

## المحاضرة الأولى/الكيمياء التحليلية ومفهوم التحليل الكيميائي الالي

### The Analytical Chemistry and Concept of the Instrumental Chemical Analysis

ان الكيمياء التحليلية هو العلم المعني بتشخيص هوية وتركيب المواد وتعين نسبتها. أي انه من الممكن تقسيمها الى كيمياء تحليلية وصفية وكيمياء تحليلية كمية.

والكيمياء التحليلية الكمية تقسم الى كيمياء تحليلية تقليدية (وهذه لا تستخدم الأجهزة فيها ويطلق عليها كيمياء المحاليل). بينما يعتمد في كيمياء التحليل الالي على استخدام الأجهزة بشكل أساسي للتحليل الكمي او الوصفي ونحن بصدد دراسته.

ان أي صفة او خاصية فيزيائية يتصف العنصر او المركب بها يمكن ان تكون أساسا لأحدى الطرق الالية المستخدمة في تحليلية. لذلك هنالك خواص فيزيائية مفيدة يمكن اعتمادها في التحليل الالي ومن هذه الخواص:

- خواص بصرية: ويقصد بها تأثير الاشعاع مع المادة مثل ظاهرة امتصاص الاشعاع وانبعائه وانكسار الاشعاع وتشتت الاشعاع ودوران الاشعاع
- خواص كهربائية: والتي تعتمد على الصفات الكهروكيميائية للماد المعنية بالتحليل ومنها طرق قياس الجهد الكهربائي والتوصيل الكهربائي وكمية الكهرباء
- خواص فيزيائية متنوعة: وهي التي تعتمد على خواص او صفات فيزيائية مختلفة للمواد المعنية بالدراسة مثل الخواص الحرارية ونسبة الكتلة الى الشحنة وغيرها من الخواص الأخرى.

يتضح من اعلاه انه يمكن تقسيم طرق التحليل الالي الى:

Spectrophotometer Analysis Methods

١- طرق التحليل الطيفي

Electrical Analysis Methods

٢- طرق التحليل الكهربائي

Thermal Analysis Method

٣- طرق التحليل الحراري

Separation Chemical Methods

٤- طرق الفصل الكيميائي

فمن خلال طرق التحليل الالي الحديثة المختلفة أصبح من الممكن الحصول على نتائج دقيقة وموثوقة في كافة مجالات العلوم (الطب الصيدلة، الزراعة، الصناعة...الخ). بالإضافة الى معالجة الكثير من المشاكل الصعبة والمعقدة التي تواجه الانسان. وهذا ما جعل التحليل الالي يتميز عن التحليل التقليدي بميزات منها: -

١. أكثر حساسية (High Sensitivity) من الطرق التقليدية حيث بواسطة الطرق الآلية مكن ن نصل الى تراكيز ضئيلة تصل قيمتها الى جزء في المليون (ppb).
  ٢. أكثر انتقائية (Selectivity) وأكثر نوعية (خصوصية، Specific). حيث يمكن تعيين العنصر او المركب المعني بالتحليل بوجود المكونات الأخرى.
  ٣. معظم الطرق الالية غير تحطيمية بحيث لا يتم اتلاف النموذج. وهذا مهم في فحص الاثار والاعمال الفنية.
  ٤. الحصول على أكبر عدد من النتائج بوقت قصير وبجهد بشري اقل.
- \*ان اختيار نوعية طريقة التحليل الالي في التحليل الكيمائي يعتمد على عدد من العوامل المهمة التي يجب ان تؤخذ بالاعتبار ومن هذه العوامل: -

١. طبيعة مكونات العينة او النموذج قيد التحليل. كأن يكون صلب او سائل او غاز او عضوي او لا عضوي .... الخ
٢. التركيز المتوقع للمادة إذا كان إيجاد التركيز هو المطلوب.
٣. حدود ودقة النتائج المطلوبة.
٤. عدد النماذج والوقت المتاح للتحليل.
٥. كمية عينة التحليل ووفرته.

## الإشعاع الكهرومغناطيسي وتأثره مع المادة

### Electromagnetic Radiation and its Interaction with Material

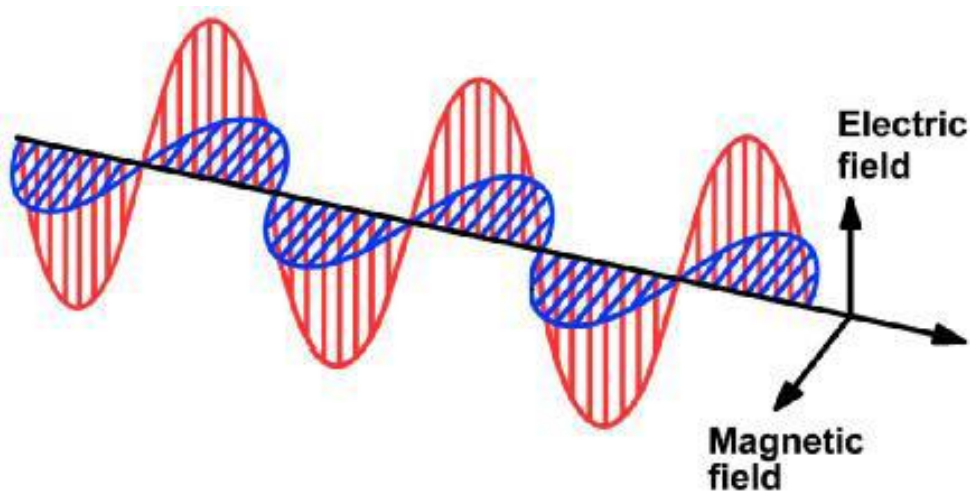
يجب التعرف على الأشعة الكهرومغناطيسية والنظريات المرتبطة بطبيعة الإشعاع وما الذي يحدث عند سقوط اشعاع على المادة. قبل التطرق الى مناقشة انواع الطرق الطيفية وكيفية عملها وما يتعلق بها من أمور اخرى.

### الإشعاع الكهرومغناطيسي

ان الأشعة الكهرومغناطيسية هي نوع من انع الطاقة التي تنتقل عبر الفراغ بسرعة  $(3 \times 10^8 \text{ m/s})$ . وتخذ اشكال متعددة كالضوء والحرارة المشعة والأشعة السينية X-rays والأشعة ما فوق البنفسجية Uv Ultraviolet والضوء المرئي Visible Light والأشعة ما تحت الحمراء IR-Infrared والميكروويف Microwave radiation والموجات الراديوية Radio waves. أظهرت عدد من الدراسات بان الضوء له خصائص موجية وخصائص جسيمية (دقائقية).

### • الخصائص الموجية Wave Properties

ان الإشعاع ينتشر على هيئة موجات مركزها مصدر الإشعاع وأنها تسير في جميع الاتجاهات بسرعة تبلغ  $(3 \times 10^8 \text{ m/s})$  خلال الفراغ وأن لموجة الإشعاع مركبة كهربائية وأخرى مغناطيسية والمركبتان تتذبذبان في مستويين متعامدين وعموديتان على اتجاه تولد الإشعاع وكما في الشكل



وعلى فان انتقال الاشعاع على هيئة موجات يتضمن كلا من القوى الكهربائية والمغناطيسية مما أدى الى تسمية الاشعاع بالإشعاع الكهرومغناطيسي. المركبة الكهربائية هي وحدها القادرة على التفاعل مع المادة وتبادل الطاقة معها في الأحوال الاعتيادية. لذلك فان المجال الكهربائي وحده معني بالسلوك الموجي.

وتتصف الموجة بميزات وصفات، مثل الطول الموجي، والتردد، والسعة وغيرها، حيث:

### الطول الموجي (λ) Wave Length

هو المسافة بين قمتين متتاليتين أو قاعين متتالين على الموجة، أو بمعنى أوسع بأن الطول الموجي هو المسافة بين نقطتين متتاليتين متكافئتين على الموجة. ويقاس بوحدات الطول

$$\begin{aligned} \text{Å} &= \text{angstrom} = 10^{-10} \text{ meter} = 10^{-8} \text{ centimeter} = 10^{-4} \text{ micrometer} \\ \text{nm} &= \text{nanometer} = 10^{-9} \text{ meter} = 10 \text{ angstroms} = 10^{-3} \text{ micrometer} \\ \mu\text{m} &= \text{micrometer} = 10^{-6} \text{ meter} = 10^4 \text{ angstroms} \end{aligned}$$

### التردد (ν) Frequency

هو عدد الموجات التي تعبر نقطة معينة في الفراغ في الثانية الواحدة، ويتم استخدام الوحدة (Hz/s).

\*ان التردد قيمة ثابتة لا تتغير بالوسط. وان المتغير هو سرعة موجة الاشعاع وطولها من وسط الى وسط.

### العدد الموجي Wave Number

هو عدد الموجات التي تمر بالسنتيمتر الواحد ويقاس بوحدات (cm<sup>-1</sup>). أي انه مقلوب العدد الموجي.

### العلاقة بين سرعة الضوء والتردد وطول الموجة:

يمكن إيضاح العلاقة بين سرعة الضوء، والتردد، وطول الموجة بالمعادلة التالية:

$$\lambda = \frac{c}{\nu}$$

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

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

### سعة الموجة (A) Amplitude

هي المسافة المحصورة بين خط مسار الموجة واعلى نقطة على قمتها او اوطأ نقطة في قاعدة الموجة. ويشير مربع السعة الى شدتها (I) Intensity.

\*ومن خلال الخصائص الموجية للإشعاع أمكن تفسير الكثير من الظواهر كالتداخل والحيود والانكسار والانعكاس التي يظهرها الضوء.

### امثلة:

١- احسب تردد الموجات التي تبثها احدى الاذاعات بطول موجي 2.5 cm ، اذا

علمت أن سرعة الموجات الكهرومغناطيسية في الثانية الواحدة هي  $3 \times 10^{10}$  cm/s ؟

٢- اذا علمت ان الطول الموجي للضوء الأصفر هو  $0.6 \times 10^{-6}$  m . احسب كل من التردد والعدد الموجة لهذا الاشعاع؟

## • الخصائص الجسيمية Particle Properties

ان الاشعاع يتكون من جسيمات او حزم تدعى الفوتونات Photons او الكمات quanta لها طاقات محددة مكنمة وتنتقل بالفراغ بسرعة الضوء

وعبر العالم بلانك عن طاقة الفوتون بالمعادلة التالية:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\bar{\nu}$$

من الملاحظ ان طاقة الاشعاع تتناسب طرديا مع التردد وعكسيا مع الطول الموجي. أي ان الفوتون ذي التردد العالي (طاقة أعلى) طول موجي

أقصر بينما الفوتون ذي التردد الواطئ (طاقة أقل) له طول موجي أطول.

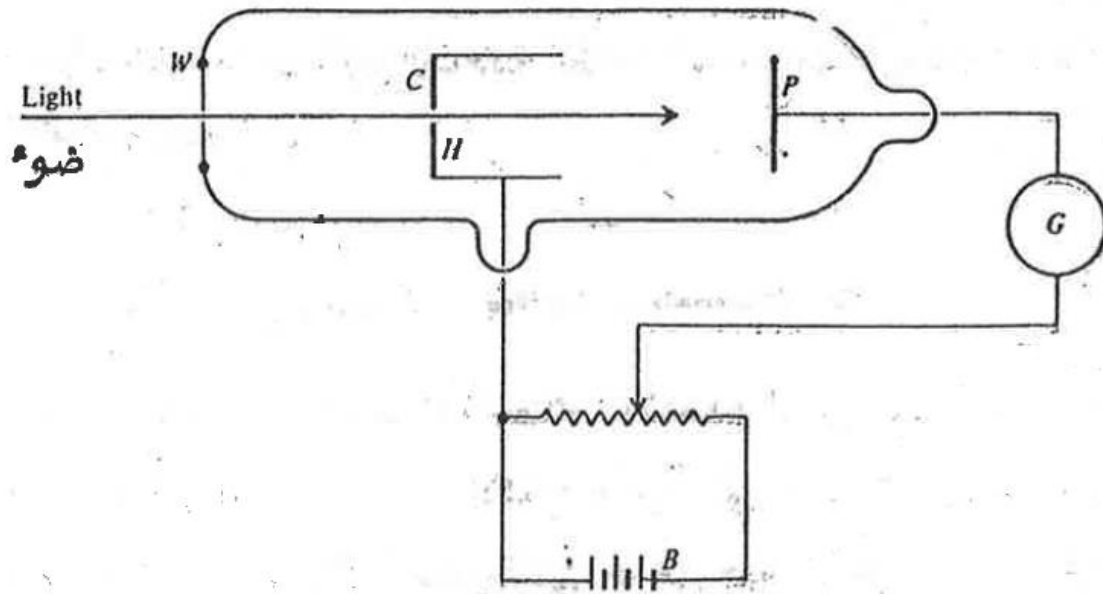
\*\*ويعبر غالبا عن الطاقة بوحدة (Joule). ومن الممكن التعبير عن طاقة الفوتون بوحدات أخرى مثل الالكترون فولت ( $1 \text{ ev} = 1.6023 \times 10^{-19}$ ). اما التعبير عن الطاقة لكل مول يتطلب ضرب بعدد أفوكادرو ( $6.023 \times 10^{23}$ ).

**مثال:** احسب طاقة الاشعاع بوحدات الالكترون فولت اذا كان طول موجته تساوي  $1.2395 \times 10^{-6} \text{ m}$  ؟

## The Photoelectric Effect المحاضرة الثانية/التأثير الكهروضوئي

يقصد بهذه الظاهرة هو انطلاق او انبعاث الالكترونات من سطوح بعض المعادن الحساسة عند سقوط اشعاع له الطاقة الكافية لتحريرها. كانطلاق الالكترونات من سطوح بعض الفلزات عند سقوط اشعاع من المنطقة المرئية او البنفسجية عليها.

في الشكل ادناه مخطط لجهاز يمكن بواسطته دراسة هذه ظاهرة التأثير الكهروضوئي وباستخدام أنبوب من الزجاج المفرغ من الهواء Vacuum Tube



\*بصورة عامة ان طاقة الفوتون تحسب حسب المعادلة التالية:  $E=h \nu$

لذا فان اصطدام اشعاع ذي كافية بسطح معدن حساس يتسبب بانبعاث الالكترونات ذات طاقة ترتبط بتردد الاشعاع الساقط بموجب العلاقة:

$$E=h \nu - W_0$$

طاقة الالكترون المنبعث  $E = w_0$  (دالة الشغل)

تعرف دالة الشغل بكونها الشغل (الطاقة) اللازم لتحرير الالكترون من سطح المعدن الى الفراغ وهذا مقدار مميز ومحدد بالمعدن ذاته فالفلزات القلوية مثلا ذات دالة شغل واطنة حيث تنبعث الالكترونات من سطحها بمجرد تعرضها للأشعة المرئية. اما الفلزات الثقيلة كالكااديوم فلها دالة شغل عالية أي تتطلب سقوط شعاع ذي طاقة عالية كالأشعة ما فوق البنفسجية لتظهر التأثير الكهروضوئي.

$$w_0 = h \nu_0$$

حيث يعرف التردد الحرج ( $\nu_0$ ) بأنه التردد اللازم لقلع الالكترون من سطح الفلز وتحريره دون اكسابه أي طاقة حركية.

وقد تم الحصول على الاستنتاجات التالية من هذه التجربة:

١- يمكن اعتبار الضوء أحد أشكال الطاقة القادرة على إعطاء الالكترونات طاقة كافية

للتغلب على طاقة الترابط مع المعدن (work function,  $w_0$ ) وأيضا أعطاه طاقة حركية كافية للتغلب على قوى التنافر مع الأنود.

٢- شدة التيار المار من الكاثود إلى الأنود (photocurrent) تتناسب مع تردد وشدة الشعاع الساقط على الكاثود

٣- ان جهد الإيقاف لا يتوقف على شدة حزمة الضوء الساقط ولا يمكن تفسير هذا الا بفرض ان الطاقة الحركية للالكترونات المنبعثة من السطح ( $E$ ) لا تتعدى قيمة قصوى يمكن حسابها من المعادلة التالية:

$$E = V_0 e = \frac{1}{2} m V_{\max}^2$$

شحنة الالكترون  $e = V_0$  ، جهد الإيقاف ،  $m =$  كتلة الالكترون ،  $V_{\max} =$  السرعة القصوى للالكترون.

\* قد فسرت ظاهرة التأثير الكهروضوئي ان الفوتون الساقط يصرف جزء من طاقته ( $h \nu$ ) لتحرير الالكترون من سطح المعدن مقداره ( $w_0$ ) اما الجزء المتبقي من طاقة الفوتون فيكون بشكل طاقة حركية للالكترونات الضوئية وتصبح المعادلة النهائية للحساب الطاقة الحركية للالكترون المتحرر بالشكل الاتي:

$$E = h \nu - w_0$$



$$E=V_0e=1/2mV_{\max}^2$$

$$1/2mV_{\max}^2= h \nu - w_0$$

ولان  $w_0$  تمثل طاقة الالكترون عند التردد الحرج  $\nu_0$

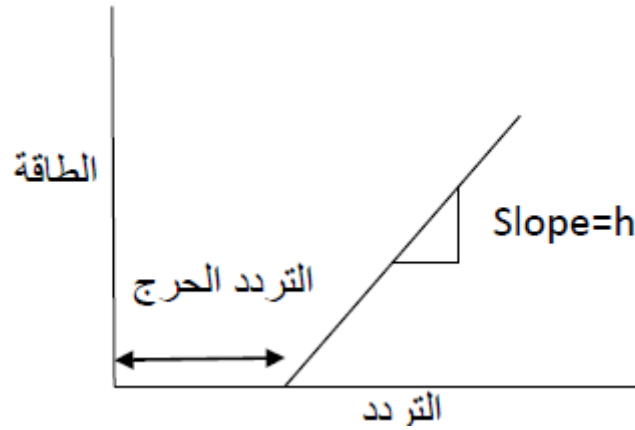
$$1/2mV_{\max}^2= h \nu - h \nu_0$$

$$E= h (\nu - \nu_0)$$

ولقد استطاع Millikan وبتجارب دقيقة من رسم العلاقة بين الطاقة الحركية مع التردد لإشعاع

أحادي اللون ساقط على سطح معدن حساس حيث حصل على خط مستقيم قيمة الميل له تمثل

ثابت بلانك وكما في الشكل التالي:



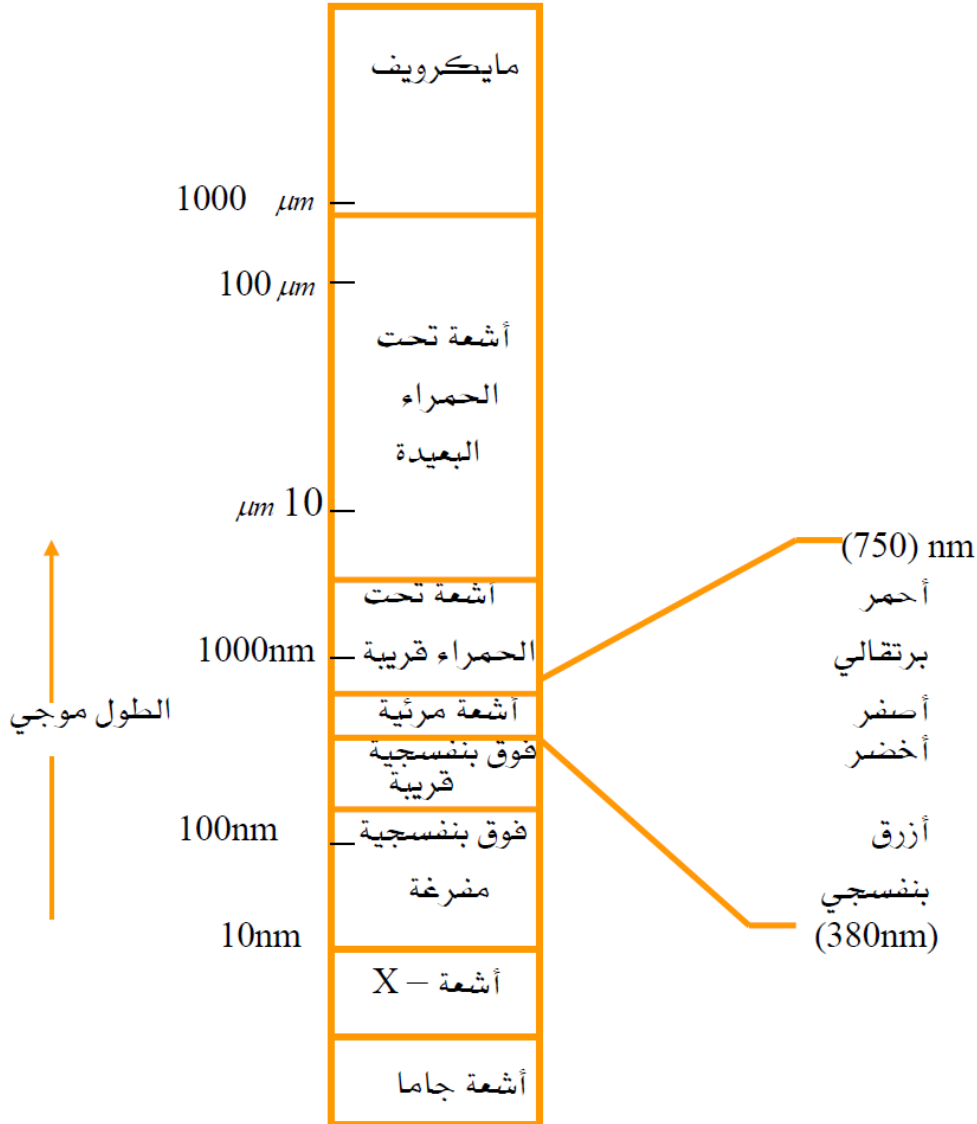
## الطيف الكهرومغناطيسي The Electromagnetic Spectrum

يمكن تقسيم الطيف الكهرومغناطيسي الى مناطق متعددة حسب الطاقة المتحررة. حيث اوضحت الدراسات الطيفية بأن اطياف الكهرومغناطيسي يحتوي جميع أنواع الاشعاع كما في الجدول ادناه. ويلاحظ انه طيف مستمر نتيجة التدرج والتداخل بين اطوال موجاته المختلفة مع بعضها البعض بحيث انعدمت الحدود الفاصلة بين المناطق الطيفية التي يتكون منها واعتبرت هذه الحدود تقريبية.

وهذه المناطق المحصورة بين اشعة كما ذات الطاقة العالية والامواج الراديوية ذات الطاقة  
الواطنة.

Type of Radiation	Wave Length m ,( $\lambda$ )	Frequency Hz ( $\nu$ )	Unit of measurement
Cosmic Rays	$10^{-14}$	$10^{22}$	$A^0$
Gamma Rays	$10^{-11}$	$10^{19}$	$A^0$
X-Rays	$10^{-9}$	$10^{17}$	$A^0$
Far Ultraviolet (U.V)	$10^{-7}$	$10^{15}$	Nm
Near Ultraviolet (U.V)	$10^{-7}$	$10^{15}$	Nm
Visible	$10^{-6}$	$10^{14}$	Nm
Near Infrared	$10^{-5}$	$10^{13}$	$cm^{-1}$
Far Infrared	$10^{-4}$	$10^{12}$	$\mu m$
Microwave	$10^{-3}$	$10^{11}$	Hz
Radar	$10^{-2}$	$10^{10}$	Hz
Television	$10^0$	$10^8$	Hz
Nuclear Magnetic Resonance (NMR)	10	$10^7$	Hz
Radio	$10^2$	$10^6$	Hz
Alternating Current	$10^6$	$10^2$	Hz

ان المنطقة المرئية التي تحسسها العين البشرية وهي مهمة بالنسبة لنا تشغل حيزا صغيرا جدا من الطيف الكهرومغناطيسي الكلي وتقع اطوال موجاتها بين الحدود (380 – 750 nm) والاشعة ما فوق البنفسجية التي يكون موقعها قبل النهاية البنفسجية للضوء المرئي (380 nm) بينما الاشعة ما تحت الحمراء التي تقع بعد النهاية الحمراء للضوء المرئي (750 nm).



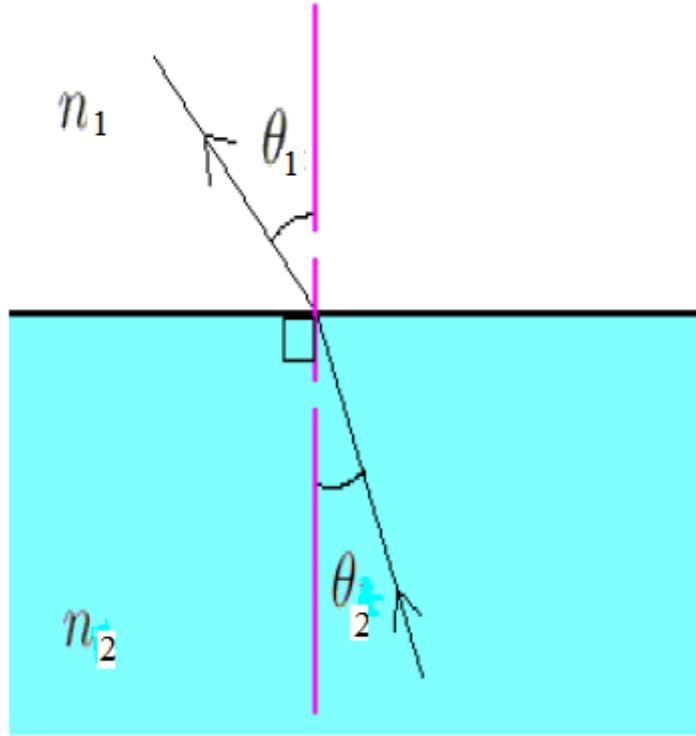
تأثر الاشعاع الكهرومغناطيسي مع المادة

## Interaction of Electromagnetic Radiation with Matter

عند مفاعلة الاشعاع الكهرومغناطيسي مع المادة سيؤثر المجال الكهربائي للأشعة على ذرات ودقائق الوسط. وتعتمد طبيعة ونوعية التأثير على خصائص الوسط وربما تؤدي المفاعلة الى الامتصاص او الانبعاث او الاستطارة او الانعكاس او ان يعاني الاشعاع من تبدلات في اتجاهه او استقطابيته.

## انكسار الاشعة Refraction of Radiation

عند مرور حزمة اشعة ضوئية من وسط الى وسط اخر ذي كثافة فيزيائية مختلفة فسوف يلاحظ تغير في اتجاه الحزمة عند السطح الفاصل بين الوسطين وتدعى هذه الظاهرة بالانكسار.



ان هذا التغير في اتجاه الحزمة سببه تداخل المجال الكهربائي للإشعاع مع الكترونات الوسط مما ينتج عنه نقص في سرعة او طول موجة الاشعاع من دون ان تتغير طاقة الاشعاع لبقاء قيمة التردد ثابتة.

معامل الانكسار هو مقياس للتأثير المتبادل بين الاشعة والوسط ويعبر عنه بالمعادلة الآتية:

$$\eta_{med} = V_{vac} / V_{med}$$

حيث ان:

$$\eta_{med} = \text{معامل انكسار الوسط عند تردد معلوم}$$

$$V_{vac} = \text{سرعة الاشعاع في الفراغ}$$

$$V_{med} = \text{سرعة الاشعاع في الوسط}$$

\*ان معامل الانكسار للهواء ( $\eta_{air}$ ) فيمكن كتابة المعادلة على النحو الاتي:

$$\eta_{med} = V_{air} / V_{med}$$

\*عملية انكسار الضوء عند مروره من وسط اقل كثافة (الهواء) الى وسط أكثر كثافة (الزجاج) فالزاوية المحصورة بين مسار الشعاع والعمود النازل على السطح الفاصل بزاوية السقوط ( $\Theta_1$ ) اما الزاوية الأخرى فتسمى بزاوية الانحراف ( $\Theta_2$ )

\*سرعة الاشعاع سوف تناسب طرديا مع ( $\text{Sin}\Theta_1$ ) و ( $\text{Sin}\Theta_2$ ) في كلا الوسطين وعلية فان معامل الانكسار يساوي النسبة بين الجيبين أيضا:

$$\eta_{med} = (\text{Sin}\Theta_1) / (\text{Sin}\Theta_2)$$

اما قانون سنيل (Snell's law) فينص على انه العلاقة بين معاملي الانكسار في أي وسطين لا يشترط ان يكون أحدهما الهواء او الفراغ:

$$\text{Sin}\Theta_1 / \text{Sin}\Theta_2 = \eta_2 / \eta_1 = V_1 / V_2$$

\* هذا يعني انه بالإمكان إيجاد معامل الانكسار لوسط ما نسبة لمعامل انكسار الوسط  
\* غالبا ما تكون قيمة معامل أكبر من الواحد الصحيح لان الحزمة الاشعاعية تسير من الهواء الى وسط أكثر كثافة.

\* تتغير قيمة معامل الانكسار بتغير الضغط درجات الحرارة وذلك بسبب التغير في عدد الجزيئات التي تعترض طريق الأشعة، وهذا ما تطلب إيجاد قيمة لمعامل الانكسار لا تتغير بتغير هذين المتغيرين عرفت بمعامل الانكسار النوعي (*Specific Refraction*) والذي يرتبط مع معامل انكسارها بالعلاقة الرياضية التي سميت باسم (*Lorentz and Lorenz*):

$$r_D = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho}$$

$$r_D = \text{الانكسار النوعي، } \rho = \text{الكثافة}$$

\* ان حاصل ضرب الانكسار النوعي لمادة في وزنها الجزيئي يعرف بالانكسار المولي (Molar Refraction)

$$Mr_D = r_D \times M.wt$$

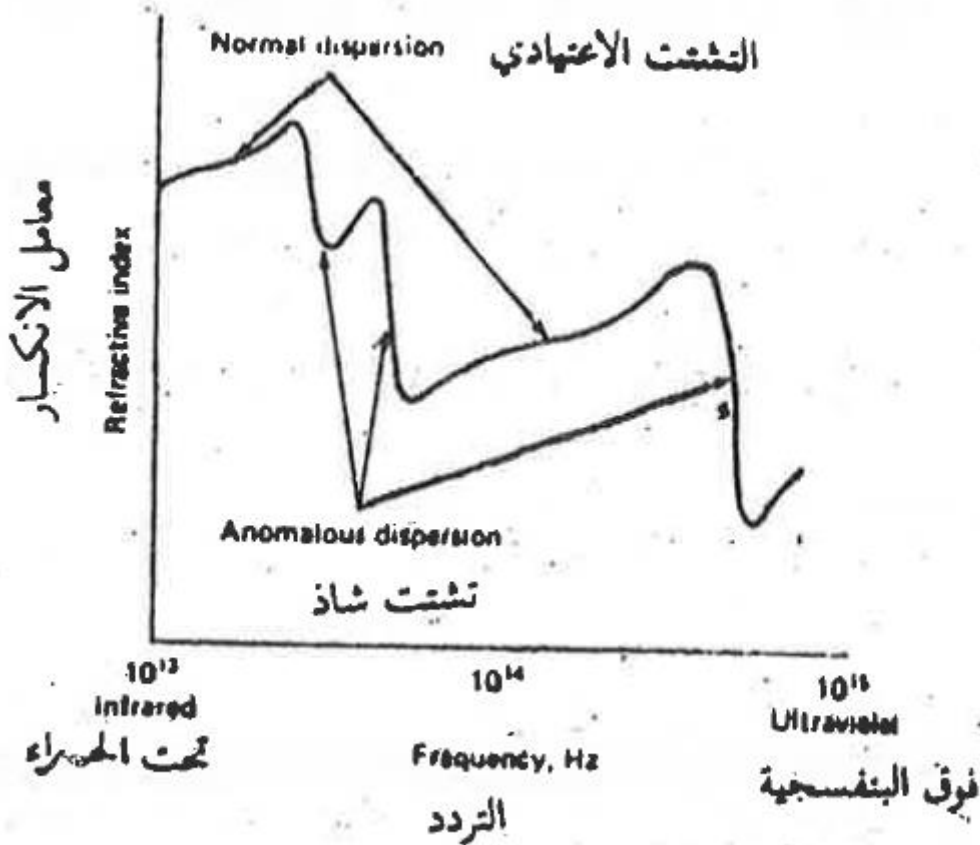
\* ان الانكسار المولي خاصية جزيئية فيزيائية مستقلة عن التغير في التغير في درجات الحرارة والضغط.

اهم فوائد واستخدامات معامل الانكسار:

- ١-خاصية ثابتة من خواص المادة في ظروف معلومة (أي خاصية فيزيائية ثابتة حالها حال درجة الانصهار والغليان والكثافة .... الخ)
- ٢-يساعد في تشخيص هوية المادة ومعرفة نقاوتها.
- ٣-معرفة نسب مكونات مزيج متجانس من مواد معلومة.
- ٤-تقدير الوزن الجزيئي.

### **التشتت Dispersion**

ويعرف ايضا بالتقزح وهو تغير معامل الانكسار بتغير الطول الموجي (او التردد) وأحيانا يسمى بالتشتت الانكساري (Refractive Dispersion).



ويتضح من الشكل أعلاه نوعان من المناطق. ففي المنطقة الأولى يزداد معامل الانكسار تدريجياً مع الزيادة في التردد (النقصان في الطول الموجي) وتسمى بمنطقة التشتت الاعتيادي (Normal Dispersion). أما المنطقة الأخرى فتسمى بمنطقة التشتت الشاذ (Abnormal Dispersion) وذلك بسبب التغير الحاد في معامل الانكسار. وان للمنحنيات التشتت الخاصة ببعض المواد له أهمية في اختيار المواد المكونة للأجزاء البصرية في الأجهزة.

### انعكاس الاشعة Reflection of Radiation

عند سقوط الاشعة من وسط أكثر كثافة الى وسط اقل كثافة وحينما تبلغ زاوية الانكسار ( $90^\circ$ ) فان الحزمة الاشعاعية لن تمر من الوسط الأول الأكثر كثافة الى الوسط الأقل كثافة وانما سوف تسير على السطح الفاصل بين الوسطين وتسمى هذه الحزمة من الاشعة بالاشعة الحرجة. ولا لا ينعكس الشعاع الا اذا كانت زاوية السقوط اكبر من الزاوية الحرجة. ان شدة الاشعة المنعكسة تتوقف على

الفرق في معاملي انكسار الوسطين. ومن الممكن حساب شدة الإشعاع المنعكس بواسطة المعادلة  
الاتية:

$$\frac{I_r}{I_o} = \frac{(n_2 - n_1)^2}{(n_2 + n_1)^2}$$

$I_o$  = شدة الاشعاع الساقط

$I_r$  = شدة الاشعاع المنعكس

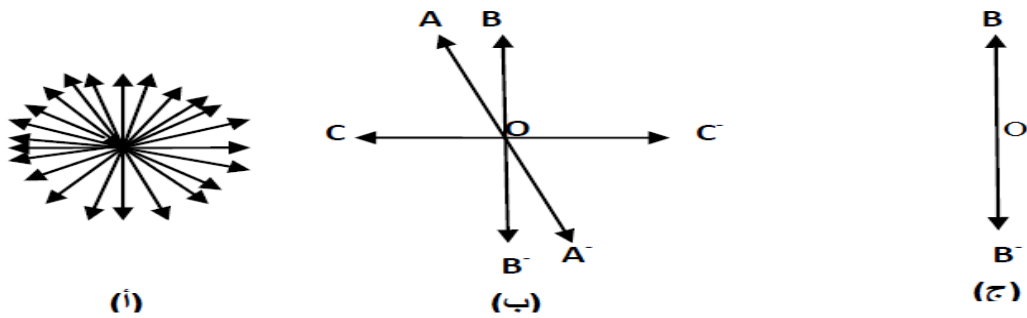
$n_2$  = معامل انكسار الوسط الثاني

$n_1$  = معامل انكسار الوسط الأول



## المحاضرة الثالثة/استقطاب الضوء والفعالية البصرية Optical activity

يمكن اعتبار حزمة الضوء الاعتيادية على انها حزمة من الموجات تتذبذب موجاتها الكهربائية باتجاهات عشوائية وتكون جميعا عمودية على مسار الشعاع كما في الشكل ادناه (أ). ويمكن للمتجه الكهربائي في أي واحد من المستويات كالذي يتذبذب بالاتجاه (AOA) ان يتحلل الى مركبتين متعامدتين (BOB) و (COC) في اتجاه محاور X و Y (ب). ان المادة المستقطبة (Polarizer) لها القدرة على إزالة احدى مركبات التذبذب مثلا (COC) والسماح بمرور (BOB) (ج)، وعلية يكون الاشعاع النافذ ذا تذبذب (اهتزاز) في مستوى واحد. ويسمى الشعاع في هذه الحالة بالشعاع المستقطب (Plane-Polarized)



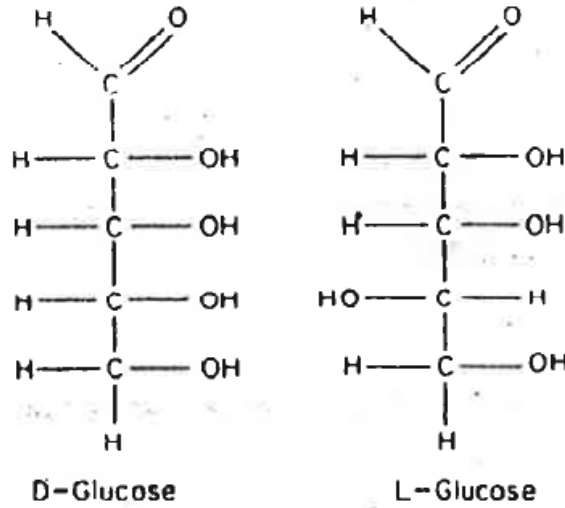
ان للاستقطاب أهمية كبرىه في الكيمياء حيث ان بعض البلورات والسوائل التي ليس لها مركز تماثل (Asymmetric) بإمكانها تدوير مستوى الضوء المستقطب الذي يمر فيها، حيث يعاني دورانها اما الى اليمين (باتجاه عقارب الساعة) ويدعى ميامن (+) (Dextrorotatory) واما الى اليسار ويدعى مياسر (-) (Levorotatory) وتعرف لهذه الظاهرة بالفعالية البصرية (Optical Activity) للمادة.

\*تصنف المواد والمحاليل اعتماد على سلوكها اتجاه الضوء المستقطب الى: -

١-الصنف الأول: -هي القادرة على تغيير مستوى (تدوير) الاستقطاب وتسمى بالمواد الفعالة بصريا (Optically Active Substance). وتشمل هذه المواد نوعين اساسيين هما: -

١- مركبات بلورية والتي تفقد فعاليتها البصرية عندما تتحطم الشبكة البلورية بالإذابة او الانصهار او التجول الى غاز مثال ذلك الكوارتز ( $\text{SiO}_2$ ) وكلورات الصوديوم ( $\text{NaClO}_3$ ) وبعض الرواسب المتبلورة مثل كلوريد الرصاص ( $\text{PbCl}_2$ ).

٢- المركبات التي تعزى فعاليتها البصرية الى عدم التماثل في تركيبها الجزيئي (Molecular Structure) أي وجود نقص في التماثل والتي تحافظ على فعاليتها البصرية بغض النظر عن الحالة الفيزيائية كأن تكون سائل او غاز (ان سبب عدم التماثل هو وجود ذرة كاربون تتصل بأربعة مجاميع مختلفة). أي انها يمكن ان تنتظم بترتين احدهما صورة في المرأة للأخر او كما انهما زوجان من القفازات اليدوية.



\*ان موضوع التحليل بقياس الاستقطاب (Polarmetry) الذي يختص بدراسة المركبات الفعالة بصريا. ان مقدار الدوران بالنسبة لأي مركب يعتمد: -

١. نوع وتركيز الجزيئات التي يحتويها الوسط
٢. الطول الموجي للضوء المستقطب
٣. المسافة التي يقطعها الاشعاع خلال العينة (طول الوعاء)
٤. طبيعة المذيب.
٥. درجة الحرارة.

\*وغالبا ما يستخدم شعاع خط الصوديوم D الذي طول موجته  $\lambda = 589.3 \text{ nm}$

\*\*ويعتبر الدوران النوعي خاصية مميزة للمادة الفعالة بصريا ويعرف بانه عدد الدرجات الملحوظة المسببة عن مرور اشعاع مستقطب مسافة ( ) خلال مادة فعالة بصريا تركيزها ( ) عند حرارة وطول موجي معينين. ويمكن حساب الدوران النوعي بموجب المعادلة الآتية: -

$$[\alpha]_{\lambda}^{t_0} = \frac{100\alpha}{L * C}$$

$\alpha =$  عدد الدرجات المقاسة تجريبيا للدوران

$[\alpha]_{\lambda}^{t_o} =$  قيمة الدوران النوعي للمادة عند درجة حرارة معينة وباستخدام اشعاع مستقطب احادي الطول الموجي

$L =$  طول مسار الاشعاع خلال العينة مقدر (دسم)

$C =$  تركيز العينة بالغرامات لكل ١٠٠ سم<sup>٣</sup>

ولحساب الدوران النوعي للمادة النقية يستعاض عن التركيز بالكثافة (d) (غم/سم<sup>٣</sup>)

$$[\alpha]_{\lambda}^{t_o} = \frac{\alpha}{L * d}$$

ان الدوران النوعي يتغير مع طبيعة المذيب فلذا يشار الى ذكر المذيب المستخدم عند قياس الوران النوعي.

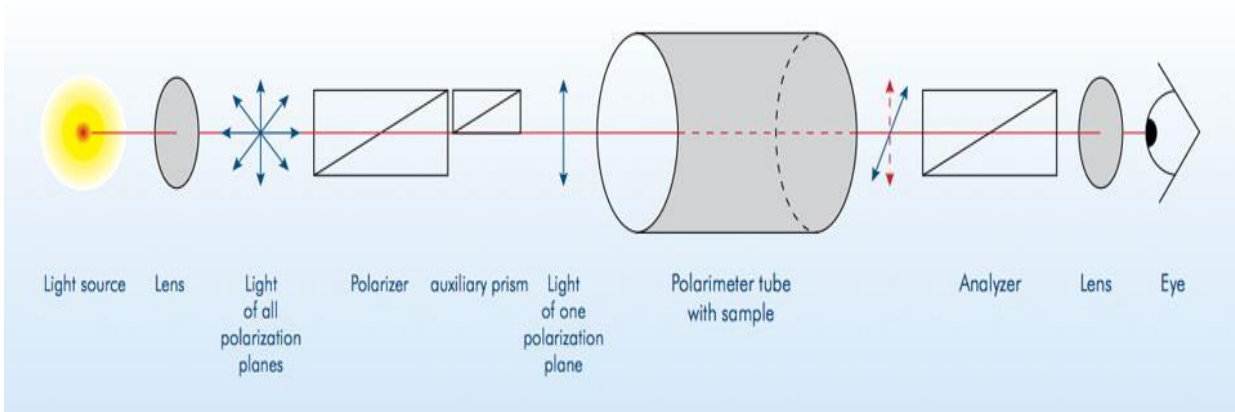
\*وهناك تعبير اخر حيث يستخدم وهو الدوران الجزيئي والذي يحسب من خلال المعادلة الاتية: -

$$[M]_{\lambda}^{t_o} = \frac{[\alpha]_{\lambda}^{t_o} * M}{100}$$

$M =$  الوزن الجزيئي للمادة الفعالة

\*المقطاب Polarimetry: هو الجهاز الذي يقيس الفعالية البصرية للمواد الفعالة بصريا ويتكون

من: -



١- مصدر شعاع احادي اللون ، وغالبا ما يستخدم مصباح بخار الصوديوم مع مرشح لإزالة كافة الخطوط الغبر مرغوب بها.

٢- عدسة لامه لجعل الاشعة الصادرة من المصباح متوازية

٣- المستقطب ويعمل على انتاج ضوء مستقطب المستوى مثل موشور نيكول.

٤- موشور نيكول صغير فائدته لتمكين الفاحص من الوصول الى قراءة النموذج عن طريق مقارنة شدة الاشعاع قبل وبعد مروره على النموذج.

٥- أنبوب زجاجي لوضع النموذج قيد الفحص بطول (0.5 dcm, 1 dcm, 2 dcm).

٦- المحلل ويستخدم لمتابعة الضوء المستقطب الخارج من النموذج.

٧- عدسات عينية وتدرج لقياس زاوية الدوران. وقد يربط مع الجهاز مسجل الي او حاسبة لغرض القراءة بشكل رقمي

**\*اهم تطبيقات الاستقطاب: -**

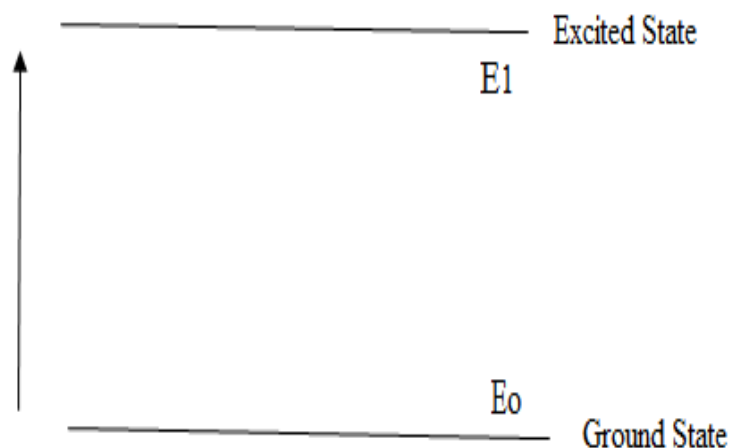
١- التحليل الوصفي: يمثل الدوران النوعي لمركب نقي تحت ظروف معينة ثابت فيزيائي مفيد لأغراض التشخيص مثل أهمية الثوابت الفيزيائية الأخرى كدرجة الانصهار والغليان ومعامل الانكسار... الخ

٢- التحليل الكمي: تستخدم قياسات الاستقطاب للتحليل الكمي لمواد الفعالة بصريا من خلال ربط الدوران والتركيز بمنحي معايره

٣- في تعيين الوزن الجزيئية ودراسة حركية التفاعلات الكيميائية.

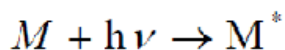
## Absorption of Radiation      المحاضرة الرابعة/امتصاص الاشعاع

يقصد بالامتصاص اختفاء قسم من ترددات الشعاع الموجية عند نفاذه من خلال وسط (غاز-سائل-صلب) وبتعبير اخر فان تدخل الشعاع مع المادة ينتج عنه انتقال للطاقة من الحزمة الشعاعية الى Higher energy levels المادة وينتج عن هذا انتقال الدقائق الماصة لطاقة الشعاع الى مستويات طاقة اعلى فتصبح في حالة اثاره Ground state من مستوى سكونها او استقرارها (Excited state) Relaxation(ومن ثم عودتها الى الحالة المستقرة بعملية الاسترخاء (Excited state))



$$E = E_1 - E_0$$

فعند اصطدام الفوتون بالمادة سواء كانت (ذرة، جزيئة، ايون) فهناك احتمالية لانتقال الطاقة الى المادة بعملية غير متواصلة أي ان المادة المستقبلية اما ان تمتص طاقة الفوتون كاملة أولاً. وفي حالة امتصاص المادة للطاقة اللازمة لإثارته وبالتالي انتقالها الى مستوى طاقة اعلى



حيث  $M^*$  تمثل المادة في حالة الاثارة. وكما ان مستويات في الذرات او الجزيئات مكنتمة أي انه لحصول عملية الاثارة لابد لطاقة الفوتون  $E$  ان تكون مساوية للطاقة اللازمة لانتقال المادة بين المستويات الطاقية المسموح به وبعكسه لا يمكن حصول الامتصاص. وعندما يتم قياس امتصاص الاشعة مقابل الطول الموجي لمحلول معين فأنا نحصل على طيف الامتصاص

Absorption Spectrum

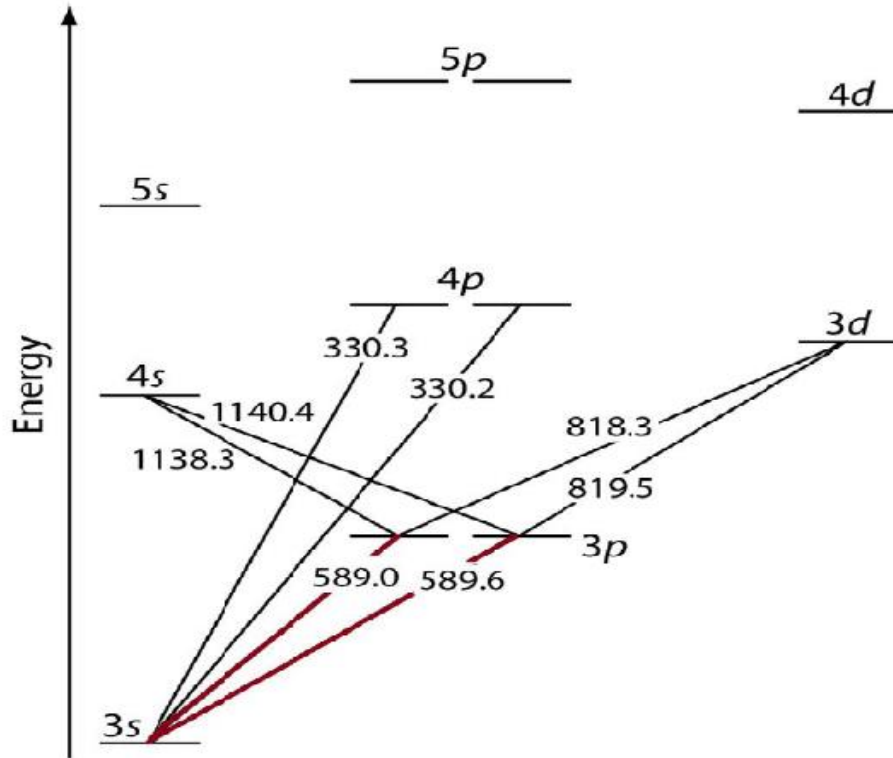
\* وتعتمد أطياف الامتصاص على بعض العوامل منها:

١. الحالة الفيزيائية للمادة.
٢. نوعية الاشعة الممتصة
٣. طبيعة الفصائل الماصة للشعاع
٤. الوسط الذي توجد فيه

\*يوجد نوعين من الامتصاص هما:

### ١- الامتصاص الذري Atomic Absorption

يحدث هذا النوع من الامتصاص للدقائق أحادية الذرة كعنصر الصوديوم وابخرة الزئبق. فعلى سبيل المثال تبين الخطوط الافقية لمستويات الطاقة لذرة الصوديوم والكترون تكافؤها (الخارجي) وفقا للتوزيع الالكتروني لذرة الصوديوم  $1S^2 2S^2 2P^6 3S^1$  فان الكترون التكافؤ  $3S^1$  يكون في مستوى طاقة اعلى من طاقة بقية الالكترونات الأخرى التي هي في حالة استقرار وان قوة ارتباط هذا الالكترون مع نواة ذرة الصوديوم هو اقل من ارتباط بقية الإلكترونات بسبب بعده عن النواة عامل الحجب اللذان يقللان من قيمة الشحنة المؤثرة للنواة عليـة.



ان سقوط اشعاع ذ طول موجي قدره ( 589 nm ) يدفع الالكترونات من مستوى الطاقة 3S لعدد من ذرات الصوديوم المثارة للانتقال الى مستوى الطاقة 3P نتيجة امتصاصها للطاقة اللازمة لإثارته وان رجوع الالكترون المثار لذرة الصوديوم لحالة السكون يكون مصحوب بانطلاق او تحرر كمية محددة من الطاقة تعتمد كميتها على الفرق الطافي بين 3S و 3P . ففي حالة الصوديوم فان الطاقة المنبعثة من عودة الالكترون المثار تكون على شكل شعاع بطول موجي معين هو اللون الأصفر الشائع للهب الصوديوم.

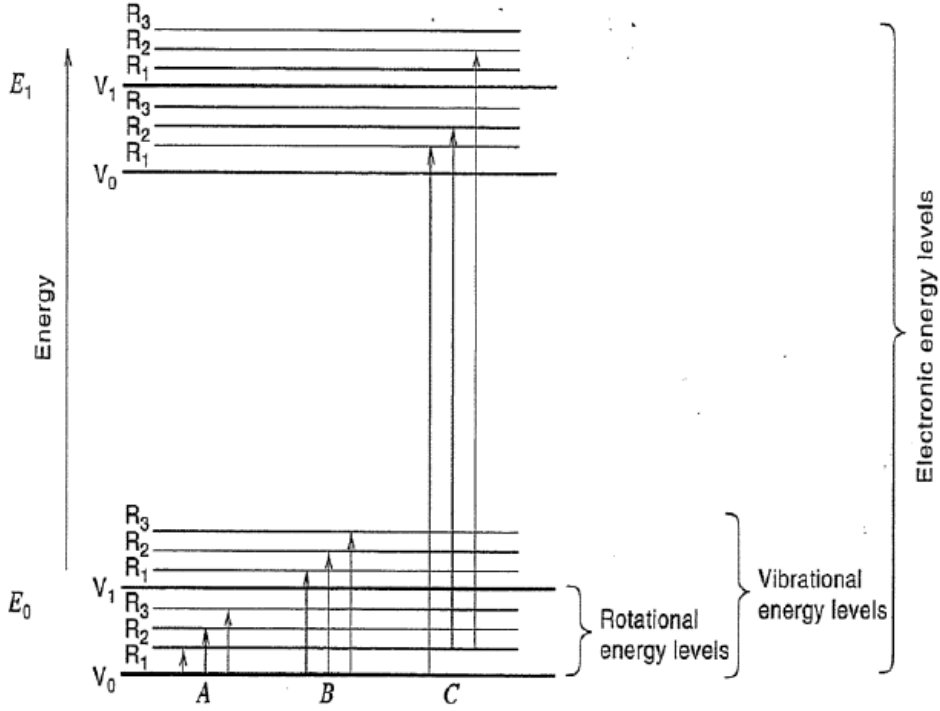
تعرف الحالة البسيطة التي يرتفع فيها الالكترون الى مستوى طاقة واحد اعلى من مستوى طاقة استقراره ومن ثم يعود لمستواه الأصلي بالامتصاص الرنيني (Resonance Absorption) اما الشعاع الناتج من عودة الإلكترون المثار فيسمى بشعاع الرنين (Resonance Radiation). وتمثل ظاهرة الامتصاص الرنيني أساس التقنية المستخدمة في ظاهرة الامتصاص الذري (Atomic Absorption).

وعند إعطاء الالكترون طاقة أكثر فسيكون أكثر تهيجا واثارة وينتقل الى مستوى طاقة اعلى من مستوى الطاقة 3P (الى 4P او 5P) وقد يرجع الالكترون الى مستوى الطاقة بعملية واحدة او يرجع بعد مروره بعمليات وسطية وهذه العملية شبيهة بالكرة المتدحرجة على درجات سلم ومثل هذه العملية لم تعد تتطابق مع تعريف الامتصاص الرنيني. وعند استعمال مصدر طاقة عالي يمكن ان يثار عدد من الالكترونات إضافة للإلكترون التكافؤ الخارجي في العنصر (الشعاع الناتج يمكن ان يحتوي على عدة اطوال موجية) ويمثل هذا أساس طريقة التحليل المعروفة بمطيافية الانبعاث (Emission Spectroscopy).

\*وعندما تكون طاقة المصدر عالية جدا فمن الممكن ان تنبعث الكترونات داخلية من الذرة. وعند ذلك يهبط الالكترون من مستوى طاقة اعلى لمليء الفراغ الذي سببه ترك الالكترون الداخلي والفوتونات المنبعثة تكون ذات طاقة عالية وعلى هذا الأساس تنبعث الاشعة السينية (X-rays) من الذرات عند قصفها بالكترونات سريعة الحركة.

## الامتصاص الجزيئي Molecular Absorption

ان عملية الامتصاص الاشعة من قبل الجزيئات متعددة الذرات يكون أكثر تعقيدا مما هو عليه في حالة الامتصاص الذري بسبب ان عدد مستويات الطاقة المحتملة تكون أكبر وأكثر تعقيد. وان امتصاص الاشعة من قبل الجزيئات يتضمن أنواع مختلفة من الانتقالات طاقية لمستويات مختلفة كما موضحة في الشكل ادناه



- انتقالات الكترونية Electronic Transition ان الطاقة اللازمة للانتقال الالكتروني تكون طاقة عالية ولا يمكن ان يوفرها سوى شعاع ذو طاقة عالية (تردد عالي) يتمثل في اشعة المنطقة المرئية وما فوق البنفسجية. ويصاحب الانتقالات الالكترونية انتقالات دورانية واهتزازية وهذا ما يفسر ظهور طيف UV بشكل عريض عكس طيف IR
- انتقالات اهتزازية Vibration Transition ان الطاقة اللازمة للانتقال الاهتزازي تكون اقل من طاقة الانتقال الالكتروني حيث تتضمن اهتزاز الذرات او مجاميع الذرات المكونة للجزيئة نسبة الواحد الى الأخرى فلذا يحدث هذا الانتقال في المنطقة ما تحت الحمراء IR القريبة والوسطى ويصاحبها انتقالات دورانية.
- انتقالات دورانية Rotation Transition وفي هذا الانتقال سوف تمتص الجزيئة الاشعاع وترتفع الى مستوى دوراني اعلى وتدور الجزيئة حول محاور مختلفة ويحدث هذا الانتقال في المنطقة ما تحت الحمراء البعيدة والمنطقة المايكروية ذات الطاقة الواطئة (تردد اقل)

\*ان طاقة الجزيئة الكلية (Total energy,  $E_{Total}$ ) هي

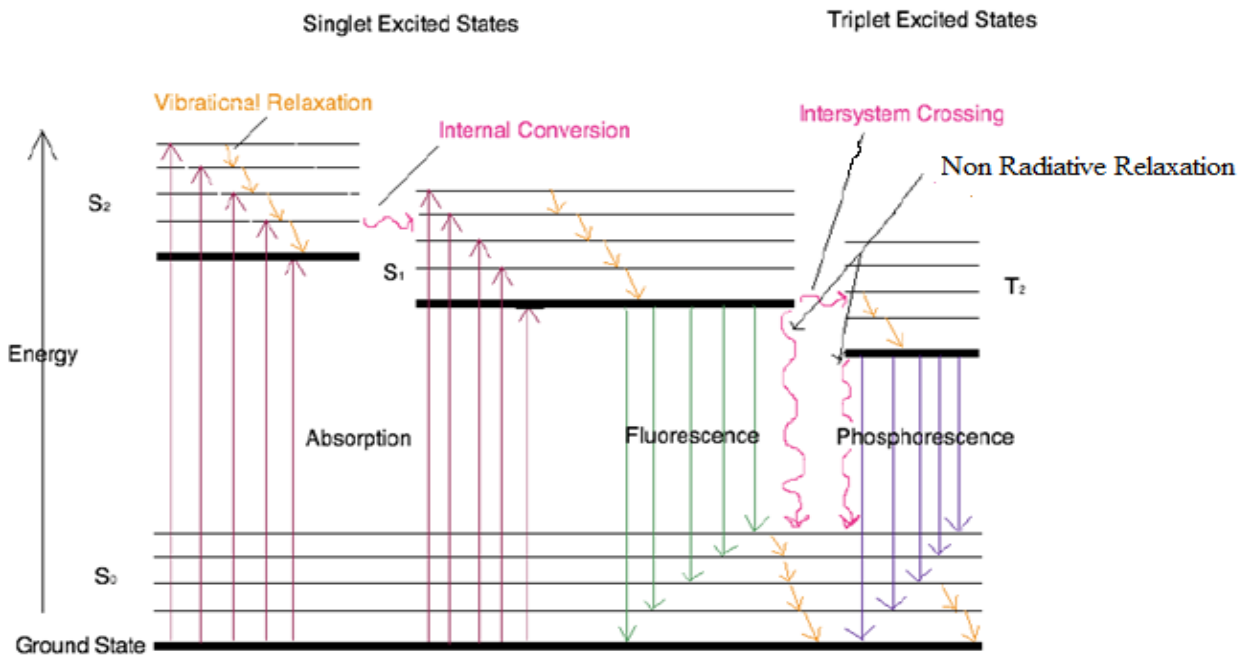
$$E_{Total} = E_{ele} + E_{vib} + E_{rot}$$



## انبعاث الشعاع Emission of Radiation

وهي العملية التي تتضمن تحول جزء من الطاقة الداخلية المكتسبة للمادة المثارة الى طاقة اشعاعية منبعثة. وهي عكس عملية الامتصاص.

بعد ان يمتص الجزيء طاقة مناسبة فانه ينتقل من الحالة المستقرة الى أي من مستويات الطاقة المصاحبة للمستوى الالكتروني في الحالة المثارة وتبقى مثارة لفترة تتراوح (10<sup>-9</sup>-10<sup>-7</sup> Sec) وان هذه الطاقة المكتسبة لا تدوم طويلا حيث بعدها يعود الجزيء الى اوطأ مستوى اهتزازي او دوراني ضمن المستوى الالكتروني الأحادي المثار هذه النقلة تسمى بالتحول الداخلي (Internal Conversion) ومن ثم يفقد الطاقة بعدة احتمالات منها:



١- ان ينتقل الجزيء الى المستوى الأرضي عبر انبعاث فوتون تتناسب طاقته مع فرق الطاقة بين المستويين الأرضي والمثار. وهذا الفوتون الذي نحصل عليه عبر الانتقال من (S<sub>1</sub>-S<sub>0</sub>) هو ما يطلق عليه الفلورة (Fluorescence) وتحدث ضمن فترة حدودها (10<sup>-8</sup> Sec).

٢- ان ينتقل الجزيء الى المستوى الأرضي باسترخاء غير مشع (Non Radiative Relaxation) والذي يعني فقدان الطاقة بسلسلة من الخطوات تتحول فيها طاقة الاثارة الى طاقة حركية عن طريق التصادم مع جزيئات أخرى. وينتج عن ذلك زيادة طفيفة في درجة الحرارة.

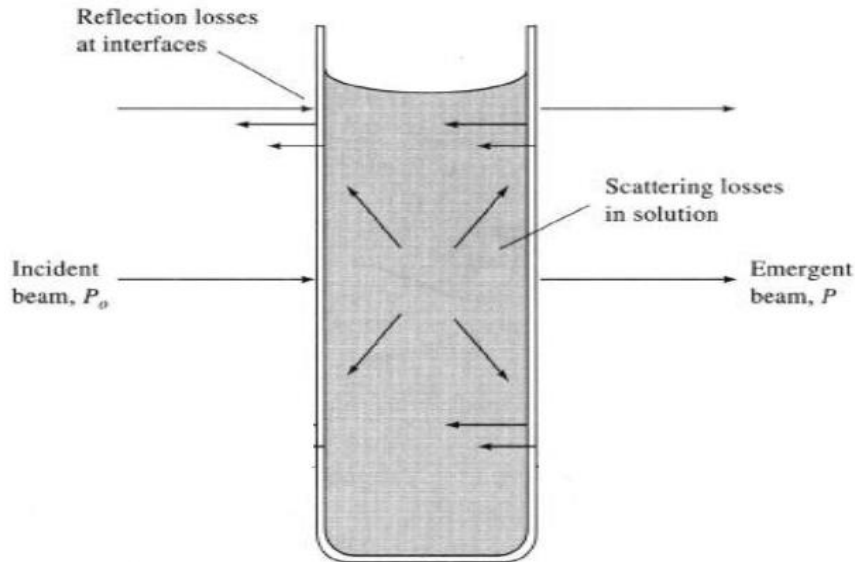
٣- او قد يحدث انتقال غير اشعاعي من الحالة الأحادية Singlet الى الحالة الثلاثية Triplet المناظرة وتسمى هذه النقلة بالعبور داخل المنظومة (Intersystem Crossing) ومن ثم يعود الجزيء من الحالة الثلاثية المثارة الى الحالة المنفردة المستقرة بانبعاث فوتون (اشعاع) تسمى هذه العملية بالفسفرة (Phosphorescence) وتحدث ضمن فترة حدودها ( $10^2 - 10^{-2}$  Sec) \*علاقة التفلور بالتركيز هي: -

$$F=P_0K(1-10^{-A})$$

$$F= \text{قوة الفلورة} = P_0 = \text{شدة الشعاع الساقط} = A = \text{الامتصاص}$$

### المحاضرة الخامسة/التحليل الكمي بامتصاص الاشعة الكهرومغناطيسية

إذا مررت حزمة اشعاع خلال اناء زجاجي يحتوي على محلول فان الحزمة الضوئية الخارجة من الاناء ستكون اقل من قوة الحزمة الأصل الساقطة وقد يعزى هذا النقصان الى انعكاس (هواء-زجاج) او التشتت (الدقائق العالقة في المحلول). وقد يكون السبب الرئيسي لنقصان قوة الاشعة النافذة هو امتصاص دقائق المحلول للطاقة الاشعاعية.

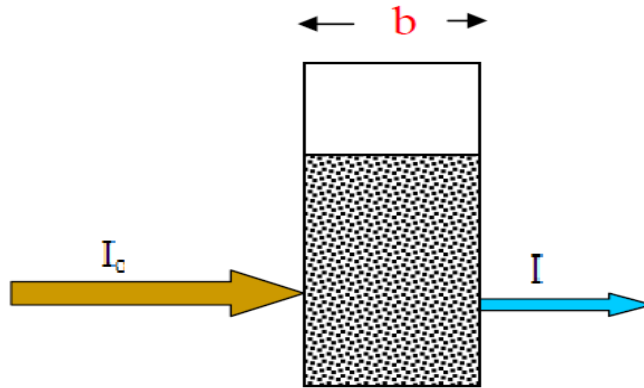


ففي حالة كون الشعاع الممتص هو الضوء المرئي فان الحزمة النافذة قد تظهر كلون متمم للون الممتص في داخل المحلول. وفي ادناه جدول يوضح اللون الممتص واللون المتمم له

اللون المتتامة	اللون الممتص	الطول الموجي (nm)
أخضر مزرق	أحمر	٦٥٠ - ٧٨٠
أزرق مخضر	برتقالي	٥٩٥ - ٦٥٠
أرجواني	أصفر مخضر	٥٦٠ - ٥٩٥
أحمر أرجواني	أخضر	٥٠٠ - ٥٦٠
أحمر	أخضر مزرق	٤٩٠ - ٥٠٠
برتقالي	أزرق مخضر	٤٨٠ - ٤٩٠
أصفر	أزرق	٤٣٥ - ٤٨٠
أخضر مصفر	بنفسجي	٣٨٠ - ٤٣٥

### العلاقة بين الامتصاص والنفاذية والتركيز (قانون بير-لامبرت)

عندما توجه اشعة متوازية أحادية اللون شدتها  $I_0$  بصورة عمودية على أحد وجهي الاناء وبعد مرورها بمسافة  $b$  خلال العينة التي تحتوي على  $N$  من الدقائق الماصة للإشعاع (ذرات او ايونات او جزيئات) تقل شدة الإشعاع النافذ  $I$  من الجهة الأخرى كما في الشكل ادناه: -



من الواضح ان شدة الاشعاع تتناقص كلما نفذ الى مسافة ابعد داخل الاناء ، وكذلك كلما كان عدد الدقائق الماصة للإشعاع (تركيز المادة) اعلى . ان التعبير الكمي لهذه العلاقة هو ما عرف بقانون بير – لامبرت والذي محتواه (ان الزيادة المتتابعة في عدد الجزيئات المتماثلة الماصة للإشعاع والواقعة في طريق حزمة من اشعاع احادي اللون تمتص أجزاء متساوية من الطاقة الاشعاعية التي تمر بها). وان العلاقة الرياضية لهذا القانون هي:

$$A = \epsilon b c$$

حيث ان (A) الامتصاص Absorbance و ( $\epsilon$ ) الامتصاصية المولية (Molar absorptivity) (C) التركيز المولاري (Mole/L)، هذا بالنسبة للماد معروفة الوزن الجزيئي اما المواد التي تكون طبيعتها ووزنها الجزيئي غير محددين فيعبر عن تركيزها (g/L) ويستعاض عن ( $\epsilon$ ) بالثابت (a) ويعرف بالامتصاصية النوعية (Specific Absorptivity) فتصبح العلاقة كالآتي:

$$A = abc$$

\*اما النسبة المئوية للشفاع النافذ فتحسب من خلال المعادلة:

$$T\% = \frac{I_t}{I_0} * 100$$

T=النفاذية، ويمكن ربط النفاذية مع الامتصاصية من خلال المعادلة الآتية:

$$A = -\log T = \log \frac{1}{T} = \log \frac{I_0}{I_t} = \epsilon b c$$

\*واجب اثبت صحة العلاقة:  $A = 2.00 - \log T\%$

\*اهم الأمور التي يجب اخذها بنظر الاعتبار حتى يكون قانون بير-لامبرت صحيح هي:

١- ان الاشعاع الساقط هو اشعاع احادي اللون.

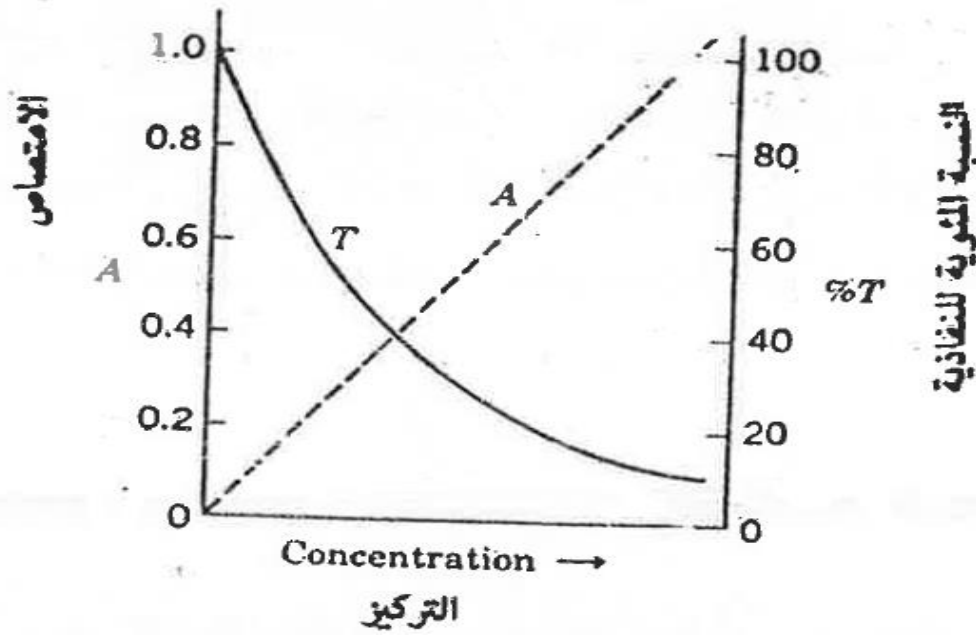
٢- الدقائق الماص للاشعاع تتصرف بصورة مستقلة فيما بينها في عليا الامتصاص.

٣- الامتصاص يحدث في مقطع عرضي منتظم الابعاد

٤- الانحلال الطاقى سريع جدا بحيث لا يحصل تفلور

٥- ان معامل الانكسار للمحلول لا يتوقف على التركيز (وهو امر غير صحيح في التراكيز العالية)

\*في الشكل ادناه يوضح العلاقة بين الامتصاص او النسبة المئوية والتركيز:



أمثلة على قانون بير - لامبرت:

١. احسب امتصاص محلول إذا عرفت أن النسبة المئوية للنفاذية (%T) عند  $450nm$  يساوي

$$80\% \quad (i)$$

$$100\% \quad (ii)$$

الحل:

$$A = 2 - \log \%T \quad (i)$$

$$A = 2 - \log 80 = .09$$

$$A = 2 - \log 100 = \text{zero} \quad (ii)$$

٢. احسب معامل الامتصاص absorptivity "a" لمحلول تركيزه،  $5.0mg/l$  وامتصاصه = 0.4 علما

بأن عرض الخلية  $2.0cm = b$

$$A = abc \quad \text{الحل:}$$

$$a = \frac{A}{bc}$$
$$= \frac{0.4}{(2.0cm) \times 5.0mg/l}$$

$$= 4.0 \times 10^{-2} l \text{ mg}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

٣. احسب تركيز محلول الكوبالت  $Co(H_2O)_6^{2+}$  علماً بأن امتصاصه = 0.2 في الطول الموجي  $530nm$

ومعامل الامتصاص الجزيء =  $10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  وعرض الخلية =  $1.0cm$

الحل:

$$A = \epsilon b c \quad \text{بما أن}$$

$$c = \frac{A}{\epsilon b}$$

$$= \frac{0.2}{(10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})(1.00 \text{ cm})} = 2 \times 10^{-2} \text{ M}$$

٤. لديك محلولاً للبرمنجنات مجهول التركيز " $c_u$ " ويعطي امتصاصاً  $A_u=0.5$  عند  $525\text{nm}$  ، فاذا عرفت ان محلولاً آخر للبرمنجنات بتركيز  $c_s=1.0 \times 10^{-4} \text{M}$  يعطي امتصاصاً  $A_s=0.20$  عند  $525\text{nm}$  فاحسب التركيز المولاري للمجهول.

الحل:

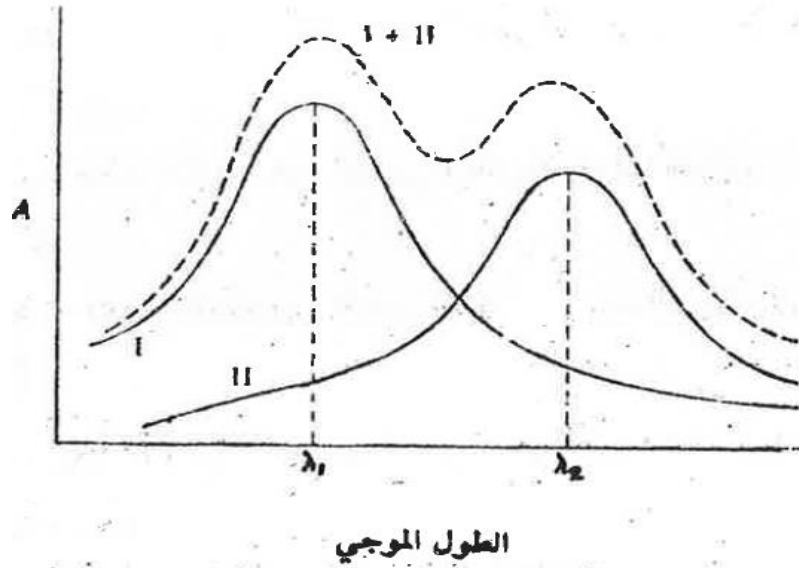
$$\frac{A_u}{A_s} = \frac{\epsilon b c_u}{\epsilon b c_s}$$

$$\frac{A_u}{A_s} = \frac{c_u}{c_s} \quad c_u = \frac{A_u}{A_s} c_s$$

$$C_u = \frac{0.5}{0.2} \times 1.0 \times 10^{-4} \text{M} = 2.5 \times 10^{-4} \text{M}$$

**المحاضرة السادسة/ تطبيقات قانون الامتصاص العام لبيير على الأنظمة متعددة المكونات**

عندما يحتوي محلول على أكثر من مادة واحدة لها القابلية على امتصاص الشعاع. فان ما يمتصه المحلول هو نتاج مجموع امتصاص المواد كل على حدة عند طول موجي محدد.



لذلك فان امتصاص المزيج (I + II) سيكون مجموعة امتصاص المنحنين عند اطولهما الموجية المعنية لأعظم امتصاص  $(\lambda_1, \lambda_2)$ ، وبذلك يمكن وضع المعادلتين الاتيتين:

$$A^{\lambda_1} = A_1^{\lambda_1} + A_{11}^{\lambda_1} = \epsilon_1^{\lambda_1} bc_1 + \epsilon_{11}^{\lambda_1} bc_{11} \quad \text{وعند } \lambda_1 \quad \text{1}$$

$$A^{\lambda_2} = A_1^{\lambda_2} + A_{11}^{\lambda_2} = \epsilon_1^{\lambda_2} bc_1 + \epsilon_{11}^{\lambda_2} bc_{11} \quad \text{وعند } \lambda_2 \quad \text{2}$$

تحسب الامتصاصية المولية بتعين طيف الامتصاص لمحلول معروف التركيز لكل مكون من مكونات المزيج. وفي مثل هذه الحالة يمكن إيجاد تركيز المكونين أي  $(c_1, c_2)$  في المزيج بحل المعادلتين 1, 2 حلا انيا بعد معرفة قيم  $A^{\lambda_1}, A^{\lambda_2}$  للمزيج وقيم  $\epsilon$  الأربعة. وبصورة عامة يمكن القول ان مقدار الامتصاص لمزيج يتكون من أكثر من مكون عند طول موجي معين قدره  $(\lambda)$  يكون



$$A^{\lambda} = \sum_n A_n^{\lambda} = b \sum_n \epsilon_n^{\lambda} c_n$$

مثال / تم قياس اللامتصاص لثلاثة محاليل هي (z) و(y) والمحلول الثالث هو مزيج منهما . المطلوب حساب تركيز (z) و(y) في المزيج بفرض استعمال خليه امتصاص طولها واحد سنتيمتر من المعلومات المدرجه في الجدول ادناه :

المحلول	A <sup>476</sup>	A <sup>670</sup>
0.001 M (Y)	0.9	0.7
0.01 M (Z)	0.15	0.65
(Z + Y)	1.65	1.65

الحل / نقوم بحساب  $\epsilon$  لكل من Y,Z في الطولين الموجيين

$$A_Y^{475} = \epsilon_Y^{475} b c_Y$$

$$\epsilon_Y^{475} = \frac{0.9}{0.001 * 1} = 900$$

$$\epsilon_Y^{670} = \frac{0.2}{0.001 * 1} = 200$$

$$\epsilon_Z^{475} = \frac{0.15}{0.01 * 1} = 15$$

$$\epsilon_Z^{670} = \frac{0.65}{0.01 * 1} = 65$$

وللمزيج مجهول التراكيز

$$1.65 = 900 * 1 * C_Y + 15 * 1 * C_Z \dots\dots\dots \text{at } 475 \text{ nm} \dots\dots\dots 1$$

$$1.65 = 200 * 1 * C_Y + 65 * 1 * C_Z \dots\dots\dots \text{at } 670 \text{ nm} \dots\dots\dots 2$$

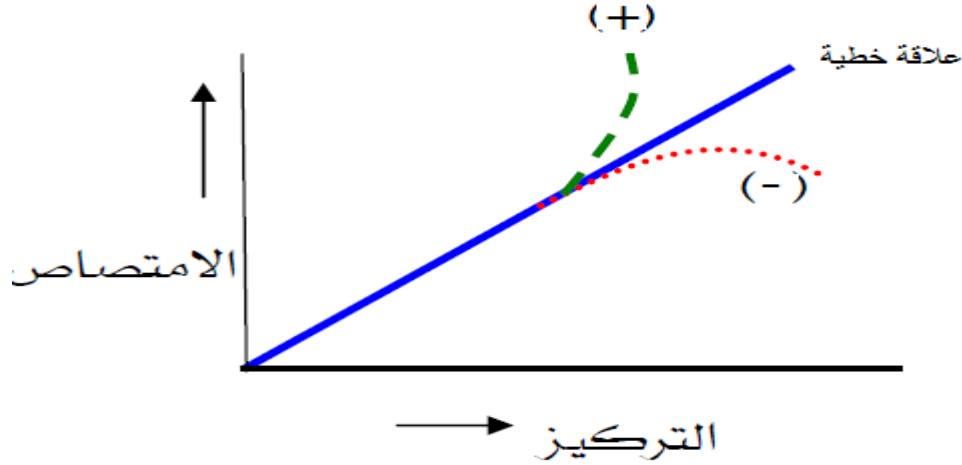
بحل المعادلتين أعلاه أنيا

$$C_Y = 2.45 * 10^{-3} \text{ M}$$

$$C_Z = 1.78 * 10^{-2} \text{ M}$$

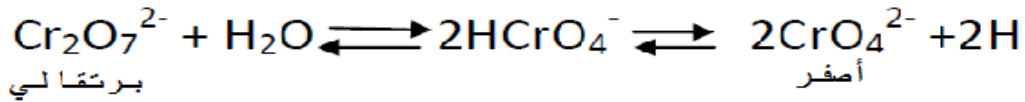
### \*الحيود عن قانون بير-لامبرت

المحاليل المخففة تحقق علاقة بير، بينما يلاحظ عادة الحيود عن هذه العلاقة في حالة المحاليل المركزة كما في الشكل ادناه:



\*حيث يلاحظ من الشكل حيود موجب (+) وحيود سالب (-) ولهذا الحيود أسباب متعددة منها:

أ-عوامل كيميائية: تعزى عدم مطاوعة القانون كيميائيا الى تداخل جزيئات المذاب مع بعضها او نتيجة تفاعل جزيئات المذاب مع المذيب. كما ان الجزيئات غير المتأينة تمتص في طول موجي يختلف عن الطول الموجي الذي تمتص فيه الايونات الناتجة منها. ومن الأمثلة المعروفة عن هذه الحالة هو امتصاص حامض النتريك غير المتأين بينما تظهر ايونات النترات  $NO_3^-$  امتصاصا مختلفا. وكذلك تحول محلول داي كرومات البوتاسيوم غير منظم حامضيا الذي يوجد في حالة التوازن التالية: -



تختلف قيمة  $\epsilon$  والطول الموجي وكذلك طيف الامتصاص لكل من  $Cr_2O_7^{2-}$  (البرتقالي) عما هي ل  $CrO_4^{2-}$  (الاصفر). وهناك عوامل كيميائية أخرى منها تأثير الزمن على ألوان بعض المحاليل الممتصة للشعاع وكذلك تأثر بعض المواد بدرجة الحرارة.

ب- عوامل الية: لهذه الأخطاء عدد من الأسباب منها: ١- تصميم الجهاز ٢- ثبات شدة مصدر الاشعاع ٣- الاشعاع الضال الذي يصل المكشاف ٤- التغير في حساسية المكشاف ٥- اللادقة في تنظيم موقع الخلية ٦- عرض شق الخاص بدخول الاشعاع. هناك عاملا مهم يفوق بقية العوامل التي ذكرت بهذا الصدد هو تأثير الاشعة متعددة الطول الموجي ونلاحظ خضوع تام عندما يكون الاشعاع المستخدم احادي الطول الموجي. ان الأجهزة التي تمرر حزمة الاشعاع متعدد الطول الموجي (حزمة عريضة) تسبب انحرافا عن قانون بير ويزداد هذا الانحراف بازدياد عرض الحزمة على العكس من الأجهزة التي تمرر شعاع احادي الطول الموجي مطاوعة أكبر للقانون بير.

\*يمكن تلافي قسم من هذه الأخطاء بأجراء عملية معايرة للمحلول الخلب (Blank) او محلول (Reference) المرجع قبل اجراء القياس للمادة المعنية بالقياس (Analyte)

## المحاضرة السابعة/ أجهزة القياس الطيفي ومكوناتها

### Instrumentation for Spectrophotometry and Its Components

يمكن تصنيف الأجهزة الخاصة بقياس الامتصاص الاشعة الى ثلاثة أصناف:

#### ١- أجهزة المقارنة المرئية Visual Comparator

وتستعمل في هذه الاجهزة العين المجردة للمقارنة بين امتصاص محلولين أحدهما المحلول المجهول مع المحلول القياسي وتجري المقارنة باستخدام انابيب نسلر ومقارن ديوبسك وتمتاز هذه الطريقة برخص ثمنها وسهولة استعمالها. ونتائجها تقريبية.

\*اهم أسباب عدم دقة قياسات أجهزة المقارنة المرئية هي:

١- عدم تنظيم الإضاءة عند المعايرة ودخول الضوء الاعتيادي من الجوانب وعدم نظافة الجهاز

٢- الخطأ الناتج عن عين الفاحص نتيجة تعب عينه.

٣- الخطأ المتسبب عن المحلول وطريقة تحضيره او تعكر أحد المحلولين او وجود بعض الايونات الغريبة.

٤- عدم انطباق قانون بيبير لعدم قدرة الأجهزة على عزل حزمة ضيقة جدا من الطول الموجي.

#### ٢- أجهزة القياس اللوني Colorimeters

تستخدم للقياس في المنطقة المرئية وتمتاز هذه الأجهزة باستخدامها المرشحات للسيطرة على الطول الموجي واستخدام خلايا الضوئية للكشف عن الامتصاص بدل العين الجردة.

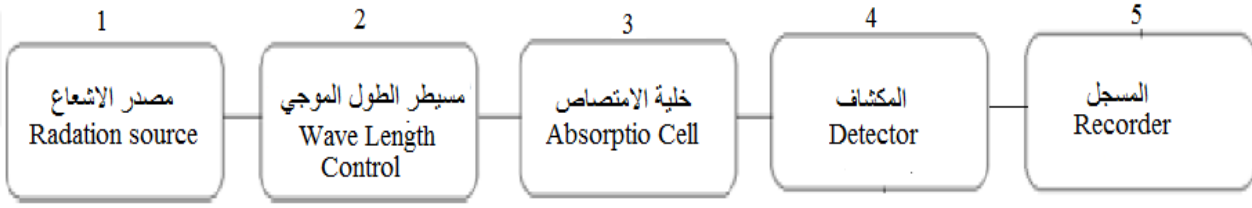
#### ٣- أجهزة القياس الطيفي Spectrophotometers

وهي أجهزة تقيس امتصاص الاشعاع الكهرومغناطيسي كدالة للطول الموجي وهي تشابه أجهزة القياس اللوني ولكنها أكثر تطور وكفاءة من خلال السيطرة والتحكم بالطول الموجي المطلوب.

#### مكونات وتركيب أجهزة القياس الطيفي

تستند طرائق القياس الطيفي على ظواهر الامتصاص او الانبعاث او التآلق او الاستطارة

\*يتألف جهاز القياس الطيفي من خمسة مكونات أساسية هي:



**١-مصدر الاشعاع:** يتكون مصدر الطاقة الاشعاعية من مواد يمكن اثارها لمستويات طاقة عالية باستخدام جهد عالي او تسخين عالي بحيث تقوم هذه المواد عند العودة الى حالة الاستقرار بانبعث فوتونات ذات طاقة تمثل الفرق بين المستويين. ومن مواصفات مصدر الاشعاع الجيد:

١-يعطي طيفيا مستمر يحتوي على جميع الاطوال الموجية في منطقة استخدامه

٢-ان يكون ذا شدة ثابتة ضمن مدى الاطوال الموجية في منطقة استخدامه تجعل من السهل تحسسه وقياسه وكذلك تكون شدته ثابتة طوال مدة القياس.

ومن مصادر الشعاع ما يلي:

**\* المصادر المولدة للأشعة فوق البنفسجية:**

من أكثر هذه المصادر استخدام هما مصباح الهيدروجين ومصباح الديتريوم الذي يبعثان اشعاع مستمر في المنطقة المحصورة (160-375 nm) ويتكونان من انبوبة زجاجية الشكل تحتوي على الهيدروجين او الديتريوم تحت ضغط واطئ. ويمتاز مصباح الديتريوم عن مصباح الهيدروجين بانه يبعث اشعاع مستمر ذا شدة اعلى من مصباح الهيدروجين. وكما يمكن استخدام مصباح تفريغ الزينون ضمن منطقة الاشعة ما فوق البنفسجية حيث ينتج اشعاع ذو شدة عالية الا انه ليس مستقر في نفس المنطقة أعلاه. وكما انه يبعث اشعاعا مرئيا قد يؤثر في تطبيقات المنطقة ما فوق البنفسجية.

**\* المصادر المولدة للأشعة المرئية:**

ومن اهم هذه المصادر هو مصباح التنكستن الذي يبعث اشعاع متصل في المنطقة المحصورة بين (320-2500 nm) ويشمل منطقة ما تحت الحمراء القريبة أيضا إضافة للمنطقة المرئية وهو أكثر استخدام من غيره. ومن مصادر المولدة للإشعاع المرئية هو قوس الكربون الذي يولد اشعاعا مرئيا أكثر شدة ن مصباح التنكستن الا ان استعماله محدود.

## \*المصادر المولدة للأشعة ما تحت الحمراء

ان معظم هذه المصادر تعتمد على تسخين الاجسام الصلبة ومن امثلتها متوهج نيرنست الذي يبعث اشعاعا متصلا في المدى المحصور ( $0.4-20 \mu m$ ) ويمتاز بشدة عالية ويحتاج الى تهوية اثناء اشتغاله. ومصدر كلوبر الذي يبعث اشعاعا متصلا في المدى المحصور بين ( $1-40 \mu m$ ) ويمتاز بثباته الا انه يحتاج الى التبريد. ومن المصادر الأخرى هي مصدر النيكروم ومصدر الروديوم والتي تكون بشكل اسلاك حلزونية وتكون شدتها اوطأ من مثيلاتها أعلاه (نيرنست/كلوبر) ويكون عمرها أطول لذلك تستخدم في الأجهزة الطيفية الرخيصة الثمن.

## 2-مسيطر الطول الموجي Wave Length Control

يقوم هذا الجزء من أجهزة القياس بعزل الاطوال الموجية دون غيرها والسيطرة على عرض الحزمة الضوئية التي تصل من مصدر الاشعة. لان انتخاب حزمة ضيقة من الاشعة او اختيار اشعاع احادي الطول الموجي يعود بالمنافع التالية:

أ-ازدياد مطاوعة القياسات الطيفية لقانون بيير. لان الشعاع الممكن امتصاصه في هذه الحالة هو الذي سيتم قياسه فقط.

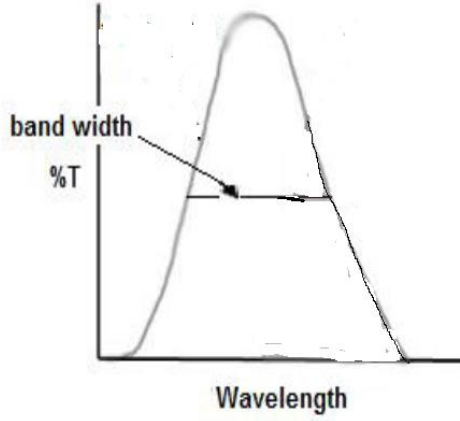
ب-ان استعمال حزمة ضيقة من الشعاع يستبعد تأثير تداخلات العناصر الأخرى التي يمكن ان تمتص بعض الاطوال الموجية في حالة استعمال حزمة عريضة.

ج-باستعمال حزمة ضيقة جدا من الاشعاع يمكن قياس ذروة الامتصاص.

\*يوجد نوعان من مسيطرات الطول الموجي المرشحات وموحدات اللون

## المرشحات Filters

هي التي تسمح بنفاذ اطوال موجية معينة في حين تمتص الاطوال الموجية الأخرى. وتوصف كفاءة المرشحات بعرض الحزمة الفعال او المؤثر Effecting Band Width والذي يعرف بانه مدى الطول الموجي الذي تكون ضمنه قيمة النفاذية نصف قيمتها العظمى على الأقل، وكلما قل عرض الحزمة المؤثر ازدادت كفاءة المرشح ويتراوح عرض الحزمة بين ( $20-50 \text{ nm}$ ).



\*ويوجد نوعان من المرشحات:

١-مرشحات امتصاص وهي عبارة عن زجاج ملون تستخدم لاختيار الاطوال الموجية في المنطقة المرئية وتصنع من قطع زجاجية ملونة توضع فيها صبغة عالقة من الجلاتين. تكون كقائتها اقل من مرشحات التداخل حيث انها تمرر 35% من الطاقة الساقطة عليها أي انها تمتص جزءا من الاشعة المطلوبة ولها عرض حزمة مؤثر يتراوح (20-250 nm).

٢-مرشحات التداخل: وهي أكثر تطور من مرشحات الامتصاص وتعتمد في عملها على مبدأ التداخلات البصرية. وبإمكانها قياس عرض حزمة تصل الى 10nm وتستخدم في المناطق الثلاثة المرئية وما فوق البنفسجية وما تحت الحمراء. وتصنع من صحتين من مادة معدنية وتطلى بهما من الداخل ثم تغطى طبقة الفضة بمادة عازلة مثل فلوريد الكالسيوم او المغنسيوم وتحصر هذه الافلام الثلاثة بين صفيحتين من الزجاج.

\*بشكل عام من مساوئ استخدام المرشحات هو عدم حساسيتها لكثير من الامتصاصات لأنها تعزل حزمة عريضة نسبيا وبالتالي لا يمكن إيجاد منحي حقيقي للامتصاص وعندئذ عدم انطباق لقانون بيير لان الامتصاص الظاهري لا يتغير مع التركيز فقط وانما يتغير من جهاز الى جهاز.

### موحد اللون MonoChromator

وهو أداة يمكن بواسطتها عزل حزم مختارة ذات اطوال موجية محددة ويتم التحكم في ذلك بصورة يدوية او اوتوماتيكية. وبصورة عامة أي موحد لوني يتكون من:

١-شق لدخول الاشعاع من المصدر

٢-عدسة او مرآة لتسديد الاشعة

٣-وسيلة لتفريق الاشعة وهي اما موشور او محرز

#### ٤- عدسة لتركيز البؤري

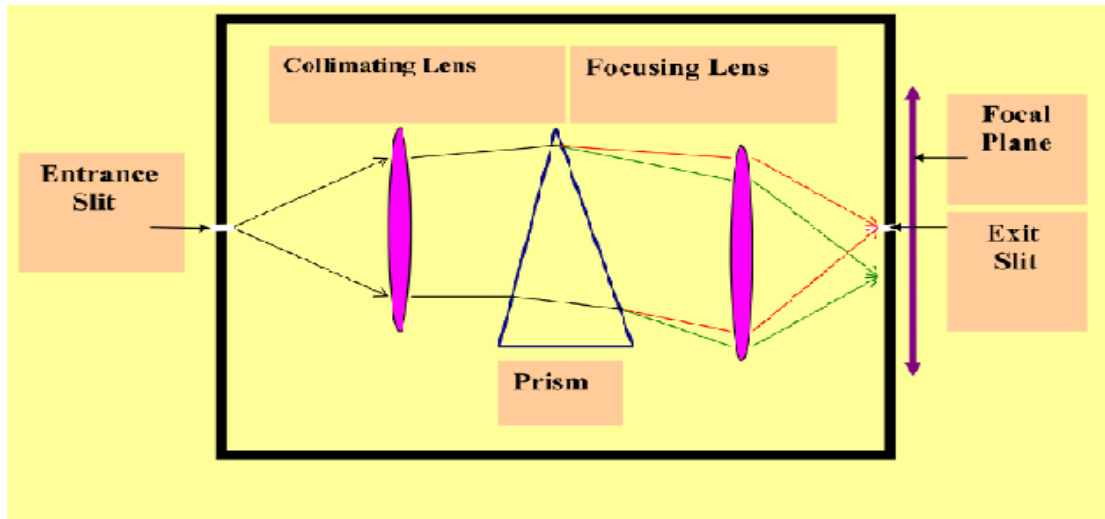
#### ٥- شق لخروج الاشعاع

\*يوجد نوعان من الموحدات اللوني:

أ-الموشور **Prism**: وهو أداة تقوم بفصل الاشعاع الى حزم ضيقة جدا ذات اطوال موجية محددة وتكون خارجة بزوايا مختلفة ويصنع الموشور من مواد شفافة. ويوصف الموشور بانه ذو تفريق عالي للحزم الموجية حينما تكون قيمة تشتته الزاوي  $d\theta/d\lambda$  على أعظمها.

$$d\theta/d\lambda = d\theta/d\eta \times d\eta/d\lambda$$

$d\theta/d\eta =$  التغير في زاوية الانحراف بالنسبة لمعامل الانكسار



\*وتصنع المواشير المستخدمة في المنطقة ما فوق البنفسجية من مادة السليكا اما في المنطقة المرئية وما تحت الحمراء القريبة فتصنع من الزجاج اما الموشور المصنوع من KBr و NaCl و CsBr فيكون ملائم للمنطقة ما تحت الحمراء.

\*كما ان هناك وضعيتان لنصب الموشور هما موشور ذي زاوية  $60^0$  درجة والمعروف بموشور كورنو والذي يتألف من نصفي من ملسوقين من الكوارتز الأول ميامن (فعالية البصرية +) والأخر مياسر (-) ان فائدة لصق النصفين معا لاستبعاد استقطاب الاشعة.

اما الوضعية الثاني للموشور هو ذي زاوية  $30^0$  ويعرف بموشور ليترو والذي يكون جداره الخلفي على شكل مرآة مطلية بالألمنيوم



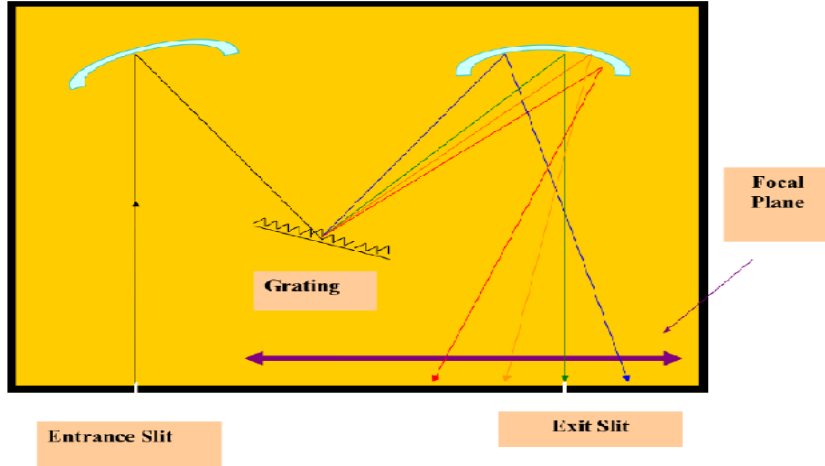
\*للمواشير مساوي منها:

١-تأثر درجة التشتت بتغير الاطوال الموجية

٢-تأثر مادة صنع الموشور بالإشعاع المار عليه. اذ تبين ان مادة الموشور قد تمتص بعض الاشعاع.

٣-تتأثر مادة الموشور بالعوامل الجوية (درجة الحرارة وبخار الماء) مما يضعف كفاءة عملها

## ب-المحز Grating



هو عبارة عن لوح شفاف يتكون من عدد كبير من الاخاديد المستقيمة والمتوازية على سطح صقيل ويتطلب المحرز في صنعه مهارة ودقة عالية وهو غالي الثمن ويحتوي (1 mm) من المحرز المستخدم في المنطقة المرئية وما فوق البنفسجية على ( 2000-6000 أخدود) بينما في المنطقة ماتحت الحمراء على (20-30 اخدود) في (1 mm)

\*يوجد نوعان من المحزرات هما:

١-محز نفاذ: حيث نفاذا للإشعة الساقطة عليه وتكون الاخاديد فيه محفورة على سطح زجاجي او اي مادة أخرى تسمح بنفاذ الاشعاع.

٢-محز انعكاس: وهو اكثر شيوعا في الاستخدام من المحرز النفاذي حيث ينعكس الاشعاع الساقط عليه ويصنع هذا المحرز بتحزيز سطح معدن لماع او فلم رقيق من الالمنيوم.

\*\* يتفرق الشعاع الساقط على أي من الاخاديد في المحرز وينتشر بزوايا واتجاهات مختلفة ويعبر عنها رياضيا:

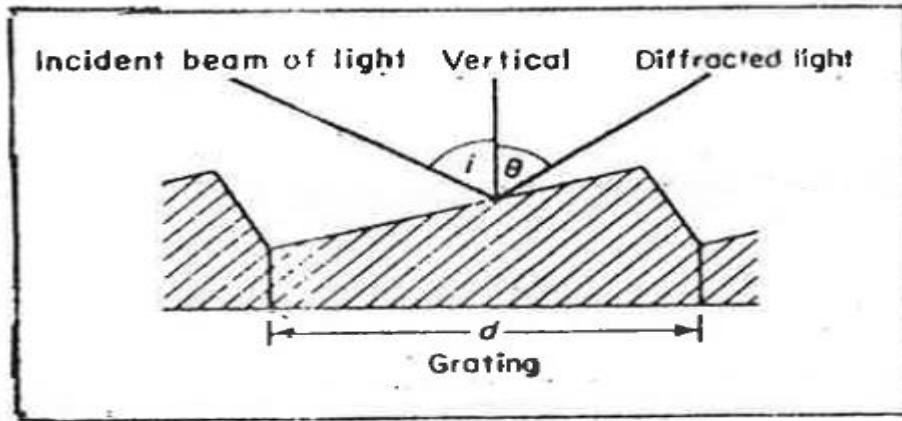
$$n\lambda = d (\sin i \mp \sin \theta)$$

$n$ =رتبة الاشعاع وهو عدد صحيح  $\lambda$ =الطول الموجي  $d$ =المسافة بين اخودين

$i$ =زاوية سقوط الاشعاع  $\theta$ =زاوية انكسار الاشعاع

\*وتستعمل الإشارة السالبة (-) حينما يكون زوايتا السقوط للاشعاع وزاوية الانكسار على جانب واحد من العمود

\*وعندما تكون زاوية السقوط ( ) فعندها تكون  $n\lambda = d \sin \theta$



### \*فوائد المحرز

- ١-التشتت يكون ثابت مع الطول الموجي
- ٢-يمكن الحصول على اعلى درجة تفريق في المحرز باختيار قيمة  $d$
- ٣-لايعتمد التفريق بواسطة المحرز على مادة صنعه كما في الموشور وانما يعتمد على شكله الهندسي.
- ٤-باستخدام المحزرات العاكسة ليس هناك فقدان في الاشعاع
- ٥-تكون المحزرات اقل تأثر بدرجة الحرارة وبخار الماء.

### قدرة المحرز على الفصل:

$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = nN$$

$R =$  قدرة المحرز على الفصل  $\lambda^{-1} =$  معدل الطول الموجي للطولين الموجيين المفصولين

$\lambda =$  الفرق بين الطولين الموجيين  $n =$  رتبة الاشعاع  $N =$  العدد الكلي للاخايد

مثال / ما طول المحرز الذي يحتوي السنتمتر منه على 500 الذي يمكن عن طريقه عزل خطي الصوديوم D- 589.5 nm عن للرتبه الاولى من الاشعاع .

الحل /

$$R = \frac{\lambda^{-1}}{\Delta\lambda} = \frac{589.25}{0.5} = 1178.5$$

وعليه فان  $1178.5 = Nn$

وبما ان الرتبة هي الاولى سيكون عدد الاخايد الكليه مساويا الى 1178.5 اخدود

لذا سيكون طول المحرز يساوي

$$\frac{1178.5}{500} = 2.365 \text{ cm}$$

## المحاضرة الثامنة/

### 3- حاويات (خلايا) النموذج Sample containers

وهي الاوعية التي توضع فيها المادة المعرضة للفحص او المذيب وتكون على اشكال هندسية مختلفة حسب الحالة الفيزيائية للمادة وحسب هندسة تصميم الجهاز. ويجب ان تصنع من مواد تسمح بمرور الطيف في المنطقة التي يجري فيها التحليل. فمثلا يستخدم الكوارتز او السليكا في المنطقة ما فوق البنفسجية بينما يستخدم الزجاج او البلاستيك للقياس في المنطقة المرئية. وتستخدم خلايا مصنعة من بلورات  $CaF_2$  و  $KBr$  و  $NaCl$

\*ويفضل استخدام خلايا الامتصاص المضلعة على الخلايا الدائرية لكي تكون حزمة الشعاع الساقطة بشكل عمودي تماما على وجه الخلية لتقليل الخسارة في الاشعة الناتجة من الانعكاس والانكسار. ويتراوح سمك الخلايا من (1-10 cm) ويلزم تنظيف منافذ دخول و نفاذ الاشعة لهذه الخلايا. ويجب ان تكون خلية البلاستيك مشابهة لخلية النموذج.

### ٤- المكشافات Detectors

يعمل المكشاف على قياس شدة الشعاع النافذ من النموذج ويعتمد عمله على امتصاص طاقة الفوتونات وتحويلها الى اشارة كهربائية. او حرارية يمكن تحسسها وقياسها. ويجب توفر المتطلبات التالية في المكشاف المستعمل:

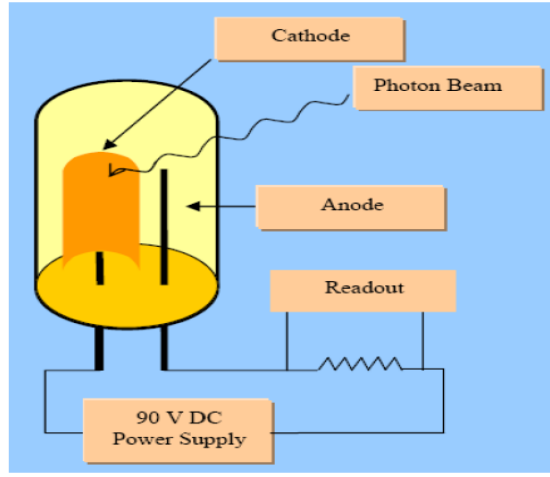
- ١- تتناسب الاشارة الناتجة منه طرديا مع كمية الاشعاع الساقط عليه.
- ٢- حساسية عالية
- ٣- الاستجابة خلال فترة زمنية قصيرة جدا ولمدى واسع من الاطوال الموجية.
- ٤- ثباتية عالية
- ٥- اصدار اشارات الكترونية من السهولة تكبيرها.
- ٦- يفضل المكشاف ان لا يتأثر بالأحوال الجوية مثل درجة الحرارة او الرطوبة وغيرها

أنواع المكشافات

\*مكشافات المنطقة ما فوق البنفسجية والمرئية: وتعتمد على ظاهرة التأثير الكهروضوئي (أي انبعاث الالكترونات) ومن انواعها

#### أ-الانابيب الضوئية Phototubes

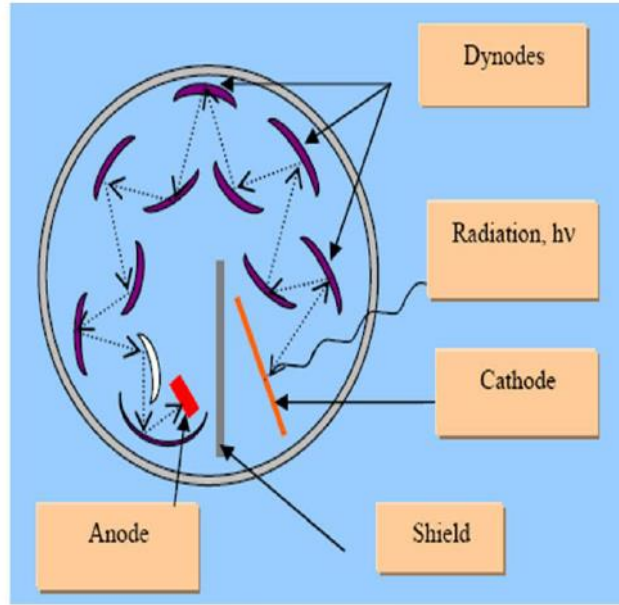
يتكون الانبوب الضوئي من غلاف زجاجي مفرغ (مزود بنافاذة من الكوارتز) يحتوي على كاثود بشكل نصف أسطوانة مطلية بمادة ذات ميل كبير لفقدان الالكترونات. اما الانود فهو سلك فلزي يعمل على جمع الالكترونات المنبعثة من الكاثود بسبب الاشعاع



ان مبدأ عمل هذا النوع هو انه عند سقوط حزمة من الاشعة على الكاثود سوف تتحرر منه الالكترونات وتتجذب تلقائيا نحو الانود محدثة تيار كهربائي بين القطبين، تتناسب قوة هذا التيار مع شدة الاشعة والتي تتناسب بدورها مع تركيز المادة المراد تحليله

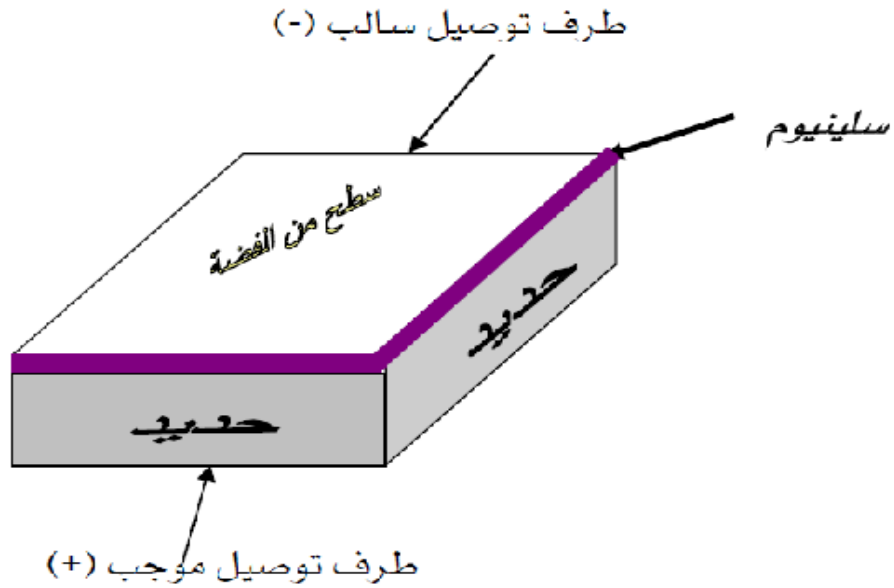
#### ب-الانابيب الضوئية المضاعفة Photomultiplier Tubes

وهي من أكثر الكواشف استعمالا وتتميز بمضاعفتها للتيار الناتج وشدة حساسيتها واستقراريتها العالية. ويمكن بواسطتها قياس الاشعاعات الواطئة. حيث يتم تضخيم التيار في انبوب المضاعفة الضوئية بالاستفادة من ظاهرة الانبعاث الالكتروني المتلاحق. فعند تعجيل الالكترون المتحرر من الكاثود بتأثير مجال كهربائي سوف يكتسب طاقة أكثر ويعمل بدوره على تحرير الكترونات جديدة من سطح اخر قابل على تحريرها عندما يسقط عليه. وبتعجيل الالكترونات المتحررة هذه باتجاه سطح اخر ينتج انطلاق الالكترونات وبعد تسع مراحل من المضاعفة يضاعف الفوتون الواحد بمقدار  $(10^6-10^7)$  بفعل وجود الداينودات (Dynods) وهي صفائح حساسة لبعث الالكترونات.



### ج-الخلية الضوئية الفولتائية Photovoltaic cell

وتستخدم لكشف وقياس اشعاع المنطقة المرئية وتبدي اعلى استجابة عند ( ) وتتنخفض هذه الاستجابة مع زيادة الطول الموجي. وتتكون الخلية الضوئية الفولتائية من قطب ساند من الحديد يرسب فوقه طبقة من مادة شبه موصلة السلينيوم ثم تغطي هذه الطبقة بفلم رقيق من فلز جيد التوصيل مثل الفضة والذي يكون قطب جامع للإلكترونات وتحاط هذه الطبقة بطبقة من الزجاج تحيطها طبقة من مادة بلاستيكية للمحافظة عليها. وان مبدا عمل الخلية يعتمد على حصول تيار كهربائي يتناسب مع عدد الفوتونات التي تصطدم بسطح شبه موصل (عمل اشباه الموصلات) وتتراوح قيمة التيارات الناتجة عادة بين (10-100) مايكروامبير.



### مكشافات ما تحت الحمراء Infrared Detectors

وهي على نوعين تبعاً لطاقة اشعاع منطقة ما تحت الحمراء

#### ١- مكشافات منطقة ما تحت الحمراء القريبة

أ- يمكن استخدام مكشافات المنطقة المرئية وما فوق البنفسجية عند الاطوال الموجية القصيرة  
(0.75-1.2  $\mu\text{m}$ )

ب- خلايا الموصلات الضوئية Photoconductors cells عند الاطوال الموجية القريبة (-0.75-  
(4.5  $\mu\text{m}$ )

#### ٢- مكشافات منطقة ما تحت الحمراء الوسطى والبعيدة

هذه المكشافات تختلف عن المكشافات السابقة لان طاقة فوتونات IR الوسطى والبعيدة غير قادرة على انبعاث الالكترونات من سطوحها. وهنا يتطلب الامر استخدام مكشافات لتحويل طاقة الفوتونات الممتصة الى طاقة حرارية. وهذا النوع من المكشافات يتحسس لمدى واسع من الاطوال الموجية (2.5-1000  $\mu\text{m}$ ) ومنها:

#### أ- مكشاف المزوج الحراري Thermocouple Detector

وهو شائع الاستعمال في معظم أجهزة IR ويستند عمله على ظاهرة بلتير (Peltier effect) والتي تعني تولد جهد اتصالين لمعدنين مختلفين عندما يكونان في درجتى حرارة مختلفة حيث ينشأ فرق جهد كهربائي بين الوصلة الساخنة والباردة

## ب-البولوميتر Bolometer

هو محرار مقاومة. حساس جدا يستخدم لكشف وقياس الاشعاعات الحرارية الضعيفة ويستند في عمله على التغير الكبير نسبيا في مقاومته كدالة لدرجة الحرارة.

## ج-مكشاف كولي Golay Detector

عبارة عن محرار غازي حساس يرتكز عمله على ازدياد ضغط الغاز المحصور (غاز الزينون) داخل المكشاف نتيجة ارتفاع درجة حرارة الغاز بتأثير الاشعاع وتتحول الزيادة في ضغط الغاز الى إشارة كهربائية.

## د-المكشاف الكهربائي الحراري Pyroelectric Detector

يستند عمل هذا المكشاف على صفة امتلاك بعض البلورات (تيتانات الباريوم) عزم ثنائي القطب حساس للحرارة. أي تحول طاقة الاشعاع الى طاقة حرارية تغير بدورها من المسافات للشبكة البلورية للبلورات يقود الى تغير تلقائي في الاستقطاب الكهربائي للبلورة. وبذا يمكن الحصول على إشارة تعتمد على قيمة الاشعاع الواصل الى البلورة.

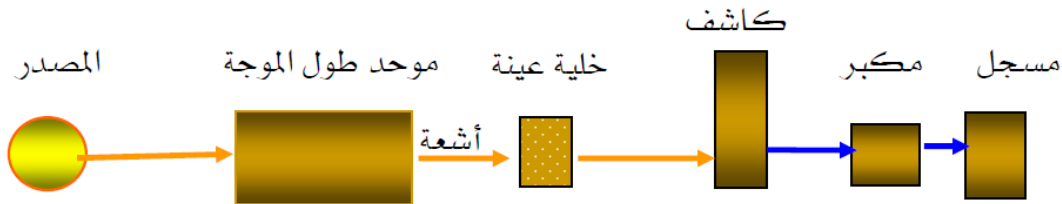
## هـ-المسجل Recorder

هو الجزء الذي يحول الإشارات (التغيرات) الواردة من المكشاف الى كميات مناسبة يمكن الاستفادة منها في التحليل كأن تقرأ على شكل امتصاص او نسبة مئوية للنفاذية %T وقد يكون المسجل على شكل مقاييس ضوئية تعطي ارقامها بإشارات ومضية او على شكل مسجل خطي اوتوماتيكي.

\*أنواع أجهزة القياس الطيفي:

## أ-نظام احادي الشعاع Single Beam

يوجد في هذه الأجهزة مسار واحد للأشعة من مصدر الضوء الى وحدة القياس، ويتم تشغيل الجهاز على طول موجي معين.

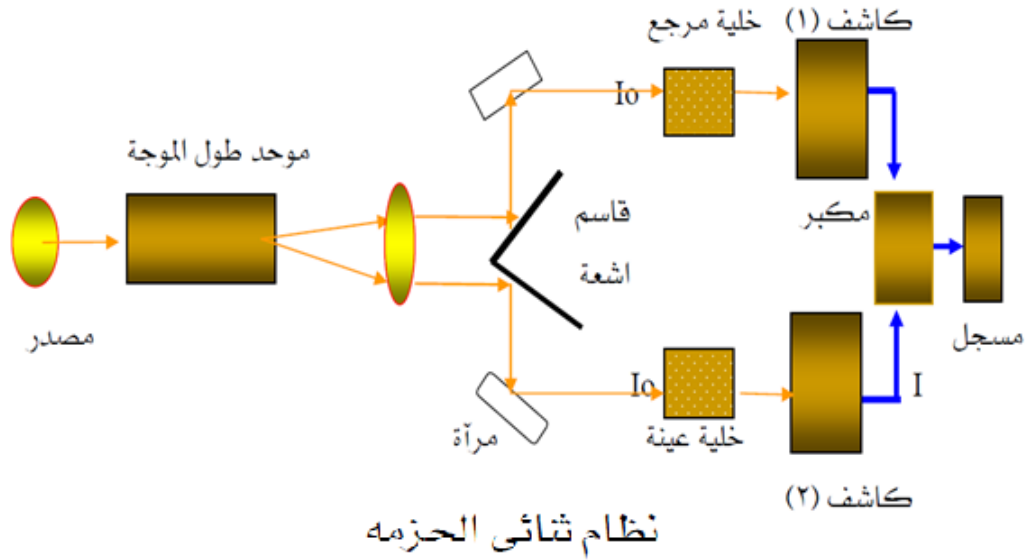


يوضح نظام أحادي الحزمة



## ب-نظام ثنائي الحزمة Double Beam

هذه الأجهزة مزودة بمجزي للأشعة حيث يقوم المجزي بتقسيم اشعة المصدر الى حزمتين احدهما تمر على العينة والأخرى على المذيب او العينة المقارنة



\*الفرق بين أجهزة النظام الأحادي والثنائي

ثنائي الحزمة	احادي الحزمة
١-يحتوي على ممرين	١- ذو ممر واحد للأشعة
٢-يثبت اوتوماتيكيا	٢-يثبت الطول الموجي يدويا
٣-يمكن اجراء مسح اوتوماتيكي	٣-لايمكن اجراء مسح للأطوال الموجي للنموذج
٤-لايحتاج الى عملية مقايسة مع خلية المرجع	٤-يحتاج الى عملية مقايسة مع خلية المرجع
٥-يستخدم في منطقة Uv-vis. ومنطقة IR	٥-يستخدم في منطقة Uv-vis. فقط

## المحاضرة التاسعة/

### تطبيقات قياسات الامتصاص في مطيافية المنطقتين ما فوق البنفسجية والمرئية

تؤلف منطقتي ما فوق البنفسجية والمرئية حيزا صغير جدا من الطيف الكهرومغناطيسي بحدود (10-780 nm). وان طاقة اشعاعات هاتين المنطقتين لها القدرة على اثاره الكترولونات التكافؤ في الذرات او الجزيئات لذلك تتم دراسة المنطقتين سوية تحت اسم ما فوق البنفسجية والمرئية. وكما توجد أجهزة تجارية تصمم غالبا للعمل لدراسة المنطقتين.

\*ان منطقة الأشعة ما فوق البنفسجية تقسم الى منطقتين:

١-منطقة ما فوق البنفسجية البعيدة (10-200 nm) وهي منطقة فراغ ما فوق البنفسجية (مفرغة من الهواء الجوي الذي يمتص عند الطول الموجي 200 nm ودون هذا الرقم) لذا نستخدم مسالك مفرغة من الهواء الجوي عند الاشتغال بهذه الأجهزة.

٢-منطقة ما فوق البنفسجية القريبة (الكوارتز) (200-380 nm)

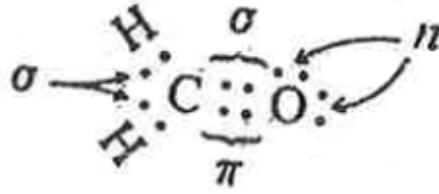
\*اما حدود المنطقة المرئية فهي (380-780 nm)

### الفصائل الماصة للإشعاع

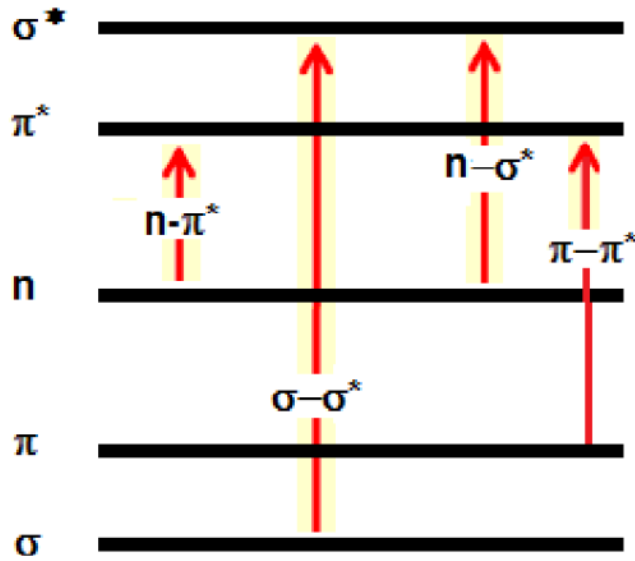
يعتمد امتصاص الطاقة الاشعاعية للأشعة ما فوق البنفسجية والمرئية من قبل المواد العضوية واللاعضوية على عدد وترتيب الالكترولونات الموجودة فيها (جزيئات او ايونات) حيث يحصل ما يمكن تسميته بالامتصاص الانتخابي Selective Absorption وينتج عنه انتقال الكتروني من مستويات الهمود الى مستويات الاثارة. ومن الملائم التطرق الى أنواع الانتقالات الالكترونية التي يمكن ان تحدث: -

١-انتقالات الكترونات التي تكون أو اصر سكما (Sigma) وباي (Pi) والكترونات n اللاتأصيرية (Non bonding)

\*ان جزيئة الفورمالديهايد مثال واضح للمركبات العضوية التي تحتوي على الأنواع الثلاثة من الالكترولونات



\*تختلف طاقة الاوربيبتالات المنوه عنها أعلاه فيما بينها، ولهذا فأنها تختلف في الطاقة اللازمة لأثارها الى اوربيبتالات النقيض (Antibonding). ويمكن تمثيل هذا الاختلاف بالاستعانة بالشكل التالي الذي يتضمن الاحتمالات المتوقعة للإثارة (الانتقال) وهي:



مستويات الطاقة الالكترونية في الجزيئة

**انتقالات  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  :**

ان الطاقة اللازمة لهذا النوع من الاثارة عالية نسبة للانتقالات الأخرى. ولا توفرها الاشعة ما فوق البنفسجية الاعتيادية سوى طاقة اشعاع منطقة ما فوق البنفسجية المفرغة ( $\lambda$  أقصر) قادرة على هذه الاثارة ومثال على المركبات التي تحدث فيها هذه الانتقالات هي الهيدروكربونات المشبعة مثل الميثان الذي يحتوي الاصرة (C-H) يعاني هذا الانتقال بامتصاص شعاع طوله (125 nm) اما الايثان فيتطلب طول موجي أطول (135 nm) (طاقة اقل) وسبب الاختلاف هو مشاركة الكترولونات اصرة (C-C) التي تحتاج الى طاقة اقل ( $\lambda$  أطول).

**انتقالات  $n \rightarrow \sigma^*$  :**

يحدث هذا النوع من الانتقال في المركبات العضوية المشبعة التي تحتوي على ذرة او أكثر لها أزواج الكترونية حرة لاتأصيرية. ويحتاج هذا النوع من الانتقال الى طاقة اقل من أعلاه أي عند اطوال (150-250 nm). وان الاختلاف في الطول الموجي اللازم لحصول هذا الانتقال (الاثارة) ناتج عن الاختلاف في نوع الاصرة التي ترتبط بها الذرة التي تحتوي على زوج الالكترونات الحر (n).

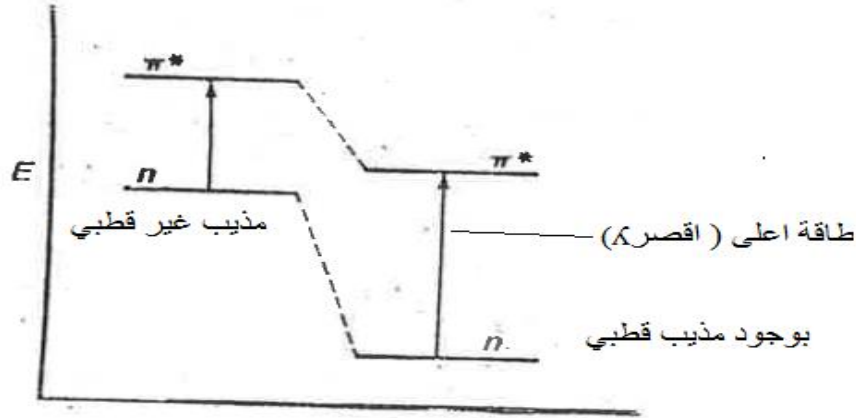
### انتقالات $\pi \rightarrow \pi^*$ ، $n \rightarrow \pi^*$ :

تعتمد معظم تطبيقات الامتصاص في منطقتي ما فوق البنفسجية والمرئية (Uv-Vis.) على هذه الأنواع من الاثارة بسبب احتياجها لطاقة اقل مقارنة بالانتقالات السابقة. ومثل هذه الطاقة تتوفر في المنطقة التي يتراوح اطوالها الموجية بين (180-700 nm). وان الانتقالين أعلاه يتطلبان وجود اصرة من نوع باي وتسمى مثل هذه المجموعة المتهئية لمثل هذه الاثارة بالكروموفور Chromophore والتي تعرف بأنه أية مجموعة مهئية غير مشبعة ليست في تبادل مع اية مجموعة أخرى بأنها كروموفور إذا ما أظهرت امتصاصا ذا طبيعة مميزة في منطقة (Uv-Vis.) وهكذا تتيح مطيافية منطقة (Uv-Vis.) إمكانية تحديد المجاميع الوظيفية الموجودة في الجزيئة ومقارنتها مع طيف مركبات معلومة.

\*ان الطول الموجي للشعاع اللازم لحصول الاثارة بالنسبة للكروموفور الواحد يختلف من مركب الى اخر نتيجة عوامل ومؤثرات عديدة من أهمها:

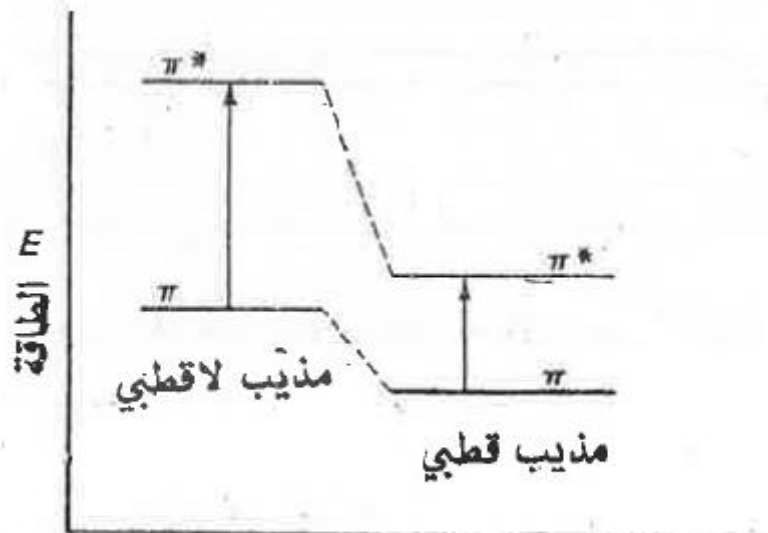
#### ١-تأثير المذيب Solvent Effect

تتسبب الزيادة في قطبية المذيب المستخدم في إزاحة الطول الموجي المسبب للانتقال  $n \rightarrow \pi^*$  الى طول موجي أقصر بالنسبة وهذا ما يطلق عليه بالانزياح الأزرق (Blue Shift). حيث ان الكترونات n اللاتأصيرية لها ميل كبير للتاصر الهيدروجيني يفوق تاصر  $\pi^*$  مع المذيبات القطبية البروتونية. وعلية فان طاقة المستوى n سوف تنخفض بمقدار اكبر مما تنخفض طاقة المستوى  $\pi^*$  عند وجود مذيب قطبي. وكما ان زوج الكترونات n يصبح اكثر استقرارا مع المذيب القطبي نتيجة ارتباطها باصرة هيدروجينية.



مخطط مستويات الطاقة في حالة الانزياح الازرق

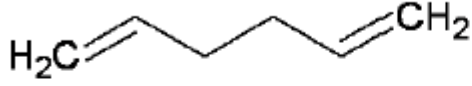
اما بالنسبة للانتقال  $\pi \rightarrow \pi^*$  تتسبب الزيادة في قطبية المذيب انزياح قمة الامتصاص الى طول موجي أطول وهذا ما يعرف بالانزياح الأحمر (Red Shift) حيث تكون الكترونات  $\pi^*$  عادة اكثر قطبية من الكترونات  $\pi$ ، ولذلك فان اذابة جزيئة تحوي اوربيتالات  $\pi$  في مذيب قطبي (الكحول مثلا) سيؤدي الى خفض طاقة مستوى اوربيتال  $\pi^*$  بمقدار اكبر من خفض طاقة  $\pi$  وعلية يصبح الفرق الطاقي اقل بوجود المذيب القطبي بالمقارنة في حالة غيابه (أي يزاح الطول الموجي الى قيمة اكبر)



مخطط مستويات الطاقة في حالة الانزياح الاحمر

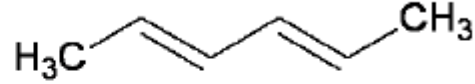
## ٢-تأثير وجود مجاميع كروموفورية متقارنة Effect of Conjugation of Chromophores

يقصد بالتقارن هنا هو وجود اصرة مزدوجة متناوبة مع أخرى منفردة. مثلا التبادل الحاصل في



1,5 - hexadiene

$$\lambda_{\max} = 178 \text{ nm}$$



2,4 - hexadiene

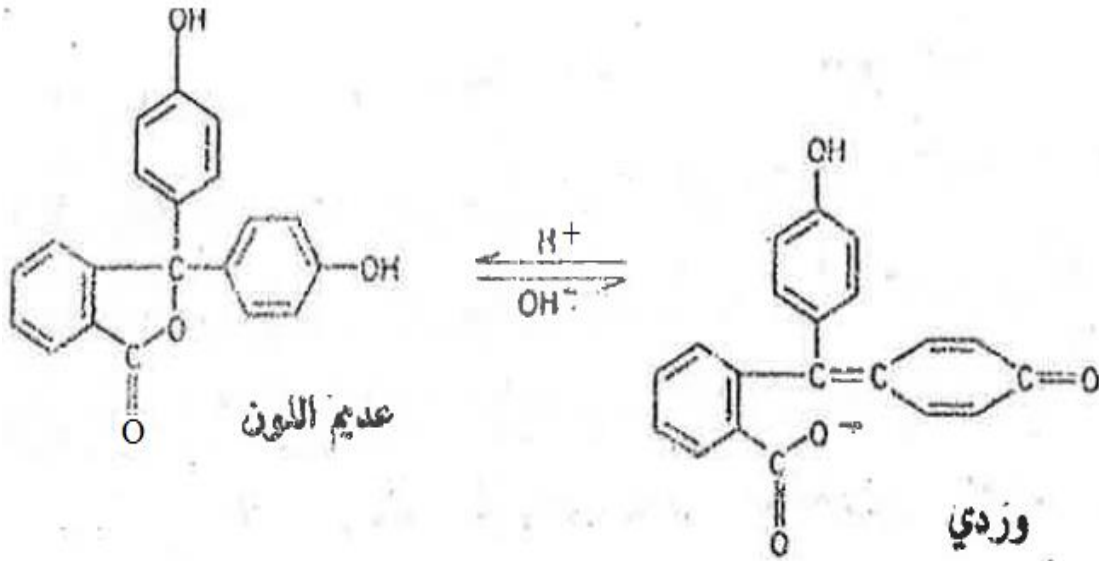
$$\lambda_{\max} = 227 \text{ nm}$$

يتسبب وجود التقارن بانتشار شحنة  $\pi$  الالكترونية على طول الجزيئة وبذلك تنخفض طاقة الاوربييتال نقيض التأصر  $\pi^*$  فيحتاج الامتصاص المسبب ل  $\pi \rightarrow \pi^*$  الى طاقة اقل (طول موجي اطول) أي (انزياح احمر). وان وجود مجاميع كروموفورية متقارنة له تأثير كبير على حزمة امتصاص الانتقال  $\pi \rightarrow \pi^*$  فان حزمة الامتصاص العالية الشدة تنزاح بصورة عامة بمقدار (14-45 nm) نحو الطول الموجي الأكبر بالنسبة للكرموفور البسيط غير المتقارن.

كما يؤدي وجود تقارن بين الاصرة المزدوجة لأوكسجين مجاميع الالديهيد او الكيتون او الحوامض الكربوكسيلية والاصرة المزدوجة للاوليفين الى سلوك مماثل وكذلك هناك تأثيرات مشابهة عندما تتقارن مجموعتان من الكربونيل او مجاميع الكاربوكسيل الواحدة مع الأخرى.

وتزاح كذلك حزمة امتصاص الانتقال  $n \rightarrow \pi^*$  لبعض المجاميع الكروموفورية المتقارنة في الاليهايدات والكيتونات الغير مشبعة من  $\beta$ - $\alpha$  بمقدار (40 nm) او اكثر نحو الطول الموجي الأكبر.

\*ان جزيئة الفينولوفثالين مثال-يعكس تركيبي حلقة البنزين وحلقة الكوينون وبين تأثير امتداد التقارن على إزاحة الطول الموجي نحو الأطول. بالوسط الحامضي حيث لا يمتد التقارن خارج الحلقات (ما عدا تلك التي تكون في تبادل مع مجموعة الكاربونيل). يظهر مركب الفينولوفثالين بطول موجي قصير في منطقة UV. وهو عديم اللون. اما في الوسط القاعدي فأن إحدى حلقاته تحول الى التركيب الكوينون الذي ينتج عنه امتداد التقارن بحيث يشمل ذرة الكربون المركزية والحاقتين الاخريتين وكما موضح في الشكل ادناه:



### ٣-تأثير وجود مجاميع الاوكزكروم Effect of Auxochrome

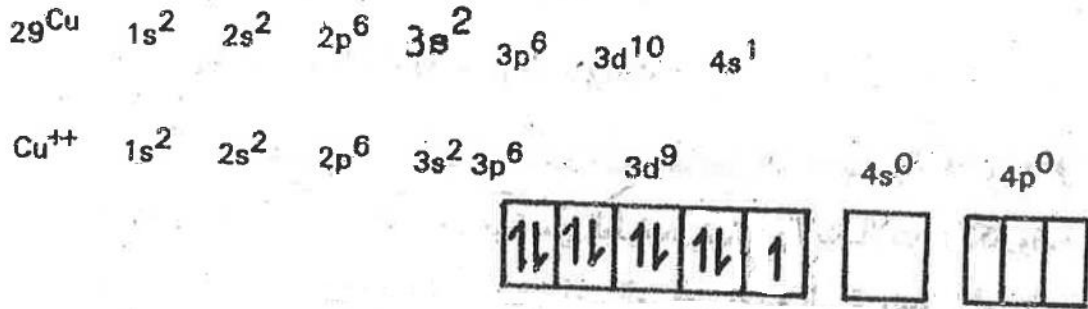
الاوكزوكروم هي مجموعة فعالة (مجموعة مشبعة) لاتظهر من تلقاء نفسها امتصاصا انتقائيا في منطقة Uv (فوق 200 nm) وهي -OH, -NH<sub>2</sub>, -CH<sub>3</sub>, -Cl- الا ان وجودها في الجزيئة الى جانب الكروموفور (مرتبطة او متأصرة) يسبب انزياح قمة امتصاص الكروموفور الى الطول الموجي الأطول وتحتوي مجاميع الاوكزوكروم على الكترونات لاتأصيرية حيث يشترط في عمل الاكزوكروم احتوائه على زوج حر من الالكترونات في الأقل. وان فعل وجود الاكزوكروم بجانب الكروموفور لا يقتصر على الازاحة الحمراء وانما يزيد أيضا من شدة الامتصاص الذي يمكن ان تسببه مجاميع الكروموفور Hyperchromic Effect.

\*ان الطول الموجي الذي يمتص عنده ايون الانيليوم يكون مشابها تقريبا لامتصاص كروموفور البنزين تقريبا بسبب انشغال زوج الموجود على مجموعة NH<sub>2</sub> بالبروتون في NH<sub>3</sub><sup>+</sup>. وهكذا بالنسبة لايون الفينوكسايد (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sup>-</sup>) حيث يمتص عند طول موجي اعلى من الفينول بسبب وفرة الالكترونات فيه.

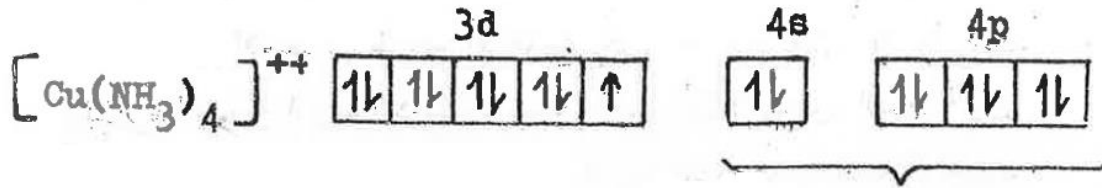
\*تظهر عدد من الانيونات اللاعضوية قمم امتصاص في منطقة U.v نتيجة لانتقالات  $n \rightarrow \pi^*$  ومن الأمثلة على ذلك ايون النترات (131 nm) والكاربونات (217 nm) والنتريت عند (280 nm, 360 nm)

## ٢- الفصائل الحاوية على الكترونات d و f (المواد اللاعضوية)

يحدث الامتصاص الانتخابي في المواد اللاعضوية عندما يوجد في الجزيئة مستوى طاقة الكتروني غير مشبع محاط بمستوى الكتروني اخر ثابت يتكون عن طريق تعاضد ليكاندات. وكما مثال على تكوين المركبات التعاضدية. هو النحاس الامونياكي



اما عند تكوين اواصر تعاضدية مع أربع من جزيئات الامونيا، فان ترتيب الالكترونات في المركب الجديد يكون كالآتي:



ممنوحة من قبل أربع جزيئات امونيا  
(donated by ligands)

لذا تمتص معظم ايونات العناصر الانتقالية في منطقتي Uv-Vis من الطيف وتكون الانتقالات الالكترونية للمدارات 4d, 3d مسؤولة عن امتصاص العناصر الانتقالية. وان خصائص طيف معقد النحاس الامونياكي المبين أعلاه ناتج عن الانتقالات الالكترونية بين مستويات اوربيتالات d التي يمتلكها الفلز. وتتميز حزم الامتصاص للعناصر الانتقالية بكونها عريضة غالباً للتأثير العميق للبيئة الكيميائية على ألوان هذه المعقدات. ويعتمد امتصاص للفصائل اللاعضوية على موقع العنصر في الجدول الدوري وعلى الحالة التأكسدية للعنصر وعلى طبيعة الليكاند المتصل

### \*امتصاص ايونات عناصر اللانثانيدات والاكثانيدات.

معظمها تمتص في مناطق Uv-Vis ان الانتقالات المسؤولة عن الامتصاص بواسطة سلسلة عناصر اللانثانيد ناتجة عن اختلاف مستويات الطاقة للالكترونات 4f بينما تكون الالكترونات ل



5f هي المسؤولة في سلسلة الاكتنايد. تكون حزم الامتصاص في أطيف عناصر اللانثنايد والاكثنايد متميزة وضيقة نسبيا.

### ٣-امتصاص فصائل انتقال الشحنة

هي حركة الالكترونات من الفلز الى الليكاند وبالعكس. ومثل هذه الانتقالات تتضمن انتقال الالكترونات من مستويات  $\pi$  في الليكاند او من الكترونات  $\sigma$  المتأصرة الى اوربيتالات  $\pi$  غير المشغولة لليكاند. وعند حدوث مثل هذا الانتقال فإن تفاعل تأكسد- أختزال يحدث عموما بين الفلز والليكاند وذلك بأختزال الفلز وتأكسد الليكاند ومثال ذلك معقدات الحديدك مع الثايوسيانيت حيث يؤدي امتصاص الفوتونات الى انتقال الالكترون من الثايوسيانيت ( $SCN^-$ ) الى الاوربيتالات المرافق لأيون الحديدك وتكون حصيلة الامتصاص هي الفصائل المثارة التي تتضمن على الاغلب الحديدك وجذر الثايوسيانيت المتعادل ( $SCN$ )

اهم الشروط التي يجب اتباعها في اختيار المذيب المستخدم في منطقتي Uv-Vis.

١-يذيب العينة

٢-يسمح بنفاذ الاشعاع ضمن منطقة الطول الموجي المعنية بالدارسة

٣-تأثيراته المحتملة على الفصائل الماصة للشعاع معروفة (بسبب قطبتيه او فعاليته).

## المحاضرة العاشرة/

### الاستخدامات التحليلية لقياسات الامتصاص في منطقة ما فوق البنفسجية والمرئية

#### ١- التحليل النوعي Qualitative Analysis

هاتين المنطقتين قليلة الأهمية لأغراض التشخيص النوعي لان امتصاصات المركبات (وخاصة المركبات العضوية) غالبا ما تكون ضمن مدى متقارب من الأطوال الموجية وحزم الامتصاص غالبا ما تكون عريضة وقليلة العدد ولكن يمكن الكشف عن وجود المجاميع الفعالة المتصلة بالمركب بالاستعانة بالتقنيات الأخرى التي تعطي معلومات حول طيف الامتصاص مثل (MS، IR، NMR) وكذلك يمكن الرجوع الى الجداول الموجودة في المكتبات والمتضمنة قيم امتصاص المجاميع الفعالة.

#### ٢- التحليل الكمي Quantitative analysis

تعتبر من احدى الوسائل المهمة لأغراض التحليل الكمي للأسباب التالية:

أ-الحساسية العالية – حيث يمكن الكشف عن تراكيز مداها بين  $10^{-4}$  مولاري الى  $10^{-7}$  مولاري خاصة اذا كانت اجهزة جديدة وحديثة.

ب-استجابة الكثير من الفصائل العضوية واللاعضوية للامتصاص عند هذين المنطقتين خاصة عند تحويل العديد من الفصائل التي ليس لها قابلية الامتصاص (عديمة اللون) الى فصائل ماصة للإشعاع من خلال إضافة الكواشف العضوية (تصبح ملونه)

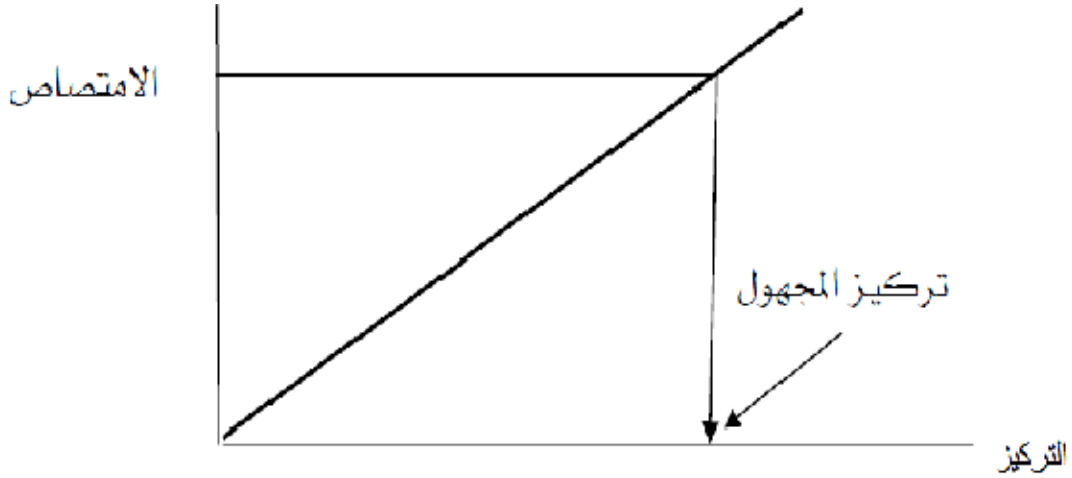
ج-يمكن التحكم في انتقائية الامتصاص عند معرفة الطول الموجي الذي يمتص عنده الفصيل المعني بالتحليل.

د-السهولة والسرعة في الأداء التحليلي وكذلك الدقة الجيدة عند قياس التراكيز.

#### التطبيقات التحليلية (التحليل الكمي) لمنطقة ما فوق البنفسجية والمرئية

١-إيجاد تركيز مادة معينة او مادتين في آن واحد باستخدام قانون بير-لامبرت. ويتطلب معرفة الطول الموجي الذي يحصل عنده اعلى امتصاص للمادة. ومن ثم دراسة تغير الامتصاص مع

التركي عند ذلك الطول الموجي لغرض انشاء منحي معايرة (Calibration Curve) يستفاد منه في معرفة تركي المادة المجهولة عند نفس الطول الموجي.

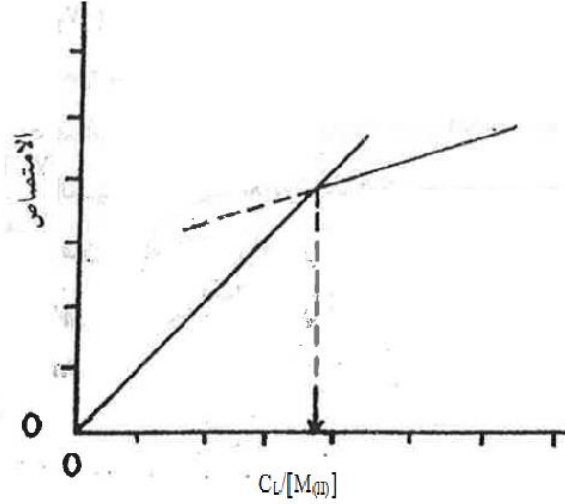


٢-دراسة الايونات المعقدة طيفيا: باستخدام القياسات يمكن معرفة عدد الايونات المتعادلة (الليكاندات) مع ذرة العنصر المركزية ومعرفة ثوابت تكوينها.

\*ومن اهم الطرق المستخدمة في دراسة المعقدات:

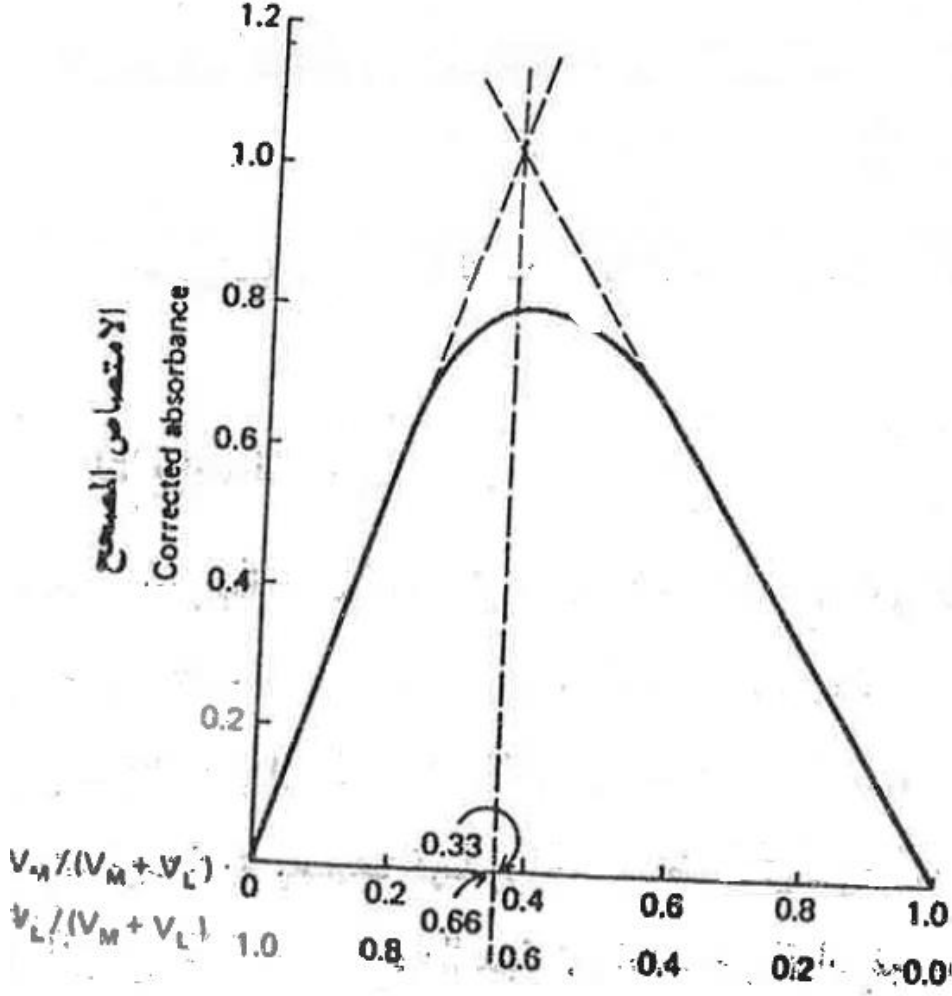
#### أ-طريقة النسب المولية Mole-Ratio Method

في هذه الطريقة يبقى تركيز أحد المكونات (الفلز مثلا) ويتغير تركي الليكاند ليعطي سلسلة من نسب  $[C_L/M_{(II)}]$  وبعد قياس الامتصاص لكل من هذه المحاليل. حيث يحضر رسم بياني للامتصاص بوصفه دالة لنسبة المولات من الليكاند الى مول من ايون الفل أي دالة ل  $[C_L/M_{(II)}]$  ويدعى برسم النسب المولية Mole-Ratio Plot وكما هو متوقع فانه يكون خطا مستقيما من نقطة الأصل الى النقطة التي تكون عندها موجودة بكميات متكافئة من المكونات. وبعد ذلك يصبح الخط البياني افقيا لان المكونات كافة قد استهلكت. لذا يمكن الحصول على خطين مستقيمين. وتشير نقطة تقاطع امتداديهما الى الاتحاد العنصري اونسة الجمع في الايون المعقد وهي كما مبيته ادناه بنسبة 1:1 ليكاند: فلز موضحة تكوين المعقد  $ML^{2+}$ .



## ٢- طريقة التغير المستمر (طريقة جوب) (Job method) Method of Concentrations Variation

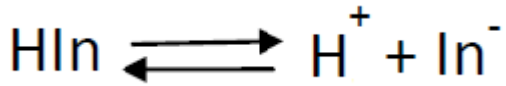
تتضمن طريقة التغير المستمر، تغير تراكيز كلا المكونين (الفلز والليكاند) بينما يكون العدد الكلي لمولات كلا المكونين ثابتاً. يرسم الكسر المولي لأحد المكونات (الذي يساوي الكسر الحجمي لوحد من المتفاعلين أي  $V_m/V_m+V_L$  حيث ان  $V_m$  حجم محلول الفلز وان  $V_L$  حجم محلول الليكاند) مقابل الفرق في الامتصاص (الذي الفرق بين الامتصاص المقاس والامتصاص المحسوب لمزيج المكونات على فرض عدم وجود تفاعل بينهما) ويمكن ان نلاحظ في الشكل ادناه بان اعلى نقطة تحدث عند نسبة حجم  $V_m/V_m$  التي تشير الى نسبة جمع الفل والليكاند في المعقد



\*حسب الرسم الذي يفترض ان المعقد المخلي له صيغة  $ML_2$   $V_m/V_L=0.33/0.66=1/2$

تعيين ثابت التفكك للدلائل [HIn]

الدلائل Indicators هي حوامض اوقوا عد عضوية ضعيفة يرمز لها [HIn] او [HOIn] بالترتيب. حيث يشير In الى مختصر الدليل. يتفكك الدليل HIn حسب المعادلة الاتية:



$$K_a = [H^+] [In^-] / [HIn]$$

وعلية يكون ثابت التفكك  $K_a$

$$K_a / [H^+] = [In^-] / [HIn]$$

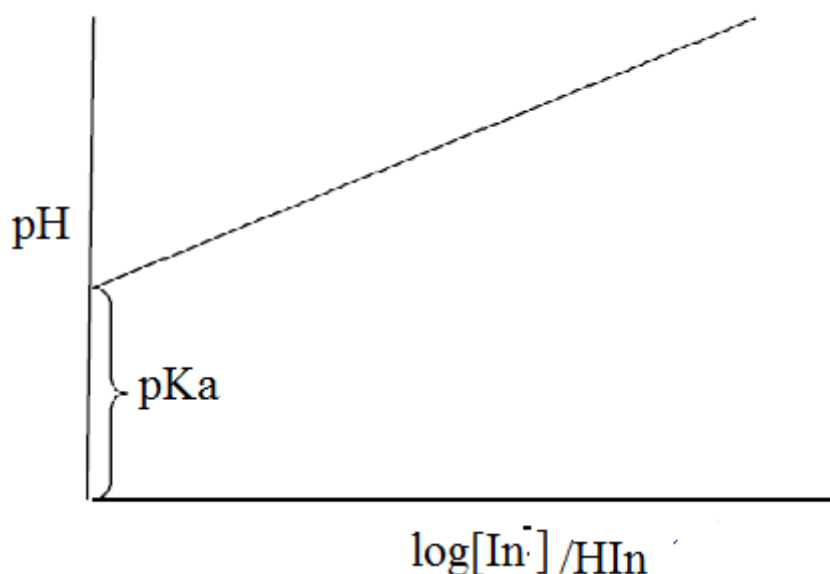
$$\log K_a - \log [H^+] = \log [In^-] / [HIn]$$

وعند اخذ اللوغاريتم للطرفين:

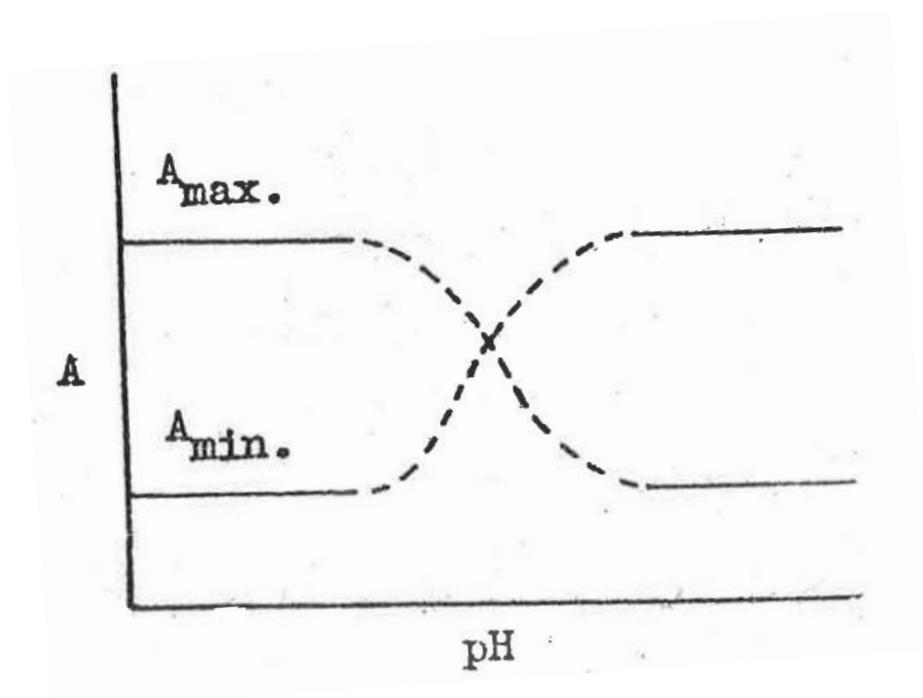
$$pK_a = - \log K_a \quad , \quad pH = - \log [H^+]$$

حيث ان

عند رسم المعادلة الأخيرة بحيث تكون قيم pH مقابل  $\log[\text{In}^-]/[\text{HIn}]$  نحصل على الشكل:



اما عند رسم قيم الامتصاص (A) لمحلول الدليل عند قيم مختلفة لـ pH يتضح من الشكل ادناه ان التركيز الطاغي عند قيم  $A_{\max}$  هو تركيز  $[\text{In}^-]$  لان  $A_{\max}$  ضمن الدالة القاعدية العالية. حيث تتفاعل ايونات  $\text{OH}^-$  مع  $\text{H}^+$  وتوجه التفاعل نحو اليمين اما في  $A_{\min}$  فان التركيبي السائد هو تركيز  $[\text{HIn}]$  وذلك لان  $A_{\min}$  تقع ضمن الدالة الحامضية الواطئة أي ان  $\text{H}^+$  يتفاعل مع  $\text{In}^-$  مما يؤدي الى الإسراع في تكوين  $\text{HIn}$ .



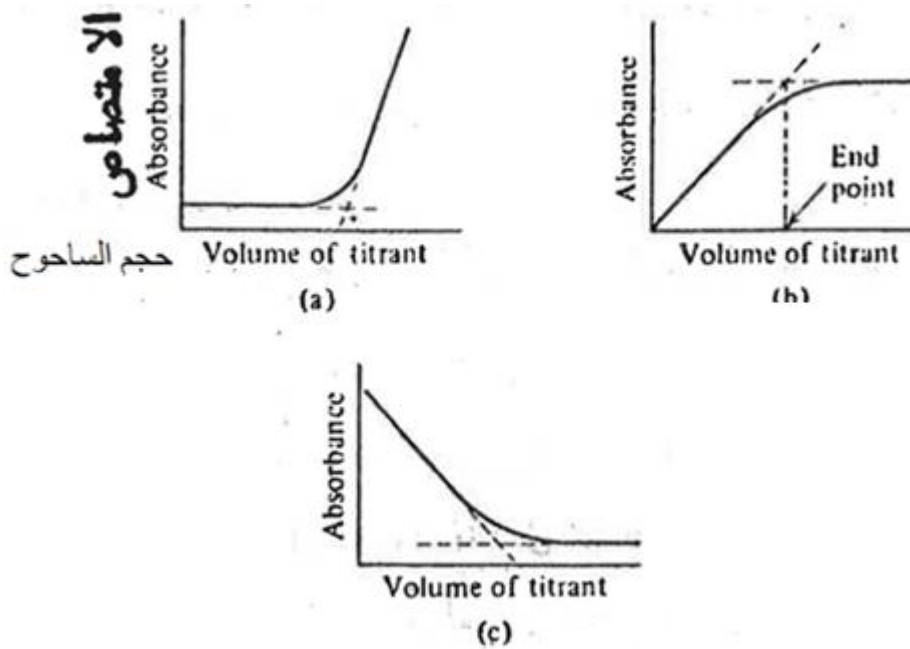
بصورة عامة ((في  $A_{max}$  يكون  $HIn$  هو السائد وفي  $A_{min}$  يكون  $In^-$  هو السائد وان متوسط المسافة بين  $A_{min}$  و  $A_{max}$  يمثل امتصاص محلول يحتوي على تراكيز متساوية من  $In^-$  و  $HIn$  وبالرجوع الى المعادلة الأخيرة تكون قيمة  $pKa$  مساوية  $pH$

\*كما يلاحظ ان هذه المنحنيات تتقاطع في نقطة مشتركة تقع في طول موجي محدد وتسمى هذه النقطة بنقطة تشابه (ايزوبستية)  $Isosbestic\ point$  او تماثل الامتصاص  $Isoabsorptive\ point$  وهي نقطة خاصة بالنظام الحاوي على كروموفورين حاملين للون يتحول احدهما الى الاخر بحيث تكون الكمية الكلية لهما ثابتة.

### \*التسحيحات الفوتومترية Photometric Titrations

يمكن استخدام الطرق الفوتومترية لتعيين نقطة نهاية التسحيح الذي يحصل فيه تغير في اللون. حيث يتم وضع وعاء التسحيح مباشرة على طريق المسار الضوئي للجهاز. ويقاس الامتصاص بعد إضافات تدريجية للساحوح (المادة النازلة من السحاحة) ثم يرسم الامتصاص مقابل حجم الساحوح. ان منحنى التسحيح يتكون من خطين مستقيمين يتقاطعان عند نقطة النهاية. ويكون تعيين نقطة النهاية عن طريق امتداد الجزئين المستقيمين وتمثل تقاطعهما نقطة النهاية.

\*ففي الشكل ادناه نماذج للتسحيح الفوتومتري. فالشكل a الحجم النال هو لوحده يمتص الضوء اما في الشكل b يكون ناتج التفاعل هو الذي يمتص الضوء اما c فناتج التفاعل هو يمتص الضوء

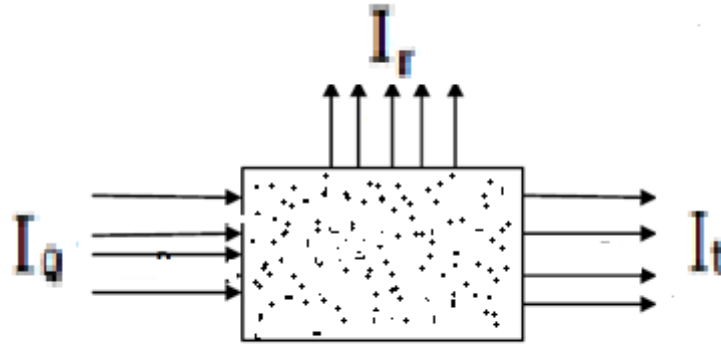


الاشكال المحتملة للتسحيحات الفوتومترية (الضوئية)

## المحاضرة الحادية عشر/التحليل بقياس الاستطارة وقياس التعكيرية

### Nephelometry and Turbidimetry Analysis

تستخدم قياسات الاستطارة والتعكيرية لدراسة وتحليل أنظمة العوالق حيث تستند هاتان الطريقتان على استطارة وبعثرة الاشعاع بواسطة الدقائق العالقة والتي لها معامل انكسار يختلف عن معامل انكسار الوسط المنتشرة فيه. حيث لاحظنا انه عند سقوط ضوء (اشعاع ساقط  $I_0$ ) خلال محلول يحتوي على دقائق قادرة على استطارة الضوء فان قسما من الضوء المار او الاشعاع الساقط سوف يستطار بزواوية معينة من سطوح جسيمات العالق وبشدة مقدارها  $I_r$  في حين سوف يلاحظ ان قسم من الضوء ينفذ من الجهة الأخرى شدته  $I_t$  وكما في الشكل ادناه:



\*ان استطارة الضوء هي التغير العشوائي في متجهات انتشار الضوء ويعتمد قياس الاستطارة على شدة الاشعاع المستطار ( $I_r$ ) بينما التعكير يعتمد على شدة الاشعاع النافذ ( $I_t$ ) خلال النظام العالق.

\*ان النظرية لقياس الاستطارة تعني استطارة الضوء اي التغير الكبير في اتجاهات انتشاره وان الشعاع المبعثر يعتمد على:

١-الطول الموجي للشعاع الساقط.

٢-شكل وحجم الدقائق والترتيب الهندسي لها بالإضافة الى معامل الانكسار الخاص بها ومعامل انكسار الوسط المنتشرة فيه.



## استطارة رايلي Rayleigh Scattering

وهي الاستطارة التي يكون فيها تردد الشعاع الساقط مساوي لتردد الشعاع المستطار. حيث بين العالم رايلي بان الشعاع الساقط على جسيم صغير شفاف يحدث له عزمًا ازدواجي كهربائي هذا العزم يتذبذب بتردد مساوي لتردد الاشعاع الساقط بحيث ان هذا العزم يعمل وكأنه مصدر ضوئي يشع الضوء بنفس التردد وبجميع الاتجاهات.

اما استطارة تندال Tyndall Scattering فهي البعثرة التي تحصل للشعاع الساقط على سطح الجزيئات الكبيرة الحجم وفي مثل هذه الاستطارة يتطلب اشعاعات ذات طول موجي أصغر بكثير من قطر الجسيم العالق الساقط عليه.

\*أهمية معادلة رايلي: حيث يمكن استخدامها لغرض التحليل الكمي. وان معادلة رايلي بصيغتها المبسطة هي:

$$I_r = I_0 K \frac{NV^2}{\lambda^4}$$

K = ثابت تناسب يمثل معامل انكسار العالق والوسط، والمسافة بين الخلية والمكشاف والزاوية التي يشغلها الاشعاع المستطار.

$I_r$  = شدة الشعاع المستطار

$I_0$  = شدة الشعاع الساقط

$\lambda$  = الطول الموجي للشعاع الساقط

N = العدد الكلي للجسيمات العالقة او شبه الغروية

V = حجم جسيم واحد من العالق

\*نلاحظ ان شدة الشعاع المستطار تتناسب طرديا مع التركيز ومع حجم الدقائق وعكسيا مع الطول الموجي

\*وكما يلاحظ من المعادلة أعلاه انه كلما أدت قيمة  $I_0$  تزداد البعثرة فأفضل طول موجي نستخدمه كمصدر لشعاع ساقط على الجسيمات شبه الغروية هو الأقل طول موجي (طاقة اعلى) أي ان منطقة UV البعيدة وكذلك اشعة الليزر الذي طاقته عالية

### \*معادلة قياس التعكيرية

فالصيغة البسيطة لحسابها هي:

$$S = \text{Log} \frac{I_0}{I_t} = Kbc$$

K=معامل التعكيرية المولية

b=حجم او سمك طبقة المحلول العالق الماص للشعاع.

C=تركيز الدقائق المؤثرة الماصة للشعاع وتقاس (gm/L)

S=التعكيرية

\*يلاحظ من معادلة قياس التعكيرية انها مشابهة لقانون لامبرت-بير. ان تطبيق هذه المعادلة بصورة دقيقة يتطلب ان تكون المحاليل المدروسة مخففة وذلك بسبب انه عندما يداد لتركيز فان الشعاع المستطار سوف يداد وبالتالي سوف تصل كميات منه الى المكشاف مسببه خطأ في قياس التعكيرية وكذلك فان المحاليل المخففة جدا هي الأخرى تسبب خطأ في قياس (S) بسبب تقارب  $I_t$  و  $I_0$

\* عند التحليل بواسطة تقنية الاستطارة والتعكيرية ينبغي مراعاة النقاط الاتية للحصول على نتائج جيدة ومن هذه النقاط:

١-ان تكون المحاليل مخففة

٢-يجب ان يكون العالق مخفف بحيث لا يتجاوز تركيزه (100 mg/L) للحفاظ على الدقائق العالقة ولبقائها فترة من الزمن كافية لتسجيل القراءة.

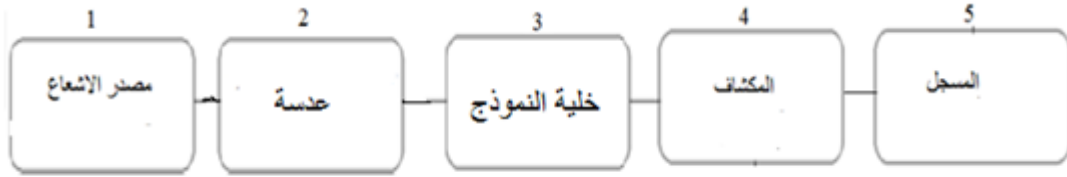
٣-ان الاشعاع المستطار عند أي زاوية يعتمد على شكل وحجم الدقائق العالقة لذلك نأخذ بنظر الاعتبار:

أ-تركيز الايونات      ب-سرعة وطريقة المزج      ج-بقاء المحلول لفترة منية قبل القراءة  
لضمان بقاء الدقائق عالقة لفترة من الزمن      د-أضاف الكتروليت خارجي  
و-درجة الحرارة      ر-الدالة الحامضية      ز-المواد المضافة للحفاظ على غروية المحلول

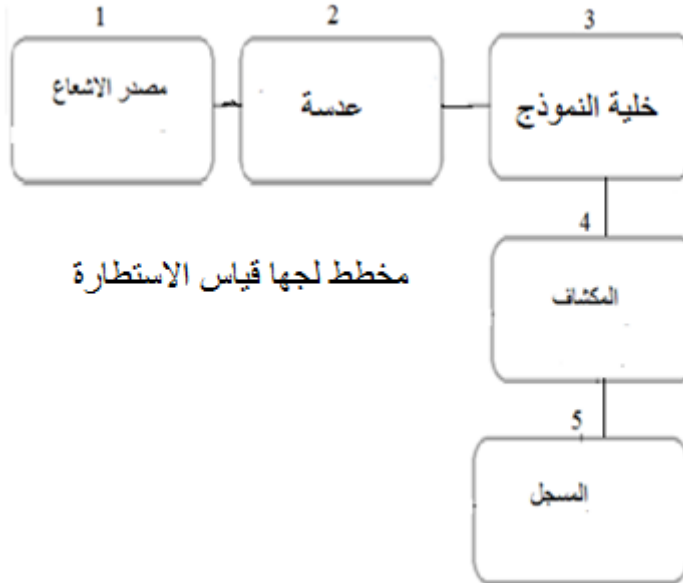
٤-يجب ان تكون الدقائق غير بلورية لان الدقائق البلورية تترسب بسرعة.

٥-استخدام خلايا نماذج مضلعة الشكل مثل المربعة او متوازي المستطيل لان الخلايا الاسطوانية تعمل كعدسة لتفريغ الاشعاع الساقط.

\*يمكن استخدام أي جهاز سبكتروفوتوميتر كمقياس للتعكيرية او الكدرية بينما الجهاز الذي يستخدم لقياس الاستطارة يكون وضع المكشاف بزواية  $90^\circ$  بالنسبة لخلية النموذج. ان مقياس التعكير لا يتضمن موحد لوني اذ ان وجوده غير الزامي ويستعاض عنه بمرشح ملائم وعادة نختار المرشحات الزرقاء او القريبة من ما فوق البنفسجية وذلك لغرض الحصول على حساسية عالية هذا في حالة الجسيمات العالقة والوسط عديم اللون. اما اذا كان المحلول ملون فيتم اختيار الموجه الملائمة بأسلوب (الخطأ والصواب)



مخطط لجهاز قياس التعكيرية



مخطط لجها قياس الاستطارة

#### \*تطبيقات او استخدامات قياس الاستطارة او التعكيرية:

- 1- معرفة نقاوة الماء وذلك بتعين كمية الكلوريد على هيئة كلوريد والكبريتات على هيئة كبريتات الباريوم.
- 2- قياس تركيز بعض العناصر او الايونات في المحاليل مثل تعين الفسفور في الماء
- 3- تعين نقطة النهاية في بعض تسحيحات الترسيب وفيها يتم رسم التعكيرية (S) مقابل حجم الساحوح المضاف. (الإضافة ببطء لكي لا تنمو الى بلورات كبيرة)
- 4- تعين نقاوة الهواء
- 5- تعين الأوزان الجزئية في البوليمرات
- 6- تقدير قطر الدقائق للعالق

## المحاضرة الثانية عشر/

### مطيافية امتصاص ما تحت الحمراء Infrared Absorption Spectroscopy

يؤدي امتصاص الأشعة ما فوق البنفسجية والمرئية الى اثاره الكترونية بينما يؤدي امتصاص الأشعة ما تحت الحمراء الى اثاره اهتزازية للذرات المكونة للجزيئة. وينشأ عن الحركة الاهتزازية للذرات بالنسبة لبعضها البعض تغير في:

١- طول الاواصر الكيميائية ٢- الزوايا بين هذه الاواصر

\*وتتوقف طاقة الأشعة الممتصة لأي من الحركات الاهتزازية في الجزيئة على:

١- نوع الاصرة ٢- طبيعة الاواصر الكيميائية المتضمنة الحركة الاهتزازية وكذلك الترتيب الهندسي

يستخدم التحليل الطيفي في منطقة ما تحت الحمراء لأغراض التحليل النوعي حيث يمثل طيف امتصاص ما تحت الحمراء لمركب عضوي خاصية فيزيائية مميزة لاحتوائه على قمم متعددة يمكن استخدامها لأغراض المقارنة ومن ثم الإفصاح عن البنية الجزيئية للمركب.

ومن الناحية النظرية يمكن القول بأنه لا يوجد مركبان عضويان يمتصان الأشعة بنفس الطريقة تماما باستثناء المتشابهات البصرية (Optical Isomers) لنفس المركب.

### حدود المنطقة ما تحت الحمراء

وتقع المنطقة ما تحت الحمراء IR بين الجزء المرئي والجزء المايكروني للطيف الكهرومغناطيسي. وتتضمن مدى من الأشعة ذات الاطوال الموجية المحصورة بين (0.78-1000  $\mu\text{m}$ ) او بدلالة اعدادها الموجية بين ( $12800-10\text{ cm}^{-1}$ ) ولسعة منطقة ما تحت الحمراء تصنف إشعاعاتها الى المنطقة ما تحت الحمراء القريبة والوسطى والبعيدة كما في الجدول ادناه:

المنطقة	مدى الطول الموجي $\mu\text{m}$	مدى الطول الموجي $\text{cm}^{-1}$
المنطقة الحمراء القريبة Near-IR	12800-4000	0.78-2.50
المنطقة الحمراء الوسطى Middle-IR	4000-200	2.5-50
المنطقة الحمراء البعيدة Far-IR	200-10	50-1000

\*وتعتمد معظم التطبيقات التحليلية العملية على المنطقة الوسطى وبالذات المحصورة بين (2.5-15  $\mu\text{m}$ ) او ( $4000-667\text{ cm}^{-1}$ ).

\*تخضع دراسة امتصاص اشعاعات ما تحت الحمراء الى أسس فيزيائية تختلف تماما عن تلك التي تعود الى امتصاص اشعاعات ما فوق البنفسجية والمرئية وكذلك لعدم توفر مطياف موحد يغطي قياسات المناطق الثلاثة (IR،Uv-visb) فيصبح من الملائم لدراسة موضوع مطيافية IR كوحدة مستقلة من ناحيتي الأسس النظرية والعملية.

\*ان رسم أطياف ما تحت الحمراء IR هو علاقة بين النسبة المئوية للنفذية (T%) مقابل الطول الموجي او العدد الموجي.

\*يمكن التحويل من وحدات العد الموجي الى وحدات الطول الموجي وبالعكس بواسطة العلاقة الاتية:

$$\bar{\nu} (\text{cm}^{-1}) \times \lambda (\mu\text{m}) = 10^4$$

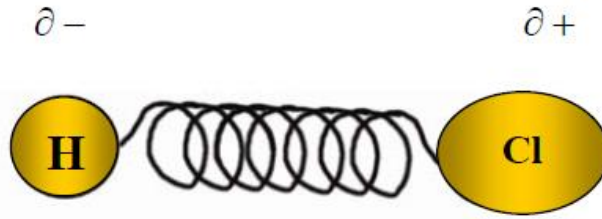
ويفضل التعبير عن مواقع الامتصاص لمنطقة IR بدلالة العدد الموجي على التعبير بدلالة الطول الموجي ويعزى ذلك الى التناسب المباشر بين العدد الموجي وكل من الطاقة والتردد. وكذلك الى المدى الواسع لتدرجات هذا المقياس مما يتيح التمييز بين الامتصاصات بدقة أكبر مما لو استخدم مقياس الطول الموجي.

### \*نظرية امتصاص اشعاعات ما تحت الحمراء Theory of IR Radiation Absorption\*

كما ذكر سابقا ان معظم الانتقالات الالكترونية تتطلب امتصاص طاقات تكون ضمن مناطق ما فوق البنفسجية والمرئية من الطيف الكهرومغناطيسي. اما في حالة امتصاص الجزيئات لطاقة الاشعة ما تحت الحمراء فانه تؤدي الى زيادة الطاقة الاهتزازية Vibrational Energy والطاقة الدورانية Rotational Energy المرتبطة بالإلكترونات المكونة للأواصر ضمن الجزيئات (او ما يطلق عليه الانتقالات الاهتزازية والدورانية) وهذه الانتقالات تتطلب بالطبع طاقة اقل من الطاقة التي تتطلبها الانتقالات الالكترونية.

ولكي تمتص الجيئة طاقة اشعاع ما تحت الحمراء IR فيجب ان تعاني تغير في قيمة عزم ثنائي القطب (dipole moment) كنتيجة للحركات الاهتزازية والدورانية مما يتولد عنه مجال كهربائي له تردد يضاهي تردد المجال الكهربائي لاشعاع ما تحت الحمراء المسلط وبذا يمكن ان يحصل تأثير متبادل بين المجالين مسببا تغير في سعة احدى الحركات الاهتزازية او الدورانية (أي يحصل امتصاص) وتبعاً لذلك فان غالبية الجزيئات التي تضمن ذرات مختلفة مرتبطة بأواصر تساهمية

تظهر درجات متفاوتة من الامتصاص الانتقائي لهذه الاشعة. وكمثال للجزيئات من هذا النوع جزيئة كلوريد الهيدروجين HCl والذي يمكن تمثيله بكرتين مرتبطتين بسلك حلزوني



ان توزيع الشحنة حول الجزيئة يكون غير متماثل حيث للكور كثافة الكترونية اعلى مما للهيدروجين وبذا يكون له عم ثنائي القطب ملحوظ (يعين عم ثنائي القطب من مقدار الفرق في الشحنة والمسافة بين مركزي الشحنتين) وعندما تهتز جزيئة كلوريد الهيدروجين على طول محورها (تتغير المسافة بين مراكز الذرات) سيحدث تردد منتظم في عم ثنائي القطب وينشأ عن ذلك مجال كهربائي يكون له تأثير متبادل مع المجال الكهربائي لاشعاع ما تحت الحمراء المر. فاذا كان تردد اشعاع ما تحت الحمراء منسجما (مشابها) مع التردد الناتج عن اهتزاز الجزيئة يحصل انتقال للطاقة في المستويات الاهتزازية وتكون نتيجته بالطبع امتصاص اشعاعات IR.

وبأسلوب مشابه فان دوران الجزيئات الغير متماثلة حول مراكز كتلتها يؤدي الى تقلبات دورية في عم ثنائي القطب يصبح نتيجتها حدوث التأثير مع اشعة IR.

\*اما الجزيئات متماثلة النويات مثل  $O_2$ ،  $H_2$ ،  $Cl_2$ ،  $N_2$  فلا يحصل لها تغير في قيمة عم ثنائي القطب اثناء اهتزاز عناصر جزيئاتها. وبناء على ذلك لا يحصل تداخل للمجال الكهربائي لاشعاع IR ولهذا فان مثل هذه المركبات لا يمكن ان تمتص الاشعة في المنطقة ما تحت الحمراء في الظروف الاعتيادية ويقال بأنها غير فعالة لهذه المنطقة (IR-Inactive).

### \*الانتقالات الدورانية والانتقالات الاهتزازية\*

ان الذرات المؤلفة للجزيء تنتقل سوية في حركة انتقالية مستقيمة وكما انها في الوقت نفسه تهتز وتدور بصورة دورية حول مراكز ثقلها. ويرجع سبب الحركات الاهتزازية والدورانية الى وجود قوتين متضادتين هما قوة التنافر لنوى الذرات المؤلفة للأصرة وما يحيط بها من مدارات الكترونية مشبعة وقوة التاصر التساهمي الناتجة عن الكثرونات التكافؤ.

ان الطاقة اللازمة لحدوث تغيرات (انتقالات) بين المستويات الدورانية تكون قليلة جدا وتتوفر من قبل الاطوال الموجية ضمن المنطقة ما تحت الحمراء البعيدة. اما الانتقالات بين مستويات الطاقة

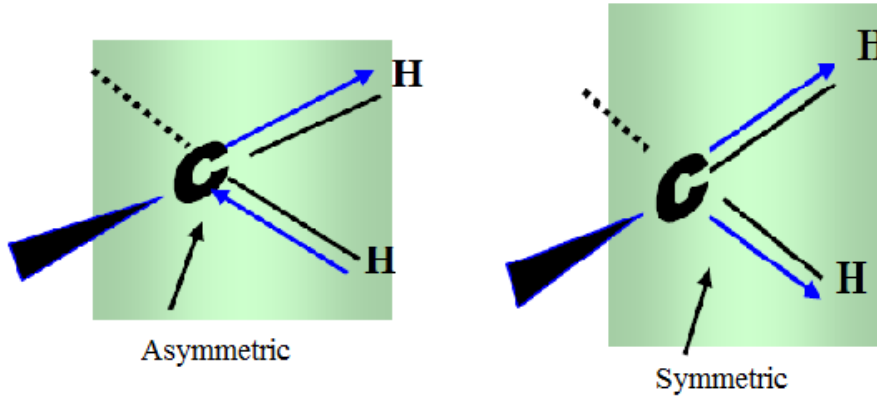
الاهتزازية المكنتمه يتطلب طاقة اعلى مما تتطلبه الانتقالات الدورانية ومثل هذه الطاقة توفرها اشعة المنطقة ما تحت الحمراء الوسطى.

## أنواع الاهتزازات الجزيئية

ليست الجزيئة كمجموعة صلبة من الذرات الساكنة وانما يمكن لهذه الذرات من ان تغير مواقعها النسبية لكونها غير وثيقة الترابط ببعضها البعض بحيث تكون لها القدرة على الاهتزاز من مواقعها.  
\*أنواع الاهتزازات:

### 1- الاهتزازات الامتطاطية Stretching Vibrations

وهي الاهتزازات التي تتضمن تغير مستمر للمسافة الداخلية بين الذرات على طول محور التآصر بينهما. أي ان تزداد او تنقص المسافة بين الذرات المتذبذبة او تنقص مع بقاء الذرات على محور التآصر نفسه وبدون ان يؤثر على زاوية التآصر وتكون الاهتزازات الامتطاطية اما منفصلة (C=O) او مزدوجة (-CH<sub>2</sub>) والمزدوجة تكون اما متماثلة (Symmetric) او غير متماثلة (Asymmetric)



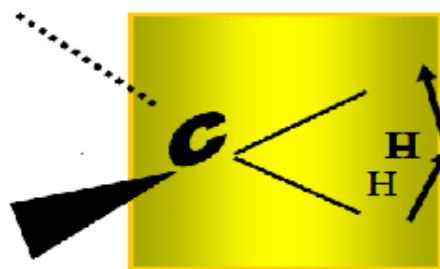
### 2- الاهتزازات الانحنائية Bending Vibrations

وتتميز بالتغير المستمر لزاوية التآصر. أي ان يتغير موقع الذرة بالنسبة الى محور التآصر. ولاهتزازات الانحنائية اما ان:

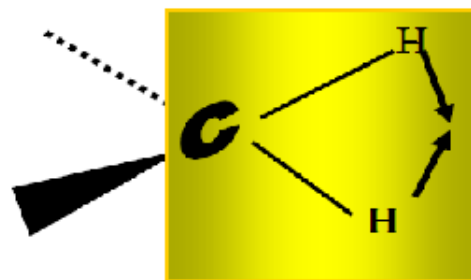
أ- تقع ضمن المستوى التوازن للذرات وهي على نوعين:

#### 1- اهتزازات مقصية Scissoring Vibrations

#### 2- اهتزازات تأرجحية Rocking Vibrations



Rocking Vibrations

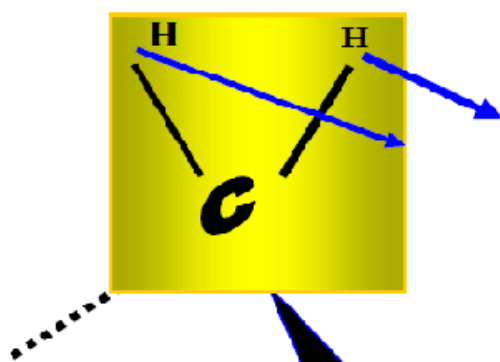


Scissoring Vibrations

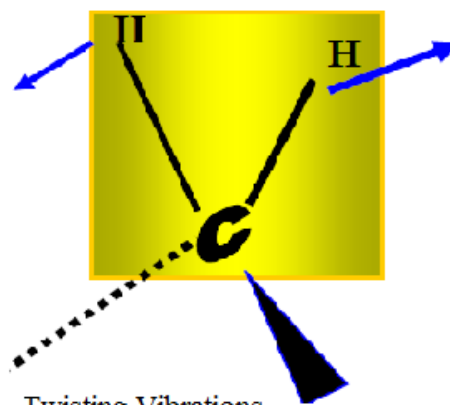
ب- تقع خارج المستوى التوازن وهي:

١- اهتزازات التوائية Twisting Vibrations

٢- اهتزازات الارتجاجية Wagging Vibrations



Wagging Vibrations



Twisting Vibrations

\*ان الاهتزازات الامتطاطية تحتاج الى طاقات اعلى مما تحتاج اليه الاهتزازات الانحنائية ومما تقدم يتضح ان العدد الكبير من صيغ الاهتزازات يجعل من طيف IR للمادة يمثل ثروة حقيقية من المميزات الأساسية للجزيئة ولطبيعة الذرات المكونة لها وتوزيعها الفراغي وكذلك لقوى الترابط الموجودة فيما بينها.



### \*حساب طاقة الاهتزاز الامتطاطي The Energy of Stretching Vibration\*

يمكن حساب تردد (ν) الاهتزاز الامتطاطي للأصرة بين ذرتين بصورة تقريبيه باستخدام قانون هوك (Hooke's' Law)

$$\nu_m = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k(m_1 + m_2)}{m_1 m_2}}$$

K=ثابت قوة الاصرة (داين/سم)، μ=الكتلة المختزلة وتساوي (μ=m<sub>1</sub>m<sub>2</sub>/m<sub>1</sub>+m<sub>2</sub>)، ν=التردد الاهتزاز.

\*ولان التعبير عن مواقع الامتصاص في طيف IR يكون بدلالة العد الموجي  $\bar{\nu}$  هو الشائع تصبح المعادلة على النحو الاتي:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

\*يتضح مما تقدم ان طاقة اهتزاز الاصرة تزداد بازياد قوة الاصرة وكذلك عندما تصغر قيمة الكتلة المختزلة للنظام.

مثال: ما عدد الموجة والطول الموجي التقريبي لقيمة الامتصاص الأساسية للاهتزازات الامتطاطية لمجموعة الكربونيل (C=O). علما ان قيمة ثابت قوة الاصرة الثنائية (C=O) مساوية الى (1x10<sup>6</sup>داين/سم) تقريبا؟

الحل

ان كتلتي ذرتي الكربون والاكسجين هما تقريبا (12x10<sup>-23</sup>/6) و (16x10<sup>-23</sup>/6) او (2x10<sup>-23</sup>) و (2.7x10<sup>-23</sup>) غم لكل ذرة على التوالي

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2 \times 3.14 \times 3 \times 10^{10}} \sqrt{\frac{1 \times 10^6 (2.0 + 2.7) \times 10^{23}}{2.0 \times 2.7 \times 10^{46}}}$$

$$= 1.6 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$$

$$\lambda = 10^4 / 1.6 \times 10^3 = 6.3 \mu\text{m}$$

اما الطول الموجي  $\lambda$  فيساوي

\*مما تجدر الإشارة اليه ان امتصاص مجموعة الكربونيل الامتطاطي قد وجد عمليا ضمن المنطقة (5.3-6.7 $\mu\text{m}$ ) او ( $1900-1500\text{cm}^{-1}$ ) من طيف الامتصاص.

### العوامل المؤثرة على تردد المجاميع الوظيفية:

١-الرنين: ففي حالة وجود الرنين تنخفض رتبة الاصرة المزدوجة وتردها الاهتزازي بمقدار  $30\text{ cm}^{-1}$  الا انه يزيد من تردد الاصرة المنفردة.

٢-ان الاصرة الهيدروجينية تعمل على خفض الترددات ففي الكحولات تنخفض بمقدار  $200\text{cm}^{-1}$

٣-تأثير توتر الحلقة: حيث نلاحظ زيادة تردد مجموعة (C=O) المرتبطة بالحلقة كلما قل حجم الحلقة بسبب الشد العالي

٤-لجهاز IR تأثير على تردد المجموعة وذلك من خلال سرعة المسح الطيفي وعرض فتحة المايكروميتر.

### التحليل النوعي في مطيافية IR

ان تشخيص أي مركب عضوي بتقنية IR يعتمد على منطقتين مهمتين تقع ضمن طيف IR هما

١-منطقة تردد المجموعة Group Frequencies ذات الاطوال الموجية ( $2.5-8.0\ \mu\text{m}$ ) وان ظهور القمم في هذه المنطقة يعود الى المجاميع الفعالة.

٢-منطقة طبع الأصابع Finger Print ذات الاطوال الموجية ( $8.0-15\ \mu\text{m}$ ) وهي تشكل دليلا تشخيصيا على ماهية المركب. وسميت بهذا الاسم وذلك تشبيها ببصمات الأصابع التي تمي الشخص عن غيره. فاذا وضع طيفان أحدهما لمركب معروف والأخر لعينة مجهولة فأذا وجد انهما يتطابقان في هذه المنطقة فبالإكيد ستكون لمركب واحد، حيث انه لا يوجد مركبان يتطابق فيهما طيفا IR دون أي فروقات.

## التحليل الكمي في مطيافية IR

قلة استخدام مطيافية IR لتحليل الكمي بالمقارنة مع مطيافية UV-Vis. بسبب:

١- التعقيد الكبير لأطياف IR وضيق حزم الامتصاص مقارنة بأطياف UV-Vis وهذا يؤدي الى صعوبة اجراء القياسات الطيفية المضبوطة وتوقع الانحراف عن قانون بير.

٢- التحديدات الالية لأجهزة IR المتضمنة قلة شدة المصدر والحساسية الواطئة للمكشاف التي قد تقود الى الانحراف عن قانون بير

٣- عدم توفر عدد من المذيبات الملائمة لعموم المنطقة الطيفية مما يحتم استخدام خلايا ذات ممر (b) قليل وزيادة تركيز النماذج

## مطياف الاشعة تحت الحمراء بتحول فورية

### **Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectrophotometer**

\*تحويل فورييه: يعتمد على انه التداخل في الاشعاع يعطي طيف يحتوي على كل الترددات التي تحتاجها العينة وتمثل علاقة بين شدة الاشعاع والزمن.

\*ان الطيف الناتج يسمى طيف فورية غير قابل للقراءة لذلك يربط الى حاسوب لتحويله الى مقلوب فوري ولذا يسمى FT-IR. ان مطياف FT-IR عن مطياف IR الاعتيادي بما يلي:

١- مصدر الطاقة في مطياف FT-IR يكون ليزر

٢- لا يحتوي مطياف FT-IR على موحد Monochromate لذلك يمكن الاستفادة من كافة ترددات الشعاع الساقط لأنه يحتوي على كل الاطوال الموجية للأشعة ما تحت الحمراء متوسطة المدى

٣- الجهاز مزود بمحول يسهل دمج مع اجهزة التحليل الكروماتوغرافي GC-FTIR او HPLC-FTIR

٤- يتميز الجهاز بانه يقوم بتحليل العينات الصغيرة الحجم وبدرجة أسرع وأدق من الجهاز العادي

٥- يعطي درجة تميز (تحليل) عالية جدا

## المحاضرة الثالثة عشر/

### الامتصاص الذري Atomic Absorption

الامتصاص الذري هو تقنية تحليلية متطورة لتعنين معظم العناصر وخاصة تقدير تراكيز العناصر الفلزية النزره في محاليتها او في الحالة الصلبة ولا يههم قياس تركيز العنصر في الحالة الجزيئية او الحالة الحرة. فمثلا يمكن قياس عنصر الكادميوم الموجود في عينة الماء فيما إذا كان الكادميوم بهيئة كلوريد او نترات او كبريتات او في اية حالة أخرى.

\*وتعرف بانها تقنية تعتمد على امرار شعاع رنيني للفلز خلال الغيمة الذرية لذلك الفلز وقياس شدة الطيف الرنيني النافذ من الغيمة. ان كل فلز له القابلية بعد تحويله الى ذرات طليقة متعادلة الشحنة لها القابلية على امتصاص جزء من شدة او قوة الشعاع الرنيني وان ذلك يتناسب مع عدد ذرات العنصر المكونة للغيمة في اللهب.

#### \*مميزات طريقة الامتصاص الذري:

١- طريقة لها تطبيقات واسعة

٢- طريقة حساسة حيث يمكن قياس النموذج الى حد 1 ppb , 1ppm

٣- تعتبر طريقة انتقائية في تعنين تركي العنصر المطلوب بوجود العناصر الأخرى

٤- طريقة دقيقة وذات مصداقية (التكرارية) في النتائج

٥- سهولة تحضير النماذج قيد الدراسة او هند القياس

\*الا انه مما يعاب على هذه الطريقة بانه لا يقاس اكثر من عنصر واحد في كل مرة وكما يجب تغير الطول الموجي للأشعة المستعملة عند قياس عنصر اخر بتغير مصدر الأشعة. وان طريقة الامتصاص الذري يقتصر على التحليلات الكمية.

#### امتصاص الذرات للطاقة الاشعاعية

تعتمد مطيافية الامتصاص الذري على دراسة ما تمتصه ذرات العنصر المعني بالقياس من الطاقة الاشعاعية في طول موجي محدد ومناسب لذلك العنصر ومقدار هذا الامتصاص يتناسب طرديا مع عدد ذرات العنصر الموجودة في منطقة الامتصاص.

\*يمكن حساب نسبة عدد الذرات في الحالة المثارة الى عدد الذرات في حالة السكون وذلك من خلال معادلة بولتزمان:

$$\frac{N_j}{N_0} = \frac{P_j}{P_0} \exp\left(-\frac{E_j}{kT}\right)$$

حيث ان:

$N_j$  = عدد الذرات المثارة

$N_0$  = عدد الذرات في حالة السكون

$P_j, P_0$  = ثوابت إحصائية للحالة المستقرة والمثارة على التوالي

$E_j$  = الطاقة اللازمة للأثارة (الفرق بالطاقة بين حالة الاثارة والمستقرة)

$T$  = درجة الحرارة المطلقة

$K$  = ثابت بولتزمان  $1.3805 \times 10^{16}$  erg/deg

\*فعند امتصاص الذرات للطاقة الاشعاعية فان هذه الذرات تتحول الى حالة الاثارة وعليه فان (درجة حرارة التذرية هي الدرجة الحرارية اللازمة لتحويل عينة العنصر الى الحالة الحرة المستقرة). ويجب ان تكون هذه الدرجة في الامتصاص الذري اوطأ ما يكون وذلك لتقليل عدد الذرات المثارة على ان تكون هذه الدرجة كافية لتفكك الجزيئات الى الحالة الحرة.

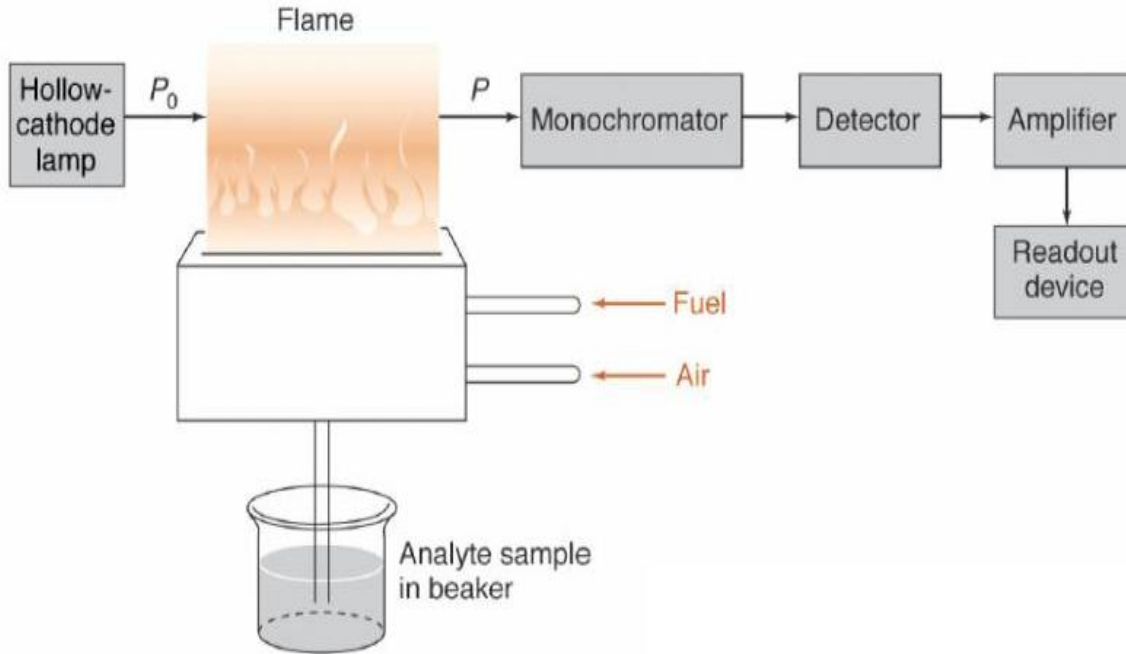
\*لذلك يفضل الحفاظ على درجة الحرارة اعلى بقليل من درجة تفكك الجزيئات الى ذراتها الحرة للأسباب الاتية:

١- كي تتسع حزم الامتصاص أي تزداد عرضا عند ارتفاع درجة الحرارة وهذا ما يزيد من دقة القياس.

٢- إذا كانت درجة الحرارة للتذرية اعلى بكثير من درجة حرارة تفكك الجزيئات الى حالتها الحرة فان هذه الذرات سوف تتأين وهذا غير مرغوب به في الامتصاص الذري لان الذرات المتعادلة في حالة الاستقرار هي الوحيدة التي تمتص في الطول الموجي الرنيني المطلوب.

## جهاز مطياف الامتصاص الذري

يتكون جهاز الامتصاص الذري من المكونات الأساسية التالية:



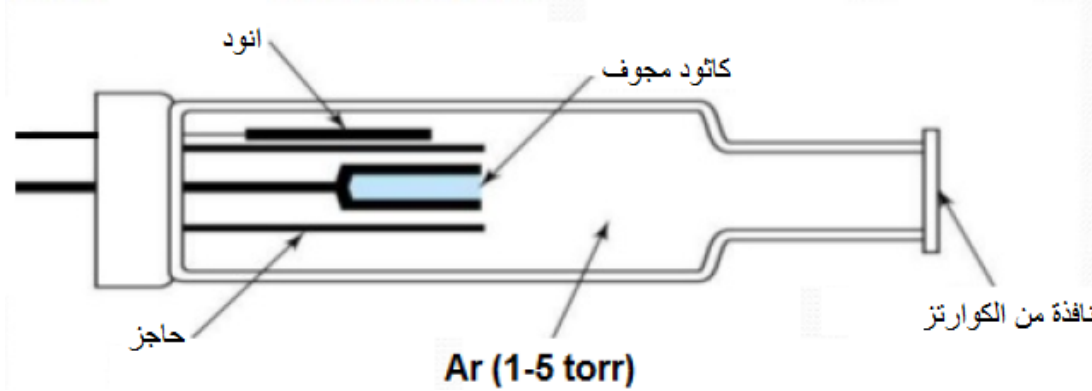
### ١- مصدر الاشعاع الرنيني ويكون بشكلين:

#### المصباح الكاثود المجوف (HLC) Hollow Cathode Lamp

ويتكون من قطب الكاثود الذي يكون بشكل أسطوانة صغيرة تصنع من فلز الزنك او الحديد او المغنيسيوم حسب الحاجة للأطياف الرنينية ، أي الفلز الذي نريد منه الاطياف الرنينية (يصنع منه القطب). اما القطب الموجب فيصنع من التنكستن ويكون قريبا من الكاثود. ويوضع الكاثود والنود داخل زجاجة مفرغة تحتوي على غاز خامل مثل الاركون او النيون تحت ضغط واطى (1-5 torr) ويمرر تيار كهربائي بين القطبين بحدود (4-100 A) وفولتية بحدود (300-600V) ونتيجة لذلك سيحدث تفريق كهربائي وبموجبه تخرج او تنطلق الكترونات من سطح الكاثود تصطدم بشدة بذرات الغاز الخامل وتأينه

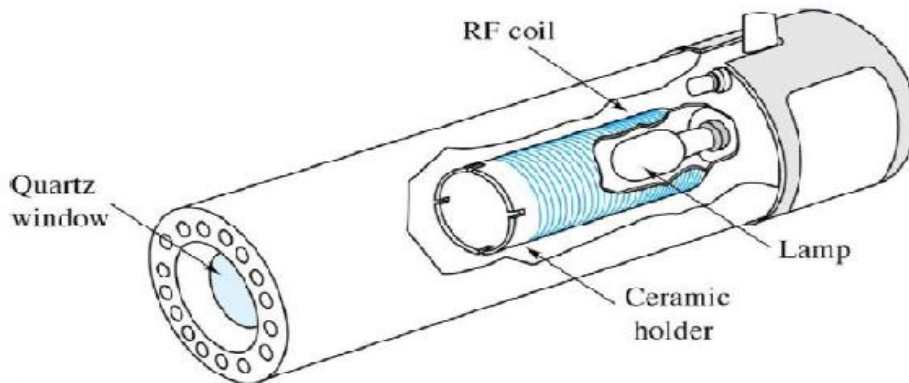


ان هذه سوف تصطدم بسطح الكاثود كونه سالبا وتحرر ذرات الفلز المراد شعاعه الرنيني، وان هذه الذرات سوف تتهيج وتثار لتعطي شعاعا رنينيا الذي يمرر بالغيمة الذرية للفلز المراد تحليليه. هذا المصباح عمره محدود (١٠٠٠ ساعة).



### ب- المصباح اللاقطبي (عديم الاقطاب) Electrodeless Discharge Lamp

ويتكون هذا المصباح من بصلة زجاجية (زجاج الكوارتز) بداخلها كمية قليلة من ملح او فلز معين او أحد املاحه للحصول على شعاع رنيني وتحاط البصيلة بأسطوانة مصنوعة من الخزف وحول الأسطوانة يوجد سلك من النحاس سميك يربط بمصدر كهربائي ذو تردد عالي فتتولد حرارة تسخن البصيلة وبالتالي يسخن الفلز ويتهيج فتخرج ذرات متهيجة من الفلز. ويجب ان تحتوي البصيلة بداخلها على غا حامل تحت ضغط واطى للحصول على طيف خطي لأنه لو كان ضغط عالي فسنحصل على طيف مستمر. يتميز هذا المصباح بان شدته اعلى واكثر حساسية وعمره أطول من مصباح الكاثود المجوف.

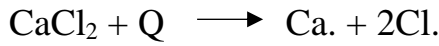


### ٢- المرذاذات والمواقد Nebulizers and Burners

ان ادخال العينة الى داخل اللهب بصورة ثابتة ومنتظمة يتطلب جهاز ينثر العينة بصورة منتظمة خلال اللهب، وتتم عملية تحويل العينة السائلة الى قطيرات دقيقة بواسطة المرذاذ (Nebulizer) والذي يشكل وحدة متكاملة مع الموقد (Burner).

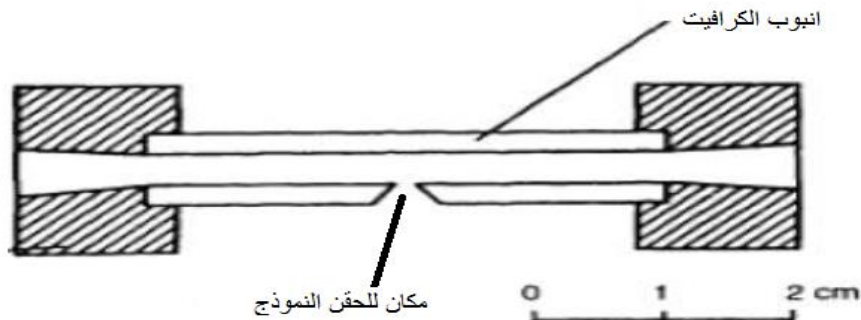
\*ان تدرية العناصر تكون على أنواع:

١-التدرية اللهبية Flame Atomization: يستخدم الوقود والغاز المؤكسد للحصول على اللهب والحرارة، والوقود المستخدم يكون عبارة عن غاز هيدروكربوني مثل الاستلين او البروبين وقد يستخدم الهيدروجين ويكون الغاز المؤكسد هواء او أكسيد النتروز او الاوكسجين. وان الحرارة الناتجة تقوم بتدرية العناصر وتحويلها الى ذرات متعادلة الشحنة.



## ٢-التدرية الغير لهبية Flameless Atomization

يستخدم في هذه التقنية تيار كهربائي او أي وسيلة للتسخين اذ تحقن العينة بفرن مصنوع من الكرافيت وهو عبارة عن أنبوب أسطواني مفتوح من الجانبين وتحقن العينة داخله حقنة دقيقة عن طريق ثقب موجود في الأنبوب ويسخن الأنبوب الكرافيتي بواسطة قطبين كهربائيين فيسخن الفرن وتسخن العينة وتتحول الى بخار ذري (غيمة ذرية) ويمرر شعاع رنيني للعنصر ذو شدة  $P_0$  داخل هذه الغيمة والتي تمتص جزء من الشعاع ويخرج الشعاع بشدة مقدارها  $P$



س/لماذا يفضل الكرافيت في صناعة الفرن او الانبوب؟

ج/١-ان درجة انصهاره عالية  $3500\text{ C}^0$

٢-توصيله الحراري عالي

٣-وصيله الكهربائي عالي



\*لكن عيبه انه يحترق بالهواء ولمنع احتراقه يتم احاطته بغا خامل مثل Ar, Ne, N<sub>2</sub>

\*المقارنة بين التذرية اللهبية الغير اللهبية:

١-الحساسية في غير اللهبية تكون أفضل من اللهبية اذ تركيز الذرات يكون عاليا داخل الانبوب لذا الامتصاصية عالية.

٢-الاستعادية (الاسترجاعية والتكرارية) لغير اللهبية تكون واطئة نسبيا فالنتائج تكون غير دقيقة (متباعدة)

٣-القمة في غير اللهبية تخرج بشكل قمة مثلثة الشكل اما اللهبية فالقمة فيها تخرج بشكل متعرجة.

### ٣-الموحد اللوني Monochromator

يستخدم المحرز كموحد لوني في مطياف الامتصاص الذري لفصل الاطوال الموجية المنبعثة من مصدر الضوء والمارة بالهلب وذلك للسماح فقط بمرور الاطوال الموجية المطلوبة دون مرور الاطوال الموجية الأخرى لتصل الى المكشاف. حيث تدخل الحزمة الضوئية المنبعثة من المصباح والمارة بالهلب من فتحة دخول الموحد اللوني فتصل الى مرآة عاكسة لتعكس الحزمة الضوئية على المحرز الذي يعمل على تفريق وتميز الاطوال الموجية الساقطة عليه ثم تعكسها على مرآة عاكسة أخرى موضوعة بزواوية معينة بحيث تسمح فقط بمرور الاطوال الموجية المرغوب فيها من فتحة الخروج الى المكشاف.

### ٤-المكشاف Detector

يستخدم مكشاف الانابيب الضوئية المضاعفة (Photomultiplier Tube) وهي من المكشافات الشائعة الاستخدام في المنطقة ما فوق البنفسجية. حيث يتم الكشف عن شدة الشعاع الساقط عن طريق تحويله الى تيار كهربائي يعتمد في شدته على شدة الضوء الساقط على الخلية الضوئية ثم يتم تكبير التيار الكهربائي الناتج ويحول الى قياسات تدل على مقدار امتصاص العينة من الضوء على شاشة رقمية. وفي الأجهزة الحديثة تحول القراءة مباشرة الى تركيز العنصر في العينة معبر عنها بوحدات (ppm, mg/L).

## المحاضرة الرابعة عشر/

### المتداخلات Interferences

توجد عدد من المتداخلات التي تؤثر على نتائج التحليل بتقنية الامتصاص الذري منها:

١-المتداخلات الطيفية: يحدث هذا التداخل بسبب وجود مكون مع المادة المراد تحليلها لها القدرة على تشتيت اشعة المصدر، او عندما يكون اشعاع او امتصاص مادة متداخلة يتداخل او يكون قريبا من طول الموجي للمادة المراد تحليلها ويمكن التخلص من هذه الحالة بتقليل عرض فتحة الموحد اللوني المستخدم ليعطي الطول الموجي المطلوب فقط.

٢-متداخلات التأين: ان درجة الحرارة المرتفعة للهيب سوف تؤدي الى تأين قسم من الذرات وتحولها الى ايونات ويمكن التخلص من هذه الظاهرة بإضافة مواد داريئة للتأين Ionization Buffer.

٣-المتداخلات الكيميائية: وتحدث هذه بسبب العمليات الكيميائية التي تحدث خلال عملية تحويل المادة الى ذرات وبالتالي تؤثر على قيمة الامتصاص. ومن أهمها ان درجة حرارة اللهب تكون غير كافية لكسر الاواصر وبالتالي تكون عدد الذرات الحرة او الطليقة قليلة مما تؤثر على نتيجة التحليل. او وجود بعض الانيونات او العناصر مثل وجود الالمنيوم والسيلكون والفسفور في عملية تقدير تركيز الكالسيوم حيث يمكن التغلب على هذه المشكلة باستخدام عامل تحرير Releasing Agent مثل استخدام اللانثانيوم  $La^{3+}$  عند تقدير الكالسيوم في الحليب مثلا في وجود الفوسفات  $PO_4^{3+}$  حيث يكون  $La^{3+}$  مع الفوسفات مادة غير ذائبة ويتحرر الكالسيوم



### التحليل الكمي في مطيافية الامتصاص الذري

يعتمد التحليل الكمي بهذه التقنية على تعيين مقدار الاشعاع الممتص من قبل النموذج وبالتالي عدد الذرات الماصة للإشعاع الواقعة في مسار الاشعاع. وحيث ان عدد الذرات الفعلي في المذرار غير دقيق. لذلك يتطلب التعيين الكمي تقنيات عملية من أهمها:

#### ١-المعايرة المباشرة Direct Calibration

يحضر منحي المعايرة المباشر من محلول بسيط يحتوي على أحد املاح الفلز المراد تحليلية فمثلا لتحضير معايرة مباشرة لتحليل ايون الرصاص في عينة، يحضر محاليل معايرة لنترات الرصاص يحتوي على تراكيز معلومة من ايون الرصاص ثم تقاس ممتصيات هذه المحاليل ومن خلال القراءات يتم رسم المنحني القياسي بين التركيز والممتصية ومن خلال هذا المنحني ممكن تقدير الرصاص في العينة.

## ٢-طريقة الإضافات القياسية Stander Addition Method

وهي طريقة بديلة عن المعايرة المباشرة ويلجأ لهذه الطريقة عند وجود كميات من المواد المسببة للتداخلات. وفي هذه الطريقة لا يمر المنحني القياسي في نقطة الصفر في كلا الاحداثين ( ) والغرض من استعمال طريقة الإضافات القياسية هو التخلص من تأثير التداخلات للعينة وهكذا فان المحاليل القياسية سوف تحتوي على نفس الاحجام من العينة.

### \*ما أهمية طريقة المعايرة بإضافة القياس؟

تستخدم هذه الطريقة عندما تكون هنالك تداخلات كيميائية تؤثر على نتيجة التحليل مثل تفاعل العناصر المتواجدة في نفس العينة المراد تحليلها. فمثلا تعين الكالسيوم مع السليكا تنتج مادة يصعب تزييتها وهي سليكات الكالسيوم ( $CaSiO_3$ ) لذا تستخدم طريقة إضافات القياس لأنها لا تتداخل مع العناصر مع العينة أي نتخلص من التداخلات الكيميائية بواسطة جعل الكالسيوم في المحلول القياسي والمحلل المجهول تحت نفس الظروف التجريبية أي ما يحدث للكالسيوم في كل المحاليل القياسية ومحلل العينة متساوي فاذا تفاعل الكالسيوم مع السليكا في الاسمنت فالتأثيران الواحد يلغي الاخر ونتيجة التحليل تكون صحيحة ودقيقة.

### \*اهم التطبيقات للتحليل بتقنية الامتصاص الذري:

١-تحاليل الجو: فالجو يتكون من الغبار الذي يحتوي على اكاسيد المعادن والفلزات واللافلزات وغيرها والذي يهنا هو تحليل الفلزات بطريقة الامتصاص الذري.

٢-تحليل الأغذية والمشروبات: فالأغذية تشمل اللحوم والخضراوات والفواكه حيث يتم تحليلها بأخذ وزن معين من العينة ثم اذابة في مزيج من حامض ( $H_2SO_4+HNO_3$ ) او مزيج من حامض ( $HClO_4+ HNO_3$ ) أي نضيف حامض النتريك ثم نضيف حامض الهايبيوكلوريك ونسخن الى ان ينتهي خروج الابخرة البيضاء او أي نقطة ما قبل الجفاف ثم يبرد ويخفف الى حجم معين بالماء

الخالي من الايونات ونقيس الامتصاصية للعنصر المعني بالتحليل. اما المشروبات فمعظمها مائية فنتخلص من غاز ثاني أوكسيد الكربون بطريقة النقل من اناء الى اخر ثم نقيس الامتصاصية.

٣-تحليل البترول ومشتقاته: حيث يحتوي البترول على فلات منها النيكل والفناديوم وعناصر أخرى موجودة على شكل مركبات عضوية في النفط الخام فيجب معاملتها معاملة خاصة حيث تخفف عينة البترول بمذيب عضوي او تخفف بمذيب الزيلين ثم نحلله بجهاز الامتصاص الذري.

٤-تحليل الترب والنباتات والمخصبات: حيث تحتسب العناصر الغذائية والسامة بواسطة التذرية للعناصر المتطايرة وتتم العملية اما بالطريقة الرطبة (أي بإضافة الحوامض) او بطريقة الاستخلاص للعناصر ذات الأهمية النباتية.

٥-تحليل المواد السليكونية: حيث يجب اذابة المواد السيلكونية قبل البدء بالتذرية الكهروحرارية.

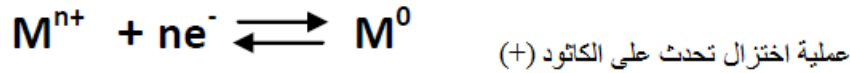
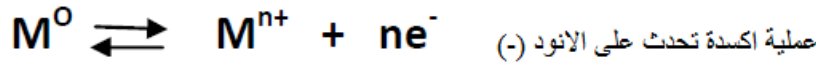
## المحاضرة الخامسة عشر/

### التحليل بالطرائق الكهروكيميائية Analysis by Electrochemical methods

ان الكيمياء الكهروتحليلية تهتم بدراسة طرائق التحليل الكمي التي تستند الى الخواص الكهربائية للمواد (عناصر او مركبات) عندما تكون جزء من خلية كهروكيميائية. ان موضوع الكيمياء الكهروتحليلية يتناول بصورة أساسية تحليل للعناصر في محالها المائية بحساسية عالية.

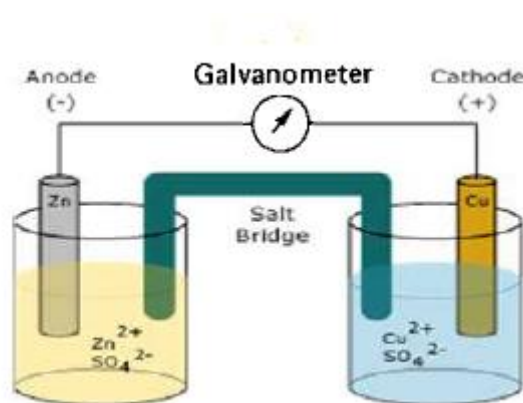
### الخلية الكهروكيميائية Electrochemical Cell

عند غمر فلز في محلول ايوناته ينشأ فرق جهد بين الفل والمحلل بسبب ميل ذرات الفلز للنزول الى المحلول بشكل ايونات موجبة مخلفة الكترونات على سطح الفلز لإعطائه شحنة سالبة ويسمى مثل هذا النظام نصف خلية ويطلق على الفلز في محلول ايوناته بالقطب Electrode



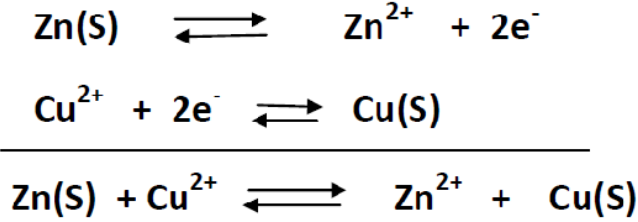
\*ليس بالإمكان قياس فرق الجهد بين الفلز ومحلوله في نصف الخلية الواحدة مباشرة بل يتم القياس بربط نصفي الخلية مع بعضهما خلال اتصال يسمح بهجرة الايونات بين محلولي نصفي الخلية فيولد خلية كهروكيميائية كاملة مع نشؤ فرق جهد يمكن قياسه من خلال سريان تيار كهربائي في الموصل الخارجي بين القطبين.

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}$$



\*ان اكتمال الدائرة الكهربائية وسريان التيار لا يتم في الخلية أعلاه الا بوجود الموصل الخارجي بين القطبين الذي يسمح بهجرة الايونات بين محلولي نصفي الخلية فيولد خلية كهروكيميائية كاملة مع نشو فرق جهد يمكن قياسه من خلال سريان تيار كهربائي في الموصل الخارجي بين القطبين.

ان التفاعل الكلي هو مجموع تفاعلي نصفي الخلية كما في المعادلة:



\*يوجد شكلين من الأقطاب

١-الأقطاب الخاملة Inert-Electrode: وتعمل على الايصال الكهربائي للمحلول دون الدخول باي تفاعل مع أي من المواد مثل C, Ag, Au, Pt

٢-الأقطاب الفعالة Active Electrode وتكون مصنوعة من عناصر بحالتها غير المتحدة وتدخل بتفاعل كيميائي مع ايونات نفس العنصر في المحلول أي عنصر مغمور بمحلول نفس ايوناته.

### العوامل المؤثرة على جهد القطب

١-نوع العنصر وموقعة بالنسبة للهيدروجين في السلسلة الكهروكيميائية

٢-تركيز المحلول المحيط بالقطب

٣-درجة الحرارة

٤-ضغط الغاز

## \*أنواع الخلايا

### ١- الخلية الكلفانية Galvanic Cell

وهي تلك الخلية التي يتولد فيها تيار كهربائي نتيجة تفاعلات كيميائية تحدث عند قطبي الخلية (الكاثود والانود)

### ٢- الخلية الالكتروليتية Electrolytic Cell

وهي تلك الخلية التي تحدث فيها تفاعلات كيميائية عند القطبين بسبب مرور تيار كهربائي من مصدر خارجي. (ان كلا النوعين من الخلايا تحدث فيها تفاعلات اكسدة اختزال)

**الجسر الملحي Salt-Bridge** يعتبر من اهم أنواع ملتقيات السوائل حيث يسمح بهجرة الكتيونات والانيونات بين محلولي نصفي الخلية وفي نفس الوقت يمنع التفاعل المباشر بين مكونات نصفي الخلية. ويحضر من اذابة (KCl) في مادة هلامية الاكار الساخنة (Agar-gel) ثم صب المحلول الناتج في أنبوب زجاجي على شكل حرف (U) حيث يصبح بعد تبريده جسرا ملحيا يوفر اتصالا كهربائيا ثابت ويمتاز بقوة فيزيائية جيدة.

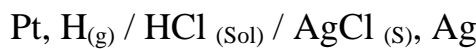
\*من الضروري ان نشير الى ان استخدام أي جسر ملحي ينشأ عنه فرق جهد عند مكان اتصال الجسر الملحي عند مكان اتصال الجسر الملحي مع المحلول يطلق عليه جهد التقاء السائل Liquid Junction Potential في أي من نصفي الخلية. ولكن ستكون قيمة هذا الجهد قليلة جدا عند استخدام (KCl) بسبب تساوي سرع انتشار ايونات  $K^+, Cl^-$  تقريبا. وفي بعض الأحيان يستخدم كلوريد الامونيوم ونترات البوتاسيوم

اما الخيار الاخر لإيصال محاليل انصاف الخلايا فهو فصلها باستخدام الغشاء المسامي

Porous Membrane

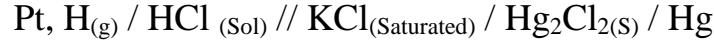
## طرق ترتيب الخلايا

١- خلية بدون التقاء السوائل تستعمل دائما للقياسات الدقيقة وتشارك بمحلول الكتروليتي واحد ولا تحتوي على جسر ملحي.



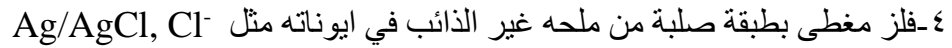
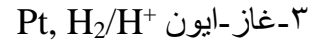
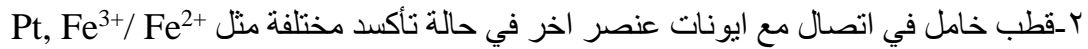
هذه الخطوط تشير الى التقاء القطب بالمحلول أي خلية بدون التقاء السوائل

٢-خلية فيها التقاء السوائل بواسطة جسر ملحي. والغرض من استخدام الجسر الملحي لمنع امتزاج المحلولين مع بعضهما والمحافظة على التوازن الايوني بين المحلولين. ومن مساوي هذه الخلية ظهور جهد نتيجة التقاء السائل.

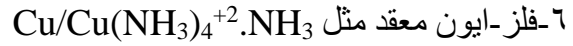
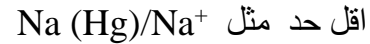


\*الخطان يشيران الى وجود جسر ملحي (التقاء السائل بين محلولين مختلفين).

### اشكال انصاف الخلايا النموذجية



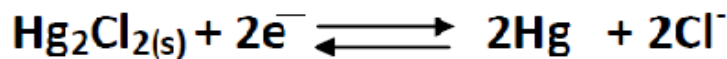
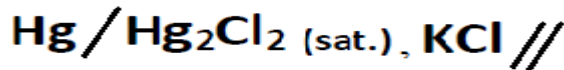
٥-ملغم-ايون : وفيه تتم ملغمة فلز فعال بحيث يتم تقليل التفاعل الكيميائي المباشر مع المذيب الى



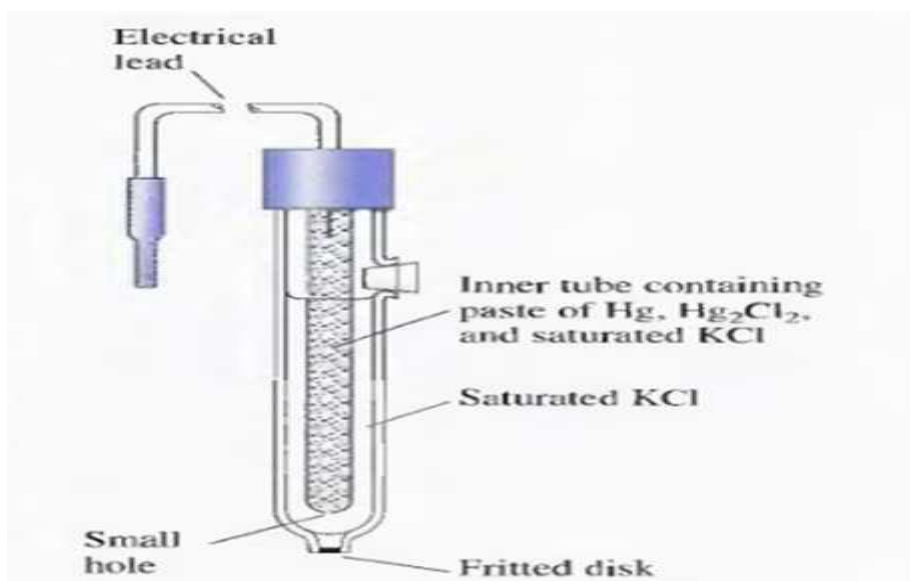
اهم الأقطاب المرجعية شائعة الاستخدام

١-قطب الكالوميل القياسي (SCE) Saturated Calomel Electrode (جهد = 0.246 v)

وهو عبارة عن فلز في حالة توازن مع محلول مشبع في ملح قليل الذوبان. يعمل هذا القطب من محلول مشبع من الكالوميل (كلوريد الزئبقوز  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  وكلوريد البوتاسيوم) بوضع المحلول فوق طبقة من الزئبق التي تكون بمثابة القطب

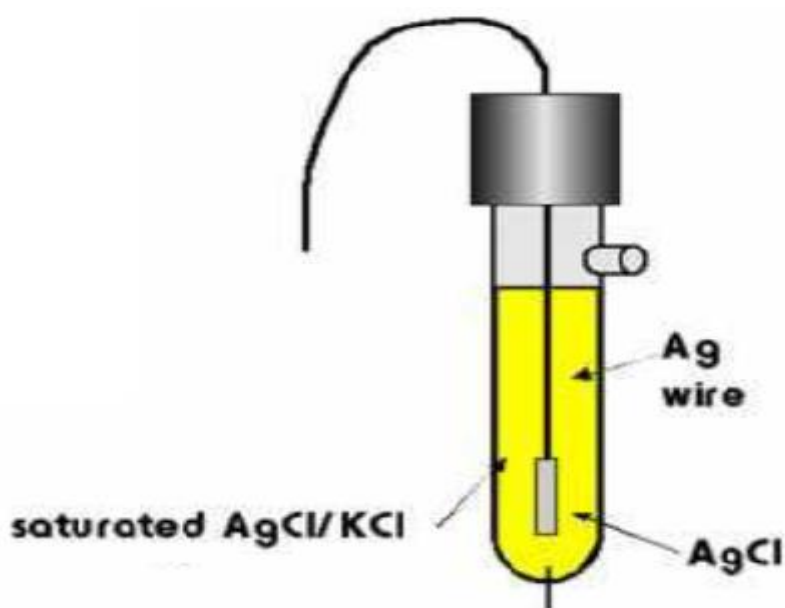
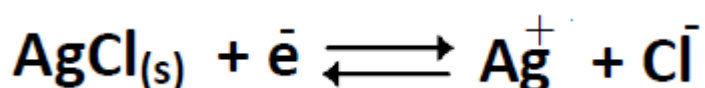
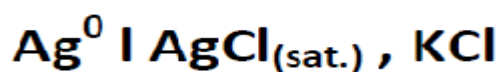






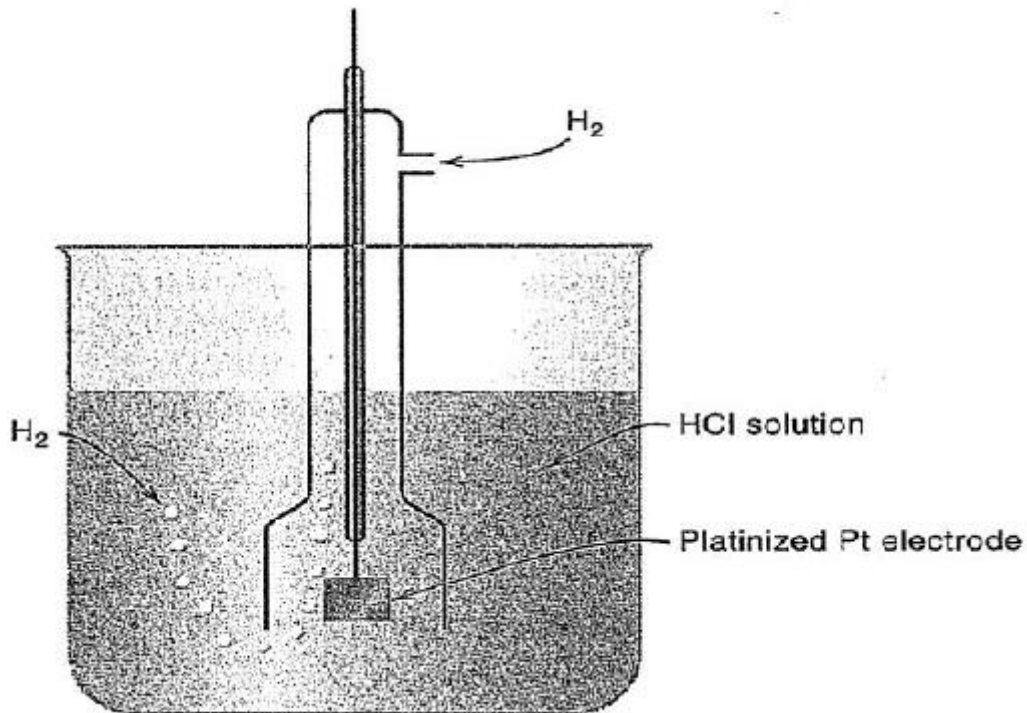
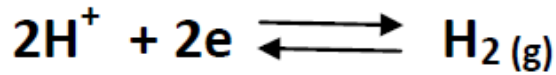
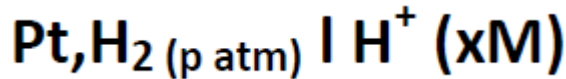
٢-قطب الفضة-كلوريد الفضة Silver-Chloride Silver Electrode

جهده يساوي 0.222 v ويتكون من سلك من الفضة مغطى بطبقة من كلوريد الفضة ومغمور رأسيا في محلول يحتوي على ايونات الكلوريد بتركيز (3M) او في محلول مشبع من كلوريد البوتاسيوم.



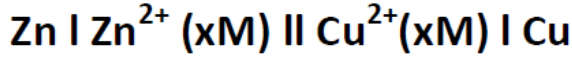
### ٣--قطب الهيدروجين القياسي (SHE)

هو قطب مرجع جهده مساوي الى صفر فولت في جميع درجات الحرارة. ويتكون من صفيحة بلاتينية مطلية بطبقة من البلاتين المحبب الناعم (تسمى بالبلاتين الأسود الاسفنجي) ناتجة من تفاعل سريع او اختزال كهروكيميائي لمحلول حامض الكلور بلاتينيك ( $H_2PtCl_6$ ) والغاية منها زيادة المساحة السطحية. ويمرر على سطح الصفيحة البلاتينية المطلية غاز الهيدروجين بضغط جزئي مقداره ١ جو ويكون القطب مغموسا في محلول فعالته (تركيزه 1M). مساويه الى واحد.



### \*اهم القواعد لتبسيط وصف الخلايا:

١- يوضع الانود والمعلومات المتعلقة به على اليسار ويرمز لجهد ب  $E_L$  ويوضع الكاثود على اليمين ويرمز لجهد ب  $E_R$  ويشير الخطان العموديان الى وجود جسر ملحي يربط نصفي الخلية وكمثال خلية الخارصين والنحاس في ايوناتها بتركيز (xM) :



$E_L$

$E_R$

٢- ان جهد الخلية  $E_{\text{cell}}$  (او القوة الدافعة الكهربائية e.m.f)

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{right}} - E_{\text{left}}$$

ومن الضروري الاشارة الى ان تفاعل الخلية الكلي لا يمكن ان يولد او يستهلك الكثرونات بل يمكنه نقلها فقط . واذا لم يكن عدد الاكثرونات ( n ) متساويا في نصفي التفاعل فيجب ضرب احد التفاعلين او كليهما بعامل مناسب لحذف الاكثرونات .

٣- ويحدد الموقع بناء على جهد القطب القياسي (الذي يكون عادتاً جهد اختزال أي القطب ذو الجهد الاقل يكون على جهة اليسار (اكسده) (على اللانود) والقطب ذو الجهد العالي يكون على الجهة اليمنى (اختزال) (على الكاثود) . ملاحظه / اذا اعطي في السؤال جهد الاكسده فيحول الى جهد الاختزال وذلك بتغير الاشارة ثم يطبق بالقانون .

٤- ان جريان الاكثرونات في الدائره الخارجيه هو من اليسار (الانود ) الى اليمين (الكاثود) . وان للقطب الايمن جهدا موجبا اكثر مما للايسر . كما ان اختزالا يحدث في نصف الخلية الايمن وتاكسدا في نصفها الايسر عندما تعمل الخلية تلقائيا .

## معادلة نيرنست Nernst Equation

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \left[ \frac{\text{المتفاعلة}}{\text{الناتجة}} \right]$$

$E = E^{\circ}$  = جهد نصف الخلية (القوة الدافعة الكهربائية)

$E^{\circ}$  = جهد نصف الخلية القياسي تحت الظروف القياسية

$R = 8.3 \text{ J/C}^{\circ}$  = ثابت الغاز

$T$  = درجة الحرارة المطلقة

$n$  = عدد الالكترونات المنتقلة خلال التفاعل

$F = 96493$  = عدد فردي كولوم

\*ويمكن كتابة المعادلة بصيغة ابسط:

$$E = E^{\circ} - \frac{0.0591}{n} \log \left[ \frac{[M^{\circ}]}{[M^{n+}]}\right]$$

مثال: احسب جهد قطب البلاتين المغمور في محلول يحتوي على القصدير الرباعي بتركيز (0.1M) وعلى القصدير الثنائي بتركيز (0.01M) مع العلم ان قيمة  $E^{\circ}$  لاختزال Sn(IV) الى Sn(II) تساوي 0.15 v ؟

$$E = E^{\circ} - \frac{0.0591}{n} \log \left[ \frac{[M^{\circ}]}{[M^{n+}]}\right]$$

$$E = 0.15 - \frac{0.0591}{2} \log \left[ \frac{0.01}{0.1} \right]$$

$$E = 0.18 \text{ v}$$

مثال / خليه مؤلفه من البلاتين مغمور في محلول يحتوي على ايونات الحديدوز بتركيز (0.1M) موصل بقطب الكالوميل المشبع بواسطة جسر ملحي من KCl ليكون خليه كامله كان جهدها 0.395 فولت احسبي نسبة  $Fe^{2+}$  المتحول الى  $Fe^{3+}$  نتيجة تاكسده بالهواء ؟ علما ان  $E^0_{Fe^{3+},Fe^{2+}}$  يساوي 0.779 فولت .

الحل /

$$E_{cell} = (E_{Fe^{3+},Fe^{2+}} - \frac{0.0591}{n} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}) - SCE$$

$$0.395 = (0.771 - \frac{0.0591}{n} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}) - 0.246$$

$$\log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} = 2.2$$

$$\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 6.4 * 10^{-3}$$

$$\frac{[Fe^{3+}]}{0.1} = 6.4 * 10^{-3}$$

$$[Fe^{3+}] = 6.4 * 10^{-4}$$

$$Fe^{3+} \% = \frac{6.4 * 10^{-4}}{0.1} * 100 = 64\%$$

### خلية التركيز The concentration cell

اذا اتصل محلولان في نفس المادة مختلفين في التركيز. فعند ربطهما بدائرة كهربائية نحصل على فرق جهد وبذلك نقيس تركيز المحلول المجهول واذا كان المحلولين معلومين فنستطيع قياس جهد الخلية

## \*أنواع اشكال الأقطاب الغشائية

توجد ثلاثة أنواع من الأقطاب الغشائية هي:

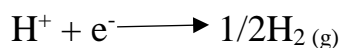
### ١- الأقطاب ذات الغشاء الزجاجي Glass Membrane Electrodes

ويعد القطب الزجاجي المؤلف لقياس pH من أبرزها واهمها، حيث يتكون من غشاء زجاجي رقيق (بشكل بصيلة) حساسة الى تغير pH ملحومة بأنبوب زجاجي سميك تملأ البصيلة بمحلول حامض الهيدروكلوريك (0.1 F) المشبع بكلوريد الفضة ويحتوي القطب في داخله على سلك من الفضة يصل الى المحلول الموجود في البصيلة من جهة ويكون طرفه الاخر موصل الى جهاز قياس الـ pH. ان سلك الفضة-كلوريد الفضة يمثل قطبا مرجعيا داخليا في قطب الزجاجي، علما ان بعض الأقطاب الزجاجية تحوي SCE كقطب مرجعي داخلي عوضا عن نظام الفضة-كلوريد الفضة.

#### 1- Pt/H<sub>2</sub>(1 atom), H<sup>+</sup>// H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>

$$E_{\text{ref(SHE)}} \quad E_{\text{sample}}$$

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{ref}} - E_{\text{sample}}$$



$$E_{\text{cell}} = E^{\circ} - 0.0591/n * \log[M^{\circ}]/[M^{n+}]$$

$$E_{\text{cell}} = 0.0 - 0.0591/1 * \log 1/[ \text{H}^+ ]$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$$

$$E_{\text{cell}} = 0.0591 \text{pH}$$

#### 2- Pt/H<sub>2</sub>(1 atom), H<sup>+</sup>// SCE

$$E_{\text{cell}} = 0.242 + 0.0591 \text{pH}$$

$$\text{pH} = E_{\text{cell}} - 0.246/0.091$$

## ٢-الأقطاب ذات الاغشية السائلة Liquid-Membrane Electrode