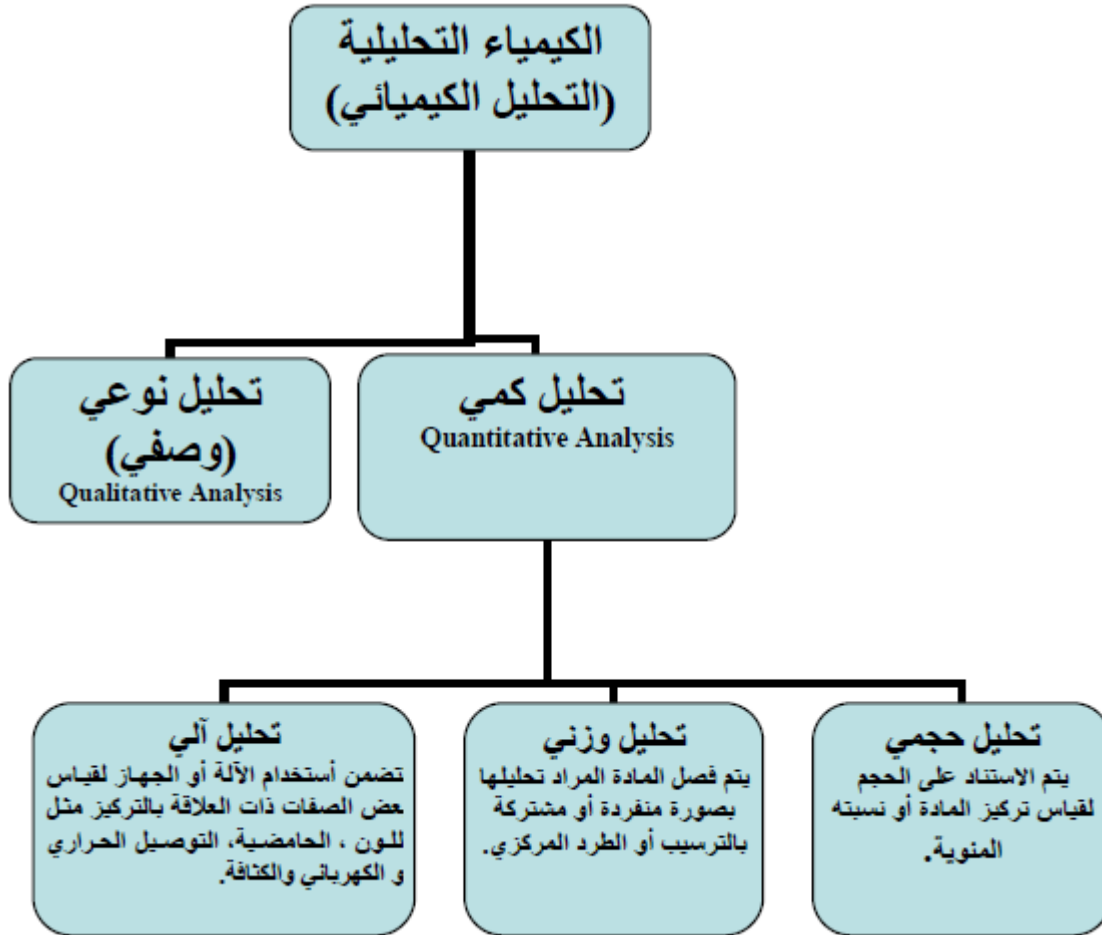


## التحليل الآلي Instrumental analysis

هو فرع من فروع الكيمياء التحليلية الذي يهتم بفصل المواد بعضها عن بعض لغرض معرفة كميتها ونوعيتها باستخدام الاجهزة المخصصة لهذا الغرض.



الكيمياء التحليلية الكمية تتضمن نوعين رئيسيين من الطرق هما:-

- ١- طرق كيميائية:- تتضمن عمليات كيميائية واستخدام اجهزة وزجاجيات بسيطة.
- ٢- طرق آلية:- تتضمن استخدام الات و اجهزة معقدة تعتمد على الكهربائي، البصريات والحرارة حيث يتطلب التحليل قياس الطاقة التي لها علاقة بتركيز النموذج.

محاسن الطرق الآلية:-

١. يكون التشخيص او التعيين سريعاً.
٢. يمكن استخدام نموذج صغير.

٣. يمكن تحليل النماذج المعقدة.
٤. الحصول على حساسية عالية.
٥. الحصول على قياسات موثوق بها.

#### عيوب وتحديات الطرق الآلية:-

١. تحتاج الى عملية معايرة Calibration اولية.
٢. تعتمد الحساسية والدقة النهائية على مرجع الجهاز او الآلة او الطريقة الكيميائية المستخدمة في المعايرة.
٣. غالباً ما تكون الدقة النهائية بحدود ٥ % .
٤. تكاليف الاجهزة وادامتها عالية.
٥. تحتاج الى مكان واسع في المختبر.
٦. تتطلب تدريب خاص.

#### محاسن الطرق الكيميائية التقليدية:-

١. تكون الطريقة بسيطة.
٢. تكون الطريقة مضبوطة ولكن بنسبة اقل من الطرق الالية.
٣. تكون الاجهزة المستخدمة رخيصة الثمن.

#### عيوب الطرق الكيميائية التقليدية:-

١. فقدان في الخصوصية.
٢. تكون الطريقة نوعاً ما مملة وتستغرق وقتاً طويلاً.
٣. تنخفض الدقة بانخفاض الكمية المحللة.
٤. تكون الظروف الكيميائية المحيطة حرجة.

## علم الأطياف Spectroscopy

يهتم علم الأطياف Spectroscopy بدراسة التداخل interaction بين المادة matter والشعاع الكهرومغناطيسي electromagnetic radiation والذي يمتد من أشعة جاما عالية الطاقة highly energetic إلى موجات الراديو المنخفضة الطاقة جدا very low energetic مرورا بالأشعة السينية وأشعة المايكروويف والأشعة فوق البنفسجية والمرئية وتحت الحمراء.

أما القياسات المطيافية Spectrometry فإنها تعني: قياس هذه التداخلات بين المادة والشعاع وصفاً عن طريق التعرف على التراكيب الكيميائية لهذه المواد أو كميًا عن طريق قياس تراكيز هذه المواد.

وأما الأجهزة التي تقوم بهذه القياسات تدعى بالمطيافيات أو أجهزة مقياس الطيف Spectrometers أو راسم طيفي Spectrograph. ويشار إلى مخطط التداخل بين المادة والشعاع بمخطط طيفي spectrogram أو طيف spectrum.

يمكن بيان أهمية المطيافيات المستخدمة غالباً في الكيمياء الفيزيائية والتحليلية:-

- ١- التمييز والتعرف على المواد عن طريق التعرف على التراكيب الكيميائية لها وتدعى عملية التشخيص.
  - ٢- قياس كمياتها من خلال الطيف المنبعث من هذه المواد بعد إثارتها ، أو من خلال الطيف الممتص بواسطة هذه المواد نتيجة إثارتها أيضاً وهو يدعى **بالتحليل الكمي**.
  - ٣- يهتم علم الأطياف بدراسة الإشعاع الممتص أو المنبعث ، والذي يعتبر تقنية مهمة لدراسة ترتيب الإلكترونات في الذرات. وقد نال الضوء من حيث طبيعته ، ومكوناته وخواصه ، وعلاقته بالمكونات الأخرى قدراً كبيراً من الدراسة.
- Electromagnetic wave** الموجات الكهرومغناطيسية: هي عبارة عن أعداد هائلة من Photons التي تشع في جميع الاتجاهات. وهي متناهية الصغر وهائلة في العدد ولهذا يبدو الضوء كأنه مستمر.

ويمكن تعريف الإشعاع الكهرومغناطيسي **Electromagnetic Radiation** بأنه: نطاق متصل من الموجات الكهرومغناطيسية والمغناطيسية ذات الأطوال المختلفة، التي تبدأ من موجات قصيرة وترددات عالية في جانب إلى موجات طويلة جداً وترددات منخفضة في الجانب الآخر ويمتد Electromagnetic Radiation إلى ما لا نهاية.

**العوامل التي تحدد اختيار طريقة التحليل الآلي:-**

١. طبيعية مكونات نموذج التحليل.

٢. الوقت المتاح للتحليل.

٣. التركيز المتوقع للمادة المراد تحليلها.

٤. عدد النماذج التحليلية.

٥. حدود الدقة المطلوبة.

**اجهزة القياس الطيفي:-**

وهذه الاجهزة التي تقوم بقياس الامتصاص او الانبعاث للإشعاع كدالة للطول الموجي وتستعمل هذه الاجهزة موحد اللون monochrometer كمسيطر للطول الموجي وتستعمل خلايا ضوئية لقياس الامتصاص. تستعمل هذه الاجهزة في المنطقة المرئية وفوق البنفسجية وتحت الحمراء من الطيف الكهرومغناطيسي.

**مكونات وتركيب اجهزة القياس الطيفي:-**

بالرغم من الاختلافات في الاجهزة المستخدمة لقياس الطيف في مناطق الطيف الكهرومغناطيسي ورغم بعض الخصوصيات التركيبية والوظيفية للأجزاء الا ان المكونات الاساسية ثابتة وهي:

١. مصدر ثابت للطاقة الاشعاعية.

٢. مسيطر الطول الموجي.

٣. خلية النموذج.

٤. مجس او مكشاف.

٥. مقياس او مسجل.

### الاشعة الكهرومغناطيسية:-

الاشعة هي نوع من انواع الطاقة التي تنتقل عبر الفضاء ووصفها بكونها نوع من انواع الطاقة لما تحمله من طاقة تؤثر في الاجسام التي تتفاعل معها، فمثلا الاشعة فوق البنفسجية عندما يتعرض لها الجلد فإنها تؤدي الى سرطان الجلد، والاشعة تحت الحمراء يستفاد منها في اجهزة التحكم عن بعد واشعة الشمس يستفاد منها في العديد من التطبيقات المعتمدة على الطاقة الشمسية.

خصائص الاشعة الكهرومغناطيسية يمكن وصفها بالنظر اليها على اعتبار انها موجات والموجات لها العديد من الخصائص مثل الطول الموجي والتردد والسرعة والسعة، هذه الموجات تمتاز بكونها لا تحتاج لوسط لكي تنتقل من خلاله حيث يمكن للأشعة ان تنتقل عبر الفراغ بخلاف الصوت مثلا، والذي يوصف بأنه عبارة عن موجات ويحتاج الى وسط لانتقاله، ومن المهم هنا ان وصف الاشعة بالموجات قد لا يفسر ظواهر مهمة مثل الامتصاص والانبعاث، ولذا توصف الاشعة في مثل هذه الظواهر بكونها تحمل خصائص الجسيمات، فالأشعة هنا عبارة عن حزم من الطاقة المنفصلة يطلق عليها الفوتونات ولكل فوتون طاقة تتناسب طرديا مع تردد الاشعة.

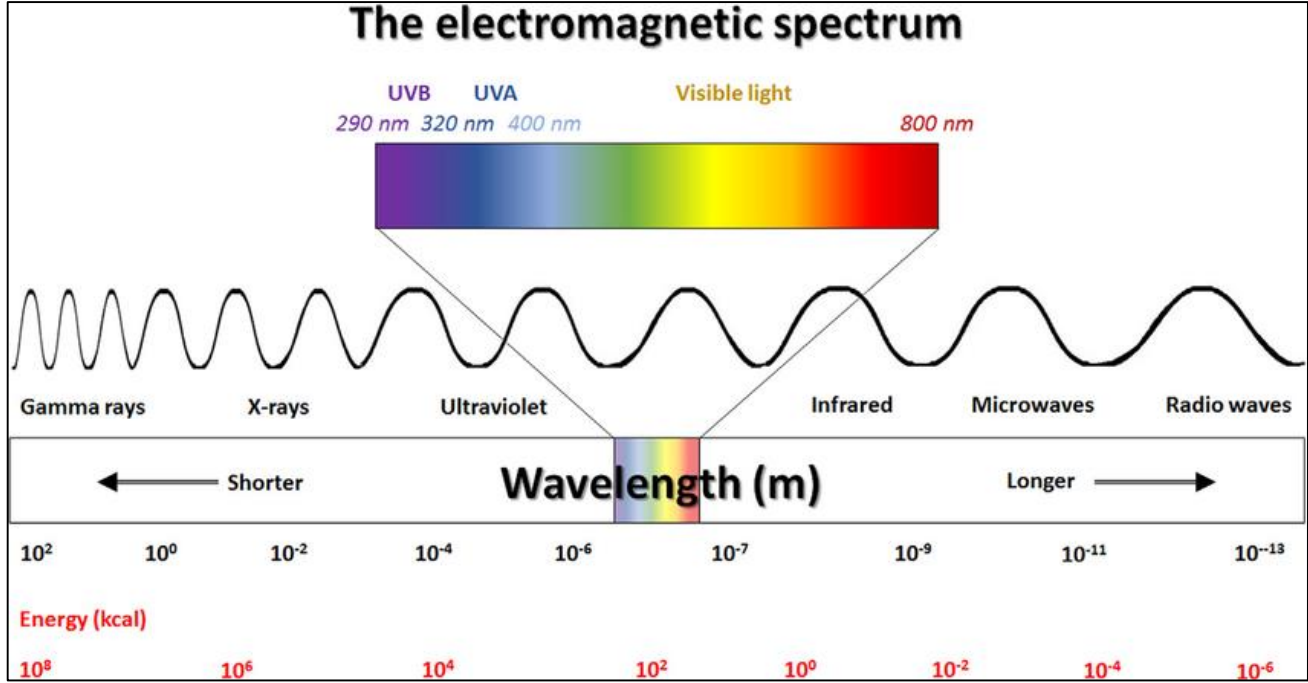
### الطيف الكهرومغناطيسي:- Electromagnetic Spectrum

طيف الاشعة الكهرومغناطيسية يتألف من اشعة ذات اطوال موجية وطاقة مختلفة فمثلا فوتون اشعة فوق بنفسجية طول موجته ( $10^{-7}$  m) يبلغ تقريبا ١٠,٠٠٠ مرة اعلى طاقة من فوتون اشعة تحت الحمراء طول موجته ( $10^{-3}$ ). يقسم طيف الاشعة الى مناطق مختلفة بناء على طول الموجة كما يوضح ذلك الشكل (١) المناطق الرئيسية من الطيف التي سنتطرق لها هي المنطقة فوق البنفسجية والمنطقة المرئية والمنطقة تحت الحمراء.

المنطقة فوق البنفسجية تمتد تقريبا من (10-380 nm) وتنقسم الى منطقتين، فوق بنفسجية بعيدة (10-200 nm) ومنطقة قريبة (200-380 nm) المنطقة البعيدة تستخدم في التحليل عندما يكون الجهاز مفرغا من الهواء وذلك لكون الهواء يمتص في هذه المنطقة، لذا فان تطبيقاتها التحليلية محدودة نظرا لارتفاع تكلفة تفريغ الاجهزة من الهواء وتسمى هذه المنطقة ايضا بالمنطقة المفرغة. بينما المنطقة الشائعة الاستخدام هي المنطقة فوق البنفسجية القريبة.

المنطقة المرئية هي المنطقة التي تشمل الاشعة ذات الاطوال الموجية المحصورة بين (380-780 nm) وسميت بالمرئية لكون الاشعة ترى بالعين المجردة وذلك لان هذه الاشعة ملونة.

المنطقة تحت الحمراء تمتد من (0.78-300  $\mu\text{m}$ ) والجزء الاكثر استخداما هو المجال من (2.5-15  $\mu\text{m}$ ) ويطلق عليها الاشعة تحت الحمراء المتوسطة.



شكل (١) يوضح مناطق الطيف الكهرومغناطيسي.

## طبيعة الضوء

اختلف العلماء في تفسير طبيعة الضوء و وضعت العديد من النظريات لتفسير هذه الطبيعة.

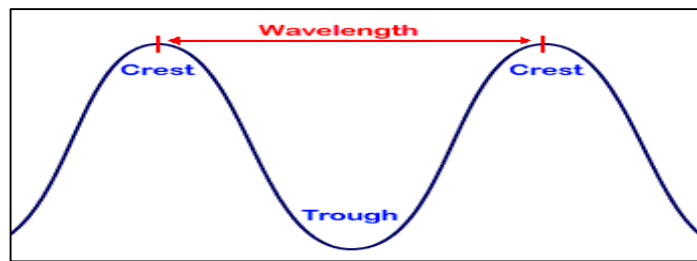
### ❖ النظرية الجسمية (الدافقية) لنيوتن Practice Theory

حيث عرف الاشعاع بانه مكون من دقائق صغيرة جداً لا يمكن مشاهدتها تنطلق من الجسم المشع تسير بشكل خط مستقيم وبسرعة عالية هي سرعة الضوء ( $3 \times 10^{10}$  cm/sec) هذه الدقائق سماها نيوتن بالفوتونات Quantum وهي ليست دقائق بمعنى دقائق (جزيئات، ذرات، ايونات) بل هي دقائق طاقة. وقد نجحت هذه النظرية في تفسير ظاهرة الانتشار والانعكاس ولكنها فشلت في تفسير كثير من الظواهر مثل ظاهرة الانكسار حيث افترضت أن سرعة الضوء في الوسط الأكبر كثافة ضوئية كالماء اكبر منها في حالة الوسط الأقل كثافة ضوئية كالهواء.

### ❖ النظرية الموجية لهايكن Huygens wave Theory

افترض هايكن بأن الاشعاع ليس دقائق وانما موجات تنبعث من الجسم المشع لتسير بخط مستقيم الى الامام وبسرعة الضوء ولا تتوقف الموجة الا بعد ارتطامها بما يعيق حركتها المستقيمة. وأنه لا بد من وجود وسط مادي لكي تنتشر من خلاله هذه الموجات و قد أعطى هايكن مواصفات خاصة لهذا الوسط وسماه الأثير. هذا وقد استطاعت هذه النظرية في تفسير ظاهرة الانكسار حيث اعتبرت أن سرعة الضوء في الوسط الأكبر كثافة ضوئية كالماء اقل منها في حالة الوسط الأقل كثافة ضوئية كالهواء. و لكنها فشلت في إيجاد هذا الأثير كما أنها فشلت في تفسير ظاهرة الاستقطاب.

يتقدم الاشعاع الكهرومغناطيسي في صورة حركة موجية wave motion أي حركة تدفع الاشعاع نحو الأعلى ثم تدفعه نحو الأسفل مثل الموجة التي لها قمة crest وقاع trough (شكل ١).

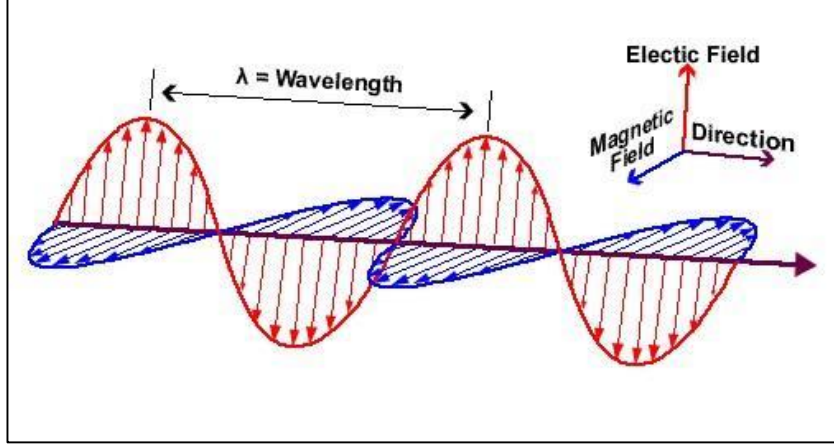


شكل (١): يوضح الحركة الموجية

### ❖ النظرية الموجية الكهرومغناطيسية لماكسويل Maxwell's electromagnetic wave Theory

اعتبرت هذه النظرية أن الضوء عبارة عن موجات كهرومغناطيسية تنتشر في الفراغ. و من المعروف أن الموجة الكهرومغناطيسية تتكون من مجالين متعامدين أحدهما المجال الكهربائي و الآخر هو المجال المغناطيسي وكلاهما متعامد على اتجاه انتشار الموجة، و من المعروف أيضا أن مثل هذه الموجات هي موجات مستعرضة. و من ثم

استطاعت هذه النظرية من تفسير ظاهرة الاستقطاب و أهملت وجود الوسط ( حيث أن هذه الموجات تنتشر في الفراغ). و لكن ظهرت حينئذ ظاهرة فيزيائية مهمة لم تستطع هذه النظرية من تفسيرها وهي الظاهرة الكهروضوئية. كما موضح في الشكل (٢).



شكل (٢): يوضح المركبة الكهربائية والمغناطيسية للضوء

### Double wave practice Theory

### ❖ النظرية الدقائقية الموجية المزدوجة لأينشتاين

قد تنجح أي نظرية من النظريات السابقة في تفسير الظواهر الضوئية المعتمدة على تفاعل الضوء مع الضوء (الحيود و التداخل والاستقطاب)، لكن عند دراسة تفاعل الضوء مع المادة (انبعاث وامتصاص والظاهرة الكهروضوئية) فإنه لا يمكن تفسير مثل هذه الظواهر إلا من خلال الطبيعة الكمية للضوء (نظرية ماكس بلانك).

حيث افترضت هذه النظرية أن الضوء عبارة عن سيل من الفوتونات (الكلمات) تسير بسرعة الضوء ولكن هذه الدقائق تسير بخط الموجة أي بمسار الموجة وأن طاقة كل فوتون تعطى من العلاقة:  $(E = h \nu)$  وقد استطاعت هذه النظرية من تفسير ظاهرة انبعاث الإلكترونات من أسطح بعض الفلزات عند سقوط الضوء عليها والتي تسمى بالظاهرة الكهروضوئية.

### للموجات معايير منها:

(١) الطول الموجي  $(\lambda)$  Wave length: هو المسافة بين قمتين متتاليتين أو قعرين متتاليين. يقاس  $\lambda$  بوحدة (nm).

(٢) التردد  $(\nu)$  Frequency: هو عدد الموجات التي تمر في نقطة معينة في وحدة الزمن ووحدته هي الهيرتز (Hz).

(٣) العدد الموجي  $(\nu^-)$  Wave number: يمكن وصف الموجة أيضا بالعدد الموجي وهو عبارة عن معكوس الطول الموجي. وهو عدد الموجات في السنتمتر الواحد اما وحدتها فهي  $(\text{Cm}^{-1})$ .

$$\text{Wave number } (\nu^-) = 1 / \lambda \text{ (cm)} = \text{cm}^{-1}$$

- ٤) السعة (A) Amplitude : وهي المسافة المحصورة بين أعلى قمة من التحدب او اوطأ قمة من التفرع.  
 ٥) الشدة (I) Intensity : هي مربع السعة  $I = A^2$   
 ٦) القوة (P) Power : هي طاقة الأشعة للوصول الى مسافة محدودة عن نقطة الانطلاق.

$$\lambda = C / \nu \quad \text{علاقة التردد بالطول الموجي (علاقة بلانك) وهي:}$$

$$\text{حيث: } \nu = \text{التردد (s}^{-1}\text{)}$$

$$C = \text{سرعة الضوء (} 3 \times 10^{10} \text{ cm/s)}$$

$$\lambda = \text{الطول الموجي (cm)}$$

تتنوع الوحدات المستخدمة للأطوال الموجية لمناطق الطيف المختلفة من وحدة الأنجستروم لمنطقة الأشعة السينية الى وحدة الامتار لمنطقة الراديو  $1.0 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m} = 10^{-8} \text{ cm} = 10^{-4} \mu\text{m} = 10^{-1} \text{ nm}$

وبالنظر الى ان الأشعة عبارة عن حزم من الطاقة (فوتونات) اي تحمل الخاصية الجسيمية فيمكن حساب طاقة الفوتونات والتي تعتمد على تردد الأشعة وفقا لما يلي:

$$E = h\nu$$

حيث h هو ثابت بلانك وله القيمة  $(6.63 \times 10^{-34} \text{ j.s})$  وبالتعويض عن التردد بالطول الموجي والعدد الموجي فإننا

$$\text{نحصل على: } E = h \frac{c}{\lambda} = hc\nu^-$$

أمثلة محلولة:

١. احسب تردد الموجات التي تبثها احدى الاذاعات بطول موجي 2.5 سنتيمترا، اذا علمت أن سرعة الموجات الكهرومغناطيسية في الثانية الواحدة هي  $2.9976 \times 10^{10}$  سنتيمترا / ثانية.  
 /الحل

$$\nu = c / \lambda$$

$$\nu = 2.9976 \times 10^{10} \text{ cm. sec}^{-1} / 2.5 \text{ cm}$$

$$\nu = 1.199 \times 10^{10} \text{ Hz}$$

٢. اذا علمت أن الطول الموجي للضوء الأصفر هو  $0.6 \times 10^{-6}$  مترا، احسب كل من تردد هذا الضوء الأصفر، والعدد الموجي له؟

/الحل

$$\nu = c / \lambda$$

$$\nu = 2.9976 \times 10^8 \text{ m. sec}^{-1} / 0.6 \times 10^{-6} \text{ cm}$$

$$\nu = 4.996 \times 10^{14} \text{ Hz}$$

$$\text{Wave number } (\nu^-) = 1 / \lambda \text{ (m)} = 1 / 0.6 \times 10^{-6} = 1.66 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$$



**امتصاص الإشعاع:- Absorption of Radiation**

هو إزالة ترددات معينة من الإشعاع الكهرومغناطيسي عند نفاذه من خلال طبقة شفافة من مادة صلبة أو سائلة أو غازية.

تعتمد أطيف الامتصاص على عدة عوامل منها:

١. الحالة الفيزيائية للمادة.

٢. طبيعة الفصائل الماصة للإشعاع.

٣. الوسط الذي توجد فيه.

لفهم فكرة الامتصاص يجب الاستعانة بالطبيعة الجسيمية للإشعاع التي تفترض ان الإشعاع عبارة عن فوتونات ذات طاقة تكون بشكل كوانتات يعبر عنه وفق معادلة بلانك:  $E = hv$

هناك نوعين من الامتصاص هما:

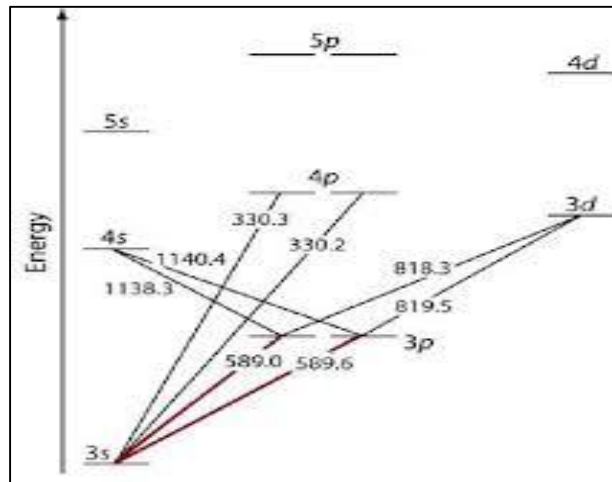
١. الامتصاص الذري.

٢. الامتصاص الجزيئي.

وعليه تقترح النظرية الكوانتية انه اذا حصل تصادم بين الفوتون والمادة فهناك احتمالية محدودة في انتقال الطاقة الى المادة بعملية غير متواصلة وبتعبير اخر ان المادة المستقبلية للإشعاع اما ان تمتص طاقة الفوتون كاملة او لا تمتصها وفي حالة امتصاص المادة للطاقة فإنها سوف تنتقل من مستوى طاقة اوطأ الى مستوى اعلى (حالة مثارة) كما في المعادلة الاتية:

$$M + hv \longrightarrow M^* \quad (M^* : \text{الذرة في الحالة المثارة})$$
**Atomic Absorption****١. الامتصاص الذري:**

يحدث هذا النوع من الامتصاص من قبل الدقائق احادية الذرة مثل عنصر الصوديوم. ان اطيف الامتصاص الذري بسيطة بسبب محدودية عدد حالات الطاقة المحتملة للدقائق اذ يمكن ان تحدث الاثارة فقط عن طريق ارتفاع الكترون واحد او اكثر من الكترونات الذرة الى مستوى اعلى من الطاقة ولا توجد اثارة اهتزازية او دورانية لهذا النوع من الدقائق كما موضح في الشكل (١).



شكل (١): يوضح بعض الانتقالات الإلكترونية لإلكترون التكافؤ في ذرة الصوديوم

الكترن التكافؤ في ذرة الصوديوم ( $3S$ ) يمتلك طاقة أعلى من بقية الإلكترونات في حالة الاستقرار وبذلك تكون أثارته أسهل.

عند تسليط أشعة على ذرة Na فسوف يثار الكترن التكافؤ من ( $3S-3P$ ) وعند عودة الكترن من مستوى الاثارة الى مستوى الهمود ستكون العملية مصحوبة بتحرر كمية من الطاقة (الفوتونات) تعتمد كميتها على الفرق بين المستويين ( $3P$  و  $3S$ )، سيكون الأشعاع الاصفر الذهبي هو الأشعاع المنبعث.

وتعرف الحالة التي يرتفع فيها الكترن الى مستوى الطاقة الذي يليه ثم يعود الى مستواه الاصلي "بالامتصاص الرنيني" وهو اساس التقنية المستخدمة في ظاهرة الامتصاص الذري.

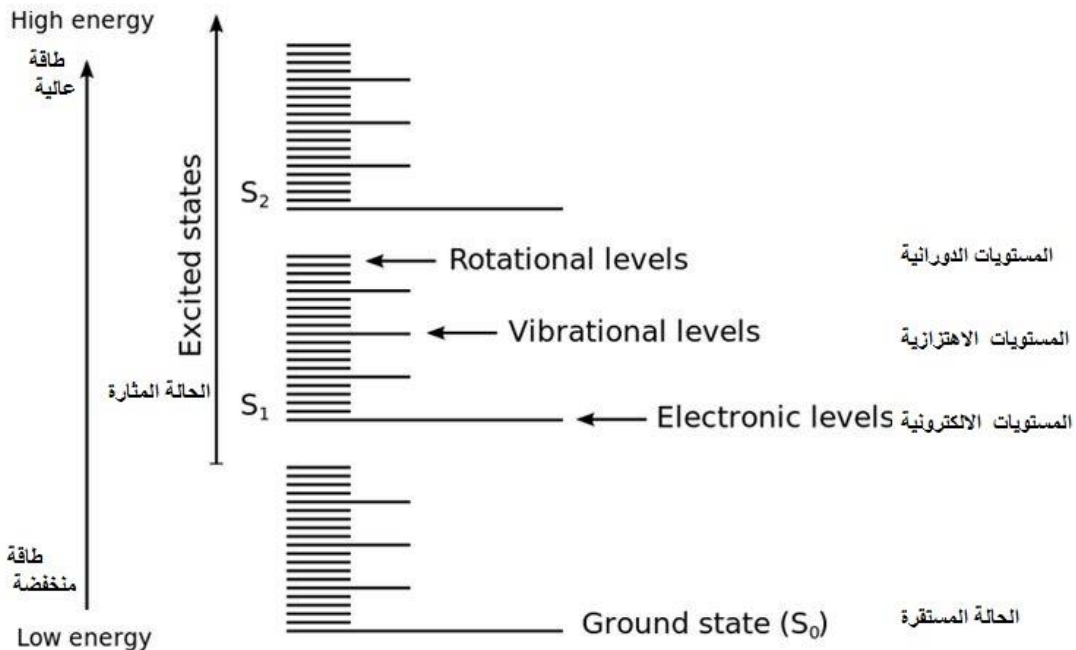
وقد يرتفع الكترن التكافؤ الى مستوى طاقة أعلى من  $3P$  ( $4P, 5P$ ) اذا اعطي طاقة أعلى من حاجته لتكوين الرنين وفي هذه الحالة فانه لن يعود الى مكانه السابق  $3S$  بخطوة واحدة وانما سوف يقضي بعض الوقت في المستويات الوسطية، وهذه الحالة اعقد من حالة الامتصاص الرنيني.

وعند استعمال مصدر ذو طاقة عالية جدا فان عددا من الكترونات يمكن ان تثار بدرجات مختلفة ولهذا فان الأشعة الناتجة يمكن ان تحتوي على عدة اطوال موجية قصيرة متميزة اغلبها تقع ضمن حدود المنطقة البنفسجية والمرئية من الطيف على هذه القاعدة تعتمد الطرائق التحليلية المعروفة بمطيافية الانبعاث Emission spectroscopy.

## Molecular Absorption

## ٢. الامتصاص الجزيئي

وهي عملية امتصاص الأشعاع بواسطة الجزيئات متعددة الذرات وتعتبر هذه العملية أكثر تعقيداً من الامتصاص الذري وذلك لان عدد حالات الطاقة تزداد زيادة كبيرة جداً والمخطط التالي يوضح مستويات الطاقة الإلكترونية والتذبذبية والدورانية في الجزيئة:



## شكل (٢) يوضح الانتقالات الإلكترونية الاهتزازية والدورانية في الجزيئة

من الممكن أن تنتقل الجزيئة من الحالة الإلكترونية المستقرة إلى الحالة الإلكترونية المثارة الأولى (الأقرب إلى الحالة المستقرة)، أو الثانية أو الثالثة ، أو غيرها ، أو إلى أي من المستويات الاهتزازية أو الدورانية المصاحبة لتلك الحالات المثارة.

يمكن أحداث الاثارة الابتدائية للمادة يفعل مصادر طاقه مختلفة منها:

القوس الكهربائي، الشرارة الكهربائية، اللهب، القصف بالإلكترونات، امتصاص الأشعة الكهرومغناطيسية. ان العناصر الناتجة التي هي في حاله مثارة يمكن ان تبعث فوتونات ذات طاقه مميزه بعودتها الى مستوى طاقه اقل او الى حالة الاستقرار لذلك ينبعث عدد من الاطوال الموجية.

## أنواع الانتقالات المختلفة في طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية:-

أولاً .. علينا أن نعطي تعريفاً دقيقاً لمصطلح (الانتقالات الإلكترونية) وسنقول أنها تشمل ترقية الإلكترونات من أحد المدارات الساكنة  $(\sigma, \pi, n)$  أحد المدارات المثارة  $(\sigma^*, \pi^*)$ .

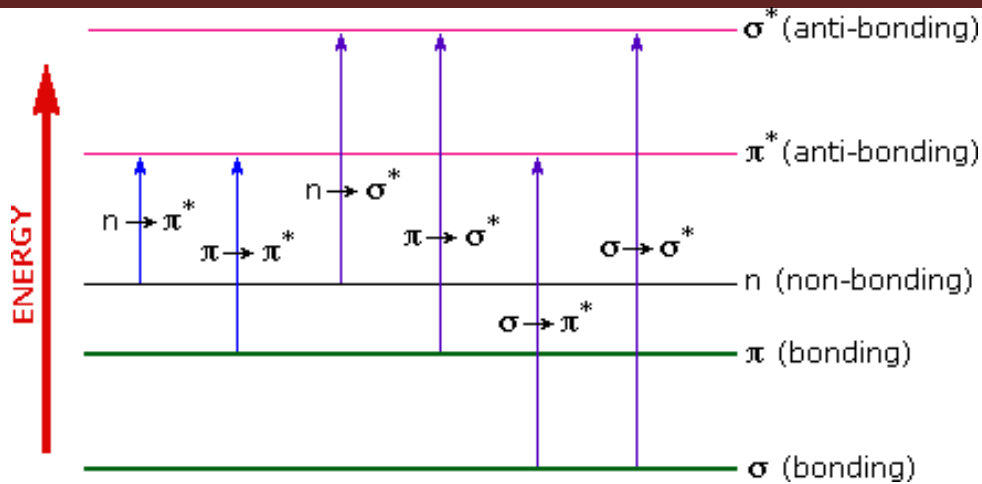
يوجد في الجزيئات العضوية ثلاث أنواع من الإلكترونات

الأولى إلكترونات مشتركة في رابطة مشبعة كالرابطة بين الهيدروجين والكاربون، الكاربون والكاربون في المركبات المشبعة وتسمى هذه الرابطة برابطة  $\sigma$  وكمية الطاقة اللازمة لإثارة الإلكترونات الرابطة  $\sigma$  أكبر بكثير من طاقة الأشعة فوق البنفسجية لذا فإن المركبات المشبعة لا تمتص في هذا المجال لذا تستعمل عادة كمذيبات جيدة.

والنوع الثاني من الإلكترونات تلك التي تشترك في رابطة غير مشبعة. وهذه المركبات تحتوي عادة على رابطة  $\sigma$  ورابطة  $\pi$  وكمثال على المركبات التي تحتوي على ثلاث روابط متناوبة (conjugated) البنزين وهيكسانترايين المتناوب.

النوع الثالث من الإلكترونات هي التي لا تشترك بروابط بين الذرات وهذه تدعى بالإلكترونات  $n$  الحرة. والمركبات العضوية المشبعة لا تحوي إلكترونات  $n$  لأن كل الإلكترونات في المستويات الخارجية للكاربون والهيدروجين تشترك في الروابط الكيميائية. أما المركبات العضوية التي تحوي النيتروجين والأكسجين والكبريت والهالوجينات فإنها تحتوي على إلكترونات  $n$  ويمكنها أن تمتص الأشعة المرئية أو فوق البنفسجية لأن هذه الأشعة يمكنها إثارة الإلكترونات  $n$ .

الخلاصة أن الأشعة فوق البنفسجية أو المرئية يمكن أن يمتصها مركب يحتوي على ذرة نيتروجين أو أكسجين أو هالوجين أو كبريت أو يحوي على رابطة غير مشبعة وتسمى المجموعة التي تحوي ذلك بالمجموعة الماصة أو الكروموفور (chromophore).



نلاحظ من الرسم أن هناك ٦ احتمالات للانتقالات الإلكترونية:  
ولكن المهم منها هما ٢ فقط لأن الإثارات الإلكترونية التي تهتمنا هي التي لا تؤدي لحدوث تغير كيميائي وهما:



أما الإثارات الأخرى فتحتاج لطاقة عالية طول موجاتها أقصر من ٢٠٠ نانومتر وهي غير متوفرة بالأجهزة المستخدمة العادية.

إن أهم الانتقالات الإلكترونية بين هذه المستويات هي :-

	$\sigma \longrightarrow \sigma^*$	In alkanes
	$\sigma \longrightarrow \pi^*$	In carbonyl compounds
	$\pi \longrightarrow \pi^*$	In alkenes, carbonyl compounds, alkynes, azo compounds, and so on
	$n \longrightarrow \sigma^*$	In oxygen, nitrogen, sulfur, and halogen compounds
	$n \longrightarrow \pi^*$	In carbonyl compounds

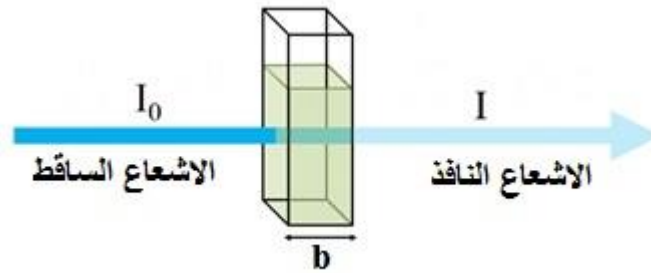
## العلاقة بين الامتصاص والنفاذية والتركيز (قانون لامبرت-بير Beer-Lambert law):-

ينص هذا القانون على ان " الزيادة المتتابة في عدد الجزيئات الماصة للإشعاع التي تقع في طريق حزمة لإشعاع احادي اللون سوف تمتص اجزاء متساوية من الطاقة الاشعاعية التي تمر بها".

مقدار الطاقة الاشعاعية يتناسب مع:

١ \_ عدد الدقائق (N) الماصة للإشعاع.

٢ \_ عدد فوتونات الاشعاع التي تمر بالمحلول.



$$A = \epsilon b c \quad (\text{قانون لامبرت-بير})$$

حيث:  $A =$  الامتصاصية Absorption .

$\epsilon =$  معامل الامتصاص المولاري Molar absorption coefficient .

$b =$  طول مسار الإشعاع Optical path length .

$c =$  التركيز Concentration .

$T =$  النفاذية Transmittance .

$$T = \frac{I}{I_0}$$

$$\%T = \frac{I}{I_0} \times 100$$

$$\frac{I_0}{I} \times \%T = 100$$

$$\frac{I_0}{I} = \frac{100}{\%T}$$

$$\log \frac{I_0}{I} = \log 100 - \log \%T$$

$$A = 2 - \log \%T$$

$$A = -\log T = \log 1/T = \log I_0/I = \epsilon b c$$

مثال:

محلول مائي ملون ذو معامل امتصاص مولاري  $\epsilon$  يساوي ٣٢٠٠ لتر/مول. سم عند طول موجي ٥٢٥ نانوميتر. احسب قيمة الامتصاص (A) والنسبة المئوية للنفاذية لمحلول تركيزه  $3.4 \times 10^{-4}$  مولاري باستخدام خلية سمكها ١ سم؟

الحل:

$$A = \epsilon b c$$

$$A = 3400 \times 3.4 \times 10^{-4} \times 1$$

$$= 1.09$$

$$A = -\log T = -\log I/I_0$$

$$\log T \% = 2 - \text{Absorbance}$$

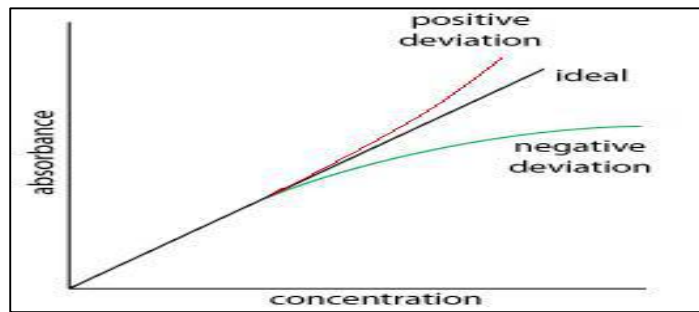
$$= 2 - 1.09$$

$$= 0.91$$

$$T = 8.1$$

### الحيود عن قانون لامبرت-بير:-

تعتمد القياسات الطيفية على مدى خطية العلاقة بين الامتصاصية والتركيز وعندما تنحرف عن الخط المستقيم فهي اما انحراف سلبي او انحراف ايجابي وكلاهما يسبب خطأ في القياسات الطيفية وهناك عدة أسباب للحيود عن العلاقة الخطية بين التركيز والامتصاص التي يقترحها قانون لامبرت-بير.



شكل () يوضح الحيود عن قانون لامبرت-بير

### اولاً: عوامل كيميائية:-

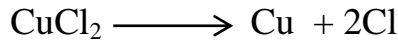
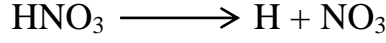
من العوامل الكيميائية هي

- طبيعة الاصناف الماصة للإشعاع مع تغير التراكيز والذي ربما ناتج عن تداخل الاصناف مع بعضها او التداخل مع المذيب لتكوين اصناف اخرى ومن الامثلة التقليدية للانحراف عن قانون بير هو ما يحدث في المحلول المائي لداي كرومات البوتاسيوم والممثل في حاله التوازن الأتية:



تختلف قيم الامتصاصية المولارية للفصائل الثلاث ( $Cr_2O_7$ ,  $HCrO_4$ ,  $Cr_2O_4$ ) عند معظم الأطوال الموجية وكذلك أطيف امتصاصها.

- هناك بعض المحاليل للحوامض والأملاح لا تطاوع قانون بير وذلك لأنها سوف تعاني تفكك ونتيجة لهذا التفكك ستظهر أصناف جديدة تختلف عن الأصناف الأصلية التي كانت أساسا في المحلول مثل حامض النتريك ونجدها في الأملاح مثل كلوريد النحاس لونه أخضر وعند تخفيفه يكون لونه أزرق.



- التوازن بين بولمر المركب ومونمره تسبب الانحراف عن قانون بير.
- تأثير الزمن على ثبات ألوان بعض محاليل المعقدات.
- تأثير بعض المواد بدرجة الحرارة كما هو الحال في ازدياد قيم الامتصاصية بشكل ملحوظ مع ارتفاع درجة الحرارة لمحلول يحوي ثايوسيانات التتكتستن.

### ثانيا: عوامل آلية:-

يعود سببها الى الاخطاء الناجمة عن الجهاز المستخدم والتي يمكن ان تعود الى الاسباب التالية:

١. تصميم الجهاز.
٢. ثبات شدة مصدر الأشعاع.
٣. الأشعاع الضال الذي يصل الى المكشاف.
٤. التغيير في حساسية المكشاف.
٥. اللادقة في تنظيم موقع الخلية.
٦. عرض الشق الخاص بدخول الأشعاع.
٧. النقص في شدة الأشعاع بسبب عوامل أخرى مثل المذيب او وعاء النموذج.
٨. محلول بلانك للتخلص من التداخلات مع المادة.
٩. يجب ان يكون الامتصاص للأشعاع احادي الطول الموجي.

$\lambda_{max}$ : هو الطول الموجي الذي يعطي اعلى قيمة للامتصاص.

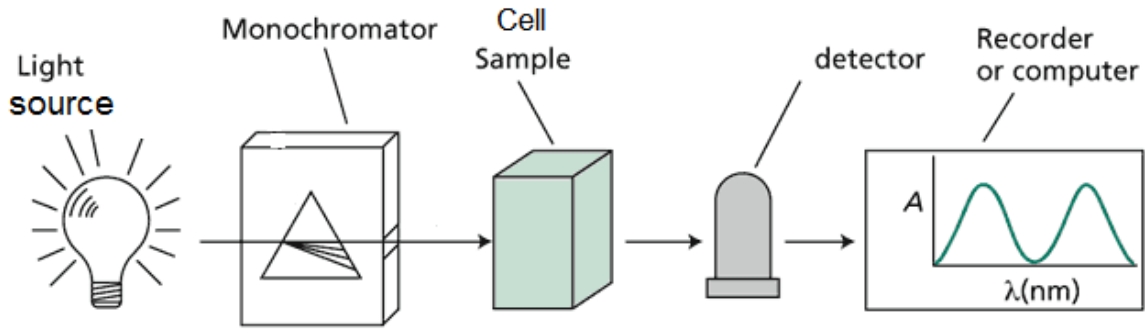
س/ لماذا التراكيز الاعلى من ( $1 \times 10^{-2} M$ ) تسبب انحراف في قانون لامبرت- بير؟؟

ج/ لأن الجزيئات تحتوي على سحب الكترونية تؤثر وتتأثر بالسحب الالكترونية للجزيئات الأخرى) وحتى مكونات المحلول (، وبالتالي تحدث تشوهات في تلك السحب ، مما يغير في طبيعة امتصاصها .وبالطبع ، كلما كان تركيز المحلول أكبر ، كلما اقترب تلك الجزيئات بعضها من بعض، وبالتالي يزداد تأثير السحب الالكترونية بغيرها ، ويتغير امتصاصها .وقد تم اختبار مدى حقيقة ذلك باستخدام محاليل الكتروليتية مركزة ، بينما تم استخدام تركيزات قليلة من المركب الذي يمتص ، فتبين أن تأثير السحب الالكترونية الموجودة في الأيونات يؤثر على امتصاص الجزيئات المعنية ، مما يجعل العلاقة بين التركيز والامتصاص غير خطية.

## مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية UV-visible Spectrophotometer

في مطياف الضوء المرئي- فوق البنفسجي تم دمج جهاز مطياف الضوء المرئي مع مطياف الأشعة فوق البنفسجية في جهاز واحد (شكل ١)، وهذا الجهاز مزود بمصدرين للضوء أحدهما مصدر للأشعة المرئية والآخر مصدر للأشعة فوق البنفسجية مع استخدام مكشاف يستطيع كشف طاقة الأشعة المرئية وفوق البنفسجية، وذلك يمكن لهذا الجهاز قياس الأشعة الممتصة في نطاق الأشعة المرئية وفوق البنفسجية، ومن ثم تقدير تركيز المواد الملونة والمواد التي تمتص في نطاق الأشعة فوق البنفسجية.

يعتمد مطياف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية على قياس طاقة الأشعة الكهرومغناطيسية الممتصة بواسطة بعض المركبات العضوية والحيوية عند أطوال موجية تقع في المدى الخاص بالأشعة فوق البنفسجية القريبة (٢٠٠-٤٠٠ نانوميتر) والمدى الخاص بالأشعة المرئية (٤٠٠-٧٥٠ نانوميتر). وتتناسب الطاقة الممتصة تناسباً طردياً مع تركيز هذه المركبات، فكلما زاد التركيز تزداد كمية الطاقة الممتصة.



شكل يوضح جهاز مطياف الأشعة المرئية- فوق البنفسجية.

## مكونات مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية UV-Vis Spectrophotometer

### أولاً:- مصادر الطاقة الإشعاعية

#### أ- مصادر الإشعاع في منطقة فوق البنفسجية القريبة:-

ان اكثر المصادر المستخدمة لهذا الغرض هو **مصباح الهيدروجين Hydrogen lamp** ومصباح الديتيريوم **Deuterium lamp** حيث يصنع من انبوبة زجاجية مفرغة ومملوءة بغاز الهيدروجين او الديتيريوم ويحتوي على قطبين وفيها شبك من الكوارتز عند تسليط فرق جهد بين القطبين يحدث تفريغ كهربائي يؤدي الى اثاره الغاز الى مستويات طاقة عالية وعند عودتها الى حالة الاستقرار تبعث طاقة ذات طيف مستمر.

اذا كانت الاقطاب مصنوعة من الالمنيوم يسלט فرق جهد مقداره (٢٠٠٠- ٦٠٠٠ v) اما اذا كانت مصنوعة من خويط لأوكسيد ساخن يسלט فرق جهد مقداره (٤٠ v). يعتبر مصباح الديتيريوم افضل من مصباح الهيدروجين لأنه يبعث اشعة اعلى شدة تحت نفس الظروف. كما يمكن استعمال **مصباح الزينون** احيانا كمصدر لإشعاع UV.

#### ب- مصادر الإشعاع في المنطقة المرئية:-

١. **مصباح خيط التنكستن Tungsten lamp**: يعتبر من اكثر المصادر استعمالا في المنطقة المرئية وتحت الحمراء القريبة، تعتمد طاقة الاشعة المنبعثة على درجة حرارة الخويط.



٢. مصباح الزينون **Xenon lamp** ومصدر قوس الكربون **Carbon arc lamp** : يعطي مصباح الزينون اشعاعا ذو شدة عالية نتيجة مرور تيار كهربائي خلال جو من غاز الزينون. اما قوس الكربون فيولد اشعاعا مرئيا اكثر شدة من مصباح التنكستن.

### ثانياً: - مسيطرات الطول الموجي **Wavelength Control**

تقوم بالتحكم في عرض حزمة الاشعاع المنبعثة من المصدر. ان انتخاب حزمة ضيقة من الاشعاع او اشعاع احادي اللون **monochromatic radiation** له عدة فوائد هي:

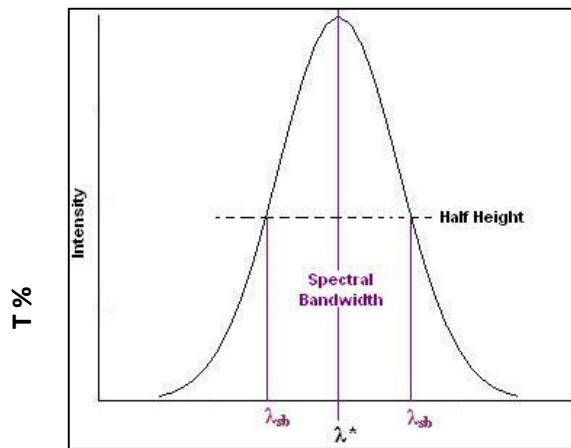
١. ازدياد المطاوعة للقياسات الطيفية لقانون لامبرت- بير لان الاشعاع الممكن امتصاصه في هذه الحالة هو الذي سيتم امتصاصه فقط.
٢. ان استعمال حزمة ضيقة من الاشعاع او اشعاع ذو طول موجي محدد يستبعد تأثيرات مداخلات العناصر الاخرى التي يمكن ان تمتص بعض الاطوال الموجية في حالة استعمال حزمة عريضة.
٣. باستخدام حزمة ضيقة جدا من الاشعاع يمكن قياس ذروة القياس وبهذا تزداد حساسية القياس.

هنالك نوعين من المسيطرات على الطول الموجي هما:

- ١- المرشحات.
- ٢- موحداث اللون.

### اولاً: المرشحات **Filters**

وهي التي تسمح بنفاذ مناطق ذات اطوال موجية محددة من الاشعاع في حين تمتص معظم الاطوال الموجية الاخرى وتوصف بعرض الحزمة المؤثرة **effective bandwidth** ويقصد به مدى الطول الموجي الذي ضمنه تكون النفاذية نصف قيمتها القصوى كما يوضحه الشكل (١) وتزداد كفاءة المرشح كلما قل عرض الحزمة المؤثرة.



شكل يوضح عرض الحزمة المؤثر

والمرشحات تكون على نوعين:-

### Absorbance Filters

a. مرشحات الامتصاص

وهي ملونة عادة وتستخدم على نطاق واسع لاختيار الحزمة في المنطقة المرئية من الطيف وتصنع من قطع زجاجية ملونة او من صبغة عالقة في الجيلاتين المحصورة بين صفائح زجاجية، تمتاز هذه المرشحات بان لها عرض حزمة مؤثر يتراوح بين (20-250 nm)، وان ادائها ادنى من مرشحات التداخل.

### Interference Filters

### b. مرشحات التداخل

وهي اكثر تطورا من مرشحات الامتصاص وتستخدم في عملها على مبدأ التداخلات البصرية حيث بإمكانها عزل حزمة ضيقة نسبيا قد تصل في عرضها المؤثر الى (10 nm)، تتكون من صفيحتين من مادة معدنية شبه شفافة (الفضة) وتطلى السطوح الداخلية بمادة عازلة شفافة مثل فلوريد المغنيسيوم او فلوريد الكالسيوم.

تمتاز مرشحات التداخل بإمكانية استخدامها في مناطق ما فوق البنفسجية والمرئية وتحت الحمراء، كما ان شفافيتهما اكبر من مرشحات الامتصاص.

## ثانيا: موحّدات اللون Monochromators

وهي اداة يمكنها عزل حزمة مختارة ذات اطوال موجية محددة ويمكن التحكم في عملها يدويا او اتوماتيكيا، وان مكونات موحّد اللون هي:

1. شق لدخول الاشعاع من المصدر.
2. وسيلة لتسديد الاشعة وتكون اما بشكل عدسة lens او مرآة mirror.
3. وسيلة لتفريق الاشعاع الى الاطوال الموجية الاساسية وهي اما موشور او محرز.
4. عدسة او مرآة تركيز بؤري.
5. شق لخروج الاشعاع المتفرق.

### 1- الموشور Prism

وهي الاداة التي بواسطتها يمكن فصل الاشعاع الى حزم ضيقة جدا ذات اطوال موجية محددة تكون خارجة منه بزوايا مختلفة ولغرض الحصول على حزمة الاشعاع الضيقة من شق الخروج وتسقط على خلية النموذج.

عمل الموشور لايتوقف على شفافية الموشور بل قابليته على تفريق الاشعاع اذ ان اهميته تقاس بقيمة تشتيته للاشعاع.

في منطقة U.V تستخدم مواشير مصنوعة من الكوارتز تسمح بفاذ الاشعاع الى حدود (200 nm). اما الفلورايت  $\text{CaF}_2$  فيسمح بفاذ الاشعاع لحدود (125 nm) ولذلك يستخدم في منطقة الفراغ (Far U.V) اما المواشير المصنوعة من زجاج الصوان فتستعمل في منطقة visible و I.R القريبة.

### 2- المحرز Grating

يتألف المحرز من عدد كبير من الاخايد المستقيمة المتوازية المحفورة على سطح صقيل، منطقة U.V و visible يستخدم فيها محرز يحتوي (2000-6000) اخدود في الملي متر، اما منطقة I.R القريبة يستعمل فيها محرز يحتوي (20-30) اخدود في الملي متر. يخضع تفريق الاشعاع هنا الى قوانين التشتت المتعلقة بقوة الاشعاع وتحطيمه واعتماد زاوية التفريق على الطول الموجي. وهي نوعين محرزات النفاذ ومحززات الانعكاس.

**ثالثاً:- حاويات النموذج (الخلايا) Sample containers**

وهي الاوعية التي توضع فيها النماذج المعرضة للفحص او المذيب (Blank) وتكون على عدة اشكال واحجام وتختلف باختلاف الاجهزة وتكون مصنوعة من مواد تسمح بنفاذ الاشعاع في منطقة الطيف المعمول بها. تستخدم الخلايا المصنوعة من الكوارتز في منطقة U.V المحصورة بين (200-350 nm)، اما الزجاج فيستخدم في منطقة visible والمحصورة بين 350-800 nm اضافة الى صنع خلايا بلاستيكية للعمل في هذه المنطقة. وفي منطقة I.R تصنع الخلايا من NaCl او KBr .

ان افضل ترتيب للوعاء هو ان تكون حزمة الاشعاع الساقط عمودية تماما على وجه الخلية لتقليل الخسارة الناتجة عن الانعكاس والانكسار ولذلك تفضل الخلايا على شكل متوازي المستطيلات على الخلايا الاسطوانية، كما ان سمك الخلية يعتمد على حساسية النموذج للاشعاع وعلى دقة عمل الجهاز ومن اكثر الخلايا الشائعة للاستخدام في منطقة U.V و visible تكون ذات سمك 1سم، من الشروط المتعلقة باستخدام الخلية هي:

١. عدم مسك الخلية من السطح الشفاف لمنع ترك طبع الاصابع عليها الذي يؤثر على النفاذية.
٢. تنظيف نوافذ الخلية قبل الاستعمال.
٣. عدم تجفيفها بالتسخين او الحرارة المباشرة.
٤. يمكن غسل الخلايا بالماء والصابون وبحامض النتريك المخفف الساخن.
٥. خلايا منطقة تحت الحمراء تنظف بمذيبات عضوية خاصة ثم تصقل بمساحيق الصقل لانها قد تنوب في الماء.



صورة توضح حاويات النموذج

**رابعاً:- المكشافات Detectors**

وهي الاجزاء التي تقوم بامتصاص فوتونات الاشعاع بعد نفاذها من خلايا النموذج وتحويلها الى كمية قابلة للتحسس مثل تسويد صفيحة فوتوغرافية او تغيير درجة الحرارة او تيار كهربائي، ومن مميزات المكشاف الجيد هي:

١. ان تتناسب الاشارة الناتجة منه طرديا مع الطاقة الاشعاعية المصدمة به.
٢. ان يكون ذو حساسية عالية للكشف عن المستويات الواطئة من الطاقة.
٣. الاستجابة الى مدى واسع من الاطوال الموجية.
٤. ثباتية عالية وزمن استجابة سريع.
٥. اشارته الكهربائية يمكن تضخيمها بسهولة.

**انواع المكشافات:-****اولا: مكشافات منطقة فوق البنفسجية والمرئية**

يستند عمل مكشافات هاتين المنطقتين على التأثير المتبادل بين الاشعاع والسطوح الفعالة في هذه المكشافات حيث ان فوتونات الاشعاع في هذه المكشافات تمتلك طاقة عالية لها القدرة على الاصطدام بسطوح فعالة وكذلك لها القدرة على ازاحة الالكترونات من الحزم غير الموصلة الى الحزم الموصلة في بعض اشباه الموصلات. ان كلتا العمليتين تتناسب طرديا مع طاقة فوتونات الاشعاع الممتصة تسمى هذه المكشافات **بالمكشافات الضوئية** ومن انواعها:

١. الانابيب الضوئية.
٢. الانابيب الضوئية المضاعفة.
٣. الخلية الضوئية الفولتائية او خلية الطبقة الحاجزة. \* وسنكتفي بشرح الانابيب الضوئية فقط

**الانابيب الضوئية Phototubes**

تتكون من غلاف زجاجي مفرغ ومزود بنافذه من الكوارتز للاستعمال في منطقة u.v يحتوي في داخله على كاثود وانود، الكاثود هو عبارة عن نصف اسطوانه يطلأ سطحها الداخلي بمادة تستجيب لظاهرة التأثير الكهروضوئي مع دالة شغل واطئة، اما الانود فهو عبارة عن سلك فلزي يعمل على جمع الالكترونات المنبعثة من الاسطوانة. ان التيار الذي يسجله المكشاف يساوي  $10^{-11}$  A لذا يجب تضخيمه لغرض تسجيل مسجل او قياس من خلال مقاومة متغيرة وجهاز تضخيم Amplifier.

المادة المختارة لطلاء سطح الكاثود تختلف حسب منطقة الاشعاع ومن هذه المواد واحد او اكثر من اكاسيد العناصر القلوية او القلوية الترابية واوكسيد الفضة او خليط من مواد شبه موصلة.

**ثانيا: مكشافات منطقة ماتحت الحمراء**

وتقسم الى عدة انواع حسب طبيعة اشعاع تحت الحمراء وهي:

١. **مكشافات تحت الحمراء القريبة** مثل خلايا الموصلات الضوئية وهي اكثر المكشافات ملائمة للكشف عن اشعاعات I.R القريبة وتعمل ضمن المدى (٠,٧٥ - ٤,٥ Mm).
٢. **مكشافات تحت الحمراء الوسطية والبعيدة (المكشافات الحرارية)** تعتمد في عملها على تحويل طاقة الاشعاع الى حرارة لذلك سميت بالمكشافات الحرارية، تتحسس لمدى من الاطوال الموجية (٢,٥ - ١٠٠٠ Mm)، وتقسم الى:

- a. مكشاف المزدوج الحراري.
- b. البولوميتر (مقياس الطاقة الحرارية الاشعاعية).
- c. مكشاف كولي (مكشاف الحرارة الغازي).
- d. المكشاف الكهربائي الحراري.

**خامسا:- المسجل Recorder**

وهو جزء الجهاز الذي يحول الإشارة الكهربائية المتولدة في المكشاف الى هيئة يمكن تفسيرها والاستفادة منها في التحليل حيث تقرأ امتصاص. تختلف صناعة هذا الجزء من الجهاز حسب الشركة المصنعة.

هناك طريقتان لعرض النتائج الخاصة بالامتصاص:

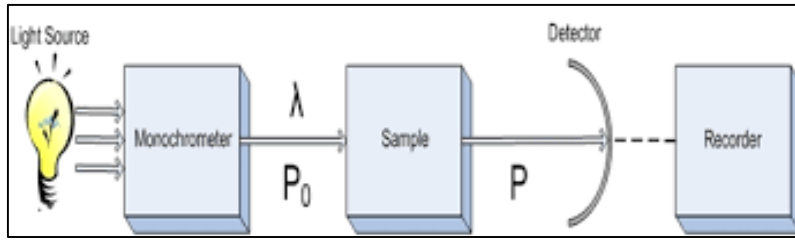
- ١- في حالة التقديرات الكمية والتي يستخدم فيها طول موجي واحد فان الامتصاص أو النفاذية تظهر على شاشة رقمية Digital .
- ٢- أما في أجهزة المطياف التي يقاس فيها الامتصاص كدالة في الطول الموجي فتعرض النتائج في صورة رسم بياني Spectrograph.

### انواع أجهزة مطياف الأشعة المرئية – فوق البنفسجية:-

ويوجد العديد من طرز أجهزة مطياف الأشعة المرئية – فوق البنفسجية وهذه الطرز تختلف عن بعضها في التصميم ولكنها تشترك في الوحدات الأساسية.

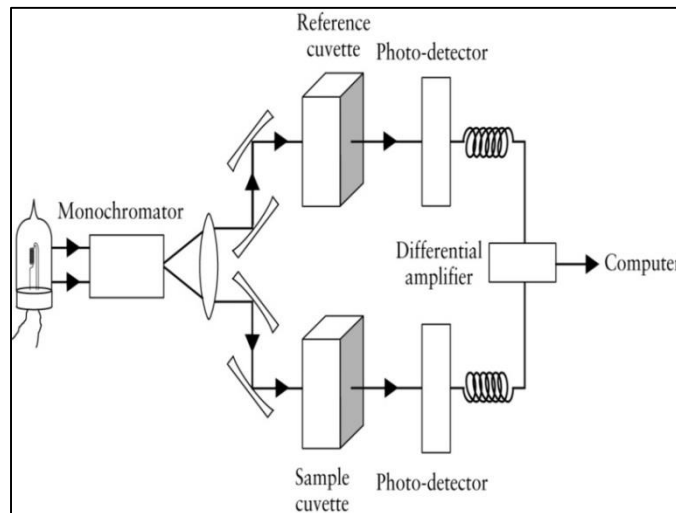
#### المطياف احدي الحزمة Single-Beam Spectrophotometer

يوجد في هذه الأجهزة مسار واحد للأشعة من المصدر الضوئي الى وحدة القياس، ويتم تشغيل الجهاز عادة على طول موجي معين يمكن توجيهه الى العينة بواسطة مفتاح في الجهاز يتصل بالمحزر لتعديل وضعه الهندسي في المكان المناسب لتوجيه هذا الطول الموجي الى العينة، وعلى ذلك يستخدم هذا النوع من الأجهزة في التقديرات الكمية.



#### المطياف ثنائي الحزمة Double-Beam Spectrophotometer

هذه الأجهزة مزودة بمجزيء للأشعة Beam splitter حيث يقوم المجزيء بتقسيم أشعة المصدر الى حزمتين احدهما تمر على العينة والأخرى تمر على المذيب (البلانك)، وفي هذا النوع من الأجهزة يمكن تغيير الطول الموجي المستخدم في التقدير بطريقة ذاتية ومستمرة وبذلك يمكن تقدير الامتصاص على الأطوال الموجية المختلفة والحصول على طيف الامتصاص وتسجيله. وتستخدم هذه الأجهزة في التحليل الوصفي والكمي.



## تطبيقات قياسات الامتصاص في منطقة UV و Visible

تؤلف كل من هاتين المنطقتين حيزا صغيرا من الطيف الكهرومغناطيسي لها طاقة عالية ومتقاربة تقريبا، لها القدرة ذاتها على اثاره الكترونات التكافؤ في الذرات والجزيئات لهذا السبب تدرس سوية والجهاز الذي يقيس الامتصاص في هاتين المنطقتين هو جهاز واحد ويسمى UV-Visible spectrophotometer الاطوال الموجية تقاس اما بـ (nm) او ( $A^\circ$ )، المنطقة فوق البنفسجية تقسم عادة الى:

1- Near UV: وتقع بين (300-400 nm) وتسمى منطقة الكوارتز.

2- Middle UV: وتقع بين (200-300 nm).

3- Far UV: وتقع بين (10-200 nm).

اذا اردنا قياس الامتصاص في منطقة (Far UV) نقوم بتفريغ مسالك الاشعاع من الهواء حيث يجب ان يمر الاشعاع بالفراغ Vacuum من المصدر الى المكشاف لان اوكسجين الهواء الجوي يمتص في هذه المنطقة (دون 200 nm).

للقياسات الطيفية ضمن هاتين المنطقتين استخدامات تحليلية في العديد من المجالات منها الطبية والصيدلانية والصناعية والزراعية يمكن وضع هذه الاستخدامات تحت صنفين اساسين من صنوف التحليل هما:

### اولا: التشخيص الوصفي للمجاميع الفعالة في المركبات العضوية:-

يمكن الكشف عن وجود بعض المجاميع الفعالة المعنية بالمركب المجهول بغض النظر عن الهيكل العام للجزيئة او التحقق من بنية الجزيئة من اتباع اكثر من اسلوب منها:

1. الاستعانة بالمعلومات الطيفية الاخرى ومقارنتها مع طيف المادة للتعرف على المجاميع الوظيفية وبنية الجزيئات ومن اهمها معلومات طيف الامتصاص ما تحت الحمراء والرنين النووي المغناطيسي وطيف الكتلة.

2. المقارنة المباشرة لطيف امتصاص المركب المجهول بأطياف مركبات نموذجية معروفة للحصول على بعض المعلومات.

### ثانيا: التحليل الكمي:-

على الرغم من محدودية الامتصاص لمناطق ما فوق البنفسجية والمرئية لأغراض التحليل النوعي (التشخيص) الا انها احدى اهم الوسائل لأغراض التحليل الكمي وهذا يعود الى عدة اسباب منها:

1. الحساسية العالية: اذ يمكن الكشف عن تراكيز تتراوح بين ( $10^{-4}$  -  $10^{-5}$  M) في الاحوال الاعتيادية كما يمكن الوصول الى تراكيز ( $10^{-6}$  -  $10^{-7}$  M) عند ادخال تطويرات عملية خاصة.

2. امكانية استجابة الكثير من الفصائل العضوية واللاعضوية للامتصاص ضمن هاتين المنطقتين بالإضافة الى امكانية تحول العديد من الفصائل التي ليست لها امتصاص الى فصائل ماصة للإشعاع من خلال معاملة كيميائية ملائمة.

3. الدقة الجيدة: حيث ان الخطأ النسبي في قياسات التركيز يكون ضمن المدى (1-3%).

4. القدرة على التحكم في انتقائية الامتصاص عند وجود اكثر من فصيل ماص للإشعاع في المحلول وذلك من معرفة الطول الموجي الذي يمتص عنده الفصيل المعني بالدراسة.

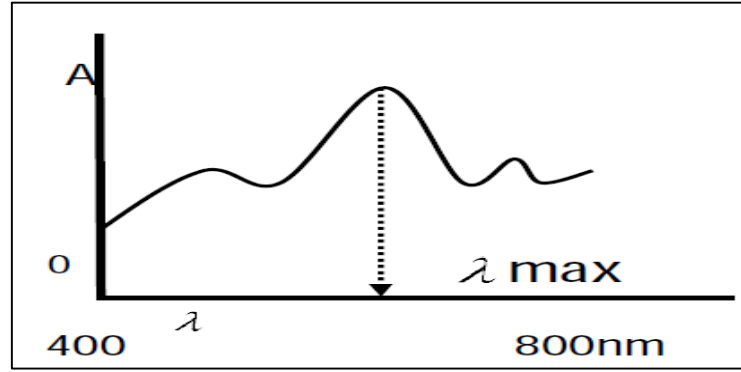
5. السهولة والسرعة في الاداء التحليلي عند استخدام الاجهزة الطيفية الحديثة.

وان اهم تطبيقات التحليل الكمي هي:

اولاً:- ايجاد تركيز مادة معينة او مادتين في ان واحد باستخدام قانون الامتصاص العام:

هناك عدة طرق عامة لتعيين تركيز مادة مجهولة باستخدام قانون Beer-Lambert ولكي تتم العملية يجب اتباع بعض الاجراءات :

1- يجب قياس الطيف الالكتروني للمادة لاستخراج الطول الموجي الاعظم ( $\lambda_{max}$ ) والذي يكون ثابت عند اختلاف التركيز للمادة نفسها وهو يقابل اعلى امتصاص في الطيف.

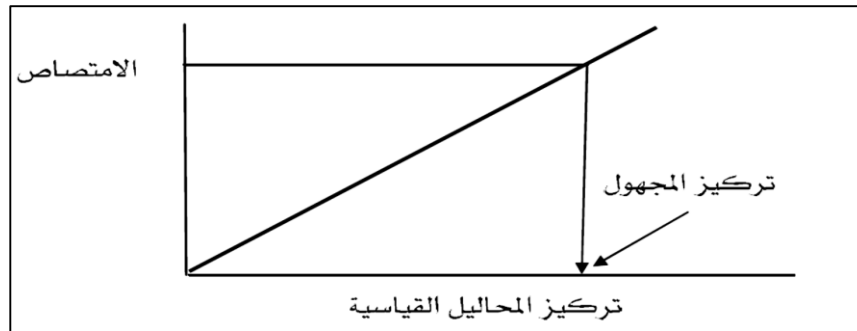


الطيف الالكتروني موضحا فيه كيفية اختيار الطول الموجي الاعظم

2- تحضير محلول قياسي (معلوم التركيز) واحد ويتم قياس الامتصاصية لكل من العينة القياسية والمجهولة بنفس الطول الموجي ثم نستخدم العلاقة ادناه لحساب تركيز المجهول.

$$\frac{C_1}{C_x} = \frac{A_1}{A_x}$$

او عدة محاليل قياسية لمقارنة امتصاصية العينة المجهولة وحساب تركيزها من خلال منحنى المعايرة.



منحنى المعايرة

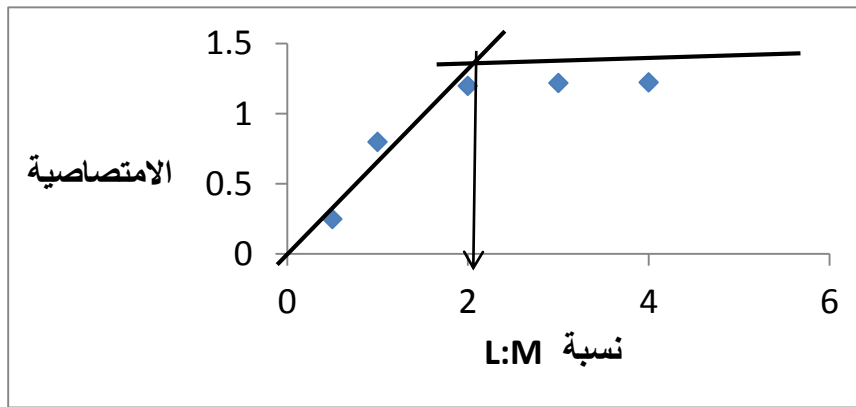
ثانياً:- ايجاد نسبة الايون الفلزي في المعقد:

عند تفاعل الكاشف ( الليكاند) L مع الفلز M يتكون مركب معقد صيغته  $ML_n$  حيث n تمثل عدد جزيئات الكاشف المتفاعلة مع الفلز وعادة تكون هذه المركبات ملونة فيمكن الاستفادة منها في تحديد نسبة M:L.

وهناك طريقتان : طريقة النسب المولية وطريقة التغيرات المستمرة:

تتلخص طريقة النسب المولية بتحضير تركيز ثابت للفلز وتراكيز مختلفة للكاشف وذلك باضافة حجوم متسلسلة من الكاشف الى محلول الفلز الثابت التركيز واكمالها الى حجم نهائي ثابت وبالتالي كلما زادت كمية الكاشف ازداد تكون المعقد وبالتالي زيادة الامتصاصية بشكل خطي ثم تصل الى نقطة تكون فيها الامتصاصية ثابتة حيث اضافة الزيادة من الكاشف لا تؤدي الى زيادة الامتصاصية ثم تتم عملية اسقاط على المحور السيني لحساب نسبة M:L. كما في الجدول التالي والذي فيه تم تثبيت تركيز الفلز وتغيير تركيز الكاشف ثم قيس الامتصاصية بعد الاضافة ويلاحظ من الرسم ان الامتصاصية تزداد وصولا الى منطقة فيها اضافة الكاشف لا تؤثر على تكون المعقد وبالتالي تثبت الامتصاصية وان بداية الانحراف عن الخط المستقيم يمكن اسقاطها على محور السينات لتعطي نسب  $L:M \approx 2$

0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	تركيز M
0.4	0.3	0.2	0.1	0.05	تركيز L
4:1	3:1	2:1	1:1	0.5:1	L:M
1.225	1.22	1.2	0.8	0.25	A



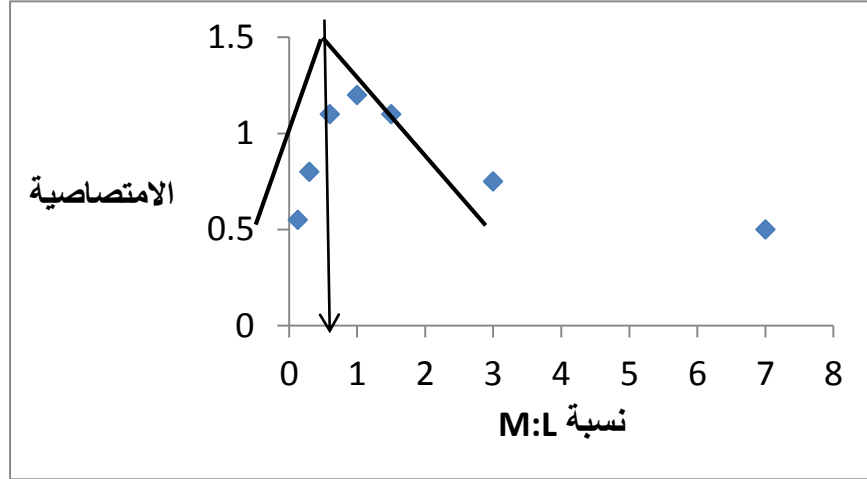
طريقة النسب المولية

اما طريقة التغيرات المستمرة فيتم تغيير كلا من تركيز الفلز والكاشف في التجربة شرط ان يكونا متباعدين رياضيا اي تحضر سلسلة من المحاليل للفلز مثلا فتزداد قيمة التركيز لكن تضاف الى محلول الكاشف ذو التركيز المتناقص كما في الجدول الاتي:

9	8	7	6	5	4	3	2	1	$[M] * 10^{-3}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	$[L] * 10^{-3}$
9	4	2.5	1.5	1	0.75	0.4	0.25	0.1	M:L
0.6	0.67	0.8	1.3	0.9	0.77	0.35	0.3	0.2	A



فيلاحظ ان الامتصاصية تزداد بسبب زيادة التفاعل بين الكاشف والفلز ثم تصل الى نقطة عظمى لتدل على ان هذه النسبة هي اعلى نسبة للتفاعل بينهما ثم تقل نتيجة لتناقص تركيز احدهما على حساب الاخر فتحدث عملية تخفيف للمعقد الناتج والشكل النهائي للرسم عبارة شكل تل فيتم مد مماسات لكلا الحافتين وعند نقطة لقاءهما يتم اسقاط مستقيم على المحور السيني والتقاطع يمثل نسبة M:L



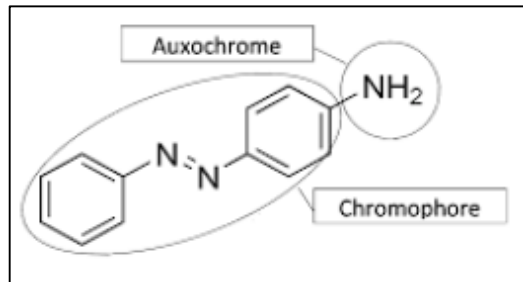
طريقة التغيرات المستمرة

### Determination of the pKa of an indicator

ثالثاً:- تعيين ثابت تفكك الدليل

### الكروموفور Chromophore

هي مجموعة فعالة غير مشبعة تحوي اوريبتالات  $\pi$  تظهر امتصاصا متميزا في المنطقة المرئية وفوق البنفسجية، اذا كانت هناك سلسلة من المركبات تحوي نفس الكروموفور فإنها تمتص عند نفس الطول الموجي وستكون لها نفس الامتصاصية المولية.



### العوامل المؤثرة على الاشعاع الممتص لإثارة كروموفور معين:-

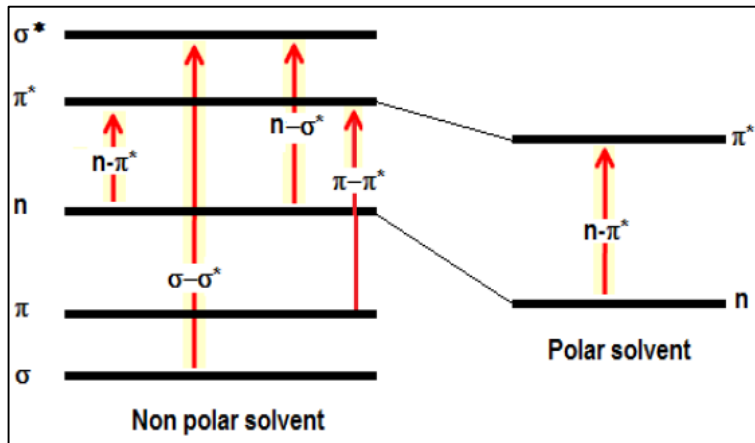
#### Solvent effect

#### 1. تأثير المذيب

يعمل المذيب القطبي على خفض مستويات طاقة الجزيئة المذابة.

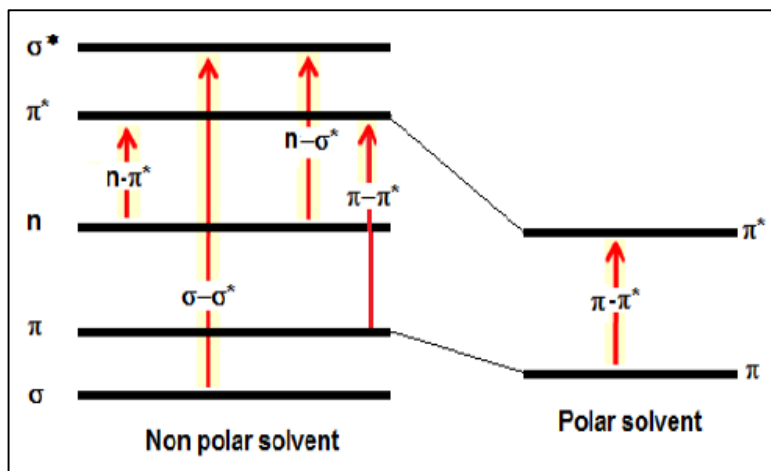
## a. الانزياح الأزرق Blue shift

في المذيبات القطبية كالماء فإن الطاقة اللازمة للانتقال  $n - \pi^*$  تزداد، وهو ما يطلق عليه الانزياح الأزرق، مما يقلل احتمالية الامتصاص. ومن الممكن تفهم ما يحدث، حيث انه في المذيب القطبي يتم زيادة استقرار الكاتيونات  $n$  كثيراً لأن قطبية الكاتيونات اعلى ما يمكن، وبالتالي ينخفض مستوى الطاقة لها بشكل ملحوظ. اما مستوى الطاقة  $\pi^*$  فهو ايضاً قطبي نسبياً وتنخفض طاقته لكن قليلاً (بشكل نسبي) في المذيبات القطبية، وبالتالي فان النتيجة النهائية تبقى زيادة في الطاقة، او نقص في الطول الموجي وضعف الامتصاص **Hypochromic**.



## b. الانزياح الاحمر Red shift

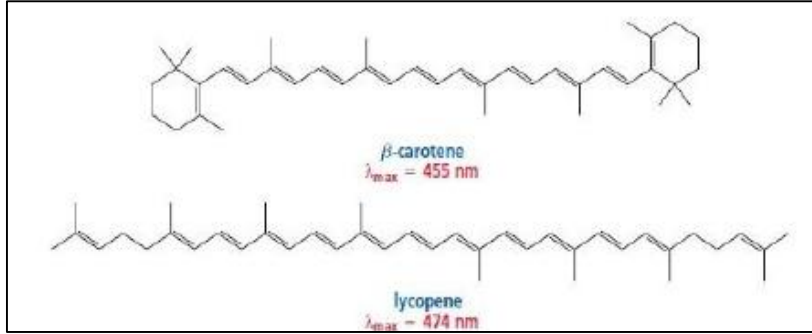
في المذيبات القطبية، نقص الطاقة اللازمة للانتقال  $\pi - \pi^*$  فتزداد شدة الامتصاصية **Hyperchromic** بشكل ملموس، وذلك لان  $\pi^*$  اكثر قطبية (تقل طاقتها اكثر في المذيبات القطبية) من  $\pi$  (التي تقل طاقتها في المذيبات القطبية، لكن بشكل قليل للغاية). والمحصلة نقص الطاقة اللازمة للانتقال  $\pi - \pi^*$  ، وهو ما يطلق عليه الانزياح الاحمر.



## 2. وجود مجاميع كروموفورية متقارنة Effect of conjugation of chromophore

يقصد بعملية التقارن وجود مجاميع مزدوجة متقارنة تفصل بينها الاواصر المنفردة مثلا ( $C=C-C=O$ ) وتسبب عملية التقارن بانتشار  $\pi$  الالكترونية على طول الجزيئة وبذلك تنخفض طاقة الاوربيتال نقيض التآصر  $\pi^*$

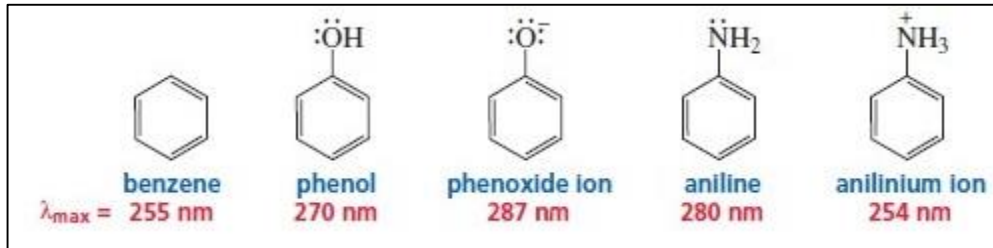
ونتيجة لذلك يزاح الامتصاص المسبب للتأخر  $\pi - \pi^*$  الى طول موجي اطول (انزياح احمر)، وقد وجد ان فعل تأثير وجود مجموعتين كروموفوريتين متقاربتين على طول الموجي هو فصل حجمي عادة.



### Auxochrome effect

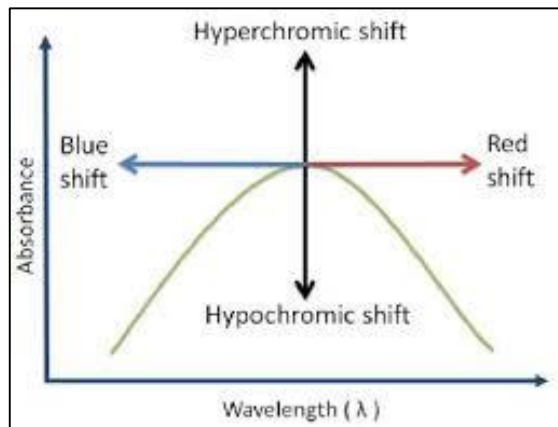
### 3. تأثير وجود مجاميع الاوكسوكروم

وهي اي مجموعة مشبعة لا تظهر من تلقاء نفسها امتصاصا انتخابيا في منطقة مافوق البنفسجية التي تزيد اطوالها الموجية عن (200 nm)، الا ان وجودها في الجزيئة الى جانب الكروموفور يسبب انزياح قمم الامتصاص الى اطوال موجية اطول (انزياح احمر) ومن هذه المجاميع الاوكسوكرومية الشائعة هي (الهيدروكسيل، الامين وبعض الهالوجينات) كل هذه المجاميع تحتوي على زوج الكتروني واحد على الاقل له القابلية على دخول حالة رنين مع الكترونات  $\pi$  للكروموفور وبذلك يقلل من طاقة الكترونات  $\pi^*$  مما يسبب الانزياح الاحمر. ان وجود الاوكسوكروم يزيد من شدة قمة الامتصاص (Hyperchromic effect) بالإضافة الى الانزياح الاحمر.



Hypochromic effect تعني نقص شدة الامتصاص بسبب مجاميع الكروموفور.

Hyperchromic effect هي زيادة شدة قمة الامتصاص للكروموفور بسبب وجود مجاميع الاوكسوكروم اضافة الى الانزياح الاحمر.



## مطيافية اشعة تحت الحمراء (IR) Infrared

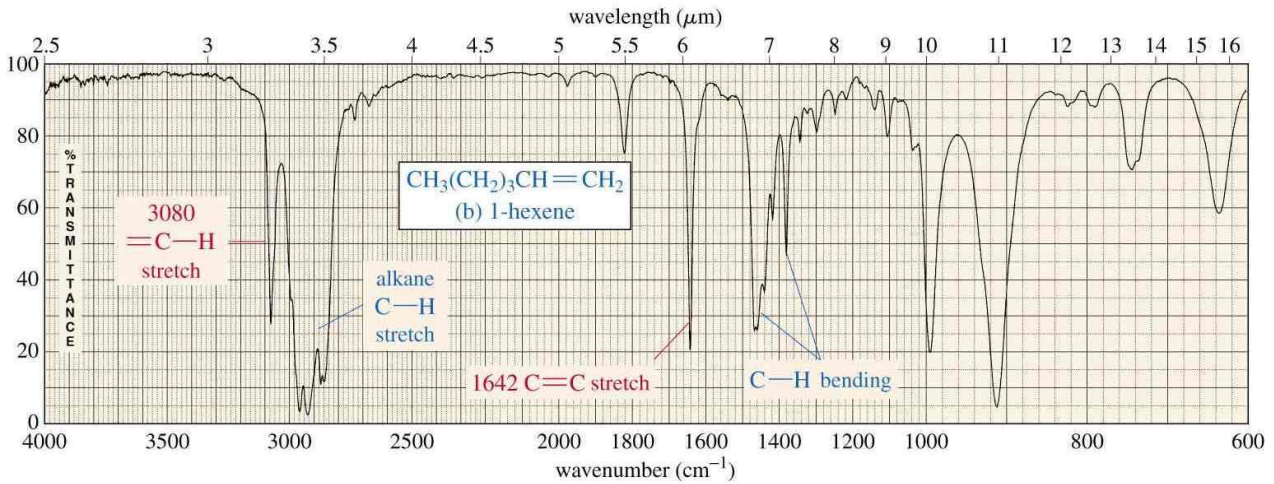
منطقة تحت الحمراء تقع بين الجزء المايكروني والجزء المرئي من الطيف الكهرومغناطيسي وهي منطقة واسعة تتضمن اشعاعات تتراوح اطوالها الموجية بين  $(10^6-750)$  nm وبدلالة اعدادها الموجية Wave number  $(10-12800 \text{ cm}^{-1})$ ، ولسعة منطقة ما تحت الحمراء تصنف اشعاعاتها الى:

1. **Far IR**: منطقة ما تحت الحمراء البعيدة التي تتراوح اعدادها الموجية بين  $(10-200 \text{ cm}^{-1})$ .
2. **Middle IR**: منطقة ما تحت الحمراء الوسطية التي تتراوح اعدادها الموجية بين  $(200-4000 \text{ cm}^{-1})$ .
3. **Near IR**: منطقة ما تحت الحمراء القريبة التي تتراوح اعدادها الموجية بين  $(4000-12800 \text{ cm}^{-1})$ .

يستخدم التحليل الطيفي في منطقة تحت الحمراء لأغراض التحليل النوعي والكمي ففي التحليل النوعي يمثل طيف امتصاص تحت الحمراء لمركب عضوي احد الخواص الفيزيائية المميزة لاحتوائه على قمم متعددة وتشير هذه القمم الى التركيب الجزيئي للمركب وكحقيقة مهمة لا يوجد مركبان يمتصان اشعة تحت الحمراء بنفس الطريقة اي لا يمكن ان يكون لهما طيفي امتصاص متشابهين عدا المتشابهات البصرية (الايزومرات الضوئية) optical Isomer بالإضافة الى التحليل الوصفي هنالك التحليل الكمي وتخضع دراسة امتصاص الاشعاعات تحت الحمراء الى اسس فيزيائية تختلف تماما عن امتصاصات اشعاعات فوق البنفسجية والمرئية.

وبسبب عدم توفر مطياف موحد يغطي القياسات في مناطق الطيف الثلاثة لذلك فقد اعتبرت دراسة مطيافية تحت الحمراء بشكل مستقل باستخدام مطياف خاص لهذه المنطقة من الطيف.

عند فحص نموذج في مطياف تحت الحمراء نحصل على رسم يسمى طيف امتصاص في منطقة تحت الحمراء IR Absorption. ان طيف الامتصاص هو رسم العلاقة بين النسبة المئوية للنفذية مقابل العدد الموجي كما في الشكل ادناه:



يفضل التعبير عن مواقع الامتصاص بدلالة العدد الموجي بدلا عن الطول الموجي للأسباب التالية:

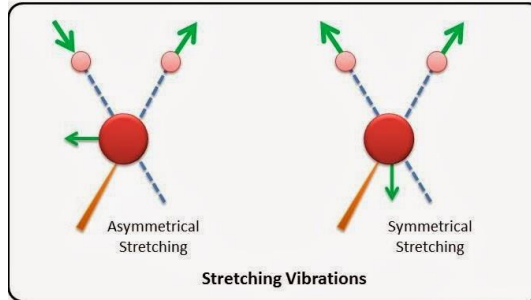
1. التناسب الطردي بين العدد الموجي والطاقة والتردد.
2. المدى الواسع لتدرجات مقياس العدد الموجي.

ويرتبط امتصاص الأشعة تحت الحمراء باستحداث نقلة اهتزازية في الجزيئات وذلك من خلال إثارة إلكترونية في معظم المركبات العضوية، وتكون هذه الإثارة كافية لإحداث اهتزازات امتطاط stretching وانثناء (انحناء) bending في الأواصر.

### انواع الاهتزازات:

#### الاهتزازات الامتطاطية (الاستطالة) " stretching "

وهي الحركات التي تتضمن تغيرا مستمرا للمسافة الداخلية بين الذرات على طول محور التآصر بينها أي زيادة او نقصان المسافة بين الذرات مع بقاء الذرات على محور التآصر نفسه.



#### الاهتزازات الانحنائية (الانثناء) " Bending "

وتتميز بالتغير المستمر للزاوية بين اصرتين أي ان يتغير موقع الذرة بالنسبة الى محور التآصر وتكون على نوعين:

1. الاهتزازات التي تقع ضمن مستوى التوازن للذرات In plane Bending Vib. وتتضمن:

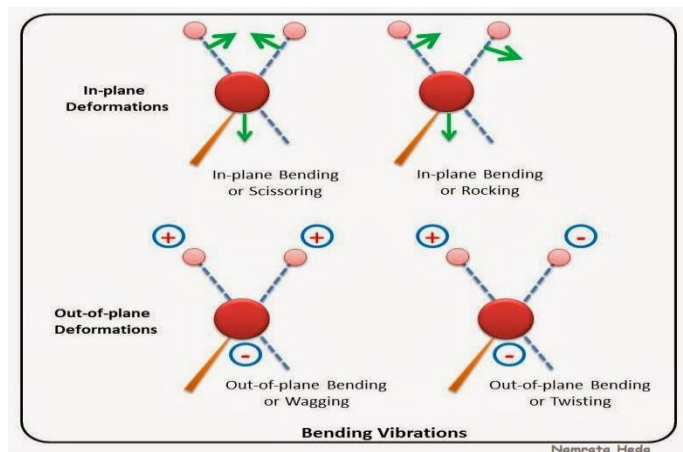
" Rocking " الاهتزازات التآرجحية

" Scissoring " الاهتزازات المقصية

2. الاهتزازات التي تقع خارج مستوى التوازن للذرات out of plane Bending Vib. وتتضمن:

" Wagging " الاهتزازات الارتجاجية

" Twisting " الاهتزازات الالتوائية



**مصادر الإشعاع في منطقة IR**

1. **متوهج نيرنست:** عبارة عن قضيب اسطواني مجوف مصنوع من مزيج لأكاسيد عناصر الاتربة النادرة مثل الزركونيوم (Zr) وتسخن الى حوالي (1500 C°) بتأثير تيار كهربائي ويبعث اشعاعا متصلا في مدى اشعة تحت الحمراء يمتاز بشدة عالية نسبة الى المصادر الاخرى ومن عيوبه سرعة سخونته وتلفه اذا لم تتخذ الاحتياطات الفنية لتبريده وتهويته اثناء اشتغاله.
  2. **مصدر كلوبر:** عبارة عن قضيب مصنوع من كربيد السيليكون يبعث اشعاعا متصلا في المنطقة IR عند تسخينه الى (1200 C°) ان ما يميزه هو ثباته نسبة الى متوهج نيرنست الا انه يحتاج الى التبريد ايضا.
  3. **المصادر السلكية المتوهجة:** ومن امثلتها مصدر النيكرام وهو عبارة عن سلك حلزوني من مادة النيكرام ملفوف بتراسف شديد ومسخن الى حوالي (1100 C°) عن طريق التيار الكهربائي.
- وكذلك مصدر الروديوم الذي هو سلك من الروديوم المسخن والمغلف باسطوانه من السيراميك. تمتاز المصادر السلكية المتوهجة بان شدتها اوطأ نسبيا من شدة نيرنست وكلوبر الا ان عمرها اطول.

**طرق تعيين أطياف IR**

يستعمل طيف امتصاص الاشعة تحت الحمراء للتعرف على المركبات في حالتها الصلبة والسائلة والغازية. ومن الطبيعي التعامل مع كل حالة بطرق مناسبة:

1- **عينة سائلة/** نأخذ نقطة صغيرة من السائل ووضعها على قرص من كلوريد الصوديوم او بروميد البوتاسيوم ثم يوضع قرص اخر فوق هذه النقطة فينتشر السائل على هيئة غشاء رقيق، ثم يثبت هذان القرصان على حامل معدني ويوضع في مسار الاشعة.

**2- عينة صلبة/**

- (a) **طريقة المحلول:** تتم اذابة المادة الصلبة بمذيب مناسب وتكون الاجهزة المستخدمة مصممة بنظام ثنائي الحزمة ويقوم الجهاز بطريقة الكترونية بطرح امتصاص المذيب من الطيف واكثر المذيبات استخداماً هو رابع كلوريد الكربون وكبريتيد الكربون.
- (b) **طريقة المعلق:** في هذه الطريقة يسحق مقدار معين من المادة مع قطرة زيت معدني (زيت البرافين) ثم يوضع المعلق بين القرصين كما في حالة السائل.
- (c) **طريقة اقراص KBr:** تسحق كمية من المادة (1-2 ملغم) مع مادة KBr (100-400 ملغم) ثم يحول المسحوق على هيئة قرص بمكبس خاص ويثبت القرص الناتج في حامل ويوضع في مسار الاشعة.

**3- عينة غازية/**

يستخدم في حالة العينة الغازية خلايا خاصة محكمة السد على هيئة انبوب زجاجي مزود بنوافذ من مادة كلوريد الصوديوم او بروميد الصوديوم.

**Analysis by electrochemical methods****التحليل بالطرق الكهروكيميائية**

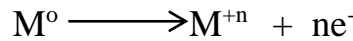
تصلح هذه الطرق للتحليل الكمي والنوعي وهي تشترط ان المادة التحليلية يجب ان تكون ضمن المنظومة التحليلية الكهروكيميائية او ما يسمى بالخلية الكهروكيميائية. هذه الطرق تستند في عملها على استخدام بعض المعايير الكهربائية مثلا (شدة التيار، التوصيل الكهربائي، قياس الجهد وقياس المقاومة) وتمتاز بحساسيتها العالية اذ يمكن بواسطتها الكشف عن اثار قليلة جدا من النموذج تصل الى وحدات ppm , ppb . وان تطبيقاتها واسعة حيث تستخدم لكثير من المركبات العضوية واللاعضوية لأغراض مختلفة.

**Electrochemical Chemistry****الكيمياء الكهربائية:-**

الكيمياء الكهربائية هي احد فروع علم الكيمياء يهتم بدراسة التفاعلات الكهروكيميائية التي تحدث عند سطح الاقطاب. التيار الكهربائي هو الشحنات المنتقلة خلال وسيط ناقل مثل انتقال الالكترونات خلال سلك موصل او انتقال الايونات في محلول كتروليتي ويقاس بالأمبير.

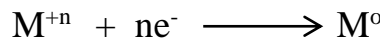
**Electrochemical Cell****الخلية الكهروكيميائية:-**

تعتبر الخلية الكهروكيميائية هي قلب منظومة التحليل ولكي نفهم الخلية وعملها نستعين بالمثال التالي:  
فلو اخذنا قطعة من فلز معين ووضعناها في محلول لايونات ذلك الفلز فسوف يحصل فرق جهد بين الفلز ومحلوله الذي في تماس معه ونتيجة لهذا الفرق سوف تبدأ الذرات بالتحول الى ايونات فاقدة الكترونها تنشعب على سطح الفلز بحيث يشحن الفلز بالشحنة السالبة نتيجة تجمع الالكترونات عليه وتسمى قطعة الفلز هذه بنصف خلية half cell ويطلق على الفلز في محلول ايوناته بالقطب electrode فاذا اعتبرنا الفلز  $M^0$  سوف يسلك التفاعل التالي:



نلاحظ من التفاعل اعلاه ان الفلز فقد الكترونها وتحول الى ايون موجب يسمى هذا التفاعل بالاكسدة اي ان الفلز يذوب في المحلول. القطب الذي يسلك هذا المسلك يسمى بقطب الاثود.

من الممكن ايضا ان يكون هذا التفاعل بالعكس وهو ان الايونات الموجودة في المحلول تكتسب الكترونها من على سطح الفلز وبذلك تتحول الى ذرات فلز تترسب على القطب نفسه وحسب التفاعل التالي:



في هذه الحالة القطب يكون اكثر سمكا واكبر حجما "تفاعل اختزال" والقطب الذي يقوم بهذا العمل يسمى كاثود. كل خلية كهروكيميائية تتكون من نصفي خلية.

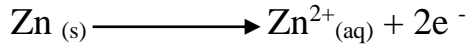
**نصف الخلية:** هو القطب المغمور في محلول كتروليتي مناسب (محلول ايوناته) يعمل كاثود او كاثود في الخلية الكهروكيميائية.

• **أنصاف الخلية :-** في حالة استخدام ( خلية دانيال) المكونة من :-

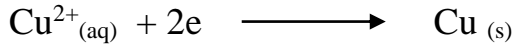
- لوح Zn في محلول ايوناته  $ZnSO_4$

- لوح Cu في محلول ايوناته  $CuSO_4$  فان :-

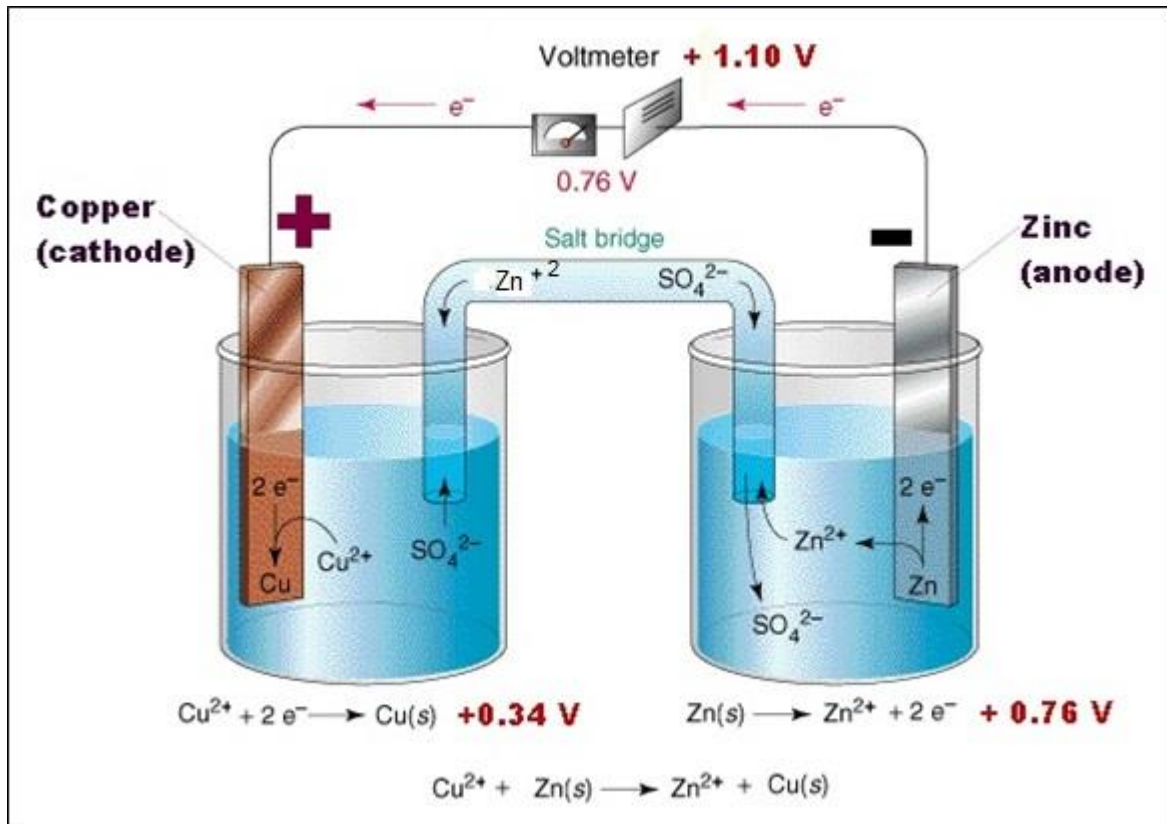
\* الانود : القطب الذي يحدث عنده الأكسدة  $Zn / Zn^{2+}$



\* الكاثود :- القطب الذي يحدث عنده الاختزال  $Cu / Cu^{2+}$



حيث تتحرك الإلكترونات عبر السلك الخارجي من القطب Zn إلى القطب Cu ثم إلى أيونات  $Cu^{2+}$  حيث تختزل إلى ذرات فلز  $Cu(s)$  وتترسب ذرات النحاس على قطب Cu ويزداد كتلته.  
- تنتقل الشحنة عبر الحاجز أو الجسر الملحي Salt bridge بواسطة أيونات  $Zn^{2+}$  المتحركة من الانود Zn إلى الكاثود Cu وإيونات  $SO_4^{2-}$  المتحركة من الكاثود Cu إلى الانود Zn.



خلية دانيال

## انواع الخلايا الكهروكيميائية

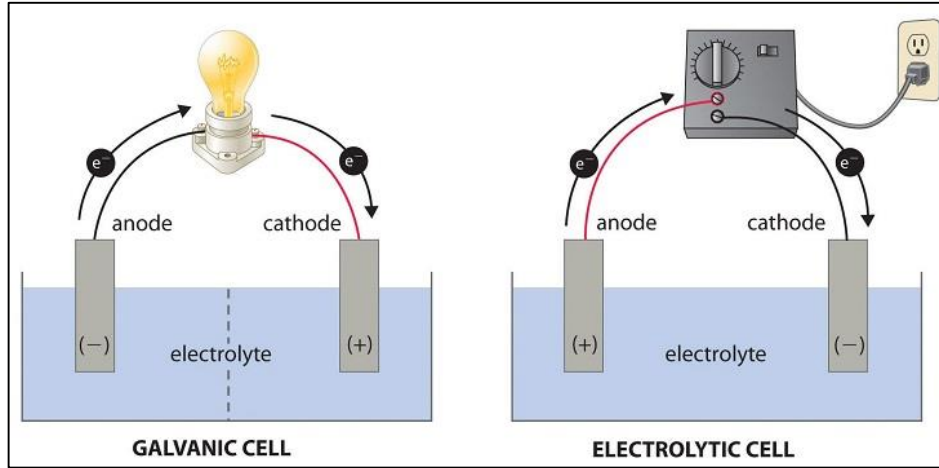
### 1. خلايا الكتروليتية Electrolytic cells:

وهي الانظمة التي يتم فيها تحويل الطاقة الكهربائية الى طاقة كيميائية نتيجة تفاعلات الاكسدة والاختزال لا تحدث هذه التفاعلات بشكل تلقائي الا بعد امرار تيار كهربائي فيها من مصدر خارجي.

### 2. خلايا كلفانية (فولتانية) Galvanic cells (voltaic):

هي التي تنتج تيار كهربائي نتيجة لبعض التغيرات أو التفاعلات الكيميائية التلقائية التي تحدث فيها. اي هي الخلايا التي يتم فيها تحويل الطاقة الكيميائية الى طاقة كهربائية نتيجة تفاعلات الاكسدة والاختزال.





### Types of half-cell in electrochemical cell

### انواع انصاف الخلايا في الخلية الكهروكيميائية

1. فلز- ايون (Metal-ion) مثل:  $\text{Ag(s)} / \text{Ag}^+(\text{aq})$
2. قطب خامل في اتصال مع ايونات عنصر اخر في حالات تأكسدية مختلفة مثل:  $\text{Pt} / \text{Fe}^{+3}, \text{Fe}^{+2}$
3. غاز- ايون (Gas-ion) مثل:  $\text{H}_2(\text{g}) / \text{H}^+(\text{aq})$
4. فلز مغطى بطبقة صلبة من ملحه غير الذائب في ايوناته السالبة مثل:  $\text{Ag}, \text{AgBr} / \text{Br}$
5. ملغم مع ايون مثل:  $\text{Na(Hg)} / \text{Na}^+$
6. ايون فلز مع ايون معقد مثل:  $\text{Cu} / \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^+ ; \text{NH}_3$

\* الملغم Amalgam هو خليط فلز معين مع الزئبق.

### من تطبيقات الكيمياء الكهربائية:-

- اختزال أملاح المعادن لتحضير المعادن عن طريق التحليل الكهربائي للأملاح المنصهرة، مثل تحضير الليثيوم، والصوديوم، والكالسيوم والبوتاسيوم والمغنسيوم.
- أكسدة الأنيونات، مثلما في أكسدة الهالوجينات لإنتاج الفلور والكلور عن طريق التحليل الكهربائي لكلوريد القلويات.
- تحضير غاز الأوزون.
- تحضير الهيدروجين، مثل التحليل الكهربائي للماء.
- تحضير تيار كهربائي وعلى الأخص للأجهزة المحمولة مثل عمل بطارية السيارة وخلايا الوقود

## المطيافية الذرية Atomic spectroscopy

ترتكز المطيافية الذرية على ثلاث ظواهر هي امتصاص او انبعاث او تفلور الاشعة الكهرومغناطيسية بواسطة الدقائق الذرية.

### Absorption and Emission Spectrometers

### مطيافيات الامتصاص والانبعاث

كما ذكرنا سابقا في حالة مطياف الامتصاص الذري للعناصر يتم الامتصاص على المستوى الذري فقط وليس على مستوى الجزيئية، ولذلك لا بد من تحويل العنصر المطلوب قياسه في الجزيئية الى الحالة الذرية.

وهناك العديد من الطرق التي يمكن بها اثاره ذرات العناصر ونقلها من الحالة المستقرة ground state الى الحالة المثارة excited state، وأبسط الطرق لإثارة المادة هي أن:- تسخن العينة إلى درجة حرارة عالية، مما يؤدي إلى حدوث إثارة نتيجة للتصادمات التي تحدث بين ذرات العينة، وهذه الطريقة مستعملة في مطياف الامتصاص والانبعاث عن طريق اللهب.

ويعمل جهاز مطياف الامتصاص الذري Atomic Absorption spectrometer على فحص أطوال موجات الفوتونات الممتصة أثناء اثاره ذرات العناصر، بينما يعمل مطياف الانبعاث الذري Atomic Emission Spectrometer على فحص أطوال موجات الفوتونات المنبعثة من الذرات أثناء انتقالها من الحالة المثارة إلى الحالة المستقرة أو ذات الطاقة الأقل، ومن المعروف أن كل ذرة تبعث مجموعة مميزة من الأطوال الموجية المنفصلة طبقا لتركيبه الإلكتروني، وبدراسة هذه الأطوال الموجية يمكن معرفة العناصر المكونة للعينة.

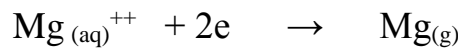
تقوم مطيافيات الامتصاص والانبعاث الذري بتقدير العناصر في محاليلها من خلال تحويل محلول العينة الى رذاذ ، ثم خلط الرذاذ مع مخلوط من الغازات مثل الأستيلين والهواء أو الأستيلين وأكسيد النيتروز ويتم حرق العنصر بواسطة اللهب الناتج عن خلط هذه الغازات ويتحول العنصر الى الصورة الذرية .

وهناك عدة مراحل تحدث للعينة خلال تكوين طيف الامتصاص أو الانبعاث عن طريق اللهب:

1. التبخير Evaporation: يحدث تجفيف dehydration للعينة المحتوية على المعدن بسبب حرارة اللهب ويتبخر المذيب.

2. مرحلة التكسير Dissociation: وفيها تتحول الجزيئات الى ذرات.

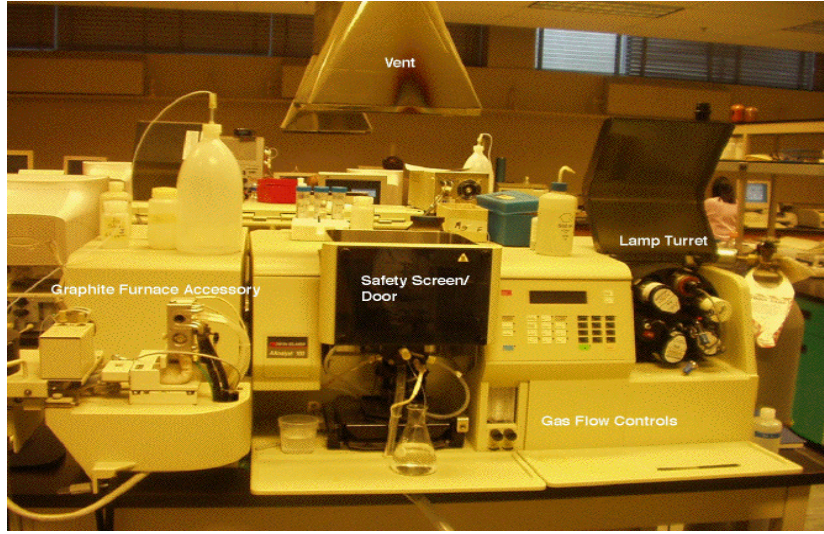
3. التحويل الى ذرات Atomization: يتم اختزال أيونات المعدن التي كانت ذائبة في مذيب العينة الى ذرات المعدن، على سبيل المثال تحول أيونات المغنسيوم الى ذرات المغنسيوم.



4. الاثارة Excitation: تمتص الكترولونات المعدن (الفلز) الطاقة من حرارة اللهب وتنتقل بذلك الى مستويات طاقة أعلى، أي يحدث لها اثاره.

وهنا يمكن قياس الطاقة اللازمة لحدوث هذه الاثارة أي قياس الطاقة الممتصة وذلك بواسطة مطياف الامتصاص اللهبى Flame Absorption Spectrometer (شكل 1). أو أنه نتيجة أن الذرات أصبحت مثارة فهي تكون غير مستقرة ولكي تعود مرة أخرى وبسرعة الى الحالة المستقرة فأنها تبتث الطاقة التي امتصتها في شكل انبعاث اشعاعي وبذلك

تقاس الطاقة اللازمة للرجوع من هذه الحالة المثارة الى الحالة المستقرة أي قياس الطاقة المنبعثة وذلك بواسطة مطياف الانبعاث اللهبى Flame Emission Spectrometer (شكل 2).



شكل (1): مطياف الامتصاص الذري عن طريق اللهب Flame atomic absorption spectrometer



شكل (2): مطياف الانبعاث عن طريق اللهب Flame emission spectrometer

- يمكن ملاحظة طيف الانبعاث عن طريق اللهب وذلك باستخدام موقد بنزن Bunsen burner لعينات بعض المعادن، فمثلا عند وضع معدن الصوديوم على اللهب فانه يتوهج باللون الأصفر بينما يتوهج معدن الكالسيوم باللون الأحمر والنحاس باللون الأخضر. وسوف نخص بالشرح مطياف الامتصاص الذري على أساس أنه الأوسع استخداما وانتشارا.

### مطياف الامتصاص الذري

## Atomic Absorption Spectrometer (AAS)

### طرق تقدير الامتصاص الذري

يوجد أكثر من طريقة لتقدير الامتصاص الذري للعناصر، وهي تختلف على حسب نوع وتركيز العنصر المراد تقديره في العينة.

## أولاً: الامتصاص الذري للعناصر بطريقة اللهب (Flame Atomic Absorption (Direct Aspiration))

وهنا يتم تحويل العنصر الى الحالة الذرية عن طريق اللهب حيث يتم تسليط حزمة ضوئية من لمبة كاثود مجوفة hollow cathode lamp مصنوعة من نفس العنصر المراد تقديره- خلال اللهب الى موحد الموجات ثم الى مكشاف لقياس كمية الضوء الممتص بواسطة اللهب، ويعتمد الامتصاص على وجود ذرات حرة في حالتها المستقرة في اللهب، ويتم تقدير العناصر بهذه الطريقة في حدود تركيزات من العنصر بالجزء في المليون ppm.

## ثانياً: الامتصاص الذري للعناصر بطرق أخرى غير اللهب (Flameless Atomic Absorption)

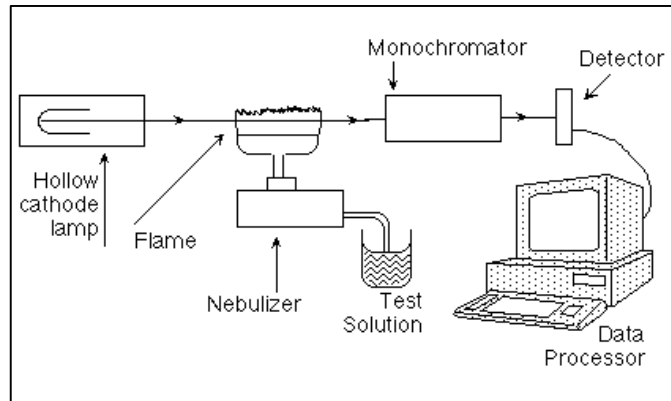
وهنا يتم تحويل العنصر الى الحالة الذرية بطرق أخرى غير اللهب، مثل استخدام الأفران الكهربائية، أو الاعتماد على بعض التفاعلات الكيماوية مثل توليد هيدريدات الغازات المتطايرة volatile gaseous hydrides لبعض العناصر مثل الزرنيخ، السيلينيوم، الأنثيمون والقصدير عن طريق اضافة مادة مختزلة، أو على بعض الخصائص الكيميائية مثل ظاهرة التسامي لتقدير بعض العناصر مثل الزئبق والتي يتحول فيها العنصر الى بخار بدون تسخين سواء باللهب أو بالأفران الكهربائية.

### أنواع مطياف الامتصاص الذري للعناصر:

#### Single beam AAS

#### 1- مطياف الامتصاص الذري أحادي الحزمة الضوئية

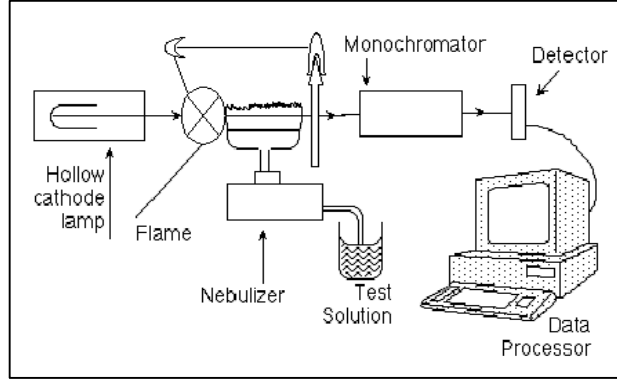
وتعتمد القياسات في مطياف الامتصاص الذري أحادي الحزمة الضوئية على مرور شعاع منفرد على العينة في اللهب. ومن عيوب هذا المطياف أن القراءات تتأثر بأي أخطاء أو أي تذبذب يحدث في مصدر الضوء. وللتغلب على هذا التذبذب في شدة الضوء يتم تسخين لمبة الكاثود قبل بدء القياسات.



شكل يوضح مطياف الامتصاص الذري أحادي الحزمة الضوئية Single beam AAS

#### 2- جهاز الامتصاص الذري ثنائي الحزمة الضوئية Double beam AAS

تعتمد القياسات في جهاز الامتصاص الذري ثنائي الحزمة الضوئية على أن الأشعة الناتجة من مصدر الضوء تنقسم الى جزئين، جزء من الشعاع يمر على العينة في اللهب sample beam وجزء آخر من الشعاع يدور حول اللهب ولا يمر به Reference beam ويستخدم هذا الشعاع المرجع كدليل على شدة مصدر الضوء.



شكل يوضح مطياف الامتصاص الذري ثنائي الحزمة الضوئية Double beam AAS

ويتميز مطياف الامتصاص الذري ثنائي الحزمة عن المطياف أحادي الحزمة الضوئية فيما يلي:-

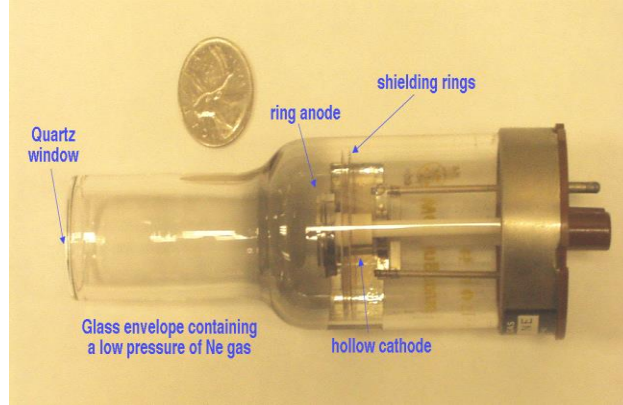
- وتمتاز الأجهزة ذات النظام الثنائي أيضا بأنها أكثر دقة .
- أن صفر الجهاز والذي نضبط عليه قراءة البلانك blank يكون أكثر ثباتا، وذلك لأن التذبذب في شدة مصدر الضوء لا يؤثر على القراءات.
- لا نحتاج الى تسخين لمبة الكاثود في أجهزة الامتصاص الذري ثنائي الحزمة الضوئية قبل بدء القياسات مما يطيل من العمر الافتراضي لها.

**مكونات مطياف الامتصاص الذري:**

يتكون مطياف الامتصاص الذري للعناصر من نفس الوحدات الأساسية التي تتكون منها أجهزة القياس الطيفي وسنكتفي بالتطرق الى مصدر الضوء في AAS.

**مصدر الضوء Light Source**

- مصدر الضوء في مطياف الامتصاص الذري لعناصر هو لمبة الكاثود Hollow Cathode Lamp، وهي تعطي طيفا في المدى 800 – 190 nm، كما أن كل عنصر له لمبة خاصة به تمثل مصدر للضوء، ويشع مصدر الضوء الطيف الذري للعنصر المراد تقديره ويسمى مصدر الضوء باسم العنصر نفسه، أي لمبة الرصاص تستخدم لتقدير عنصر الرصاص. ولمبة النحاس تستخدم لتقدير عنصر النحاس وهكذا.
- وتتكون لمبة الكاثود كما موضح بالشكل ادناه من أنبوبة زجاجية مفرغة، وهذه الأنبوبة تملأ بغاز خامل مثل النيون أو الأرجون، ويوجد في أحد طرفيها نافذة يمر منها الضوء وعند الطرف الآخر يوصل التيار الكهربائي حيث ينتهي هذا الطرف بسلكين من مصدر التنجستن أحدهما يعمل أنود والآخر يعمل كاثود وهو متصل بأسطوانة مفرغة ومغطاة بطبقة من المعدن (نحاس، قصدير، نيكل أو أي عنصر آخر).



صورة تبين لمبة الكاثود Hollow Cathode lamp

- ويمكن استخدام لمبة لأكثر من عنصر وتسمى Multi-element lamp، واللمبات التي تستخدم لعنصر واحد فقط single element تكون أفضل في الاستخدام لأنها أرخص في الثمن، وإذا تلفت الللمبة لأي سبب من الأسباب تكون لعنصر واحد فقط مما يسهل شراء غيرها.

**التقدير الكمي بواسطة مطياف الامتصاص الذري**

عندما يمر شعاع ضوئي شدته ( $I_0$ ) على اللهب أثناء احتوائه على العنصر المراد تقديره فان جزء من الشعاع يمتص absorbed وجزء آخر يمر transmitted. يعبر عن الجزء الممتص من الشعاع بالنسبة المئوية للامتصاص % Absorption ويمكن التعبير عن ذلك رياضيا باستخدام قانون Lambert Beer's law

$$\begin{aligned}
 A &= \text{Log } (I_0 - I) \\
 &= \text{Log } 100 / \% T \\
 &= \text{Log } 100 - \text{Log } \% T \\
 &= 2 - \text{Log } \% T
 \end{aligned}$$

حيث:-

A: تعبير عن الامتصاص

I<sub>0</sub>: شدة الشعاع الساقط من مصدر الضوء

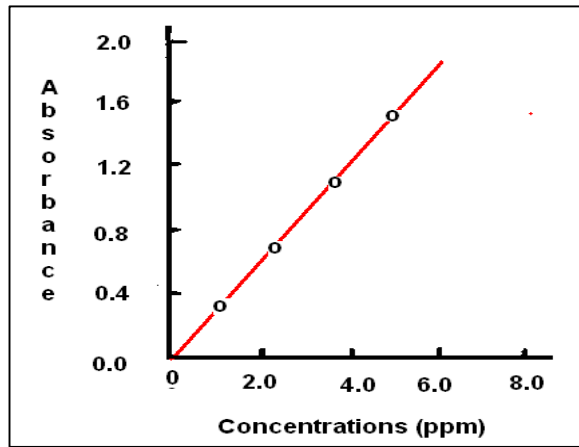
I: شدة الشعاع النافذ الى أنابيب تكبير الفوتونات PMT

$$A = 2 - \log \% T$$

$$= \epsilon b C$$

يمكن تمثيل العلاقة بين الامتصاص و تركيز العنصر المراد تقديره في صورة معادلة خط مستقيم وتوقيعها بيانيا- كما موضح في الشكل البياني ادناه- ويجب أن تقع القراءات في خط مستقيم حتى ينطبق عليها صورة معادلة الخط المستقيم.

\* وعندما يحدث امتصاص كامل لشدة الضوء الساقط فان النفاذية تكون صفرا.



العلاقة بين الامتصاص و تركيز العنصر المراد تقديره (منحنى المعايرة)

### الاحتياطات الواجب اتباعها عند استخدام وتداول العينات للتحليل باستخدام جهاز الامتصاص الذري للعناصر:

ان تلوث العينات أو فقد جزء منها أثناء التقدير يعتبر هام جدا خاصة عند تحليل تركيزات ضئيلة منها. ومن مصادر تلوث العينات في معامل التحليل:

- 1- الأتربة والغبار dust الموجودة في هواء المعمل و على الأجهزة.
- 2- الشوائب impurities الموجودة في الكيماويات المستخدمة في التحضير.
- 3- في حالة العينات السائلة فان الأوعية التي توضع فيها العينات sample containers يمكن أن تسبب خطأ في القياس، وقد يكون هذا الخطأ بالزيادة positive error أو بالنقص negative error حيث يمكن أن يحدث انتقال للملوثات من الجدار الداخلي للأوعية الى محلول العينات فيزيد التركيز أو العكس قد يحدث امتزاز لبعض العناصر من محلول العينات على جدار أوعية العينات.
- 4- يمكن استخدام أوعية العينات sample bottle المصنوعة من زجاج السليكا borosilicate glass أو من البولي اثيلين polyethylene أو من البولي بروبيلين polypropylene أو من التيفلون Teflon وذلك بعد تنظيفها.

**الطريقة العامة للتقدير بمطياف الامتصاص الذري General Procedure**

1. نختار لمبة الكاثود المناسبة للعنصر المطلوب تقديره.
2. يسمح للمبة أن تسخن على الأقل 15 دقيقة في حالة الأجهزة single beam أو يمكن استخدامها مباشرة في حالة أجهزة double beam.
3. يتم ضبط الجهاز بتحديد طول الموجة المستخدم وتحديد اتساع الفتحة التي تخرج منها حزمة الأشعة slit width وضبط شدة التيار للمبة lamp current على حسب توصيات الشركة المصنعة للمبة.
4. ضبط سرعة سريان الغازات في الموقد والمرذاذ لكي نحصل على أعلى نسبة امتصاص مع ثبات القراءات.
5. نرسم المنحنى القياسي calibration curve الذي يربط العلاقة بين التركيز والامتصاص باستخدام المحاليل القياسية.
6. يتم قياس العينة وتقدير تركيزها مع ادخال المحاليل القياسية للتقدير بعد كل عدد من العينات للتأكد من ثبات الجهاز.