



INSTRUMENTAL ANALYSIS

دوپینگ تجزیه دستگاہی

محمد طهماسبی

THIRD
EDITION

+ جداسازی

دوپینگ تجزیه دستگاهی

مolf : محمد طهماسبی

مناسب دانشجویان کارشناسی رشته شیمی، دکتری
تخصصی داروسازی، متقاضیان کنکور ارشد و دکتری
شیمی و داوطلبان المپیاد شیمی

درسنامه کامل + تدریس خطبه خط + تست و پاسخنامه

**شامل تمام سرفصل‌های شیمی تجزیه دستگاهی و
تکنیک‌های جداسازی در شیمی تجزیه**

هرگونه کپی برداری و استفاده بدون اجازه مولف شرعا حرام بوده و
پیگرد قانونی دارد.

+ بالاترین پوشش دهی سوالات کنکور

Telegram @online_shimi

فهرست مطالب

فصل ۱	اصول مقدماتی
فصل ۲	جذب اتمی
فصل ۳	نشر و فلورسانس اتمی
فصل ۴	ماورابنفش – مرئی
فصل ۵	لومینسانس
فصل ۶	اشعه ایکس
فصل ۷	مادون قرمز
فصل ۸	رامان
فصل ۹	جرمی
فصل ۱۰	رزونانس مغناطیسی هسته
فصل ۱۱	استخراج و الکتروفورز
فصل ۱۲	کروماتوگرافی
پیوست ۱	پاسخنامه تشریحی سوالات به تفکیک فصل
پیوست ۲	سوالات و پاسخنامه تشریحی ارشد و دکتری ۱۴۰۳ و ۱۴۰۴

تجزیه دستگاہی

فصل دوم :
طیف سنجی جذب اتمی

@class_chem

طیف سنجی اتمی، متداول ترین روش شناسایی کمی عناصر فلزی در نمونه های مختلف است که اساس آن تبدیل نمونه به بخار اتمی و بررسی جذب، نشر و فلورسانس آن است. مهم ترین بخش این نوع طیف سنجی، منبع تولید بخار اتمی از نمونه است. در روش های جذب اتمی، بخار اتم های نمونه در معرض تابش قرار گرفته و میزان جذب اندازه گیری می شود ولی در روش های نشر اتمی، تابش نشر شده از اتم های موجود در نمونه، تجزیه و تحلیل می شود. در روش های فلورسانس اتمی، ابتدا نمونه برانگیخته شده و سپس فلورسانس حاصل از آن اندازه گیری می شود.



نکته : ترتیب حساسیت روش های طیف سنجی اتمی : فلورسانس < جذب < نشر

تست ۱ : کدام مورد در اسپکتروسکوپی اتمی مورد آنالیز قرار می گیرد؟

الف) فولاد ب) سدیم ج) آمونیاک د) اوره

اتمیز کردن Atomization :

به فرایند تبدیل نمونه به بخاری از اتم ها، اتمی کردن گفته می شود. این شرایط اساسی در آنالیز به روش طیف سنجی اتمی است. اتمها در این شرایط می توانند جذب، نشر یا فلورسانس داشته باشند. در برخی روش ها، قبل از شروع فرایند اتمی شدن، نیاز به آماده سازی نمونه است. برخی روش های آماده سازی نمونه عبارتند از :

- ۱- روش های مه پاشی بادی یا pneumatic nebulization به چهار دسته تقسیم می شوند : ۱- لوله های هم مرکز ۲- دیسک متخلخل ۳- بابینگتون ۴- لوله های متقاطع. طی روش های مه پاشی بادی، آئروسول هایی از نمونه مورد آنالیز تولید شده و برای اتمی شدن آماده می شوند. به سوسپانسیون ذرات جامد یا مایع در گاز، آئروسول گفته می شود. در روش دیسک متخلخل، آئروسول های ریز تری تولید می شود. روش بابینگتون نیز برای نمونه های با ذرات درشت و محتوی نمک بالا مناسب است چون این روش مشکل مسدودی لوله ندارد.
- ۲- مه پاشی فراصوتی یا Ultrasonic nebulization : تولید ارتعاشات بالا در این روش، موجب تبدیل نمونه مایع به قطرات بسیار ریز مه پاش می گردد. این روش نسبت به روش های مه پاش بادی بازدهی بهتری دارد اما گران قیمت تر است.
- ۳- روش تولید هیدرید : تنها درمورد برخی عناصر که براحتی اتم نمی شوند و توانایی تشکیل هیدرید فرار دارند، بکار می رود، مثل آرسنیک، قلع، آنتیموان، سلنیوم، بیسموت و سرب. این روش برای وارد کردن نمونه جامد به درون اتم ساز مناسب نیست.

تجزیه دستگاہی

فصل پنجم :
طیف سنجی لومینسانس

@class_chem

نخستین بار فیزیکی‌دان آلمانی به نام آیل هارد ویدمان در سال ۱۸۸۸ برای توصیف پدیده های نوری که صرفاً به سبب افزایش دما به وجود نیامده اند، لومینسانس را معرفی کرد. روش های لومینسانس مشابه روش های نشری هستند اما اندکی تفاوت دارند. در فرایندهای لومینسانس، اتم یا مولکول توسط یک تابش انرژی برانگیخته شده و مجدداً به حالت پایه برمی گردد. تابش ساطع شده حین برگشت به حالت پایه مورد تجزیه و تحلیل قرار می گیرد. براساس نوع منبع تابش بکار رفته، روش های لومینسانس متعددی وجود دارد :

نوع لومینسانس	انرژی تحریک
فوتو لومینسانس	نور مرئی و فرابنفش
لومینسانس شیمیایی (chemiluminescence)	انرژی واکنش شیمیایی
بیو لومینسانس	انرژی واکنش آنزیمی
ترمو لومینسانس	گرما
الکترو لومینسانس	تجزیه بار
رادیو لومینسانس و کاتدو لومینسانس	انرژی نور با ذرات پر انرژی
تریپو لومینسانس	اصطکاک
سونو لومینسانس	امواج ماورای صوتی

تست ۱ : در کدامیک از روش های لومینسانس، تنش مکانیکی و اصطکاک منبع تحریک است؟
(الف) بیو لومینسانس (ب) تریپو لومینسانس (ج) کاتدو لومینسانس (د) سونو لومینسانس

فوتو لومینسانس :

یکی از پرکاربردترین روش های لومینسانس است. منبع تابش یک فوتون از امواج الکترومغناطیس است. چندانگی اسپین در حین برانگیختگی ممکن است تغییر کند و حالت های سینگلت S و تریپلت T بوجود آید. خواص مولکول ها در حالت سینگلت و تریپلت متفاوت است. مولکول در حالت تریپلت پارامغناطیس و در حالت سینگلت دیامغناطیس است. حالت تریپلت پایدارتر است اما براساس قاعده حفظ اسپین، انتقالی مجاز اند که چندانگی اسپین حفظ شود. بنابراین انتقال به حالت برانگیخته تریپلت غیر مجاز است. در نتیجه شدت پیک های مربوط به انتقال سینگلت بیشتر از تریپلت است. نور ساطع شده از حالت برانگیخته سینگلت از نوع فلورسانس و نور ساطع شده از حالت برانگیخته تریپلت از نوع فسفرسانس است.

تست ۲ : گذار مولکول برانگیخته از S_1 به تراز پایه S_0 با کدام فرایند همراه است؟
(الف) فلورسانس (ب) فسفرسانس (ج) تبدیل بیرونی (د) تبدیل درونی

تست ۶ : کدام ترکیب در طیف سنجی مادون قرمز فعال نیست؟
(الف) کربن دی اکسید (ب) آب (ج) گاز نیتروژن (د) آمونیاک

نکته : اگر گستره فرکانسی برای دو ترکیب اختلاف زیادی داشته باشد، با روش IR و بدون مونوکروماتور می توانند اندازه گیری شوند. برای مثال فرکانس جذب آلکن ها (پیوند دو گانه کربن-کربن) و آلکین ها (پیوند سه گانه کربن-کربن) باهم تفاوت زیادی دارد، بنابراین می توان آن ها را با روش IR و بدون مونوکروماتور ازهم تفکیک کرد.

نکته : تمام حرکات ارتعاشی ایزومر های نوری (انانتیومر ها و دیاستریومر ها) یکسان است بنابراین با روش IR نمی توان آنها را تفکیک کرد. اما ایزومر های ساختاری در IR قابل تفکیک اند.

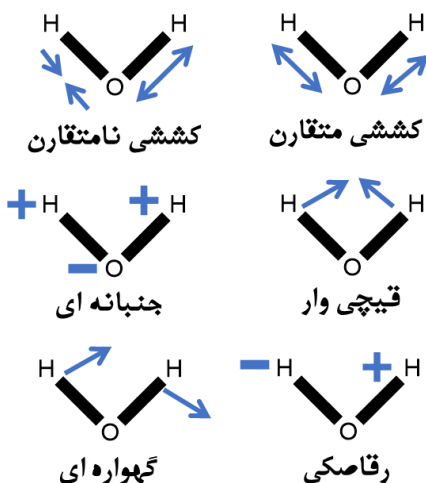
تست ۷ : کدام دو ترکیب در طیف سنجی IR قابل تفکیک نیستند؟
(الف) اتانول و استون (ب) پروپن و پروپین (ج) گلوکز و گالاکتوز (د) آمین و آلدهید

انواع حرکات مولکولی :

حرکت مولکول ها ناشی از دریافت انرژی به صورت گرماست. در صفر مطلق (صفر کلوین) مولکول ها بدون حرکت هستند. حرکات مولکولی عبارت است از :

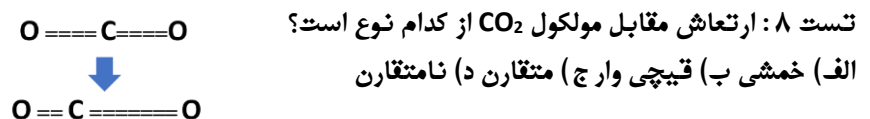
- حرکات انتقالی : یعنی حرکت از جایی به جای دیگر که در مایعات و گازها روی می دهد.
- حرکات چرخشی : یعنی چرخش بدور خود که در هر سه حالت ماده روی می دهد.
- حرکات ارتعاشی : انواع مختلفی دارد که در ادامه بررسی خواهد شد و در هر سه حالت ماده روی می دهد.

انواع حرکات ارتعاشی :

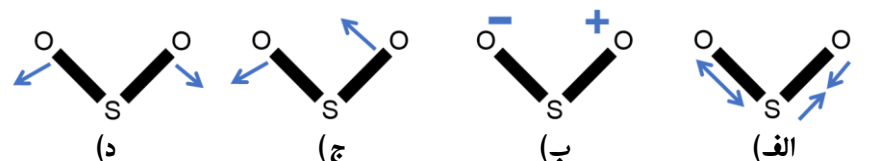


ارتعاشات مولکولی هنگامی رخ می دهد که پیوند های درون یک مولکول با جذب انرژی شروع به ارتعاش کنند. ارتعاشات مولکولی به دو دسته تقسیم می شوند : ارتعاشات کششی Stretching و ارتعاشات خمشی Bending. ارتعاشات کششی انرژی بیشتری نیاز دارد.

ارتعاشات کششی می تواند متقارن یا نامتقارن باشد. در ارتعاشات کششی متقارن مرکز ثقل مولکول جابجا نمی شود درحالیکه در نوع نامتقارن مرکز ثقل تغییر می کند. ارتعاشات خمشی شامل تغییر در زاویه دو پیوند است و انواع مختلفی دارند : قیچی وار Scissoring، جنبانه ای Waggling، رقاصکی Twisting و گهواره ای Rocking. حرکت جنبانه ای و رقاصکی خارج از صفحه بوده اما حرکت قیچی وار و گهواره ای در صفحه است.



تست ۹ : کدامیک از مد های زیر مربوط به Scissoring مولکول SO₂ است؟



تست های کنکور

۲۷- برای اندازه گیری کدام یک از جفت ترکیبات زیر می توان از دستگاه IR بدون هیچ نوع سیستم تک فام کننده ای استفاده کرد ؟
(ارشد شیمی ۸۵)

(د) N_2, O_2 (ج) C_2H_4, C_2H_2 (ب) CO_2, SO_2 (الف) CO, NO

۲۸- برای گرفتن طیف IR یک پلیمر غیر حل در حلال های آلی استفاده از کدام مورد مناسب تر است ؟
(ارشد شیمی ۸۷)

(الف) سل مایع تزریقی
(ب) سل بازتابش کلی
(ج) تهیه فیلم خمیر نوجول
(د) تهیه فیلم نازک پلیمر

۲۹- در طیف سنجی مادون قرمز ، اگر تعداد فریز های تداخلی بین دو عدد موجی 2020 cm^{-1} تا 3220 cm^{-1} برابر ۱۲ باشد ، در این صورت طول مسیر (نور) چقدر است ؟
(ارشد شیمی ۸۸)

(د) ۵mm

(ج) ۵/۵mm

(ب) $100\text{ }\mu\text{m}$ (الف) $50\text{ }\mu\text{m}$

۳۰- کدام تکنیک برای گرفتن طیف IR یک نمونه خمیری شکل مناسب تر است ؟
(ارشد شیمی ۸۸)

(الف) بازتابش نفوذی
(ب) بازتابش کلی تضعیف شده
(ج) تهیه فیلم نوجول
(د) تهیه قرص KBr

۳۱- در یک طیف سنج مادون قرمز تبدیل فوریه ، آینه متحرک چه طولی باید جابجا شود تا تفکیک (Resolution) برابر با 2 cm^{-1} را تولید نماید ؟
(ارشد شیمی ۹۰)

(د) 10 cm (ج) 5 cm (ب) 2 cm (الف) 0 cm

۳۲- برای تعیین موقعیت آینه متحرک نسبت به نقطه صفر در تداخل سنج مایکلسون از کدام وسیله استفاده می شود ؟
(ارشد شیمی ۹۱)

(الف) منبع تابش لیزر تک رنگ

(ب) ریز سنج با دقت بسیار بالا

(ج) منبع تابش فرو سرخ

(د) منبع تابش نور سفید

۳۳- کاربرد کمی اسپکترومتری جذبی IR در مورد کدام نمونه ها رایج تر است ؟
(ارشد شیمی ۹۲)

(الف) مایع (ب) گازی (ج) خمیری (د) جامد

تجزیہ دستگاہی

پیوست :
پاسخنامہ تشریحی سوالات بہ تفکیک فعل



@online_shimi

پاسخنامه تشریحی فصل ششم

۱- گزینه «د» پرتو ایکس بدلیل قدرت نفوذ و انرژی بالا، برای انسان بسیار خطرناک است و می تواند آسیب های زیستی قابل توجهی ایجاد کند.

۲- گزینه «د» جهت افزایش شدت اشعه ایکس تولید شده در یک لوله اشعه ایکس، معمولاً از یک عنصر سنگین بعنوان آند فلزی (عنصر هدف) استفاده می شود.

۳- گزینه «ج» در فرایند تولید اشعه ایکس، هسته هایی که از پروتون غنی هستند، یک الکترون از لایه K ($n=1$) جذب می کنند و به دنبال آن لایه K دچار کمبود الکترون شده و یک الکترون از لایه بالاتر جایگزین می کند و نتیجه آن نشر پرتو ایکس است. این فرایند موسوم به K گیرندازی است. در این فرایند پروتون با گرفتن الکترون به نوترون تبدیل می شود. بنابراین عدد جرمی بدون تغییر اما عدد اتمی یک واحد کم می شود.

۴- گزینه «الف» طول موج ماکسیمم طیف پیوسته اشعه ایکس به ولتاژ شتاب دهنده بستگی دارد و مستقل از عدد اتمی و جنس فلز هدف یا نوع فلز آند است. بنابراین در ولتاژ شتاب دهنده یکسان طول موج ماکسیمم برای عنصر Mn و Al یکسان است.

۵- گزینه «الف» حداقل ولتاژ شتاب دهنده برای تولید خطوط طیفی اشعه ایکس با افزایش عدد اتمی فلز آندی، افزایش می یابد و بالعکس. فلز با عدد اتمی کمتر نیاز به ولتاژ شتاب دهنده کمتری برای تولید خطوط طیفی اشعه ایکس دارد.

۶- گزینه «الف» در صورتیکه الکترون اولیه از لایه K اتم خارج گردد، خطوط طیفی حاصل از سقوط الکترون از لایه بالاتر به لایه K را خطوط K می نامند. در صورتیکه الکترون سقوط کرده از لایه L ($n=2$) باشد، خط نشری $K\alpha$ ایجاد می شود.

۷- گزینه «ب» در تکنیک فلورسانس پرتو ایکس نمونه اولیه تخریب نمی شود در نتیجه برای بررسی آثار قدیمی و ارزشمند روش مناسبی است.

۸- گزینه «ب» خطوط مربوط به طیف سنجی اشعه ایکس ناشی از انتقالات الکترونی لایه های درونی است و تابش ایجاد شده مستقل از عدد اکتسایش اتم مورد نظر است بنابراین در محلول و یا نمک یکسان است.

۹- گزینه «ج» در تکنیک فلورسانس پرتو ایکس نمونه اولیه تخریب نمی شود در نتیجه برای بررسی آثار قدیمی و ارزشمند روش مناسبی است. طیف سنجی جرمی همانند طیف سنجی اتمی نیازمند سیستم اتمی کننده است و یک روش تخریبی محسوب می شود.

۱۰- گزینه «د» آشکارساز نیمه رسانا از آشکارسازهای اشعه ایکس است که جنس آن ها لیتیم شناور در سیلیسیوم یا ژرمانیوم است.

سوالات و پاسخنامه تشریحی

کنکور ارشد و دکتری سال ۱۴۰۳ و ۱۴۰۴

به تفکیک فصل

فصل دوم - طیف سنجی جذب اتمی

- در دستگاه طیف سنجی جذب اتمی، کدام یک از نورها مدوله می‌شوند؟
(الف) خارج شده از منبع تابش (ب) باقی مانده از منبع تابش (ج) حاصل از نشر شعله (د) پیوسته محیط (ارشد شیمی ۱۴۰۳)

پاسخ : گزینه الف

برای رفع مشکل نشر اتم های آنالیت در شعله یا نشر زمینه مربوط به ذرات موجود در شعله از مدوله کردن پرتو منبع تابش با استفاده از یک برشگر chopper استفاده می شود. Chopper همیشه بین منبع تابش و اتمایزر قرار می گیرد.

- مزیت روش الکتروگرمایی نسبت به روش شعله در طیف سنجی جذب اتمی، کدام است؟
(الف) گستره خطی غلظتی بیشتر (ب) حساسیت بیشتر و مقدار کمتر نمونه
(ج) حد تشخیص و دقت نسبی بیشتر (د) انتخاب پذیری بیشتر برای نمونه های جامد (ارشد شیمی ۱۴۰۳)

پاسخ : گزینه ب

تکرار پذیری ، دقت ، حجم مورد نیاز از نمونه ، گستره خطی اندازه گیری و یکنواختی گرمایی اتم ساز کوره گرافیتی کمتر از شعله می باشد. ولی حساسیت، راندمان اتمی شدن، پاسخ زمینه و زمان ماند کوره گرافیتی بیشتر از شعله می باشد.

- برنامه ریزی گرمایی در کوره الکتریکی، از طریق منبع توان الکتریکی (i) برنامه ریزی شده، انجام می گیرد. در این صورت کدام نمودار درست است؟
(دکتری تجزیه ۱۴۰۳)

- الف) امکان کاربرد کمی طیف سنجی رامان بیشتر است.
ب) حساسیت ذاتی طیف سنجی رامان بیشتر است.
ج) منابع تابش در طیف سنجی IR شدت بیشتری دارند.
د) همه حرکت های ارتعاشی در رامان قابل تشخیص هستند.

پاسخ : گزینه الف

ترتیب افزایش کاربرد کمی بصورت $FT-Raman > IR > Raman$ است که احتمالا منظور طراح FT-Raman بوده بخاطر همین گزینه الف را بعنوان کلید اعلام کرده است.

- برای مطالعه برهمکنش یون فلزی – لیگند، کدام روش طیف سنجی مناسب تر است؟
(الف) جذبی مرئی – فرابنفش (ب) فلورسانس (ج) رامان (د) زیرقرمز)
(دکتری تجزیه ۱۴۰۴)

پاسخ : گزینه ج

براساس آنچه که در متن جزوه دوپینگ تجزیه دستگاهی گفته شده، پیوند های فلز – لیگند در رامان فعال اند و می توان از این تکنیک برای آنالیز کمپلکس های معدنی، ترکیبات آلی – فلزی و بررسی فیزیک حالت جامد استفاده کرد.

فصل نهم – طیف سنجی جرمی

- در رابطه با یون مولکول تولید شده در طیف سنجی جرمی مولکولی ، همه موارد زیر درست است، به جز:
(الف) شدت پیک یون مولکول ، به پایداری ذره یونیزه شده بستگی دارد.
(ب) یون مولکول ، توسط حضور سیستم های الکترون π پایدار می شود.
(ج) پایداری یون مولکول ، به شدت تحت تاثیر ساختار قرار دارد.
(د) پایداری یون مولکول ، به شدت جرم آن بستگی دارد.

پاسخ : گزینه د

یون مولکول ، حاصل جدا شدن یک الکترون از نمونه طی بمباران توسط الکترون در دستگاه جرمی می باشد. پایداری این کاتیون رادیکال مربوط به ساختمان مولکولی آن است.

- چه تفاوت جرمی بین یون ها در محدوده جرمی 900 – 1100 amu باید وجود داشته باشد تا دستگاه اسپکترومتر جرمی با قدرت تفکیک 5000 بتواند آن ها را از هم جدا کند؟
(الف) ۰,۱ (ب) ۰,۲۵ (ج) ۰,۵ (د) ۰,۲
(ارشد شیمی ۱۴۰۴)

پاسخ : گزینه د

$$R = m/\Delta m \rightarrow 5000 = 1000/\Delta m \rightarrow \Delta m = 0.2$$

- طیف سنجی جرمی مولکولی، قادر به دادن کدام اطلاعات نیست؟
(الف) ساختار مولکول های معدنی، آلی و بیولوژیکی (ب) برهمکنش های بین مولکولی
(ج) ترکیب عنصری نمونه ها (د) نسبت ایزوتوپی اتم ها در نمونه)
(دکتری تجزیه ۱۴۰۴)