریف رایج در آمار

کمیت‌های آماری

میانگین: میانگین یک سری از اندازه‌گیری‌ها از تقسیم مجموع نتایج بدست آمده از اندازه‌گیری‌های مکرر بر تعداد اندازه‌گیری‌ها بدست می‌آید.

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{N}$$

که در آن x_i ، نتیجه هر اندازه‌گیری و N تعداد اندازه‌گیری‌ها است.

میانه: میانه یک مجموعه از داده‌ها در صورتی که داده‌ها بر حسب اندازه مرتب شده باشند، نتیجه وسطی خواهد بود، در این حالت تعداد داده‌هایی که

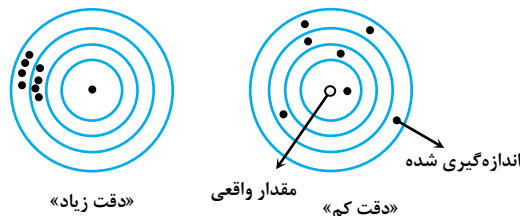
کوچکتر یا بزرگتر از داده مورد نظرند با یکدیگر برابرند، مثل: ۶، ۸، ۱۲، ۱۴، ۱۷، ۲۲، ۲۶

میانه

در صورتیکه تعداد داده‌ها مانند بالا فرد نباشد، میانه برابر میانگین دو داده وسطی است. مثال: ۶، ۹، ۱۴، ۱۶، ۱۷، ۲۲

$$\text{میانه} = \frac{14 + 16}{2} = 15$$

دقت (precision): عبارت است از نزدیکی یک اندازه‌گیری به سایر اندازه‌گیری‌ها که به طریق یکسان بدست آمده باشند. به عبارت دیگر دقت، بیانگر میزان تکرارپذیری داده‌هاست و در اینجا هدف، بدست آوردن مقدار واقعی نیست. شکل زیر این مطلب را به خوبی نشان می‌دهد.



نکته ۱: دقت علامت ندارد.

دقت معمولاً برحسب انحراف استاندارد، دامنه اندازه‌گیری و یا انحراف متوسط بیان می‌گردد.

$$\text{دامنه (Range)} = x_{\max} - x_{\min}$$

$$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}|}{N}$$

انحراف متوسط

$$\bar{d}_r = \frac{\bar{d}}{\bar{x}}$$

انحراف نسبی

$$d_i = |x_i - \bar{x}|$$

انحراف



$$\text{انحراف استاندارد} \left\{ \begin{array}{l} S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{N-1}} \quad \text{انحراف استاندارد نمونه} \\ \sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \mu)^2}{N}} \quad \text{انحراف استاندارد جامعه (انحراف معیار)} \end{array} \right. \quad \text{اگر } n \rightarrow \infty \Rightarrow \begin{cases} \bar{x} \rightarrow \mu \\ s \rightarrow \sigma \end{cases}$$

در اکثر موارد در حالتی که تعداد اندازه‌گیری $20 \leq N$ باشد، آنگاه $S \cong \sigma$.

به مقدار $N-1$ در رابطه بالا درجه آزادی (Degree of freedom) گویند.

نکته ۲: هر چه مقدار S یا \bar{d} در یک سری اندازه‌گیری کمتر باشد، میزان دقت آن روش هم بیشتر است.

واریانس (Variance): این کمیت مربع انحراف استاندارد می‌باشد (S^2). مزیت واریانس بر انحراف استاندارد، خاصیت جمع‌پذیری آن است که به موجب این خاصیت، می‌توان واریانس کل یک روش تجزیه‌ای (S_t^2) را از مجموع واریانس مرحله نمونه‌برداری (S_s^2) و واریانس مرحله تجزیه S_a^2 بدست آورد. در اینجا می‌توان به نقش واریانس نمونه‌برداری در واریانس کل پی برد. چرا که اگر نمونه‌برداری به طور صحیح صورت نپذیرد، آنالیز حتی با دستگاه‌های بسیار دقیق هم دارای واریانس کل زیادی خواهد بود.

$$S_t^2 = S_a^2 + S_s^2$$

انحراف استاندارد نسبی (RSD): اغلب اوقات انحراف استاندارد مطلق به خودی خود دارای و مفهوم نبوده و آن را به صورت نسبی (قسمت در هزار

$$RSD = \left(\frac{S}{\bar{X}}\right) \times 100 \text{ ppt}$$

(ppt)) بیان می‌کنند.

مثال ۱: انحراف استاندارد نسبی یک اندازه‌گیری (بر حسب درصد) وقتی که نسبت سیگنال به نوفه برابر «یک» باشد کدام‌یک از مقادیر زیر خواهد بود؟

(۲) ۵۰ درصد

(۱) صفر درصد

(۴) با حد تشخیص اندازه‌گیری برابر خواهد بود.

(۳) ۱۰۰ درصد

پاسخ: گزینه «۳» با توجه به فرمول انحراف استاندارد نسبی می‌توان نوشت:

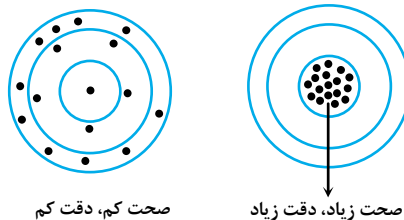
$$RSD\% = \frac{S}{\bar{X}} \times 100 \quad \text{در صورتی که } S = \bar{X} \text{ باشد } \Leftarrow RSD\% = 1 \times 100 = 100\%$$

$$CV = \left(\frac{S}{\bar{X}}\right) \times 100$$

ضریب تغییرات (CV): برای بیان انحراف استاندارد نسبی بصورت درصد بکار می‌رود.

صحت (Accuracy): بیانگر میزان نزدیکی یک اندازه‌گیری به مقدار حقیقی پذیرفته شده‌است و بر حسب خطای مطلق (E) بیان می‌گردد. برخلاف دقت، صحت را نمی‌توان هرگز دقیقاً معلوم کرد زیرا مقدار حقیقی یک کمیت هرگز معلوم نمی‌گردد. ولی دقت به راحتی با تکرار یک اندازه‌گیری قابل تعیین است.

$$E = x_i - \mu \rightarrow \begin{array}{l} \text{مقدار حقیقی} \\ \text{مقدار اندازه‌گیری} \end{array}$$



- کمیت‌های نسبی از این لحاظ که بدون دیمانسیون‌اند و به راحتی می‌توان آنها را با یکدیگر مقایسه کرد بر کمیت‌های مطلق برتری دارند و می‌توان آنها را بر حسب درصد یا ppt، ppm و ... بیان کرد.

$$E_r \text{ نسبی} = \frac{E \text{ خطای مطلق}}{\mu \text{ مقدار واقعی}} = \frac{x_i - \mu}{\mu}$$



مدرسان شریف

فصل دوم

«غلظت و محلول‌ها»

درسنامه (۱): انواع روش‌های بیان غلظت



درصد وزنی ($\frac{W}{W}\%$): گرم ماده حل شده در ۱۰۰ گرم محلول

درصد حجمی ($\frac{V}{V}\%$): mL ماده حل شده در ۱۰۰ mL محلول که فقط برای بیان غلظت در مورد مخلوط مایعات بکار می‌رود.

درصد وزنی-حجمی ($\frac{W}{V}\%$): گرم ماده حل شده در ۱۰۰ mL محلول

قسمت در میلیون ppm: مقدار mg ماده حل شده در یک لیتر محلول $\text{ppm} = \frac{\text{mg}}{\text{L}}$

قسمت در میلیارد ppb: مقدار μg ماده حل شده در یک لیتر محلول $\text{ppb} = \frac{\mu\text{g}}{\text{L}}$

مفاهیم مولاریته، فرمالیته و نرمالیه

۱- مولاریته (M) یا غلظت گرم - مولکولی ۲- فرمالیته ($\frac{\text{grfw}}{\text{L}}$) یا غلظت تجزیه‌ای ۳- نرمالیه $N = \frac{\text{eqwt}}{\text{L}}$

* در مورد محلول‌های مولکولی مثل محلول اتانول M و F یکسان‌اند ولی در مورد محلول‌های الکترولیت ضعیف یا قوی به دلیل تفکیک یون‌ها F و M با یکدیگر تفاوت دارند. مثلاً برای الکترولیت‌های ضعیف رابطه بین M و F بصورت $M = (1 - \alpha)F$ است که در آن α درجه تفکیک یون‌هاست. از رابطه فوق مشخص است که در مورد الکترولیت‌های قوی که $\alpha = 1$ است، $M = 0$ بوده و M مفهوم خود را از دست می‌دهد و از آن نمی‌توان برای بیان غلظت استفاده کرد. مثل محلول H_2SO_4 از KCl که در آن مولاریته KCl برابر صفر بوده ولی مولاریته هر یک از یونهای K^+ و Cl^- را باید برابر $\frac{1}{2}M$ دانست.

کلمه مثال ۱: در محلول‌های بسیار رقیق از یک حل شونده در یک حلال، غلظت مولاری و مولالی حل شونده چه رابطه‌ای با هم دارند؟ (سراسری ۹۱)

(۱) بسته به چگالی حلال برابر یا نابرابرند. (۲) غلظت مولاری با غلظت مولالی برابر است.

(۳) غلظت مولاری از غلظت مولالی بزرگتر است. (۴) غلظت مولاری از غلظت مولالی کوچکتر است.

پاسخ: گزینه «۱» غلظت مولاری برابر است با تعداد مول‌های حل شده در یک لیتر محلول و غلظت مولالی برابر با تعداد مول‌های حل شده در ۱۰۰۰ گرم حلال می‌باشد. پس غلظت مولاری با غلظت مولالی برابر نیست (گزینه ۲) بسته به چگالی حلال ممکن است غلظت مولالی از غلظت مولاری بیش‌تر یا برابر باشد. ولی در اکثر موارد غلظت مولالی بزرگ‌تر از غلظت مولاری می‌باشد. یکی دیگر از تفاوت‌های مولاریته و مولالیته این است که مولالیته با تغییر دما تغییر نمی‌کند (مستقل از دما می‌باشد) در حالی که مولاریته به دما بستگی دارد (حجم به دما بستگی دارد در حالی که وزن مستقل از دما می‌باشد).

ارتباط فرمالتیته و درصد وزنی

درصد وزنی = p ، $M_w = \frac{g}{mol}$ جرم مولکولی و $d = \frac{g}{cm^3}$ (چگالی)

$$F = \frac{10 \cdot p \cdot d}{M_w}$$

مثال ۲: چند میلی‌لیتر محلول سولفوریک اسید با دانسیته $\frac{g}{mL}$ ۱/۸۴ و درجه خلوص $(\frac{w}{w})$ ۹۶٪ باید در آب به حجم ۱۰۰ mL رقیق شود تا

محلول ۵٪ سولفوریک اسید با دانسیته $\frac{g}{mL}$ ۱/۴ به دست آید؟ (سراسری ۹۳)

$$39/6 \text{ mL (4)}$$

$$20/22 \text{ mL (3)}$$

$$36/52 \text{ mL (2)}$$

$$18/63 \text{ mL (1)}$$

$$C_1 V_1 = C_2 V_2 \quad C = \frac{10 \cdot a \cdot d}{M}$$

پاسخ: گزینه «۴» درصد خلوص: a ؛ چگالی: d ؛ وزن مولکولی: M

$$\frac{10 \cdot a_1 \cdot d_1}{M} \times V_1 = \frac{10 \cdot a_2 \cdot d_2}{M} \times V_2$$

$$10 \times 50 \times 1/4 \times 100 = 10 \times 96 \times 1/84 \times V_2 \Rightarrow V_2 = 39/6 \text{ mL}$$

مثال ۳: برای تهیه ۳ لیتر سولفوریک اسید ۸٪ مولار چند میلی‌لیتر اسید غلیظ با جرم ویژه ۱/۸۴ گرم بر سانتیمتر مکعب و درجه خلوص ۹۵٪

لازم است؟ $M = 98$ (سراسری ۸۲)

$$270 \text{ (4)}$$

$$135 \text{ (3)}$$

$$27 \text{ (2)}$$

$$13/5 \text{ (1)}$$

$$C_M = \frac{10 \cdot a \cdot d}{M_w}$$

پاسخ: گزینه «۱» ابتدا مولاریته محلول غلیظ را محاسبه می‌کنیم:

$$C_M = \frac{10 \times 95 \times 1/84}{98} = 17/84 M$$

که در آن a : درصد خلوص d : دانسیته و M_w : وزن مولکولی می‌باشد:

سپس از روی رابطه $C_1 V_1 = C_2 V_2$ حجم لازم را محاسبه می‌کنیم:

$$C_1 V_1 = C_2 V_2 \Rightarrow 3000 \text{ ml} \times 0/08 M = 17/84 M \times V \text{ ml} \quad V = 13/45 \text{ ml}$$

مثال ۴: محلول (۱) از H_2SO_4 با دانسیته $\frac{gr}{ml}$ ۱/۳۴ و حاوی ۳۷٪ H_2SO_4 است. چه نسبتی از این محلول با محلول (۲) H_2SO_4 ۵۰٪

بایستی مخلوط گردد تا ۶ lit محلول $1/000 M$ از H_2SO_4 بدست آید؟

$$v_1 = 0/85 \text{ lit}, v_2 = 5/15 \text{ lit (2)}$$

$$v_1 = 0/66 \text{ lit}, v_2 = 5/34 \text{ lit (1)}$$

$$v_1 = 5/15 \text{ lit}, v_2 = 0/85 \text{ lit (4)}$$

$$v_1 = 5/34 \text{ lit}, v_2 = 0/66 \text{ lit (3)}$$

پاسخ: گزینه «۱» مطابق قبل ابتدا باید غلظت اسید را برحسب مولار به جای درصد وزنی بدست آید

$$F_{H_2SO_4} = \frac{10 \cdot d \cdot p}{M_w} = \frac{10(37)(1/34)}{98} = 5/06$$

در ادامه حل اینگونه مسائل باید سعی کرد از رابطه بین مول‌ها استفاده کرد. چون تعداد مول‌ها در رقیق کردن محلول‌ها ثابت می‌ماند و در مخلوط کردن آنها قابل جمع کردن می‌باشد.

$$\text{مول‌های اسید در محلول نهایی} = \frac{1/000 \text{ mole}}{\text{lit}} \times 6 \text{ lit} = 6 \text{ mloe}$$

مول اسید (۲) + مول اسید (۱) = مول اسید نهایی

$$\begin{cases} (5/06 \times V_1) + (0/5 \times V_2) = 6 \text{ mole} \\ V_1 + V_2 = 6 \text{ lit} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} V_1 = 0/66 \text{ lit} \\ V_2 = 5/34 \text{ lit} \end{cases}$$

درصد وزنی (P)

اگر دو محلول با درصد وزنی p_1 و حجم V_1 و دانسیته d_1 و حجم V_2 و درصد وزنی p_2 و دانسیته d_2 و حجم V_2 با هم مخلوط شوند بطوری که درصد خلوص نهایی محلول p باشد. آنگاه با فرض آنکه $p_1 > p_2$ باشد، داریم:

$$\frac{d_1 V_1}{d_2 V_2} = \frac{p - p_2}{p_1 - p}$$



مدرسان شریف

فصل سوم

«اسیدها و بازها»

درسنامه (۱): مفاهیم کلی اسید و باز و موازنه جرم و بار



آرنیوس

اسیدها را ترکیبات هیدروژن داری معرفی کرد که در هنگام انحلال در آب به یک پروتون و یک آنیون تفکیک می‌شوند؛ و بازها را ترکیبات هیدروکسیدداری معرفی کرد که در موقع انحلال به یک کاتیون و یون هیدروکسید تفکیک می‌شوند. آرنیوس با استفاده از این نظریه توانست مقایسه کمی و محاسبه ثابت‌های تعادل واکنش‌های اسید و باز را انجام دهد ولی هرگز نتوانست نقش حلال را در یک واکنش اسید - باز توجیه کند.

لوری - برونشد

اسیدها را ترکیباتی معرفی کرد که به حلال پروتون می‌دهند و بازها از حلال پروتون می‌گیرند. هر اسید بعد از پروتون‌دهی به یک باز تبدیل می‌شود که به آن باز مزدوج اسید اولیه گویند. اسیدهای قوی معمولاً باز مزدوج ضعیف و اسیدهای ضعیف باز مزدوج قوی تولید می‌کنند. اسید می‌تواند گونه‌های بدون بار مانند $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ یا کاتیون NH_4^+ و یا آنیون HSO_4^- باشند. یک باز هم بعد از گرفتن پروتون به ترکیبی تبدیل می‌شود که به آن اسید مزدوج باز اولیه گویند. بازهای قوی معمولاً اسید مزدوج ضعیف و بازهای ضعیف هم اسید مزدوج قوی تولید می‌کنند. باز می‌تواند گونه‌ای خنثی مثل NH_3 و یا گونه آنیونی مثل PO_4^{3-} باشد. این مفهوم از اسید و باز بیشترین کاربرد را در شیمی تجزیه دارد.

لوئیس

از دیدگاه لوئیس اسیدها ترکیبات دارای اوربیتال خالی و گیرنده جفت الکترون و بازها ترکیبات دهنده جفت الکترون تنها هستند.

موازنه پروتون (P.B) یا قانون تعادل بار

این قانون بیانگر خنثی بودن محلول‌های شیمیایی از لحاظ الکتریکی است که بر اساس آن در یک محلول، غلظت مولی بار (+) همواره برابر غلظت مولی بار (-) است.

$$\sum [C_i] Z_i = 0 \quad \text{غلظت مولی بار (+) یا (-)}$$

موازنه جرم (M.B) یا قانون بقای جرم

بر اساس این قانون غلظت اولیه یک گونه در محلول برابر مجموع غلظت گونه‌های حاصل از آن در محلول است. (معمولاً موازنه جرم پروتون را در نظر نمی‌گیرند به این دلیل که امکان تولید آن از منابع مختلف وجود دارد).

◀ **توجه:** روابط موازنه جرم و بار، کاربرد زیادی در حل دقیق مسائل گوناگون از قبیل مسائل اسید و باز و رسوب‌ها و ... دارد.



درسنامه (۲): محاسبه pH محلول‌ها

اسیدها و بازهای تک‌عاملی

اسیدها و بازهای قوی

الف) اسید قوی: برای اسیدهای قوی درجه تفکیک ۱۰۰٪ است و در نتیجه داریم:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{موازنه پروتون:} \\ \text{HA} \rightarrow \text{H}^+ + \text{A}^- \\ \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^- \end{array} \right. \Rightarrow [\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-] \left\{ \begin{array}{l} [\text{OH}^-] \approx 0 \leftrightarrow [\text{H}^+] \gg [\text{OH}^-] \text{ در محیط اسید قوی} \\ [\text{A}^-] \approx C_{\text{HA}} \end{array} \right.$$

$$\Rightarrow [\text{H}^+] = C_{\text{HA}} \rightarrow \text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log C_{\text{HA}}$$

توجه: اگر اسید قوی خیلی رقیق باشد یعنی غلظت آن کمتر از 10^{-6} M باشد، آنگاه $[\text{OH}^-]$ قابل صرف‌نظر کردن نیست و باید در محاسبات منظور گردد.

مثال ۱: اگر pK_a اسیدی (۳-) باشد:

(سراسری ۹۲)

- (۱) میزان اسید تفکیک نشده به گونه تفکیک شده بسیار زیاد است.
 (۲) اسید بسیار قوی است.
 (۳) pK_a نمی‌تواند عدد منفی باشد.
 (۴) اسید بسیار ضعیف است.

پاسخ: گزینه «۲» هرچه pK_a کمتر باشد، یعنی K_a بزرگتر است و ثابت تفکیک بزرگتر نشان‌دهنده قوی‌تر بودن اسید موردنظر است.

نکته: pH هم می‌تواند منفی باشد.

مثال ۲: pH محلول HCl به غلظت 10^{-8} M کدام گزینه است؟

- (۱) $\text{pH} = 8$ (۲) $\text{pH} = 7$ (۳) $\text{pH} > 7$ (۴) $\text{pH} < 7$

پاسخ: گزینه «۴» ممکن است در اولین نگاه تصور شود که چون غلظت اسید کمتر از 10^{-7} است، در واقع pH آب خالص که در آن $[\text{H}^+] = 10^{-7}$ باشد، اما باید توجه گردد که محلول اسیدی است و به هر حال باید pH آن از ۷ کوچکتر باشد. مقدار دقیق pH به صورت زیر محاسبه می‌گردد.

$$[\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-] = 10^{-8} + [\text{OH}^-] \Rightarrow [\text{OH}^-] = [\text{H}^+] - 10^{-8} \quad (1)$$

$$k_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \Rightarrow [\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]} \xrightarrow{\text{جایگذاری در (۱)}} [\text{H}^+]([\text{H}^+] - 10^{-8}) = 10^{-14}$$

$$\Rightarrow \text{حل دقیق معادله درجه ۲} \Rightarrow [\text{H}^+] = 1/0.51 \times 10^{-7} \Rightarrow \text{pH} = 6/974$$

ملاحظه می‌گردد pH به ۷ بسیار نزدیک است ولی به هر حال از ۷ کوچکتر است.

مثال ۳: pH محلولی که از اختلاط حجم‌های مساوی از محلول‌های HCl با $\text{pH} = 2/00$ و $\text{pH} = 3/00$ به دست می‌آید، کدام است؟ (سراسری ۸۸)

$$\log(55) = 1/74$$

- (۱) ۲/۱۰ (۲) ۲/۲۶ (۳) ۲/۵۰ (۴) ۲/۷۴

پاسخ: گزینه «۲»

$$\text{pH} = 2 \Rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-2} \quad ; \quad \text{pH} = 3 \Rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-3}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-2} + 10^{-3}}{2} = 0/55 \times 10^{-2} = 55 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -(\log 55 + \log 10^{-4}) \Rightarrow \text{pH} = -(1/74 - 4) = 2/26$$

$$[\text{H}^+] = \frac{N_1 V_1 + N_2 V_2}{V_1 + V_2} \text{ اگر حجم یکسان نبود:}$$



مدرسایان شریف

فصل چهارم

«رسوبها»

مقدمه

از کاربردهای وسیع رسوبها در روشهای تجزیه وزنی (گراویمتری) است که می‌توان با استفاده از یک عامل رسوب دهنده، در اثر یک واکنش گزینشی یا ویژه، گونه یا گونه‌های مورد نظر را به طور کمی و یا استوکیومتری مشخص به رسوب تبدیل کرد و از روی مقدار رسوب به مقدار گونه مورد نظر پی برد. واکنشگرهای ویژه، معمولاً نادرند ولی واکنشگرهای گزینشی متداول‌ترند. یک رسوب ایده‌آل تولید شده که قابل کاربرد در تجزیه وزنی است باید دارای خواص زیر باشد.

- ۱- خلوص بالا و سهولت خالص سازی
- ۲- حلالیت آن کم باشد تا در حلال فرآیند خالص سازی اتلاف قابل توجهی به وجود نیاید.
- ۳- با اجزاء سازنده اتمسفر واکنش ندهد. (پایدار باشد).
- ۴- ترکیب آن معلوم و قابل تعیین باشد. (دارای استوکیومتری و فرمول مشخص باشد).
- ۵- اندازه ذرات آن درشت باشد. چون (i) با سهولت بیشتری صاف می‌گردد. (ii) ته‌نشین شدن آن راحت‌تر و سریع‌تر است. (iii) در مقایسه با رسوبهایی با ذرات ریز، معمولاً خالص‌ترند.

درسنامه (I): گراویمتری و پارامترهای مؤثر بر اندازه ذرات رسوب

انواع رسوبها

- ۱- **رسوبهای کریستالی و درشت:** دارای ذرات با ابعاد در حدود دهم میلی‌متر یا بیشترند و خود به خود ته‌نشین شده و به سهولت صاف می‌گردند. نسبت به انواع دیگر رسوبها دارای سطح کمتری‌اند و ذاتاً خالص‌ترند و معمولاً در کارهای وزنی ترجیح داده می‌شوند.
- ۲- **رسوبهای کلوئیدی:** دارای ذرات بسیار ریز با قطر 10^{-7} تا 10^{-4} میلی‌متر می‌باشند. دارای سطح زیادی‌اند و به همین دلیل تمایل زیادی به جذب سطحی یون‌های موجود در محیط دارند که این امر، منبع قابل توجهی برای آلودگی این رسوبها به شمار می‌رود. به سهولت صاف و ته‌نشین نمی‌گردند و برای زمان‌های طولانی پایدارند که دلیل این پایداری آن است که ذرات آنها یا تماماً بار (+) یا تماماً بار (-) دارند و لذا یکدیگر را دفع می‌کنند. وجود این بارها در نتیجه جذب سطحی یونهای محیط است. در نتیجه این بارها، ذرات کلوئیدی قابلیت مهاجرت در میدان‌های الکتریکی را دارند.
- لخته شدن کلوئیدها (انباشتگی یا agglomeration):** فرآیند تبدیل و ته‌نشین کردن رسوبهای کلوئیدی به صورت رسوبهایی که به راحتی قابل توزین و جداسازی باشند، گویند برای ته‌نشین ساختن رسوبهای کلوئیدی کافی است که بتوان بار روی سطح آنها را خنثی کرد تا مانع دافعه بین آنها گردد و یا به گونه‌ای این دافعه را کاهش داد تا ذرات کلوئید بتوانند راحت‌تر در کنار یکدیگر قرار گیرند (روش‌های انجام این کار در ادامه توضیح داده می‌شود).

مفهوم فوق اشباع نسبی (R.S.S)

تمام پارامترهای مؤثر بر اندازه رسوب را می‌توان به نوعی به این خاصیت مرتبط کرد و تاثیر این پارامترها را از این طریق بررسی کرد. فوق اشباع نسبی به صورت رابطه زیر تعریف می‌گردد. که در آن Q غلظت جسم حل شده در هر لحظه و S انحلال‌پذیری تعادلی آن است.

$$\text{Relative supersaturation (R.S.S)} = \frac{Q - S}{S}$$

هر چه ابر سیری نسبی در خلال ترسیب گونه‌ها کمتر باشد ذرات رسوب درشت‌ترند و هنگامی که $R.S.S$ بزرگ باشد، رسوب تمایل به کلوئید شدن دارد. که دلیل این امر را می‌توان با توجه به مکانیسم تشکیل رسوب توضیح داد که شامل ۳ مرحله است.

کج مثال ۱: اگر فوق اشباع نسبی $(\frac{Q-S}{S})$ بزرگ شود

- (۱) ذرات رسوب تغییری نمی‌کنند.
 (۲) ذرات رسوب ریزتر می‌شوند.
 (۳) ذرات رسوب خالصی می‌شوند.
 (۴) ذرات رسوب درشت می‌شوند.

پاسخ: گزینه «۲» پاسخ این سوال نیز به طور کامل در متن درس آمده است.

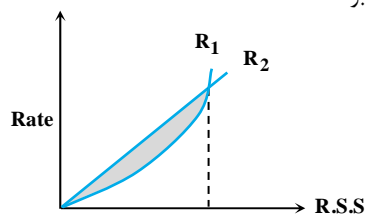
زمان القاء (induction time): به فاصله زمانی بین مخلوط شدن واکنشگرها و تشکیل اولین ذره رسوب گویند که به عواملی مثل دما و غلظت گونه‌ها و طبیعت گونه‌های واکنشگر بستگی دارد.

هسته‌زایی (nucleation): به تجمع تعدادی یون، اتم یا مولکول برای تولید یک جامد پایدار گفته می‌شود. که اغلب این هسته‌ها، روی سطوح ناخالصی‌های جامد یا سطوح ناصاف تشکیل می‌گردند.

رشد و نمو هسته‌ها (growth): به تجمع تعداد زیادی از هسته‌ها و تشکیل ذرات بزرگ و قابل مشاهده گفته می‌شود.

مراحل ۲ و ۳ به فوق اشباع نسبی وابسته‌اند و در واقع تشکیل رسوب شامل رقابت بین هسته‌زایی مجدد و رشد و نمو هسته‌هاست. اگر هسته‌زایی غالب باشد، رسوب متشکل از ذرات ریز کوچک خواهد شد و در صورتی که نمو غالب باشد، ذرات رسوب درشت‌تر خواهد بود.

در این بین سرعت هسته‌زایی با $R.S.S$ به طور نمایی تغییر می‌کند و در مقابل سرعت نمو ذره به طور خطی با $R.S.S$ تغییر می‌کند. تأثیر این دو عامل در طی فرآیند ترسیب را می‌توان در شکل مقابل نشان داد.



$$R_1 = k_1 \left(\frac{Q-S}{S} \right)^n$$

$$R_2 = k_2 \left(\frac{Q-S}{S} \right)$$

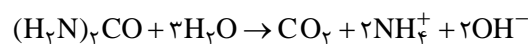
با توجه به نمودار مقابل در فوق اشباع نسبی پایین سرعت رشد بیشتر از هسته‌زایی می‌باشد. ($R_2 > R_1$) و رسوب‌ها درشت‌ترند و این دلیل پایین نگه داشتن $R.S.S$ در حلال فرآیند ترسیب است. هنگامی که $R_1 > R_2$ باشد $R.S.S$ زیاد شده و در نتیجه رسوب‌ها کلوئیدی و ریز می‌شوند.

حال که دلیل پایین نگه داشتن $R.S.S$ درک شد به راحتی می‌توان به بررسی پارامترهای موثر بر اندازه ذرات پرداخت.

۱- تأثیر دما: افزایش دما موجب افزایش انحلال‌پذیری رسوب (S) می‌گردد و در نتیجه $R.S.S$ کاهش می‌یابد.

۲- رسوب‌گیری از محلول‌های رقیق (پایین بودن غلظت واکنش‌گرها): در محلول‌های رقیق Q کاهش می‌یابد و در نتیجه $R.S.S$ پایین می‌ماند.

۳- افزایش کند عامل رسوب دهنده همراه با هم زدن محلول: در این صورت Q پایین می‌ماند و در نتیجه $R.S.S$ پایین می‌ماند. و هر چه سرعت مخلوط شدن واکنشگرها بیشتر باشد، Q بزرگ‌تر و ذرات رسوب هم ریزتر خواهد شد. رسوب‌گیری از محلول همگن هم روشی است که با استفاده از یک واکنش شیمیایی، عامل رسوب دهنده را به کندی و به طور همگن در محلول تولید می‌کنند. مثل تولید همگن یون هیدروکسید با استفاده از اوره در محلول آبی، که واکنش آن به صورت مقابل است.



(سراسری ۸۲)

کج مثال ۲: فوق اشباع نسبی بالا باعث تشکیل رسوب.....

- (۱) کلوئیدی شده و نمی‌توان آن را حذف کرد.
 (۲) بلوری شده و می‌توان آن را با هم زدن رفع کرد.
 (۳) بلوری شده و می‌توان آنرا با گرم کردن کاهش داد.
 (۴) کلوئیدی شده و می‌توان آن را با هم زدن کاهش داد.

پاسخ: گزینه «۴» فوق اشباع نسبی بالا موجب تشکیل رسوب کلوئیدی می‌شود پس گزینه‌های ۲ و ۳ حذف می‌شوند.

به عبارتی دیگر هرچه فوق اشباع نسبی بزرگتر باشد، اندازه رسوب‌ها کوچکتر می‌شود.

فوق اشباع نسبی را می‌توان توسط پارامترهای زیر کاهش داد تا رسوب‌های درشت تشکیل شوند:

۱- توسط هم‌زدن، ۲- بالا بردن دما، ۳- استفاده از محلول‌های رقیق

۴- تأثیر pH: در صورتی که انحلال‌پذیری رسوب به pH هم وابسته باشد، می‌توان با استفاده از pH مناسب S را افزایش داد تا به بلورهای درشت‌تر دست یافت.



مدرسارن شریف

فصل پنجم

«تیتراسیون های کمپلکسومتری»

درسنامه (۱): تیتراسیون های کمپلکسومتری



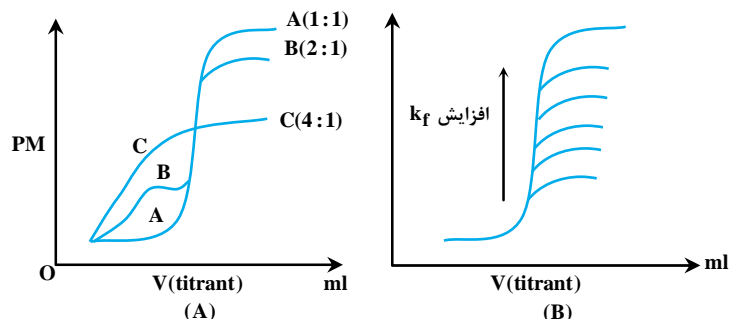
اساس تیتراسیون های کمپلکسومتری تشکیل یون کمپلکس می باشد. برای آنکه یک تیتراسیون کمپلکسومتری مناسب و قابل کاربرد باشد باید دارای شرایطی مشابه تیتراسیون های خنثی شدن باشد. یعنی:

۱- واکنش تیتراسیون سریع و یکطرفه باشد. (دارای ثابت تشکیل بزرگی باشند).

۲- کمپلکس بوجود آمده پایدار باشد و دارای فرمول و استوکیومتری مشخص باشد.

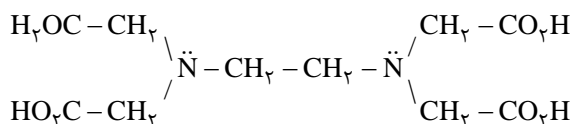
۳- واکنش تیتراسیون تنها شامل یک مرحله باشد و نسبت اتم مرکزی به لیگاند ۱:۱ باشد.

مجموع عوامل ذکر شده در بالا سبب افزایش شیب منحنی تیتراسیون در حوالی نقطه هم‌ارزی و کاهش خطای تیتراسیون می گردند. یکی از راه های دستیابی به موارد بالا در یک تیتراسیون کمپلکسومتری، استفاده از لیگاندهای چند دندانه مناسب به عنوان عامل تیرانت است.

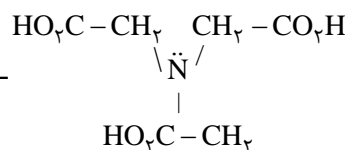


این نوع لیگاندها به دلیل توانایی تشکیل کی لیت این امکان را دارند که واکنش کامل تری با کاتیون مربوط دهند و همچنین واکنش آنها با یون های فلزی به طور معمول در یک فرآیند یک مرحله ای انجام می گردد. دیانگرم A تأثیر نوع لیگاند از لحاظ دندانه، بر روی تیزی شیب منحنی تیتراسیون، در تشکیل کمپلکس ML_4 نشان می دهد. در منحنی A که نسبت ۱:۱ است، از یک لیگاند ۴ دندانه استفاده شده است و در منحنی C از ۴ لیگاند تک دندانه به جای لیگاند ۴ دندانه استفاده شده است.

- از جمله لیگاندهای پر کاربرد در تیتراسیون های کمپلکسومتری EDTA اتیلن دی آمین (اتیلن دی نیتریلو) تترااستیک اسید (H_4Y) و NTA نیتریلوتری استیک اسید هستند که ساختار آنها در زیر نشان داده شده است. این لیگاندها از خانواده آمینوپولی کربوکسیلیک اسیدها هستند. EDTA یک لیگاند ۶ دندانه است که کاربرد بیشتری نسبت به NTA دارد و به عبارتی مهم ترین و پرکاربردترین واکنشگر در روش های کمپلکسومتری است.



- محلول آبی دو لیگاند EDTA, NTA، خاصیت یون دوقطبی دارد (مشابه آمینو اسیدها)



NTA: یک لیگاند ۴ دندانه

- همانطور که برای EDTA مشخص است، این واکنشگر دارای ۴ پروتون قابل تفکیک بوده و معمولاً به صورت H_4Y نمایش داده می شود. ولی مشابه دیگر اسیدهای چند ظرفیتی، در pH های مختلف ساختارهای مختلف H_4Y , H_3Y^- , H_2Y^{2-} , HY^{3-} , Y^{4-} می توانند ترکیب اصلی محلول EDTA را تشکیل دهند.



مدرسان شریف

فصل اول

«مقدمه‌ای بر الکتروشیمی»

واکنش‌های الکتروشیمیایی: واکنش مبادله الکترون بین دو گونه‌ی شیمیایی را گویند که یکی از آن‌ها در نقش دهنده‌ی الکترون و دیگری در نقش گیرنده الکترون است.

تبادل الکترون بین دو گونه

الف) مستقیم: در این حالت گونه‌ی دهنده الکترون (کاهنده) و گیرنده الکترون (اکسنده) در تماس مستقیم با یکدیگر، الکترون مبادله می‌کنند. این حالت ساده‌ترین حالت مبادله‌ی الکترون و اساس واکنش‌های اکسایش-کاهش است.

مثال: حل شدن قطعه‌ای از فلز آهن در H_2SO_4 کاهش $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2(g)$ و اکسایش $Fe(s) \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$
ب) غیرمستقیم: این حالت، اساس کار پیل‌های الکتروشیمیایی را تشکیل می‌دهد که در آن‌ها انتقال الکترون بین دو گونه از طریق واسطه، که شامل الکترودها و مدار خارجی است، صورت می‌پذیرد. نیم پیلی که در آن از دست دادن e^- صورت می‌گیرد، نیم پیل آندی و نیم پیلی که عمل گرفتن e^- در آن رخ می‌دهد، نیم پیل کاتدی نامیده می‌شود.

نیم واکنش آندی: از دست دادن الکترون $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$ - نیم واکنش کاتدی: گرفتن الکترون $Ce^{4+} + e^- \rightarrow Ce^{3+}$

توجه: در واکنش‌های آندی و کاتدی هیچ محدودیتی از نظر حالت فیزیکی و شیمیایی وجود ندارد. به عبارتی جسم شرکت کننده در واکنش الکتروشیمیایی می‌تواند جامد، گاز، عنصر و ... باشد.

درسنامه (I): پیل‌ها

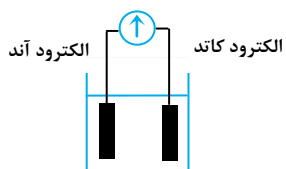


پیل‌ها جایگاه انجام واکنش‌های الکتروشیمیایی هستند. هر پیل از دو نیم پیل آندی (محلی که عمل اکسایش در آن رخ می‌دهد) و کاتدی (محلی که عمل کاهش در آن رخ می‌دهد) تشکیل می‌شوند. نحوه‌ی اتصال نیم پیل‌ها به یکی از طرق زیر صورت می‌گیرد.

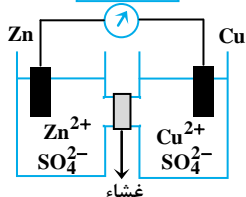
آنولیت: محلول الکترولیت حاوی نیم پیل آندی

کاتولیت: محلول الکترولیت حاوی نیم پیل کاتدی

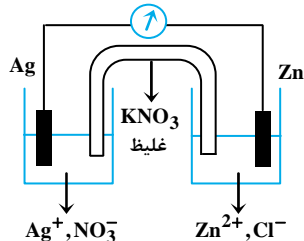
الف) در این حالت به دلیل یکسان بودن آنولیت و کاتولیت می‌توان دو الکترودها را در محلول واحدی قرار داد. جریان عبوری از مدار خارجی ناچیز بوده زیرا بدون نیاز به عبور e^- از مدار خارجی، گونه‌ها می‌توانند از طریق محلول، به‌طور مستقیم روی الکترودها مورد نظر رفته و واکنش دهند.



ب) در حالتی که آنولیت و کاتولیت یکسان نبوده و با یکدیگر واکنش شیمیایی ندهند، می‌توان آن‌ها را توسط یک غشاء از یکدیگر جدا کرد. وظیفه‌ی غشاء جلوگیری از اختلاط سریع و آزادانه‌ی دو الکترولیت است.



ج) در حالتی که آنولیت و کاتولیت یکسان نبوده و با یکدیگر واکنش شیمیایی نیز ندهند، به‌جای استفاده از غشاء باید از پل نمکی استفاده کرد.





پل نمکی: لوله U شکل در تصویر بالا که حاوی یک الکترولیت قوی با غلظت بالا است. الکترولیت مورد نظر با محلول آنولیت و کاتولیت واکنش نمی‌دهد و تنها با آن‌ها به انتقال الکترون و یون می‌پردازد. این مبادله از طریق غشاء موجود در طرفین انتهایی پل نمکی صورت می‌گیرد. * عدم استفاده از پل نمکی چه مشکلاتی به وجود می‌آورد؟! (در ادامه توضیح داده می‌شود).

تقسیم‌بندی پیل‌ها

* از دیدگاه تولید و مصرف الکتروسیسته

۱. پیل‌های گالوانی یا ولتایی. (Galvanic cell) ۲. پیل‌های الکترولیتی. (Electrolytic cell)

* از دیدگاه نوع و ماهیت واکنش‌های در حال انجام در آن

۱. پیل‌های برگشت پذیر (Reversible cell) ۲. پیل‌های برگشت ناپذیر (Irreversible cell)

(سراسری ۸۲)

کلمه مثال ۱: وقتی از پل نمکی برای ارتباط دو نیم پیل به یکدیگر استفاده می‌شود، هنگام عبور جریان از پیل:

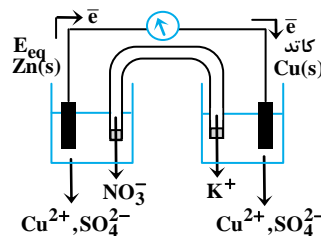
- ۱) آنیون‌ها و کاتیون‌های موجود در پل نمکی به ترتیب به نیم پیل آندی و کاتدی وارد می‌شوند.
- ۲) آنیون‌های موجود در الکترولیت نیم پیل کاتدی (کاتولیت) از طریق پل نمکی به نیم پیل آندی وارد می‌شوند.
- ۳) کاتیون‌های موجود در الکترولیت نیم پیل آندی (آنولیت) از طریق پل نمکی به نیم پیل کاتدی وارد می‌شوند.
- ۴) آنیون‌ها از نیم پیل کاتدی به نیم پیل آندی و کاتیون‌ها از نیم پیل آندی به نیم پیل کاتدی منتقل می‌شوند.

پاسخ: گزینه «۱» همواره کاتیون‌ها به سمت کاتد و آنیون‌ها به سمت آند مهاجرت می‌کنند.

هیچ یونی از الکترولیت نیم پیل کاتدی (کاتولیت) به نیم پیل آندی (آنولیت) یا بالعکس نمی‌رود پس گزینه ۲ و ۳ و ۴ نادرست است.

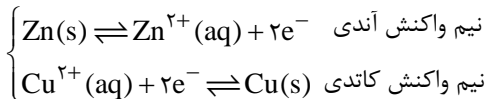
دسته‌بندی پیل‌ها از دیدگاه تولید و مصرف الکتروسیسته و برگشت‌پذیری

الف) پیل گالوانی: انجام واکنش الکتروشیمیایی در این پیل‌ها به صورت خودبخودی و به همراه آزاد شدن انرژی صورت می‌گیرد ($\Delta G < 0$). بخش زیادی از این انرژی تولیدی به صورت انرژی الکتریکی بوده و در نتیجه از این پیل‌ها به عنوان منابع تولید الکتروسیسته استفاده می‌شود. مثل انواع باتری‌ها. نمونه‌ای از پیل گالوانی در زیر نشان داده شده است.



آند: الکترودی که گونه در آن اکسید می‌گردد و تولید الکترون می‌کند، پس آند چشمه الکترون بوده و علامت آن (-) است.

کاتد: گونه قرار گرفته در آن برای احیاء شدن نیاز به الکترون دارد، پس کاتد کمبود الکترون دارد و در نتیجه علامت آن (+) است.



با اکسید شدن گونه در آند و تبدیل آن به یون فلزی، وزن الکتروود آند به مرور زمان کاهش می‌یابد؛ و در اثر گرفتن الکترون و رسوب کردن یون‌های مثبت موجود در کاتد بر روی الکتروود، وزن الکتروود کاتد به مرور زمان افزایش می‌یابد. به این ترتیب از روی تغییرات وزن آند و کاتد می‌توان به میزان گونه اکسید شده یا کاهش یافته پی برد.

نکته ۱: نکات مربوط به پیل گالوانی:

۱) جهت حرکت الکترون در مدار خارجی از آند به کاتد و جهت جریان (در گالوانومتر) عکس جهت حرکت e^{-} است.

۲) جهت حرکت الکترون در محلول از کاتد به سمت آند (از طریق پل نمکی)، یعنی عکس جهت حرکت آن در مدار خارجی است.

۳) مبادله یون در محلول‌ها بر عهده‌ی پل نمکی و انتقال الکترون در خارج از محلول بر عهده‌ی مدار خارجی است.

* همانطور که گفته شد، پل نمکی وظیفه تبادل و تعادل بارها و خنثی کردن محلول‌ها از لحاظ الکتریکی را برعهده دارد. به این ترتیب با ورود e^{-} از مدار خارجی به کاتد، یون‌های مثبت پل نمکی (K^{+}) به درون کاتولیت، و همچنین یون‌های NO_3^{-} نیز به محلول آنولیت نفوذ می‌کنند، تا جبران بارهای انتقال داده شده توسط مدار خارجی صورت گرفته و آنولیت و کاتولیت از لحاظ الکتریکی خنثی گردند.



مدرسان شریف

فصل دوم

«پتانسیومتری»

تعریف: پتانسیومتری یعنی اندازه‌گیری اختلاف پتانسیل بین دو الکتروود که در درون دو نیم پیل مربوط به خود جای گرفته‌اند. پتانسیل‌های ایجاد شده ناشی از وابستگی پتانسیل الکتروود به فعالیت گونه شیمیایی موجود در محلول آزمایش است.

انواع روش‌های پتانسیومتری

- ۱- پتانسیومتری مستقیم: در این روش با قرار دادن الکتروود مورد نظر در محلول، پتانسیل آن را به طور مستقیم و نسبت به الکتروود مرجع اندازه می‌گیریم.
- ۲- پتانسیومتری غیر مستقیم (تیتراسیون‌های پتانسیومتری): اندازه‌گیری تغییرات پتانسیل الکتروود در محلول در جریان افزایش یک تیرانت با غلظت مشخص به محلول آنالیت.

درسنامه (۱): انواع الکتروودها

۱) به هنگام عبور جریان از مدار

- الف) الکتروود مرجع یا شاهد (Reference electrode): پتانسیل آن دارای مقدار ثابت و مشخص است (جریانی از این الکتروود عبور نمی‌کند).
- ب) الکتروود شناساگر (Indicator electrode): برای شناسایی و اندازه‌گیری پتانسیل گونه آنالیت نسبت به الکتروود مرجع مورد استفاده قرار می‌گیرد.

۲) به هنگام عبور جریان از مدار

- الف) الکتروود کار (working electrode): الکتروودی که واکنش الکتروشیمیایی گونه مورد نظر در آن رخ می‌دهد.
- ب) الکتروود کمکی: با انجام فرآیند الکتروشیمیایی که از نظر اکسایش یا کاهش عکس الکتروود کار می‌باشد، باعث بسته شدن مدار و ایجاد جریان می‌شود.

الکتروودهای مرجع

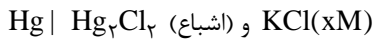
این الکتروودها دارای پتانسیل ثابت و مشخصی می‌باشند و پتانسیل الکتروودهای شناساگر نسبت به آنها سنجش می‌شود. در این الکتروودها انتقال الکترون صورت نمی‌پذیرد. میزان پایداری پتانسیل این الکتروودها در برابر عبور جریان با افزایش غلظت گونه‌های به کار رفته در آن افزایش می‌یابد. در زیر چند نمونه از این الکتروودها معرفی شده‌اند.

مرجع اولیه

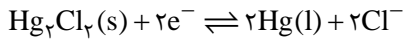
(۱) S.H.E یا N.H.E (الکتروود استاندارد و نرمال هیدروژن): معروف‌ترین و قابل اعتمادترین الکتروود مرجع می‌باشد که کاربرد آن در فصل قبل توضیح داده شده است. این الکتروود به مرجع اولیه معروف است. از جمله معایب آن عبارت‌اند از، بزرگی اندازه آن، نیاز به گاز هیدروژن خالص و مصرف زیاد گاز هیدروژن، گران بودن قیمت آن، حساس بودن آن نسبت به اسیاد و اکسیدکننده‌های قوی که قابلیت تخریب آن را دارند. همچنین ترکیبات بیولوژیک و سیانورها نیز توانایی مسموم کردن سطح Pt را دارند. عوامل گفته شده موجب شده که از این الکتروودها کمتر به عنوان الکتروود مرجع در پتانسیومتری استفاده شود و عمدتاً استفاده آن به تعیین E° گونه‌ها محدود شود.

مرجع ثانویه

(۲) الکتروود کالومل (Colomel Electrode): این الکتروود دارای نیم پیل با ساختمان زیر است.



فرآیند مقابل برگشت پذیر بوده و در نتیجه از رابطه نرنست پیروی می‌کند.



$$E = E^\circ_{\frac{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}{\text{Hg}}} - \frac{RT}{2F} \log[\text{Cl}^-]^2 = E^\circ_{\frac{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}{\text{Hg}}} - \frac{RT}{F} \log[\text{Cl}^-] = E^\circ_{\frac{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}{\text{Hg}}} - \frac{0.0591}{1} \log[\text{Cl}^-]$$

با توجه به رابطه بالا، پتانسیل الکتروود به غلظت یون Cl^- وابسته است. بر این اساس سه نوع الکتروود کالومل با غلظت‌های متفاوت یون Cl^- ساخته شده است.

نوع الکتروود		Hg_2Cl_2	kCl	E (نسبت به S.H.E)
کالومل اشباع	S.C.E	اشباع	اشباع	۰/۲۴۱
الکتروود کالومل نرمال	N.C.D	اشباع	۱M	افزایش پتانسیل افزایش غلظت ۰/۲۸۰
الکتروود کالومل دسی نرمال	DN.C.E	اشباع	۰/۱M	۰/۳۳۴



نکته ۱: با توجه به رابطه صفحه بالا با کاهش غلظت Cl^- ، پتانسیل الکتروود کالومل افزایش می‌یابد.



نکته ۲: از جمله معایب الکتروود کالومل بالا بودن ضریب تغییرات پتانسیل آن نسبت به دما

است. $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)$ در نتیجه در مواردی که تغییرات دمائی قابل توجهی در حین اندازه‌گیری رخ می‌دهد،

استفاده از آن منجر به ایجاد خطا می‌گردد. عیب دیگر این الکتروود، سمی بودن محیط الکتروود به

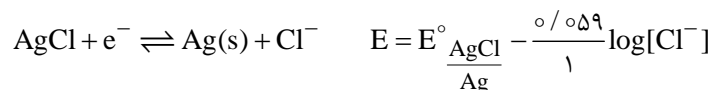
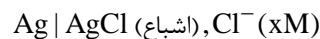
دلیل وجود Hg_2Cl_2 می‌باشد.



نکته ۳: در بین انواع الکتروود کالومل، پتانسیل S.C.E نسبت به سایر انواع دیگر از اثبات بیشتری برخوردار می‌باشد؛ که این به دلیل اشباع بودن

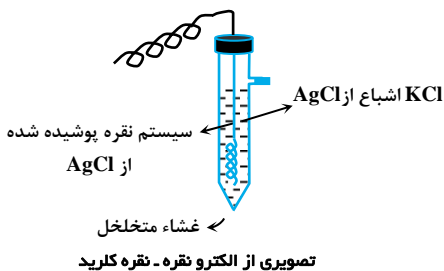
الکتروود از Cl^- است که موجب می‌گردد حتی اگر مقداری از Cl^- از محلول اشباع خارج شود، غلظت کل Cl^- تغییر چندانی نداشته باشد.

(۳) الکتروود نقره - نقره کلرید (Ag | AgCl): ساختمان نیم پیل این الکتروود نیز به صورت زیر است:



	KCl	E (نسبت به SHE)
Ag AgCl	۱M	+۰/۲۲۲V
Ag AgCl	اشباع	+۰/۱۹۸V

in ۲۵°C



تصویری از الکتروود نقره - نقره کلرید

* از جمله مزایای این الکتروود: ۱- ساده بودن، ۲- قیمت ارزان ۳- سمی نبودن محیط آن ۴- $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)$ برای آن بسیار کم است و پتانسیل آن تقریباً ثابت است.

(۴) الکتروود نقره ($\text{Ag} | \text{Ag}^+$): مفتولی از فلز نقره شناور در AgNO_3 در آب است ($\text{Ag}^+ = 0.1\text{M}$). به دلیل کاربرد این الکتروود در حلال‌های خاص

چندان مورد بحث ما نیست.

الکتروودهای شناساگر

این الکتروودها در محلول پتانسیلی متناسب با فعالیت و ماهیت گونه آنالیت در خود ایجاد می‌کنند (هم برای آنالیز کیفی و هم کمی کاربرد دارند). این الکتروودها توانایی انتقال الکترون را دارند.



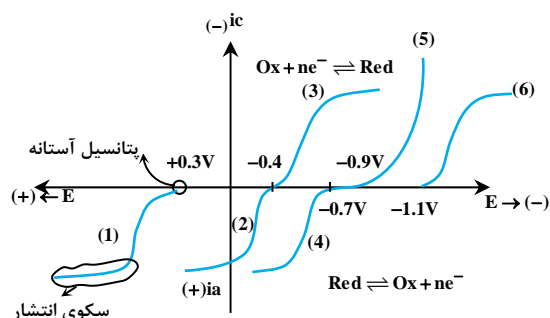
مدرسین شریف

فصل سوم

«روش‌های الکترولیز و کولومتری»

سلول‌های الکترولیز از لحاظ ظاهر مشابه سلول‌های گالوانی هستند؛ اما بر خلاف سلول‌های گالوانی در این سلول‌ها سعی می‌شود تا با اعمال پتانسیل در جهت منفی (عکس سلول‌های گالوانی)، واکنشی را که از لحاظ خودبه‌خودی قابل انجام نیست را به پیش بریم. در سلول‌های الکترولیز کاتد چشمه الکترون بوده (علامت (-)) و گونه‌های اکسایش یافته به سمت آن حرکت می‌کنند تا در آنجا کاهش یابند و آند دارای علامت (+) می‌باشد (عکس سلول‌های گالوانی). برای آنکه بتوان درک درستی از مفهوم الکترولیز و تحلیل مسائل مربوط داشت، لازم است تا با منحنی‌های $i - E$ آشنا شویم. با استفاده از این منحنی‌ها می‌توان به بررسی رفتار یک گونه الکتروفعال و پیش‌بینی انجام یا عدم انجام یک فرآیند الکتروشیمیایی پرداخت.

درسنامه (۱): منحنی‌های شدت جریان - پتانسیل (I-E)



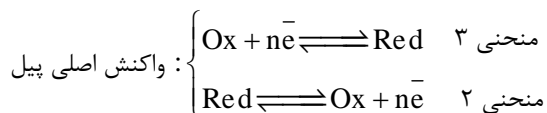
نمونه‌ای از این منحنی‌ها به صورت زیر است که شدت جریان‌های منفی مربوط به کاهش گونه الکترو فعال (جریان کاتدی) مورد نظر و جریان مثبت نیز مربوط به اکسایش گونه الکتروفعال (جریان آندی) مورد نظر است.

- منحنی (۱): مربوط به گونه‌ای است که در پتانسیل‌های مثبت‌تر از $+0.3V$ اکسایش می‌یابد.
 منحنی (۲): مربوط به گونه‌ای که در پتانسیل‌های مثبت‌تر از $-0.4V$ کاهش می‌یابد.
 منحنی (۳): مربوط به گونه‌ای که در پتانسیل‌های منفی‌تر از $-0.9V$ اکسایش می‌یابد.
 منحنی (۴): مربوط به گونه‌ای که در پتانسیل‌های مثبت‌تر از $-0.7V$ اکسایش می‌یابد.

منحنی (۵): از این لحاظ که در آن سکوی انتشار نداریم با سایر منحنی‌ها تفاوت دارد. وجود سکوی انتشار در منحنی‌های (I-E) ناشی از بوجود آمدن پلاریزاسیون غلظتی در سیستم است، جایی که جریان تنها تحت کنترل نفوذ است. در منحنی (۵) پلاریزاسیون گونه رخ نمی‌دهد. این پدیده ناشی از غلظت زیاد گونه در محلول مورد نظر است که این حالت در غلظت‌های بالاتر از $10^{-2} M$ و معمولاً در مورد شرکت حلال‌ها و یا گونه‌های رسوب کرده بر روی سطح الکتروود در فرآیند ردوکس ایجاد می‌گردد. منحنی ایجاد شده موسوم به دیواره است. وجود دیواره در حین روبش پتانسیل مانع از اکسایش یا کاهش گونه‌هایی که در پشت آن قرار دارند می‌شود. به عنوان مثال فرآیند کاهش در منحنی (۶) با وجود دیواره (۵) امکان‌پذیر نیست.

* به عبارت دیگر بالا بودن غلظت حلال الکتروفعال موجب ایجاد محدودیت در برخی از واکنش‌های الکتروودی می‌گردد؛ به گونه‌ای که حلال با ایجاد دیواره می‌تواند منطقه فعالیت الکتروشیمیایی اکسیداسیون و احیاء را تحت شعاع قرار دهد. برای حلال‌هایی که در آنها فرآیندهای ردوکس به pH وابسته هستند، تغییرات pH می‌تواند روی دامنه دیواره ایجاد شده تأثیر بگذارد. به عنوان مثال برای حلال آب، با افزایش pH دیواره احیاء و اکسید به سمت پتانسیل‌های منفی‌تر جابه‌جا می‌گردد و امکان احیاء ترکیبات دیر احیاء شونده (احیاء در پتانسیل‌های منفی‌تر) بوجود آمده و با کاهش pH نیز دیواره به سمت پتانسیل‌های مثبت‌تر جابه‌جا شده و امکان اکسیداسیون ترکیبات دیر اکسیدشونده بوجود می‌آید.

نکته ۱: هر چه دو فرآیند اکسایش و کاهش از لحاظ مقدار پتانسیل اعمال شده به یکدیگر نزدیک‌تر باشند، امکان بیشتری برای انجام واکنش الکتروودی وجود دارد. به این ترتیب واکنش اصلی یک پیل شامل دو موج آندی و کاتدی است که به یکدیگر نزدیک‌تر باشند یا کمترین E_{cell}° را داشته باشند. در نمودار بالا واکنش اصلی پیل مربوط به منحنی (۲) و (۳) می‌باشد.





درسنامه (۲): الکترولیز

متداول‌ترین روش الکترولیز، الکتروگراویمتری می‌باشد که در این روش با استفاده از یک واکنش الکتروشیمیایی مناسب این امکان بوجود می‌آید تا نمونه مجهول به صورت کمی بر روی سطح الکتروودکار رسوب کند و با توزین رسوب و روابط استوکیومتری موجود به محاسبه غلظت گونه مجهول بپردازند.

انواع روش‌های الکترولیز

- الکترولیز در پتانسیل یا اختلاف پتانسیل ثابت
- الکترولیز در شدت جریان ثابت
- الکترولیز در پتانسیل کنترل شده یا پتانسیل کاتد ثابت (کاربرد سیستم ۳ الکترودی)

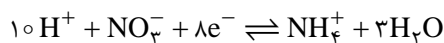
الف) الکترولیز در پتانسیل سل ثابت

در طول فرآیند الکترولیز، پتانسیل ثابتی به سلول اعمال شده که مقدار این پتانسیل از مقدار اختلاف پتانسیل بین آند و کاتد که برای شروع واکنش لازم است اندکی بیشتر است (به دلیل IR و E_p). با پیشرفت واکنش و کاهش غلظت گونه‌هایی که تمایل به کاهش در کاتد را دارند طبق رابطه

$$E_c = E_{M^{n+}}^{\circ} - \frac{0.0591}{n} \log \frac{1}{[M^{n+}]}$$

مثبت‌تر می‌گردد و جریان نیز به دلیل قطبش غلظتی در کاتد کمتر شده و IR نیز مثبت‌تر می‌گردد و به این ترتیب برای ثابت ماندن E_{cell} ، باید E_c منفی‌تر گردد. دو عامل فوق که سبب منفی‌تر شدن پتانسیل کاتد می‌گردند، باعث می‌شوند که احتمال احیاء گونه‌هایی که در پتانسیل‌های منفی‌تر احیاء می‌گردند افزایش یافته و موجب ایجاد مزاحمت در فرآیند الکترولیز گردند. در نتیجه این روش برای آنالیز مخلوط‌هایی که دارای نمونه‌هایی هستند که پتانسیل‌های کاهش نزدیک به هم دارند مناسب نیست.

راه حل برطرف کردن مشکل منفی‌تر شدن E_c : برای جلوگیری از منفی‌تر شدن E_c از ترکیبات دپلاریزور (قطبیده نشونده) استفاده می‌کنند که این ترکیبات به دو دسته دپلاریزور کاتدی و آندی طبقه‌بندی می‌شوند. دپلاریزور کاتدی بعد از آنالیت و قبل از گونه مزاحم در سطح الکتروودکار رسوب می‌یابد و با ایجاد دیواره، مانع از احیاء گونه یا گونه‌های مزاحم می‌گردد (این گونه مزاحم می‌تواند حلال نیز باشد). نکته مهم در مورد ترکیبات دپلاریزور این است که این ترکیبات نباید در اثر واکنش در سطح الکتروودکار تولید هیچ‌گونه رسوب یا محصولات گازی کنند زیرا که خود این محصولات می‌تواند در ترسیب گونه آنالیت بر روی سطح الکتروودکار مزاحمت ایجاد کنند. از جمله مهمترین دپلاریزور کاتدی یون NO_3^- است که با افزایش اسید نیتریک به محلول تأمین می‌گردد.



* در برخی موارد از H^+ هم به عنوان دپلاریزور کاتدی استفاده می‌کنند ولی عیب H^+ این است که در اثر احیاء به گاز H_2 تبدیل می‌گردد و وجود این گاز مانع از چسبیدن مناسب رسوب تشکیل شده از گونه آنالیت به سطح الکتروودکار می‌گردد که این عیب بزرگی است.

* از جمله دپلاریزورهای آندی نیز می‌توان به N_2H_4 یا NH_4OH اشاره کرد که قبل از گونه مزاحم و بعد از آنالیت اکسید شده و ایجاد دیواره می‌کنند.

◀ **توجه:** انتخاب‌گری روش الکترولیز را می‌توان با استفاده از عوامل کمپلکس‌دهنده و کنترل pH نیز افزایش داد.

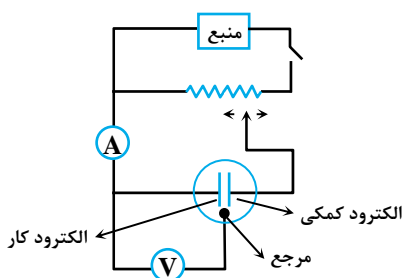
ب) الکترولیز در شدت جریان ثابت

در این روش شدت جریان ثابتی را در مدار کنترل می‌شود. در حضور پلاریزاسیون برای ثابت ماندن شدت جریان در مدار احتیاج به تغییر مداوم ولتاژ بوده، و همچنین تغییرات مقاومت درونی سلول در جریان ثابت نیز پتانسیل را دائماً تغییر می‌دهد. تغییرات پتانسیل در این حالت بیشتر از حالت قبل بوده و موجب احیاء و اکسایش محدوده وسیع‌تری از گونه‌های مزاحم می‌گردد. به همین دلیل این روش از **غیر گزینش پذیرترین روش‌های الکترولیز** به شمار رفته و به هیچ وجه در آنالیز مخلوط‌ها به کار نمی‌رود.

ج) الکترولیز در پتانسیل کنترل شده (پتانسیل کاتد ثابت)

این روش از بهترین و گزینش پذیرترین روش‌های الکترولیز می‌باشد و به منظور آنالیز مخلوط‌ها و گونه‌های دارای پتانسیل کاهش نزدیک به هم (اختلاف در حد چند دهم ولت) مناسب می‌باشد. در این روش از سیستم ۳ الکترودی بهره گرفته می‌شود که مدار مربوط به آن به صورت مقابل می‌باشد.

- در اینجا پتانسیل بین الکتروودکار و مرجع به طور پیوسته کنترل می‌شود؛ به گونه‌ای که هرگاه پتانسیل کاتد کاهش یابد، با جبران این کاهش از طریق کاهش E_{cell} پتانسیل کاتد را کنترل می‌کنند تا مانع از احیاء گونه‌های مزاحم شوند. کنترل پتانسیل الکتروودکار (کاتد) توسط دستگاه پتانسیواستات انجام می‌شود.





مدرسین شریف

فصل چهارم

«ولتامتری»

روش‌های ولتامتری

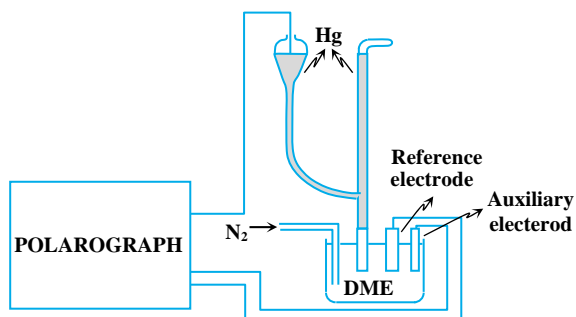
به طور کلی روش‌های ولتامتری روش‌هایی هستند، که در آن‌ها پتانسیلی را بین الکتروود مرجع و یک الکتروود شناساگر قابل پلاریزه اعمال می‌کنند و به دنبال آن تغییرات شدت جریان حاصل از واکنش الکتروشیمیایی مورد نظر را برحسب پتانسیل اعمال شده تحت بررسی قرار می‌دهند.

روش‌های ولتامتری
۱- پلاروگرافی (استفاده از الکتروود قطره جیوه چکنده (DME))
۲- ولتامتری با الکتروودهای جامد
• الکتروود ساکن
- ولتامتری روبش خطی پتانسیل (Linear sweep voltammetry) L.S.V
- ولتامتری چرخه‌ای (Cyclic voltametry) C.V
• الکتروود چرخان پلاتین
۳- روش‌های برهنه‌سازی یا عربان‌سازی (Stripping methods)
۴- روش‌های آمپرومتری و بی‌آمپرومتری.

درسنامه (۱): پلاروگرافی



از روش‌های ولتامتری است که در آن از الکتروود قطره جیوه چکنده (DME) به عنوان الکتروود کار استفاده می‌گردد. تکامل این تکنیک توسط هیروفسکی ایکویچ صورت گرفت. در روش‌های ولتامتری، برای ایجاد قطبش (پلاریزاسیون غلظتی) در سطح الکتروود، از الکتروودهای با مساحت سطح کم یا میکروالکتروودها استفاده می‌شود. (در ادامه در مورد علت تمایل به ایجاد قطبش در روش‌های ولتامتری توضیحات بیشتر ارائه می‌شود).

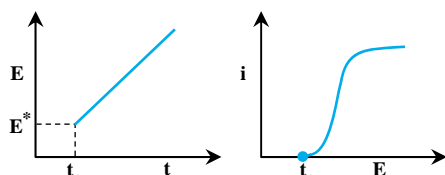


- شکل مقابل، شمایی کلی از الکتروود قطره جیوه چکنده و اجزاء تشکیل دهنده سلول را نشان می‌دهد.

- برای عملکرد بهتر، از سیستم ۳ الکتروودی بهره می‌گیریم که در آن اختلاف پتانسیل بین الکتروود کار (DME) و الکتروود کمکی (Pt) متغیر است و پتانسیل الکتروود کار نسبت به مرجع به آرامی در حال تغییر است (روبش خطی پتانسیل). در پلاروگرافی از سیستم دو الکتروودی نیز می‌توان استفاده کرد.

شکل مقابل تغییرات تدریجی پتانسیل نسبت به زمان و جریان حاصل را نشان می‌دهد.

اساس روش پلاروگرافی، اندازه‌گیری شدت جریان انتشار حاصل از یک واکنش الکتروودی (معمولاً احیاء) در سطح DME به موازات تغییرات تدریجی پتانسیل الکتروود کار نسبت به شاهد است.





* هدف از یک آزمایش پلاروگرافی، اندازه‌گیری شدت جریان انتشار است؛ زیرا می‌توان نشان داد که این جریان با غلظت گونه مورد نظر در محلول متناسب می‌باشد. به این ترتیب باید شرایطی را فراهم کرد که تنها عامل انتقال جرم در محلول، عامل نفوذ باشد. استفاده از میکرو الکترودها و ایجاد قطبش غلظتی از عوامل مهمی هستند که می‌تواند به رسیدن به این هدف کمک کنند. (شدت جریان به وجود آمده در سکوی انتشار ناشی از وقوع پلاریزاسیون غلظتی است). هم‌چنین به منظور اینکه جریان تنها تحت کنترل نفوذ باشد، باید به طریقی شدت جریان حاصل از مهاجرت آنالیت و همرفت را حذف کرد. برای حذف جریان مهاجرت آنالیت از الکترولیت حامل با غلظت بالا استفاده می‌شود که تاثیر آن در فصول قبل توضیح داده شده است. الکترولیت حامل به کار رفته باید حلالیت کافی در محلول مورد نظر داشته باشد و از لحاظ شیمیایی بی‌اثر باشد و در محدوده پتانسیل اعمالی نیز الکترو فعال نباشد. جهت جلوگیری از جریان همرفت، از همزدن محلول خودداری می‌گردد و ظرف آزمایش را روی یک سطح کاملاً ساکن قرار می‌دهند.

◀ **توجه:** در پلاروگرافی احتیاج به همزدن محلول نیست، زیرا با بزرگ‌تر شدن قطره به مرور زمان و پیشروی آن در محلول انتقال ماده از درون محلول به سطح الکتروده به خوبی صورت می‌گیرد.

انواع شدت جریان در پلاروگرافی

- (۱) شدت جریان نفوذ یا انتشار که ناشی از شرکت گونه آنالیت در فرآیندهای ردوکس در سطح الکتروده قطره جیوه است. i_d (Diffusion current)
- (۲) شدت جریان باقیمانده یا ته‌مانده. i_r (Residual current)
- (۳) شدت جریان انتشار حد. i_l (Limited current)

شدت جریان باقیمانده یا ته‌مانده

این جریان می‌تواند دارای دو منبع باشد.

- ۱- اکسایش و کاهش ناخالصی‌های موجود در سیستم (ناخالصی در الکترولیت و محلول آزمایش و آثار اکسیژن محلول در نمونه و ...). این فرآیندها با نقل و انتقال الکترون همراهند و به **جریان فارادی** موسومند.
 - ۲- جریان خازنی یا بارداری (charging current): این جریان همواره در روشهای پلاروگرافی و بدون توجه به میزان خلوص آنالیت وجود داشته و ناشی از تغییر بار لایه دوگانه کتریک است. لایه دوگانه کتریک بازتابی از مناطق یونی تشکیل شده در محلول اطراف الکتروده به منظور جبران بار اضافی در روی سطح الکتروده است. با اعمال پتانسیل به قطره جیوه، در سطح مشترک قطره و محلول، خازنی به وجود می‌آید که دارای قطب‌های (+) و (-) است. اگر بار قطره جیوه نسبت به محلول مثبت باشد، جبران این بار با انتقال، یونهای منفی الکترولیت از درون محلول به سطح قطره اتفاق می‌افتد و اگر بار قطره جیوه نسبت به محلول منفی باشد، یونهای مثبت الکترولیت حامل تا حدی جذب قطره می‌گردند تا بار اضافی آنرا خنثی کنند. این انتقالات و تغییرات بار، عامل ایجاد جریان خازنی است. جریان خازنی با هیچ گونه مبادله الکترون در سطح قطره همراه نیست و به این دلیل به **جریان غیر فارادی** موسوم است. پتانسیل نقطه بار صفر (E_{ppc}): پتانسیلی که در آن سطح قطره نسبت به محلول باردار نبوده و در واقع برای این پتانسیل جریان خازنی مشاهده نمی‌گردد. مقدار این پتانسیل تابع عواملی همچون نوع حلال، الکترولیت حامل و ... است.
- وجود جریان ته‌مانده، عامل اصلی کاهش حساسیت و صحت روش‌های پلاروگرافی است و تمام تلاش‌ها برای کاهش آن صورت می‌گیرد.

کلمه مثال ۱: کدام گزینه در مورد اثر جریان خازنی (شارژکننده) در سنجش‌های ولتامتری صحیح است؟ (سراسری ۸۴)

- (۱) سبب پهن شدن موج‌های ولتامتری و کاهش تفکیک موج‌های مجاور می‌شود.
- (۲) جریان اندازه‌گیری شده را افزایش داده و حساسیت سنجش‌ها را بالا می‌برد.
- (۳) نسبت سیگنال به نویز را در اندازه‌گیری‌های ولتامتری می‌افزاید.
- (۴) حد تشخیص مربوط به سنجش‌های کمی ولتامتری را محدود می‌نماید.

☑ **پاسخ:** گزینه «۴» جریان خازنی تأثیری بر پهن شدن ولتاموگرام یا تفکیک موج‌ها ندارد. پس گزینه «۱» نادرست است.

جریان خازنی، جریان مزاحم است و باعث افزایش جریان اندازه‌گیری می‌شود ولی حساسیت را کاهش می‌دهد. پس گزینه «۲» نیز نادرست است. جریان خازنی حساسیت را کاهش می‌دهد و یا به عبارتی دیگر نسبت سیگنال به نویز را کاهش می‌دهد پس گزینه «۳» همان قسمت دوم گزینه «۲» است که نادرست است.

گزینه «۴» صحیح می‌باشد چون جریان خازنی یا غیر فاراده‌ای حد تشخیص و یا عبارتی حساسیت را محدود می‌کند.

کلمه مثال ۲: مهمترین منبع جریان باقیمانده در پلاروگرافی پویش خطی چیست؟ (آزاد ۸۸)

- (۱) مقدار ناچیز ناخالصی‌ها
- (۲) افت و خیزهای جریان
- (۳) جریان باردار شدن قطره‌های جیوه
- (۴) حذف جریان

☑ **پاسخ:** گزینه «۳» وجود جریان خازنی ناشی از باردار شدن قطره جیوه نسبت به محلول، مهم‌ترین منبع جریان باقیمانده در روش‌های پلاروگرافی پویش خطی (DCP) می‌باشد.



مدرسان شریف

فصل پنجم

«هدایت سنجی»

درسنامه (۱): اساس هدایت سنجی



هدایت، نوعی پدیده انتقالی است که ناشی از حمل بار یا الکتربسیسته توسط یونها و الکترونها موجود در سیستم می‌باشد. هدایت یک محلول نیز ناشی از هدایت یون‌های آن می‌باشد و جابجایی یونها در محلول نقش اصلی را در هدایت بر عهده دارند.

- هدایت الکتریکی یک محلول عکس مقاومت آن بوده و براساس واحد ohm^{-1} یا mho یا Ω^{-1} یا S (زیمنس) بیان می‌گردد. $L = \frac{1}{R}$

- با افزایش غلظت الکترولیت در محلول تعداد حمل کننده‌های بار در واحد حجم افزایش یافته و در نتیجه هدایت یا رسانایی نیز افزایش می‌یابد.

$$R = \rho \left(\frac{d}{A} \right) \Rightarrow L = \frac{1}{\rho} \left(\frac{A}{d} \right), \frac{1}{\rho} = K \Rightarrow L = k \left(\frac{A}{d} \right) \quad (\text{cm}^2)$$

D : فاصله دو نقطه یا دو الکتروود در محلول. (cm)

k : هدایت ویژه یا مخصوص ($\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ یا $\frac{S}{\text{cm}}$ یا $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)

هدایت الکتریکی مخصوص یا هدایت ویژه (k)

هدایت حجمی از محلول که بین دو الکتروود با سطح مقطع 1cm^2 و فاصله 1cm وجود دارد.

* با توجه به رابطه فوق با افزایش غلظت الکترولیت و افزایش هدایت (L) محلول هدایت ویژه محلول نیز افزایش می‌یابد. $k = L \left(\frac{d}{A} \right) = L \cdot \theta$

برای مخلوطی از یونها خواهیم داشت:

Z_i : بار گونه i

U_i : تحرک گونه i

C_i : غلظت گونه i

ثابت سل: پارامتر θ در رابطه بالا ثابت ظرف یا ثابت سل نام دارد که معمولاً مقدار ثابت 1 در نظر گرفته می‌شود. برای تعیین ثابت سل، می‌توان از پیل‌های مخصوص (پیل‌های هدایتی) و محلول‌های استاندارد با هدایت مخصوص و معلوم استفاده کرد. در صورتی که $\theta = 1 \text{cm}^{-1}$ باشد، امکان تعیین مستقیم k از هدایت الکتریکی L پیل‌های هدایتی وجود دارد.

$$\theta = \frac{K}{L} = \left(\frac{L}{A} \right)$$

* با تغییر نسبت طول سل به مساحت سطح مقطع آن می‌تواند هدایت محلول‌های با هدایت زیاد یا کم را بدست آورد.

(آزاد ۸۴)

کدام مثال ۱: کدام یک از عبارات زیر صحیح است؟

- ۱) هدایت یک یون در محلول تابعی از پتانسیل اعمال شده به الکتروود نمی‌باشد.
- ۲) هدایت یک یون در محلول تحت هر شرایط دمایی یا غلظتی ثابت است.
- ۳) هدایت یک یون در محلول به اثرات غلظتی سایر یونها مرتبط نمی‌باشد.
- ۴) هدایت یک یون در محلول تابعی از پتانسیل اعمال شده به الکتروود می‌باشد.

پاسخ: گزینه «۴» هدایت یک یون در محلول تابعی از جنس یون، غلظت یون، دمای محلول و میزان پتانسیل اعمال شده به الکتروودهاست.

کدام مثال ۲: برای تعیین هدایت آب مقطر به روش هدایت‌سنجی، سه الکتروود با ثابت‌های سل ۱،۰/۱ و ۱۰^{-۱} cm در اختیار داریم. کدام ثابت سل مناسب‌تر است؟

- (۱) ۰/۱ (۲) ۱ (۳) ۱۰ (۴) هر سه یکسان هستند. (سراسری ۹۲)

$$Q = \frac{L}{A}$$

پاسخ: گزینه «۱» ثابت سل (θ) از رابطه روبه‌رو بدست می‌آید:

هرچه ثابت سل کوچکتر باشد، مقدار هدایت در واحد سطح و یا بعبارتی دیگر حساسیت بیشتر خواهد بود.

هدایت اکی والان یا هم ارز (Λ_{eq})

هدایت حجمی از محلول که دارای یک اکی والان از الکتروولیت بوده و ما بین دو الکتروود به فاصله ۱ cm قرار دارد.

$$1N = \frac{1eq}{lit} \Rightarrow \text{if } \Lambda_{eq} = 1 \Rightarrow A = 10^3 \text{ cm}^2$$

عیب: برای اندازه‌گیری عملی در نرمالیت‌های پایین احتیاج به سطح زیاد الکتروود و در نتیجه افزایش هزینه‌ها وجود دارد. به این ترتیب از روابط ریاضی استفاده می‌کنیم تا Λ را برحسب هدایت ویژه K بدست آوریم.

$$N \left(\frac{eq}{lit} \right) = \frac{eq}{10^3 \text{ cm}^3}$$

$$V = \frac{10^3}{N}, V = A \cdot d, d = 1 \text{ cm} \Rightarrow A = \frac{10^3}{N}$$

$$L = K \left(\frac{A}{d} \right), \begin{cases} d = 1 \text{ cm} \\ L = \Lambda_{eq} \end{cases} \Rightarrow \Lambda_{eq} = \frac{10^3 K}{N} \quad \Lambda = \text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{eq}^{-1}, k : \text{ohm}^{-1}, \text{cm}^{-1}, N = \frac{eq}{lit}$$

نکته ۱: با توجه به رابطه بالا، با افزایش غلظت محلول (نرمالیت یا مولاریته) رسانایی یا هدایت اکی‌والان کاهش می‌یابد.

هدایت مولی (Λ_m): هدایت حجمی از محلول که حاوی یک مول از الکتروولیت بوده و بین دو الکتروود که به فاصله ۱ cm از یکدیگر قرار گرفته است.

$$\left(\text{ohm}^{-1} \cdot \frac{\text{cm}^2}{\text{mol}} \right) \Lambda_m = \frac{10^3 k}{C_m \left(\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \right)}, \Lambda_m = K \cdot V, N = \frac{M}{n} \Rightarrow M = N \cdot n \rightarrow \Lambda_{eq} = \frac{\Lambda_m}{n}$$

$$\text{SO}_4^{2-} : \Lambda_{eq} = \frac{\Lambda_m}{2}$$

$$\text{PO}_4^{3-} : \Lambda_{eq} = \frac{\Lambda_m}{3}$$

نکته ۲: با افزایش غلظت الکتروولیت در محلول رسانایی مولی کاهش می‌یابد.

عوامل مؤثر بر روی هدایت یک یون

عوامل زیادی بر روی هدایت یک یون در محلول مؤثر هستند. مهمترین و اصلی‌ترین عامل تحرک یون است؛ به گونه‌ای که هرچه تحرک یون بیشتر باشد کسری از بار که به وسیله این یون منتقل می‌گردد بیشتر است. سایر عوامل از جمله دما، بار یون و درجه یا میزان آبپوشی (شعاع یون هیدراته

α شعاع یون) به نحوی بر روی عامل تحرک تأثیر می‌گذارند. به عنوان مثال با افزایش دما، ویسکوزیته حلال کمتر می‌گردد و تحرک یون افزایش می‌یابد

و در نتیجه هدایت افزایش می‌یابد. با افزایش بار یون نیز هدایت یون افزایش می‌یابد. به طور معمول با افزایش شعاع یون هیدراته که در نتیجه کاهش شعاع یون موردنظر است، هدایت یون کاهش می‌یابد. البته در این بین دو استثناء مهم وجود دارد که علی‌رغم کوچک بودن شعاع، این یونها از تحرک بالایی برخوردارند و در نتیجه هدایت زیادی به محلول می‌بخشند.



مدرسارن شریف

فصل اول

«مقدمه‌ای بر اصول شیمی تجزیه دستگاهی»

درسنامه (۱): سیگنال و نویز

روش‌هایی که در فصول قبل برای جدا سازی در آنالیز آنالیت‌ها به کار رفت، به روش‌های کلاسیک موسوم‌اند؛ اما ظهور روش‌های دستگاهی موجب جایگزینی برخی روش‌های کلاسیک و یا کاهش کاربرد آنها گردید. روش‌هایی که از این به بعد برای جداسازی و تعیین مقدار گونه‌های شیمیایی بکار می‌روند، روش‌های دستگاهی تجزیه‌ای نامیده می‌شوند.

– در انتخاب روش تجزیه‌ای مناسب، اولین و مهمترین گام مطابقت روش فوق با معیارهایی است که مناسب بودن یا نبودن روش تجزیه‌ای فوق را برای کارهای کمی مورد بررسی قرار می‌دهند. این معیارها به ارقام شایستگی موسوم‌اند و عبارتند از:

- ۱- دقت (Precision)
- ۲- صحت یا بایاس (Accuracy or Bias)
- ۳- حساسیت (Sensitivity)
- ۴- حد آشکار سازی (Limit of Detection)
- ۵- گزینش پذیری (Selectivity)

نویز (noise)

❖ **تعریف:** به بیان ساده، نویز به صورت انحراف استاندارد در سیگنال تجزیه‌ای بیان می‌گردد. به این ترتیب هر چه انحراف استاندارد در یک روش افزایش یابد، نویز افزایش یافته و در نتیجه دقت روش نیز کاهش می‌یابد که این امر برای ما ناخوشایند خواهد بود.

$$S_D = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (s_x - s_i)^2}{N}}$$

منابع تولید نویز در تجزیه‌های دستگاهی

انواع نویز

۱- **نویز شیمیایی (Chemical noise):** ناشی از متغیرهای غیرقابل کنترل بوده که بر روی شیمی سیستم مورد مطالعه و آنالیز تأثیر می‌گذارند. مانند تغییرات دما و فشار و رطوبت و ...

۲- **نویز دستگاهی (Instrumental noise):** این نوع نویز مربوط به تکنیک و دستگاه‌های مورد استفاده است و دارای انواع زیر می‌باشد.

انواع نویز دستگاهی

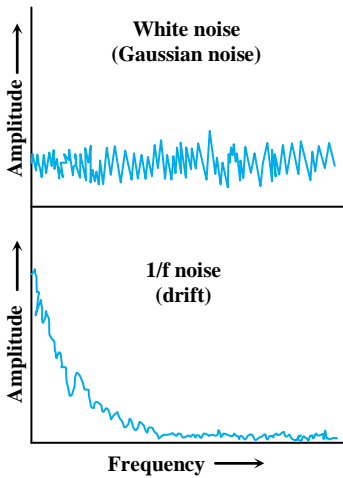
۱- **نویز گرمایی (Thermal noise or Johnson noise):** این نوع نویز مربوط به آشفتگی حرارتی الکترون‌ها و دیگر حاملین بار در مقاومت‌ها و خازن‌ها و سایر عناصر تصادفی موجود در دستگاه بوده که حتی در غیاب جریان نیز وجود دارد و فقط در صفر مطلق دارای مقدار صفر می‌باشد. این نوع نویز در تمام فرکانس‌ها وجود دارد و مستقل از فرکانس است و از این رو به نویز سفید یا white noise موسوم است. این نوع نویز به طور کامل قابل حذف نمی‌باشد ولی با کم کردن Δf (پهنای فرکانس عبوری) می‌توان مقدار این نوع نویز را کاهش داد.

$$V_{ave} = \sqrt{4kTR\Delta f}$$

k : ثابت بولتزمن $\left(\frac{J}{K}\right)$ R : مقاومت (Ω)
 Δf : پهنای فرکانس عبوری T : دما (K°)



- از طرفی $\frac{1}{t_r} \Delta f \alpha$ که t_r زمان پاسخ دستگاه نام دارد. به این ترتیب با کاهش پهنای فرکانس، زمان پاسخ سیستم نیز افزایش می‌یابد. در نتیجه نمی‌توان Δf را به هر اندازه دلخواهی کاهش داد.



۲- **نویز پرتابی (Shote noise)**: این نوع نویز ناشی از نشر تصادفی الکترون‌ها از محل اتصالات، مانند اتصال pn در دیودها و وسایل نظیر آن بوده و معمولاً دارای مقدار کمتری نسبت به نویز گرمایی است. این نویز نیز معمولاً white noise در نظر گرفته می‌شود و با جذر سیگنال در ارتباط است.

$$I_{ave} = \sqrt{2I_e \Delta f}$$

I: شدت سیگنال ، f: فرکانس (Hz) ، e: بار الکترون

۳- **نویز لرزشی (Flicker noise)**: این نوع نویز دارای منبع مشخصی نمی‌باشد و با عکس جذر فرکانس در ارتباط است، از این رو به $\frac{1}{f}$ نویز موسوم است. این نوع نویز معمولاً در فرکانس‌های پایین (کمتر از ۱۰۰Hz) قابل مشاهده است.

$$V_{ave} = \sqrt{\frac{kI^2}{f}}$$

۴- **نویز محیطی**: این نوع نویز در واقع مشخص کننده محیط آزمایش می‌باشد و به صورت‌های مختلف انتقال انرژی نظیر انتقال انرژی تابشی، الکترومغناطیسی، ارتعاشات مکانیکی و ... از محیط به سیستم بوده که مهمترین آنها انتقال انرژی به صورت الکتریکی و مغناطیسی می‌باشد. این نوع نویز، دامنه وسیعی از فرکانس‌ها را در برمی‌گیرد.

◀ **توجه:** نیاز به حفظ کردن روابط فوق نمی‌باشد و فقط برای درک بیشتر مطلب بیان شده است.

افزایش نسبت سیگنال به نویز

* آنچه در روش‌های دستگاهی برای ما حائز اهمیت است، افزایش نسبت سیگنال به نویز $\left(\frac{S}{N}\right)$ می‌باشد که در این بین کاهش نویز آسان‌تر از افزایش سیگنال است و به این دلیل روش‌هایی برای کاهش نویز بوجود آمده‌اند که در زیر به برخی از آنها به اختصار اشاره شده است.

- به طور کلی نویز را می‌توان به دو روش سخت افزاری (Hard ware) و نرم افزاری (Software) کاهش داد.

روش‌های سخت‌افزاری کاهش نویز

- از روش‌های سخت افزاری کاهش نویز می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

۱- **اتصال به زمین و پوشش (grounding and shielding)**: انتقال نویزهای محیط به زمین از طریق اتصال به زمین. این روش در جایی اهمیت دارد که مقاومت بالایی وجود داشته باشد و سیگنال کم باشد، مثل الکتروادهای یون گزین در پتانسیومترها.

۲- **Difference amplifier**: در این تکنیک بدون تقویت نویز تنها قادر خواهیم بود که به تقویت سیگنال بپردازیم.

۳- **Analogne filtering**: این تکنیک خود به ۳ دسته تقسیم می‌گردد:

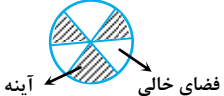
الف) **high pass filer**: برای حذف نویزهای کم در مقدار فرکانس کم وجود دارند، مانند نویز flicker استفاده می‌شود.

ب) **low pass filter**: برای حذف نویزهای همچون thermal noise و shote noise که دارای مقدار زیادی‌اند، استفاده می‌شود.

ج) **narrow - band**: کاهش پهنای باند برای کاهش برخی نویزهایی مانند thermal noise و shote noise.

- سیگنال خروجی دستگاه معمولاً dc بوده و دارای فرکانس کم می‌باشد، و در نتیجه این عامل کاربرد low pass filter را بیشتر می‌کند.

۴- **مدولاسیون (modulation technique)**: در این تکنیک فرکانس سیگنال مورد نظر را تغییر می‌دهند (مثلاً از dc به ac) و آنرا تقویت می‌کنند، سپس از فیلترها برای حذف نویز استفاده می‌کنند و در نهایت دوباره سیگنال را به سیگنال و فرکانس اولیه تبدیل می‌کنند. این کار معمولاً توسط وسایل مکانیکی و الکتریکی انجام می‌شود و دستگاهی که فرکانس را تغییر می‌دهد، باید حتی الامکان به منبع سیگنال نزدیک باشد. برای این کار معمولاً از

قطعه‌ای به نام Chopper با شمای کلی  استفاده می‌کنند. که وظیفه آن تبدیل سیگنال dc به ac است.

۵- **تقویت کننده قفل شونده (Locking amplifier)**: از این تکنیک زمانی برای بهبود سیگنال استفاده می‌شود که نسبت $\frac{S}{N}$ برابر یک یا کمتر

باشد که در این صورت برای تقویت سیگنال مورد نظر از یک سیگنال مرجع هم فرکانس با سیگنال مورد نظر استفاده می‌شود.



مدرسان شریف

فصل دوم

«اسپکتروسکوپی اتمی»

درسنامه (I): مقدمه‌ای بر طیف‌سنجی (اسپکتروسکوپی) اتمی نوری



طیف‌های اتمی نوری

در روش‌های اسپکتروسکوپی اتمی، ابتدا نمونه طی فرایندی به نام اتم‌سازی به اتم‌های گازی یا یون‌ها تبدیل می‌گردد. سپس جذب، نشر یا فلورسانس آن‌ها مورد اندازه‌گیری قرار می‌گیرد و خطوط طیفی مورد نظر را به وجود می‌آورد.

منشأ این خطوط طیفی مربوط به انتقالات الکترونی بین ترازهای الکترونی در اتم‌ها می‌باشد که منجر به تولید خطوط طیفی بسیار باریک و مجزا از یکدیگر می‌شود. معمولاً تعداد خطوط طیفی به وجود آمده بیش از حد مورد انتظار است که می‌تواند به دلیل شکافتگی بین ترازهای الکترون یا تغییر در جهت اسپین الکترون به هنگام برانگیختگی باشد. به عنوان مثال در انتقال الکترون از $3S$ به $3P$ در اتم سدیم یا Mg^+ ، دو انتقال با انرژی‌های بسیار نزدیک به هم وجود دارد ($3S \rightarrow 3P_1$ ، $3S \rightarrow 3P_2$ ، $3S \rightarrow 3P_3$). انرژی کمتر (انتقال $3S \rightarrow 3P_1$) مربوط به خلاف جهت بودن ممان مغناطیس اسپین و ممان مغناطیسی اوربیتال الکترون بوده که منجر به جاذبه بین دو میدان می‌گردد و انرژی بیشتر (انتقال $3S \rightarrow 3P_3$) مربوط به هم جهت بودن دو ممان است.

که منجر به دافعه بین دو میدان می‌گردد. هم چنین برای اتم‌هایی نظیر Mg یا Al^+ که جفت الکترون در اوربیتال $3S$ دارند، انتقال از $3S$ به $3P$ منجر به وجود آمدن حالت‌های $singlet$ و $triplet$ می‌شود که به ترتیب ناشی از حفظ اسپین الکترون و عوض شدن اسپین الکترون در خلال انتقال می‌باشد.

پهنای خطوط طیف اتمی

پهنای خطوط طیفی پارامتر مهمی در روش‌های اسپکتروسکوپی است؛ زیرا با باریک‌تر شدن پهنای خطوط طیف اتمی، تداخلات طیفی کمتر شده و در نتیجه حساسیت روش افزایش می‌یابد. اما همواره عواملی وجود دارند که باعث پهن شدن خطوط مربوط به طیف اتمی می‌شوند که عبارتند از: ۱- اثر عدم قطعیت هایزنبرگ ۲- اثر داپلری ۳- آثار فشاری ناشی از برخورد بین اتم‌های همجنس و یا اتم‌های خارجی ۴- آثار میدان الکتریکی و مغناطیسی (اثر زیمنان)

پهن شدگی طبیعی یا اثر عدم قطعیت

این اثر از اصل عدم قطعیت هایزنبرگ نتیجه می‌شود که براساس آن $\Delta t \cdot \Delta E \geq h$ بوده یا (۱) $\Delta v \geq \frac{1}{2\pi \Delta t}$ می‌باشد که Δt ، طول عمر گونه برانگیخته

بوده و در نتیجه هر چه طول عمر حالت برانگیخته کوتاهتر باشد پهن شدگی طبیعی بیشتر است. همچنین اگر در رابطه $v = C\lambda^{-1}$ از dv نسبت به λ

مشتق بگیریم و سپس نوآوری کنیم، خواهیم داشت (۲) $|\Delta \lambda| = \frac{\lambda^2 \Delta v}{C}$. از رابطه (۱) و (۲) نتیجه می‌شود در صورتی که طول عمر حالت برانگیخته

بی‌نهایت باشد $\Delta v = 0$ ، پهنای پیک طیفی بسیار ناچیز است. اما همواره طول عمر حالت برانگیخته بسیار کم و در حد 10^{-8} s است که در نتیجه آن

مقدار $\Delta \lambda$ برای طول موج‌های در حد $200-500$ nm در حدود 10^{-4} Å می‌شود به این ترتیب پهنای خطوط طیفی نتیجه شده از اصل عدم قطعیت

معمولاً در حد 10^{-4} Å می‌باشد.



پهن‌شدگی داپلری (Doppler Broadening)

با پدیده داپلر در فیزیکی و در مورد امواج صوتی آشنا هستید. در مورد امواج الکترومغناطیس و برای اتم‌ها، براساس این پدیده مقدار فرکانسی که یک اتم در حرکت به سمت یک منبع تابش دریافت می‌کند، نسبت به فرکانسی که اتم ساکن دریافت می‌کند بیشتر است (طول موج کوتاه‌تر) یا فرکانسی که به هنگام دور شدن از منبع نسبت به یک اتم ساکن دریافت می‌کند کوتاه‌تر (طول موج بلندتر) است. هم‌چنین در پدیده نشر، دتکتور فرکانس بیشتری (طول موج‌های کوتاه‌تر) را از اتمی که در حال نزدیک شدن به آن است نسبت به اتم ساکن یا فرکانس‌های کمتری (طول موج‌های بلندتری) را از اتمی که در حال دور شدن از آن است نسبت به اتم ساکن دریافت می‌کند.

رابطه بین فرکانسی که دتکتور درک می‌کند با فرکانس نشر شده توسط اتم به صورت زیر بوده که V سرعت اتم در حال نزدیک شدن یا دور شدن و θ زاویه اتم نسبت به دتکتور می‌باشد. براساس رابطه فوق چون اتم‌ها به طور تصادفی نسبت به دتکتور قرار گرفته (در زاویه‌های مختلف) و هم‌چنین سرعت آنها نیز از توزیع بولتزمن تبعیت می‌کند، بنابراین گستره‌ای از فرکانس‌ها یا طول موج‌هایی وجود دارد که توسط دتکتور درک می‌گردد و در نتیجه خطوط طیفی پهن می‌گردد.

$$v = \frac{v_{\text{اتم}}}{1 + \frac{V}{C} \cos \theta}$$

نکته ۱: براساس رابطه فوق، اگر $\theta = 0$ باشد (اتم مستقیماً به دتکتور نزدیک گردد) دتکتور بیشترین فرکانس را درک می‌کند و اگر $\theta = 180^\circ$ باشد (اتم از دتکتور دور گردد) دتکتور کمترین فرکانس را درک می‌کند و اگر $\theta = 90^\circ$ باشد آنگاه $v = v_0$ و در نتیجه اتم فوق تأثیری بر پهن‌شدگی خط طیفی ندارد.

نکته ۲: طبق رابطه داپلری $\lambda_m \left(\frac{T}{M}\right)^{\frac{1}{2}}$ ، با افزایش دما و کاهش جرم اتم‌ها، پهن شدن داپلری افزایش می‌یابد.

نکته ۳: براساس رابطه فوق چون معمولاً خطوط نشری در دمای بالاتری نسبت به خطوط جذبی رخ می‌دهند پهن شدن داپلری در طیف نشری جدی‌تر از طیف‌های جذبی می‌باشند.

نکته ۴: اثر پهن شدن داپلری در حدود 10^5 برابر بیشتر از پهن‌شدگی طبیعی است.

مثال ۱: کدام عامل بر پهن شدن خط طیفی جذب اتمی به طور مستقیم مؤثر نیست؟ (سراسری ۹۱)

- (۱) اکسیدان (۲) دما (۳) جرم اتمی (۴) فرکانس

پاسخ: گزینه «۱» از عوامل مؤثر بر پهن‌شدگی خطوط طیفی می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

- ۱- پهن‌شدگی طبیعی یا اثر عدم قطعیت هایزنبرگ که به فرکانس و فاصله زمانی بین برانگیختگی و نشر بستگی دارد. پس گزینه «۴» نادرست است.
- ۲- اثر داپلر که به دما و جرم اتم‌ها یا مولکول‌های مورد نظر بستگی دارد.

هر چه دما بالاتر باشد و جرم اتم یا مولکول کوچک‌تر باشد، پهن‌شدگی ناشی از اثر داپلر بیش‌تر است. پس گزینه‌های «۲» و «۳» نیز نادرست هستند. ولی اکسیدان استفاده شده مستقیماً تأثیری بر روی پهن‌شدگی ندارد. نوع اکسیدان می‌تواند دمای شعله را تغییر دهد، سپس تغییر دما باعث تغییر در پهن‌شدگی شود. (به طور غیرمستقیم تأثیر دارد).

پهن‌شدگی فشاری یا برخوردی

در محیط گرم اتم‌ساز، بر اثر برخورد اتم‌ها و گونه‌های جذب یا نشرکننده با سایر اتم‌ها، تغییراتی کوچک در ترازهای انرژی حالت پایه اتم‌های جذب یا نشر کننده به وجود آمده و چون این تغییرات برای همه گونه‌ها یکسان نمی‌باشد، اختلاف انرژی بین تراز پایه و برانگیخته در مورد این گونه‌ها متفاوت بوده و در نتیجه گستره‌ای از طول موج‌های جذبی و نشری توسط این گونه‌ها به وجود می‌آید. مانند پهن‌شدگی خطوط در اثر برخورد اتم‌های آنالیت با محصولات احتراق در شعله. در واقع تغییرات به وجود آمده ناشی از برخوردهای غیرکشسان می‌باشد که در نتیجه آن انرژی از یک اتم به اتم دیگر منتقل می‌گردد. در صورتی که پهن‌شدگی در اثر برخورد بین اتم‌های یکسان صورت گیرد به پهن‌شدگی رزونانسی (Resonance broadening) و در صورتی که اتم‌های برخورد کننده هم جنس نباشند، به پهن‌شدگی گاز خارجی (Foreign gas broadening) مرسوم می‌گردد.

نکته ۵: پهن‌شدگی فشاری یا برخوردی در حدود 10^5 برابر پهن‌شدگی طبیعی است و عمده‌ترین سهم را در پهن‌شدگی خطوط طیفی دارد.

نکته ۶: به طور کلی پهن‌شدگی داپلری و فشاری بیشترین سهم را در پهن‌شدگی خطوط طیفی دارند.

اتم‌ها که شرط به دست آوردن طیف از نمونه مورد نظر در روش‌های نوری و جرمی (Mass) می‌باشد، به فرایند تبدیل نمونه مورد نظر به بخاری از اتم‌ها اطلاق می‌شود که در این حالت گونه‌ها می‌توانند جذب، نشر و فلوتورسان داشته باشند.

در روش‌های اتم‌سازی آماده سازی و وارد کردن نمونه به دستگاه یا قسمت اتم‌سازی اولین گام را تشکیل می‌دهد. گام بعدی اتمی کردن نمونه به وسیله اتم‌سازهای گوناگون می‌باشد.

آماده سازی و وارد کردن نمونه: این مرحله مرحله مهمی در فرایند اتم‌سازی است، زیرا که صحت، دقت و حد تشخیص آشکارسازی روش‌های طیف سنجی اتمی به این مرحله بستگی دارد. به این ترتیب باید سعی شود که وارد کردن نمونه از تکرارپذیری بالایی برخوردار باشد و هم‌چنین حتی‌الامکان



مدرسان شریف

فصل سوم

« اسپکتروسکوپی جذب مولکولی فرابنفش - مرئی (UV/Vis) »

درسنامه (I): مقدمه‌ای بر طیف‌سنجی جذب مولکولی فرابنفش - مرئی



اندازه‌گیری عبور و جذب

در روش‌های طیف‌سنجی (اسپکتروفتومتری) جذبی UV/Vis با استفاده از یک تابش نورانی که به نمونه محلول می‌تابند به بررسی غلظت و ماهیت گونه می‌پردازند. یعنی هم به آنالیز کمی و هم کیفی می‌پردازند؛ ولی کاربرد کیفی آن محدود است چرا که تعداد پیک‌های جذب موجود معمولاً برای شناسایی ماده کافی نیست.

گستره طول موج در UV/Vis به سه ناحیه تقسیم می‌گردد:

- ماوراء بنفش خلاء (Vacuum UV): (۱۸۰-۵۰ nm) اکسیژن در این ناحیه جذب دارد و در نتیجه تمام مراحل طیف‌سنجی باید در خلاء انجام شود.

- ماوراء بنفش نزدیک (Near UV): (۳۵۰-۱۸۰ nm)

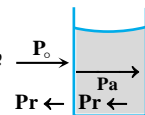
- ناحیه مرئی (Visible): (۸۰۰-۳۵۰ nm)

ماوراء بنفش نزدیک و مرئی

این ناحیه از طیف معمولاً دارای کاربردهای محدودی است. زیرا تعداد کثیری از مولکول‌های آلی یا گروه‌های عاملی در محدوده ۸۰۰-۱۸۰ nm که مدّ نظر ماست، شفاف‌اند و جذب ندارند. ولی اگر اطلاعات حاصل از این ناحیه با طیف‌های NMR و Mass و مادون قرمز IR همراه شود می‌تواند مفید واقع گردد.

- در طیف‌بینی جذبی مولکولی (UV / Vis) آنالیز نمونه با اندازه‌گیری میزان جذب (A) یا عبور (T) پرتوهای تابیده شده به محلول‌های موجود در سل‌های شفاف صورت می‌گیرد. غلظت آنالیت به صورت خطی به جذب یا به صورت نمائی به عبور آن ارتباط داده می‌شود.

$$C: \text{غلظت} \quad b: \text{طول سل (cm)} \quad A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon b C$$

$$T = \frac{P}{P_0}$$


باریکه ورودی P_0 \rightarrow \leftarrow P_r \leftarrow P_r \rightarrow P \rightarrow باریکه خروجی

قانون بیر

قانون بالا به قانون بیر- لامبرت موسوم است که در آن P_0 : شدت باریکه فرودی و P : شدت باریکه خروجی است و ارتباط بین P و P_0 به صورت زیر است:

$$P_0 = P + P_r + P_a$$

P_r : توان تابشی اتلاف‌شده در اثر بازتاب از سطوح داخلی و خارجی

P_a : توان تابشی جذب‌شده توسط محلول به هنگام عبور پرتو نور از درون محلول

* در این رابطه از اثرات مربوط به پراکندگی توسط محلول صرف نظر شده است.

در رابطه بالا ϵ به ضریب جذب موسوم است. در صورتی که غلظت بر حسب مولار باشد ϵ به ضریب جذب مولی (ϵ) نشان داده شده و در صورتی که غلظت بر حسب واحد گرم در لیتر باشد آن را با a نشان می‌دهند و با ضریب جذب یا ضریب خاموشی بیان می‌کنند.

* تذکره: اثرات اتلاف باید حذف گردد زیرا آنچه که جذب محلول را به غلظت وابسته می‌کند تنها P_a است. برای حذف اثرات اتلاف در اثر بازتابندگی

و پراکندگی از محلول شاهد استفاده می‌کنند و عبور را به صورت $T = \frac{P_{\text{آنالیت}}}{P_{\text{بلانک}}} = \frac{P}{P_0}$ محاسبه می‌کنند.

$$\log \frac{P_0}{P} = \epsilon b C \Rightarrow \frac{P_0}{P} = 10^{\epsilon b C} = T$$

$$A = \infty = 100\% \leftrightarrow T = 0$$

- محلول کاملاً شفاف $A = 0 \leftrightarrow T = 100\%$

- محلول کاملاً کدر

نکته ۱: ضریب جذب پارامتر مهمی در رابطه قانون بیر می‌باشد؛ چرا که تحت تأثیر شرایطی مثل نوع گونه، نوع حلال، طول موج و تا حدی حرارت، تغییر کرده و میزان جذب را تغییر می‌دهد.

نکته ۲: قانون بیر تنها در مورد روش‌های جذبی کاربرد دارد نه نشری.

نکته ۳: قانون بیر علاوه بر محلول‌ها در مورد جامدات و گازها نیز می‌تواند صادق می‌باشد.

مثال ۱: ضریب جذب مولی یک ترکیب آلی در طول موج 278 nm برابر $278 \text{ mol cm}^{-1} \text{ L}^{-1}$ است. در صورتیکه درصد عبور نور از یک سل یک سانتی‌متری حاوی ترکیب نمونه 50% باشد، مولاریته این ترکیب برابر است با:

$$1/63 \times 10^{-5} \quad (4)$$

$$9/78 \times 10^{-5} \quad (3)$$

$$3/27 \times 10^{-5} \quad (2)$$

$$6/25 \times 10^{-5} \quad (1)$$

$$A = -\log T$$

پاسخ: گزینه «۲»

$$A = \epsilon b C \Rightarrow 0/3 = 9200 (\text{L}^{-1} \cdot \text{mole} \cdot \text{cm}^{-1}) (1 \text{ cm}) C \Rightarrow C = 3/27 \times 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{lit}}$$

مثال ۲: در طیف‌سنجی جذبی ملکولی اگر شدت منبع نور را دو برابر کنیم چه تأثیری بر شدت عبور نور (Transmittance) دارد؟

(۱) عبور نور را کمتر از دو برابر افزایش می‌دهد.

(۲) عبور نور را دو برابر کاهش می‌دهد.

(۳) هیچ اثری روی عبور نور نخواهد داشت

(۴) عبور نور را بیشتر از دو برابر می‌کند.

پاسخ: گزینه «۳» در روش‌های جذبی چون $T \propto \frac{P}{P_0}$ می‌باشد، با افزایش P_0 (شدت منبع) مقدار P نیز افزایش می‌یابد، به گونه‌ای که نسبت آن همواره ثابت می‌ماند.

مثال ۳: چنانچه جذب محلول ۲، پنج برابر جذب محلول ۱ باشد ($A_2 = 5A_1$)، رابطه‌ی توان نور عبوری از محلول‌ها کدام است؟

(P_0 توان نور عبوری از محلول شاهد است.)

(سراسری ۹۱)

$$P_1 = P_0^{-5} (P_2)^5 \quad (2)$$

$$P_2 = P_0^{-4} (P_1)^5 \quad (1)$$

$$\log P_0 - \log P_1 = 5(\log P_0 - \log P_2) \quad (4)$$

$$\frac{P_2}{P_1} = 10^2 \left(\frac{A_2}{A_1} \right) \quad (3)$$

پاسخ: گزینه «۱» برای حل این تست از جایگذاری مقدار جذب A_2 در رابطه‌ی مربوط به جذب A_1 استفاده می‌کنیم. بدین ترتیب می‌توان نوشت:

$$A_1 = \log \frac{P_0}{P_1}, \quad A_2 = \log \frac{P_0}{P_2}, \quad A_2 = 5A_1 \Rightarrow 5A_1 = \log \frac{P_0}{P_2}$$

$$A_1 = \log \frac{P_0}{P_1} \Rightarrow \frac{1}{P_1} = \frac{1}{P_0} 10^{A_1} \Rightarrow P_1 = P_0 10^{-A_1} \Rightarrow P_1^5 = P_0^5 10^{-5A_1} \Rightarrow P_2 = P_0^{-4} P_1^5$$

مثال ۴: در اسپکتروسکوپی جذب مولکولی، دو برابر نمودن شدت منبع، کدام یک از اثرات زیر را روی مقدار عبور دارد؟

(سراسری ۷۶)

(۱) ترانس میتانس را کمتر از دو برابر افزایش می‌دهد.

(۲) ترانس میتانس را دو برابر کاهش می‌دهد، چون مقدار نور جذب شده دو برابر می‌شود.

(۳) ترانس میتانس را دو برابر می‌کند.

(۴) هیچ تأثیری روی ترانس میتانس ندارد.

پاسخ: گزینه «۴» ترانس میتانس یا عبور برابر است با $T = \frac{P}{P_0}$ که در آن P_0 شدت تابش اولیه و P شدت تابش خروجی می‌باشد. با افزایش شدت

منبع P و P_0 با یک نسبت افزایش پیدا می‌کنند، بنابراین مقدار T ثابت می‌ماند.



مدرسارن شریف

فصل چهارم

«روش‌های لومینسانس»

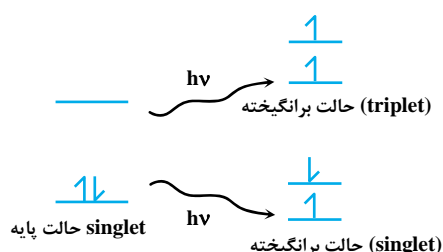
به طور کلی روش‌های لومینسانس مشابه روش‌های نشری هستند، اما تفاوت‌هایی با نشر نیز دارند. در فرآیندهای لومینسانس گونه‌آتمی یا مولکول مورد نظر را بوسیله یک منبع انرژی برانگیخته می‌کنیم و تابش ساطع شده از گونه مورد نظر در بازگشت از حالت برانگیخته به حالت پایه را مورد آنالیز قرار می‌دهیم.

براساس نوع منبع به کار رفته برای برانگیختگی گونه لومینسانس می‌تواند دارای انواع مختلفی باشد. مانند:

- ۱- فوتولومینسانس (Photo Luminescence):
- ۲- لومینسانس شیمیایی (Chemi Luminescence)
- ۳- ترمولومینسانس (Thermo Luminescence)
- ۴- سونو لومینسانس (sono Luminescence)
- ۵- الکترو لومینسانس (Electro Luminescence) و

- در این بخش به معرفی دو تکنیک اول یعنی فوتو لومینسانس و لومینسانس شیمیایی خواهیم پرداخت.

فوتو لومینسانس



در این روش معمولاً منبع تهییج کننده یک تابش الکترومغناطیس است و تحریک گونه بوسیله فوتون‌ها صورت می‌گیرد. ممکن است که چندگانگی اسپین در خلال انتقال نسبت به حالت پایه تغییر کرده و یا حفظ شود و در نتیجه حالت‌های تریپلت (triplet) و یا سینگلت (singlet) بوجود آید. - براساس قاعده هوند حالت برانگیخته تریپلت (T) دارای چندگانگی اسپین $(2S+1)$ بیشتری نسبت به حالت برانگیخته سینگلت (S) بوده و در نتیجه نسبت به آن دارای انرژی کمتری بوده و پایدارتر است. میزان این تفاوت انرژی به نوع اوربیتال‌های درگیر در انتقال بستگی دارد. به عنوان مثال در مورد انتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ ، این تفاوت نسبت به انتقال $n \rightarrow \pi^*$ بیشتر است.

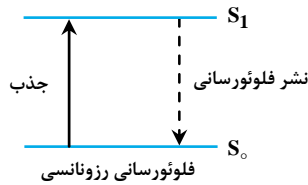
- خواص مولکول‌ها در حالت‌های برانگیخته S و T با یکدیگر متفاوت است. به عنوان مثال: ۱- مولکول در حالت برانگیخته T، پارامغناطیس است در حالی که در حالت برانگیخته S دیا مغناطیس است. ۲- براساس قاعده حفظ اسپین، تنها انتقالاتی مجازند که چندگانگی اسپین در خلال انتقال حفظ گردد. بنابراین انتقال T غیر مجاز است؛ به این ترتیب احتمال انتقال S بیشتر از احتمال انتقال T بوده و در نتیجه شدت پیک‌های مربوط به انتقال S بیشتر از T می‌باشد. - نور نشر شده از حالت برانگیخته S مربوط به فرآیند فلورسانس و نور نشر شده توسط گونه از حالت برانگیخته T مربوط به فرآیند فسفرسانس است.

درسنامه (I): نظریه فلورسانس و فسفرسانس

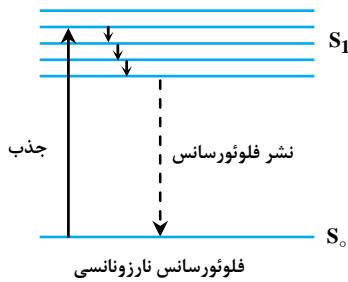
فلورسانس مولکولی

این فرآیند زمانی رخ می‌دهد که انتقال از اولین تراز الکترونی برانگیخته یکتایی (S) به حالت پایه الکترونی صورت گیرد. در واقع این فرآیند عکس فرآیند جذب می‌باشد. در نتیجه عواملی که سبب افزایش ضریب جذب مولی گونه و به دنبال آن افزایش جذب گونه شوند موجب افزایش احتمال فلورسانس می‌شوند. به طور کلی طول عمر حالت برانگیخته رابطه عکس با ضریب جذب مولی خواهد داشت و به این ترتیب با افزایش ضریب جذب مولی مربوط به پیک جذب گونه طول عمر حالت برانگیخته کاهش می‌یابد؛ و هرچه طول عمر حالت برانگیخته کمتر باشد فرآیند نشر با سرعت بیشتر و در زمان کوتاهتری اتفاق می‌افتد.

طبق قاعده حفظ اسپین، در خلال انتقال طول عمر حالت فلوروسانس بسیار کوتاه و در حدود 10^{-8} ثانیه بوده و در نتیجه احتمال یک فرآیند فلوروسانس به مراتب بیشتر از فرآیند فسفرسانس می‌باشد. این در حالی است که فسفرسانس می‌تواند به مدت یک ثانیه یا بیشتر هم به طول بیانجامد. فلوروسانس دارای انواع مختلفی همچون: فلوروسانس رزونانسی و فلوروسانس غیررزونانسی است.



فلوروسانس رزونانسی: فرآیندی را توصیف می‌کند که در آن فرکانس تابش نشر شده توسط گونه با فرکانس به کار رفته برای برانگیختگی آن برابر باشد. این نوع فلوروسانس معمولاً توسط گونه‌های اتمی و در حالت گازی که دارای ترازهای ارتعاشی قرار گرفته بر روی تراز الکترونی نیستند و تنها شامل ترازهای الکترونی اند اتفاق می‌افتد.

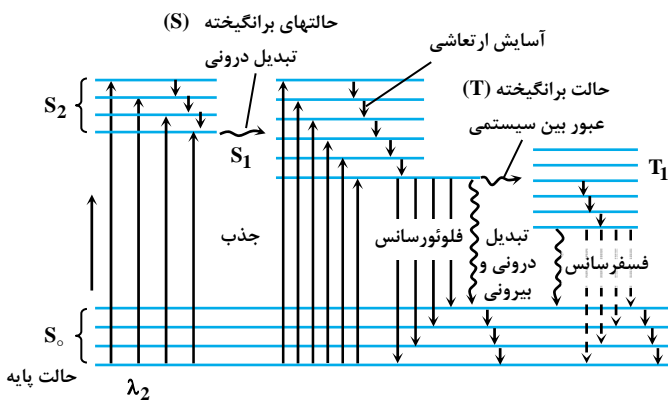


فلوروسانس غیررزونانسی: این نوع فلوروسانس توسط مولکول‌ها در حالت محلول یا گازی اتفاق می‌افتد. همانطور که در شکل زیر نشان داده شده است، جذب پرتو تابشی سبب ارتقاء مولکول از تراز الکترونی حالت پایه به ترازهای ارتعاشی قرار گرفته بر روی تراز الکترونی حالت برانگیخته S_1 می‌شود. چون طول عمر گونه قرار گرفته در ترازهای ارتعاشی بسیار کوتاه‌تر (10^{-15} s) از طول عمر گونه در حالت الکترونی (10^{-8} s) است، قبل از آسایش توسط فلوروسانس ابتدا گونه طی فرآیندی که در آن نور نشر نمی‌شود به تراز الکترونی حالت برانگیخته بالاتر آسایش می‌کند. به این ترتیب تابش نشر شد توسط فرآیند فلوروسانس دارای فرکانس کمتر یا طول موج بلندتری از طول موج به کار رفته برای برانگیختن گونه است. این اختلاف بین فرکانس‌های جذب و فلوروسانس به جابجایی استوک (Stoke shift) موسوم است.

یک مولکول در حالت برانگیخته، همواره با فلوروسانس به حالت پایه بر نمی‌گردد؛ بلکه فرآیندهای غیرفعالسازی یا آسایش دیگری هم وجود دارند که می‌توانند با فلوروسانس رقابت کرده و شدت آنرا کاهش دهند که در زیر به آنها اشاره شده است.

فرآیندهای آسایش

شکل مقابل مربوط به فرآیند برانگیختگی یک گونه مولکولی و به دنبال آن آسایش مولکول از مسیرهای مختلف است. معمولاً مسیری توسط مولکول انتخاب می‌گردد که طول عمر حالت برانگیخته را به حداقل برساند. به این ترتیب اگر سایر فرآیندهای غیر فلوروسانس که در آنها آسایش با نشر نور همراه نمی‌باشد دارای سرعت مناسب باشند می‌توانند با فلوروسانس رقابت کرده و شدت آن را کاهش دهند.



آسایش ارتعاشی (Vibrational Relaxation): در اثر جذب انرژی پرتو تابیده شده توسط یک مولکول معمولاً مولکول به یک تراز انرژی ارتعاشی حالت بالاتر برانگیخته می‌شود و چون طول عمر گونه در تراز ارتعاشی برانگیخته بسیار کوتاه است (10^{-13} - 10^{-12} s)؛ مولکول سریعاً انرژی اضافی خود را از طرق مختلفی هم چون برخورد با مولکول‌های برانگیخته دیگر و برخورد با مولکول‌های حلال از دست می‌دهد که به موجب آن دمای حلال نیز تا حدی افزایش می‌یابد و مولکول هم به پائین‌ترین تراز ارتعاشی حالت برانگیخته الکترونی منتقل می‌گردد. به دنبال آن فلوروسانس از پائین‌ترین تراز ارتعاشی حالت برانگیخته الکترونی به هر یک از ترازهای ارتعاشی حالت پایه رخ می‌دهد و در صورت امکان آسایش‌های ارتعاشی از ترازهای ارتعاشی حالت پایه رخ می‌دهد. فرآیند آسایش ارتعاشی بسیار کوتاه بوده و از این حیث فرآیندهای دیگر توانایی رقابت با آن را ندارند. فرآیند آسایش ارتعاشی جزء فرآیندهای ناتابشی است.

تبدیل درونی (Internal Conversion): این فرآیند زمانی اهمیت می‌یابد که دو تراز انرژی الکترونی به قدر کافی برای همپوشانی ترازهای ارتعاشی به هم نزدیک باشند. طی فرآیندی که بدون نشر نور است، مولکول از پائین‌ترین تراز ارتعاشی حالت برانگیخته بالاتر (S_2) به بالاترین تراز انرژی ارتعاشی ممکن در تراز برانگیخته پائین‌تر آن (S_1) عبور می‌کند و به دنبال آن طی آسایش ارتعاشی به پائین‌ترین تراز ارتعاشی حالت برانگیخته S_1 منتقل می‌گردد. **نکته:** وجود فرآیند تبدیل درونی در ترکیبات آلیفاتیک موجب شده تا این ترکیبات به ندرت فلوروسانس از خود نشان دهند.

تفکیک ناپهنگام (پیش تفکیک): منشأ این پدیده تبدیل درونی است که به موجب آن الکترون از یک حالت الکترونی بالاتر به یک تراز ارتعاشی بالاتر حالت الکترونی پائین‌تری منتقل می‌شود که انرژی ارتعاشی در این نقطه به حد کافی بالاست که موجب گسستگی یک پیوند و تفکیک مولکول گردد. این فرآیند معمولاً در مورد مولکول‌های بزرگ رخ می‌دهد.



مدرسایان شریف

فصل پنجم

« اسپکتروسکوپی پرتو ایکس و الکترون »

درسنامه (I): اسپکتروسکوپی (طیف‌سنجی) پرتو ایکس



پرتوهای ایکس شامل تابش الکترومغناطیس با طول موج‌های کوتاه‌اند که ذرات آن از الکترون‌های پرتوهای شتاب داده شده یا الکترون‌های تولید شده در اثر انتقال الکترونی الکترون‌های اوربیتال‌های درونی اتم‌ها بوجود می‌آید. گستره طول موج راجع پرتوایکس از 0.1 \AA تا 25 \AA می‌باشد.

منابع تولید پرتو ایکس

- ۱- بمباران یک هدف فلزی با باریکه ای از الکترون‌های پرتوهای (لوله کولیدج).
- ۲- تابش دهی یک ترکیب با باریکه اولیه‌ای از پرتوایکس به منظور تولید باریکه ثانویه‌ای که از فلئورسانس اتم‌های برانگیخته در گذار به حالت پایه ناشی می‌گردد.
- ۳- استفاده از یک منبع پرتوزا که نتیجه واپاشی آن تولید پرتوهای ایکس یا گاما می‌باشد.
- ۴- استفاده از منابع سینکترون (در اینجا راجع به آن بحث نمی‌گردد).

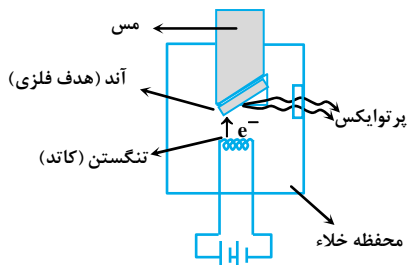
کدام روش طیف‌سنجی اتمی از نظر مرحله اتمی کردن با بقیه کاملاً متفاوت است؟ (دکتری ۹۵)

- (۱) اشعه X (۲) جذب نوری (۳) فلئورسانس اتمی (۴) نشر نوری

پاسخ: گزینه «۱» در طیف‌سنجی اشعه X نیازی به تمیززاسیون نمی‌باشد و نمونه به صورت توده (Bulk) می‌تواند مورد بررسی قرار گیرد. در حالی که برای سایر روش‌ها، نمونه توده باید به صورت محلول درآمده و سپس مهپاش شده و در اثر حرارت به اتم تبدیل شوند.

* لوله پرتو ایکس (X-ray tube):

این لوله‌ها که به لوله کولیدج (Coolidge tube) نیز موسوم‌اند، از یک محفظه خلاء که دارای یک کاتد تنگستن و یک آند (فلز هدف) رسوب داده روی سطح فلزاتی نظیر مس تشکیل شده‌اند.



در اثر گرم کردن رشته تنگستن، الکترون‌ها از روی سطح آن ساطع شده و در اختلاف پتانسیل اعمال شده بین آند و کاتد، به سمت آند شتاب گرفته و در اثر بمباران الکترونی آند، تولید پرتو ایکس می‌کنند. اختلاف پتانسیل اعمال شده ولتاژ شتاب دهنده نام دارد و کنترل کننده انرژی و طول موج پرتوهای ایکس نشر شده می‌باشد. بسته به مقدار پتانسیل اعمال شده طیف‌های خطی یا پیوسته تولید می‌گردند. فرآیند بمباران الکترونی دارای راندمان بسیار کمی بوده (حدود ۱٪) و مقدار زیادی از انرژی e^- شتاب گرفته، در اثر برخورد و تولید گرما از دست می‌رود.

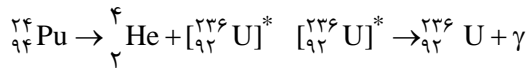
* منابع پرتوزا:

این منابع از مواد رادیواکتیو تشکیل می‌شوند که دارای تعداد پروتون‌ها و نوترون‌های نابرابرند؛ در نتیجه ناپایدار بوده و می‌توانند در اثر واپاشی تولید پرتوهای α ، β و γ کنند. بسته به نوع منبع، طیف‌های خطی و پیوسته تولید می‌شود. در استفاده از این منابع باید مسائل ایمنی را رعایت کرد.

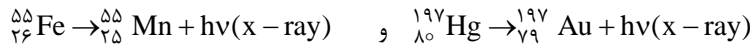
واپاشی منابع رادیواکتیو:

- ۱- Nuclear relaxation (آسایش هسته) ← روش تولید پرتو γ
- ۲- Electron capture (گیراندازی الکترون) ← روش تولید پرتو β

- پرتو γ تولید شده در اثر آسایش هسته، تقریباً غیر قابل تمایز از اشعه X است (تفاوت کوچک در طول موج دارند). در γ -ray عدد جرمی (یا عدد اتمی) تغییر نمی کند.



- در فرآیند **Electron capture** که به k گیراندازی نیز موسوم است، هسته یک الکترون لایه K را جذب می کند (در مورد هسته های اتفاق می افتد که از نظر پروتون غنی هستند). به این ترتیب لایه k دچار کمبود الکترون شده و الکترون از لایه های بالاتر جایگزین الکترون لایه k می شود که در نتیجه آن پرتو ایکس نشر می گردد. بعد از آسایش عدد جرمی تغییر نمی کند ولی از عدد اتمی یک واحد کم می شود. در واقع یک پروتون با گرفتن الکترون به یک نوترون تبدیل می گردد.



نیمه عمر این فرآیندها ممکن است سالها طول بکشد.

* فلونورسانس پرتو ایکس ثانویه:

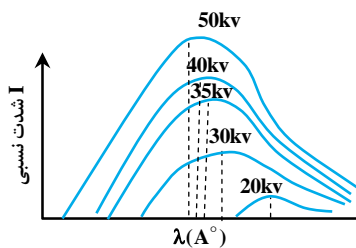
در این جا ترکیبی که در اثر پرتو X اولیه ای برانگیخته شده بود در اثر آسایش به حالت پایه، پرتو X ثانویه ای را نشر می کند. مزیت این روش آن است که پرتوهای ایکس ثانویه دارای طیف خطی می باشند و اگر پرتو اولیه ای که برای برانگیختگی به کار رفته بود دارای طیف پیوسته ای باشد، جزء پیوسته آن حذف می گردد. طیف های خطی به آنالیز بهتر و گزینش پذیری بالاتر منجر می گردند.

انواع طیف در X-ray

به طور کلی طیف های حاصل از منابع X-ray خطی، پیوسته و یا شامل خطوطی اند که روی طیف پیوسته سوار شده اند (یعنی هم خطی و هم پیوسته اند).

الف) طیف های پیوسته

این طیف ها ناشی از تغییر در انرژی جنبشی الکترون ها در برخورد به اتم های عنصر هدف (مانند لوله کولج) بوده که در نتیجه آن یک پرتو ایکس نشر می گردد. به علت تفاوت تغییرات انرژی از فوتونی به فوتون دیگر یک طیف پیوسته تولید می شود.



نکته ۱: λ_{\max} طیف تولید شده به ولتاژ شتاب دهنده بستگی دارد و مستقل از جنس عنصر هدف بوده که این وابستگی در تصویر مقابل نشان داده شده است.

نکته ۲: همانطور که مشخص است، افزایش ولتاژ موجب جابه جایی λ_{\max} به سمت طول موج های کوتاه تر شده است.

- حداکثر فرکانس یا پائین ترین حد طول موج (λ_{\min}) که می توان از یک طیف پیوسته پرتو X بدست آورد مربوط به حالتی است که تمام انرژی جنبشی الکترون شتاب داده شده صرف تولید پرتو X گردد و انرژی جنبشی آن بعد از برخورد صفر گردد (که احتمال آن صفر است) در این حالت فرکانس حد از قانون دوین- هانت (Duane-Hunt law) تبعیت می کند که:

$$h\nu_0 = \frac{hc}{\lambda_{\min}} = V.e \quad \text{شده} \quad \text{انرژی جنبشی الکترون شتاب داده شده}$$

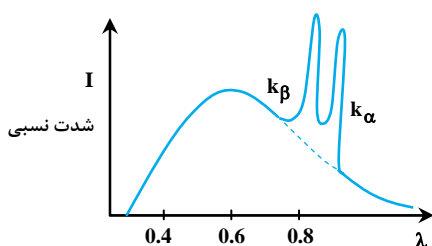
λ_{\min} : طول موج پرتو X خارج شده از منبع

$$\Rightarrow (\text{A})\lambda_{\min} = \frac{hc}{V.e} = \frac{12398}{V(V)}$$

که با قرار دادن سرعت نور در خلاء، ثابت پلانک و بار الکترون خواهیم داشت:

- طیف های پیوسته شامل اکثر طول موج ها بوده و در نتیجه ایجاد یک نور سفید یا تابش سفید (White radiation) می کند که به تابش ترمزی یا بروسترالنگ (Bremsstrahlung) موسوم اند.

ب) طیف های خطی: این طیف ها از انتقالات الکترونی مربوط به درونی ترین اوربیتال های اتمی یعنی کنده شدن الکترون از نزدیک ترین اوربیتال ها به هسته و تشکیل یون های برانگیخته حاصل می شود.



چنانچه ولتاژ شتاب دهنده از یک حد خاص که برای هر ترکیبی مقدار مشخص است بیشتر گردد، یک سری خطوط طیفی بر روی طیف پیوسته مشاهده می گردد که این خطوط بستگی به جنس عنصر هدف دارند و در نتیجه در آنالیز نمونه ارزشمندند. نمونه ای از این خطوط در طیف مولیبدن نشان داده شده است. در واقع هنگامی که ولتاژ از یک حد خاصی بالاتر رود، الکترون های شتاب داده شده دارای انرژی جنبشی کافی برای برهمکنش با الکترون های درونی ترین اوربیتال ها و اخراج آنها به منظور تولید اشعه ایکس خواهند بود.

نکته ۳: حداقل ولتاژ شتاب دهنده برای تولید خطوط طیفی با افزایش عدد اتمی عنصر به دلیل افزایش در اختلاف انرژی درونی ترین لایه و خارجی ترین لایه افزایش می یابد.



مدرسین شریف

فصل ششم

«طیف‌سنجی مادون قرمز و رامان»

درسنامه (I): مقدمه‌ای بر طیف‌سنجی مادون قرمز



نظریه طیف‌سنجی مادون قرمز

مقدمه

نخستین بار پرتو IR در سال ۱۸۰۰ به وسیله William Herschel کشف شد. در آن زمان استفاده از IR به دلیل کمبود دستگاه‌های مناسب جهت کار کمی و کیفی تنها به مطالعه حدود ۲۰ ترکیب آلی محدود می‌شد. در خلال جنگ جهانی دوم تولید اسپکترومترهای دو پرتوی و آشکارسازها و مونوکروماتورهای مناسب موجب گسترش این تکنیک و کاربرد وسیع آن شد. در سال‌های اخیر نیز ظهور دستگاه‌های IR مجهز به تبدیل فوریه (FT-IR) موجب کاربردهای وسیع این تکنیک، همراه با صحت و دقت مناسب و آنالیز طیف وسیعی از ترکیبات مختلف شده است.

ناحیه مادون قرمز شامل پرتوهای تابشی با گستره عدد موجی 12800 cm^{-1} تا 10 cm^{-1} یا طول موج‌های $0.78\text{ }\mu\text{m}$ تا $10^3\text{ }\mu\text{m}$ است. به طور کلی این ناحیه از طیف الکترومغناطیس را به سه ناحیه: ۱- IR نزدیک ۲- IR دور ۳- IR میانه، تقسیم‌بندی می‌کنند که مشخصات این سه ناحیه در جدول زیر آمده است. پرکاربردترین ناحیه IR مربوط به ناحیه با عدد موجی 4000 cm^{-1} تا 670 cm^{-1} می‌باشد.

ناحیه	$\lambda(\mu\text{m})$	$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$
IR نزدیک	۲/۵ تا ۰/۷۸	۴۰۰۰ تا ۱۲۸۰۰
IR میانه	۵۰ تا ۲/۵	۲۰۰ تا ۴۰۰۰
IR دور	۱۰۰۰۰ تا ۵۰	۱۰ تا ۲۰۰
اثر انگشت	۱۴/۳ تا ۸/۳	۷۰۰ تا ۱۲۰۰

ناحیه اثر انگشت: ناحیه‌ای از طیف است که در آن تفاوت‌های کوچک در ساختار یک مولکول منجر به تغییرات زیادی در طیف می‌گردد. در نتیجه این ناحیه از طیف برای هر مولکول منحصر به فرد بوده و تفاوت‌های بسیار ناچیز بین دو مولکول نیز در آن نمایان است. این ناحیه از طیف بسیار پیچیده و تفسیر آن مشکل است.

مثال ۱: نوفه $\frac{1}{f}$ (flicker noise) در کدام طیف‌سنجی دارای تأثیر تداخلی زیادتری می‌باشد؟

(۴) UV خلاء

(۳) اشعه X

(۲) UV

(۱) IR

پاسخ: گزینه «۱» نوفه $\frac{1}{f}$ که در آن فرکانس می‌باشد نشان می‌دهد که نوفه مورد نظر با فرکانس تابش رابطه عکس دارد یعنی هرچه فرکانس بالاتر

باشد نوفه کمتر است پس در IR که فرکانس کمتری دارد تداخل بیشتری ایجاد می‌کند.

گونه‌های فعال در IR

جذب تابش زیر قرمز دارای انرژی کافی برای انتقالات الکترونی نبوده و عمدتاً به انتقالات بین ترازهای ارتعاشی و چرخشی که اختلاف انرژی بین آن‌ها کم است، محدود می‌شوند. اما نکته مهم این است که تنها پیوندهایی از مولکول قادر به جذب تابش‌های زیر قرمزاند که اولاً فرکانس طبیعی ارتعاش یا چرخش



آن‌ها برابر فرکانس پرتو تابیده شده باشد و ثانیاً گشتاور دو قطبی (μ) پیوند در حین ارتعاش یا چرخش تغییر کند ($\frac{d\mu}{d\varepsilon} \neq 0$). به این ترتیب اگر بار جزئی روی اتم‌ها در یک پیوند بزرگ بوده و سرعت ارتعاش پیوند بالا باشد، سرعت تغییرات ممان دوقطبی بالا بوده و شدت جذب نیز بالاست و بالعکس.

- با توجه به مطالب بالا برای ترکیباتی نظیر CO_2 که در آن‌ها $\mu = 0$ بوده ولی در حین ارتعاش یا چرخش ممان دوقطبی آن تغییر می‌کند، پیک‌های جذبی IR مشاهده می‌گردد. اما برخی ترکیباتی نظیر O_2 و H_2 و Cl_2 که برای آنها هیچ تغییر خالصی در ممان دوقطبی در خلال ارتعاش یا چرخش رخ نمی‌دهد در IR فعال نیستند.

- از آن جا که هر پیوند دارای فرکانس ارتعاش طبیعی مخصوص خود بوده، هیچ گاه دو مولکول مختلف طیف مادون قرمز کاملاً یکسانی نخواهند داشت. بدین ترتیب می‌توان از IR برای شناسایی مولکول‌ها و به دست آوردن اطلاعات لازم راجع به ساختمان مولکول‌ها و پیوندها استفاده کرد. اما معمولاً IR به تنهایی قادر به شناسایی کامل مولکول نبوده و اطلاعات به دست آمده از آن باید با سایر روش‌های مولکولی همراه گردد.

شرط فعال بودن مولکول در IR داشتن ممان دوقطبی نیست، بلکه کافی است که برآیند بردارهای ممان دوقطبی مربوط به ارتعاش یا چرخش پیوندها مخالف صفر باشد.

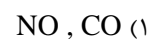
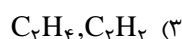
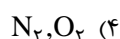
کلمه مثال ۲: کدام یک از ترکیبات زیر در طیف‌سنجی IR فعال نیست؟

(آزاد ۸۴)



پاسخ: گزینه «۳» ترکیباتی در IR فعالند که دارای ممان دو قطبی باشند و به عبارتی برآیندهای بردار ممان دو قطبی آن‌ها حداقل در یکی از حالات ارتعاشی یا خمشی مخالف صفر باشد. از بین مولکول‌های مذکور، مولکول H_2 تنها دارای یک مُد ارتعاشی می‌باشد که بردار ممان دو قطبی آن برابر صفر بوده و در IR فعال نمی‌باشد.

کلمه مثال ۳: برای اندازه‌گیری کدام یک از جفت ترکیبات زیر می‌توان از دستگاه IR بدون هیچ نوع سیستم تک‌فام‌کننده‌ای استفاده کرد؟ (سراسری ۸۵)



پاسخ: گزینه «۳» ترکیبات دو اتمی جور هسته مانند O_2 ، N_2 و... را نمی‌توان توسط روش IR مورد بررسی قرار داد چون در IR فعال نیستند. پس گزینه ۴ نادرست است. گستره فرکانس جذب برای $\text{C} \equiv \text{C}$ در ناحیه $2100 - 2260$ و برای $\text{C} = \text{C}$ در ناحیه $1610 - 1680$ هرگز قرار دارد که خیلی با همدیگر متفاوت است پس برای اندازه‌گیری مخلوط آلکن و آلکین نیازی به سیستم تک‌فام‌کننده نیست.

پاسخ ۲: $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}}$ برای ترکیبات استیلنی، k ، 10^2 تا 10^3 برابر بزرگتر از k برای ترکیبات اتیلنی می‌باشد پس فرکانس دو ترکیب خیلی با

یکدیگر متفاوت است. برای ترکیبات گزینه «۱» و «۲» مرتبه پیوند برای هر جفت ترکیب یکسان است پس مقدار k نیز برای دو ترکیب مشابه است پس فرکانس مربوطه نزدیک یکدیگر خواهند بود.

ارتعاشات مولکولی

تعداد مدهای ارتعاشی

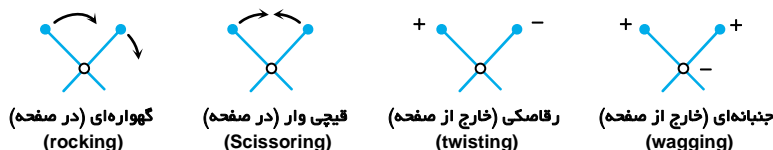
برای یک مولکول N اتمی، $3N$ درجه وجود دارد که 3 درجه آزادی آن مربوط به حرکات انتقالی و در صورت خطی بودن مولکول 2 درجه آزادی و در صورت غیرخطی بودن آن 3 درجه آزادی مربوط به انتقالات چرخشی خواهد بود. به این ترتیب درجه آزادی ارتعاشی برای یک مولکول خطی $(3N - 5)$ و برای یک مولکول غیرخطی $(3N - 6)$ خواهد بود.

حرکات ارتعاش در مولکول به طور کلی به دو دسته تقسیم می‌گردند.

۱- ارتعاشات خمشی (Bending Vibration) ۲- ارتعاشات کششی (Stretching Vibration)

الف) ارتعاشات خمشی: این ارتعاشات شامل تغییر در زاویه دو پیوند بوده و می‌توانند به حالت‌های زیر باشند.

حالت + و - : به ترتیب مربوط به حرکات عمود بر صفحه و به سمت خارج صفحه و داخل صفحه می‌باشند.



ب) ارتعاشات کششی: شامل تغییر پیوسته در فاصله بین اتم‌ها در راستای محور پیوند است.

برای مولکول‌هایی که تنها شامل دو اتم هستند، تنها ارتعاشات کششی امکان‌پذیر است.



مدرسارن شریف

فصل هفتم

« طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته NMR Spectroscopy »

در NMR نیز همانند سایر روش‌های طیف بینی نظیر IR و UV با اختلاف انرژی بین دو حالت مختلف انرژی سرو کار داریم. لیکن برخلاف سایر روش‌ها بجای الکترون‌ها هسته اتم‌ها در فرآیند جذب درگیر هستند.

درسنامه (۱): تشریح NMR از دیدگاه مکانیک کوانتومی و کلاسیک

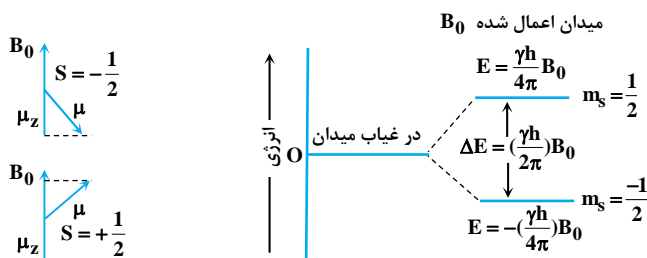
مقدمه

برخی از هسته‌های اتم‌ها دارای خاصیت اسپین‌اند. یعنی عدد کوانتومی اسپین هسته آنها (I) مخالف صفر می‌باشد. چنین هسته‌هایی دارای عدد جرمی فرد یا عدد اتمی فرد یا هر دو اند. نظیر ^1H , ^{13}C , ^{15}P , ^{19}F که $I = \frac{1}{2}$ دارند.

تعداد حالات اسپین مجاز برای چنین هسته‌هایی برابر $2I + 1$ است که در غیاب میدان خارجی دارای انرژی یکسانی می‌باشند. از آنجایی که هسته ذره‌ای باردار است و هر ذره باردار متحرک در حضور میدان خارجی تولید یک میدان مغناطیسی می‌کند زمانی که چنین هسته‌هایی در یک میدان مغناطیسی خارجی قرار می‌گیرند به گونه‌ای رفتار می‌کنند که گویی حول یک محور در حال چرخش‌اند. بنابراین چنین هسته‌هایی دارای گشتاور مغناطیسی (μ) می‌باشند که بوسیله بار و اسپین آن تولید می‌گردد.

در حضور یک میدان مغناطیسی خارجی مناسب، حالت اسپین دژنره به $2I + 1$ تراز انرژی کوانتیده شکافته

می‌شود. به عنوان مثال برای هسته هیدروژن با $I = \frac{1}{2}$ خواهیم داشت.



مثال ۱: کدامیک از هسته‌های زیر طیف NMR ندارند؟



پاسخ: گزینه «۴» برای آنکه هسته‌ای در NMR فعال باشد، باید دارای عدد کوانتومی اسپین مخالف صفر باشد، یعنی دارای عدد اتمی فرد، عدد جرمی فرد و یا هر دو باشد. در مورد $^{16}_8\text{O}$ عدد اتمی و عدد جرمی زوج می‌باشد و در نتیجه در NMR طیف ندارد.

(سراسری ۸۲)

مثال ۲: کدام هسته نمی‌تواند توسط روش رزونانس مغناطیسی هسته مورد مطالعه قرار گیرد؟



پاسخ: گزینه «۴» اتمی نمی‌تواند توسط روش مغناطیسی هسته (NMR) مورد مطالعه قرار گیرد که هم عدد اتمی و هم عدد جرمی آن زوج باشد مانند گوگرد ۳۲ یا $^{32}_{16}\text{S}$ ولی $^{14}_7\text{N}$ عدد اتمی آن فرد است.



کلمه مثال ۳: عدد کوانتم اسپین هسته فعال مغناطیسی X برابر $\frac{5}{2}$ است. تعداد ترازهای انرژی و انتقالات مجاز و نوارهای جذبی مشاهده شده برای این

هسته در یک محیط شیمیایی و در حضور یک میدان مغناطیسی به ترتیب برابر است با:

(سراسری ۸۳)

۲ و ۶ و ۴ (۴)

۱ و ۵ و ۳ (۳)

۳ و ۱ و ۵ (۲)

۳ و ۱ و ۶ (۱)

$$2S + 1 = 6 \Rightarrow \text{تعداد تراز} = 2 \times \frac{5}{2} + 1 = 6$$

پاسخ: گزینه «۳»

پس گزینه ۲ و ۴ حذف می‌شوند از بین گزینه ۱ و ۳ گزینه ۳ درست است، چون تعداد نوارهای جذبی برابر است با ۱. زیرا فاصله بین نوارها یکسان است پس یک نوار جذبی می‌بینیم.

جذب انرژی

ممان مغناطیسی ذرات در حضور میدان مغناطیسی خارجی طوری جهت‌گیری می‌کند که محور اسپین آن در جهت میدان خارجی باشد ($S = +\frac{1}{2}$)، زیرا در این حالت به سطح انرژی پایین‌تری دست می‌یابد. پدیده رزونانس مغناطیسی زمانی اتفاق می‌افتد که هسته‌های هم‌جهت با میدان اعمال شده انرژی جذب کرده و جهت ممان مغناطیسی اسپین خود را نسبت به آن میدان تغییر دهند ($S = -\frac{1}{2}$). اختلاف انرژی سطوح مغناطیسی هسته‌ها در محدوده فرکانس‌های رادیویی (۱/۰ تا ۱۰۰ مگا هرتز) قرار دارد. در عمل، این اختلاف انرژی تابع قدرت میدان مغناطیسی اعمال شده (B_0) و نوع هسته می‌باشد. نسبت گشتاور مغناطیسی به گشتاور زاویه‌ای برای هر هسته مقدار ثابتی موسوم به نسبت ژیرومغناطیسی (γ) است.

- ارتباط بین سطوح انرژی و فرکانس تابش جذب شده توسط رابطه زیر بیان می‌گردد.

B_0 : قدرت میدان مغناطیسی اعمال شده (تسلا (T))

M: گشتاور مغناطیسی اسپین

μ : گشتاور مغناطیسی هسته

I: گشتاور زاویه‌ای اسپین

γ : نسبت ژیرومغناطیسی ($\frac{\text{rad}}{\text{T.S}}$)

$$E = -M \left(\frac{\mu h}{2\pi I} \right) B_0$$

$$(\text{gyromagnetic ratio}) \gamma = \left(\frac{\text{nuclear magnetic momentum}}{\text{spin angular momentum}} \right) = \left(\frac{\mu}{I} \right)$$

$$\Delta E = h\nu = \left(+\frac{1}{2} \left(\frac{\mu h}{2\pi I} \right) B_0 \right) - \left(-\frac{1}{2} \left(\frac{\mu h}{2\pi I} \right) B_0 \right) = \left(\frac{\mu h}{2\pi I} \right) B_0 = \left(\frac{\gamma h}{2\pi} \right) B_0$$

برای هسته اتم هیدروژن با توجه به رابطه بالا خواهیم داشت:

فرکانس تابش جذب شده توسط هسته اتم هیدروژن:

$$\nu = \left(\frac{\mu B_0}{2\pi I} \right) = \left(\frac{\gamma B_0}{2\pi} \right)$$

کلمه مثال ۴: چنانچه در یک دستگاه $^1\text{H-NMR}$ ، قدرت آهنربای تولید کننده میدان برابر $11/75\text{T}$ باشد. فرکانس جذب هسته پروتون کدام است؟

$$\left(\frac{\text{rad}}{\text{T.S}} \right) \text{H} = 2/675 \times 10^8 \text{ (نسبت ژیرومغناطیسی)}$$

۶۰۰MHz (۴)

۵۰۰MHz (۳)

۴۰۰MHz (۲)

۹۰MHz (۱)

پاسخ: گزینه «۳» با توجه به رابطه $\nu = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$ خواهیم داشت:

$$\nu = \frac{2/675 \times 10^8 (\text{rad.T}^{-1}.\text{S}^{-1})(11/75\text{T})}{2\pi} \approx 5 \times 10^8 \text{ Hz} = 500\text{MHz}$$

توزیع ذرات بین حالت‌های کوانتومی مغناطیسی

سطوح انرژی مختلف در غیاب یک میدان مغناطیسی دژنره می‌باشند. در نتیجه تعداد هسته‌هایی که در $S = +\frac{1}{2}$ و $S = -\frac{1}{2}$ قرار دارند برابر بوده و به این ترتیب هیچ انتقالی رخ نمی‌دهد. با استفاده از رابطه توزیع بولتزمن می‌توان نشان داد که حتی در حضور یک میدان قوی اختلاف انرژی بین حالات اسپینی بسیار کم است به گونه‌ای که دانسیته هسته‌های موجود در حالت اسپینی پایین‌تر، که تعیین کننده میزان انتقال و شدت سیگنال‌هاست، تنها اندکی بیشتر از دانسیته ذرات در حالت اسپینی بالاتر است. به این ترتیب ممکن است که پس از گذشت زمان کوتاهی از جذب، دانسیته ذرات موجود در ۲ تراز برابر شده و هیچگونه سیگنالی مشاهده نگردد. به این وضعیت اشباع شدن گویند.



مدرسان شریف

فصل هشتم

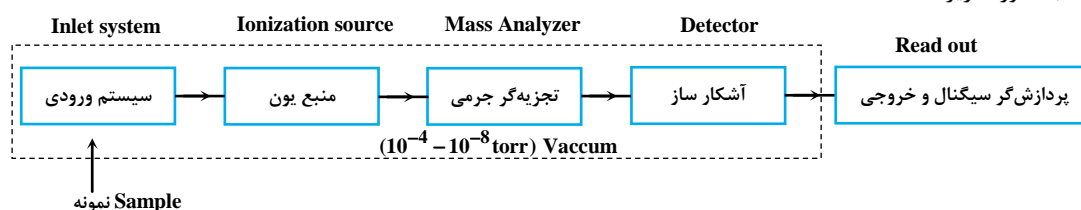
«طیف سنج جرمی Mass Spectroscopy»

روش‌های طیف سنجی جرمی یکی از گسترده‌ترین و پرکاربردترین زمینه‌های آنالیز دستگاهی است که به سرعت در حال پیشرفت است. اهمیت این تکنیک به توانایی این تکنیک در جداسازی گونه‌های مختلف آلی و معدنی، توانایی آنالیز کیفی و کمی آنها و حتی توانایی در جداسازی ایزوتوپ‌های اتم‌ها در یک نمونه برمی‌گردد. اصول جداسازی و آنالیز گونه‌ها در طیف‌سنجی جرمی براساس تبدیل ترکیبات یک نمونه به یون‌ها (معمولاً مثبت اتمی یا مولکولی تک بار) و جداسازی این یون‌ها براساس نسبت جرم به بار یون ($\frac{m}{e}$) و تحرک آنها در میدان‌های الکتریکی و مغناطیسی است.

درسنامه (۱): دستگاه‌وری طیف‌سنج جرمی



شمای کلی دستگاه به صورت زیر است.



سیستم ورودی

مقدار خیلی کم از نمونه (میکرومول) را به درون طیف سنج جرمی وارد می‌کنند تا نمونه در آنجا به یون‌های گازی تبدیل گردد. معمولاً این فرایند توسط تبخیر نمونه‌های جامد و مایع صورت می‌گیرد.

منبع یون

اجزاء نمونه را توسط بمباران با الکترون‌ها، یون‌ها، مولکول‌ها یا فوتون‌ها و روش‌های دیگر به یون تبدیل می‌کند (معمولاً تبدیل به یون‌های مثبت می‌کند).

تجزیه‌گر جرمی

نقش آن مشابه نقش طول موج‌گزین‌ها (تکفامسازها) در دستگاه‌های نوری است. اما در این جا جداسازی براساس نسبت جرم به بار صورت می‌گیرد.

آشکار ساز

نقش آن آشکارسازی باریکه‌های یونی جدا شده براساس ($\frac{m}{e}$) و تبدیل آنها به سیگنال‌های الکتریکی است.

نکته ۱: همان‌طور که در شکل بالا مشخص است، تفاوت ویژه طیف سنج‌های جرمی با دستگاه‌های نوری دیگر وجود سیستم خلاء است که به جز خروجی داده‌ها، باقی اجزاء دستگاه به آن متصل هستند. از سیستم خلاء به منظور جلوگیری از برهم‌کنش ذرات باردار، از جمله الکترون‌های موجود در دستگاه، با اجزاء اتمسفر و از بین رفتن یون‌ها استفاده می‌شود. وجود سیستم خلاء در دستگاه‌های جرمی موجب افزایش قیمت آنها شده است.

(سراسری ۹۵)

مثال ۱: کدام عبارت صحیح است؟

- ۱) اسپکتروفتومتری IR قادر به تشخیص همولوگ‌هاست ولی قادر به تمییز ایزومرها نیست.
- ۲) اسپکتروفتومتری IR قادر به تشخیص همولوگ‌ها و ایزومرهاست.
- ۳) اسپکترومتری جرمی قادر به تشخیص همولوگ‌هاست و اسپکتروفتومتری IR قادر به تشخیص ایزومرهاست.
- ۴) اسپکترومتری جرمی قادر به تشخیص همولوگ‌ها و ایزومرهاست.

پاسخ: گزینه «۳» اسپکتروفوتومتری IR قادر به تشخیص ایزومرها و گروه‌های عاملی است؛ در حالی که اسپکترومتری جرمی علاوه بر این که قادر به تشخیص گروه‌های عاملی می‌باشد، قادر به تشخیص همولوگ‌ها نیز است.

سیستم‌های ورودی نمونه

برای اینکه فرآیند یونیزاسیون و شتابدهی یون‌ها به طور موفقیت آمیزی انجام گیرد، تمام گونه‌ها باید در ابتدا به حالت گازی تبدیل شوند که این عمل از طریق گرما دادن گونه‌ها توسط یک هیتر (معمولاً تا دمای 900°C) در سیستم ورودی امکانپذیر است. اما به دلیل تفاوت در فراریت و پایداری گرمایی گونه‌های مختلف در برابر تجزیه شدن توسط گرما، سیستم‌های ورودی پیمانهای و مستقیم بوجود آمد.

سیستم ورودی پیمانهای (Batch inlet)

جزء ساده‌ترین سیستمها هستند که در آنها ابتدا نمونه در بیرون منبع یونش تبخیر می‌گردد (به دلیل وجود خلاء 10^{-4} torr در دماهای کمتر تبخیر می‌گردد) و سپس وارد محفظه منبع یونش می‌شود. از این سیستم برای نمونه‌های گازی و مایع با نقطه جوش تا حدود 500°C استفاده می‌شود.

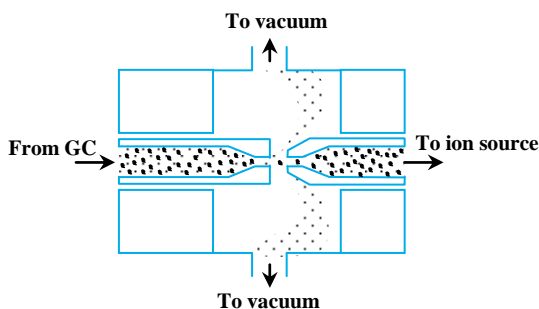
سیستم ورودی مستقیم (Direct inlet)

از این سیستم معمولاً برای جامدات و مایعات نافرار و ترکیباتی که از لحاظ گرمایی ناپایدارند و در دمای تبخیر قابلیت تجزیه شدن دارند، استفاده می‌شود. در سیستم ورودی مستقیم، نمونه بوسیله یک لوله موئین، سیم باریک یا یک فنجان به سمت منبع یونش هدایت می‌گردد و عمل سرد و گرم کردن روی لوله موئین یا فنجان صورت می‌گیرد. خلاء 10^{-8} torr ایجاد شده نیاز به دماهای بسیار کمتر را فراهم می‌کند و امکان مطالعه ترکیبات ناپایدار و نافرار گرمایی نظیر کربوهیدرات‌ها و پلیمرها و ... را فراهم می‌کند.

نکته ۲: زمانی که مقدار نمونه محدود است (در حد نانوگرم) از تکنیک ورودی مستقیم می‌توان استفاده کرد.

* یکی از ویژگی‌های تکنیک طیف‌سنجی جرمی که به آن توانایی‌های بالایی را می‌بخشد، قابلیت کوپل شدن این تکنیک با تکنیک‌های دیگر جداسازی و شناسایی، نظیر ICP/Mass، کروماتوگرافی (GC/Mass, LC/Mass)، جرقه (SMS) و ... می‌باشد.

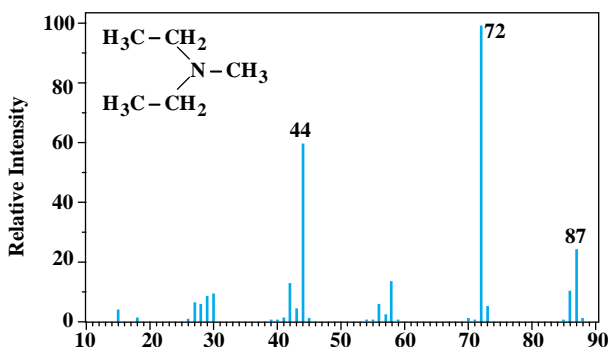
* اما برای اتصال این دستگاهها به یکدیگر نیاز به قطعات واسط گوناگونی است. به عنوان مثال در اتصال GC به Mass، وجود گاز حامل موجود در GC موجب رقیق‌تر شدن نمونه خروجی و کاهش حساسیت در اندازه‌گیری‌های آن توسط تکنیک Mass می‌گردد. برای جدا کردن قسمت عمده این گاز حامل از آنالیت، از یک جداکننده فورانی (جداکننده جت) به صورت مقابل استفاده می‌گردد.



در این وسیله گازهای خروجی از GC از یک جت جداکننده تمام شیشه‌ای عبور داده می‌شوند که سبب می‌گردد اندازه حرکت مولکول‌های سنگین آنالیت افزایش یابد، به طوری که 50% یا بیشتر از آنها در یک مسیر کم و بیش مستقیم به سمت جدا کننده حرکت می‌کند. در مقابل اتم‌های سبک گاز حامل توسط خلاء از مسیر مستقیم منحرف شده و به این ترتیب به خارج از پمپ هدایت می‌شوند.

هم‌چنین تکنیک ICP که توانایی اتمسازی گونه‌های دیرگداز و یونیزاسیون آنها را دارد می‌تواند از طریق یک واسط که سبب انبساط و سرد شدن گاز موجود در پلازما می‌شود، به دستگاه Mass متصل گردد. ICP/Mass توانایی بالایی در تشخیص و تفکیک گونه‌ها و آنالیز کیفی و کمی آنها دارد. این تکنیک از حد تشخیص مناسبی بهره‌مند است ($DL \approx \text{ppb}$). حد تشخیص ICP/Mass مشابه تبخیرکننده الکتروگرمایی (ETV) بوده و امکان آنالیز سریع و همزمان چند عنصر با آن وجود دارد. تقریباً تمام عناصر جدول تناوبی را می‌توان توسط ICP/Mass شناسایی کرد.

طیف جرمی



مهمترین استفاده از طیف‌سنجی جرمی شناسایی مولکول‌ها و تعیین ساختمان آنها می‌باشد. هر مولکول دارای الگوی قطعه‌قطعه شدن مخصوص به خود بوده که آن را از گونه‌های دیگر متمایز می‌کند.

یک طیف جرمی به صورت فراوانی نسبی هر یک از قطعات تولید شده بر

حسب نسبت $\frac{m}{z}$ آنها ($z = q.e$) نمایش داده می‌شود. تصویر مقابل طیف

جرمی $\text{CH}_3 - \text{N}(\text{Et})_2$ را نشان می‌دهد.



مدرسارن شریف

فصل نهم

« روش‌های جداسازی (Separation Methods) »

هدف از روش‌های جداسازی جدا کردن گونه آنالیت از سایر گونه‌های تداخل‌کننده یا مزاحم می‌باشد که رسیدن به این هدف از طریق حذف گونه یا گونه‌های مزاحم یا جدا کردن گزینشی آنالیت میسر می‌شود. اساس روش‌های جداسازی وجود اختلاف در خواص فیزیکی یا شیمیایی آنالیت با سایر گونه‌ها می‌باشد. از مهمترین روش‌های جداسازی می‌توان به روش‌های رسوبی، استخراج، تقطیر، الکترولیز، تعویض یون و روش‌های مختلف کروماتوگرافی اشاره کرد. با روش‌های رسوبی و الکترولیز در فصول قبل آشنا شدیم، در این فصل به معرفی روش‌های استخراج و کروماتوگرافی می‌پردازیم.

درسنامه (۱): جداسازی با استخراج

مقدمه

استخراج از معمولی‌ترین روش‌های جداسازی است که اساس آن تعادل توزیع جسم بین دو مایع غیرقابل امتزاج می‌باشد. حالت معمول این روش استخراج گونه یا گونه‌های موردنظر از محلول آبی و توسط یک حلال آلی است که در نتیجه آن یونهای غیرآلی و ترکیبات قطبی اساساً در فاز آبی باقی می‌مانند و ترکیبات غیرقطبی در فاز آلی توزیع می‌شوند. تفاوت دانسیته بین دو فاز سبب می‌گردد تا جداسازی دو فاز به راحتی امکانپذیر باشد. پارامترهای مختلفی نظیر pH محلول، عوامل استخراج‌کننده، غلظت گونه‌ها، سرعت استخراج و ... می‌توانند بر گزینش‌پذیری و جداسازی هر چه بهتر گونه‌ها تأثیر گذار باشند.

ثابت توزیع (k_d)

برای یک سیستم معین حلال‌ها، ثابت توزیع برابر نسبت فعالیت گونه‌ها در دو فاز است. بنابراین برای استخراج از فاز آبی با یک حلال آلی، ثابت

$$k_d = \frac{a_2}{a_1} = \frac{[A]_2}{[A]_1} \quad k_d = \frac{[A]_{org}}{[A]_{aq}} \quad \begin{array}{c} \text{فاز آلی} \\ \uparrow \\ \text{فاز آبی} \\ \downarrow \\ \text{فاز آبی} \end{array}$$

توزیع برابر است با:

نکته ۱: برای یک سیستم معین حلال‌ها k_d به دما وابسته است.

توجه: معادله فوق در صورتی صادق است که جزء حل شونده به یک شکل وجود داشته باشد و واکنش‌های تفکیک یا پلیمریزاسیون و کمپلکس شدن رخ ندهد.

نسبت توزیع (D)

در صورتی که واکنش‌های گوناگون اعم از تفکیک، پلیمر یا کمپلکس شدن و ... در محلول رخ دهد، از نسبت توزیع (D) به جای ثابت توزیع (k_d) در محاسبات استفاده می‌گردد.

$$D = \frac{C_1}{C_2} = \frac{\sum [A]_{org}}{\sum [A]_{aq}}$$

در رابطه مقابل، C_2 غلظت تجزیه‌ای گونه در فاز آلی است که برابر مجموع غلظت‌های فرم‌های مختلف از گونه در فاز آلی بوده و C_1 نیز غلظت تجزیه‌ای گونه در فاز آبی است که برابر مجموع غلظت‌های فرم‌های مختلف از گونه در فاز آبی می‌باشد.

توجه: نسبت توزیع به شرایط تجربی بستگی دارد و کنترل مقدار آن با تغییر شرایط اساس بسیاری از روش‌های جداسازی است.

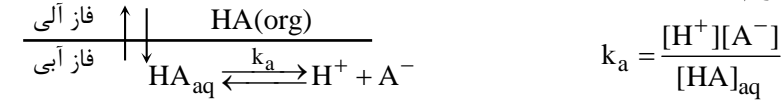


تأثیر واکنش‌های مختلف بر نسبت توزیع (D)

از آنجایی که طی فرآیند استخراج توزیع مجموع گونه‌ها بیشتر مدنظر است تا توزیع یک گونه، بدست آوردن روابطی که مقدار D را در حالت تعادلات چندگانه به عنوان تابعی از غلظت‌های مشخص و ثابت تعادلات بیان کند می‌تواند بسیار مفید باشد.

تأثیر pH بر استخراج اسید ضعیف HA

برای اسید ضعیف HA با ثابت تفکیک k_a (در آب) که بین حلالی آلی و آبی توزیع می‌شود، در صورتی که اسید موردنظر در فاز آلی، تفکیک یا پلیمر نشود و تنها به فرم HA و با نسبت توزیع k_d وجود داشته باشد داریم:



$$D = \frac{\sum [\text{HA}]_{\text{org}}}{\sum [\text{HA}]_{\text{aq}}} = \frac{[\text{HA}]_{\text{org}}}{[\text{HA}]_{\text{aq}} + \frac{[\text{HA}]_{\text{org}}}{k_a} \left(\frac{1}{[\text{H}^+]} \right)} = \left(\frac{[\text{HA}]_{\text{org}}}{[\text{HA}]_{\text{aq}}} \right) \left(\frac{1}{1 + \frac{k_a}{[\text{H}^+]}} \right)$$

غلظت تجزیه‌ای HA در فاز آبی

با توجه به اینکه $\frac{[\text{HA}]_{\text{org}}}{[\text{HA}]_{\text{aq}}} = k_d$ می‌باشد، فرم معادله به صورت زیر تغییر می‌کند:

$$D = k_d \left(\frac{1}{1 + \frac{k_a}{[\text{H}^+]}} \right) = k_d \left(\frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + k_a} \right)$$

با توجه به رابطه فوق مقدار نسبت توزیع (D) در محلول‌های اسیدی و بازی قوی برابر است با:

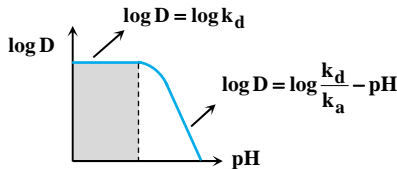
$$[\text{H}^+] \gg k_a \Rightarrow D = k_d \left(\frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]} \right) = k_d \Rightarrow \log D = \log k_d$$

در محلول‌های اسیدی قوی:

$$[\text{H}^+] \ll k_a \Rightarrow D = k_d \left(\frac{[\text{H}^+]}{k_a} \right) = \frac{k_d}{k_a} \Rightarrow \log D = \log \frac{k_d}{k_a} - \text{pH}$$

در محلول‌های قلیایی قوی:

* به این ترتیب نمودار $\log D$ بر حسب pH محلول برای استخراج اسید ضعیف، به صورت مقابل است.



نکته ۲: با توجه به نمودار، استخراج اسید ضعیف به فاز آلی در pH‌های پایین‌تر با راندمان بهتری صورت می‌پذیرد (ناحیه هاشور زده).

مثال ۱: در فرآیند استخراج یک اسید ضعیف با ثابت تفکیک K_a از فاز آبی به فاز آلی رابطه بین $\frac{1}{D}$ و $\frac{1}{[\text{H}^+]}$ خطی است. K_D تعاریف

(سراسری ۸۵)

متعارف خود را دارند. همه عبارات زیر صحیح‌اند به جز:

(۲) عرض از مبدأ این خط برابر با $\frac{1}{K_D}$ است.

(۱) در محیط‌های خیلی اسیدی $D = K_D$ است.

(۴) شیب این رابطه خطی برابر با $\frac{1}{K_a \cdot K_D}$ است.

(۳) شیب این رابطه خطی برابر با $\frac{K_a}{K_D}$ است.

پاسخ: گزینه «۴» برای استخراج گونه‌های اسیدی رابطه زیر وجود دارد:

$$D: \text{نسبت توزیع, } K_a: \text{ثابت تفکیک اسیدی و } K_D: \text{ضریب تقسیم } \frac{1}{D} = \frac{1}{K_D K_a [\text{H}^+]} + \frac{1}{K_D}$$

عرض خط حاصل: $\frac{1}{K_D}$ و شیب آن: $\frac{1}{K_a \cdot K_D}$ می‌باشد.

تأثیر pH بر استخراج باز ضعیف B

برای باز ضعیف نیز مشابه اسید ضعیف، در صورتی که گونه باز B در فاز آلی تنها به فرم B حضور داشته باشد خواهیم داشت:

