



استاد درس : دکتر رهبر

شماره جلسه : ۲

تاریخ : ۹۷/۷/۷ 🌞

نویسندگان : راضیه شفیعی - پریسا الهی

خلاصه جلسه قبل:

متدهای شیمی تجزیه که روش های کیفی و کمی را در بر میگیرند به دو روش دسته بندی می شوند. ① روش های کلاسیک یا قدیمی. ② روش های دستگاهی

روش های قدیمی مراحل مختلفی داشتند تا مواد را شناسایی کنیم و ۹۵٪ آن ها مبتنی بر روش ها یا واکنش های شیمیایی بودند. مثل تیتراسیون (واکنش بین آنالیت و تیترانت)

روش های دستگاهی در اوایل قرن ۲۰ بر مبنای قوانین فیزیکی شکل گرفت. مثل پتانسیل ، جریان ، جذب نور ، تفرق نور ، انکسار نور ، چرخش نور ، پدیده رادیواکتیو و

تقسیم بندی عمده در روش های دستگاهی:

الف) جداسازی دستگاه و اندازه گیری اتم ها این ترم این روش میفونیم

ب) اندازه گیری دستگاه برای مولکول ها

در اندازه گیری اتم ها مهمترین شاخه ، روش های اپکترو فوتومتری اتمی است که خود به سه شاخه تقسیم می شود:

۱) Optical - با پدیده نور سر و کار داریم ۲) Mass - با جرم اتم سروکار داریم ۳) X-ray با اشعه X سروکار داریم.

بررسی روش های طیف سنجی اپتیکال اتمی:

این روش در ناحیه $200-400\text{ nm}$ uv و ناحیه $400-800\text{ nm}$ مربوط به طول موج مرئی استفاده می شوند. هم شناسایی کیفی و هم شناسایی کمی را بوسیله این روش ها می توان انجام داد. حدود ۷۰ عنصر را می توان شناسایی کرد من جمله فلزات و شبه فلزات. حساسیت کاربردی آن ها در محدوده ppm ، ppb و ppt است. این روش ها بسیار سریع هستند و انتخاب پذیری بالایی دارند.

طیف اتم ها:

طیف معانی مختلفی دارد. ولی در کل هر پدیده ای که شامل یک رنج مشخص باشد به آن طیف می گوئیم. اگر طیف همه ی اتم های موجود در جدول تناوبی را اندازه بگیریم ، میبینیم که همگی دارای تعداد محدود و مشخصی پیک هستند 🍷 که این پیک ها به صورت مجزا از یکدیگر قرار گرفته اند.

طیف اتمی چگونه ایجاد می شود؟

اگر اتم ها را بوسیله انرژی (حرارت ، الکتریکی و ...) برانگیخته کنیم ، اختلاف انرژی حالت برانگیخته نسبت به حالت پایدار را به شکل نور آزاد می کند و این همان طیف اتم است. مثلا اگر به یک اتم انرژی دهیم و آن را برانگیخته کنیم ، به عنوان مثال الکترون آن از لایه n به لایه $n+1$ میرود و وقتی دوباره به همان لایه بر میگردد ، انرژی خود را به صورت نور آزاد میکند که این پدیده همان پدیده نشر است. اما اگر به همین اتم نوری بتابانیم که انرژی نور قادر باشد الکترون لایه ظرفیت را از لایه n به لایه $n+1$ ببرد ، این پدیده جذب نام دارد. بنابر این طیف اتمی ، طیف نشری جذبی است. مثلا جیوه ۲۲ پیک از ناحیه $400-800\text{nm}$ به صورت کاملا مشخص دارد. اما مولکول ها ، مثلا مولکول استون ، از طول موج 200 تا 330 نانومتر یک پیک وسیع و نامشخص ایجاد کرده است. این نمودار برای جیوه مشخص می کند که جذب حداکثر جیوه در 270 نانومتر است و خیلی کلی و نامشخص است.

پس طیف های اتمی دارای مشخصات اثرانگشتی هستند چون بسیار دقیق و ظریف هستند. اما طیف های مولکولی بسیار کلی و مبهم و نامشخص هستند.

در طیف اتمی سدیم ، سه پیک مشخص و مهم وجود دارد. اولین پیک در 285nm ، دومی در 320nm و سومی که پیک ماکس است در 590nm می باشد. بررسی ها نشان داده که این طول 590nm که شدیدترین پیک را هم دارد ، مربوط به انتقال الکترون از $3s$ به $3p$ است. یعنی اتم سدیم بیشترین طول موجی که جذب می کند 590nm است. چون متناسب با اتم است و در دسترس تر است! 590nm رنگ زرد را ایجاد می کند.

۳ تکنیک عمده از طیف سنجی اپتیکی اتمی:

۱) (AAS) Atomic Abs. Spectrometr: اسپکترومتری جذب اتمی که جذبی که توسط اتم ها صورت گرفته بررسی میشود.

۲) (AES) Atomic Emission Spectrometr: اسپکترومتری نشر اتمی که سیگنال نشر اتم ها را بررسی میکند.

۳) (AFS) Atomic Fluorescence Spectrometr: با فلورسانس سروکار داریم.

تعریف فلورسانس: اگر نوری در طول موج مشخص به ماده فلورسانس بدهیم ، نوری با طول موج دیگر به ما می دهد. فلورسانس هم به همین صورت است ولی مدت زمان نور دهی آن بیشتر است به همین دلیل اصطلاحا می گویند که شب تاب است.

مهمترین ، پرکاربرد ترین و در دسترس ترین روش ، AAS است. این روش اولین بار در سال ۱۹۵۴ ابداع شد. توسط دانشمندی به نام وارچ!! این روش حدود ۷۰ عنصر را بررسی میکند.

روش های دستگاهی تعوری های بسیار ساده ای دارند. وقتی که در محیطی مثل لوله آزمایش مقداری اتم های فلزی یا شبه فلزی داشته باشید ، اگر نوری را با شدت P^0 به درون این لوله بتابانیم ، مقداری از P^0 جذب اتم ها می شود و مابقی به شکل نور جذب شده و P خارج می شود.

نکته مهم: هر نوری را نمیتوان به هر عنصری بتابانیم. باید نور مذکور انرژی ای متناسب با لایه های درونی عنصر مورد نظرمان باشد.

(۱) اندازه گیری نور عبوری به روش Transmitter: $T = \frac{P}{P^0}$ نسبت نور عبور یافته به نور تابیده شده

(۲) Absorbance یعنی مقدار نوری که جذب شده است: $\text{Log} \frac{P^0}{P}$ (۱) قانون بیرلامبرت (۲) قانون بیرلامبرت می گوید جذبی که در محیط اتفاق می افتد متناسب است با غلظت ذراتی که در محیط وجود دارد و طوب مسیری که نور عبور می کند.

تکنیک های روش AAS:

- (۱) اولین روش Flame Atomic Abs. روشی نسبتا ساده و ارزان قیمت برای انجام هدف ماست.
 - (۲) دومین روش Electro Thermal Atomic Abs است که Flameless است یعنی بدون استفاده از شعله. در این سیستم حرارت به شکل الکتریکی داده میشود. این روش نام های مختلفی دارد (جذب اتمی کوره ای ، جذب اتمی بدون شعله) ولی به الکترو ترمال معروف است به همین دلیل مخفف این روش EAS است.
 - (۳) روش سوم Hydrid Generation Atomic Abs است. در این سیستم یون هیدرید تولید می شود. (مخصوص شبه فلزات است)
 - (۴) روش Cold Vapor Atomic Abs Spectrometr است یعنی اسپکتروفوتومتری اتمی جذبی بخار سرد (این روش خاص جیوه است) چون جیوه تنها فلزی است که همیشه خود به خود بخار می شود.
- روش اول و دوم مختص فلزات است روش سوم مربوط به شبه فلزات و روش چهارم هم مختص جیوه است.

روش اول: FAS

اجزای کلی این سیستم به این صورت است که (۱) در بالاترین قسمت دستگاه Surce است که منبع نور است که قرار است برای سیستم نور تولید کند و نور به محلی می رود که اتم ها در آن قرار دارد که آن اتم ها بتوانند نور را جذب کنند. (۲) اتم ها در داخل شعله تولید می شوند. در واقع شعله محل تشکیل اتم هاست که درصد بسیار کمی است. (۳) دکتور دستگاه تفاوت بسیار کم بین P^0 و P را تشخیص می دهند زیرا بسیار قوی هستند. (۴) این قسمت ، قسمت ارائه یا introduction نمونه است. در بشری که در قسمت پایین قرار دارد نمونه را قرار می دهیم سپس نمونه مکش می شود و وارد شعله می شود. در شعله می ترکد و تعداد بسیار کمی اتم تولید می کند. (۵) دستگاه قادر است نوری که جذب شده و نور اولیه را از طریق مونوکروماتور (تک فام ساز) جدا سازی کند. تک فام ساز فقط یک فام یا رنگ ، مثلا 630nm جیوه را برایمان جداسازی میکند. P^0 و P که جداسازی شد آن را به شناساگر میفرستد و شناساگر مقدار عددی P^0 و P را برایمان محاسبه میکند. در واقع شناساگر از پدیده فوتو الکتریک این طول موج 630nm را به جریان الکتریکی تبدیل میکند (هم P^0 را به جریان الکتریکی تبدیل می کند و هم P را) (۶) آخرین قسمت ، قسمت خوانش یا مانیتور دستگاه است. * کلیت دستگاه و اجزا آن را باید برای امتحان بلد باشیم!

در این دستگاه منابع نوری (لامپ ها) بسته به نوع دستگاه از ۴ تا ۸ عدد متغیر است.

منابع نوری دستگاه:

(۱) Hallow Cathode Lamps (HCL) یا لامپ های کاتدی توخالی که ممکن است برای یک عنصر باشد یا چند عنصر

۲) **Electrodless Discharged Lamps (EDL)** یا لامپ های دشاژ بدون الکتروود که برای ما مهمتر هستند. شکل لامپ عادی که مربوط به عنصر **Al** است را دارد توضیح میدهد *تو اسلایر* (هر عنصری باید لامپ مخصوص به خودش را داشته باشد)

نکته مهم: در **Atomic Abs.** هر عنصری طیف خاص خودش را دارد که به این معناست هر عنصری ، هر نوری را جذب نمیکند. نور هایی را جذب میکنند که با ماهیت درونی خود عنصر و طیفش سازگاری داشته باشد.

سوال: چگونه هر لامپ نور اتم خاصی را می تاباند؟

مکانیسم در **HLC**: یک قسمت آند تنگستنی دارد که درون یک شیشه پیرکس قرار گرفته که در واقع بدنه لامپ را تشکیل می دهد و در قسمت جلوی لامپ ، یک قسمت کوارتزی قرار دارد. قسمت مغزی لامپ کاتد قرار گرفته است که تو خالی است و دارای بار منفی است. یک ورقه عایق بین کاتد و آند قرار گرفته است تا از تماس مستقیم آن ها به هم و خنثی کردن بار هایشان ، جلوگیری کند.

در قسمت جلوی لامپ ، قسمتی وجود دارد به نام کوارتز.

داخل لامپ از هوا خالی شده است و مقداری گاز بی اثر (معمولا آرگون و یا نئون) را درون لامپ کرده اند. جداره ی داخلی این لامپ کاتدی تو خالی ، از فلزی که قرار است اسم لامپ باشد پوشانده شده است. مثلا لامپ **Al** ، جداره داخلی آن از عنصر **Al** پوشانده شده است. پس تفاوت لامپ ها برای هر عنصر ، **Coating** درون کاتد است.

وقتی اخلاف پتانسیل زیادی بین آند و کاتد ایجاد کردید ، میدان ایجاد شده بین آند و کاتد موجب یونیزه شدن آرگون می شود و تعدادی از اتم های آرگون را یونیزه می کند و به Ar^+ تبدیل میکند.

Ar^+ به سمت کاتد شتاب می گرد (زیرا کاتد بار منفی دارد) بعضی از یون های آرگون شانس این را پیدا می کنند که وارد کاتد شده و به **Coating** بدنه کاتد برخورد کنند. در اثر برخورد **Sputtering** اتفاق می افتد. (به معنای کندگی و پراکنده شدن) پس آرگون مثبت که با شتاب به دیواره کاتد برخورد کرده بود ، عنصر کوت شده به دیواره کاتد را می کند و آن را به فضای تو خالی وارد میکند. اگر در این مرحله آرگون دیگری شانس برخورد با عنصر کنده شده را داشته باشد. آن اتم را برانگیخته می کند (یعنی الکترون لایه ظرفیت را جدا میکند) و چون اتم برانگیخته تمایل دارد به حالت پایه برگردد ، نور را آزاد میکند. نور خارجی به کوارتز که در جلوی لامپ بود برخورد میکند سپس از لامپ خارج می شود.

این لامپ نوری را با طول موجی آزاد میکند که عنصر مورد نظر ما جذب میکند. مثلا اگر **Al** قرار باشد طول موج 630nm را جذب کند ، این لامپ کاتدی **Al** هم نوری با طول موج 630nm از خود خارج میکند.

نکته: علت استفاده از کوارتز در قسمت جلویی لامپ این است که کوارتز نور **UV** را جذب نمیکند ولی شیشه نور **UV** را جذب میکند. اگر در قسمت خروجی نور از لامپ ، کوارتز استفاده نشود و به جای آن شیشه استفاده شود ، نوری که خارج می شود میتواند در ناحیه **UV** باشد و اختلال ایجاد میشود.

مکانیسم در **EDL**: در این نوع لامپ ها الکتروود نداریم. بدنه لامپ از جنس پیرکس است و قسمت جلویی لامپ از جنس کوارتز است. درون لامپ یک حباب یا حفره وجود دارد که فلز درون آن کوت شده است و این حباب دور تا دور آن سیم پیچی شده است که وقتی جریان برق ایجاد شود میدان مغناطیسی ایجاد میکند و این میدان باعث یونیزه شدن آرگون

موجود در حباب میشود. آرگون های یونیزه شده به فلز کاتد شده برخورد می کنند و مکانیسمی مشابه HCL را طی میکنند.

تفاوت این دو لامپ:

در HCL اختلاف پتانسیل آند و کاتد سبب یونیزه شدن گاز بی اثر درون لامپ میشود. اما در EDL امواج الکترومغناطیسی سبب یونیزاسیون میشود.