

الباب التاسع

**طرق التحليل الطيفي**

obeikandi.com

# الباب التاسع

## " طرق التحليل الطيفي "

### Spectroscopic 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 على معلومات كمية ونوعية ، فمن الناحية النوعية تستخدم مواقع الخطوط **lines** أو الحزم **bands** الامتصاصية والانبعاثية التي تحدث في الطيف الكهرومغناطيسي **Electromagnets Spectrum** دليلاً على 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 على الطيف الكهرومغناطيسي ويسمى 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 على الطيف الكهرومغناطيسي بين 100 أنجستروم ( $10^8$  A) و 400 ( $4 \times 10^7$  m $\mu$ ) ويبين الجدول مواقع الطيف الكهرومغناطيسي ونوع الطيف الذي يمكن الحصول عليه في كل منطقة والعمليات الذرية والجزيئية الحادثة .

جدول يوضح مناطق الطيف الكهرومغناطيسي :

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

وحدات القياس : Units of Measutrement

يمكن التعبير عن موقع الامتصاص أو الانبعاث بثلاث وحدات مختلفة هي :

وحدات طول الموجة والذبذبة أو التردد Frequency والطاقة . أن وحدات طول الموجة ( $\lambda$ ) هي السنتمتر والمليمايكرون ( $10^{-7} \text{ m} = \mu\text{m}$  سم) والنانوميتر ( nm -  $10^{-7}$  سم) والأنجستروم ( $10^{-8} \text{ A}^\circ = 10^{-8}$  سم) والميكروميتر ( $10^{-4} \text{ m} = \mu\text{m}$  سم) ، أما وحدة الذبذبة فهي دورة كل ثانية ( هيرتز Cycles per second HZ ) بينما تكون وحدة الطاقة إلكترون فولت ( ev , kev , mev ) والكالوري ( kcal , cal ) والإعداد الموجية wave number ، سم<sup>-1</sup> (  $\text{cm}^{-1}$  ) .

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

$$E = hv$$

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

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

بالتعويض في المعادلة الأولى ينتج :

$$H = hc / \lambda$$

عند قياس  $\lambda$  بالسنتيمتر ( سم ) فإن :

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

ويجبر عن  $\bar{\nu}$  بوحدة  $\text{سم}^{-1}$  ويسمي بالعدد الموجي **wave number** ولهذا نحصل على 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 إلى حالة ذات طاقة عالية ، ولكل حالة متهيجة عدد معين من مستويات الطاقة وتكون المستويات المتعددة الممكنة من خصائص ذرة أو جزيئة معينة ويبين الشكل الآتي رسماً تخطيطياً بسيطاً لمستويات طاقة ذرة أو جزيئة ، ويشير الخطان الأفقيان إلى مستويات طاقة الجسم وأن  $E^0$  هي الحالة الإلكترونية المستقرة ذات الطاقة المنخفضة **Electronic ground state** وأن  $E^*$  هي الحالة الإلكترونية المتهيجة ذات الطاقة العالية **electronic excited state** . عند إعطاء طاقة علي شكل حرارة أو ضوء فإن للإلكترون المقرة علي الانتقال من  $E^0$  إلى  $E^*$  .



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 الجسم المنشط مع جزيئات المذيب أو أي جزيئات أخرى وينقل طاقته إلي محيط هذه الجزيئات .

ثانياً : يمكن أن يصبح الجسم خاملاً عن طريق تحرير أو إنبعاث الفوتون الذي يكافئ الفرق بالطاقة بين المستويات  $E^0$  و  $E^*$  وفي كلتي الحالتين تنتهي الجزيئة أو الذرة إلي الحالة الإلكترونية المستقرة .

أن حركة أو انتقال الإلكترون من  $E^{\circ} - E$  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  $E^{\circ} - E^*$  ويصاحب هذه العملية انبعاث فوتون **Photon** وإن طاقة الشعاع المنبعث تكافئ الفرق بين  $E^* - E^{\circ}$  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 الجزيئية في الحالات الامتصاصية والانبعاثية حيث أن الأطياف الانبعاثية الجزيئية تكون قليلة الأهمية وذلك بسبب ميل هذه الجزيئات علي التكمس أو التفكك عند التهييج . أن تفسير الأطياف الجزيئية يعتمد أيضاً علي مبدأ أينشتاين **Enstein** المكافئ والذي تمثل بالمعادلة الآتية :

$$E = hv = E_2 - E_1$$

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 .

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

منطقة الطيف المناسبة	الطاقة الإلكترونية أشعة مرئية فوق البنفسجية	الطاقة الاهتزازية أشعة تحت الحمراء	الطاقة الدورانية أشعة مايكرونية
	( visible or UV )	IR	microwave

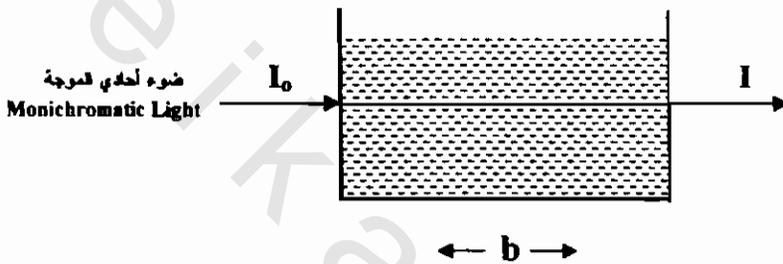
إن حدوث الانتقالات الإلكترونية تسبب تكوين أعظم طاقة حيث أن هذه الانتقالات تكون مقترنة أو متحدة مع الانتقالات الاهتزازية والدورانية ولهذا فإن أطياف الأشعة المرئية فوق البنفسجية للجزيئات تتكون نوعاً ما من الحزم .

## قوانين الطاقة الإشعاعية : Laws of photometry

تعتمد التحليلات الكمية الطيفية على قوانين أساسية :

### أ - قانون لامبرت : Lamber law

وينص على 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  $I_0$  تمثل شدة الشعاع الساقط **Incident beam** و  $I$  تمثل شدة الشعاع النافذ **transmitted beam** و  $b$  عرض الخلية بالسنتيمتر و  $T$  النفاذية **Transmittance** وتساوي  $\frac{I}{I_0}$  ، فإن قانون لامبرت ، حسب التعريف ، يعبر عنه بالمعادلة التالية :-

$$\text{Log } \frac{I}{I_0} = A = ab$$

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

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 بير :

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 :-

$$A = \text{Log} \frac{I_0}{I} = a \cdot c$$

حيث أن C = تركيز المحلول مول / لتر .

## ج - قانون بير - لامبرت :

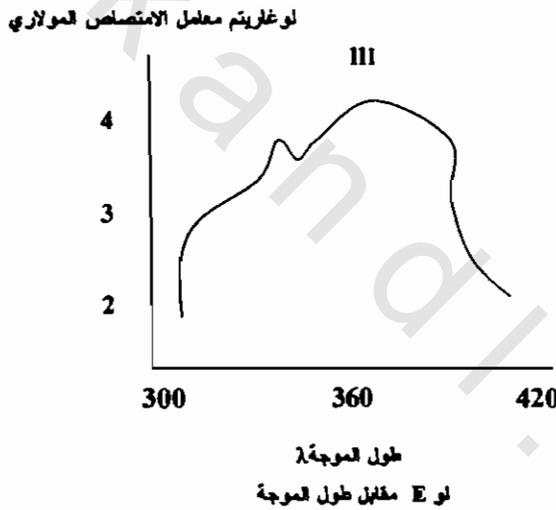
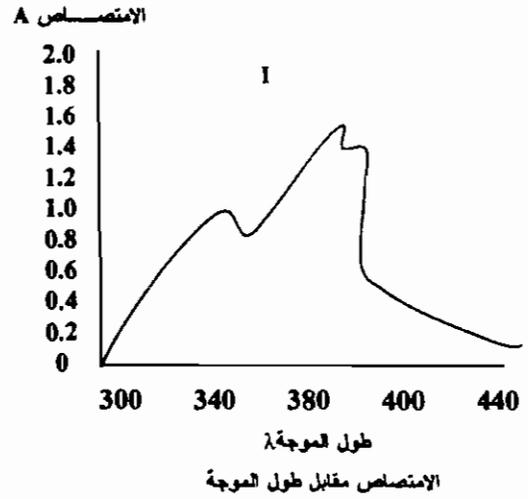
يسمى القانون العام للامتصاص أيضاً نتيجة اندماج قانوني بير ولامبرت ويمكن توضيحية بالمعادلة الآتية :-

$$\text{Log} \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot b \cdot c = A$$

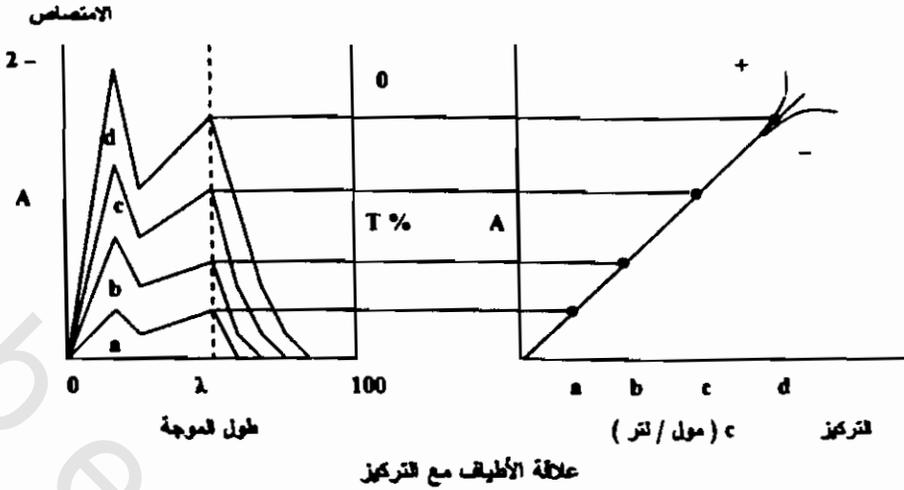
علماً بأن  $\epsilon$  هو معامل الامتصاص المولاري **molar absorptivity** وله وحدة ( لتر . مول<sup>-1</sup> . سم<sup>-1</sup> / لتر . مول . سم ) .

## 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  $\epsilon$  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 للنفذية ( T % ) . ويمكن الحصول علي دالة خطية عند رسم الامتصاص مقابل التراكيز عند طول موجي قرب أقصى امتصاص **absorption maxima**



### الانحراف عن قانون بيري : Deviation from Bee's Law

يمكن ملاحظة الانحرافات في قانون بيري عندما يكون رسم التركيز مقابل الامتصاص غير خطي ويسمى الانحراف باتجاه الإحداثي العمودي بالانحراف الإيجابي **Position deviation** بينما يسمى 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



المطياف :

يتألف المطياف العادي البسيط Spectrophotometer من مصدر الأشعة  
Source of radiation والمفرق monochromator وخليئة العينة cell of  
sample والكاشف detector كما هو مبين في الشكل التالي :

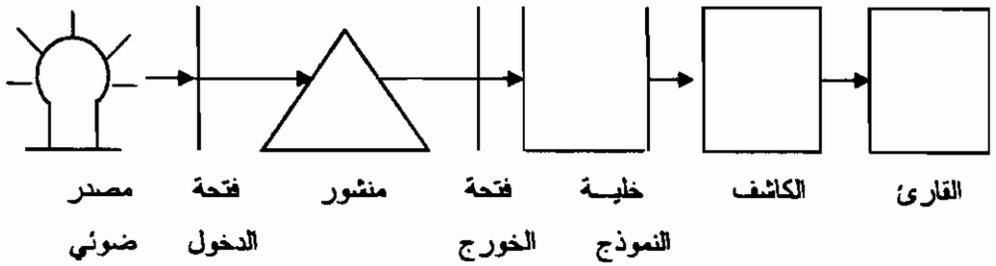


يوضع محلول المادة المراد فحصها ( قياس امتصاصها ) في طريق الأشعة مع  
المحلول الذي يحتوي علي جميع المواد المراد قياس تركيزها وتقارن الامتصاصات  
حيث يكون الفرق بينهما بسبب المادة المراد قياس تركيزها . وهناك نوعان من  
المطايقات :

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 المحرز grating لتفريق الحزمة الضوئية  
وتحويلها إلي ضوء أحادي الموجة ، وعند استخدام مرشح filter بدلاً من هذه  
المفرقات يسمى الجهاز فوتوميتر المرشح نو الخليئة الواحدة 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 للمصدر  
الضوئي والكاشف درجة عالية من الاستقرار ، ومن مساوئه أنه يقيس كمية الضوء  
الكلية المفقودة عند عبوره خلال النموذج بدلاً من قياس الضوء الممتص فقط .

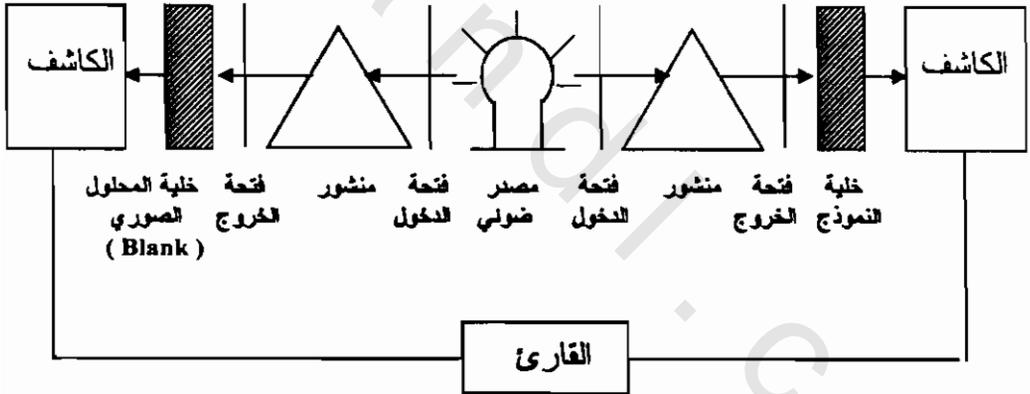


المطياف ذي الحزمة الضوئية الواحدة

## 2- المطياف ذو الحزمتين الضوئيتين :

### Double beam Spectrophotometer :

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



المطياف ذي الحزمة الضوئية الواحدة

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

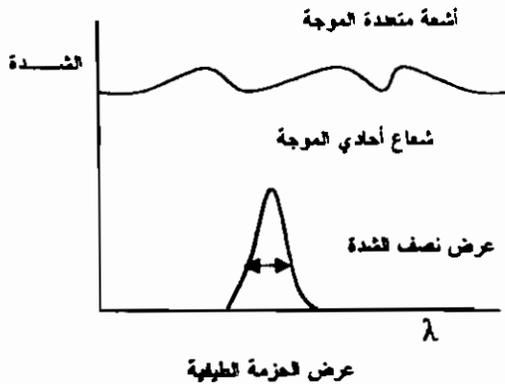
## أجزاء المطياف : Components of spectrophotometer :

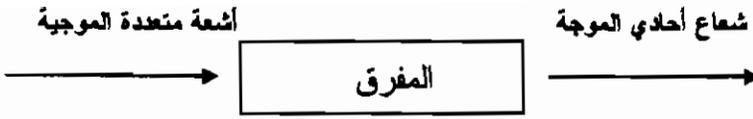
### أولاً : مصادر الأشعة : Source of radiation :

إن مصدري الأشعة الأكثر شيوعاً في الاستعمال هما مصباح التتجستن **tungsten lamp** ومصباح التفريغ الهيدروجيني **hydrogen discharge lamp** . أن مصباح التتجستن يشابه في عمله مصباح الضوء الكهربائي العادي إذ يسخن التتجستن الدقيق الكهربائي إلى درجة الحرارة البيضاء **white heat** . ولغرض إبقاء شدة الشعاع المنبعث ثابتة - يجب السيطرة بصورة مضبوطة علي التيار الكهربائي المغذي لهذا المصباح . ويتكون المصباح الهيدروجيني **Hydrogen Lamp** من غاز الهيدروجين تحت ضغط عال نسبياً إذ يتم تفريغ المصباح كهربائياً **electrical discharge** ، تتهيح جزيئات الهيدروجين كهربائياً وتبعث أشعة في المنطقة فوق البنفسجية ويعمل الضغط العالي علي زيادة الاصطدامات بين جزيئات الهيدروجين ، مما يسبب انبعاث طيف مستمر **Continuous spectrum** من قبل الهيدروجين بدلاً من طيف الهيدروجين البسيط .

### ثانياً : المفترقات ( المونوكروميتر ) : Monochromators :

يستخدم المفروق لتفريق أو فصل الأشعة المحتوية علي أطوال موجية متعددة ( أشعة متعددة الموجة **polychromatic radiation** ) إلى شكل ملانم يحتوي علي طول موجي واحد ( شعاع أحادي الموجة **monochromatic radiation** ) . ويبين الشكل كيفية تحويل الأشعة متعددة الموجة إلى أشعة أحادية الموجة .





مقارنة بين الشعاع أحادي الموجة والشعاع متعدد الموجة

وهناك ثلاثة أنواع من المفراقات هي :-

### 1- المرشحات الضوئية : **light filter**

وهي أدوات تستخدم للحصول علي حزمة ضيقة من ناحية الطول الموجي وهناك

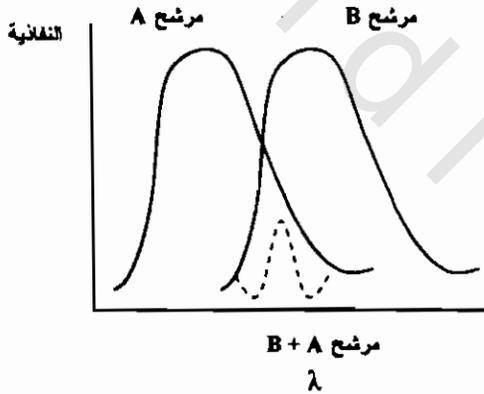
ثلاثة أنواع من هذه المرشحات الضوئية :-

#### أ - المرشحات الزجاجية : **Glass filter**

تتكون من قطع من الزجاج الملون تمتص أطوال موجية معينة وتتمرر أخري

ويكون الضوء النافذ من هذه المرشحات محتويأ علي حزمة **Band** عريضة والحصول

علي حزمة ضيقة يجب استعمال أكثر من مرشح واحد كما هو مبين في الشكل



منحنيات التناصف لمرشحات زجاجية لوحدها وبالالاتحاد

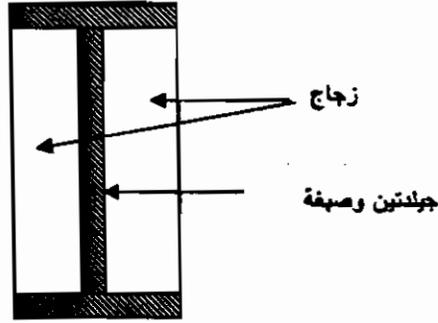
#### ب - مرشحات راتن : **written filters**

تتكون هذه المرشحات من نقع صبغة عضوية في الجيلاتين لمدة طويلة ووضع

المادة الناتجة والتي تسمى بالفيلم الملون **coloured film** بين صفيحتين زجاجيتين

كما في الشكل التالي . ويكون الضوء النافذ من المرشحات محتويأ علي حزمة صغيرة

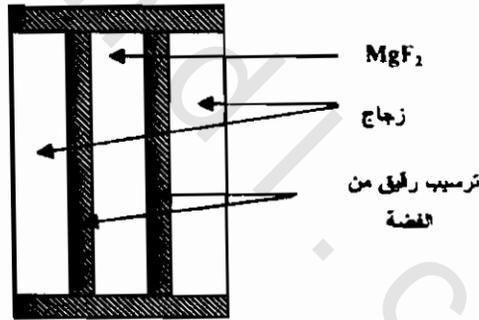
وضيقة .



مرشح راتن (written filter)

### ج - 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 :

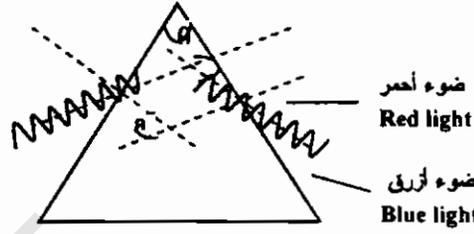


مرشح داخلي (Interference filter)

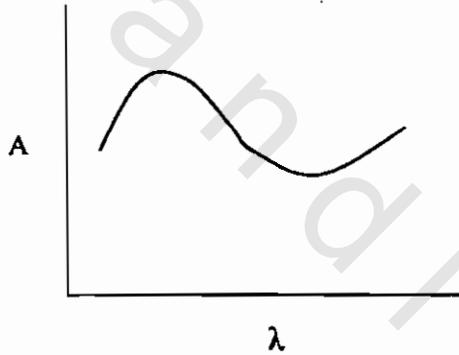
إذ تعكس الفضة نصف الأشعة الساقطة علي السطح تقريبا وتمح للنصف الآخر بالنفوذ ، ينتج هذا النوع من المرشحات حزمة ضوئية ضيقة **narrow band** ذات شفافية عالية **large transmittance** .

## 2- المنشورات : Prisms

إن أكثر الطرق ملائمة في تكوين أشعة ذات طول موجي واحد تتضمن استخدام المنشورات إذ تقوم المنشورات بتفريق الضوء الأبيض إلي مكونات عن طريق الإنكسارات **refraction's** لاحظ الشكل التالي :



انكسار الشعاع في المنشور



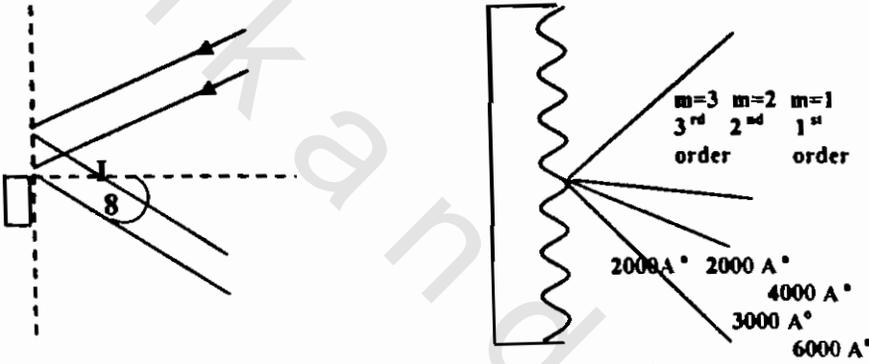
تغيير معامل الانكسار مع طول الموجة

ويعتمد تفريق الأطوال الموجية في المنشور علي التغيير في معامل انكسار مادة المنشور بدلالة طول الموجة . والمواد المناسبة لصنع هذه المنشورات هي الزجاج أو الكوارتز **quartz** أو السيلكا **fused silica** وللزجاج قدرة عالية علي تفريق الضوء أكثر من الكوارتز والسيلكا ولكنه ليس نفاذاً **not transparent** للأشعة فوق بنفسجية بين 350 إلي 200 نانوميتر وذلك لأن الزجاج يمتص الأشعة بشدة عند هذه الأطوال الموجية ، كما تستخدم منشورات الكوارتز التي تكون شفافة في حدود الأشعة فوق البنفسجية بصورة شاملة في أجهزة الأطياف الأشعة فوق البنفسجية وتكون

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

### 3- المحرز : Grating

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



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

### ثالثاً : الكواشف : Dectors

يعمل الكاشف على قياس شدة الشعاع الساقط عليه إذ يعمل على تحويل الطاقة الإشعاعية إلى 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 إلى شدة الشعاع الساقط عليه .

## أنواع الكواشف : Yypes of Detectors

### أولاً : الأنبوب الكهروضوئي : Photo tube

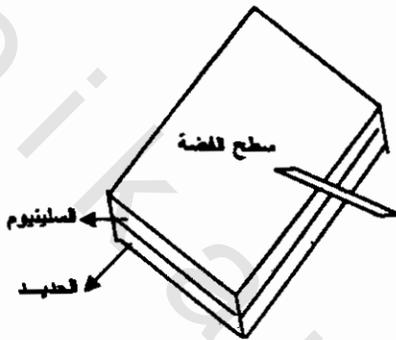
يحتوي الأنبوب الكهروضوئي علي قطب سالب ( كاثود Cathod ) مغطي بطبقة حساسة للضوء مثل سبيكة البريليوم - النحاس أو السيزيوم - الأنتيمون إضافة إلي القطب الموجب ( أنود anode ) والذي يكون علي شكل سلك يقابل سطح الكاثود . هذين القطبين داخل زجاجي مغلق ومفرغ من الهواء كما في الشكل التالي .

وعند سقوط الأشعة علي سطح القطب السالب ( الكاثود ) تتحرر الإلكترونات وتتجذب وتتجمع علي القطب الموجب ( الأنود ) الذي يحفظ عند جهد موجب بواسطة مجهر الطاقة ( power supply ) ويعتبر التيار المتكون بين الكاثود والأنود 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 شفاقة للضوء ويفصل بينهما مادة شبه موصلة وحساسة للضوء . مثل صفيحة صغيرة من الحديد تظلي بالسلينيوم ( شبة موصل ) وهذا يظلي

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 الإلكترونات 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 .



Barrier layer cell خلية الطبقة الحاجزة

### ثالثاً : خلايا العينة : Sample cells

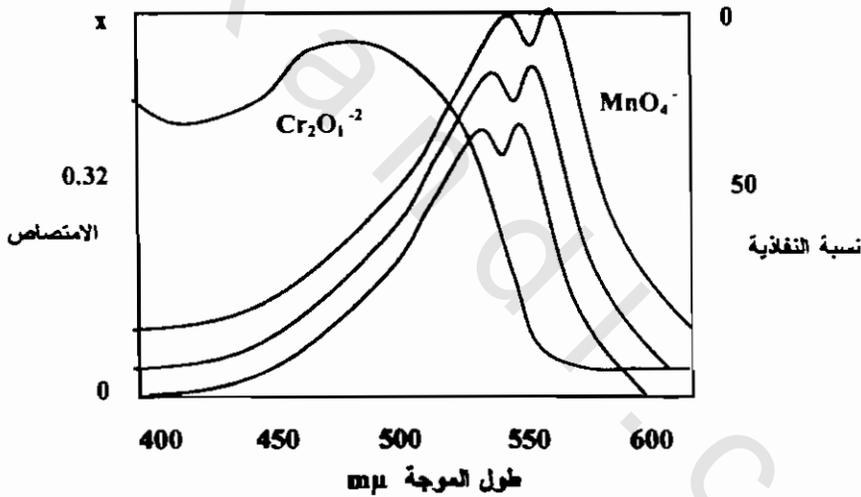
يجب أن تكون الخلايا المستخدمة لامتناس الأشعة فوق البنفسجية شفافة للأشعة فوق البنفسجية . أن أكثر المواد شيوعاً في الاستعمال هي الكوارتز والسليكا إذ أنها متوفرة ، ويجب أن تكون خلية المرجع reference cell مكافئة ومشابهة تماماً لخلية العينة .

### التحليل بواسطة المطياف : Analysis by spectrophotometry

#### أ - التحليل النوعي : Qualitative Analyses

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

ولتخليصه في حالته النقية ، يحضر طيف امتصاص أو منحني وذلك برسم الامتصاص أو النسبة المئوية للنفذية ( % T ) مقابل طول موجة الطاقة الإشعاعية النافذة من خلال العينة ويسهل المطياف المجهز بأداة تسجيل recorder أوماتيكية 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 البيرمنجنات قمتين صغيرتين في أعلى الامتصاص الواسع بين 500 و 550 نانوميتراً . أن شكل البيرمنجنات الصحيح هو بين 450 و 475 نانوميتراً .



منحنيات طبق 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 أطيف المواد المجهولة مع المواد المعروفة فتوافق الأطيف يؤيد تماثل المواد .

## ب) التحليل الكمي : Quantitative analysis

تكون الخطوة الأولى 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 أعلى 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 :

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

## ج) 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 ونقاس امتصاصات هذه المحاليل ثم يرسم الامتصاص مقابل التركيز . يعامل المجهول بالطريقة نفسها تماماً ثم يقاس امتصاصه ويقدر تركيزه من المعيار .

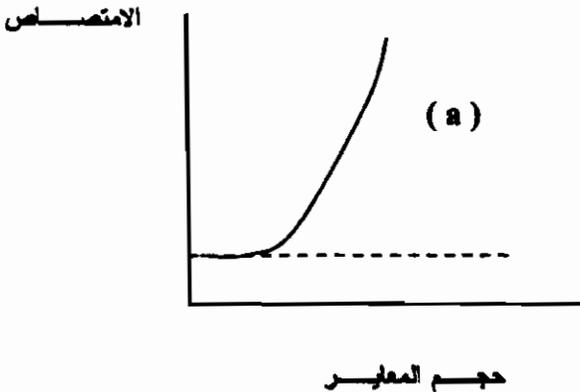
### المعايرات الفوتومترية : Photometric Titrations

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 :

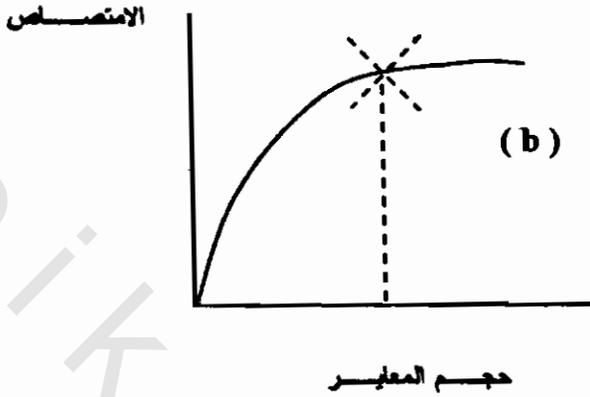
#### Possible shapes of photometric titration curve :

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

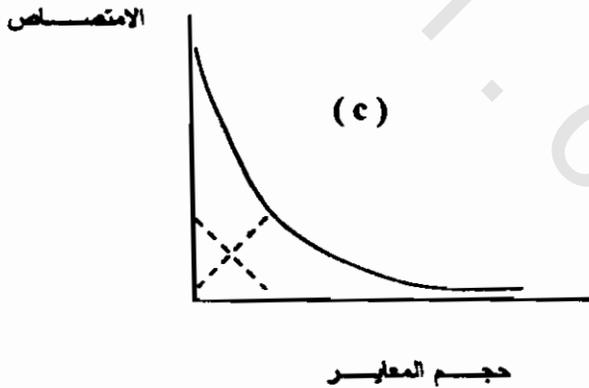


2- المعايرات الفوتومترية التي يكون فيها ناتج التفاعل يمتص الضوء ( الشكل b ) في طول موجي محدد ولا تمتص المواد الأخرى وكمثال علي ذلك معايرة النحاس

( II ) مع EDTA



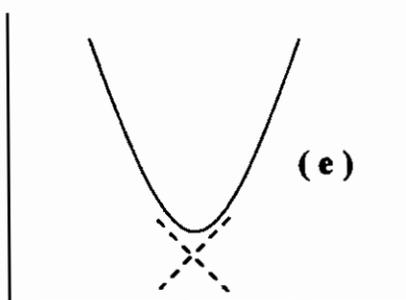
3- يمكن الحصول علي الشكل ( C ) عندما تتحول المادة المحللة إلي ناتج لا يمتص الضوء وكمثال علي ذلك معايرة الباراثوليدين في البيوتانول مع حامض البيركلوريك Percchloric acid عند طول الموجة 290 نانوميتر .



4- يمكن الحصول علي شكل مشابه إلي ( e ) ، عندما تتحول المادة المحللة الملونة إلي ناتج غير ملون باستخدام معيار ملور وكمثال علي ذلك عملية إضافة البروم إلي

الداي ستف الأحمر bromination dystuff

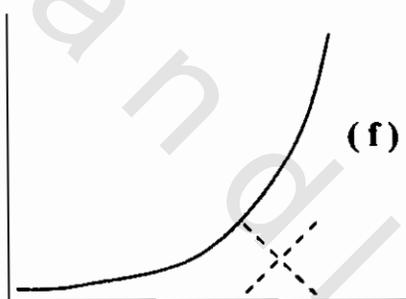
الامتصاص



حجم المعابر

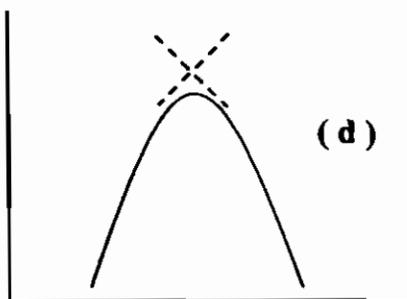
5- أما الشكلان (d) و (f) فإنهما يمثلان الإضافة المتتالية للعضيات **ligands** لتكوين معقدين متتاليين لهما امتصاصات مختلفة .

الامتصاص



حجم المعابر

الامتصاص



حجم المعابر

## " الأسئلة "

- 1- اشرح مناطق الطيف الكهرومغناطيسي ؟
- 2- تكلم بالتفصيل عن امتصاص وانبعث 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 الرسوم التوضيحية .
- 5- عند رسم العلاقة بين التركيز والامتصاص نحصل على منحنى . وضح ذلك بالشرح والتحليل .
- 6- أشرح بالتفصيل كل من :
  - أ - المطياف نو الحزمة الضوئية الواحدة .
  - ب - المطياف نو الحزمتين الضوئيتين .
- 7- أكتب مذكرات مختصرة عن :
  - أ - المرشحات الضوئية
  - ب - المفترقات
  - 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 .