

شیمی روش های دستگاہی

درسنامه ی تشریحی

گردآورندگان 

محمد جواد آقا گلی

سرشناسه: آقاگلی، محمدجواد، ۱۳۶۸ -
عنوان و نام پدیدآور: شیمی روش‌های دستگاهی ویژه رشته‌های ارشد علوم داروهای پرتوزا .../ نویسنده محمدجواد آقاگلی.
مشخصات نشر: تهران: انتشارات علمی سنا
مشخصات ظاهری: ۲۱۲ ص: مصور، جدول؛ ۲۲ × ۲۹ س.م.
شابک: 978-600-7827-48-2
وضعیت فهرست نویسی: فیپا
موضوع: شیمی تجزیه
موضوع: تجزیه دستگاهی
موضوع: کروماتوگرافی
موضوع: شیمی تجزیه -- آزمون‌ها و تمرین‌ها (عالی)
رده بندی کنگره: ۹ش۷۱/۲/۷۵QD
رده بندی دیویی: ۵۴۳
شماره کتابشناسی ملی: ۴۱۳۷۸۱۲



موسسه علمی انتشاراتی سنا

شیمی روش‌های دستگاهی

محمد جواد آقا گلی

۹۷۸-۶۰۰-۷۸۲۷-۴۸-۲

۱۳۹۷

انتشارات علمی سنا

لیلا انصاری

elmisana@gmail.com

sanabook.com

۱۰۰ نسخه

برای مشاهده قیمت اسکن کنید. ➡



نام کتاب

گردآورندگان

شابک

سال چاپ

صفحه‌آرایی

طراح جلد

پست الکترونیک

سایت انتشارات

تیراژ

قیمت

دفتر مرکزی: تهران، میدان انقلاب، خیابان جمالزاده شمالی، خیابان فرصت شیرازی، پلاک ۷۲، طبقه همکف

تلفن: ۰۲۱۶۶۵۷۴۳۴۵ - ۶

فهرست

فصل اول: کروماتوگرافی Chromatography.....	۱
سوالات فصل اول.....	۲۶
پاسخ تشریحی.....	۳۸
فصل دوم: واکنش متقابل نور با اتم‌ها و مولکول‌ها.....	۴۹
فصل سوم: طیف‌سنجی مری و ماوراءبنفش.....	۵۲
سوالات فصل سوم.....	۶۳
پاسخ تشریحی.....	۶۹
فصل چهارم: طیف‌سنجی زیر قرمز.....	۷۴
سوالات فصل چهارم.....	۸۷
پاسخ تشریحی.....	۹۲
فصل پنجم: طیف‌سنجی فلورسانس، فسفر سانس و رامان.....	۹۷
سوالات فصل پنجم.....	۱۱۴
پاسخ تشریحی.....	۱۱۶
فصل ششم: Polarimetry.....	۱۱۸
سوالات فصل ششم.....	۱۲۱
پاسخ تشریحی.....	۱۲۱
فصل هفتم: پراکندگی چرخش نوری Optical Rotatory Dispersion (ORD).....	۱۲۲
سوالات فصل هفتم.....	۱۲۸
پاسخ تشریحی.....	۱۲۸
فصل هشتم: طیف‌سنجی جرمی Mass Spectrometry.....	۱۲۹
سوالات فصل هشتم.....	۱۴۸
پاسخ تشریحی.....	۱۵۳
فصل نهم: طیف‌سنجی تشدید مغناطیسی هسته.....	۱۵۸
سوالات فصل نهم.....	۱۷۸
پاسخ تشریحی.....	۱۸۴
منابع.....	۲۰۷

مقدمه

باچتر آیت به خیابان که آمدی حتماً بگو به ابر به باران که آمدی
نم نم بیا به سمت قراری که درمن است از امتداد خیس درختان که آمدی!
امروز روز خوب من و روز خوب توست با خنده رویت بنمایان که آمدی
فواره های یخ زده یکباره واشدند تا خورد بر مشام زمستان که آمدی
شب مانده بود و هبیتی از ناگهان تو مانند ماه تا لب ایوان که آمدی
زیبایی رها شده در شعر های من! شعرم رسیده بود به پایان که آمدی
پیش از شما خلاصه بگویم ادامه ام نه احتمال داشت نه امکان که آمدی
گنجشگ ها ورود تو را جار می زنند آه ای بهار گمشده...ای آن که آمدی!
فرهاد صفریان

کتابی که هم اکنون پیش روی شماست درسنامه جامع کروماتوگرافی و روشهای دستگاهی در شیمی (ویژه رشته های ارشد: علوم داروهای پرتوزا و ترکیبات طبیعی دارویی و دریایی و دکتری: کنترل دارو، شیمی دارویی، داروسازی هسته ای، فارماکوگنوزی و نانوفناوری پزشکی) می باشد. این مجموعه پس از مطالعه کامل رفرنس های اصلی و سوالات چند سال اخیر وزارت بهداشت تدوین گردیده، لذا امید است داوطلبین کنکور ارشد و PhD با مطالعه دقیق این کتاب نتیجه مطلوب را کسب نمایند.

در تمامی فصل های کتاب تلاش گردیده است که با استفاده از سابقه چندساله تدریس مطالب و نکات کلیدی با شیوه مناسب و قابل فهمی ارائه شود. با عنایت به خلاصه بودن کتاب، دربرداشتن مطالب مهم و سوال خیز رفرنس های اصلی و دارا بودن بانک سوالات کنکورهای برگزار شده امید است پاسخگوی نیاز داوطلبان محترم باشد.

پیشنهاد می شود پس از مطالعه دقیق و مفهومی مطالب هر فصل و رسیدن به تسلط لازمه به مرور تست های پایانی هر فصل پرداخته تا به بالاترین سطح آمادگی برسید.

در خاتمه لازم است از لطف خانم دکترمنیره ملکی (مدیریت موسسه علوم پزشکی سنا)، همکاری آقای دکتر هادی طغیانی و زحمات خانم سحر زعفرانی عیلام (تایپ و صفحه آرایی کتاب) که در مراحل مختلف آماده سازی زحمت کشیدند بی نهایت قدردانی نمایم.

محمدجواد آقاگلی دانشجوی PhD شیمی تجزیه دانشگاه تهران

مقطع	رشته	عنوان درس در دفترچه کنکور	مباحث مورد سوال
ارشد	علوم داروهای پرتوزا	تجزیه دستگاهی	همه مباحث
	ترکیبات طبیعی دارویی و دریایی	آنالیز دستگاهی	همه مباحث
دکتری	نانوفن آوری پزشکی	شیمی تجزیه دستگاهی	همه مباحث
	کنترل دارو	آنالیز دستگاهی	کروماتوگرافی، طیف سنجی مری فرابنفش، طیف سنجی مادون قرمز و طیف سنجی جرمی
	شیمی دارویی	روش های دستگاهی	کروماتوگرافی، واکنش متقابل نور با اتم ها و مولکول ها، طیف سنجی مری فرابنفش، طیف سنجی مادون قرمز، طیف سنجی تشدید مغناطیس هسته ای، طیف سنجی اسپین الکترون، طیف سنجی جرمی
	فارماکونوزی	تجزیه دستگاهی	همه مباحث
	داروسازی هسته ای	روش های دستگاهی	کروماتوگرافی، طیف سنجی مری فرابنفش، طیف سنجی مادون قرمز، طیف سنجی فلورسانس و فسفرسانس، طیف سنجی جرمی، طیف سنجی تشدید مغناطیس هسته ای

فصل اول : کروماتوگرافی

Chromatography

کروماتوگرافی برای نخستین بار در سال ۱۹۰۳ توسط گیاه‌شناس روسی (تسوت) برای جداسازی رنگ‌دانه‌های گیاهی مورد استفاده قرار گرفت و در سال‌های بعد، به دلیل اهمیت فوق‌العاده زیاد آن در جداسازی اجزا مخلوط‌ها به سرعت گسترش یافت. در این روش جداسازی از یک فاز ساکن و یک فاز متحرک استفاده می‌شود. اجزای مخلوط به وسیله جریانی از یک فاز متحرک از داخل فاز ساکن عبور داده می‌شود و جداسازی بر اساس اختلاف در سرعت مهاجرت اجزای مختلف نمونه استوار است. در نام‌گذاری اختصاصی روش‌های مختلف کروماتوگرافی ابتدا نام فاز متحرک و سپس نام فاز ساکن آورده می‌شود. دستگاه‌های دوفازی مختلفی را می‌توان استفاده کرد که عبارت‌اند از:

۱ - جامد - جامد (امکان‌پذیر نیست)

۲ - جامد - مایع (LSC): اگر جامد در مایع قابل حل نباشد، به عنوان سیستم دوفازی مورد استفاده قرار می‌گیرد.

۳ - جامد - گاز (GSC)

۴ - مایع - مایع (LLC): اگر تفاوت قطبیت آن‌ها زیاد باشد، بطوریکه به صورت دو فاز غیرقابل امتزاج ظاهر شوند می‌تواند سیستم دوفازی را تشکیل دهد.

۵ - مایع - گاز (GLC): اگر مایع فرار نباشد قابل قبول است.

۶ - گاز - گاز (امکان‌پذیر نیست)

روش‌های کروماتوگرافی را برحسب اینکه در سطح یا ستون انجام شوند نیز می‌توان دسته‌بندی نمود:

۱ - کروماتوگرافی سطح:

در این روش‌ها، فاز ساکن روی یک صفحه مسطح یا در لابه‌لای یک صفحه کاغذ قرار داده می‌شود و فاز متحرک تحت تأثیر اثر موئینگی از لابه‌لای فاز ساکن حرکت می‌کند.

۲ - کروماتوگرافی ستونی:

روش‌های ستونی به دلیل کارایی بالا نسبت به روش‌های مسطح کاربرد بیشتری در زمینه کروماتوگرافی پیدا کرده‌اند، در این روش‌ها فاز ساکن در یک ستون باریک قرار می‌گیرد و فاز متحرک تحت تأثیر نیروی فشار از درون ستون عبور داده می‌شود. نمونه در فاز متحرک حل شده و در حرکت به طرف انتهای ستون بین فاز متحرک و ساکن توزیع می‌شود. سرعت مهاجرت گونه‌ها در طول ستون برای گونه‌هایی که محکم‌تر توسط فاز ساکن نگه‌داشته شده‌اند، نسبت به گونه‌هایی که ضعیف‌تر توسط فاز ساکن حفظ شده‌اند، کمتر است.

پاسخ تشریحی فصل ۱

سوال ۱ گزینه ۲

آشکارساز FID به صورت عمومی به ترکیبات آلی حاوی کربن پاسخ می دهد، اما به ترکیباتی نظیر گازهای بی اثر، هیدروژن، ازت، CO ، NO_2 ، NO ، CS_2 ، SiCl_4 ، H_2S ، SO_2 ، H_2S ، SiF_4 ، SiHCl_3 حساس نمی باشد. نکته: FID آشکارساز مناسبی برای آنالیز آلوده کننده های هیدروکربنی موجود در آب و هوا نیست.

سوال ۲ گزینه ۲

وارد کردن بخار فلز قلیایی بر شعله ردیاب یونش شعله ای موجب افزایش پاسخ به ترکیباتی که حاوی فسفر و ازت می باشد، می شود. با تنظیم شرایط عمل، ردیاب را می توان عملاً به ترکیباتی که حاوی فسفر می باشد، حساس کرد.

سوال ۳ گزینه ۳

به نظر می رسد که TLC کار کروماتوگرافی روی کاغذ را انجام داده و از این رو مفیدتر از آن نباشد. ولیکن با توجه به این امر که در کاغذ فقط سلولز جاذب است، در حالی که در TLC اجسام مختلف مانند سیلیکاژل، آلومین، سلولز و اجسام دیگر را می توان به کار برد و از طرف دیگر عدم فشردگی ذرات سبب می شود که در زمان خیلی کوتاه تری تجزیه مواد مخلوط را انجام داد، TLC مفیدتر از کروماتوگرافی روی کاغذ است. امتیاز دیگر این است که لکه ها در این نوع کروماتوگرافی مجتمع ترند و مقادیر بسیار ناچیزی از اجسام (کم تر از میکروگرم) را می توان به سهولت از یکدیگر جدا کرد، به علاوه پس از جدا کردن آن ها از پودر جاذب می توان اجسام خالص تهیه کرد. مسئله دیگر این است که بعضی معرف های ظاهر کننده (مانند اسید سولفوریک غلیظ) که استفاده از آن ها در کروماتوگرافی روی کاغذ میسر نیست را می توان بدون اشکال در TLC به کار برد.

سوال ۴ گزینه ۱

بیش تر الکل ها و فنل ها هنگامی که با معرف های تری متیل سیلیل در حرارت آزمایشگاه مجاور شوند تولید سیلیل اترها را می نمایند.

سوال ۵ گزینه ۱

در روش مشتق سازی سیلیله کردن چون معرف و محصول به آسانی هیدرولیز می شوند باید ظروف شیشه ای کاملاً خشک بوده و از بخار آب دور نگاه داشته شوند.

فصل سوم : طیف سنجی مری و ماوراء بنفش

Spectroscopy visible - ultraviolet

طیف سنجی به دو بخش نشری و جذبی تقسیم می شود. طیف نشری با تجزیه یک منبع نورانی نظیر شعله، یا قوس الکتریکی حاصل می شود. این پدیده ناشی از برانگیختگی اتم ها توسط حرارت یا برق می باشد. در اثر جذب انرژی الکترون ها از سطح انرژی پایه به سطح انرژی برانگیخته می روند. مدت زمان توقف الکترون ها در این سطوح کوتاه بوده و به سطح انرژی پایه بازمی گردند. لذا انرژی جذب شده را به صورت نور از دست می دهند. روشنایی فلورسانس و دیگر رنگ های حاصل از گرم کردن برخی نمک ها در شعله مثال هایی از طیف نشری می باشد.

طیف جذبی با قرار دادن جسم مورد نظر بین طیف سنج و یک منبع انرژی مولد امواج الکترومغناطیسی به دست می آید. طیف سنج انرژی نور عبور کرده را نسبت به انرژی نور تابیده شده بررسی می کند. در زیر قرمز انرژی جذب شده اغلب به صورت گرما ظاهر شده و بنابراین در مدتی که طیف رسم می شود گرمای ماده افزایش می یابد. در فرابنفش اغلب انرژی جذب شده به صورت نور پس داده می شود ولی گاهی انرژی جذب شده ممکن است سبب واکنش های فوتوشیمیایی شود.

گرچه مکانیسم جذب انرژی در اثر تابش فرابنفش، مادون قرمز و تشدید مغناطیسی هسته ای متفاوت است. نتیجه اصلی، جذب مقدار معینی از انرژی است. انرژی لازم جهت انتقال از حالت پایه به حالت برانگیخته مستقیماً با فرکانس امواج الکترومغناطیسی که سبب انتقال شده است با رابطه $E = h\nu$ مربوط می شود.

نکته: برای انتقال به حالت برانگیخته معین، یک مولکول فقط مقادیر معینی از انرژی را جذب کرده و بنابراین فقط نور، یک فرکانس مشخص را جذب می نماید. اگر چنین وضعی برای تمام مولکول های یک جسم موجود باشد، یکسری خطوط جذبی مشاهده می شود.

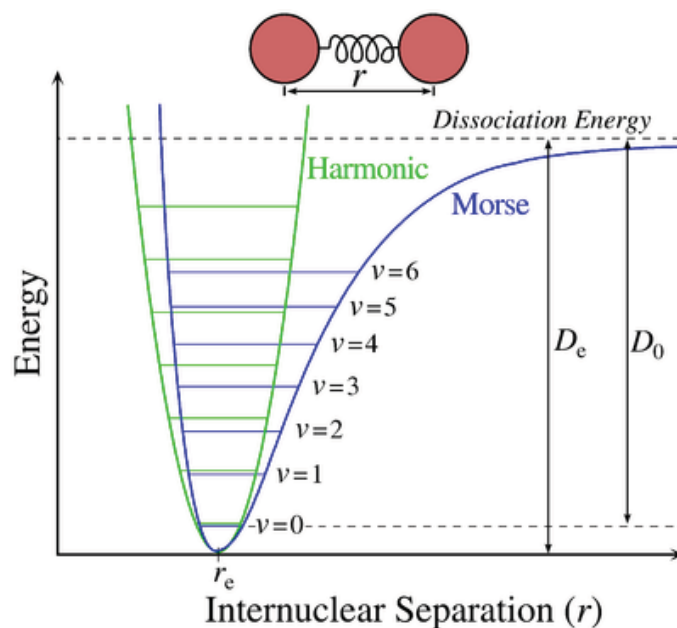
نکته: در دمای اتاق، مولکول ها معمولاً حالت برانگیخته ارتعاشی و چرخشی بسیاری را دارا می باشد؛ و سطوح انرژی برای چنین حالاتی کاملاً نزدیک به هم بوده و اختلاف انرژی میان آنها به مراتب کم تر از اختلاف انرژی الکترونی است. لذا ترازهای چرخشی و ارتعاشی روی ترازهای الکترونی قرار دارند و یک مولکول قادر است همزمان برانگیختگی الکترونی، ارتعاشی و چرخشی را انجام دهد.

* اصول طیف سنجی جذبی

هرچه تعداد گونه های جاذب نور در برابر پرتو نورانی بیش تر باشد میزان جذب نور افزایش خواهد یافت. از طرفی هرچه گونه جاذب نور با پرتو نورانی مؤثرتر عمل کند جذب نور فزونی خواهد یافت. در این رابطه قانون کمی وجود دارد:

$$A = K_1 C \quad (\text{غلظت}) \quad A \propto C \quad (\text{جذب}) \quad 1 - \text{قانون بیر}$$

$$A = K_2 b \quad (\text{ضخامت سل}) \quad A \propto b \quad 2 - \text{قانون لامبرت}$$



از نظر قواعد کوانتوم فقط جهش‌هایی در ترازهای انرژی مجاز است که در آن‌ها $\Delta v = \pm 1$ باشد؛ بنابراین جهش از $v=0$ به $v=1$ اصلی‌ترین جهش بوده و پرشدت‌ترین پیک IR را به وجود می‌آورد و به این جهش، جهش اصلی می‌گویند.

$$v=0 \quad E_0 = \frac{h}{4\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \Rightarrow \Delta E_0 = \frac{h}{4\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$v=1 \quad E_0 = \frac{3h}{4\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

جهش بعدی می‌تواند از $v=0$ به $v=2$ انجام گیرد. این جهش گرچه از نظر مکانیک کوانتومی غیرمجاز می‌باشد، اما با شدت کمی انجام می‌شود.

$$v=0 \quad E_0 = \frac{h}{4\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \Rightarrow \Delta E_1 = \frac{2h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$v=2 \quad E_0 = \frac{5h}{4\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

سیستم تولیدکننده یون (منبع یونش)

نمونه پیش از تجزیه باید یونیزه گردد. یونش فرایندی است که طی آن مولکول‌های نمونه به مجموعه مشخصی از اجزای نمونه کوچک‌تر شکسته می‌شود دو روشی که عموماً جهت تولید یون‌ها به کار می‌رود شامل یونش الکترونی و یونش شیمیایی می‌باشد، هم‌چنین روش‌های سودمند دیگری نیز موجود است.

جدول منابع یونش برای طیف سنجی جرمی مولکولی

Basic Type	Name and Acronym	Ionizing Agent
Gas phase	Electron impact (EI)	Energetic electrons
	Chemical ionization (CI)	Reagent gaseous ions
	Field ionization (FI)	High-potential electrode
Desorption	Field desorption (FD)	High-potential electrode
	Electrospray ionization (ESI)	High electrical field
	Matrix-assisted desorption-ionization (MALDI)	Laser beam
	Plasma desorption (PD)	Fission fragments from ^{252}Cf
	Fast atom bombardment (FAB)	Energetic atomic beam
	Secondary-ion mass spectrometry (SIMS)	Energetic beam of ions
	Thermospray ionization (TS)	High temperature

تولید یون به روش یونش الکترونی

در این روش یک دسته الکترون پرانرژی از یک کاتد داغ منتشر می‌گردد و یونش اولیه را امکان‌پذیر می‌سازد.

در این روش الکترون‌های پرانرژی از یک سیم باریک گرم شده ساطع می‌گردد. این الکترون‌ها از سیم گرم شده به‌طرف آند می‌روند. اختلاف پتانسیل ایجادشده ۷۰ الکترون‌ولت است.

از آنجایی که هر الکترون‌ولت تقریباً 23Kcal/mol است لذا الکترونی با ۷۰ الکترون‌ولت تمام انرژی خود را به مولکولی که با آن برخورد می‌کند منتقل نمی‌نماید. عموماً در صورت یونش مولکول انرژی منتقل‌شده به یون حاصل در حدود ۶-۰ الکترون‌ولت است.

تولید یون به روش یونش شیمیایی:

در این روش برای تولید کردن یون، از یک واکنش شیمیایی تولیدکننده یون استفاده می‌شود. در اینجا گازی (نظیر متان، ایزوبوتان یا آمونیاک) وارد اتاق یون سازی می‌شود. این گاز با الکترون‌هایی با انرژی ۳۰۰ الکترون‌ولت یونی می‌شود.

جابه‌جایی شیمیایی معمولاً با σ نمایش داده می‌شود، نسبت تغییر میدان لازم برای حصول رزونانس به قدرت میدانی که با یک استاندارد رزونانس می‌کند.

$$\delta = \frac{H_{\text{sample}} - H_{\text{ref}}}{H_{\text{ref}}}$$

جابه‌جایی شیمیایی یک کمیت بدون بعد است که معمولاً با ppm نمایش داده می‌شود، اندازه جابه‌جایی مورد نیاز برای واداشتن پروتون به رزونانس به محیط شیمیایی نزدیک آن بستگی دارد، زیرا این محیط است که حفاظ الکترونی را تعیین می‌کند.

نکته: مقدار σ برای پروتون بین صفر تا ۱۱ است و موقعیت TMS در این مقیاس به صورت قراردادی صفر تعیین گردیده است.

Direction of scan $\Rightarrow$



نکته: برخی اوقات جابه‌جایی شیمیایی را با τ نمایش می‌دهند که مقدار آن از رابطه‌ی $\sigma - 10 = \tau$ به دست می‌آید؛ یعنی موقعیت TMS را ۱۰ قرار داده و بقیه جذب‌ها را نسبت به آن می‌سنجند. در این صورت مقدار τ (تاو) از صفر تا ۱۰ خواهد بود. مقدار جابه‌جایی شیمیایی به چگالی الکترون در اطراف پروتون بستگی دارد. جذب حاصل در میدان بالا در τ زیاد است و اگر چگالی الکترون کم باشد. جذب در τ کم واقع می‌شود، یعنی فاصله خطوط تشدید از TMS زیاد است. میدان پائین مربوط به پروتون‌هایی است که به هیدروژن‌های اشباع‌شده متصل هستند.

عوامل مؤثر بر تغییر جابه‌جایی شیمیایی

آ - اثر الکترونگاتیویته:

هر چه الکترونگاتیوی گروه متصل به کربن دارای هیدروژن مورد بررسی بیش‌تر شود، دانسیته الکترونی اطراف آن هیدروژن کم‌تر می‌شود (هیدروژن نپوشیده تر می‌شود)، در نتیجه هسته در میدان‌های ضعیف‌تری ظاهر خواهد شد (σ بیش‌تر). مسلماً تأثیر یک استخلاف الکترون کشنده با افزایش فاصله آن به شدت کاهش می‌یابد.

ترکیب	CH_3F	CH_3OH	CH_3Cl	CH_3Br	CH_3I	CH_4
$\sigma(\text{ppm})$	۴/۲۶	۳/۴۰	۲/۰۵	۲/۶۸	۲/۴۲	۰/۲۳
	$-\text{CH}_2\text{Br}$		$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Br}$		
$\sigma(\text{ppm})$	۳/۴۰		۱/۶۹		۱/۲۵	