الباب التاسع

طرق التحليل الطيفى

الباب التاسع

" طرق التحليل الطيفي "

Spectroscpic Methods of Analysis

التحليل الضوئي : Photometric Analysis

إن امتصاص Absorption وانبعاث Emission الطاقة الإشعاعية بواسطة الجزيئات أو الذرات هو الأساس الذي يعتمد عليه كثير من الطرق في الكيمياء التحليلية إذ بتفسير هذه المعلومات يمكن الحصول علي معلومات كمية ونوعية ، فمن الناحية النوعية تستخدم مواقع الخطوط lines أو الحزم bands الامتصاصية والإنبعاثية التي تحدث في الطيف الكهرومغناطيسي Electromagnets Spectrum دليلاً علي وجود مادة خاصة أما من الناحية الكمية فيمكن تقدير تركيز المجهول من قياس شدة Intensity خطوط امتصاص وانبعاث المجهول والمحلول القياسي ، ويمكن رسم شكل بياني بين الطاقة الإشعاعية الممتصة أو المنبعثة بدلالة الموقع علي الطيف الكهرومغناطيسي ويسمي بالطيف Spectrum ويقاس موقع الامتصاص أو الانبعاث بوحدات الطاقة أو وحدات طول الموجة Wave Length .

مناطق الطيف الكهرومغناطيسي :

Regions of the Electromagnetic Spectrum :

يشغل الطيف البصري Optical Spectroscopy منطقة علي الطيف الكهرومغناطيسي بين 100 أنجستروم (A°) و 400 (mμ) ويبين الجدول مواقع الطيف الكهرومغناطيسي ونوع الطيف الذي يمكن الحصول عليه في كل منطقة والعمليات الذرية والجزئية الحادثة .

جدول يوضح مناطق الطيف الكهرومغناطيسي :

المنطقة (الأشعة)	الحدود (بالوحدة المعروفة)	العمليات الذرية أو الجزئية
أشعة جاما (Gama ray)	nm $10^{-2} - 10^{-4}$	تحويل نووي (Nuclear Transition)
الأشعة السينية (X-ray)	nm $2\text{-}10^{-2}$	انتقال الكتروني في المدار الداخلي (Inner electron Transition)
المنطقة فوق البنفسجية Ultraviatiolet (u.v)	nm 400 – 2	انتقال الكتروني في المدار الخارجي (Outer electron shell Transition)
المنطقة المرئية Visible	nm 750 – 400	انتقال الكتروني في المدار الخارجي (Outer electron shell Transition)
تحت الحمراء (Intra red)	nm $25 \times 10^{3} - 750$	اهتزازات جزيئية Molecular transition

وحدات القياس : Units of Measutrement

يمكن التعبير عن موقع الامتصاص أو الانبعاث بثلاث وحدات مختلفة هي : وحدات طول الموجة والنبذبة أو التردد Frequency والطاقة . أن وحدات طول الموجة (λ) هي السنتيمتر والمليمايكرون ($m\mu$ - 10^{-7} سم) والنانوميتر (nm - 10^{-7} سم) والأنجستروم (A° - 10^{-8} سم) والمايكروميتر (μ m - 10^{-4} سم) ، أما وحدة النبذبة فهي دورة كل ثانية (هيرتز Cycles per second HZ) بينما تكون وحدة الطاقة إلكترون فولت (ev , kev , mev) والكالوري (cal , kcal) والإعداد الموجية wave number ، سم $^{1-}$ (cm^{-1}) .

يخضع الامتصاص والانبعاث لقوانين الكم **quantized** ويمكن تثبيت علاقة بين الطاقة والذبذبة وطول الموجة . وللطاقة علاقة مع الذبذبة يمكن توضيحها بالمعادلة الآتية :

$$E = h\nu$$

حيث أن **E** تمثل الفوتون المنبعث أو الممتص بالإرج و **h** هو ثابت بلانك **Blanks Constant** ويساوي 6.626×10^{-27} إرج ثانية وأن **v** هي الذبذبة أو التردد بالهيرتز (**HZ**) . يمكن ربط التردد مع طول الموجة من خلال سرعة الضوء **C** بالمعادلة .

$$\lambda\,(\text{cm}) \times (\text{HZ}) = (\text{ث} / \text{سم}\, 3 \times 10^{3})$$

بالتعويض في المعادلة الأولي ينتج :

$$H = hc / \lambda$$

عند قياس λ بالسنتيمتر (سم) فإن :

$$\frac{1}{\lambda} = \bar{\nu}$$

ويعبر عن $\bar{\nu}$ بوحدة سم $^{-1}$ ويسمي بالعدد الموجي **wave number** ولهذا نحصل علي المعادلة التالية :

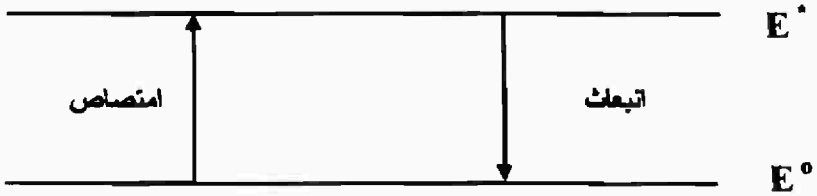
$$E = h\,\bar{\nu}\,c$$

ومن الملاحظ أنه عندما تزداد الطاقة يقل طول الموجة بينما يتناسب التردد تناسباً طردياً مع الطاقة .

إمتصاص وإنبعاث الأشعة الكهرومغناطيسية :

Absorption and Emission of Electromagnetic Spectrum :

عند امتصاص الطاقة من قبل ذرة أو جزيئة تنتقل أو تتحرك الذرة أو الجزيئة إلي حالة ذات طاقة عالية ، ولكل حالة متهيجة عدد معين من مستويات الطاقة وتكون المستويات المتعددة الممكنة من خصائص ذرة أو جزئية معينة ويبين الشكل الآتي رسماً تخطيطياً بسيطاً لمستويات طاقة ذرة أو جزيئة ، ويشير الخطان الأفقيان إلي مستويات طاقة الجسيم وأن E° هي الحالة الإلكترونية المستقرة ذات الطاقة المنخفضة Electronic ground state وأن E^{*} هي الحالة الإلكترونية المتهيجة ذات الطاقة العالية electronic excitedstate . عند إعطاء طاقة علي شكل حرارة أو ضوء فإن للإلكترون المقدرة علي الانتقال من E° إلي E^{*} .



شكل لمستوي الطاقة

بحيث تكون الذرة أو الجزيئة بعد امتصاص هذه الطاقة في حالة متهيجة ويمكن أن يفقد الجسم وهو في حالة تهيج الزيادة في الطاقة بعدد من العمليات هي :

أولاً : يمكن أن يصطدم الجسيم المنشط مع جزيئات المذيب أو أي جزيئات أخري وينقل طاقته إلي محيط هذه الجزيئات .

ثانياً : يمكن أن يصبح الجسيم خاملاً عن طريق تحرير أو إنبعاث الفوتون الذي يكافئ الفرق بالطاقة بين المستويات E^{*} و E° وفي كلتي الحالتين تنتهي الجزيئة أو الذرة إلي الحالة الإلكترونية المستقرة .

أن حركة أو انتقال الإلكترون من E° – E أي عملية الامتصاص يتطلب إضافة طاقة وأن طاقة هذا الانتقال تساوي الفرق بين مستويات الطاقة . أما الانبعاث يكون علي عكس هذه الحالة إذ يعود الإلكترون من E^{*} – E° ويصاحب هذه العملية انبعاث فوتون **Photon** وإن طاقة الشعاع المنبعث تكافئ الفرق بين E° – E^{*} ويطلق علي توزيع الأشعة الممتصة أو المنبعثة بدلالة الطول الموجي بالطيف **Spectrum** ويمكن تمييز نوعين من الأطياف (الأطياف الامتصاصية والأطياف الانبعاثية) اعتمادا علي ميكانيكية التكوين .

ويمكن ملاحظة الأطياف الجزئية في الحالات الامتصاصية والانبعاثية حيث أن الأطياف الانبعاثية الجزئية تكون قليلة الأهمية وذلك بسبب ميل هذه الجزيئات علي التكسر أو التفكك عند التهيج . أن تفسير الأطياف الجزئية يعتمد أيضاً علي مبدأ أينشتاين **Enstein** المكافئ والذي تمثل بالمعادلة الآتية :

$$E = h\nu = E_2 - E_1$$

أما بالنسبة للجزيئات ثنائية الذرات **diatomic molecules** يحدث انتقالات إلكترونية – دورانية واهتزازية فإذا أهمل التداخل بين هذه الانتقالات فإن الفرق في الطاقة يمكن أن يعطي بدلالة ثلاثة حدود مستقلة .

$$h\nu = \Delta E = (E'e - E''e) + (E'v - E''v) + (E'r - E''r)$$

الطاقة الدورانية	الطاقة الإهتزازية	الطاقة الإلكترونية أشعة	منطقة الطيف
أشعة مايكروئية	أشعة تحت الحمراء	مرئية فوق البنفسجية	المناسبة
microwave	**IR**	**(visible or UV)**	

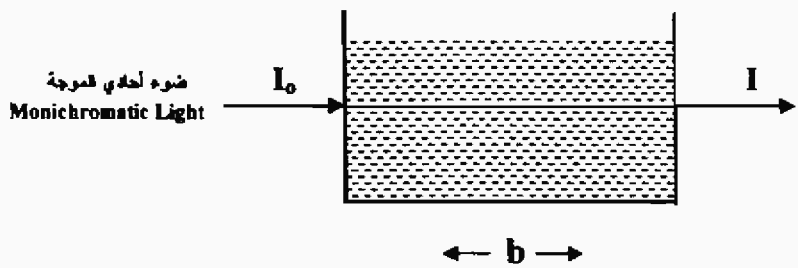
إن حدوث الانتقالات الإلكترونية تسبب تكوين أعظم طاقة حيث أن هذه الانتقالات تكون مقترنة أو متحدة مع الانتقالات الاهتزازية والدورانية ولهذا فإن أطياف الأشعة المرئية فوق البنفسجية للجزيئات تتكون نوعاً ما من الحزم .

قوانين الطاقة الإشعاعية : Laws of photometry

تعتمد التحليلات الكمية الطيفية علي قوانين أساسية :

أ - قانون لامبرت : Lamber law

وينص علي أنه في حالة مرور ضوء أحادي الموجة خلال محلول ذي تركيز ثابت فإن امتصاص المحلول يتناسب بشكل مباشر مع عرض الخلية (أو الجسم في حالة الأجسام الصلبة) كما في الشكل التالي :



فإذا كانت I_o تمثل شدة الشعاع الساقط Incident beam و I تمثل شدة الشعاع النافذ transmitted beam و b عرض الخلية بالسنتيمتر و T النفاذية Transmittance وتساوي $\frac{I}{I_o}$ ، فإن قانون لامبرت ، حسب التعريف ، يعبر عنه بالمعادلة التالية : -

$$\text{Log } \frac{I}{I_o} = A = ab$$

$$\text{Log } \frac{1}{T} = A = ab$$

حيث أن A = الامتصاص Absorbance و a ثابت الامتصاص Absorptivity Constant وهو ثابت لجميع تراكيز مادة معينة في مذيب معين ويتغير بتغير المادة أو بتغير المذيب .

ب - قانون بيير :

عند مرور ضوء أحادي الموجة خلال محلول في خلية ذات عرض ثابت فإن الامتصاص من قبل المحلول يتناسب طردياً مع تركيز المحلول ويعبر عن هذا القانون بالمعادلة التالية :-

$$A = \text{Log}\ \frac{I_o}{I} = a \cdot c$$

حيث أن C = تركيز المحلول مول / لتر .

جـ - قانون بيير - لامبرت :

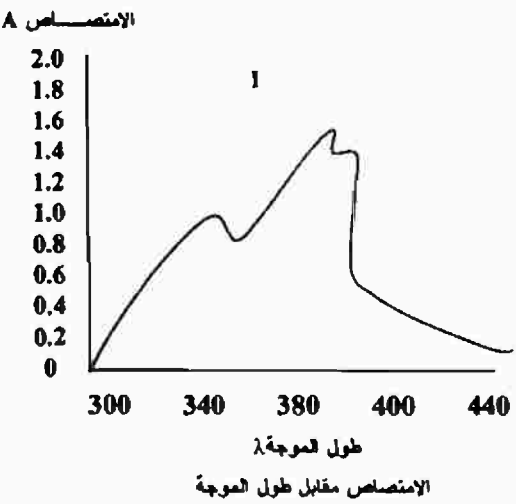
يسمي القانون العام للامتصاص أيضاً نتيجة اندماج قانوني بير ولامبرت ويمكن توضيحية بالمعادلة الآتية :-

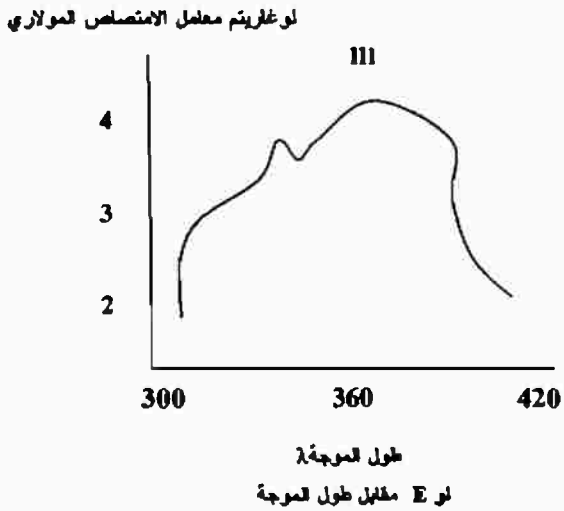
$$\text{Log}\ \frac{I_o}{I} = \epsilon \cdot b \cdot c = A$$

علماً بأن ϵ هو معامل الامتصاص المولاري **molar absorptivituy** وله وحدة (لتر . مول $^{-1}$. سم $^{-1}$. لتر / مول . سم) .

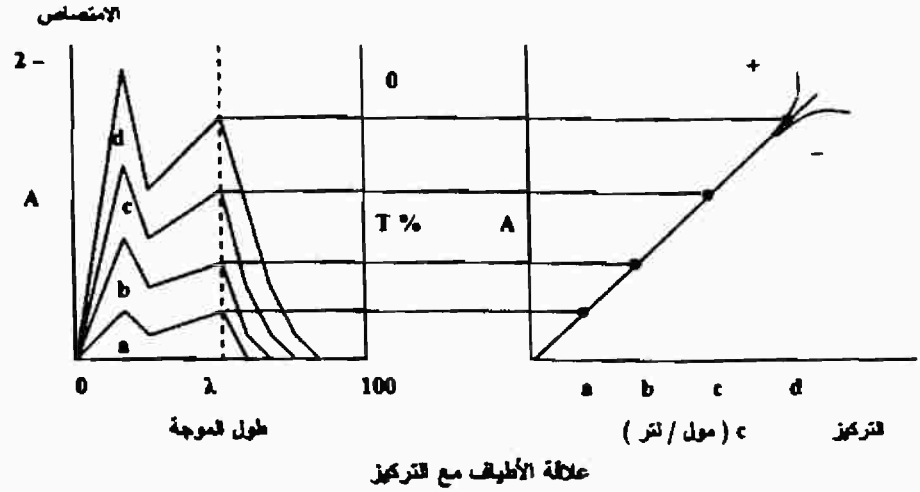
الطيف والتركيز : The spectrum and concentration

يمكن عرض المعلومات عن طريقة رسم الطاقة (المنبعثة أو الممتصة) بدلالة الامتصاص وأكثر الطرق شيوعاً هي رسم الامتصاص أو النسبة النفاذية أو لوغاريتم ϵ مقابل الطول الموجي أو بالتردد كما هو مبين في الأشكال التالية .





أما الشكل التالي فيمثل منحنيات الامتصاص ونلاحظ أنه كلما زاد التركيز . فإن الامتصاص (A) يزداد بينما تقل النسبة المئوية للنفاذية (T %) . ويمكن الحصول علي دالة خطية عند رسم الامتصاص مقابل التراكيز عند طول موجي قـرب أقصـي امتصاص **absorption maxima**



علاقة الأطياف مع التركيز

الانحراف عن قانون بيير : Deviation from Bee's Law

يمكن ملاحظة الانحرافات في قانون بيير عندما يكون رسم التركيز مقابل الامتصاص غير خطي ويسمي الانحراف باتجاه الإحداثي العمودي بالانحراف الايجابي **Position deviation** بينما يسمي الانحراف باتجاه الإحداثي الأفقي بالانحراف السلبي **Negative deviation** .

ومن أهم مسببات مثل هذا الانحراف هي :

1- ظروف التجربة : مثل درجة الحرارة والضغط والمذيب والزمن .

2- الأخطاء الآلية : تنشأ بصورة عامة نتيجة بعض عيوب الآلة المستخدمة مثل ضياع الأشعة وقلة استقرارية المصدر الضوئي والخلية الكهروضوئية وآلة اختيار الطول الموجي **wave length selector** والمسيطر علي الفتحة الضوئية **slit control** والأجهزة الكهربائية وجودة الأجزاء البصرية وعدم إمكانية الحصول علي أشعة ضوئية أحادية الموجة بصورة عملية .

3- التغيرات الكيميائية : تتضمن التغيرات في الاتزان الكيميائي والأس الهيدروجيني **pH** ووجود كواشف معتمدة إضافة إلي ذلك يمكن أن تتغير

الصيغة الكيميائية للجسيمات الممتصة عند تخفيف العينة مما يسبب تغيير طول الموجة عند أقصي امتصاص (λ max) كما في تخفيف أيون الدايكرومات :

$$Cr_2O_7^{-2} + H_2O \rightleftharpoons CrO_4^{-2} + 2H^+$$

برتقالي	أصفر
λ max = 250,450 nm	λ max = 375 nm

4- معامل انكسار العينة **refractive index** يعتمد معامل الامتصاص المولاري علي معامل انكسار المادة وهكذا فإن تغيير التركيز يسبب تغيير معامل انكسار المحلول ينتج عنه انحراف في قانون بير .

صفات المحاليل الملونة التي تقاس بالمطياف الفوتومتري :

1- أن يكون لون المحلول ذات شدة λ كافية يسمح بتقدير كميات ضئيلة من المادة المحللة ولا يضمحل بسرعة .

2- أن لا يتأثر اللون نسبياً بتغيير الأس الهيدروجيني **pH** ودرجة الحرارة .

3- أن لا يظهر اللون بسرعة كما يجب أن يكون الكاشف الكيميائي ذاته غير ملون أو أن لا يعطي إمتصاصاً شبيهاً بالمركب الملون .

4- أن يكون التفاعل ذا انتقائية عالية .

5- من المحبذ أن يمتص المحلول الملون بقوة في منطقة الطيف المرئية أفضل من امتصاصه في المنطقة فوق البنفسجية وذلك لأن هناك عدداً كبيراً من المواد التي من المحتمل أن يتداخل امتصاصها في المنطقة فوق البنفسجية .

6- أن يكون الناتج الملون مذاباً في المحلول المائي أو في مذيب عضوي غير ممزوج .

7- أن يتبع الناتج الملون قانون بير وعندئذ يعطي دقة أعلي من الناتج الملون الذي لا يتبع قانون بير .

المطيـــــاف :

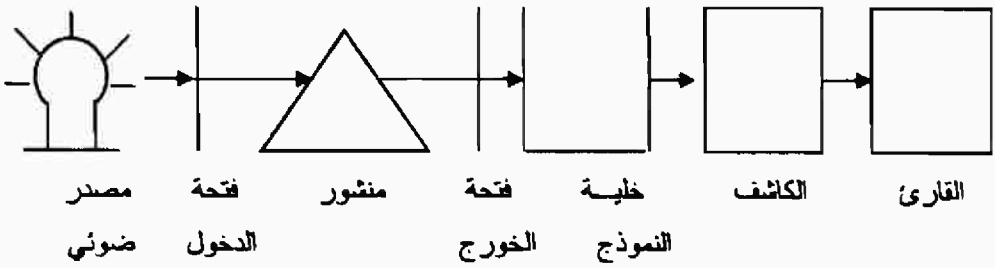
يتألف المطياف العادي البسيط **Spectrophotometer** من مصدر الأشـــعة **Source of radiation** والمفرق **monochromator** وخليـــة العينـــة **cell of sample** والكاشف **detector** كما هو مبين في الشكل التالي :

يوضع محلول المادة المراد فحصها (قياس امتصاصها) في طريق الأشعة مـــع المحلول الذي يحتوي علي جميع المواد المراد قياس تركيزها وتقارن الامتصاصـــات حيث يكون الفرق بينهما بسبب المادة المراد قياس تركيزها . وهنـــاك نوعـــان مـــن المطايفات :

1- المطياف ذو الحزمة الضوئية الواحدة :

Single beam Spectrophotometer :

يمكن توضيح الأجزاء الرئيسية التي يتألف منها هذا الجهاز كما بالشكل إذ يمكن استخدام مفرق المنشور **prism** أو مفرق المحزز **grating** لتفريق الحزمة الضوئية وتحويلها إلي ضوء أحادي الموجة ، وعند استخدام مرشح **filter** بـــدلاً مـــن هـــذه المفرقات يسمي الجهاز فوتـــوميتر المرشـــح ذو الخليـــة الواحـــدة **one cell filter photometer** ويعمل هذا الجهاز عند طول موجي محدد لذلك ويستخدم للتقدير الكمي لمركب واحد عند توفر عدد كثير من نماذج مطلوب تحليلها ويجب أن يكون للمصـــدر الضوئي والكاشف درجة عالية من الاستقرارية ، ومن مساوئه أنه يقيس كمية الضـــوء الكلية المفقودة عند عبوره خلال النموذج بدلاً من قياس الضوء الممتص فقط .

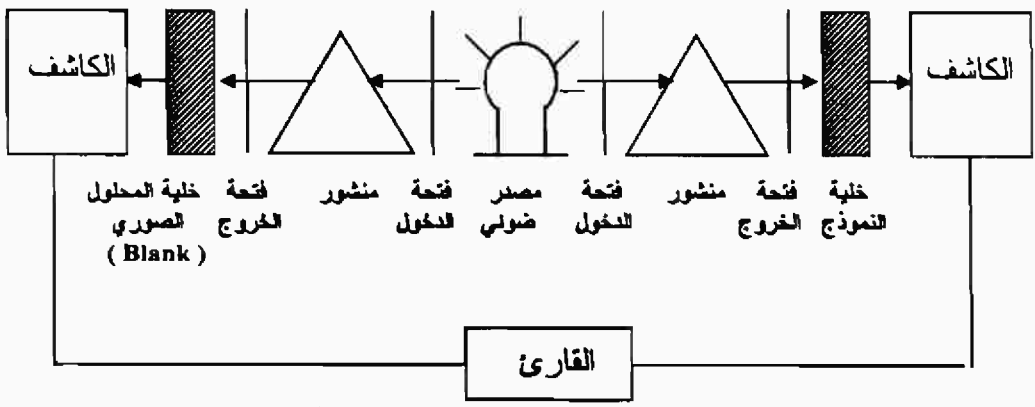


المطياف ذي الحزمة الضوئية الواحدة

2- المطياف ذو الحزمتين الضوئيتين :

Double beam Spectrophotometer :

يوضح الشكل التالي أجزاء المطياف ذي الحزمتين الضوئيتين وعند استخدام مرشح بدلاً من المنشور يسمي حينذاك فلتر فوتوميتر .



المطياف ذي الحزمة الضوئية الواحدة

يتكون الجهاز من مفرقين وكاشفين وخليتين يوضع في أحدهما العينة المراد تقديره وفي الأخرى يوضع المحلول الذي يحوي المواد جميعها عدا العينة (Blank Solution) .

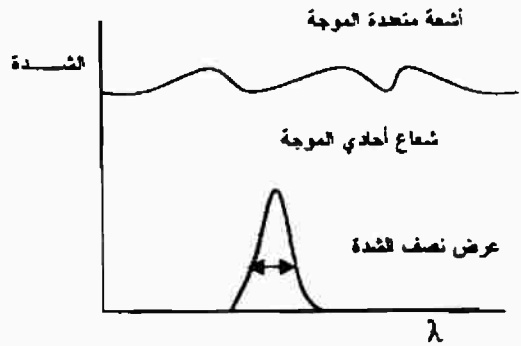
أجـزاء المطياف : Components of spectrophotometer

أولاً : مصادر الأشعة : Source of radiation

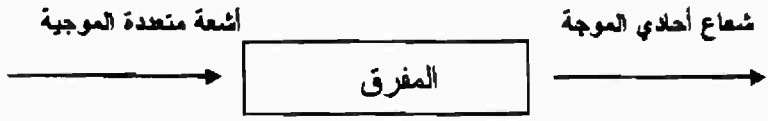
إن مصدري الأشعة الأكثر شيوعاً فـي الاسـتعمال همـا مصـباح التجسـتن **tungsten lamp** ومصباح التفريغ الهيدروجيني **hydrogen discharge lamp** . أن مصباح التجستن يشابه في عمله مصباح الضوء الكهربائي العـادي إذ يسـخن التجستن الدقيق الكهربائي إلي درجة الحرارة البيضاء **white heat** . ولغرض إبقاء شدة الشعاع المنبعث ثابتة – يجب السيطرة بصورة مضبوطة علي التيـار الكهربـائي المغذي لهذا المصباح . ويتكون المصباح الهيدروجيني **Hydrogen Lamp** من غاز الهيدروجين تحت ضغط عال نسبياً إذ يتم تفريـغ المصـباح كهربائيـاً **electrical discharge** تتهيج جزيئات الهيدروجين كهربائياً وتبعث أشعة فـي المنطقـة فـوق البنفسجية ويعمل الضغط العالي علي زيادة الاصطدامات بين جزيئات الهيـدروجين ، مما يسبب انبعاث طيف مستمر **Continuous spectrum** من قبل الهيدروجين بدلاً من طيف الهيدروجين البسيط .

ثانياً : المفرقات (المونوكروميتر) : Monochromators

يستخدم المفرق لتفريق أو فصل الأشعة المحتويـة علي أطوال موجية متعـددة (أشعة متعددة الموجة **polychromatic radiation**) إلي شكل ملائم يحتوي علي طول موجي واحد (شعاع أحـادي الموجـة **monochromatic radiation**) . ويبين الشكل كيفية تحويل الأشعة متعددة الموجة إلي أشعة أحادية الموجة .



عرض الحزمة الطيفية



مقارنة بين الشعاع أحادي الموجة والشعاع متعدد الموجة

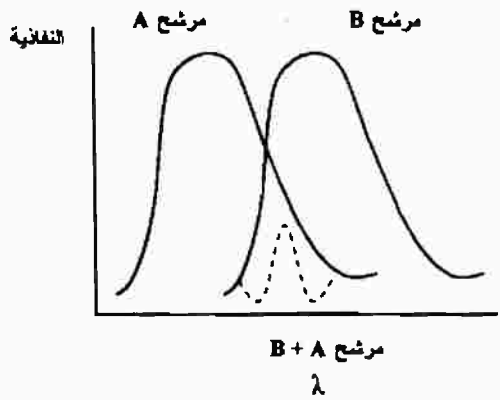
وهناك ثلاثة أنواع من المفرقات هي : -

1- المرشحات الضوئية : light filter

وهي أدوات تستخدم للحصول علي حزمة ضيقة من ناحية الطول الموجي وهناك ثلاثة أنواع من هذه المرشحات الضوئية :-

أ - المرشحات الزجاجية : **Glass filter**

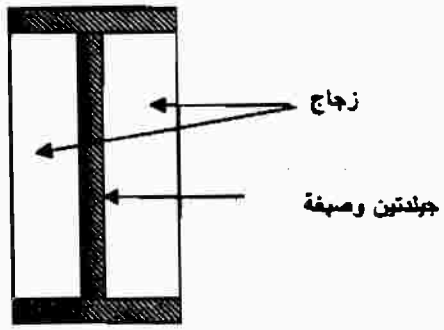
تتكون من قطع من الزجاج الملون تمتص أطوال موجية معينة وتمرر أخـــري ويكون الضوء النافذ من هذه المرشحات محتوياً علي حزمة **Band** عريضة وللحصول علي حزمة ضيقة يجب استعمال أكثر من مرشح واحد كما هو مبين في الشكل



منحنيات النفاذ لمرشحات زجاجية لوحدها وبالاتحاد

ب - مرشحات رانن : **written filters**

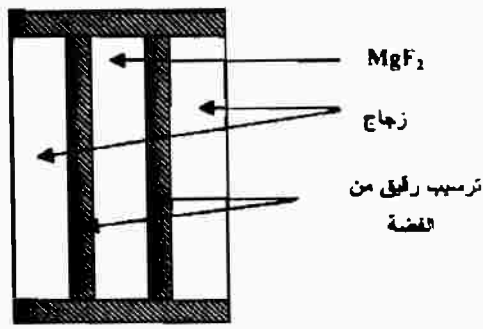
تتكون هذه المرشحات من نقع صبغة عضوية في الجيلاتين لمدة طويلـــة ووضـــع المادة الناتجة والتي تسمي بالفيلم الملون **coloured film** بين صفيحتين زجـــاجيتين كما في الشكل التالي . ويكون الضوء النافذ من المرشحات محتوياً علي حزمة صغيرة وضيقة .



مرشح رقن (written filter)

جـ – المرشحات التداخلية : Interference filters

تتكون هذه المرشحات من طبقة من شفافة من مادة فلوريد المغنسيوم MgF_2 مغطاة بطبقة رقيقة من الفضة كما بالشكل التالي :

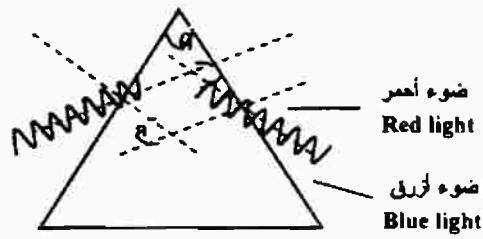


مرشح داخلي (Interference filter)

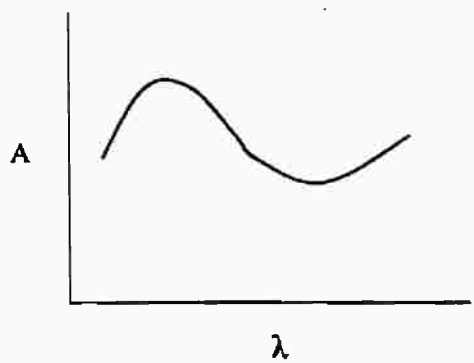
إذ تعكس الفضة نصف الأشعة الساقطة علي السطح تقريبا وتمح للنصف الآخر بالنفوذ ، ينتج هذا النوع من المرشحات حزمة ضوئية ضيقة narrow band ذات شفافية عالية large transmittance .

2- المنشورات : Prims

إن أكثر الطرق ملائمة في تكوين أشعة ذات طول موجي واحد تتضمن استخدام المنشورات إذ تقوم المنشورات بتفريق الضوء الأبيض إلـــي مكونـــات عـــن طريـــق الإنكسارات refraction's لاحظ الشكل التالي :



انكسار الشعاع في المنشور



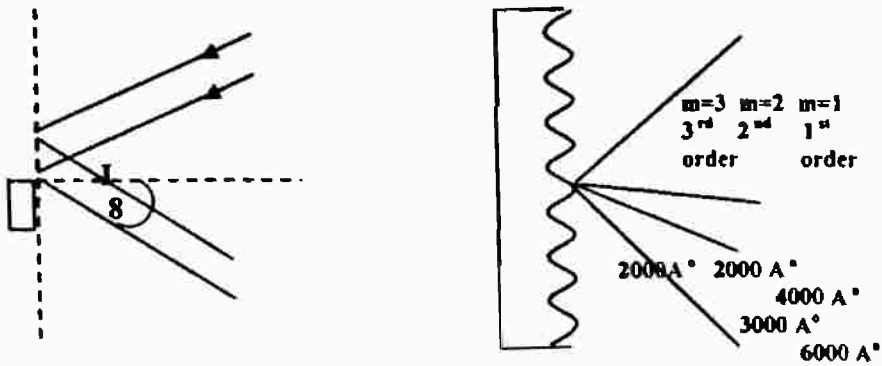
تغيير معامل الانكسار مع طول الموجة

ويعتمد تفريق الأطوال الموجية في المنشور علي التغيير في معامـــل انكســـار مـــادة المنشور بدلالة طول الموجة . والمواد المناسبة لصنع هذه المنشورات هي الزجـــاج أو الكوارتز quartz أو السيلكا fused silica وللزجاج قدرة عالية علي تفريق الضوء أكثر من الكوارتز والسيلكا ولكنه ليس نفـــاذاً not transparent للأشـــعة فـــوق بنفسجية بين 350 إلي 200 نانوميتر وذلك لأن الزجاج يمتص الأشعة بشدة عند هـــذه الأطوال الموجية ، كما تستخدم منشورات الكوارتز التي تكون شفافة في حدود الأشعة فوق البنفسجية بصورة شاملة في أجهزة الأطياف الأشعة فـــوق البنفســـجية وتكـــون

المنشورات السيلكا – نوعاً ما – أكثر شفافية في منطقة الأطوال الموجية القصيرة من الكوارتز .

3- المحزز : Grating

لقد أصبح هذا النوع من المفرقات في السنين الأخيرة أكثر المفرقات ملائمة وهو عبارة عن أداة تستخدم للحصول علي الأطياف . ويتكون المحزز من لوح زجاجي أو معدني مصقول يحفر علي سطحه عدداً كبيراً من أخاديد أحادية مستقيمة ومتوازية كما هو مبين في الشكل التالي :-



ويلاحظ أن الضوء الساقط علي كل حزمة ينحرف أو يتشتت في مدي زوايا معينة ، وكلما زاد عدد الأخاديد زادت قدرة المحزز علي تفريق أشعة ذات أطوال موجية قصيرة .

ثالثاً : الكواشف : Dectors

يعمل الكاشف علي قياس شدة الشعاع الساقط عليه إذ يعمل علي تحويل الطاقة الإشعاعية إلي طاقة كهربائية يمكن قياسها بأجهزة كهربائية وتكون كمية الطاقة المتكونة – عادة – قليلة ومن الضروري تكبيرها ويجب أن تكون الإشارة **signal** الناتجة من الكاشف مستقرة ومشيرة إلي شدة الشعاع الساقط عليه .

أنواع الكواشف : Types of Detectors

أولاً : الأنبوب الكهروضوئي : Photo tube

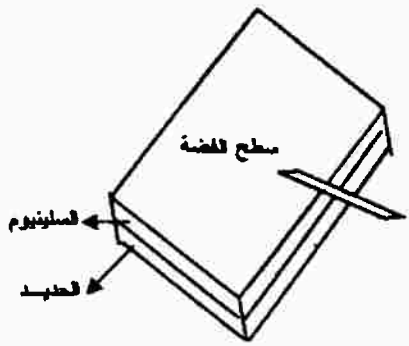
يحتوي الأنبوب الكهروضوئي علي قطب سالب (كاثود Cathod) مغطي بطبقة حساسة للضوء مثل سبيكة البريليوم – النحاس أو السيزيوم – الأنتيمون إضافة إلي القطب الموجب (آنود anode) والذي يكون علي شكل سلك يقابل سطح الكاثود . هذين القطبين داخل زجاجي مغلق ومفرغ من الهواء كما في الشكل التالي

وعند سقوط الأشعة علي سطح القطب السالب (الكاثود) تتحرر الإلكترونات وتنجذب وتتجمع علي القطب الموجب (الآنود) الذي يحفظ عند جهد موجب بواسطة مجهز الطاقة (power supply) ويعتبر التيار المتكون بين الكاثود والآنود مقياساً لشدة الشعاع علي الكاشف .

ثانياً : خلية الطبقة الحاجزة : Barrier layer cell

يبين الشكل التالي خلية الطبقة الحاجزة التي تتألف من طبقتين لفلزين جيدي التوصيل للكهربائية أحدهما شفافة للضوء ويفصل بينهما مادة شبه موصلة وحساسة للضوء . مثل صفيحة صغيرة من الحديد تطلي بالسلينيوم (شبة موصل) وهذا يطلي

بطبقة رقيقة من الفضة جيدة التوصيل وشفافة للضوء . وعند سقوط أية أشعة علي هذا السطح تتحرر إلكترونات من السطح الداخلي **interface** لطبقة السيلينيوم – الفضة بحيث يبدو تكوين حد فاصل أو حاجز **barrier** بين طبقة السيلينيوم والحديد الذي يمنع انسياب الالكترونات إلي طبقة الحديد ولهذا فإن الإلكترونات سوف تتجمع علي طبقة الفضة . أو تجمع الإلكترونات علي طبقة الفضة تولد فرق جهد كهربائي بين سطح الفضة وقاعدة الخلية ويكون الجهد المتكون هذا مقياساً لشدة الشعاع الساقط علي الخلية .



خلية الطبقة الحاجزة **Barrier layer cell**

ثالثاً : خلايا العينة : Sample cells

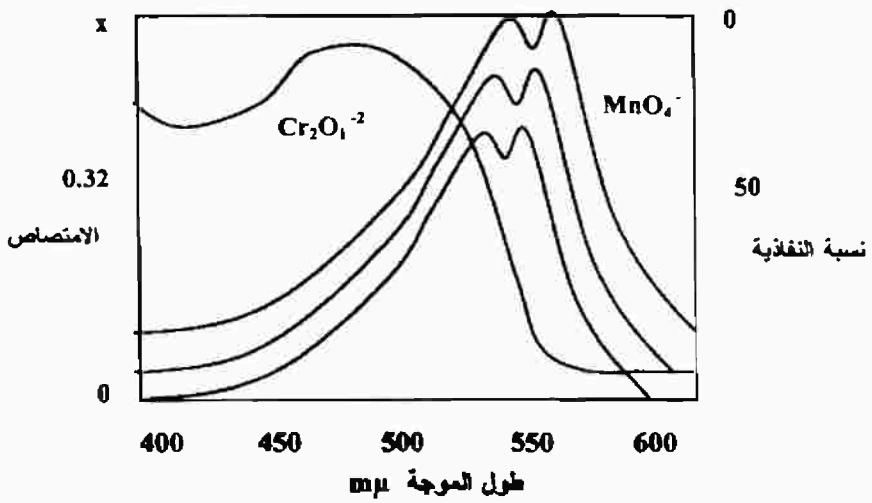
يجب أن تكون الخلايا المستخدمة لامتصاص الأشعة فوق البنفسجية شفافة للأشعة فوق البنفسجية . أن أكثر المواد شيوعاً في الاستعمال هي الكوارتز والسليكا إذ أنها متوفرة ، ويجب أن تكون خلية المرجع **reference cell** مكافئة ومشابهة تماماً لخلية العينة .

التحليل بواسطة المطياف : Analysis by spectrophotometry

أ – التحليل النوعي : Qualitative Analyses

أن أحد تطبيقات المطياف المهمة هو تشخيص المواد عن طريق الامتصاص ، ويعتبر هذا مهماً وخاصة في تشخيص المركبات العضوية . ففي حالة فصل مركب ما

ولتشخيصه في حالته النقية ، يحضر طيف امتصاص أو منحني وذلك برسم الامتصاص أو النسبة المئوية للنفاذية (T %) مقابل طول موجة الطاقة الإشعاعية النافذة من خلال العينة ويسهل المطياف المجهز بأداة تسجيل recorder أتوماتيكية هذه الطريقة . ويوضح الشكل التالي طيف امتصاص لأيونين لا عضويين هما الدايكرومات ($Cr_2O_7^{-2}$) والبيرمنجنات (MnO_4^-) ولا يعطي أيون الدايكرومات قمة أو ذروة peak كما هو معتاد بل له مدي واسع ذو امتصاص عال بين 420 و 450 نانوميتراً ويعطي أيون البيرمجنات قمتين صغيرتين في أعلي الامتصاص الواسع بين 500 و 550 نانوميتراً . أن شكل البيرمنجنات الصحيح هو بين 450 و 475 نانوميتراً .



منحنيات طيف الامتصاص المثالي لثلاثة تراكيز مختلفة من البرمنجنات وتركيز واحد للدايكرومات

ولقد وجد أن المطياف في المنطقة فوق البنفسجية بين 200 و 400 نانوميتر مفيد جداً في تشخيص أصناف عديدة من المواد كالمركبات العضوية الأروماتية وغيرها وذلك عن طريق مقارنة أطياف المواد المجهولة مع المواد المعلومة فتوافق الأطياف يؤيد تماثل المواد .

ب) التحليل الكمي : Quantitative analysis

تكون الخطوة الأولي في التحليل الكمي للعينة هي تحديد طول الموجة ، بواسطة المطياف ، التي يقاس عندها امتصاص طاقة الشعاع وذلك عن طريق قياس امتصاص العينة عن الأطوال الموجية المختلفة يجب أن يتم اختيار طول الموجة عن أعلي امتصاص تظهره المادة المراد قياسها **maximum absorption** ، ولغرض تحديد طول الموجة هذه يقاس الامتصاص أو النسبة المئوية للنفاذ (**% T**) في المحلول عند أطوال موجية متعددة ومختلفة لمدي واسع ومن ثم يرسم الامتصاص أو النسبة المئوية للنفاذ مقابل طول الموجة . وعندما يكون امتصاص محلول المجهول هو A_1 وامتصاص المحلول القياسي هو A_2 فإن :

$$A_1 = a_1 b_1 c_1$$

$$A_2 = a_2 b_2 c_2$$

ولهذا فإن :

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{a_1 b_1 c_1}{a_2 b_2 c_2}$$

بما أن $a_2 = a_1$ (للمركب نفسه في نفس المذيب) وإن $b_2 = b_1$ (تستخدم الخلية نفسها لكل من القياسيين ، وهي عادة ذات سمك 1 سم) فإن :

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{C_1}{C_2}$$

جـ) قانون بيير : Bear's Law

يمكن حساب تركيز المحلول الممتص باستخدام قانون بيير بشرط ، أن يكون معامل الامتصاص المولاري للجسيم الممتص معلوماً .

د) طريقة المعاير : Calibration

في هذه الطريقة تحضر مجموعة من المحاليل القياسية المحتوية علي تراكيز مختلفة ومعلومة من الجسيم الممتص وتقاس امتصاصات هذه المحاليل ثم يرسم الامتصاص مقابل التركيز . يعامل المجهول بالطريقة نفسها تماماً ثم يقاس امتصاصه ويقدر تركيزه من المعيار .

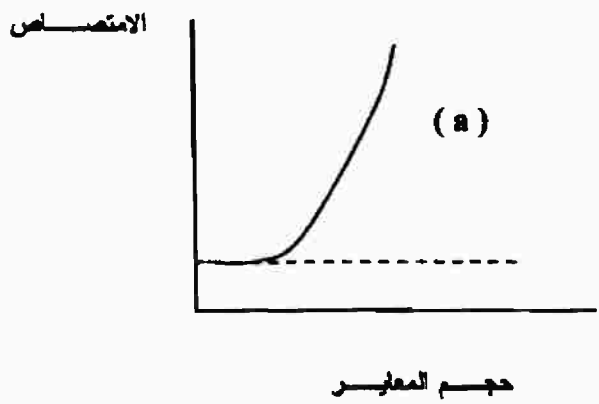
المعايرات الفوتومترية : Photometric Tirations

يمكن استخدام الاختلاف الحادث في الامتصاص لتتبع التغير في تركيز المركب الذي يمتص الضوء أثناء المعايرة ويتناسب الامتصاص خطياً مع تركيز المركب

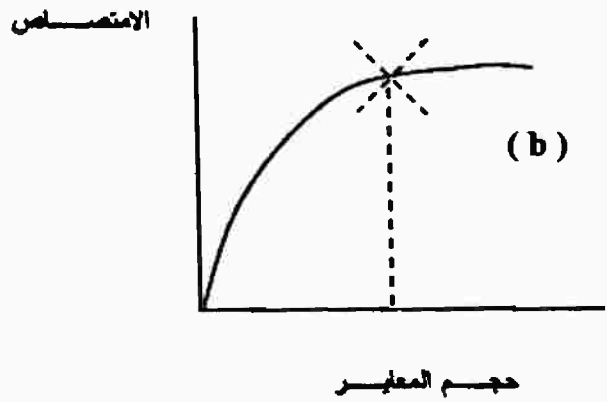
الأشكال الممكنة لمنحنيات المعايرات الفوتومترية :

Possible shapes of photometric titration curve :

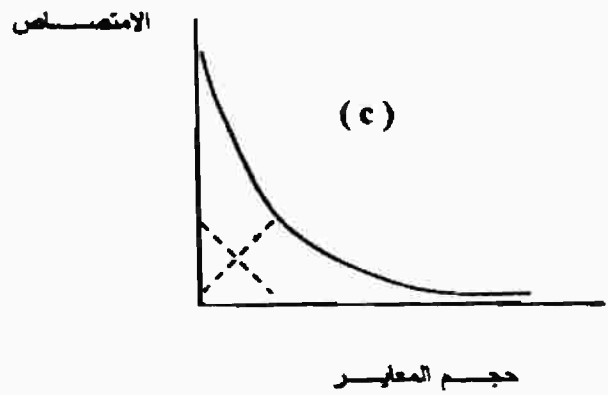
1- المعايرات الفوتومترية التي يكون فيها المعاير – لوحدة – يمتص الضوء كما في الشكل (a) وكمثال علي ذلك معايرة الزرنيخ (III) مع البرومين إذ يقاس الامتصاص عند طول موجة امتصاص البروم (Br_2)



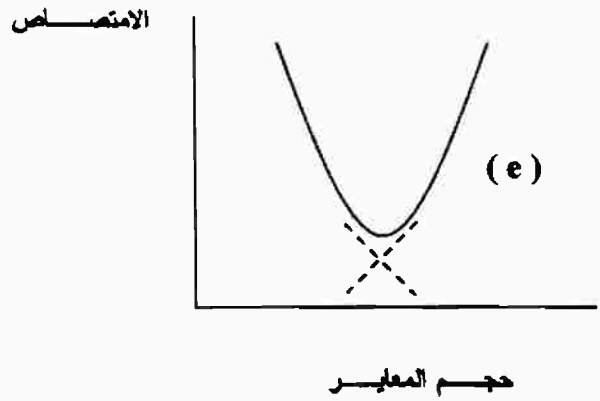
2- المعايرات الفوتومترية التي يكون فيها ناتج التفاعل يمتص الضوء (الشكل b) في طول موجي محـــدد ولا تمتص المـــواد الأخرى وكمثال علي ذلك معايرة النحاس (II) مع EDTA



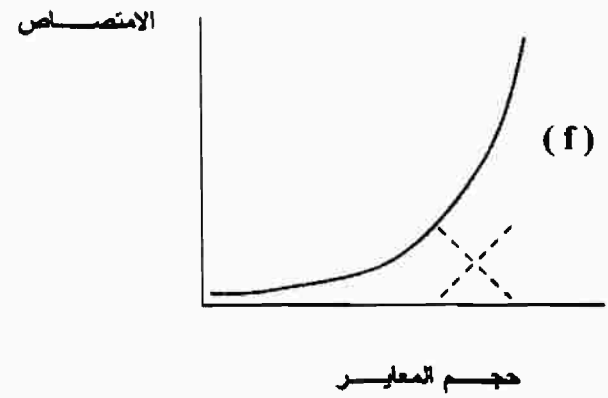
3- يمكن الحصول علي الشكل (C) عندما تتحول المادة المحللة إلي ناتج لا يمـــتص الضوء وكمثال علي ذلك معايرة الباراتوليـــدين فـــي البيوتـــانول مـــع حـــامض البيركلوريك Percchloric acid عند طول الموجة 290 نانوميتر .

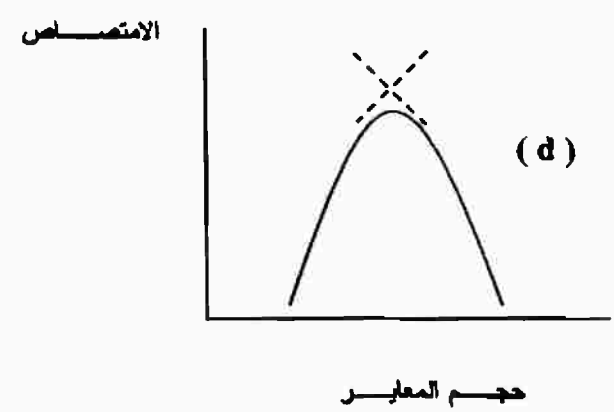


4- يمكن الحصول علي شكل متشابه إلي (e) ، عندما تتحول المادة المحللة الملونـــة إلي ناتج غير ملون باستخدام معير ملور وكمثال علي ذلك عملية إضافة البروم إلي الداي ستف الأحمر bromination dystuff



5- أما الشكلان (d) و (f) فإنهما يمثلان الإضافة المتتابعة للعضـيدات **ligands** لتكوين معقدين متتاليين لهما امتصاصات مختلفة .





" الأسئلـــــة "

1- اشرح مناطق الطيف الكهرومغناطيسي ؟

2- تكلم بالتفصيل عن امتصاص وانبعاث الأشعة الكهرومغناطيسية ؟

3- استنتج القوانين التالية :

أ – قانون لامبرت

ب – قانون بير

4- " هناك علاقة بين الطيف والتركيز "

اشرح هذه العبارة شرحاً وافياً من خلال الرسومات التوضيحية .

5- عند رسم العلاقة بين التركيز والامتصاص نحصل علي منحنـــي . وضـــح ذلـك بالشرح والتحليل .

6- أشرح بالتفصيل كل من :

أ – المطياف ذو الحزمة الضوئية الواحدة .

ب – المطياف ذو الحزمتين الضوئيتين .

7- أكتب مذكرات مختصرة عن :

أ – المرشحات الضوئية

ب – المفرقات

ج – الكواشف

8- بين بالرسم الفرق بين الأنبوب الكهروضوئي وخلية الطبقة الحاجزة ؟

9 – اشرح شرحاً وافياً التحليل بواسطة المطياف ؟

10- وضح بالشرح والرسم الأشكال الممكنة لمنحنيات المعايرة الفوتومترية .