

في هذه الطرق يتم تقدير المادة بقياس بعض خواصها الكيميائية والفيزيائية مثل الكثافة واللون ومعامل الانكسار والتوصيلية الكهربائية والتغيرات الكهربائية والحرارية الخ. ويعتمد أيضا على استخدام الآلات و الأجهزة لتحديد نوع وكمية المادة بدقة عالية.

مميزات طرق التحليل الي

1. يكون التعيين سريعا
2. يمكن استخدام نموذج صغير
3. يمكن تحليل النماذج المعقدة
4. الحصول على حساسية عالية
5. الحصول على قياسات موثوق بها

هذه الطرق تعاني من عدة صعوبات هي :

1. تحتاج الى معايرة Calibration أولية
2. غالبا ما تكون الدقة النهائية بحدود (5%+, -)
3. تعتمد الحساسية والدقة على مرجع الألة او الطرق الكيميائية المستخدمة للمعايرة
4. تكون تكاليف وادامة الجهازه معقدة وغالية الثمن
5. -تحتاج الى مكان او مختبر اوسع
6. تتطلب ترتيبا ومهارات خاصة

وتقسم طرق التحليل الي الى ثلاثة اقسام رئيسية هي

1. الطرائق البصرية (تتضمن امتصاص وانبعاث الطاقة الضوئية)
2. الطرائق الكهربائية (البولاروغرافيا, قياس كمية الكهربائية , التحليل بقياس فرق الجهد والتحليل بقياس التوصيل الكهربائي).

3. الطرائق الكروماتوغرافيا (كروماتوغرافيا الامدصاص , كروماتوغرافيا التبادل الايوني

,كروماتوغرافيا التجزئة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة ,كروماتوغرافيا الغاز و

كروماتوغرافيا السائل

4. طرق أخرى منها (البولاميتر) قياس انحراف الضوء المستقطب, قياس معامل الانكسار ,مطياف

الكتلة , التوصيل الحراري طرق تحليل المواد المشعة, و طرق الحقن الجرياني

العوامل التي بموجبها يتم اختيار طريقة التحليل

1. طبيعة مكونات العينة المطلوب تحليلها

2. الوقت المتاح للتحليل

3. التركيز المتوقع للمادة عندما يكون المطلوب ايجاد التركيز

4. عدد النماذج التي يطلب تحليلها

5. دقة النتائج المطلوبة

الإشعاع الكهرومغناطيسي: هو نوع من أنواع الطاقة وتنتقل في الفراغ بسرعات فائقة (2.9979×10^{10} سم/ثانية) وتتخذ عدة أشكال مثل الضوء والحرارة المشعة وأشعة X وأشعة IR وأشعة UV، وتمتاز بخصائص موجية وخصائص جسيمية (دقائقية).

الخصائص الموجية: إن الإشعاع ينتشر على شكل موجات مركزها مصدر الإشعاع وتسير في جميع الاتجاهات ولها مركبتين: مركبة كهربائية ومركبة مغناطيسية، والمركبتان تتذبذبان في مستويين متعامدين و عموديتان على اتجاه تولد الإشعاع.

لذا فإن انتقال الإشعاع على هيئة موجات يتضمن كلاً من القوى الكهربائية والمغناطيسية مما أدى إلى تسمية الإشعاع بالإشعاع الكهرومغناطيسي. إن المركبة الكهربائية هي وحدها القادرة على التفاعل مع المادة وتبادل الطاقة معها لذلك فإن المجال الكهربائي وحده المعني بالسلوك الموجي. ويمكن وصف موجة الإشعاع الكهرومغناطيسي بإحدى الدلالات التالية:

1- الطول الموجي **Wavelength** (λ): وهي المسافة بين قمتين متتاليتين أو قرارين متتاليتين، ووحدات الطول الموجي هي وحدات قياس الطول، وغالباً ما يعبر عن ذلك بوحدات المايكرومتر (μm) والنانومتر (nm) والانكستروم (Å).

2- التردد **Frequency** (U): ويمثل عدد موجات (عدد وحدات الطول الموجي الكاملة) التي تمر بنقطة ثابتة في مدى ثانية واحدة، والوحدة المستعملة للتعبير عن التردد هي الهيرتز Hertz (Hz).

3- العدد الموجي **Wave number** (U): وهو عدد الموجات في السنتمتر الواحد، وبذلك فإن وحدة قياسه هي (سم⁻¹).

4- قوة الأشعة **Power** (P): وهي تعبير عن طاقة الإشعاع الذي يصل إلى مساحة معينة خلال ثانية واحدة.

وفي ضوء الخصائص الموجية للاشعاع امكن تفسير الكثير من الظواهر كالتداخل والحيود والانكسار والانعكاس التي يظهرها الضوء.

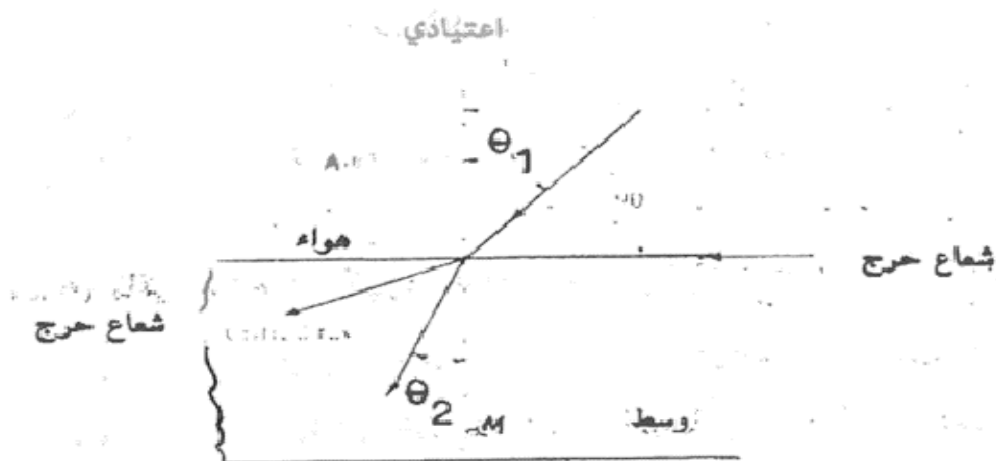
الخصائص الجسيمية (الدقائقية): يتطلب فهم تفاعل الاشعاع الكهرومغناطيسي مع المادة تصور الاشعاع وكأنه من جسيمات أو حزم متميزة تدعى الفوتونات أو الكمات، لها طاقات محددة مكنتمة وتنتقل في الفراغ بسرعة الضوء، وهذا ما اعتمده اينشتاين لتفسير الظاهرة الكهروضوئية.

التأثير الكهروضوئي: وهو انبعاث الالكترونات من سطوح بعض المعادن الحساسة عند ملامسة اشعاع له الطاقة الكافية لتحريرها، كانبعاث الالكترونات من سطوح بعض الفلزات القلوية عند سقوط اشعاع من المنطقة المرئية او فوق البنفسجية عليها.

الطيف الكهرومغناطيسي: ويغطي جميع انواع الاشعاع ابتداءً من الأشعة الكونية ذات الطاقة العالية جداً وانتهاءً بأشعة التيار المتناوب ذات الطاقة الواطئة جداً، وهو طيف مستمر نتيجة التدرج والتداخل بين اطوال موجاته المختلفة مع بعضها بحيث تتعدم الحدود الفاصلة بين المناطق الطيفية التي يتكون منها، حيث تعتبر هذه الحدود تقريبية.

تأثر الاشعاع الكهرومغناطيسي مع المادة: عند مفاعلة الاشعاع الكهرومغناطيسي مع المادة سيؤثر المجال الكهربائي للأشعة على ذرات ودقائق الوسط وتعمد 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 الأشعة: عند مرور حزمة اشعة ضوئية من وسط الى وسط آخر ذي كثافة فيزيائية مختلفة، يلاحظ تغير في اتجاه الحزمة عند السطح الفاصل بين الوسطين، تسمى هذه الظاهرة بالانكسار. وهذا التغير في اتجاه الحزمة سببه تداخل المجال الكهربائي للاشعاع مع الكترونات الوسط مما ينتج عنه نقص في سرعة الموجة، ولا يتسبب النقص في سرعة الموجة وربما التغير في الطول الموجي، اي تغير في طاقة الاشعاع لبقاء قيمة التردد ثابتة.



انكسار حزمة الاشعاع المار من وسط اقل كثافة الى اكثر كثافة

بقانون سنيل snells law تعطي العلاقة بين معاملي الانكسار في أي وسطين ولا يشترط ان يكون احدهما الهواء او الفراغ

$$\frac{\sin \theta_1}{\sin \theta_2} = \frac{n_2}{n_1} = \frac{v_1}{v_2}$$

يمثل V_1, V_2 سرعتنا الاشعاع في الوسط الأول والوسط الثاني

يمثل معاملي الانكسار للوسط الأول و الثاني n_1 و n_2

يمثل زاوية السقوط $\sin \theta_1$

يمثل زاوية الانحراف $\sin \theta_2$

يعتمد معامل الانكسار على

• درجة الحرارة

• الضغط

• تردد الاشعاع

الانكسار النوعي: لا تتغير فيه قيمة معامل الانكسار عند تغير درجة الحرارة والضغط على عكس معامل الانكسار الذي تتغير فيه قيمة المعامل عند تغير الضغط ودرجة الحرارة وهذا يفسر بسبب من التغير في عدد الجزيئات التي تعترض طريق الاشعة. ولقد أوضح لورنتز ولورنتز استنادا للطبيعية الكهرومغناطيسية للاشعاع بان الانكسار النوعي لمادة يرتبط مع معامل انكسارها بالعلاقة الرياضية الاتية

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

حيث ان ρ هي الكثافة و r_D هو الانكسار النوعي

الانكسار المولي $M r_D$ هو حاصل ضرب الانكسار النوعي لمادة في وزنها الجزيئي وتمثل حاصل جمع انكسارات الذرات

الانكسار المولي $M r_D =$ الانكسار النوعي $\times M_1$ (الوزن الجزيئي)

$$M r_D = \frac{\eta^2 - 1}{\eta^2 + 2} \cdot \frac{M. wt}{\rho}$$

- تشخيص المواد ومعرفة نقاوة المادة
- تعيين تركيبها الجزيئي
- تقدير الوزن الجزيئي
- معرفة نسب مكونات مزيج متجانس من مادة معلومة.

اذا كان معامل انكسار الايتون (n_D^{20}) يساوي 1.3591 وكثافته 0.791 غ/سم³ عند هذه الدرجة. فما الانكسار المولي للايتون اذا كان وزنه الجزيئي 58.08؟ وهل ان هذه القيمة هي خاصية تكوينية وازفافية؟

الحل :

يحسب الانكسار المولي للايتون من التعويض في المعادلة (12-2) بعد ضربها

بالوزن الجزيئي MWt:

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

$$= \frac{[(1.3591)^2 - 1]}{[(1.3591)^2 + 2]} \times \frac{58.08}{0.791}$$

$$= 16.17 \text{ cm}^3/\text{mole}$$

كذلك يمكن حساب الانكسار المولي لللاسيتون الذي صيغته التركيبية
 $H_3C-C(=O)-CH_3$ من حاصل جمع قيم Mr_D لمكوناته وعلى النحو الآتي:

$$Mr_D = 3 \times C + 6 \times H + 1 \times O \quad (\text{نوع } -C=O)$$

وبتمويض ما يقابله لقيم Mr_D الواردة في الجدول (3-2) ينتج ان

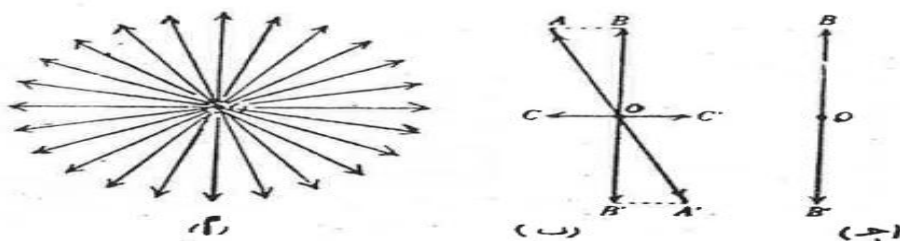
$$\begin{aligned} Mr_D &= (3 \times 2.42) + (6 \times 1.1) + 1 \times 2.21 \\ &= 16.07 \text{ cm}^3/\text{mole} \end{aligned}$$

انعكاس الأشعة: عندما تعبر الأشعة السطح البيني من وسط أكثر كثافة الى سطح آخر اقل كثافة منه، فإن زاوية الانكسار تكون دائماً اكبر من زاوية السقوط، فعندما تبلغ قيمة زاوية الانكسار 90° فإن الحزمة الاشعاعية الساقطة لن تمر من الوسط الاول الى ان تصل السطح الفاصل فتتكسر سائرة على طول هذا السطح ما بين الوسطين، وتسمى هذه الحزمة من الأشعة بالأشعة الحرجة، أما زاوية السقوط فتعرف بالزاوية الحرجة، ولا ينعكس الاشعاع الا اذا كانت زاوية سقوطه اكبر من الزاوية الحرجة، وبعكس ذلك فإنه سيمر خلال الوسط الثاني.

$$\frac{I_r}{I_o} = \frac{(\eta_2 - \eta_1)^2}{(\eta_2 + \eta_1)^2}$$

حيث ان I_o هو شدة الاشعاع الساقط و I_r هو شدة الاشعاع المنعكس و η_1 و η_2 هما معاملي الانكسار للوسطين. ان لمبدأ الانعكاس اهمية خاصة في تصنيع اجهزة قياس معامل الانكسار (Refractometers).

يمكن تصور حزمة الضوء الاعتيادية المنبعثة من اتجاه مقابل لنا مكونة من حزمة موجات كهرومغناطيسية تتذبذب متجهاتها الكهربائية باتجاهات عشوائية جميعها عمودية على اتجاهه مسار الضوء ويمكن للمتجه الكهربائي في أي واحد من المستويات كالذي يتذبذب بالاتجاه (AOA) ان يتحلل الى مركبتيه المتعامدتين (BOB) و(COC) في اتجاه محاور X, Y. كما في الشكل التالي



محصلات الاهتزازات للاشعة الكهرومغناطيسية الاعتيادية والمستقطبة في المستوى

المادة المستقطبة (المستقطب) لها خاصية في إزالة احدى مركبات التذبذب مثلا (COC) والسماح بمرور (BOB) حيث يكون الأشعاع النافذ ذا تذبذب (اهتزاز) في مستوي واحد ويدعى في هذه الحالة اشعاع مستقطب في المستوي المستقطب .

ان للاستقطاب أهمية كبيرة في الكيمياء وذلك لان بعض البلورات والسوائل التي ليس لها مركز تماثل او مستوي تماثل (Asymmetric) بإمكانها تدوير مستوى الضوء المستقطب الذي يمر فيها حيث يعاني دوانا اما الى اليمين (باتجاه حركة عقارب الساعة) ويدعى ميامن + (Dextrorotatory) واما الى اليسار ويدعى مياسر- (Levorotatory) وتعرف هذه الظاهرة بالفعالية البصرية للمادة.

تصنف المواد والمحاليل اعتمادا على سلوكها تجاه الضوء المستقطب الى صنفين:-

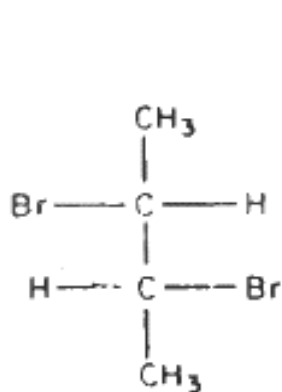
- الصنف الأول هي القادرة على تغيير مستوى الاستقطاب وتسمى بالمواد الفعالة بصريا

- الصنف الثاني هي التي ليس لها القابلية على تغير مستوى الاستقطاب وتسمى بالمواد غير الفعالة بصريا.

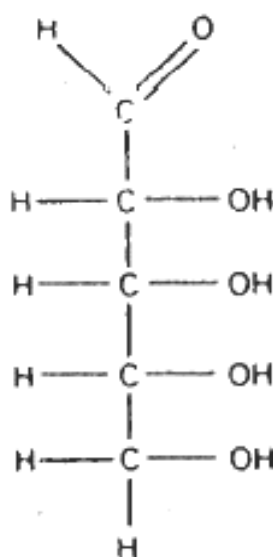
المواد الفعالة بصريا تتضمن نوعين من الفصائل

1. مركبات بلورية تفقد فعاليتها البصرية عندما تتحطم شبكية بلوراتها بالاذابة او الانصهار او التحول الى غاز. ومن الأمثلة على هذا النوع من المركبات هو الكوارتز و كلورات الصوديوم.
2. المركبات التي تعزى فعاليتها البصرية الى عدم التماثل في تركيبها الجزيئي والتي تحافظ على هذه الفعالية بغض النظر عن الحالة الفيزيائية للمركب كان تكون في محلول او في حالة غازية.

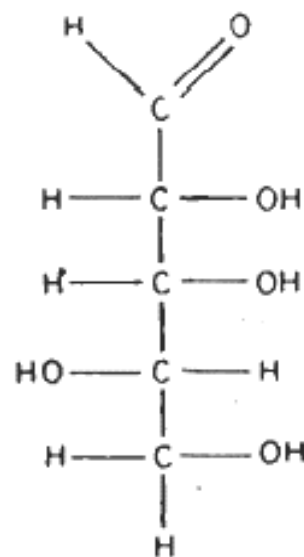
ان عدم التماثل سببه وجود ذرة كاربون تتصل ب اربع مجاميع مختلفة يمكنها ان تنتظم بترتيبين احدهما صورة في المرأة للأخر. الأمثلة التالية لجزيئات فعالة بصريا



Dibromobutane



D-Glucose



L-Glucose

ان مقدار الدوران بالنسبة لاي مركب يعتمد على نوع وتركيز الجزيئات الموجودة في العينة وعلى المسافة التي يقطعها الشعاع عبر العينة أي طول الوعاء. و يعتمد أيضا على الطول

الموجي للضوء المستقطب كذلك يعتمد مدى الدوران الى حد ما على درجة الحرارة وطبيعة المذيب.

الدوران النوعي هو عدد الدرجات الملحوظة المسببة عن مرور اشعاع مستقطب مسافة 1دسم خلال مادة فعالة بصريا تركيزها 1غم/سم³ عند درجة حرارة وطول موجي معينين وهو خاصية مميزة للمادة الفعالة بصريا يمكن حساب الدوران النوعي باستخدام

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

حيث ان :

$[\alpha]_{\lambda}^{t_0}$ = قيمة الدوران النوعي للمادة عند درجة حرارة t_0 باستخدام اشعاع

مستقطب بطول موجب مقداره α .

α = عدد الدرجات المقاسة تجريبيا للدوران الذي عاناه الاشعاع.

L = طول المسار الذي قطعه الاشعاع خلال العينة مقدر بالديسمترات.

C = تركيز العينة في المحلول بالفرامات لكل 100سم³.

الدوران النوعي يعتمد على

درجة الحرارة

الطول الموجي

طبيعة المادة المراد دراستها

طبيعة المذيب المستخدم

هناك قانون اخر يستخدم فيه الوزن الجزيئي للمادة الفعالة بصريا يسمى الدوران الجزيئي

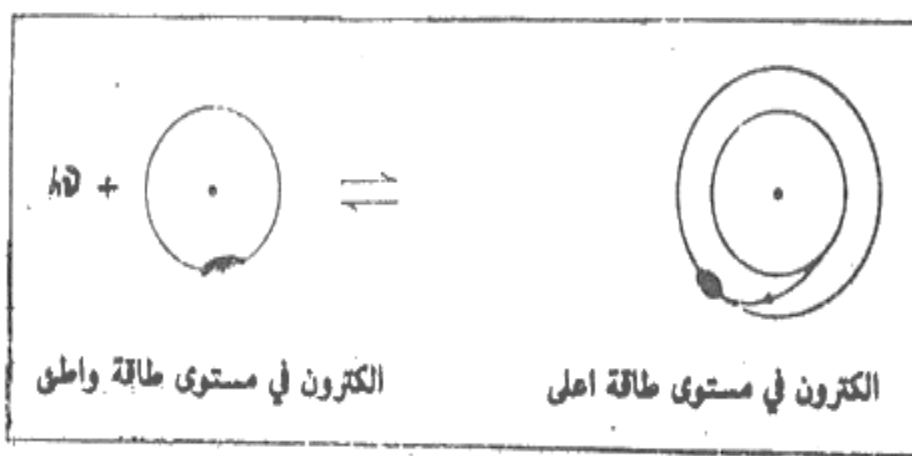
$$[M]_{\lambda}^{t_0} = \frac{[\alpha]_{\lambda}^{t_0} x M}{100}$$

حيث ان $[M]_{\lambda}^{t_0}$ هو الدوران الجزيئي و M الوزن الجزيئي للمادة الفعالة بصريا .

امتصاص الأشعاع: يفصد بالامتصاص ازالة ترددات معينة من الاشعاع الكهرومغناطيسي عند نفاذه من خلال طبقة شفافة من مادة صلبة أو سائلة أو غازية.

ومن الأفضل الاستعانة بالطبيعة الجسيمية للأشعاع التي تفترض ان طاقة الفوتونات تكون بشكل كوانتات، وتعتمد أطراف الامتصاص على مجموعة عوامل من بينها الحالة الفيزيائية للمادة وطبيعة الفصائل الممتصة للأشعاع والوسط الذي توجد فيه، وهناك نوعان متميزان من الامتصاص: الامتصاص النري والامتصاص الجزيئي.

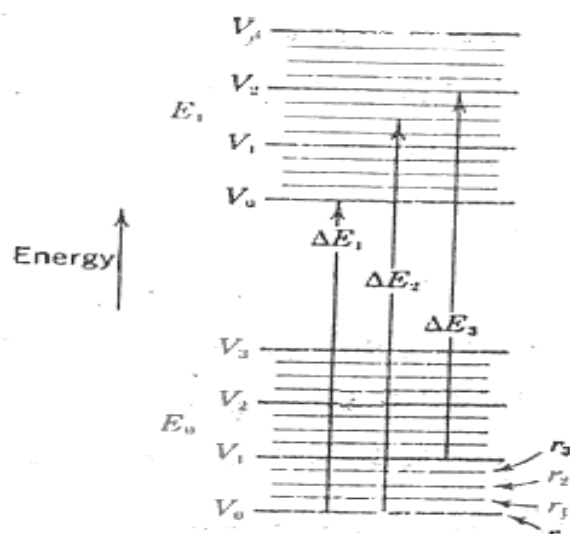
الامتصاص النري: يحدث من قبل الدقائق أحادية النرة مثل أبخرة الزئبق وعنصر الصوديوم، وتكون أطراف امتصاص هذا النوع بسيطة بسبب محدودية عدد حالات الطاقة المحتملة للدقائق اذ يمكن ان تحدث الاثارة فقط عن طريق ارتفاع الكترون واحد او اكثر من الكترونات النرة الى مستوى اعلى في الطاقة، ولا وجود لإثارة اهتزازية او دورانية لهذا النوع من الدقائق.



شكل امتصاص الذرة للأشعاع

الامتصاص الجزيئي: هو عملية امتصاص الاشعاع بواسطة الجزيئات متعددة الذرات، وتعتبر هذه العملية اكثر تعقيداً الى حد كبير مما هو عليه في حالة الامتصاص الذري وذلك لأن عدد حالات الطاقة تزداد زيادة كبيرة جداً، لذلك فالطاقة الكلية للجزيئة = الطاقة الالكترونية + الطاقة الاهتزازية + الطاقة الدورانية

$$E_{\text{Total}} = E_{\text{Elec.}} + E_{\text{Vib.}} + E_{\text{rot.}}$$

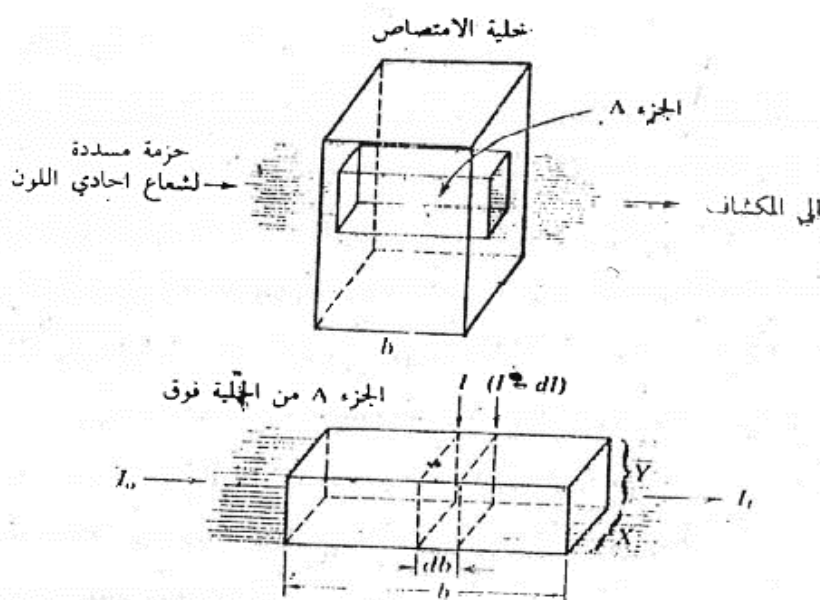


مخطط لمستويات الطاقة الالكترونية والتذبذبية والدورانية في الجزيئة

انبعاث الاشعاع: وهي العملية المعاكسة للامتصاص والتي يتحول فيها جزء من الطاقة الداخلية للمادة المثارة الى طاقة مشعة، اي ان المفاعلة بين الاشعاع الكهرومغناطيسي والمادة هو ظاهرة انعكاسية. ويمكن احداث الاثارة الابتدائية للمادة بفعل مصادر طاقة متنوعة مثل: القوس والشرارة الكهربائية، أنواع اللهب، القصف بالالكترونات، امتصاص الاشعة الكهرومغناطيسية وغيرها....

النفادية

يمثل القسم العلوي فيه اناء شفاف ذي وجهين مستويين متوازيين يحتوي على مادة ماصة لشعاع احادي اللون مذابة في مذيب لا يمتص الاشعاع. اما القسم السفلي فيه الشكل الجزء A فيمثل جزء محدد الابعاد من العينة (المادة) الكلية عند توجيه اشعة متوازية أحادية اللون شدتها I_0 بصورة عمودية على احد وجهي الاناء وبعد مرورها مسافة b خلال العينة التي تحتوي عدد N من الدقائق الماصة للشعاع (ذرات او ايونات او جزيئات) تقل شدة الاشعاع النافذ من الجهة الأخرى الى I .



عملية الامتصاص

من الواضح ان شدة الاشعاع تتناقص كلما نفذ الى مسافة ابعد داخل الاناء وكذلك كلما كان عدد الدقائق الماصة للشعاع (تركيز المادة) اعلى.

ان التعبير الكمي لهذه العلاقة هو ما يعرف بقانون بير لامبرت والذي محتواه ان الزيادة المتتالية في عدد الجزيئات المتماثلة الماصة للاشعاع والواقعة في طريق حزمة من اشعاع احادي اللون تمتص أجزاء متساوية من الطاقة الاشعاعية التي تمر بها.

تمثل العلاقات التالية العلاقات الرياضية للامتصاص والنفذية

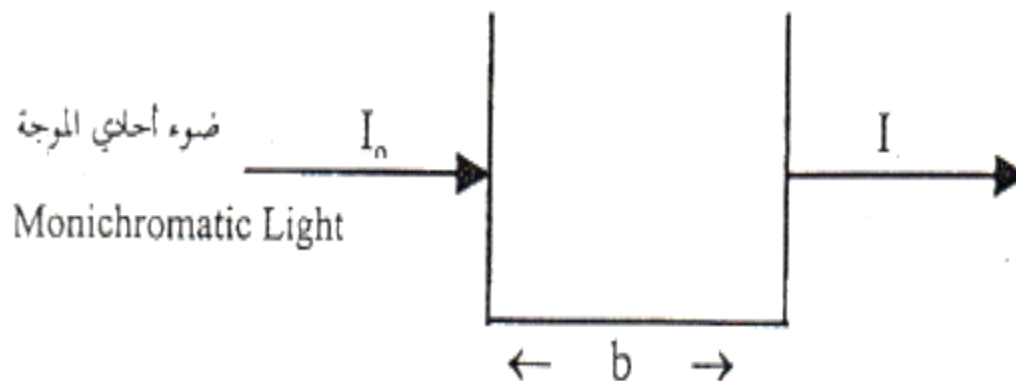
$$A = abc \quad \text{or} \quad a = \epsilon bc$$

حيث A ; الامتصاص absorbance

a: معامل الممتصية (absorptivity) او معامل الامتصاص (absorptivity coefficient) و وحداتها غم/لتر و يعد صفة مميزة للمادة الممتصة و مقياس امتصاص الأشعة و يعتمد وحداته على وحدات c/a وحداتها غم/لتر اما عند التعبير عن التركيز بوحدات مول/لتر فان a تصبح ϵ و يدعى حينها بمعامل الامتصاص المولي molar absorptivity

c : التركيز

b : عرض الخلية



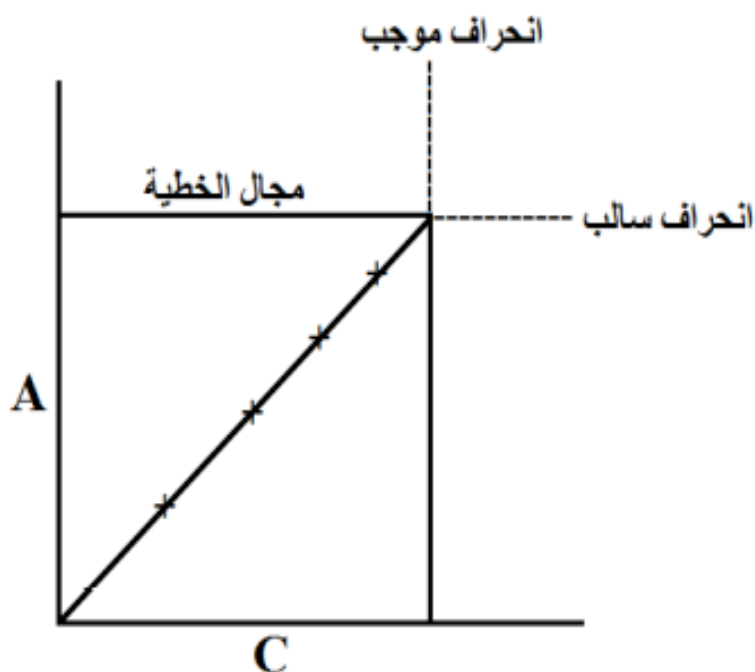
$$A = \log \frac{I_0}{I}$$

ويعبر عن النفاذية (T) Transmition

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

$$A = \log \frac{1}{T} \quad \text{و بالتالي فإن}$$

وتبقى العلاقة بين الامتصاص والتركيز وفقا لقانون لامبرت بيير ضمن حدود معينة لتركيز المادة الى ان تصل الى تركيز يبدأ الخط البياني بالانحراف لذلك يجب ان يجري التحليل ضمن مجال الخطية لهذا القانون



* لذلك من اجل إجراء التحليل المثالي يجب ان لا يكون التركيز عالي جدا او واطى جدا.

ويمكن حساب معامل الامتصاص المولاري (ϵ) او معامل الامتصاصية (a) بتطبيق قانون لامبرت بيير ولإيجاد قيمة اكثر دقة يمكن الحساب بأخذ المعدل لمعاملات الامتصاص المولاري المحسوبة لكل نقطة من العلاقة الخطية بتطبيق القانون .

تظهر كرومات البوتاسيوم (K_2CrO_4) في المحيط القاعدي اعلى امتصاص عند $372nm = \lambda$. فان سمح محلول قاعدي يحتوي على 3.00×10^{-5} مولاري K_2CrO_4 بنفاذ %71.8 من شدة الاشعاع الساقط عند $372nm$ عند وضعه في خلية قياس امتصاص طولها 1.00 سم:

أ - ما قيمة امتصاص هذا المحلول؟

ب - ما الامتصاصية المولية لكرومات البوتاسيوم عند $372nm$ ؟

ج - ما النسبة المئوية للنفاذية عندما يصبح طول خلية الامتصاص 3.00 سم؟

الحل :

أ - بما ان النسبة المئوية للنفاذية $T = 71.8\%$ فان $T = 0.718$ وبتطبيق قانون

$$A = \log \frac{1}{T} \text{ بيير-لمبرت}$$

$$A = \log \frac{1}{0.718} = \log 1.396 = 0.145 \text{ يكون}$$

$$A = \epsilon bc$$

ب - بتطبيق قانون بيير - لمبرت

$$0.145 = \epsilon (1.00 \text{ cm}) (3.00 \times 10^{-5} \text{ mole/liter})$$

$$\epsilon = 4.83 \times 10^3 \text{ liter/mole. cm}$$

لذلك تكون

ج - تستخرج قيمة T من تطبيق قانون بيير - لمبرت:

$$\log \frac{1}{T} = \epsilon bc$$

$$\log \frac{1}{T} = (4.83 \times 10^3 \text{ liter/mole.cm}) (3.00 \text{ cm}) (3.00 \times 10^{-5} \text{ mole/liter})$$

$$\log \frac{1}{T} = 0.435$$

$$T = 10^{-0.435} = 10^{0.565} \times 10^{-1} = 0.367$$

$$\%T = 0.367 \times 100 = 36.7\%$$

تمرين :

يظهر المركب X امتصاصية مولية مقدارها $2.45 \times 10^3 \text{ liter/mole.cm}$ عند $\lambda = 450 \text{ nm}$. متركيز المركب X في المحلول الذي يسبب نقصا قدره 25% من قيمة الاشعاع عند هذا الطول الموجي عندما يوضع محلول المركب في خلية امتصاص بطول 1.00 cm ؟

الحل :

عندما يكون النقص 25% ستكون قيمة $T\% = 75\%$

$$\log \frac{1}{T} = Ebc$$

$$\log \frac{1}{T} = \log 1.33 = (2.45 \times 10^3 \text{ liter/mole.cm}) (1.00 \text{ cm}) C$$

$$0.124 = (2.45 \times 10^3 \text{ liter/mole}) C$$

$$C = 5.06 \times 10^{-5} \text{ mole/liter.}$$

او

مثال-1 يتفاعل البلاديوم مع thio michler keton (ثايو مكلر كيتون) مكونا معقدا ملون وأعطى 0.2 ppm من نموذج البلاديوم امتصاص مقداره 0.3 g عند 520 nm باستعمال خلية عرضها 1 سم , احسب معامل الامتصاص المولاري لمعقد البلاديوم

الحل : تحويل التركيز من ppm الى التركيز المولاري

ppm ← تعني mg/L يحول أولا mg الى gm ثم نقسم الوزن الجزيئي للبلاديوم

$$0.2 \text{ ppm} = \frac{2.0 \times 10^{-4} \text{ g/L}}{106.4} = 1.9 \times 10^{-6} \text{ M مولاري}$$

$$A = \epsilon bc$$

$$0.390 = \epsilon \times 1.0 \times 1.9 \times 10^{-6}$$

$$\epsilon = 2.1 \times 10^5 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$$

مثال-2 اختزلت شدة الاشعاع الضوئي الساقط بنسبة 20% عندما يمر خلال خلية عرضها 1 cm تحوي على وسط ماص , ما نسبة الاختزال عند مرور الاشعاع خلال الوسط نفسه اذا كان عرض الخلية 5 cm

الحل : عندما تكون نسبة الاختزال 20% يعني ان النفاذية T هي 80%

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

عندما تكون (b = 1cm)

$$abc = -\log T$$

$$ac = -\log T$$

$$ac = -\log 0.8 = 0.096$$

*ملاحظة 80% = 0.8

عندما تكون (b = 5cm)

$$abc = -\log T$$

$$0.096 \times 5 = -\log T$$

$$-\log T = 0.48 \rightarrow T = 0.331 = 33.1\%$$

اذن نسبة الاختزال تساوي 100% - 33% = 67%

مثال-3 اذا كان معامل الامتصاص المولاري لمذاب يساوي 1.1×10^4 احسب الامتصاص ونسبة النفاذية خلال خلية سمكها 0.5 cm وتحوي على محلول تركيزه 3.0×10^{-5} M

الحل :

$$A = \epsilon bc$$

$$A = 1.1 \times 10^4 \times 0.5 \times 3.0 \times 10^{-5} = 0.165$$

$$A = -\log T$$

$$0.165 = -\log T \rightarrow T = 0.685 \text{ or } 68.5\%$$

مثال-4 احسب النسبة المئوية للنفاذية اذا كانت الامتصاصية تساوي 0.2

الحل :

$$A = -\log T \quad 0.2 = -\log T \quad \rightarrow T\% = 63.09\%$$

مثال-5 اذا كان محلول للبرمنجنات يعطي امتصاص $A = 0.5$ عند 520 nm وكان محلول البرمنجنات بتركيز $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ يعطي امتصاص قدره $A = 0.2$ عند 525 nm فاحسب التركيز المولاري للمحلول الاول

الحل : من المحلول الثاني نستطيع ان نخرج قيمة ϵ (معامل الامتصاص المولاري)

حيث نختصر b (عرض الخلية) لكونه متشابه في المحلولين $A = \epsilon c$

$$A_2 = \epsilon c_2 \quad 0.2 = \epsilon \times 1.0 \times 10^{-4} \quad \rightarrow \epsilon = 2000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$$

$$A_1 = \epsilon c_1 \quad 0.5 = 2000 \times c_1 \quad \rightarrow c_1 = 0.00025 \text{ M}$$

* طريقة أخرى للحل

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{c_1}{c_2}$$

$$A_1 \times c_2 = A_2 \times c_1$$

$$0.5 \times 1 \times 10^{-4} = 0.2 \times c_1$$

$$c_1 = 0.00025 \text{ M}$$

مثال-6 محلول مائي له معامل امتصاص مولاري (ϵ) مساوي لـ 3200 L.mol^{-1} عند طول موجي 525 nm احسب قيمة الامتصاصية (A) والنسبة المئوية للنفاذية لمحلول تركيزه $3.4 \times 10^{-4} \text{ M}$ باستخدام خلية سمكها 1 cm

الحل :

$$A = \epsilon bc$$

$$A = 3200 \times 1 \times 3.4 \times 10^{-4} \quad \rightarrow A = 1.09$$

$$A = -\log T$$

$$1.09 = -\log T \quad \rightarrow T = 8.12 \%$$

الانحراف عن قانون بير لامبرت

ينص قانون بير على العلاقة الخطية بين الامتصاص والتركيز تمثل بخط مستقيم يمر من خلال نقطة الأصل وميله يساوي E_b وان الانحرافات عن التناسب الطردي بين الامتصاص والتركيز تؤدي الى عدم تطبيق قانون بير وقد يكون الانحراف موجب عندما يكون انحراف المنحني نحو الأعلى او يكون الانحراف سالب عندما يكون انحراف المنحني نحو الأسفل وأسباب الانحراف تعود الى عوامل كيميائية وعوامل الية

عوامل كيميائية تتضمن

- تغير تركيز الدقائق الماصة للاشعاع في المحلول نتيجة التفكك والتجمع والبلورة.
- تأثير المذيب حيث ان تغير المذيب قد يؤدي الى إزاحة الطيف الى اطوال موجية أطول إزاحة حمراء
- الحرارة تؤثر درجة الحرارة على ثباتية بعض المواد المراد تحليلها
- الزمن حيث يؤثر الزمن على ثبات بعض الوان المعقدات الماصة للاشعاع
- محاليل بعض الحوامض والقواعد لا تطاوع القانون عند التخفيف
- والتأثيرات الضوئية الناتجة من التفلور او بعثرة الضوء في الأنظمة الغروية.

عوامل الية

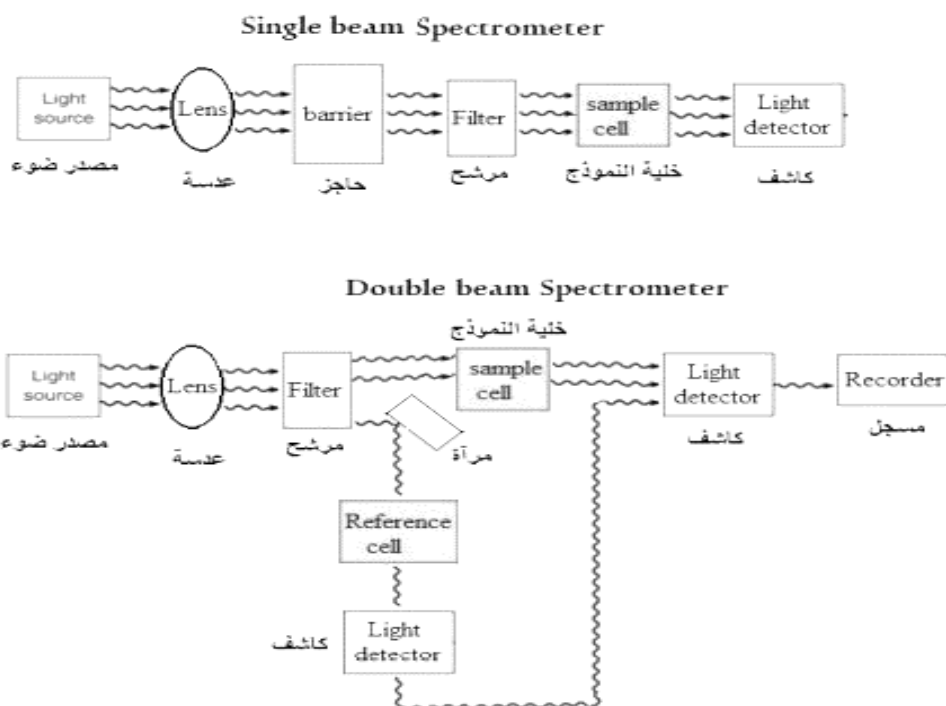
- تصميم الجهاز
- ثبات وشدة مصدر الاشعاع
- الاشعاع الضال الذي يصل الى المكشاف
- التغير في حساسية المكشاف
- الادقة في تنظيم موقع الخلية
- عرض الشق الخاص بدخول الاشعاع

- النقص في شدة الاشعاع الناتج عن خلية (اناء) النموذج والمذيب واي كواشف او مواد

أخرى

أجهزة القياس

ان الأجهزة في هذا الصنف تكون على نوعين الأول احادي الشعاع (beam Single) والثاني ثنائي الشعاع (beam double) حيث تتطلب أجهزة أحادية الشعاع تبديل محلول النموذج و المحلول المرجع لكل طول موجي. اما في الأجهزة ثنائية الشعاع يستطيع ان يقيس حزمة النموذج الى حزمة المرجع وان أي تغيير في شدة الشعاع من المصدر ال يؤدي الى أخطاء تحليلية لوجود خليتين وكاشفين يمكننا تجنب تقلب الفولتية أيضا. ويمكن توضيح مخطط الجهازين:



المكونات الأساسية في الأجهزة الطيفية

1. مصدر الأشعاع
2. أداة اختيار الأطوال الموجية
3. الخلية (مصنوعة من الزجاج او البلاستيك او الكوارتز)
4. المكشاف
5. معالج الإشارات

1-مصدر الأشعاع يقسم الى قسمين

المصادر المستمرة هي المصادر التي تبعث اشعاعات لمدى واسع من الأطوال الموجية
المصادر الخطية هي المصادر التي تبعث اشعاعات لمدى ضيق من الأطوال الموجية
مصدر الأشعاع المثالي يجب ان تتوفر به الشروط الآتية

- ان يبعث طيف مستمر يحتوي على جميع الأطوال الموجية في منطقة المستخدمة
- ان يكون ذا شدة ثابتة ضمن منطقة او مدى الأطوال الموجية المستخدمة

مصادر الأشعاع للمنطقة فوق البنفسجية UV

1. مصباح الهيدروجين
 2. مصباح الديتيريوم
- ينتج اشعاع ذو شدة عالية لكنه ليس مستقر كما انه يبعث اشعاع مرئي يؤثر على تطبيقات ما فوق البنفسجية ويمتاز مصباح الديتيريوم على مصباح الهيدروجين بانه يبعث اشعاع مستمر ذا شدة اعلى تحت نفس الظروف. تصنع هذه المصابيح من قطبين موضوعين في أنبوب زجاجي محكم مفرغ من الهواء ومزود بمنفذ من الكوارتز لمرور الأشعة من خلاله ومملوء بغاز الهيدروجين او الديتيريوم تحت ضغط واطئ .

3. مصباح تفريغ الزينون يمكن استخدامه كمصدر لاشعاع مافوق البنفسجية بالرغم من انه ينتج اشعاعا ذو شدة عالية الا انه ليس مستقرا مثل مصباح الهيدروجين كما انه يبعث اشعاعا مرئيا قد يؤثر في تطبيقات مافوق البنفسجية لهذا السبب هو قليل الاستخدام .

مصادر الاشعاع للمنطقة المرئية

1. مصباح خويط التنكستن يعتمد الاشعاع المنبعث على درجة حرارة خويط التنكستن وتكون درجة الحرارة حوالي (2870 k) وتبعث الاشعة في المنطقة بين (320-500nm).
2. مصباح الزينون ومصدر قوس الكربون كلاهما قليل الاستخدام رغم انهما يبعثان اشعاع ذو شدة عالية.

مصادر الاشعاع في منطقة تحت الحمراء

يستخدم في منطقة تحت الحمراء الوسطية التي تقع بين (2.5- 50) اهم ما يميز المصابيح المستخدمة في هذه المنطقة هو توهجها في الهواء نتيجة تسخينها كهربائيا دون الحاجة لتغليفها بغلاف خارجي

مساوئها انها تظهر اعظم شدة عند الاطوال الموجية القصيرة لهذه المنطقة ثم تتضاءل الشدة الى 1% من قيمتها العظمى عند الطول الموجي 15nm

1. متوهج نيرنست هو قضيب اسطواني مجوف مصنوع من مزيج اكاسيد عناصر الاتربة النادرة مثل الزركونيوم والاثريوم والاربيوم وتسخن الى حوالي 1500 سيليزي بواسطة تيار كهربائي يمتاز بشدة عالية الا انه سريع السخونة والتلف اذ لم تستخدم الاحتياطات اللازمة لتبريدها وتهويتها.
2. مصدر كلوبر عبارة عن قضيب مصنوع من كربيد السيليكون تصل درجة حرارته الى 1200 سيليزي. يمتاز بانه ثابت الشدة نسبة الى متوهج نيرنست.

3. المصادر السلكية المتوهجة عبارة عن سلك حلزوني ملفوف تسخن الى 1100 سيليزي بواسطة تيار كهربائي مثل مصدر النيكروم ومصدر الروديوم. تمتاز هذه المصادر بانها ذات شدة اوطاً لكن عمرها أطول.

2-سيطرات الطول الموجي

يقوم مسيتر الطول الموجي بالتحكم في عرض حزمة الاشعاع المنبعثة من المصدر ويفضل ان تكون حزمة ضيقة من الاشعاع او ان تكون اشعاع احادي اللون وذلك للفوائد الاتية

- زيادة مطاوعة القياسات الطيفية لقانون بير (الاشعاع الممتص هو الذي سيتم قياسه فقط)
- عدم حصول تداخلات للعناصر مع بعضها البعض عند استخدام حزمة ضيقة من الاشعاع
- عند استخدام حزمة ضيقة من الاشعاع نصل الى قياس ذروة الامتصاص (الامتصاص الأعظم) وبذلك تزداد الحساسية.

هناك نوعان من مسيترات الطول الموجي وهي

- المرشحات تسمح بنفاذ اطوال موجية معينة خلالها وتمتص الاطوال الموجية الأخرى. توصف المرشحات بعرض الحزمة المؤثر ويعرف بانه مدى الاطوال الموجية الذي تكون النفاذية فيه نصف قيمتها القصوى على الأقل وكلما قل عرض الحزمة المؤثر ازداد كفاءة المرشح ويكون على نوعين هما
- I. مرشحات الامتصاص تكون ملونة وتصنع من قطع زجاجية ملونة تستخدم هذه المرشحات في المنطقة المرئية وهي اقل كفاءة من مرشحات التداخل كما انها تمتص جزء من الاشعة المطلوبة

II. مرشحات التداخل اكثر تطور من مرشحات الامتصاص تعتمد في عملها على مبدأ

التداخلات البصرية. تصنع من صفيحتين من مادة معدنية تطلّى من الداخل بالفضة

وتغطى بمادة شفافة عازلة مثل فلوريد الكالسيوم او فلوريد المغنيسيوم . تستخدم

هذه المرشحات في المناطق الثلاثة المرئيو وفوق البنفسجية وتحت الحمراء) .

○ **موحدات اللون monochromator** هي أداة يمكن بواسطتها عزل حزم مختارة

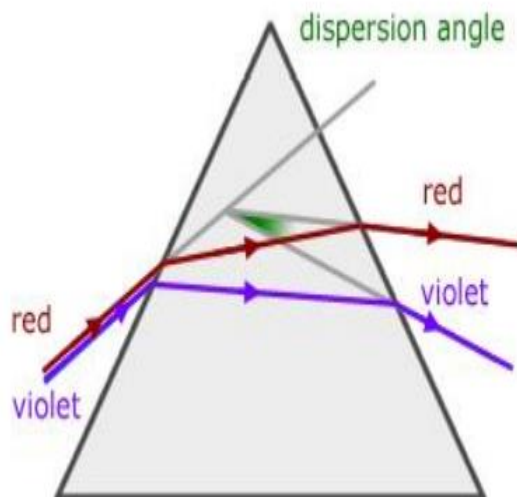
ذات اطوال موجية محددة يمكن التحكم في عمله يدويا او اتوماتيكيا

مكونات وحدات اللون

- شق دخول الاشعاع من المصدر
- وسيلة لتسديد الاشعة وتكون اما عدسة او مرآة
- وسيلة لتفريق الاشعة الى الاطوال الموجية الأساسية وهي اما موشور او محرز
- عدسة او مرآة تركيز بؤري
- شق لخروج الاشعاع المتفرق.

الموشور

هو احد أدوات التي تعمل على فصل الشعاع متعدد الاطوال الموجية الى مكوناته من الاطوال الموجية. الموشور يقوم بتفكيك الأطوال الموجية ، وفصلها بعضها عن بعض. من المعلوم أن قدرة الموشور على فصل الأطوال الموجية تزداد كلما قل الطول الموجي. أو يمكن القول أنه كلما قل الطول الموجي فإن قدرة الموشور على فصل الأطوال الموجية تزداد ، بينما تقل قدرته على فصل الأطوال الموجية الطويلة.



الموشور

هماك نوعان من الموشور هما

- موشور كورنو
- مشوشور ليطرو

المحزز

وهو عبارة عن سطح مصقول للغاية ومحزز السطح بعدد كبير من الحزوز (الخطوط ، من 6000-80 mHz أو خط لكل mm. وهو على نوعين محزز المنفذ ومحزز المعاكس.

3-خلايا وضع العينة:

توضع العينة المراد قياسها في انابيب صغيرة تسمى خلية تصنع هذه الخلايا من مواد مختلفة اما من الزجاج او البلاستيك او الكوارتز. يتم اختيار الوعاء الذي توضع فيه العينة ويشترط ان يكون من مادة لا تمتص الضوء الساقط عليها ، وذلك لأننا معنيون فقط بامتصاص العينة ، الذي يتناسب مع تركيزها. لهذا السبب تستخدم الخلايا المصنوعة من الزجاج والبلاستيك عند القياس في المنطقة المرئية فقط اما الخلايا المصنوعة من الكوارتز تستخدم عند القياس في منطقة الاشعة فوق

البنفسجية وكذلك في المنطقة المرئية وذلك لان الكوارتز لا يمتص الاشعة المرئية ولا فوق البنفسجية. بينما الزجاج يمتص الاشعة فوق البنفسجية لذلك لا يستخدم في منطقة UV. شروط استخدام هذه الخلايا ان تكون نظيفة وخالية من الخدوش للحصول على نتائج دقيقة.



Quartz cuvettes

Disposable cuvettes

4- المكشاف او الكاشف

هو كاشف حساس للاشعاع الكهرومغناطيسي او الضوء وهو أداة يستخدم لقياس كمية الضوء الخارج من خلية النموذج ويقوم بتوضيح ما اذا كانت كمية الضوء الخارج من خلية العينة مساوي لكمية الضوء الداخل للعينة فاذا كانت كمية الضوء الخارج مساوي لكمية الضوء الداخل الى العينة يدل على عدم حصول امتصاص ولا نحصل الا على خط مستقيم ليس به أي امتصاص اما اذا حدث العكس أي ان الضوء الخارج من العينة اقل من الضوء الداخل للعينة نستدل على حصول امتصاص حيث يمتص الكاشف الفوتونات الساقطة عليه ويحولها الى قياسات كمية مولدة للاشارات الالكترونية التي يتم تسجيلها بواسطة المسجل.

الشروط الواجب توفرها في المكشاف

- ان يكون حساس جدا بحيث يتمكن من قياس شدة الاشعة مهما كانت ضعيفة .
- ان يكون سريع الاستجابة بمعنى ان يعطي النتيجة بمجرد سقوط الشعاع عليه.
- ان تكون استجابته ثابتة مع الوقت بمعنى اذا اسقطنا عليه شعاع ثابت الشدة فان القراءة التي يعطيها المكشاف يجب ان تكون ثابتة طول الوقت مادامت شدة الشعاع ثابتة.

- ان تكون الإشارة التي يقرأها المكشاف صفرا في حال عدم سقوط أي شعاع عليه
- ان لا تعتمد إشارة المكشاف على الطول الموجي
- يفضل ان لا يتاثر الكاشف بالاحوال الجوية مثل نسبة الرطوبة او درجة الحرارة وغيرها.

تطبيقات قياسات الامتصاص في منطقة Uv , Vis

تشغل كل من منطقتي فوق البنفسجية والمرئية حيزا صغيرا جدا من الطيف الكهرومغناطيسي . تتم دراسة هاتين المنطقتين سويا تحت اسم فوق البنفسجية والمرئية وذلك لان اشعاعات هاتين المنطقتين لها القدرة ذاتها على اثاره الكترونات التكافؤ في الذرات والجزيئات. واغلب الأجهزة تصمم للعمل ضمن هاتين المنطقتين. توجد منطقتين مميزتين لل Uv الأولى هي فوق البنفسجية القريبة او تسمى منطقة الكوارتز وهي ما بين (200-380nm) والثانية فوق البنفسجية البعيدة وهي ما بين (10-200nm) وتسمى بمنطقة فراغ فوق البنفسجية وقد سميت بهذا الاسم لان العمل بها يتطلب تفريغ مسالك الاشعاع من الهواء الجوي والاكسجين الذي يمتص عند الطول الموجي 200nm وبسبب ذلك يتم استخدام أنواع خاصة من السليكا لصنع اوعية الامتصاص للجهاز المستخدم في هذه المنطقة .

أجهزة القياس الطيفي في منطقة Uv,Vis

يتكون جهاز

- خلايا وضع النموذج
- موحد الطول الموجي
- المكشاف (أنواع الكواشف

الخلية الضوئية

كاشف الانبوب المضاعف الضوئي الالكتروني

• المصادر الضوئية

Tungsten Lamp : لقياس الاشعة المرئية

Lamp D2 لقياس الاشعة فوق البنفسجية ويفضل عدم التعرض لاشعة هذا المصباح بشكل مباشر

كونه مؤثر على الصحة

أجهزة القياس الطيفي في منطقة IR

هناك نوعين من الأجهزة منها

الكلاسيكية: في هذه الأجهزة يكون الاعتماد على امتصاص العينة للاشعاع ال (IR) ويتم تحديد القيم تبعاً لذلك تمتاز بحساسيتها المنخفضة وببطء رسم الطيف وحساسيتها المنخفضة وتعمل في الغالب بمدى 4000-667 cm^{-1} يتكون الجهاز من

○ مصدر اشعاع IR

○ مجزاً ومركز الحزم

○ خلية النموذج

○ موحد اللون

○ كاشف

○ مضخم

○ مسجل

أجهزة تحت الحمراء التضاعفية FT-IR

يتألف الجهاز من مجزاً الحزمة الضوئية ومرآتين متعامدتين مع بعضهما الأولى ثابتة والثانية متحركة باتجاه الامام والخلف مصدر ضوئي

مميزات جهاز FT-IR

- قدرة تحليل عالية وزمن تحليل قليل يصل الى ثواني واحيانا الى أجزاء من الثانية بسبب حجم النموذج المستخدم قليل.
- الاشارة تصل بكامل طاقتها وذلك لعدم وجود محززات او مواشير في الجهاز وتسجل جميع الترددات في ان واحد وبذلك تزداد حساسية الجهاز.
- دقة عالية في تحديد العدد الموجي وكذلك دقة عالية في تطابق الاطياف مع الاطياف القياسية.
- مستوى تشتت الضوء اقل.

انواع الانتقالات

حزم الامتصاص $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$

حيث تمتلك الاواصر المزدوجة مثل C=C على الكترونات π في حين تمتلك الذرات على يمين الكربون في الجدول الدوري S , O , N , ... على الكترونات n ومثال على ذلك مجموعة الكربونيل $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$

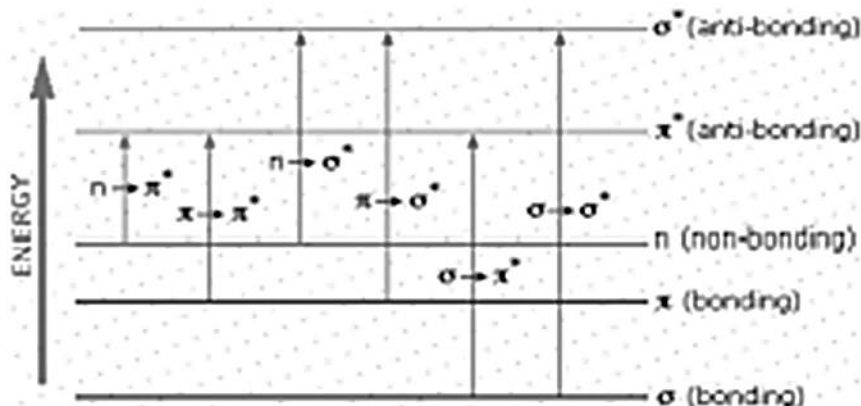
حزم الامتصاص $\sigma \rightarrow \sigma^*$ (انتقالات Sigma)

وتحتاج الى طاقة عالية جدا (اقل 200 nm) في منطقة UV البعيدة وتحدث في المنطقة UV الفارغة أي يحصل طيف لهذه المواد في الفراغ لكي يحدث هذا الانتقال.

حزم الامتصاص $n \rightarrow \sigma^*$

وهي تحتاج الى طاقة عالية أي تحدث في اطوال موجية قصيرة وان مثال ذلك في الذرات الهالوجين وان λ_{max} تزداد وفق الترتيب Cl < Br < I

أنواع الانتقالات في طيف الـ UV-Vis



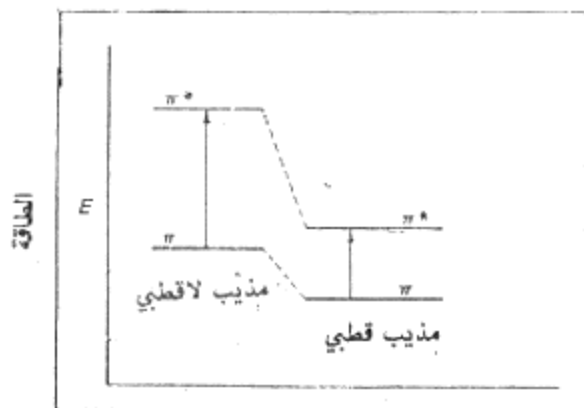
رسم توضيح الانتقالات الالكترونية في الـ UV-Vis

الكروموفور: هي مجاميع الذرات في الجزيئات المسؤولة عن الامتصاص في المنطقة المرئية وفوق البنفسجية. وهي مجاميع غير مشبعة مثل $C=C, C=O, N=N$. ليست في حالة تبادل مع أي مجموعة أخرى تظهر امتصاص ذا طبيعة مميزة في المنطقة المرئية او فوق البنفسجية.

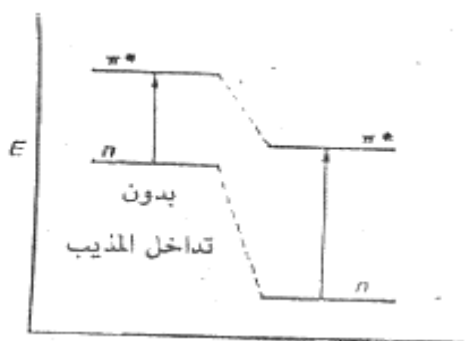
العوامل المؤثرة على الاشعاع الممتص لأثارة كروموفور معين.

يختلف الطول الموجي للاشعاع الممتص اللازم لاثارة كروموفور معين من مركب الى اخر نتيجة عوامل وتأثيرات عديدة أهمها

- تأثير المذيب نتيجة وجود تجاذب الكترولستاتيكي بين المذيبات القطبية والكروموفورات القطبية مثل مجموعة الكربونيل فإن هذه المذيبات تزيد استقرار الحالات اللاكترونية الواطنة غير المرتبطة وحالات π^* مما يسبب إزاحة انتقالات $n-\pi^*$ الى طاقات اعلى طول موجي اقل وتزيح $\pi-\pi^*$ الى طاقة اقل طول موجي اعلى.



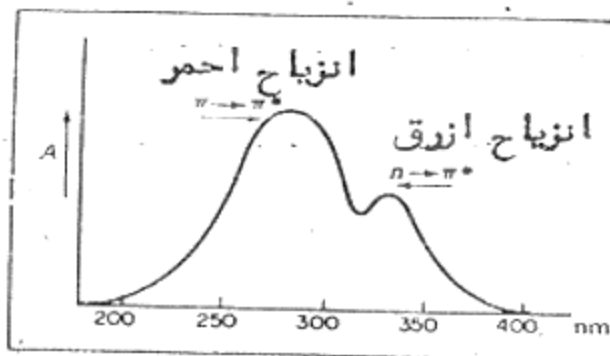
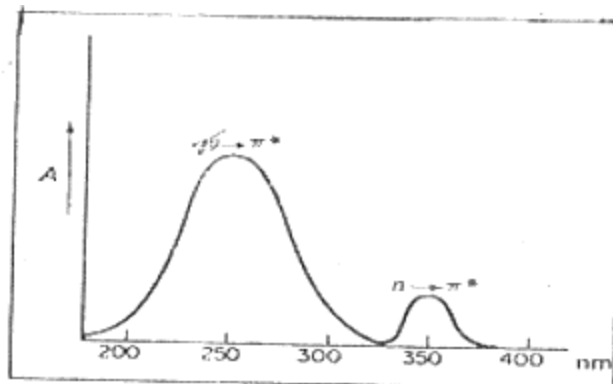
مخطط انزياح الطاقة انزياح احمر



مخطط انزياح الطاقة انزياح ازرق

- تأثير وجود مجموعة كروموفورية متقارنة هو وجود اواصر مزدوجة متناوبة مع أخرى منفردة مثل التقارن الحاصل في التركيب (C=C-C=O) حيث تتسبب عملية التقارن في انتشار شحنة π

الالكترونية على طول الجزيئة وبذلك تنخفض طاقة الاوربتال نقيض التاصر π^* وبذلك يزاح الامتصاص المسبب ل ($\pi^*-\pi$) الى طول موجي أطول انزياح احمر.



: طيف الامتصاص لجزيئة تحصل فيها انتقالات $\pi-\pi^*$ و $n-\pi^*$ (أ) متماثلة في

متماثل غير قطبي (ب) متماثلة في مذيب قطبي

• تأثير وجود مجاميع الاوكسوكروم

الاوksوكروم هي مجاميع مشبعة عند اضافتها الى الكروموفور تسبب إزاحة الامتصاص نحو اطوال موجية أطول وتزيد شدة قمم الامتصاص ومثال ذلك مجاميع الهيدروكسيل (OH) كمجموعة اوksوكروم حيث يحتوي على الكترونات غير متاصرة تتجاذب مع الكترونات π في الكروموفور حيث يحدث تبادل من نوع $n-\pi^*$ ومثال ذلك حلقة البنزين (كروموفور) λ_{max} لها 255 nm وعند إضافة مجموعة (OH) بدل ذرة الهيدروجين يتسبب في إزاحة في قيمة λ_{max} 270 nm.

الازاحة الحمراء إزاحة نحو اطوال موجية أطول
الازاحة الزرقاء إزاحة نحو اطوال موجية اقصر
الهايبركرومزم تتضمن زيادة في شدة الامتصاص
الهايپوكرومزم تتضمن نقصان في شدة الامتصاص

التحليل الطيفي في مجال تحت الحمراء (IR Spectroscopy)

ان الامتصاص او الانبعاث الناتج عن الحركات الدورانية او الاهتزازية للجزيئات التي لا يحصل فيها تهيج الكتروني (electronic exciting) يكون في الاغلب في منطقة الأشعة تحت الحمراء (IR) و ان الجزيئات التي تمتص فوتون او تبعث فوتون واحد من الطاقة الاهتزازية تظهر حزم طيفية في المنطقة $200-12000\text{ cm}^{-1}$ وتقسم منطقة الـ IR بصورة عامة الى ثلاثة مناطق هي :

① الأشعة تحت الحمراء القريبة (Near-IR) : تقع ضمن مدى يمتد لغاية 4000 cm^{-1} وتستخدم في الدراسات الكمية وتعد من المناطق المهمة في الامينات الاروماتية

② الأشعة تحت الحمراء الوسطى (Mid-IR) : وتقسم الى منطقتين

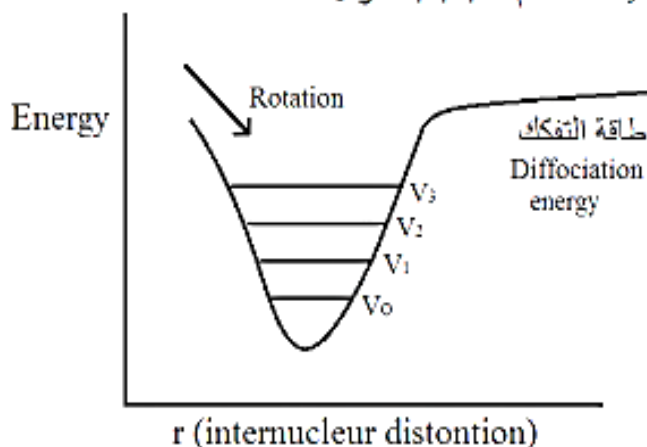
{أ} $4000-1300\text{ cm}^{-1}$ وتخص المجاميع الفعالة Functional Group مثل الكربونيل ، النايتريل والتي تحتوي على اواصر مزدوجة او ثلاثية

{ب} منطقة صبع الأصابع (Finger Print) والتي تكون $1300-650\text{ cm}^{-1}$ وهي تخص الاواصر المفردة وسميت بهذا الاسم لعدم تشابه قيم الامتصاص في هذه المنطقة لمركبين مختلفين بالرغم من الجزيئات المتماثلة تظهر أطياف شديدة التماثل في منطقة تردد المجاميع الفعالة الا انها تعطي فروق واضحة ومميزة في منطقة طبقات الأصابع ومن النادر جدا اجراء التفسيرات الدقيقة عند هذه المنطقة بسبب تعقيدها لذا يتم الاستفاد منها عند توفر الاطياف القياسية في الاطالس الخاصة بذلك.

③ المنطقة البعيدة (الأشعة تحت الحمراء البعيدة) Far-IR : والتي تكون ضمن $667-70\text{ cm}^{-1}$ حيث تعطي ذبذبات الانحناء للمركبات الحاوية على الهالوجين وهي مقيدة. لمتابعة الترددات للـ N , O metal ... وهي قليلة الاستخدام

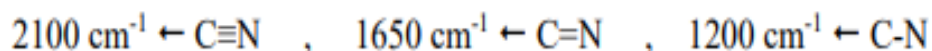
شروط ظهور طيف الأشعة تحت الحمراء (IR)

- ① حدوث تغيير في عزم القطب أي قيمة او اتجاه عزم القطب Dipol moment
- ② ضرورة حدوث تغيير في قيمة عدد كم التذبذب بمقدار +1



تحديد مواقع الحزم

يمكن ان توضح بعض الملاحظات بهذا الخصوص حيث ان العدد الموجي يزداد مع رتبة الأصرة فمثلا



وتختلف المجاميع الفعالة في مواقعها اعتمادا على ما تم توضيحه في الأساس النظري للامتصاص والجدول التالي يوضح قيم العدد الموجي للمجاميع الفعالة وللتأثير مع تأثير هذه القيم بالمجاميع المجاورة.

Table of Characteristic IR Absorptions

Frequency cm^{-1}	Bond	Functional group
3640-3610 (s,sh)	OH stretch free hydroxyl	Alcohols , Phenols
3500-3200 (s,b)	O-H stretch , H-bonded	Alcohols , Phenols
3400-3250 (m)	N-H stretch	1,2 amine , amide
3300-2500 (m)	O-H stretch	Carboxylic acid
3300-3270 (m)	-C=C-H : C-H stretch	Alkynes (terminal)
3100-3000 (s)	C-H stretch	Aromatics
2830-2695 (m)	H-C=O : C-H stretch	Aldehydes
2260-2210 (v)	C≡N stretch	Nitriles
2260-2100 (w)	-C≡C- stretch	Alkynes
1760-1665 (s)	C=O stretch	Carbonyls (general)
1750-1735 (s)	C=O stretch	Esters , Saturates aliphatic
1715 (s)	C=O stretch	Ketons , Saturates aliphatic
1370-1350 (m)	C-H rock	Alkanes
1335-1250 (s)	C-N stretch	Aromatic amines
1250-1020 (m)	C-N stretch	Aliphatic amines
910-665 (s,b)	N-H wag	1,2 amines
m = medium , W = weak , S = strong , b = broad , sh = sharp		

① منطقة ترددات المجاميع Group Frequencies region

تقع هذه المنطقة بين $4000-1300\text{ cm}^{-1}$ والامتصاص الحاصل لمجاميع متكونة من ذرتين مع وجود عوامل تؤثر على مواقع الامتصاص هذه ويمكن وصف بعض الامتصاصات المهمة في هذه المنطقة ومنها:

{أ} المنطقة المحصورة بين $3700-2700\text{ cm}^{-1}$

حيث تظهر اهتزازات C-H الالفاتية بين $3000-2850\text{ cm}^{-1}$ ويمكن ان تنحرف الى اكثر من 3000 cm^{-1} بسبب التأثيرات الاهتزازية المجاورة

{ب} المنطقة المحصورة بين $2700-1850\text{ cm}^{-1}$

وتدعى أحيانا منطقة الأصرة الثلاثية ويكون الامتصاص واضح حيث تميز الاواصر $C\equiv N$ مثلا في $2225-2250\text{ cm}^{-1}$ وكذلك S-H تظهر عند $2600-2550\text{ cm}^{-1}$ وهناك مجاميع أخرى

{ج} المنطقة المحصورة بين $1950-1550\text{ cm}^{-1}$

وتسمى أحيانا منطقة الأصرة المزدوجة وتبرز مجموعة الكربونيل في هذه المنطقة بحدود 1700 cm^{-1} ويمكن ان توفر هذه المنطقة معلومات على الحلقات الاروماتية حيث تظهر قمم امتصاص في $1460,1500,1580,1600\text{ cm}^{-1}$ عندما يكون التعويض بسيط

② منطقة طبع الأصابع Finger print region

تقع بين $1300-650\text{ cm}^{-1}$ والحزم هنا لها علاقة باهتزاز الجزيئة حيث كل أصرة منفردة تسلط تأثير متبادل على الاواصر المنفردة المجاورة كما تتضمن اهتزازات الانحناء وان التفسيرات الدقيقة في هذه المنطقة صعبة وأكثر تعقيدا لذا نستوجب أحيانا المقارنة مع أطيف مواد قياسية ويمكن تمييز مثلا C-O-C في الاثيرات والاسترات تظهر عند 1200 cm^{-1} وكذلك تظهر C-Cl عند $800-700\text{ cm}^{-1}$

الخلايا الكهروكيميائية

تتكون الخلايا الكهروكيميائية من قطبين مغمورين في محلول ايوناتهما لا يتم اكتمال الدائرة وسريان التيار الا بوجود الموصل الخارجي بين القطبين. لا يمكن قياس جهد نصف الخلية بصورة تامة ما لم يتم ربط الى نصف خلية أخرى ان الجهد المقاس هو جهد نسبي . حيث ان ربط نصف خلية مع بعضها خلال اتصال يسمح بهجرة الايونات من قطب الى اخر مولدا بذلك دائرة كهربائية متكاملة يتم قياس فرق الجهد المتكون من خلال جهاز فولتيميتر.

أنواع الخلايا الكهرو كيميائية

1. **الخلايا الكلفانية** : يتولد نتيجة تفاعلات كيميائية تيار كهربائي فيها عند قطبي الخلية (الكاثود والانود) مثل بطارية السيارات والبطارية الجافة وتكون هذه الخلايا ذات تفاعلات تلقائية.
 2. **الخلايا الالكترونية** بسبب مرور تيار كهربائي فيها من مصدر خارجي او فولتية خارجية تحدث تفاعلات كيميائية عند القطبين . وتكون تفاعلاتها غير تلقائية مثل خلية الطلاء الكهربائي و خلية التحليل الكهربائي في كلا النوعين من الخلايا تحدث فيها تفاعلات (فقدان الكترونات) اكسدة و (اكتساب الكترونات) اختزال.
ملتقيات السوائل :
لا يتم اكتمال الدائرة الكهربائية في الخلية الا بوجود اتصال بين محلولي نصفي الخلية وذلك ليسمح بهجرة الكاتيونات والانيونات بين المحلولين لغرض نقل الشحنة وفي نفس الوقت يمنع التفاعل المباشر بين محلولي النصفين مما يقلل من كفاءة بسبب الترسيب مثل ترسب النحاس مباشر على الخارصين .
جهد الملتقى: هو ذلك الجهد الذي يتولد على السطح البيني بين محلولي الكتروليتين كما في خلية الخارصين والنحاس.
- الجسر الملحي:** هو احد ملتقيات السوائل ويعمل عادة بأذابة الكتروليت مثل كلوريد البوتاسيوم في مادة هلامية الاكار الساخن ثم صب المحلول في أنبوب زجاجي على شكل حرف U يصبح بعد تبريده جسرا ملحيا يوفر اتصالا كهربائيا ثابتا .

وظيفة الجسر الملحي

ان الجسر الملحي يعتبر مخزن لايونات الموجبة والسالبة ووسيلة لانتقال الايونات من احد القطبين الى الاخر لغرض الحفاظ على حالة التوازن الكهربائي في المحلولين ولذلك لاستمرار سريان التيار الكهربائي.

أنواع انصاف الخلايا

• فلز-ايون الفلز

نوع شائع من انصاف الخلايا يتالف من قطب فلزي مغمور في محلول يحتوي على احد ايوناته .
مثل : $Pb^{0(s)} / Pb^{2+}$ حيث ان $Pb^{0(s)}$ فلز صلب وعدد تأكسده مساو لصفر , و/ يمثل الحد الفاصل بين الفلز الصلب والمحلول الحاوي على الايونات , ان فرق الجهد الناشئ بين فلز الرصاص وايوناته هو اساس الكهربائية لتصف الخلية .

• قطب حامل في اتصال مع ايونات عنصر اخر في حالات تاكسد مختلفة

مثال لذلك $Pt | Fe^{3+}, Fe^{2+}$

وفيه تكون كلا هينتي العنصر المؤكسدة والمختزلة للالكتروليت ويتم استخدام قطب حامل (عادة البلاتين) ليكون بمثابة ناقل للالكترونات بين الالكتروليت والدائرة الخارجية. ان جهد نصف الخلية يعتمد على التركيز Fe^{3+}, Fe^{2+} .

• غاز - ايون

مثال :- تصف الخلية الهيدروجينية $Pt, H_2 | H^+$

وفي هذا النوع يكون المحلول مشبع عند ضغط معين بالغاز الذي يقع فوق سطح قطب من فلز حامل. ان سلك البلاتين حامل ولذا لا يتفاعل مع غاز H_2 او مع الايونات ولكنه مع ذلك يوفر الوسيلة لنقل او استقبال الالكترونات من النظام والجهد الناشئ في هذا النوع هو بين ايونات H^+ وغاز H_2 .

- فلز مغطى بطبقة صلبة من ملح غير ذائب في ايوناته السالبة

مثال ذلك :- نصف خلية - $Ag | AgCl, Cl^-$

- ملغم-ايون

مثل $Na(Hg) | Na^+$

وفيها يتم ملغمة فلز فعال بحيث يتم تقليل التفاعل الكيميائي المباشر مع المذيب الى أدنى حد.

- فلز ايون معقد

مثل $Cu | Cu(NH_3)_4^{2+}, NH_3$

وفيه تضاف زيادة من العامل المعقد للتأكد من تكون المعقد المستقر .

الفولتامرية والبولاروغرافيا

الفولتامترية

تعرف عدد الطرائق الكهروتحليلية التي بواسطتها يمكن الحصول على معلومات عن المحلول قيد الفحص من منحنيات بيانية لعلاقة التيار التيار كدالة لجهد مسلط خلال خلية تحليل كهربائية قطبها الدليل تمتاز بصغر المساحة السطحية التي لاتزيد عن بضعة ملمترات مربعة ليساعد في زيادة الاستقطاب . يعرف هذا القطب عادة بالقطب الدقيق . اما الفولتاموكرام هو التسجيل الخطي الخاص ب تيار-فولتية.

البولاروغرافيا

هي احدى الطرق الفولتامترية المستعملة بكثرة وتتميز باستخدام قطب الزئبق المتقاطر كقطب دليل. ان سبب استخدام الأقطاب الدقيقة وليتم فهمها في موضوع الفولتامترية وخصوصا موضوع

البولارغرافيا لابد من دراسة استقطاب الأقطاب الدقيقة والعوامل التي تتحكم بوصول الايونات الى هذه الأقطاب والتيار المتولد عن هذه الظروف .

الاستقطاب والتيار الانتشار

لنفترض وجود نصف خلية من محلول لايونات M^+ مغموس فيه قطب دقيق (قطب دليل) ك قطعة صغيرة من سلك بلاتيني يسلك ككاثود ومربوطة من خلال جسر ملحي الى نصف خلية ثانية قطبها ذو مساحة سطحية كبيرة كان يكون حوض زئبق او صفيحة بلاتينية كانود ومسبط عبر القطبين قدر من الفولتية. عندما يكون مقدار الفولتية كافيا لحصول اختزال M^+ الى ذرات M عند القطب الدقيق فان تركيز ايونات M^+ في الفسحة المجاورة للقطب الدقيق سوف تتناقص مع استمرار تحول الايونات الى ذرات M^0 وبمرور الوقت فان تركيز هذه الايونات في هذه الفسحة يقترب من الصفر ويحصل تدرج في تركيز M^+ بين سطح القطب الدقيق في المحلول مع بقاء تركيز ايونات في وسط المحلول الأصلي . وبذلك يقال للقطب بانه قطب مستقطب .

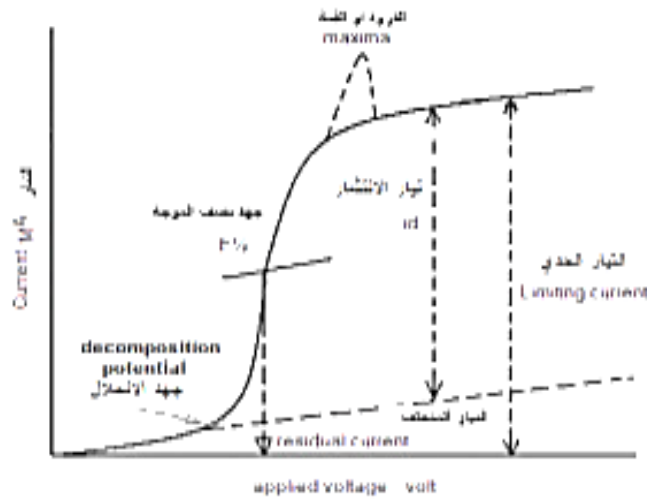
توجد ثلاث عوامل تتحكم في القطب الدقيق المستقطب

- انتشار الايونات من وسط المحلول خلال الفسحة المحيطة بالقطب مع استنزاف تركيز ايونات M^+ ويطلق على التيار المصاحب لهذه العملية تيار الانتشار ويرمز له ب I_{diff} .
- هجرة ايونات M^+ الناتجة من عدم توازن الشحنة حول القطب في المحلول مسببة تيار يعرف بتيار الهجرة.

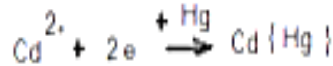
- تيار الحمل الحرارية وتحريك المحلول إن عمر القطرة اقل من 3-4 ثواني وعند اكبر من القيمة الحقيقية أي معدل نزول سريع للقطرات يصبح تيار الانتشار وقل دقة وذلك بسبب الرج الناتج عن سقوط القطرات السريع والتي تسبب تشويش في منطقة التناقد يسمح بنفاذ الايونات بسبب التجاذب الكهربائي وبالتالي أما تيارات الحمل الحرارية فيمكن .زيادة قيمة تيار التناقد وخطا في القياس

التخلص منها بإبقاء خلية التحليل عند درجة حرارة ثابتة وعدم تحريك وبعد التخلص من تيارات الحمل والهجرة يصبح تنافذ الايونات هو العامل المؤثر على قيمة التيار في الفولتامتري والبولاروغرافي , أي إن الطريقة الوحيدة التي تمكن يتناسب $+$ من الوصول الى قرب القطب هي التنافذ والانتشار الذي M ايونات مع التركيز.

يمكن الحصول على البيئات البولاروغرافية من قياسات التيار بدلالة الجهد المسلط في خلية الكتروليتية مكونة من قطب قابل للاستقطاب (القطب الدقيق) مع قطب آخر غير قابل للاستقطاب , ويمتاز قطب العمل أو الدليل بصغر مساحته التي لا تزيد على بضعة ملليمترات مربعة ويسمى الشكل الخاص بالتيار والفولتية , فولتاموغرام Voltamogram , وإذا كان القطب الدقيق المستخدم هو قطب الزنبق المتناظر DME يسمى المنحنى بولاروغرام Polarogram وهو يناظر شكل الموجة ويعرف بالموجة البولاروغرافية .



تتكون الموجة البولاروغرافية عند تسليط جهد مترج في الزيادة على الخلية وقياس التيار الناتج بصورة متزامنة مع قيم الجهد نحصل على بولاروغرام , التيار لا يمر (لا يظهر) إلا عند قيمة جهد معينة يبدأ فيها اختزال ايونات M^{+} إلى الفلز M الذي يترسب على سطح قطرة الزنبق , أي يتملغم مع الزنبق إلى ملغم الكاديوموم مثلا :



وبزيادة الفولتية المسلطة يزداد التيار بشكل خطي بعدها ترتفع قيمة التيار وتصبح غير معتمدة على الفولتية المسلطة ويسمى عندئذ التيار المحدد أو الحدي Limiting current الذي تتأثر قيمته بالانتشار . إن قيمة التيار تقترب من الصفر في البداية إلى أن يتم اختزال ايونات M^{+} والتيار الضئيل الموجود يدعى التيار المتبقي أو المتخلف Residual current ويدعى الجهد الذي ينحرف عن منحنى التيار المتبقي بجهد الانحلال decomposition potential بغزى سبب وجود التيار المتخلف أو المتبقي والموجود حتى في غياب ايونات M^{+} إلى:

1. اختزال شوائب ايونات بعض الفلزات الثقيلة أو الملح المستعمل كالكتروليت سائد أو اختزال الأوكسجين العذاب في الماء العطر .

2. السبب الثاني لحصول التيار المتبقي هو تيار الشحن الناتج من سريان الإلكترونات التي تشحن قطرات الزنبق وبسبب التغير المفاجيء في جهد القطب وهذا يجعل سطح القطب مشحون موجب وتبتعد الايونات الموجبة عن القطب وتقترب الايونات السالبة من القطب وبسبب حوكمة الايونات والإلكترونات يحصل هذا التيار وعند أي تغير في جهد القطب يحصل تغير في تيار الشحن ويكون مقدار هذا التيار صغير جدا .

دقة وحساسية طريقة البولاروغرافيا تعتمد على قيمة التيار المتبقى وتوجد طريقتان لتصحيح التيار المتبقى:

- 1- بحسب التيار المختلف بعمل بولاروغرام لمحول الالكترونوليت السائد لوحدده (الشكل الأسفل في المخطط) وهي الاكثر دقة.
- 2- تحديد ورسم بداية منحنى موجة الغلز *M من الشكل ذاته .

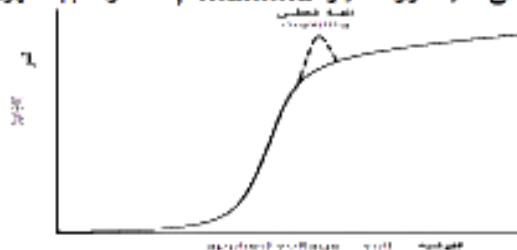
لماذا تسجل اجهزة البولاروغراف القديمة المنحنى بشكل متدرج وعلى شكل أسنان المشط وليس خطي؟

بسبب تكون القطرة المنتظم والذي يعقبه انفصالها فان المنحنى يكون متدرج وغير مستمر وعلى شكل أسنان المشط والسبب إن شدة التيار تتزايد تدريجيا مع نمو حجم قطرة الزئبق المتولدة عند طرف الأنبوب الشعري وعندما تسقط القطرة من طرف الأنبوب تنخفض هذه الشدة فجأة ثم تعود إلى الزيادة مرة أخرى عند خروج قطرة أخرى وهكذا أي يعاني التيار المار في الخلية تموجات دورية، وعادة يقاس التيار بشكل معدل التيار.

الجوانب العلمية في البولاروغرافيا : Practical Consideration in Polarography (مشاكل البولاروغرافيا)

1- القمم البولاروغرافية العظمى (اقصى تيار) Polarographic maxima

بلاحظ وجود تشوه في البولاروغرام يطلق عليه ذروة التيار maxima , ما هو سبب ظهورها وكيف يتم معالجتها؟



احد الأسباب له في البداية تكون الفولتية الابتدائية واطنة حيث تتجمع أو تتراكم ايونات *M وعند زيادة الفولتية بشكل جيد يظهر تركيز كاثب من هذه الايونات في منطقة القطب الدقيق ولهذا يزداد التيار لفترة قصيرة جدا مسببا الذروة لحين اختزال الزيادة من ايونات *M . وقد يعزى سبب ظهورها إلى بطء جريان قطرات الزئبق $m < 0.5 \text{ mg / sec}$. أو إن تركيز الالكترونوليت السائد عال و تركيز المادة المغلسة قليل $M < 10^{-3}$. يمكن إزالة ذروة التيار بإضافة مواد ضاغطة للقمم suppressor وهذه المواد: فعالة سطحيا، وغير قابلة للاختزال ، وتكون خافضة للتوتر السطحي، ولها اوزان جزيئية عالية، ولها القابلية على الامتزاج على سطح قطرات الزئبق، ويكون تركيزها بين 0.001 – 0.002 % ولا يجب إضافة زيادة منها بسبب :

1- تقلل من اختزال ايونات *M أي تقلل من تيار التنافذ أو الانتشار I_d

2- يمكن أن تكون معقدات مع المواد المطلوب تحليلها،

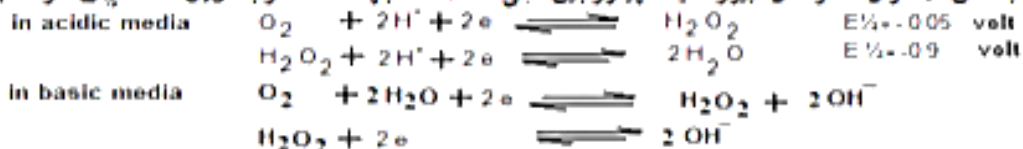
ومن هذه المواد : الجلانتين (رغم مضاره بسبب تعرض محاليله إلى التلف) أو الصبغات الكيميائية مثلا المثل الأحمر وكذلك

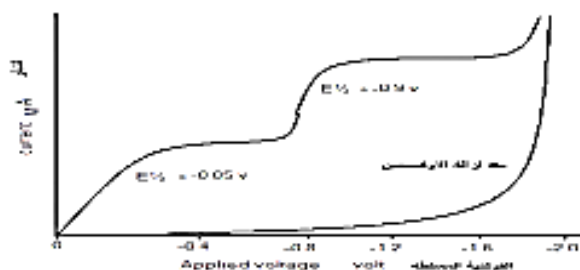
المنظف الأيوني Triton X-100 .

2- تداخل الأوكسجين : Oxygen Interference

يمكن اختزال الأوكسجين المذاب بسهولة عند قطب الزئبق المتناظر في المحلول العائى المشبع بالهواء وتظهر موجتان متماثلتان بالارتفاع تعزى لوجوده. إن الأوكسجين المذاب في محاليل عينات البولاروغرافيا لقياس ايونات *M تتداخل مع موجة العينة بسبب اختزاله على مرحلتين عند قطب DME معطيا موجتين ، هذه الموجات تعمل تداخل مع موجات اختزال الايونات المراد تقديرها ويشوهها ويصعب تقديرها ، لهذا تكون الخطوة الأولى في تحليل البولاروغرافيا هي إزالة الأوكسجين. إن شكل التفاعل يعتمد على مقدار pH وسط التفاعل وكما يلي:

الموجة الأولى : ناتجة عن اختزال الأوكسجين إلى بيروكسيد الهيدروجين H_2O_2 عند جهد نصف موجة $E_{1/2} = -0.05$ فولت والموجة الثانية: ناتجة عن الاختزال المتواصل لبيروكسيد الهيدروجين إلى الماء عند جهد نصف موجة $E_{1/2} = -0.9$ فولت .





تتم إزالة الأوكسجين من العينات بإمرار غاز النتروجين او الأركون لمدة 5 - 20 دقيقة والذي يعمل على طرد الأوكسجين من المحلول، ويفضل الأركون على النتروجين لانه أثقل وبذلك يحمي الخلية البولاروغرافية بشكل ممتاز من اوكسجين الجو بشكل اكبر، وفي المحاليل القاعدية تتم إضافة القليل من كبريتيت الصوديوم أو البوتاسيوم Na_2SO_3 أو K_2SO_3 والذي يختزل الأوكسجين كيميا وتكون عملية الإزالة بطيئة وغير كاملة .

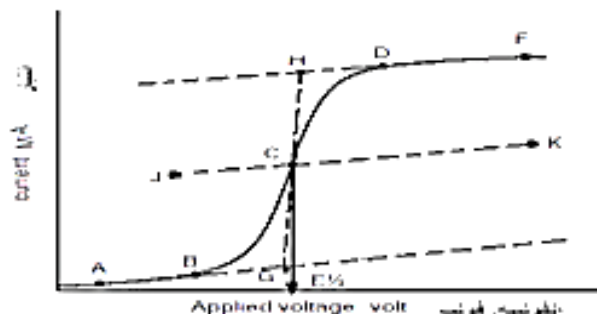
التحليل النوعي والتحليل الكمي : Qualitative & Quantitative Analysis

في البولاروغرافي لدينا ناتجين الاول تحليل نوعي وهو جهد نصف الموجة او جهد القمة والآخر تحليل كمي وهو تيار التناقص

التحليل النوعي : Qualitative Analysis

جهد نصف الموجة Half- Wave Potential $E_{1/2}$ يستعمل جهد نصف الموجة $E_{1/2}$ للتحليل النوعي اي التشخيص البولاروغرافي وهو الجهد الذي يحصل عنده الاعطاف في البولاروغرام وهو صفة مميزة للمادة المسؤولة عن اعطاء الموجة البولاروغرافية اي المادة التي تعاني أكسدة أو اختزال على القطب وتكون قيمة التيار هي نصف قيمة تيار التناقص او الانتشار i_d ، ولا تعتمد قيمة $E_{1/2}$ على تركيز المواد المتفاعلة لكن تعتمد على:

- 1- طبيعة المحلول الالكتروني المذاب فيه.
 - 2- الالكتروني السائد.
- غالباً ما يعتمد نجاح التحليل البولاروغرافي للأيونات الموجبة على الالكتروني السائد المستعمل ويجب الاستعانة بجداول قيم $E_{1/2}$ ويعمل لختيار الالكتروني السائد على زيادة انتقائية الطريقة، مثلاً عند استعمال KCl فان موجات الحديد III والنداس II تتداخل مع بعضها البعض ، بينما في وسط الفلوريد يكون جهد $E_{1/2}$ للحديد III يتراوح بمقدار -0.5 فولت وتغير $E_{1/2}$ للنداس II بمقدار بضع مئات ملي فولتات، وعليه فان وجود الفلوريد ادى الى ظهور موجات متباعدة للأيونين . ويمكن تقدير قيمة $E_{1/2}$ من الشكل (الكروماتوغرام) حيث انها تساوي قيمة الجهد عند النقطة C وكما يلي :
- عمل امتداد للمنحنى على الاستقامة في كل من A, B و D, F .
 - رسم خط مستقيم يماس مع المنحنى عند نقطة الاعطاف C (المستقيم GH) .
 - ينصف الخط المستقيم GH يرسم خط مستقيم موازي لكل من AB و DF (الخط المستقيم JK) .
 - قيمة $E_{1/2}$ تؤخذ على الاحداثي السيني من نقطة تقاطع الخط المستقيم JK مع المنحنى في نقطة C (الخط المستقيم يكون موازي للاحداثي العمودي) .



التحليل الكمي : Quantitative Analysis

تيار التنافذ (أو الانتشار) : i, I (معادلة الكوفيك)

إن سرعة حركة أي من الأيونات بسبب التنافذ يتناسب مع التركيز , والفرق بين التركيزين في نقطتين مفسوما على المسافة بينهما وهو يعرف بقانون فيك Fick الأول :

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{dc}{dx}$$

حيث إن C = تركيز الأيون المتنافذ , D = ثابت التناسب ويدعى (معامل التنافذ) , وعند تطبيق القانون لحل مشاكل التحلل الكهربائي نتوصل إلى العلاقة الآتية :

$$i = n F A \left(\frac{D}{\pi t} \right)^{1/2} C$$

i = تيار التنافذ ($A \mu$) خلال زمن t من بداية التجربة , C = التركيز , ملي مول / لتر ($mmole/l$) , n = عدد الإلكترونات , π = ثابت , F = فارداي , 96500 كولوم , A = مساحة القطب سم² , D = معامل التنافذ , سم² / ثانية . هذه المعادلة غير ملائمة للتطبيق في الكيمياء التحليلية.

تمكن الكوفيك ilkovic عام 1934 من اشتقاق معادلة أساسية تربط عوامل متعددة لها تأثير كبير لقياس مقدار تيار الانتشار باستخدام قطب الزئبق المتناظر في درجة حرارة 25 م. وهنا يجب الافتراض إن تقاطر الزئبق ثابت وان شكل القطرة كروي إلى أن تنفصل من الأنبوب الشعري.

$$i_d = 607 n D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} C$$

حيث أن :

$$i_d = I m^{2/3} t^{1/6} C$$

I = ثابت التيار التنافذي $607 n D^{1/2}$ (ثابت التنافذ)

i, I = تيار التنافذ أو الانتشار , ميكرو أمبير . $A \mu$.

607 = ثابت ناتج عن اتحاد ثوابت متعددة هي π و فارداي وكثافة الزئبق .

n = عدد الإلكترونات e الداخلة في تفاعل القطب (عدد فارداي لكل مول من المادة المتفاعلة).

D = معامل التنافذ للجسيم الفعال , سم² / ثانية cm^2 / sec .

m = كتلة الزئبق المتدفق (معدل أو سرعة الجريان) , ملغم / ثانية mg / sec .

t = زمن سقوط القطرة (عمر القطرة , drop time) ثانية sec . .

C = التركيز (مليمول/ لتر $mmol/L$)

إن أعظم قيمة لتيار الانتشار i يكون عندما تمتلك قطرة الزئبق شكل كروي ولها أعظم حجم ويحسب من المعادلة :

ان تطبيق معادلة الكوفيتس لا يعطي نتائج جيدة عندما :

- 1- يكون تركيز الالكترونات المنبعث أقل من 25 مرة من تركيز المادة المحللة لانه إذا كان عاليا يمنع مرور تيار الهجرة .
 - 2- عند نزول قطرات الزئبق بصورة سريعة سوف ترح وتحرك المحلول ويحصل تشويش لا يونات K⁺ ويؤدي إلى دخول تيار الهجرة مع تيار النفاذ ويعطي تركيز أعلى من التركيز الحقيقي ولهذا يفضل ان يكون عمر القطرة بين 3-5 ثواني .
 - 3- عند زيادة درجة الحرارة يزداد i_d بمعدل 1-2 % لكل درجة حرارة . (تيار الحمل الحراري) .
- بعند التحليل الكمي على قياس تيار الانتشار او النفاذ والذي يتناسب طرديا مع تركيز الايون الفعال كهربائيا M⁺ , وتوجد طرق عديدة للتقدير الكمي وهي :

1- الطريقة المطلقة: Absolute Method

ويتم تطبيق معادلة الكوفيتس , وهي علاقة رياضية طردية بين قيم تيار الانتشار وبين تركيز الايون المختزل عند قطب الزئبق المنفطر DME , وتكتب المعادلة عند درجة حرارة 25° م كما يلي :

$$i_d = 607 n D^{1/2} C t^{1/2}$$

ويمكن كتابتها بالصيغة الآتية :

$$i_d = I_m C t^{1/2}$$

I_{dif} = معدل تيار الانتشار بالمايكروأمبير خلال عمر قطرة الزئبق .

607 = ثابت ناشيء عن π وثابت فراداي وكثافة الزئبق .

n = عدد الالكترونات الداخلة في تفاعل القطب الدقيق .

D = معامل الانتشار للمادة قيد الفحص سم²/ثانية .

C = تركيز المادة الفعالة كهربائيا ملمول/ لتر .

m = كتلة الزئبق المتدفق خلال الانبوبة الشعرية ملغم/ ثانية .

t = الزمن بين سقوط قطرتين متتاليتين من الزئبق (ثانية) .

كما ان اعظم قيمة لـ I_{dif} ستكون حينما تمتلك قطرة الزئبق اعظم حجما واعظم

شكلا كرويا , ويحسب من المعادلة :

1 = ثابت التيار التناظري

2- طريقة المقارنة المباشرة :

Direct Comparison

ويتم تسجيل بولاروغرامين منفصلين , الأول لمحلول المادة المجهولة , والثاني لمحلول قياسي من ايونات المادة المجهولة وفي نفس الظروف , وباستخدام معادلة الكوفيتش نجد النسبة ($i d/c$) وتدعى K للمادة القياسية , ويتم حساب تركيز المجهول من معرفة قيمة التيار الانتشار للمادة المجهولة :

$$id = 607 n D \frac{i_2}{m} \frac{23}{t} \frac{16}{C} \quad K$$

$$id = K C \quad K = \frac{id}{C}$$

$$id_2 = K C_{unk} \quad C_{unk} = \frac{id_2}{K}$$

س: يعطي محلول كبريتات الستربتوميسين **streptomycin sulphate** تيار انتشار مقداره 24.3 مايكروامبير عندما يعطي محلول قياسي تركيزه 600 مايكروغرام/مل تيار انتشار مقداره 40.3 مايكروامبير. ماهو تركيز المحلول المجهول؟

$$i_d = 607 n D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} C$$

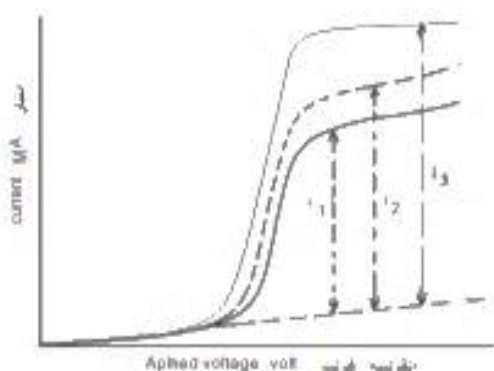
$$i_{d1} = K C_1 \quad 40.3 = K \times 600 \quad K = \frac{40.3}{600} = 0.06717$$

$$i_{d2} = K C_2 \quad 24.3 = 0.06717 \times C_2 \quad C_2 = \frac{24.3}{0.06717} = 361.8 \text{ Mg/ml}$$

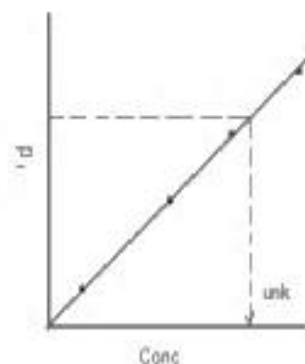
Calibration Curve Method

3- طريقة منحنى المعايرة :

يتم قياس تيار التناظ i_d للمحلولين أو أكثر معلومة التركيز من نفس العادة المجهولة ويرسم منحنى المعايرة بين قيم i_d والتركيز المقابل له ، وبحسب تركيز مجهول من معرفة قيمة تيار الانتشار i_d وفي نفس الظروف .



Conc. ppm	i_d μA
1	0.1
2	0.2
3	0.3
4	0.4
5	0.5
unk.	0.32

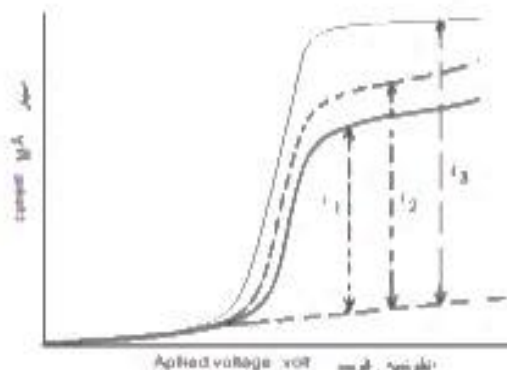


Standard Addition Method

4- طريقة اضافة القياسي :

يتم أولاً قياس تيار التناظ i_d في حجم معلوم V_1 من العينة التي تركيزها C_1 مجهول. ثم يضاف حجم صغير V_2 من محلول قياسي معلوم التركيز C_2 من نفس العادة المحللة ويسجل تيار التناظ أو الانتشار ويتم إيجاد تركيز العادة المجهولة في العينة كما يلي :

$$C_1 = \frac{i_{d1} C_2 V_2}{i_{d2} [V_1 + V_2] - i_{d1} V_1}$$



التسحيحات الامبيرية

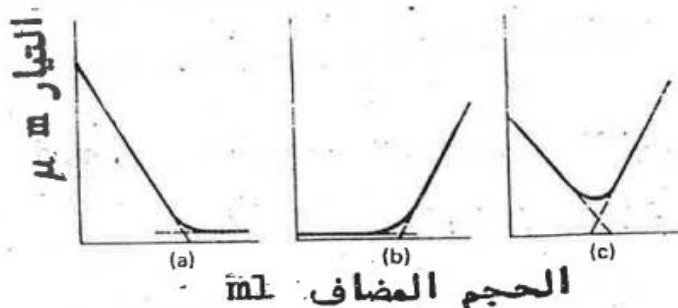
هي تسحيحات تتضمن قياس تيار نافذ خلال قطب الدليل الفولتامتري والمستخدم لتعين نقطة نهاية التسحيح بعد الإضافات المتعاقبة للكاشف يمكن متابعة التفاعلات من خلال التغير في قيمة تيار النافذ كدالة لحجم الكاشف المضاف عند استعمال فولتية مسلطة ثابتة وملائمة تعرف بالتسحيحات الامبيرية وتشابه أسس تسحيحات التوصيلية والفرق انها تتطلب إضافة الكتروليت سائد وإزالة الاوكسجين. يستخدم في هذه المعايير جهاز بسيط يتكون من خلية فولتامترية القطب المرجع فيه هو SCE وقطب الدليل هو DME او قطب سلك البلاتين الدوار والذي يفضل عندما تكون المواد المتفاعلة عوامل مؤكسدة مثل البروم والفضة لانها تهاجم الزئبق

تطبيقات المعايير الامبيرومترية

يمكن استخدام المعايير الامبيرومترية للتفاعلات التي ينتج عنها راسب او معقد مستقر او تفاعلات حامض-قاعدة وكذلك في معايير الاكسدة والاختزال.

منحنيات المعايير الامبيرومترية

يمكن لمنحنيات المعايير الامبيرومترية ان تأخذ احد اشكال المبينة في الشكل



(a) المحلول يتفاعل ولا يختزل الكاشف

(b) المحلول لا يتفاعل ويختزل الكاشف

(c) يختزل المحلول وكذلك الكاشف

المطيافية الذرية

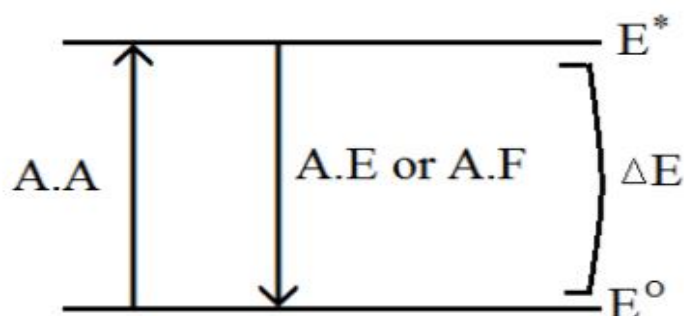
ان الذرات لا تستطيع الدوران او التذبذب لذا تحدث انتقالات الكترونية فقط عند امتصاصها او انبعاثها للطاقة وتنتج اطياف خطية وان الطيف الذري يتضمن انبعاث الذرات او امتصاصها أي ان هناك تقنيتان ضمن الاطياف الذرية هما

تقنية الامتصاص الذري

تقنية الانبعاث الذري

الأساس النظري

حيث يعتمد الطيف الذري على اثاره الذرات ونقلها الى الحالة المثارة (excited state) من الحالة المستقرة ثم الرجوع الى الحالة المستقرة وبشكل عام يرافق ذلك ثلاثة ظواهر هي الامتصاص الذري , الانبعاث الذري والتفلور الذري.



A.A : امتصاص ذري

A.E : انبعاث ذري

A.F : تفلور ذري

E° : الحالة المستقرة

E^* : الحالة المثارة

ΔE : الطاقة

(A.A) طيف الامتصاص الذري : طريقة طيفية لحساب وتقدير عنصر او مجموعة عناصر وذلك بقياس مقدار الامتصاص لشعاع رنين ذلك العنصر بعد مروره عبر بخاره الذري.

(A.E) طيف الانبعاث الذري : عندما تثار الذرات بطاقة حرارية ويقاس الضوء المنبعث عند رجوع الذرات من الحالة المثارة E^* الى الحالة المستقرة E° .

(A.F) طيف التفلور الذري : عندما تثار الذرات بالضوء ثم يقاس الضوء المنبعث عند رجوع الذرات الى الحالة المستقرة مباشرة (وهو قليل الاستخدام في العمل الروتيني).

حيث ان الامتصاص والانبعاث الذريين يعدان من الطرق التحليلية الشائعة الاستخدام في التحليل الروتيني بينما لا يستخدم التفلور الذري بشكل واسع في التحليل الروتيني.

محاسن الطيف الذري Advantage of Atomic spectroscopy

الانتقائية العالية للعناصر المختلفة ويعود السبب الى خصوصية قيمة (ΔE) بين الحالة المثارة والحالة المستقرة لذرات العناصر المختلفة حيث :

$$\Delta E = hv$$

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

وبذلك عندما تكون قيمة ΔE محددة تكون قيمة λ محددة وعندما يكون للضوء الممتص او المنبعث الطول الموجي نفسه يدعى الخط بخط الرنين

الخطوط الذرية ضيقة جدا وبذلك تكون التداخلات اقل ما يمكن وتكون هذه الخطوط الضيقة مرغوبة للأغراض التحليلية

حساسية عالية تجاه العناصر

الطيف بسيط وانخفاض حدود الكشف Detection limit ومناسب للتحاليل الروتينية

طيف الامتصاص الذري A.A or A:A.S

حيث يتم قياس امتصاص الضوء الأحادي الموجة بواسطة غيمة من الذرات المحللة ويكون مناسب لتقدير معظم الفلزات وغير مناسب لتقدير معظم اللافلزات مباشرة. وحيث ان لهذه التقنية انتقائية عالية جدا مما يزيد من التطبيقات لهذه التقنية وتصنف طرق الامتصاص الذري نسبة الى نوع مصادر التنزيرة للعنصر Atomization الى

① الامتصاص الذري اللهبى

② الامتصاص الذري غير اللهبى ← تنزيرة كهروحرارية
← تنزيرة باردة

مكونات الجهاز

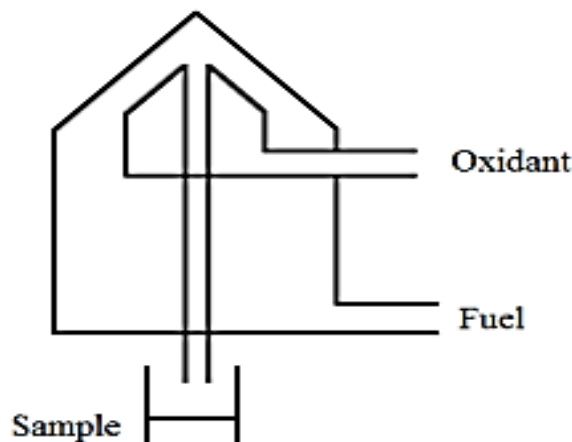
المصدر الضوئي :

ويسمى المصباح الكاثودي المجوف Hallow cathode lamp والذي يكون عبارة عن انبوبة زجاجية مغلقة ومجهزة بنافذة مصنوعة من الكوارتز لتسمح لمرور اشعة ال UV وتحوي على غاز حامل وقطبين بينهما فولتية عالية ويكون الكاثود اسطوانيا ومصنوع من فلز او اكثر من الفلزات المراد تقديرها بينما الانود يكون من سلك التنكستن

③ الموقدات والمراديز Burners – Nebulizer :

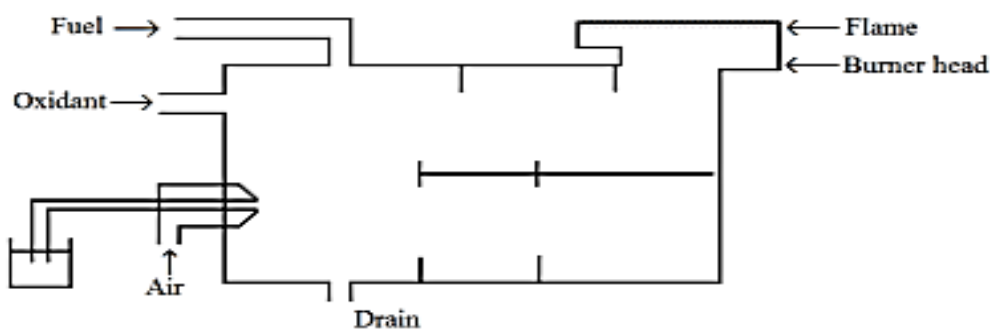
عند مرور العينة الى اللهب يجب ان تكون على شكل قطرات صغيرة جدا وان عملية انحلال المحلول الى رذاذ دقيق بدعى بالترديز Nebulization وتتم عملية الترديز بواسطة غاز خامل او مؤكسد , وهناك نوعان من الموقدات هما

① موقد الاحتراق الكلي (الترديز المباشر) او الدفق المضطرب



رسم تخطيطي لموقد الاحتراق الكلي (الدفق المضطرب)

② موقد حجرة الخلط المسبق (الترديز غير المباشر)



رسم تخطيطي لموقد حجرة الخلط المسبق

في المراديز النموذجية تنتج قطيرات يكون قطر اغلب القطيرات (5-10) مايكروميتر. وللنوعين من الموقدات محاسن ومساوي حيث في موقدات الاحتراق الكلي فإن جميع القطيرات تدخل الى اللهب اما في موقدات الخلط المسبق فإن لقطيرات الكبيرة لا تدخل اللهب لذا يصل الى اللهب قطيرات صغيرة منتظمة مما يقلل تبعثر الضوء. وكذلك عدم وجود مخاطر لانفجار مزيج الغازات غير المحترقة في موقدات الاحتراق الكلي لذا يمكن استخدام غازات لها سرع حرق عالية اما في موقدات الاحتراق المسبق فإن مزيج الغازات يمكن ان يحدث انفجار لذلك تستخدم غازات لها سرع احتراق راطنة. إضافة الى انه يمكن تنظيف موقدات الاحتراق الكلي بسهولة وادامته بسهولة أيضا عكس موقدات الحرق المسبق فهناك صعوبة في التنظيف والادامة.

③ اللهب Flames :

يوجد العديد من أنواع اللهب المستخدمة في القياسات الامتصاصية والانبعاثية ولكل لهب درجة حرارة قصوى اعتمادا على نوع الغازات المستخدمة حيث ان اقل لهب هو الـ Air-Propane درجة حرارته القصوى هي 1750 C° في حين ان اكثر اللهب درجة حرارة هو لهب الـ Oxygen-Acetylene (او كسجين-استيلين) حيث تبلغ درجة الحرارة القصوى لهذا اللهب هي 3060 C° وان اختيار نوع اللهب يعتمد على العنصر المراد تقديره فمثلا الفلزات القلوية تقدر في اللهب ذات الحرارة الواطئة في حين الفلزات تستخدم لهب لها درجات حرارة عالية.

وان اللهب الأكثر شيوعا في الامتصاص الذري هو لهب الـ Air-Acetylene مع وجود بعض الفلزات التي لا تتلائم مع هذا اللهب مثل السيليكون , الالمنيوم فإنها لا تحلل مع هذا النوع من اللهب وذلك لأنها تكون اكاسيد مقاومة للانصهار عند تسخينها في هذا اللهب ولا تتكك عند مثل هذه الدرجات الحرارية لهذا اللهب.

العمليات التي تحدث في اللهب

① التنرية (Atomization) وهي عملية تحويل الملح الى ذرات طليقة في الحالة الغازية ويتم ذلك بثلاثة خطوات

① تبخر الماء او المذيب تاركا ملحا لا مائيا جاف

② تبخر الملح وتحوله الى الحالة الغازية

③ يتكك جزء او جميع الجزيئات الغازية الى ذرات طليقة متعادلة او جنور والذرات المتعادلة هي الأنواع

الماصة في طيف الامتصاص الذري A.A

② يمتص جزء من الذرات المتعادلة طاقة من اللهب

③ يمتص جزء من الذرات المتعادلة طاقة من اللهب (تثار او تأين)

④ قد يتحد جزء من الذرات المتعادلة او الجنور في اللهب مكونا مركبات جديدة.

* وان عدد الذرات الطليقة المتعادلة يمكن التعبير عنها باستعمال توزيع بولتزمان وحسب العلاقة

$$\frac{N^*}{N^0} = Ae^{-\Delta E/KT}$$

N^* : عدد الذرات المثارة

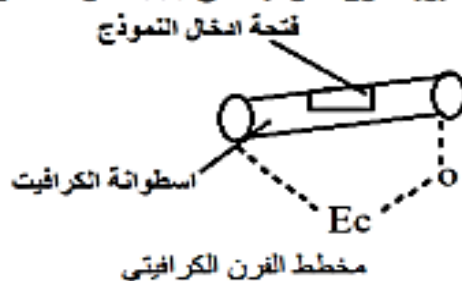
N^0 : عدد الذرات في الحالة المستقرة

K : ثابت بولتزمان

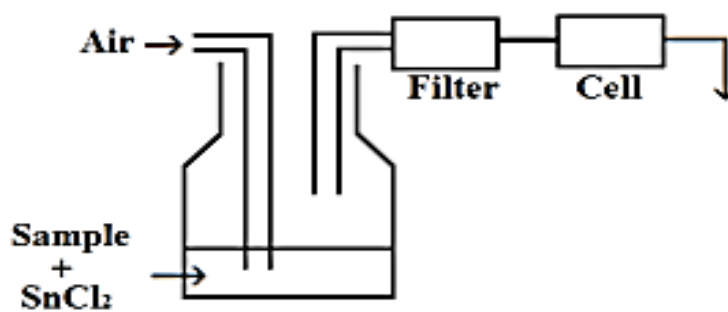
ΔE : الفرق في الطاقة

الامتصاص الذري غير اللهبى Flameless Atomic absorption

توجد أنواع أخرى من المنريبات (Atomizers) تعطي حدود تقديرية اوطأ لبعض الفلزات وأكثر هذه الأنواع شيوعا لهذه المنريبات هو فرن القضيب الكرافيتي (Graphite-rod furnace) حيث يكون بشكل أسطوانة مفرغة مصنوعة من الكرافيت تكون بشكل مواجه لشعاع الضوء المار خلاله طوليا حيث تدخل كمية قليلة من العينة بحدود (100 µL) الى الانبوبة ثم تسخن الانبوبة بمرار تيار كهربائي على عدة مراحل لتصل في النهاية الى 2700 C° لتذرية المادة المطلوب تحليلها وقد تصل الحدود التقديرية لفرن الكرافيت الى 1000 مرة اقل من حدودها في تقنية اللهب.



وهناك نوع آخر من المنريبات لا يعتمد على اللهب أيضا وهي الطريقة المسماة بطريقة البخار البارد (Cold-vapor) وتستخدم هذه الطريقة في تقدير الزئبق حيث لا يمكن تقديره في حدود مرضية باستخدام طريقة اللهب او الفرن الكرافيتي وتتلخص الطريقة باختزال الزئبق في درجة حرارة الغرفة الى عنصر الزئبق بواسطة محلول كلوريد القصديروز (SnCl_2) ثم إزاحة الزئبق بتيار من الهواء الى خلية الامتصاص وتسمى بطريقة البخار البارد كونها تتم في درجة حرارة الغرفة. وان الحد التقديري لهذه الطريقة يصل الى نانومتر (10^{-9} gm)



مخطط التنزيرة بطريقة البخار البارد (تنزيرة الزئبق)

طيف الانبعاث الذري (A.E) Atomic Emission spectroscopy

حيث تنثر الذرات كهروحراريا وذلك باستعمال التفريغ الكهربائي بين قطبين مصنوعين عادة من الكرافيت وأن الانبعاث الذري يمكن ان يكثف لحدود تقديرية واطنة جدا ويمكن استخدامه لتقدير الفلزات واللافلزات ويستخدم في التحليل النوعي والكمي حيث تسجل شدة الاشعاع بوصفها دالة للطول الموجي فالتحليل النوعي يفهم من خلال مواقع الأطوال الموجية المميزة اما في التحليل الكمي فإنه يتم قراءة شدة الخطوط ويمكن أيضا إضافة مواد قياسية داخلية internal standard لعناصر معلومة التركيز الى العينة لتساعد في المقارنة الكمية.

طيف الانبعاث الذري باللهب Flame Atomic Emission spectroscopy

حيث يحصل الانبعاث الذري بواسطة اللهب ويستعمل الانبعاث باللهب لتقدير اكثر من 40 عنصر من الفلزات بمديات تقدير منخفضة ويكون الجهاز مشابها لجهاز الامتصاص الذري باستثناء المصباح الكاثودي حيث يستعمل بدلا عنه مصدر ضوئي آخر وتتم عملية الترنيد والتنزيرة في اللهب باستعمال نظام المرناذ-الموقد burner-nebulizer.