

# شیمی تجزیه دستگاهی

درس به همراه نمونه سوالات امتحانی



## INSTRUMENTAL CHEMISTRY

# ایران پویش

سامانه علمی، پژوهشی، آموزشی و مشاوره ای

مرجع تالیف و گرد آوری محتوای آموزشی، جزوات  
و نمونه سؤالات دانشگاه های برتر کشور

ارائه دهنده خدمات پژوهشی به اساتید و دانشجویان

وبسایت: [iranpuyesh.ir](http://iranpuyesh.ir)

ایمیل: [support@iranpuyesh.ir](mailto:support@iranpuyesh.ir)

تلگرام پشتیبانی علمی: [@IranPuyesh\\_Support](https://t.me/IranPuyesh_Support)



شیمی تجزیه دستگاهی

---

Instrumental Chemistry

## قسمت سوم: آنالیز دستگاهی

### فصل اول: طیف سنجی مرئی - ماوراء بنفش

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

### فصل دوم: طیف سنجی مادون قرمز

- ۱-۲- مادون قرمز نزدیک..... ۲۶۲
- ۲-۲- مادون قرمز دور..... ۲۶۳
- ۳-۲- مادون قرمز میانی..... ۲۶۳
- ۴-۲- ترکیبات فعال در IR..... ۲۶۳
- ۵-۲- تئوری IR..... ۲۶۵
- ۶-۲- دستگاه IR..... ۲۶۶
- ۱-۶-۲- منابع تابش در IR..... ۲۶۶

- ۲۶۷.....۲-۶-۲- منوکروماتور.....
- ۲۶۷.....۳-۶-۲- دتکتورها.....
- ۲۶۹.....۷-۲- نمونه ها در روش IR.....
- ۲۷۰.....۸-۲- طیف IR.....
- ۲۷۱.....۹-۲- تست های طبقه بندی شده.....

### فصل سوم: روش طیف سنجی تبدیل فوریه

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

### فصل چهارم: اسپکتروسکوپی اتمی

- ۲۸۱.....۱-۴- روش های اتمی کردن نمونه.....
- ۲۸۱.....۱-۱-۴- استفاده از شعله.....
- ۲۸۲.....۲-۱-۴- کوره گرافیتی.....
- ۲۸۴.....۳-۱-۴- پلاسما.....
- ۲۸۵.....۴-۱-۴- قوس الکتریکی.....
- ۲۸۵.....۵-۱-۴- جرقه الکتریکی.....
- ۲۸۶.....۲-۴- منشأ طیف های اتمی.....
- ۲۸۷.....۳-۴- قانون بولتزمن.....
- ۲۸۷.....۴-۴- اصول دستگاهی.....

# فصل اول

## طیف سنجی مرئی - ماوراء بنفش UV - Vis

### ۱-۱- اسپکتروفتومتری

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

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

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

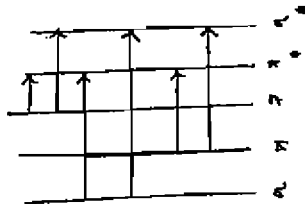
۳- از 400-800 nm مرئی visible

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

### ۱-۲- برانگیختگی الکترونی

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

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



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

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

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

### ۱-۳- اصول طیف‌سنجی جذبی

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

در این مورد، دو قانون وجود دارد:

۱) Beer Law

$$A = k_1 C \Rightarrow \text{غلظت} \propto \text{جذب} A$$

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

از ادغام دو قانون فوق قانون بیرلامبرت نتیجه می‌شود:

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

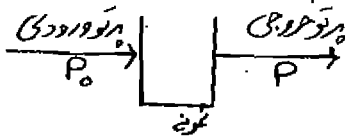
$$\epsilon : \text{ضریب جذب مولی} \frac{\text{lit}}{\text{mol.cm}} \quad b : \text{ضخامت سل} \text{ cm} \quad C : \text{غلظت} \frac{\text{mol}}{\text{lit}}$$

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

$$A = a b c$$

a: ضریب خاموشی

شرط جذب بودن نمونه  $P_0 > P$



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

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

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

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

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

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

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

## ۴-۱- تأثیر حلال بر طیف‌سنجی UV - Vis

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

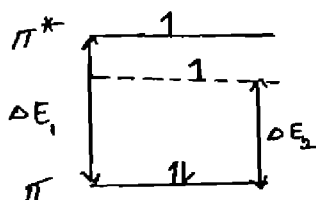
سه نوع از تأثیرات حلال بر نتایج این طیف‌سنجی دیده می‌شود:

۱- حلال مورد استفاده باید در ناحیه مورد مطالعه کاملاً شفاف باشد. زیرا هرگونه جذب توسط حلال موجب خطایی مثبت در اندازه‌گیری خواهد شد. حلال‌هایی که پیوندهای دوگانه یا جفت الکترون‌های غیرپیوندی ندارند، برای این نوع طیف‌سنجی کاملاً مناسبند. مثل  $\text{H}_2\text{O}$ ،  $\text{CCl}_4$ ،  $\text{CH}_3\text{OH}$  و ...

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

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

انرژی این تراز را کاهش دهد.



$$\Delta E_2 < \Delta E_1$$

$$\lambda_2 < \lambda_1$$



برای تهیه کامل این جزوه به صفحه محصول (لینک زیر) مراجعه فرمایید:

<https://iranpuyesh.ir/products/instrumental-chemistry-pamphlet/>