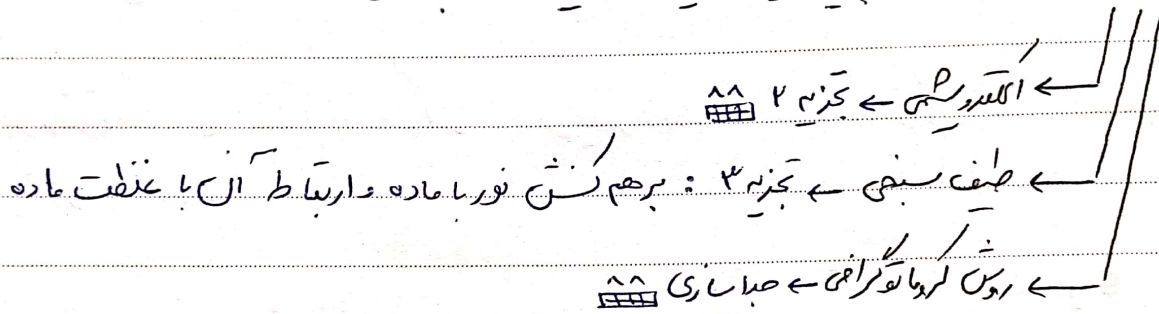
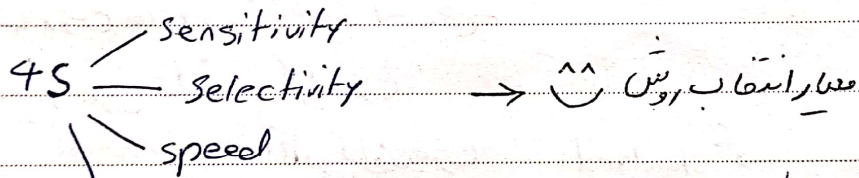


روش های تجزیه ای : ۱. روش های کلاسیک ۲. روش های دستگاهی

روش های دستگاهی : ارتباط بین یک سیگنال مکانیکی و ... با وزن نمونه



نکات مهم در انتخاب روش : دقت ، صحت ، سرعت ، حساسیت ، مخرب بودن ، هزینه



برای انتخاب یک روش تجزیه ای دستگاهی اصباح به عدد در رقم داریم
Figures of merit

precision (۱) : دقت را با انحراف استاندارد یا واریانس می سنجند

Bias (۲) : میزان صحت را با مقدار خطا (مطلق یا نسبی) می سنجند

sensitivity (۳) : تعریف متفاوتی دارد ← حساسیت درجه بندی

← حساسیت تجزیه ای

به تغییرات کمتری از غلظت جواب می دهد ← حساسیت جذب اتمی (AAS)

← یعنی چه قدر نسبت به تغییرات غلظت واکنش نشان می دهد

selectivity (۴) : معیار عددی برای محاسبه ندارد

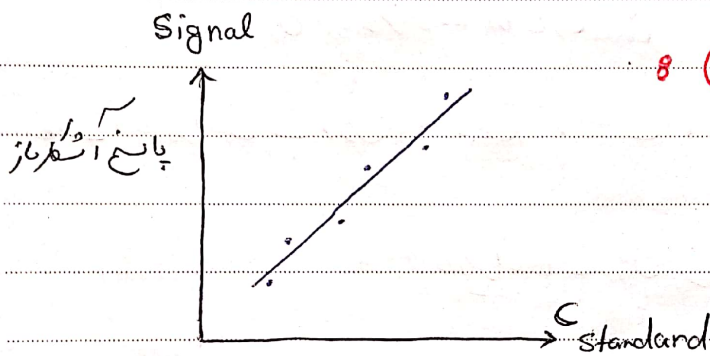
5. LOD: حد تشخیص یعنی حداقل مقدار غلظت که بتوان از نمونه ساده تشخیص داد

LOD \leftarrow روشن بخت
 $\frac{S}{N} = 3$ (به صورت ساده دار)

6. محدوده خطی غلظت: یعنی که روش تجزیه ای در چه محدوده ای از غلظت و مقدار خطی دارد.

هر چه رقت سازی خطی کار می کند هر چه تعداد مرتبه های رقت سازی بیشتر باشد خطی بیشتر می شود.

8. محدوده کالیبراسیون (محدوده استاندارد):



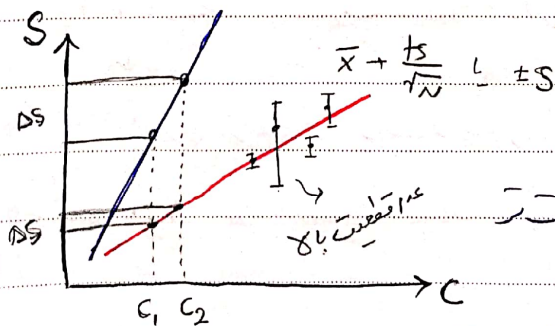
تنها روش های دستگاهی که احتیاجی به کالیبراسیون ندارند: گولدمتری، الکتروگرایی، تری

خبر بخوننی استاندارد ساخته می شود به دستگاه وارد می شود \leftarrow سیگنال سطح می شود

حساسیت کالیبراسیون

نرخ \leftarrow سیگنال با غلظت ارتباط خطی دارد: $S = mCa + \bar{S}_{blk}$

حساسیت به Δ عامل وابسته است: 1) سبب محدوده کالیبراسیون 2) تکرارپذیری (دقت)



هر چه سبب بیشتر باشد \leftarrow ΔS

علت خطی بودن نمودار: انجام اعمال ریاضی راحت تر

است و تشخیص داده پرت (پرتی هشته \square) راحت تر است

در حالتی که در روش سبب بختگی کالبدی این داشته باشد آن روش حساس تر است که

حسب دقت و تکرار پذیری بالاتری داشته باشد (و برعکس)

$\delta = \frac{m}{S_c} \rightarrow$ سبب بختگی
اعراف استاندارد $\rightarrow S_c$

حساسیت تجزیه ای:

می توان حساسیت را به صورت مصنوعی اندازه داد

هر سببی که در حساسیت بالاتر داشته باشد، تکرار پذیری کمی دارد

لا وابسته به غلظت است


Absorbance : 0.004365

حساسیت جذب ای:

حساسیت به غلظت همانند حساسیت به جذب است، اما در واقع عبوری

Transmittance (T) : 99%

مقابل 99% را می تواند

(1) $S_m = \bar{X}_{blk} + K S_{blk}$ خطای نوع 1 و 2
 $K = 3 \rightarrow$ How 

حداقل:

غلظت که بتواند S_m را اندازه بگیرد LOD است

(2) $S = mC + \bar{X}_{blk}$ \Rightarrow $\bar{X}_{blk} + K S_{blk} = mC + \bar{X}_{blk}$

$S_m = mC_m + \bar{X}_{blk}$



مثال: محضه کالسیوم برای تشخیص برای سرب پراکنده است:

	غلظت	تلاش	\bar{S}	S
$S = \overset{m}{1,12} C_{pb} + 0,312$	0	29	0,0294	0,0082
	1	10	1,12	0,028
	10	10	11,72	0,18

۱. حساسیت درجه بندی؟ $m = 1,12$ ←

$$\gamma = \frac{m}{S} = \frac{1,12}{0,18} = 7,8$$

۲. حساسیت تجزیه‌ای؟ در ppm

$$S_m = 0,0294 + 4(0,0082) = 0,056$$

۳. حد تشخیص؟

$$C_m = \frac{0,056 - 0,0294}{1,12} = 0,024 \text{ ppm}$$

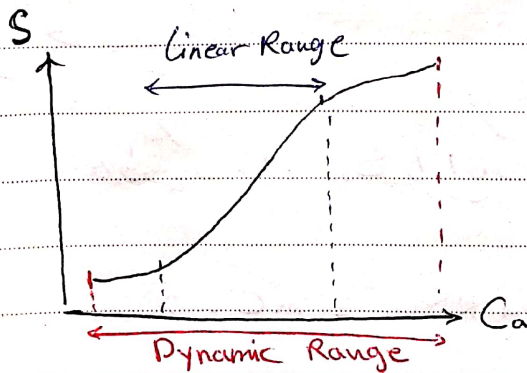
↑
غلظت در نظر است

$$S_{LOQ} = \bar{X}_{bk} + 10 S_{bk}$$

حد کمی سازی:

حد کمی سازی با حد تشخیص متفاوت است. در حد کمی سازی مقدار نمونه به صورت عددی

کاملاً مشخص است.



← محدوده خطی غلظت

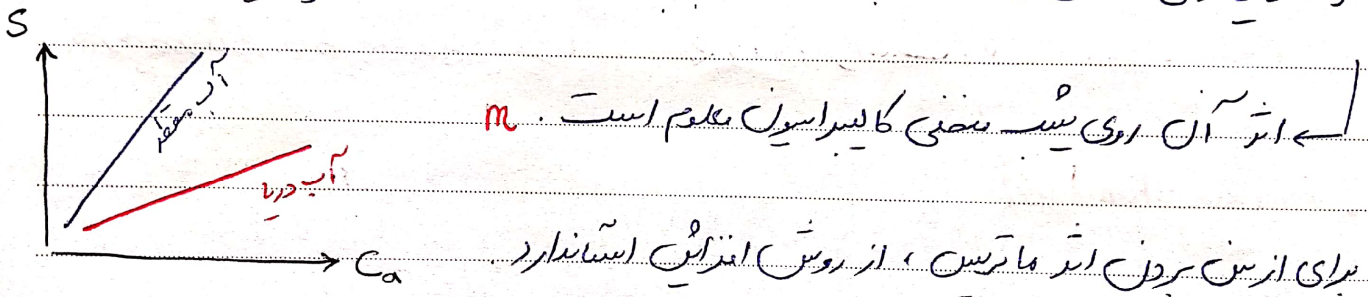
Repeatability: دقت در حین اجرا (تکرار پذیری) → به انحراف استاندارد چند داده در شرایط
 آزمون یکباره کاملاً یکسان و مدت کوتاه

Reproducibility: دقت مابین اجرا (تکرار پذیری) → به انحراف استاندارد چند داده در چند
 روز توسط افراد متفاوت!

اقتضای استاندارد:

Matrix: به همی اجرای نمونه به جز آنست ماتریس می گویند.

اثر ماتریس زمانی آنست که بافت نمونه با بافت استاندارد، تفاوت چشمگیری داشته باشد.



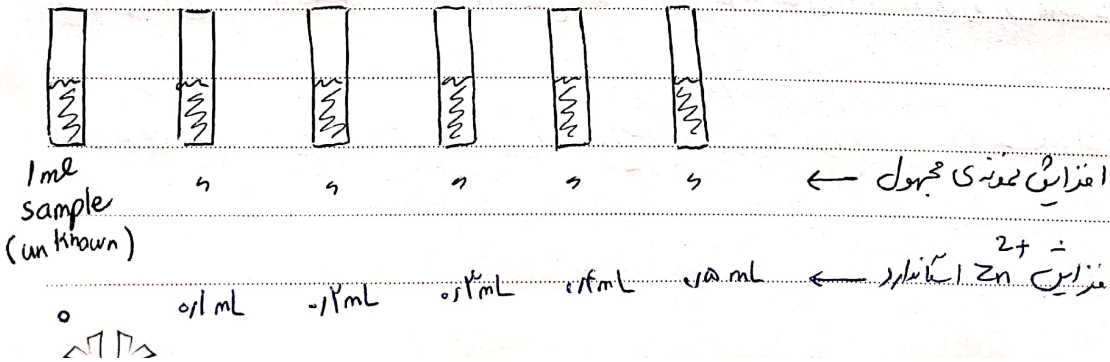
اثر آن روی سبب منحنی کالیبراسیون معلوم است. m

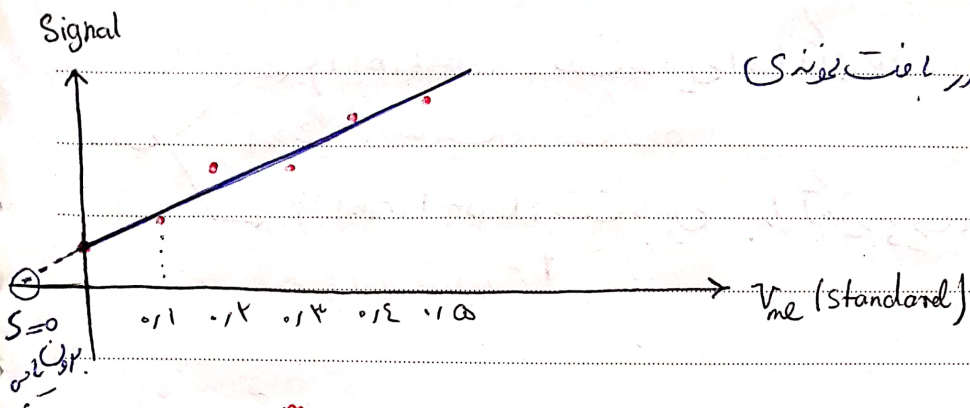
برای از بین بردن اثر ماتریس، از روش اقتضای استاندارد

استفاده می کنیم

blank: اجرای آن مشخص است Matrix: در یک نمونهی حقیقی است

راه حل: کالیبراسیون برادر حضور یک نمونه انجام می دهند





منحنی کالیبراسیون در حضور یافت نمونه‌ی مجهول

$$S = \frac{K V_s C_s}{V_t} + \frac{K V_x C_x}{V_t} \quad S = m V_s + b$$

$$\frac{b}{m} = \frac{V_x C_x}{C_s} \Rightarrow C_x = \frac{b C_s}{m V_x} \quad S=0 \Rightarrow C_x = \frac{-(V_s C_s)}{V_x}$$

هر قدر تعداد نقاط منحنی بیشتر باشد دقتی تر است.

Internal standard

در این روش، سطح ایزوتوپ است سیگنال برخی از روش‌های دستگاهی تحت تأثیر یک

سری از متغیرهای غیر قابل کنترل است. مثال: سون کربن در روش‌های و آنالیزها - تریون‌های فلزی

به دقت کلی دارد. ← توجهن در سیگنال ایجاد می‌شود.

نمونه‌ای (Internal standard) به همی نمونه‌های استاندارد در نمونه‌ی مجهول بزرگ اندازه

اضافه می‌کنیم. این کاره با برخواص شباهت و ویژگی‌های نزدیک به آنالیز داشته باشد.

$$\frac{S_{\text{standard}}}{S_{\text{Int. Standard}}}$$

Na برای Li و K ، Int. Standard مناسب است.

آیا به صورت کلی برای این Int. standard مناسب است.

→ C_{standard} به $S_{\text{Int. standard}}$ بستگی ندارد. C_{standard}

مثال: محلولی شامل 0.010837 M X و 0.010444 M S ، کنتراستی برابر $S_x = 424$

$S_s = 327$ داده است. یک نمونه 10 ml ، 0.0144 M S اضافه کردیم و مخلوط را به هم

میزانیم ، 25 ml ، استاندارد کنتراست برابر $S_x = 554$ ، $S_s = 582$.
 نسبت X را به دست آوریم:
 Response factor

$$\frac{S_x}{[X]} = F \left(\frac{S_s}{[S]} \right)$$

F : مقادیر برابر X و S با هم مرتبط می شوند.

$$\frac{424}{0.010837} = F \left(\frac{327}{0.010444} \right) \Rightarrow F = 0.970 \quad [S] = 0.127 \times \frac{10}{25} = 0.0508 \text{ M}$$

$$\frac{S_x}{[X]} = F \left(\frac{S_s}{[S]} \right) \quad \frac{554}{[X]} = 0.970 \left(\frac{582}{0.0508} \right) \quad [X] = 0.0572 \text{ M}$$

$$[X]_{\text{در نمونه اولیه}} = 0.0572 \times \frac{25}{10} = 0.143 \text{ M}$$

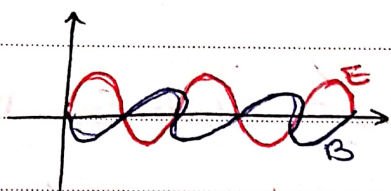
spectroscopy

مفهوم ای بر روش های اسپکتروسکوپی :

هم روش های که گویند که در آن به هم نشی بر روی الکترومغناطیس با ماده وجود دارد.

طول موج ، فرکانس ، دوره ... ← خاصیت موجی

فوتون و تعداد فوتون ... ← خاصیت ذره ای



یک موج الکترومغناطیس = بردار الکتریکی + بردار مغناطیسی (⊥)

فرکانس یک موج فقط به منبع آن بستگی دارد. اما طول موج به محیط بستگی دارد.

$$\lambda = \frac{v}{f}$$
 (where v is the speed of light and f is the frequency)

Type of spectroscopy	usual wave length	type of quantum Transition
Gamma-ray Emission	0.005 - 1.4 A°	Nuclear
X-ray (Abs., Emission, ...)	0.1 - 100 A°	Inner Electrons
Vacuum UV Abs	10 - 120 nm	bonding Electrons
UV - visible (Abs. or Fluorescence)	180 - 780 nm	bonding Electrons
Infrared absorption and Raman scattering	0.78 - 300 μm	Rotation or vibration of Molecules
Microwave Abs	0.75 - 375 mm	Rotation of Molecules

Electron spin Resonance (EPR)

3 cm

spin of Electron in a magnetic field

Nuclear magnetic Resonance

0.6 - 10 m

spin of nuclei in a magnetic field

ن //
میدان الکتریکی

سرعت زاویه‌ای

توصیف ریاضی موج:

$$y = A \sin(\omega t + \phi)$$

$$\omega = 2\pi\nu$$

$$\Rightarrow y = A \sin(2\pi\nu t + \phi)$$

که دامنه

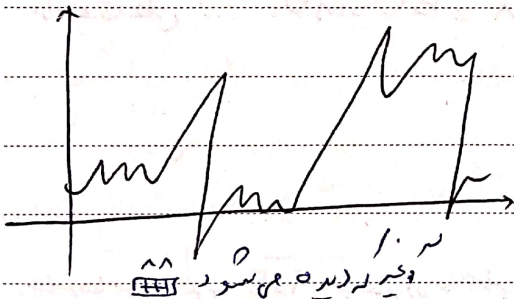
زمان

زاویه فاز

در توصیف موج از سمت متناهی صرف تفسیر کنیم

گاهی اوقات چند موج بر هم سوار اند ← زمانی که موج الکتریکی و مغناطیسی با فرکانس، دامنه و فاز

مقاومت از یکدیگر از هم جدا به طور هم زمان عبور می‌کنند اشکلی بوجود می‌آید ← Super position



$$y = A_1 \sin(2\pi\nu_1 t + \phi_1) + A_2 \sin(2\pi\nu_2 t + \phi_2)$$

$$+ \dots + A_n \sin(2\pi\nu_n t + \phi_n)$$

Diffraction of Radiation

پراش امواج

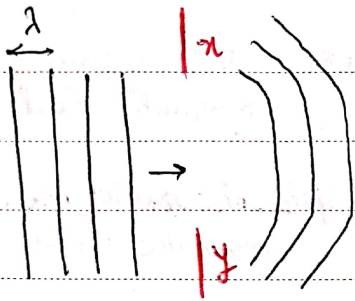
پراش نتیجه‌ی تداخل امواج است. تداخل می‌تواند سازنده یا مخرب باشد.

$$\phi_1 - \phi_2 = 0, 2\pi, \dots \leftarrow \text{سازنده}$$

$$\phi_1 - \phi_2 = \pi, \dots \leftarrow \text{مخرب}$$

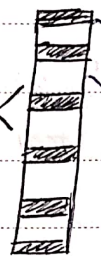
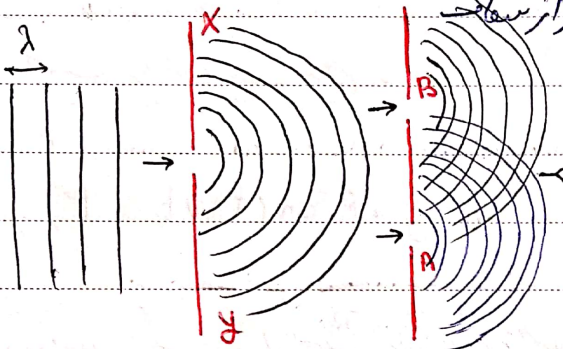
زمانی تداخل داریم که

- اگر شفاف x, y از λ ضعیف بزرگ تر باشد، موج تنها خم پیدا



میکنند

- اگر شفاف ایجادش در حدود λ باشد، موج بین از گذر از شفاف

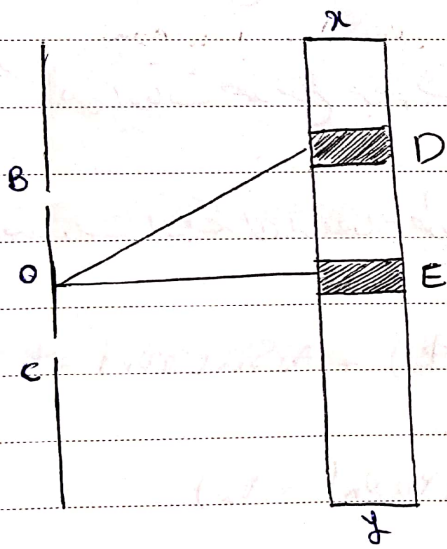


به صورت تان های متوجه حرکت درون آید. تامل سائده
هر کدام از شفاف های A و B مانند سوراخ هستند

* برای این که نور پاره در نقطه D هم قرار باشند لازم است که

$$\text{رابطی } \lambda = BC \sin \theta \text{ برقرار باشد}$$

$$\text{رابطی طی: } n\lambda = \overline{BC} \sin \theta \text{ برقرار باشد}$$



جانبایی خط \overline{DE} تابع از فاصله شفاف ها
دسطع

تایپه است. (\overline{OE})

$$\overline{DE} = \overline{OD} \sin \theta$$

$$n\lambda = \frac{\overline{BC} \times \overline{DE}}{\overline{OD}}$$

