

الباب السادس
التحليل التقديرية
Qualitative analysis

obeikandi.com

في الوقت الحاضر أصبحت الأشعة تحت الحمراء أكثر شيوعاً للكيميائي لتحليل النوعي التقليدي للمجاميع الوظيفية، والاستخدام لمنطقة التحاليل الطيفية التقديرية للمخاليط يجب أن تخضع للفحص، وفي كثير من الحالات لقياسات الطيف يمكن إجراؤها سريعاً، وهذا مثل كثير من الأدوات الأخرى المستخدمة في التحليل مثل جهاز فوق البنفسجية المرئية ومتطلبات تحليل مخاليط المركبات ووجود توحيد لحزمة الامتصاص أو خصوصية لكل مكون وليس تداخل مع مكونات أخرى في العينة الكلية. وعموماً تحاليل المواد الغازية والسائلة والصلبة يمكن تطبيقها أو تؤدي بواسطة الأشعة تحت الحمراء وفي هذا الباب سوف نتعرض لطرق الفحص للمحاليل.

باختصار التقدير الكمي لمكون خاص في مخلوط سيصاحبه مقارنة لكثافة حزمة الامتصاص لنفس الحزمة تحت الحمراء من المكون النقي تحت نفس الظروف للتركيز المعلوم إذا فلو أن الحزمة المقاسة ليست متوافقة أو واقعة مع المكون الآخر للمخلوط فالتركيز لكل مكون في المخلوط يتم قياسه منفرداً، ثم قيم التحاليل التقديرية المطلوبة تعالج بقدر الإمكان. بالنسبة للمخلوط من حيث الامتصاص للمكون الأقل مساهمة بسيطة لحزمة المكون المعين. كمثال فلو أن الكيميائي أراد معرفة ضرورية بين محتوى العينة %42 للمكون (A) أو %45 فتكون المساهمة للمكون الثاني تعتبر صغيرة.

العلاقة بين الأشعة تحت الحمراء الواصل للمكشاف - قانون بير-لامبرت :

The relationship between infrared radiation reaching the detector and sample concentration: the beer-lambert law

تسجل كل طرق المطيافية نسبة شدة الضوء الواصلة للمكشاف أو نسبة النفاذية للإشعاع الساقط خلال العينة والعلاقة بين الإشعاع النافذ

من العينة (الواصل للمكشاف) وتركيز العينة (المكون) في الوسط ضروريا قبل عملية التحليل هذه العلاقة عموما معلومة بقانون بير- لامبرت (والتي تعرف بقانون بير) وفي بعض الأحيان تعرف بقانون بير- بوجوير.

فلو أن شعاعا ساقطا واحدا فقط خلال خلية كما هو مبين في الشكل (1-6) فإن I تبين كمية الإشعاع المار (النافذ) خلال مساحة لخلية 1 سم² لكل ثانية، ولو تعتبر جزء صغير مميز لمجموع الخلية db، النقص في الكمية النافذة خلال db سوف تتناسب إلي كمية الإشعاع لكل ثانية لكل سم² (I) المتبادلة للامتصاص إلي عدد الجزيئات الخاضعة لامتصاص الإشعاع في كمية السنتمترات المربعة إذا عدد الجزيئات للامتصاص تتناسب مع تركيز الجزيئات الماصة (C) والتي (db)، -dl الأشعة الممتصة، يجب أن تساوي حاصل التركيز (C)، - dl الطول. وكمية الإشعاع لكل سم²، I في شكل المعادلة يمكن أن تلخص بالعلاقة .

$$-dl = a'Cl, db \quad 6-1$$

(a') - عامل التناسب، هذه القيمة تعتمد علي الجزء الماص عند تردد معلوم وبالطبع الوحدات المستخدمة للتعبير عن C، b) والمعني الفيزيائي (a') يجب أن يكون واضحا للقارئ لذا مع ثبات (C، b) والمنحني المسجل سيسجل التغير لهذا المعامل مع الطول الموجي.

وبإجراء تكامل المعادلة (1-6) لإيجاد النقص الكلي لكثافة

الإشعاع الساقط تصبح المعادلة :

$$\int_0^1 \frac{dl}{I} = \int_a^b a' C db = -a' C \int_0^b db$$

$$\log \frac{I}{I_0} = -a'cb \quad 6-2$$

or

$$\log \frac{I}{I_0} = -abc$$

6- 3

حيث الامتصاصية (a') تعين بالمقدار a'/\log_{10} ونعبر عن علاقة بير- لامبرت عادة بالعلاقة (6-4) ففي هذه المعادلة I - تبين الطاقة تحت الأشعة الحمراء المتقلة بالمول، I_0 ، الطاقة الكلية للشعاع الساقط، ولهذا جزئية I/I_0 تبين النفاذية النسبية للمواد الماصة وبالتالي يمكن التعبير عن علاقة بيير- لامبرت بالعلاقة الآتية:

$$\log T = -abc \quad \text{or} \quad \log \frac{1}{T} = abc$$

حيث T - نسبة النفاذية

ومن الملاحظ أن تركيز المواد ليست متعلقة في السلوك الخطي أو نسبة النفاذية .

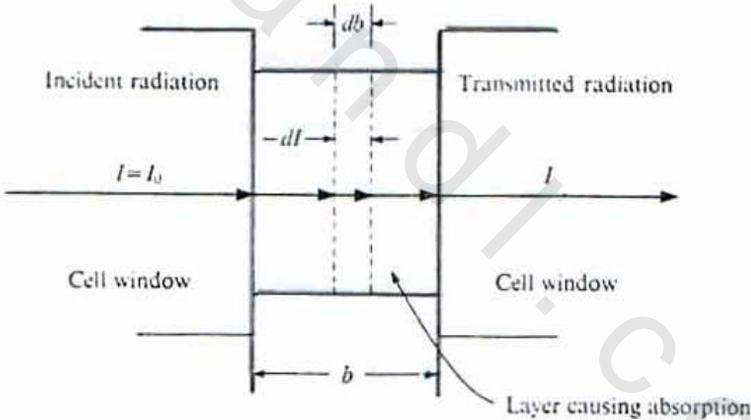


Fig. 6.1 Decrease in radiant energy as a result of absorption.

حقيقة الكيمائي لا يستخدم المعادلة (6-3) للحسابات التحليلية مفضلا المعادلة البسيطة لإيجاد الكمية المتعلقة خطيا للتركيز هذه الكمية تعرف بالامتزاز (A) وتكتب علي النحو

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = -\log T = \log \frac{1}{T}$$

وتكون معادلة لامبرت علي النحو:

$$A = abc$$

6- 4

وتعرف (A) - الامتصاصية: بأنها الكمية المقاسة مباشرة من الجهاز باستخدام تدرج الامتصاص مفضلا ذلك عن تدرج النفاذية كما في الشكل (2)

الانحراف عن علاقة بيبير - لامبرت :

Deviation from the beer- lambert relations

عندما يتم رسم الامتصاصية (A) مقابل التركيز (C) ليعطي خط مستقيم وبالتالي نستطيع انه يتبع قانون بيبير - لامبرت، ولكن يوجد العديد من المركبات لا تعطي الخط المستقيم وفي مثل تلك الحالات "عمل المنحني" يستخدم لتصحيح أو لتدقيق انحراف التركيز. شكل (6-3) الذي يبين ثلاث منحنيات لأمثله بناء علي تبادل تفاعلات داخلية بين تلك المركبات وهذا يعني إنها ليست ميثالية وهذا التفاعل الناتج من رباط إيدروجين، تكوين زوج ايون، اماهه، تكسير أو تفاعلات أخرى كيميائية.

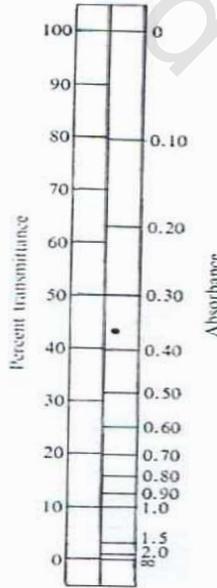


Fig. 6.2 Comparison of absorbance and transmission scales.

وعموما يظهر الانحراف عندما تكون التراكيز عالية عن ما هو متوقع وفي بعض الأحيان ويمكن أن يأتي الانحراف من الأدوات المستخدمة أو الأجهزة أو خليه الامتصاص، والمفروض تأثير تلك الأدوات يمكن التعويض عنها بواسطة التوصيلات الصحيحة، ضبط الأجهزة، الصيانة الدورية، ففي حالة التفاعلات الكيميائية والفيزيائية لو العينة مخلوط - مذيب لنظام لا يستطيع الانتشار وهذا بسبب مثلة الإذابة، يجب عمل منحنى يركب فوق الجزء اللا خطي للمنحنى ففي حالة (A). شكل (3-6) أو لحزمة التحديد وخط غالبا المدى في الحالات B, C, وبالتالي معادلة بيير-لامبرت يمكن أن تطور أو تحور ليشمل الامتصاص المضاف A_x

$$A = A_x + abc$$

6-5

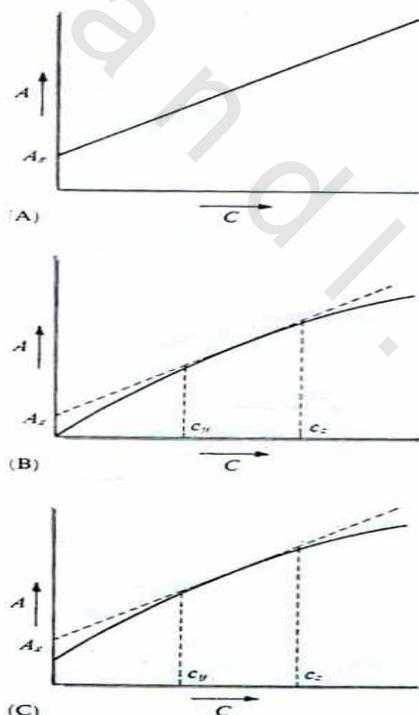


Fig. 6.3 Examples of absorbance versus concentration curves that do not strictly follow the Beer-Lambert relationship over a wide range (non-ideal behavior). (A) Compound follows the Beer-Lambert relationship plus background absorption; $A = A_x + abc$. (B) Compound exhibits nonlinear behavior. The equation in (A) is followed only over a limited range (c_1 to c_2). (C) Combination of (A) and (B). The equation of (A) is followed only over a limited range (c_1 to c_2).

The working curve

منحني التجربة

يوضح الشكل (4-6) منحني العمل لتحليل نموذجي حيث علاقة بيير- لامبرت لا تتبع أي تحليل لمكون المفردة، ويمكن قياس مباشرة المكون المفرد من وضع حزمة ضوء (الطيف) الوحيد، ومثل هذا التحليل التقليدي هذه الطريقة لها أفضلية محدودة جدا علي طريقة الحسابات المباشرة الموضوعه علي قانون بيير- لامبرت، ومن الواضح من هذه الطريقة من حيث أن منحني العمل يكون مركب بشكل متقارب من القياسات العملية في المحلول، وبالتالي من المتوقع أن تكون هذه الطريقة صحيحة ولا حل الطالب المثال القادم الذي يمكن تناوله للحصول لبعض الأمور لكيفية عمل بسيط لتحليل مكون وحيد، وذلك بأخذ سلسلة من محلول الهكسانون الحلقي في الهكسان الحلقي ليعطي امتصاص كدالة للتركيز انظر الجدول (1-6)، من هذه البيانات التي وضحت في الشكل (4-6) يستخدم هذا المنحني في تحليل لسلسلة من العينات الناتجة من أكسدة الهكسانول الحلقي إلي الهكسانون في وجود برمنجنات البوتاسيوم. من هنا يكون الامتصاص المتبقي للكحول غير المتفاعل ليس له تأثير. وهذا يبرهن أن التحليل يقيد سريعا.

Table 6.1. Typical Set of Standards Used in Preparing a Working Curve for a Single Component Analysis (Analysis of Cyclohexanone in Cyclohexane)

Concentration (g/l)	Absorbance* (1715 cm ⁻¹ band)
5	0.190
10	0.244
15	0.293
20	0.345
25	0.390
30	0.444
35	0.487
40	0.532
45	0.562
50	0.585

*Cell-path length 0.096 mm.

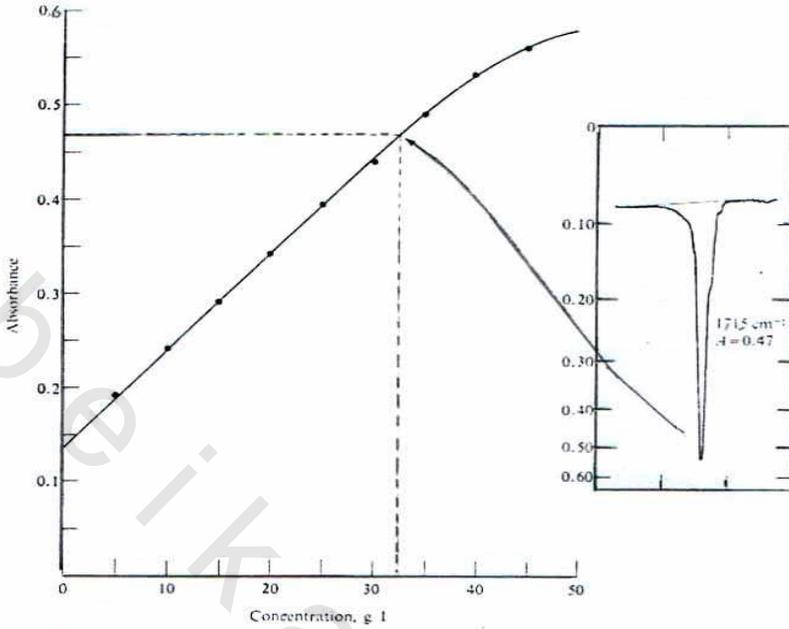


Fig. 6.4 Construction of a typical working curve for the analysis of cyclohexanone in cyclohexane solution. The dashed lines indicate concentration versus absorbance for an unknown mixture exemplified in the inserted spectrum.

Measurement of the absorbance قياس الامتصاص

بطريقة آلية: تستخدم طريقتان لتعيين ارتفاعات القمة وصفايا.

أولاً: وهو استخدام ماسح المطياف إما بأشعة مفردة أو أشعة مزدوجة

وقياس حزمة الامتصاص وذلك بطريقة خط الأساس.

الثانية: وهي مماثلة لتقنيه مطوعة في منطقة فوق البنفسجية -

المرئية، حيث يقاس امتصاص العينة بالمذيب عند طول موجي ثابت ثم

تملا الخلية بعد ذلك بالمذيب فقط وتقاس الامتصاصية بطريقة داخل

خلية - خارج خلية. وكلاهما يستخدم لإيجاد الامتصاص A وعلي

الكيميائي أن يكون ملما بالطريقتين للحصول علي قيم الامتصاص

والجزء القادم سوف يتناول مجرد طريقة الخط - الأساس معالجة أكثر

تفصيلا يمكن الحصول عليها وذلك بأخذ عدة عينات مرجعيه في آخر

الجزء من هذا الباب.

أ- طريقة الخط الأساس :

هذه الطريقة ببساطة تتكون من رسم تخميني ليبين الخط الأساسي لحزمة الامتصاص كما في الشكل (5-6) فكما هو مبين من الشكل خط الأساس يمكن رسمه بعده طرق والاختيار يعتمد علي خصائص الامتصاص للمكونات الاخري في المخلوط وخط الاختيار المرسوم يفسر بالاعتبارات الآتية:

1- لو لم توجد مواد متداخلة (خط 10) شكل (5-6) فالافتراض إذا هو أن المذيب أعطي هذا الخط في غياب المذاب.

2- وفي وجود تداخل للمواد يمكن رسم نقطة مفردة (خطوط 2,3) شكل (5-6) معتمدا علي إما التداخل يكون علي جانب طول موجي اعلي أو منخفض للحزمة المقاسة.

3- ولو أن حزمة التداخل متوافقة تماما للحزمة المحللة ولكن تأثيرها ثابت علي مدي التحليل خط 4 الشكل (5-6) المطابق وفي كل الحالات خط الأساس المرسوم المختار علي أساس العلاقة المستخرجة لنقطة أو عدة نقاط من حيث خط الأساس المتوافق من بين الطيف المقارن لأي خط طيف.

ولإحاطة المتقدمة وهي أن الخلية التي ليست متعلقة للحزمة تحت الاختبار تقلل بقدر الإمكان، ومثل ظروف ميثالية ضرورية تكون الحسابات العددية بسيطة الفهم وسريعة وسهلة المنال.

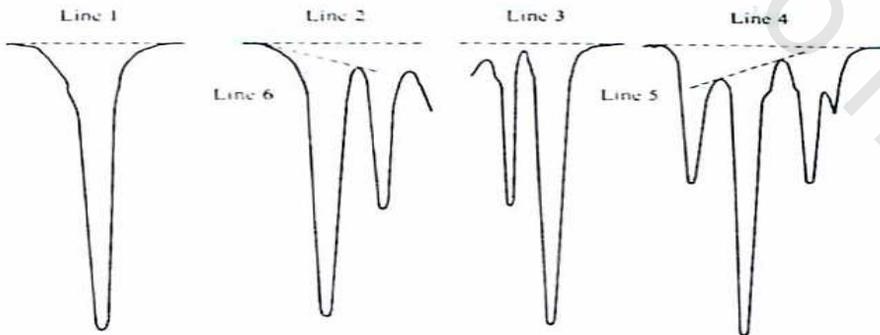


Fig. 6.5 Examples of possible "base-line" constructions.

Typical analysis

تحاليل نموذجية

الأمثلة الآتية سوف تشرح الطريقة المستخدمة بالتفصيل لمعظم أي تحاليل، وبالرغم أن طريقة التقدير سوف تتغير تبعاً لتعقيد المخلوط للتحليل. شكل (6-6) الذي يشرح الطيف لمنطقة محددة لمخلوط غير معلوم أوريو - زيلين، ميتا - زيلين، وبارا - زيلين، الحزمة عند 741Cm^{-1} ، ميتا - زيلين، الحزمة عند 768Cm^{-1} ولبارا - زيلين الحزمة عند 795Cm^{-1} ، كل مكون فحص في محلول الهكسان الحلقي لأي امتصاص عند الثلاث ترددات المختلفة المستخدمة، لتعيين التركيز لكل مكون في المخلوط. ويضم جدول (6-2) الامتصاصية لكل من المكونات الثلاثة عند الترددات الثلاثية كما عينوا في المحاليل النقية في الهكسان الحلقي. بالإضافة الامتصاص عند كل تردد للمخلوط المجهول أيضاً تم تدوينه.

Table 6.2. Typical Set of Data for the Analysis of *o*-Xylene, *m*-Xylene, and *p*-Xylene in Cyclohexane Solution

Frequency (cm^{-1})	Absorptivity* \times Cell Length			Absorbance of Unknown Mixture
	<i>p</i> -xylene	<i>m</i> -xylene	<i>o</i> -xylene	
795	1.506	0.048	0.000	0.145
768	0.025	1.440	0.000	0.173
741	0.032	0.033	2.405	0.441

*The absorptivities at the specified frequencies for each component were determined from the Beer-Lambert relationship, $A = abc$; the absorbance A was measured in a cell of known path length (0.1 mm) for each component at a known concentration. For example: For *p*-xylene (0.992 gram in 100 ml of cyclohexane), an absorbance of 1.45 was obtained, using a 0.1-mm cell. Therefore,

$$1.45 = a[9.92 \text{ g/l}(0.01 \text{ cm})]$$

$$a = 14.62$$

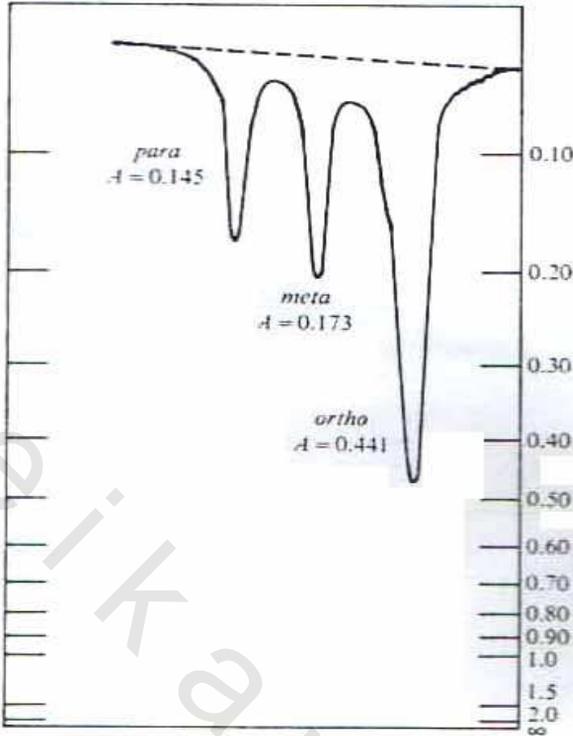


Fig. 6.6 Absorbance data for an unknown mixture of *o*-, *m*-, and *p*-xylene.

فيما بعد ذلك امتصاصات المخلوط المجهول هو امتصاصات إضافة لكل مكون عند التردد الخاص، كما يمكن تكوين ثلاث معادلات متتالية علي النحو التالي:

$$A_{795} = 1.506C_p + 0.000C_o = 0.145 \quad 6-6$$

$$A_{765} = 0.025C_p + 1.440C_o + 0.000C_0 = 0.173 \quad 6-7$$

$$A_{741} = 0.032C_p + 0.033C_m + 2.405C_0 = 0.441 \quad 6-8$$

والمعادلتين (6-7) لا يحتويا لمساهمات الأرتو- زيلين، وبالتالي الامتصاص عند كل من 795cm^{-1} ، 768cm^{-1} بصفر، والحل لتلك المعادلات يتطلب حسابات بسيطة جدا وبضرب المعادلة (6-6) في 30

$$\text{لتعطي: } 45.180C_p + 1.440C_m + 0.000C_0 = 4.350$$

ب طرح المعادلة (6-7): $(0.025C_p + 1.440C_m + 0.000C_0 = 0.173)$

لتنتج :

$$45.155 C_p = 4.277$$

$$C_p = 0.095 \text{ g/l}$$

بالطرح المعادلة (6-7) قيمة التركيز للبارازيلين (0.095) ثم بالحل

$$C_m = 0.118 \text{ g/l}$$

وقيمتا C_m, C_p في المعادلة (6-8) لإيجاد قيمة C_o

$$C_o = 0.180 \text{ g/l}$$

(التراكيز/ بالتحضير للمخلوط هو 0.096, 0.118, 0.182 جرام/

لتر) وبأخذ الجدول (6-2) يمكن للقارئ أن يقرأ كل طول موجي.

والامتصاص لأحد المكونات اعلي بقدر كاف عن الآخر، وفي كل

الحسابات المباشرة للحالات وعموما يمكن أن تؤخذ للمقارنة والحل

المباشر لكل مكون كما يلي:

$$A_{795} = 1.506 C_p = 0.145 \quad 6-9$$

$$C_p = 0.096 \text{ g/l}$$

$$A_{768} = 1.440 C_m = 0.175 \quad 6-10$$

$$C_m = 0.120 \text{ g/l}$$

$$A_{741} = 2.405 C_o = 0.441$$

$$C_o = 0.180 \text{ g/l}$$

بالنظر إلي تلك القراءات إلي ما يتم تقديره من الحل للمعادلات

المستمرة لا نجد فرقا يذكر والامتصاص يمكن تقديره بقسمه

المسافات المقاسة والقيمة الدقيقة لتلك القيم ربما لا تتعدي عن ± 0.005

عن القيم المقدرة.

دقة التحليل لطيف الأشعة تحت الحمراء

Accuracy of infrared analysis

كما هو مبين في الباب الثالث أن طريقة الأشعة تحت الحمراء لم

تكن متوقعة لتعطي نتائج دقيقة، والسبب في هذا، مفترضا أن كل

التجارب الاخرى خاطئة وثانوية، متضمنة وقوعها في جهاز المطياف، والقياسات المطيافية لطاقة أشعة تحت الحمراء بتركيز مواد يتناسب للامتصاص، ولكي نعين دقة مطياف تحت الحمراء يجب أن نعرف ما هي النقطة علي تدرج النفاذية التي يتم عندها التقدير، مثل التغير البسيط في الامتصاصية التي تعطي اكبر قدر ممكن من الامتصاصية علي مساحة الرسم. شكل (6-7) يبين التغير في النفاذية الناتجة بتغير نسبة 1% في الامتصاص كدالة للامتصاص.

ويشير المنحني أقصى قيمة امتصاص 0.43 ونسبة نفاذيه لقيمة 37%

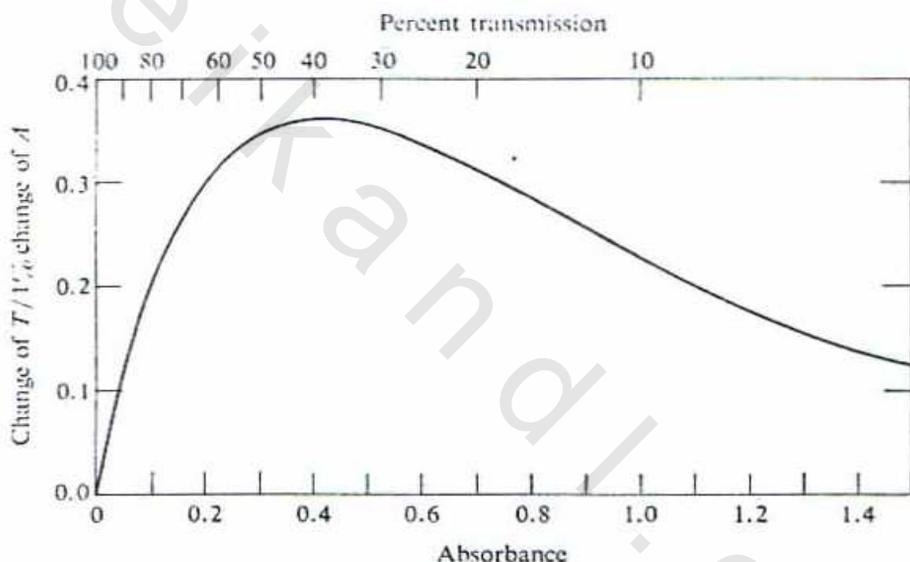


Fig. 6.7 Change in transmission produced by a 1% change in absorbance as a function of absorbance.

استخدام قانون بيير - لامبرت لحساب طول السير (المسافة) :

Use of the Beer-Lambert law in measuring path length

في الباب الرابع: قياسات طول - مسافة الخلية سوف تتخذ في التقدير لتلك الخلايا. مثال سائل - خلية مجهولة السمك يمكن أن تملأ مذيباً أو بمحلول لمركب معلوم الامتصاصية (a)، وعليه يتم مباشرة قياسها. وطول الخلية (b) يمكن إيجاده مباشرة

$$b = \frac{A}{aC}$$

6- 12

وبتقنيه مماثلة يمكن إيجاد قياس سمك العينات للأصلا ب مثل

أقراص بروميد البوتاسيوم

استخدام المعيار الداخلي: الطريقة النسبية

Use of internal standards: the ratio method

قياس لنسبة كثافة بين قمتين لنفس الطيف لإزالة قيمة الكثافة، ولاستخدام نسب الامتصاص أفضل الأمثلة كما يلي: ولإيجاد قيمة مناسبة لغرض المقارنة يتم تطويع بعض الماد القياسية معلومة التركيز، وفي علاقة بيير- لامبرت يمكن التعرف علي الامتصاص المجهول كما

$$A_1 = a_1 b_1 c_1 \quad \text{يلي:}$$

وامتصاص بنفس الشكل للعيارية الداخلي يمكن التعبير عنه كما

$$A_2 = a_2 b_1 c_2 \quad \text{يلي:}$$

ثم بعد ذلك نضع المعيار في الفيلم أو القرص المعلوم الكمية وبالتالي

النسبة للامتصاصيين هـ

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

6- 13

والمعادلة (6-13) قيم كلا من a_2, a_1 امتصاصية للمكون المجهول والمعيار الداخلي علي الترتيب يجب معرفته. وقيمة التركيز (C_2) للمعيار الداخلي معلوم التركيز من التحضير b_2 - طول المسافة قياسية ومعلومة ثابتة وبالتالي جميع الرموز معلومة ما عدا (C_1) التي يجب حسابها. إذا المعادلة (6-13) يمكن التعبير عنها ببساطة كما يلي:

$$A_1 / A_2 = K C_1$$

6- 14

وبرسم منحني النسبية A_1 / A_2 مقابل التراكيز المختلفة للمادة التي يمكن تحليلها C_1 - المجهولة يمكن إيجادها بالرجوع إلي منحني الشكل .

شروط يجب توافرها في المادة المعيارية الداخلية:

- 1- يجب أن يكون لها اقل قمم ممكنة لتقليل التداخل
- 2- ثابتة مقابل الحرارة وعديمة الحساسية للرطوبة
- 3- متاحة الحصول عليها في شكل نقي
- 4- يجب الوصول إليها في اقل حجم ممكن
- 5- تعطي قرص شفاف بعد الطحن والضغط عليها

SUGGESTED READING

- 1- R. P. Bauman, Absorption spectroscopy. Wiley, New York, 1962.
- 2- W. J. Potts, JR., chemical infrared spectroscopy, Vol. 1., Techniques. Wiley, New York, 1963.
- 3- Recommended practices for general Techniques of infrared Quantitative analysis, " Am. Soc. Testing materials, Proc., 1959.
- 4- W. Brugel, An introduction to infrared spectroscopy. Wiley , New York, 1962.
- 5- K.G. Flynn and D. R. Nenortas, J. Org. Chem.,28 (1963). 3527.
- 6- W. J. Bailey and R. B. fox, J. org. Chem., 28 (1963), 531

