

المرحلة الرابعة

التحليل الآلي

تطبيقات منطقة

الكمية uv-vis



Quantitative Analysis 20.4.5) التحليل الكمي

على الرغم من محدودية استخدام الامتصاص لمناطق مأ فوق البنفسجية والمرئية لاغراض التحليل النوعي (التشخيص)، الا انها احدي اهم الوسائل لاغراض التحليل الكمي وهذا يعود الى عدة اسباب من ابرزها:

☆ الحساسية العالية - اذ يمكن الكشف عن تراكيز تتواوح في مداها بين 10^{-4} و 10^{-5} مولاري في الاحوال الاعتيادية، كما يمكن الوصول الى مديات بين 10^{-6} و 10^{-7} مولاري عند ادخال تطويرات عملية خاصة.

☆ امكانية استجابة الكثير من الفصائل اللاعضوية والعضوية للامتصاص ضمن هاتين المنطقتين، باهيك عن امكانية تحول العديد من الفصائل التي ليس لها قابلية امتصاص الى فصائل ماصة لللشاع من خلال معاملة كيميائية ملائمة.

☆ القدرة على التحكم في انتقائية الامتصاص عند وجود اكتر من فصيل ماص لللشاع في المحلول، وذلك من معرفة الطول الموجي الذي يتضى عنه الفصيل المعنى بالتحليل فقط. ويدا يمكن تجاوز خطوة عملية الفصل.

☆ الدقة الجيدة - حيث ان الخطأ النسبي في قياسات التركيز باستخدام هذه التقنية يكون عادة ضمن المدى 1 الى 3% ويمكن تقليله الى اقل من هذه النسبة عندما يولي الى العمل عناية اكتر.

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

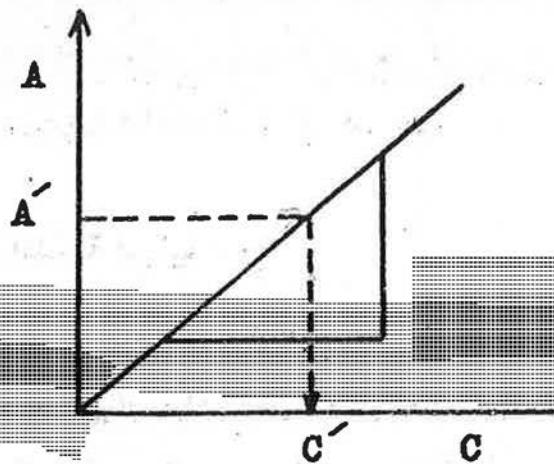
وفيا يأتي اهم التطبيقات لاغراض التحليل الكمي:

(1) ايجاد تركيز مادة معينة او مادتين في آن واحد باستخدام قانون

الامتصاص العام:

ويتطلب ذلك معرفة بالطول الموجي الذي يحصل عنده اعلى امتصاص للمادة (اي λ_{max}) ومن ثم دراسة تغير الامتصاص مع التركيز عند ذلك الطول الموجي

رسم منحني تدريجي (Calibration curve) يستفاد منه في معرفة تركيز مادة معهولة بقياس امتصاصها عند نفس الطول الموجي كا موضح في الشكل (11.5).
ويكن الرجوع الى تطبيق قانون بير على النظام الواحد وعلى الانظمة متعددة المكونات في هذا المجال كما اوضحتنا ذلك سابقا في «الفصل الثالث».



الشكل (11.5) : منحني تدريجي لعلاقة الامتصاص بالتركيز لمكون واحد عند λ_{\max} للمكون :

A = امتصاص المجهول

C = تركيز المجهول

$$E = \frac{A}{C} = \text{مقدار الميل عند } C$$

وما تجدر الاشارة اليه ان كثيرا من الفصائل غير الماصة لاشعاع ماقوقة البنفسجية والمرئية والتي يتعدى تعين تركيزها، يمكن مفاععتها مع كواشف ملائمة وتحويلها الى نواتج لها قابلية امتصاص قوية في مناطق ماقوقة البنفسجية والمرئية. من الامثلة على ذلك تعين الحديد او الكوبالت او المولبدينوم بتتكوينها معقدات مع كاشف ايون الثايوسيانيت وتعين التيتانيوم او الفنديرونيوم او الكروم بوجود انيون بيروكسيد الهيدروجين واستخدام ثنائي مثلث الكلابوكيم ككاشف ملبي عضوي لتقدير النيكل.

(2) دراسة الايونات المعقدة طيفيا :

القياسات الطيفية هي احدى اهم الوسائل لتوضيح صفة المعقّدات الايونية في الحاليل (اي ايجاد عدد الايونات المتعاضدة مع ذرة العنصر المركزية)، اضافة الى معرفة ثوابت تكوينها. وتكن اهمية هذه القياسات في حقيقة امكانية اجراء القياسات الكثيرة للامتصاص بدون التأثير على التوازن الحاصل في هذه الحاليل. ويتضمن موضوع دراسة المعقّدات طرائقا من اهمها:

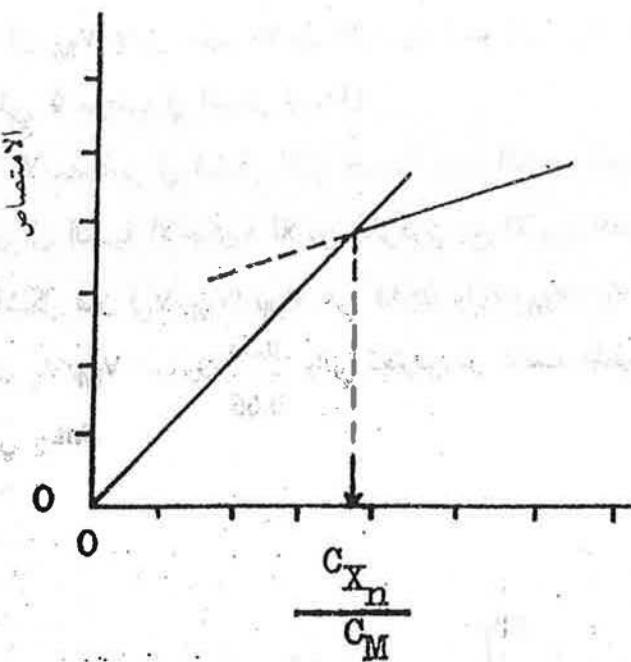
أ - طريقة النسبة المولية :

في هذه الطريقة تحضر سلسلة من الحاليل ذات تركيز مولي ثابت بالنسبة لايون العنصر (C_M) وتركيز مولية متزايدة بالنسبة للايون الخلوي (Ligand). يتم بعدها قياس الامتصاص (A) للحاليل في الطول الموجي الذي يحصل عنده أعلى امتصاص للأشعاع من قبل المعدّد الناتج. ولا يحدث عنده امتصاصا للايون الخلوي لوحده او لايون العنصر لوحده.

ويعتمد المولية للايون الخلوي على تركيز العنصر:

$$\frac{C_{Xn}}{C_M}, \frac{C_{X1}}{C_M}, \dots, \frac{C_{X2}}{C_M}$$

ضد الامتصاص. شرط ان يكون ثابت التكوين للمعدّد (Formation Constant) محتمل الحصول سيم الحصو على خطين مستقيمين مما سماهما بـ ميلين مختلفين. مثل نقطة التقاطع لها النسبة المولية لتكوين المعدّد الخلوي كما يوضحه الشكل (12.5).



الشكل (12.5) : علاقة النسبة المولية للمقداد مع الامتصاص

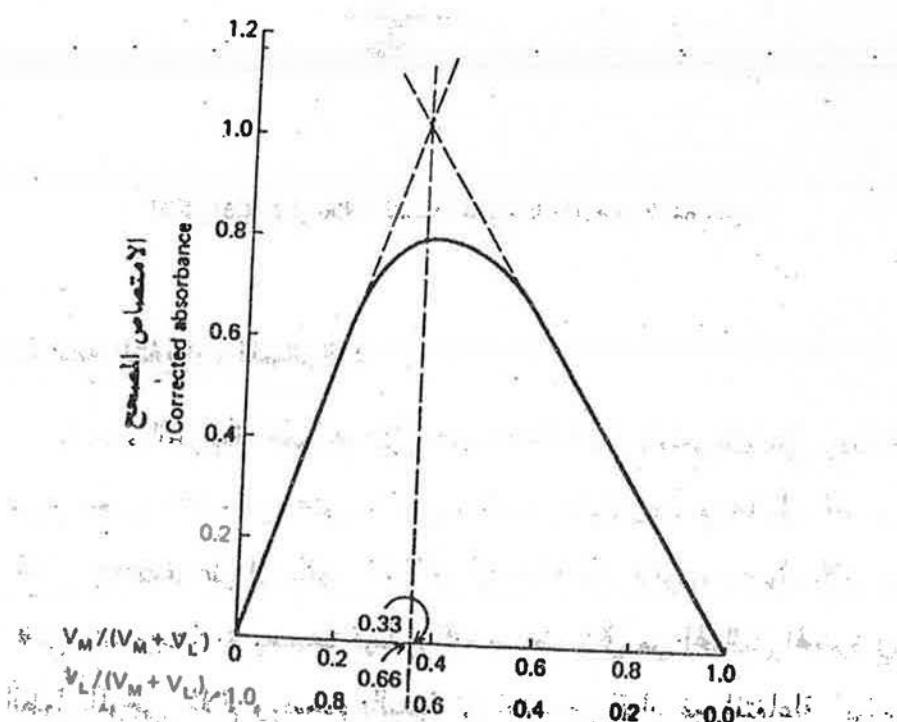
ب - طريقة التغيرات المستمرة :

في هذه الطريقة تحضر محاليل متعددة لما نفس الحجم النهائي وذلك بزج حجوم مختلفة من محلول الايون (العنصر المركزي) مع محلول الايون الخلبي (Ligand) على ان تكون التراكيز المولية محلول الايون، و محلول الايون الخلبي متساوية. يتم بعدها قياس الامتصاص لكل من الحاليل المحضره في الطول الموجي الملائم ويصحح بالنسبة الى امتصاص المواد غيره للتفاعل. يرسم الامتصاص المصحح مع الكسر الحجمي (Volume fraction) والمساوي الى الكسر المولي (Mole fraction) في هذه الحالة للايون المركزي او للايون الخلبي اي

$$V_M / (V_M + V_L)$$

حيث ان v_M يمثل حجم محلول الايون الموجب و v_L حجم محلول الايون الخلبي كا موضع في الشكل (13.5).

ان قمة الامتصاص في الشكل الاتي تحدث عند الكسر المجمي v_M/v_L والتي تعزى الى النسبة الاتحادية للايون المركزي مع الايون الخلبي في المعقد وفي هذا الشكل فان $v_M/(v_M+v_L)$ هي 0.33 و $v_L/(v_M+v_L)$ هي 0.66 وعليه فان v_M/v_L تساوي $\frac{0.33}{0.66}$ والتي تفترض ان المعقد الخلبي له صيغة وضعية هي ML_2 .



شكل (13.5) : علاقه التغيرات المشتملة

(3) تعيين ثوابت التفكك للدلائل
Determination of pKa of the Indicators

من المعروف ان الدلائل (Indicators) هي حومض او قواعد عضوية يرمز لها

HIn أو HOIn على التوالي، حيث يشير الرمز (In) الى مختصر كلمة دليل. يتفكك الدليل (وليكن HIn حسب المعادلة الآتية:



وعليه يكون ثابت التفكك K_a (Dissociation Constant)

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] [\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \quad \dots (2)$$

$$\frac{K_a}{[\text{H}^+]} = \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \quad \dots (3)$$

وعند اخذ لوغاريتم الطرفين :

$$\log K_a - \log [\text{H}^+] = \log \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \quad \dots (4)$$

وحيث ان :

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

... (5)

$$\text{...} -pK_a + \text{pH} = \log \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$$

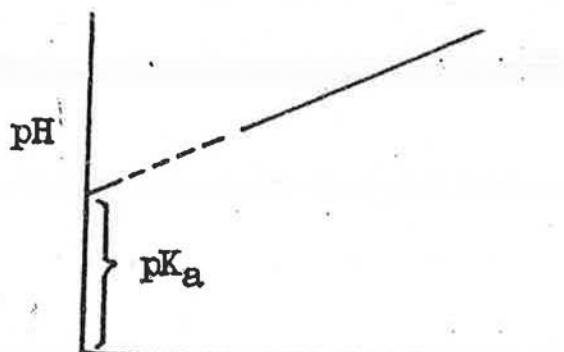
او بتعبير اخر :

... (6)

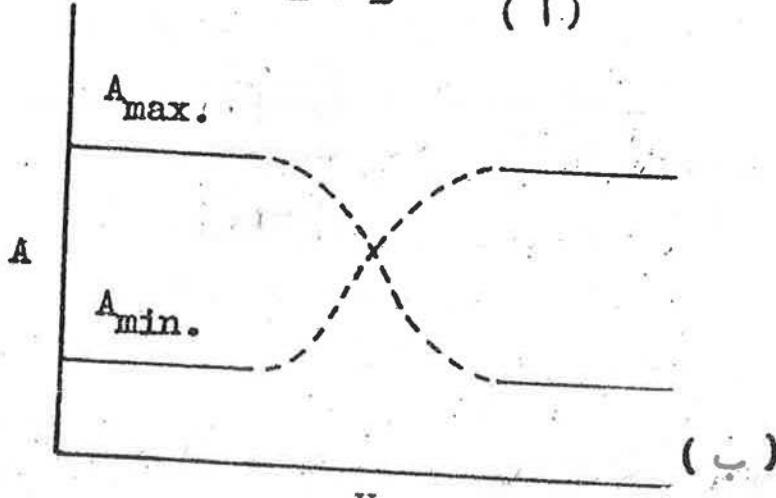
$$\text{pH} = pK_a + \log \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$$

من المعادلة (6). وعند رسم قيم pH مقابل $\log \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$ نحصل على الشكل

: (14.5)



$$\log \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \quad (a)$$



pH
الشكل (14.5)

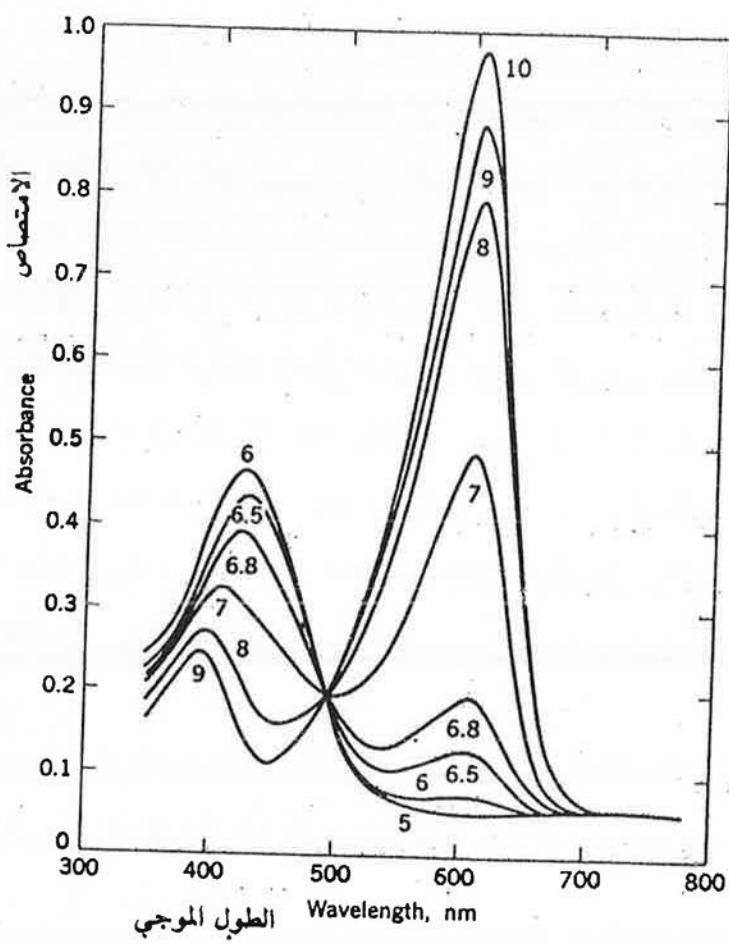
اما عند رسم قيم الامتصاص (A) ل محلول الدليل عند قيم مختلفة pH نحصل على الشكل (14-5 ب). وان التركيز السائد او الطاغي عند قيم A_{max} هو تركيز ايونات (In^-)، وذلك لأن A_{max} تقع ضمن الدالة القاعدية العالية (المحلول القاعدي)، حيث تتفاعل ايونات الميدروكسيل مع (H^+) وتوجه الفاعل نحو اليمين. اما في A_{min} فان التركيز السائد هو تركيز HIn ، وذلك لأن A_{max} تقع ضمن الدالة الحامضية الواطئة (المحلول حامضي) اي ان البروتون يتفاعل مع (In^-) مما يؤدي الى اسراع في تكوين HIn . والعكس يصح بالنسبة للخط الخطيط، حيث يكون HIn هو السائد. وفي A_{min} يكون In^- هو السائد. وان متوسط المسافة بين A_{min} و A_{max} يمثل امتصاص محلول يحوي على تراكيز متساوية من HIn و In^- او :

$$[HIn] = [In^-]$$

وبالرجوع الى المعادلة (6) تكون قيمة pKa مساوية لقيمة pH اي:

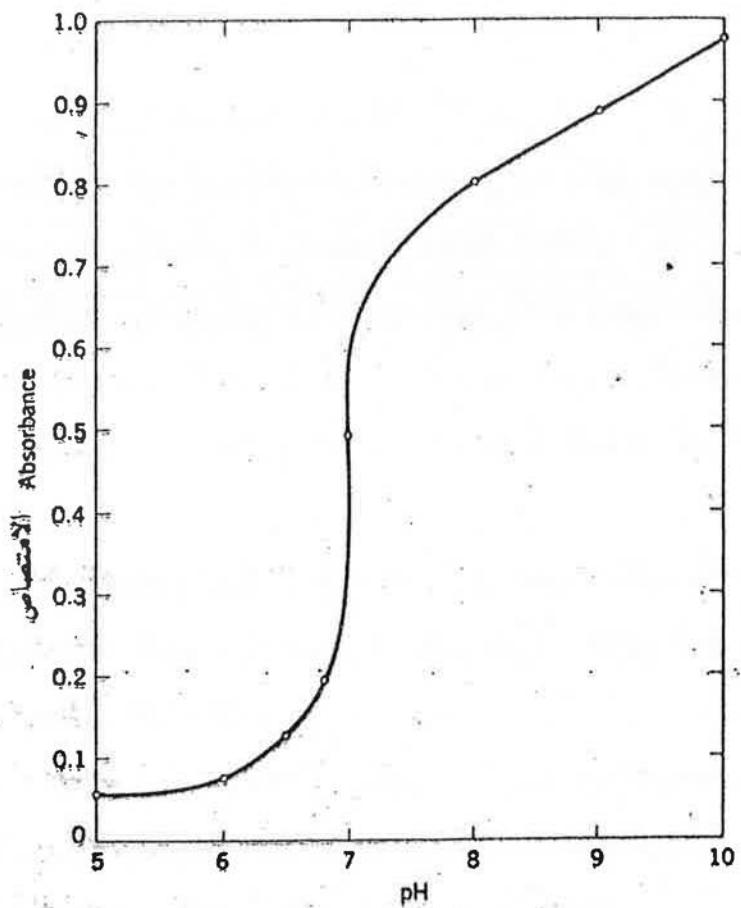
$$pH = pKa \quad . . . (7)$$

وكثال تطبيقي على ما تقدم بين الشكل (15-5) تغير منحنيات الامتصاص لدليل احمر الفينول Phenol Red عند قيم مختلفة pH . ويلاحظ من هذه المنحنيات ان الامتصاص يزداد في الطول الموجي $615nm$ مع ارتفاع قيم pH بينما ينخفض الامتصاص مع الزيادة في الطول الموجي $430nm$. كما يلاحظ بأن هذه المنحنيات تتقطع في نقطة مشتركة تقربا تقع في الطول الموجي $495nm$ وتسمى هذه النقطة بنقطة تشابه او تماثل الامتصاص Isoabsorptive point او Isobestic point وهي نقطة خاصة بالنظام الذي يتالف من تركيبين حاملين للون، يتحول أحدهما الى الآخر بحيث تكون الكمية الكلية لها ثابتة.



الشكل (15.5) : منحنيات الامتصاص للفينول الاحمر عند قيم مختلفة للـ pH

وإذا مارسست العلاقة بين شدة الامتصاص A عند الطول الموجي 615nm مقابل الـ pH سيتم الحصول على منحنى بهيئة الحرف S كا في الشكل (16.5) وفيه يقابل الجزء الاقفي الى اليسار من المنحنى الشكل الحامضي للدليل، ويقابل جزءه العلوي الى اليمين تحولا تاما للشكل القاعدي. وبما ان pK_a التي يكون فيها نصف الدليل بشكل قاعدي ونصفه الآخر بشكل حامضي كا اسلفنا، فان هذه النقطة تتغير بتقاطع المنحنى مع الخط الاقفي في نقطة في منتصف المسافة بين الجزيئين الائين والائيز وتكون pH مساوية الى 7 في هذا المثال (اي ان $7=pK_a$).



الشكل (16.5) : منحني الامتصاص لأحمر الفينول بتغير pH عند الطول الموجي 615nm

(4) التسخيحات الفوتومترية (تسخيحات القياسات الضوئية)

Photometric Titrations

يتم في التسخيح الفوتومترى قياس امتصاص محلول بعد كل اضافة للساحوج (المادة المضافة من السجاحة Titrant)، ثم رسم قيم الامتصاص مقابل حجم الساحوج المضاف، وبعد ذلك يستدل على حجم الساحوج اللازم للوصول الى نقطة انتهاء التفاعل من منحني التسخيح. ان نقطة انتهاء التفاعل في التسخيح الفوتومترى المباشر هي نتيجة للتغير في تركيز المادة التفاعلية او الساحوج او ناتج التفاعل، والتي بطبيعة الحال يجب ان يكون احدها على الاقل ماص للاشعاع عند الطول

الموجي الذي يجرى عنده التسحيف. يتم اختيار الطول الموجي (في المطیاف او جهاز القياس اللوني) الذي تجري عنده عملية التسحيف استنادا الى عاملين: اولهما استبعاد مدخلات امتصاص المكونات الاخرى التي قد تكون موجودة في محلول، وثانيهما تغير واضح لقيم (E) ضمن حدود نقطة انتهاء التفاعل.

يحتاج التسحيف الفوتوومترى الى اجهزة تسحيف ملائمة وجهود خاصة اكثر مما تحتاجه طرق التسحيف الاعتيادية، غير ان ما يميز هذا النوع من التسريحات هو:

- قلة احتال وجود مدخلات العناصر الاخرى طالما ان المهم التغير في قيم الامتصاص.

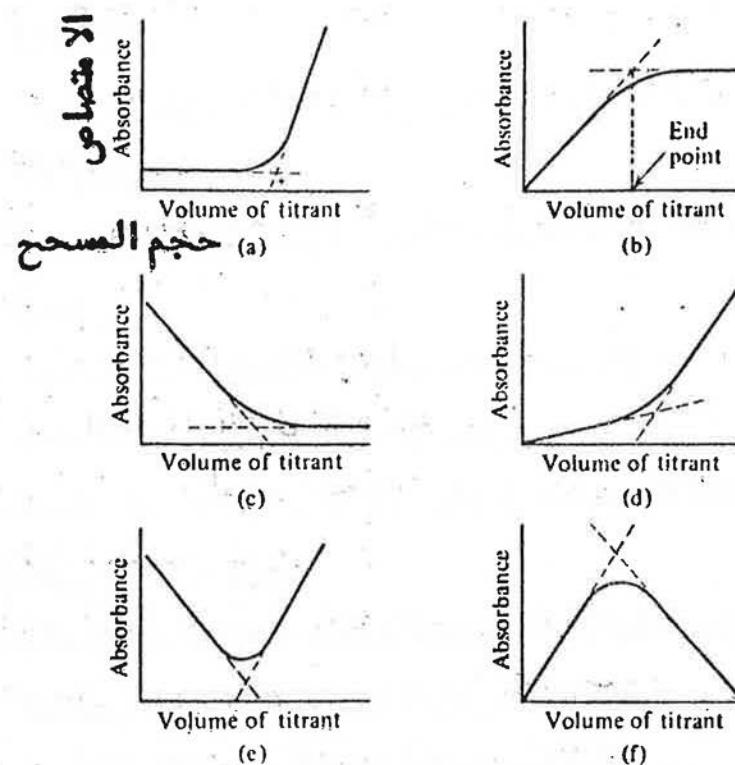
- استعمال عدد كبير من القياسات في تحديد تركيز عنصر او مكون واحد.
- لا يشترط في هذا النوع من التسحيف ان يكون للمركب الناتج ثابت تفكك عال كما هو الحال في الانواع الاخرى من التسحيف

- امكانية استخدامها للتسريحات التي يكون فيها التسحيف اللوني صعبا، خاصة عند تسحيف المبامض والقواعد الضعيفة او يكون التسحيف غير ممكن.
- تنتائجها اكثر دقة وتوافقا من نتائج التسريحات الاعتيادية.

ان منحنى التسحيف الفوتوومترى عبارة عن رسم بياني للامتصاص المصحح كدالة لحجم الساخون، وباختيار الشروط الملائمة للتسحيف، فإن المنحنى سوف يتألف من حزتين خطقيتين مستقيمتين ذوي ميل مختلف يظهر المستقيم الاول عند خطrum التسحيف ويظهر الآخر بعد نقطة التكافؤ، اما نقطة انتهاء التفاعل فتشمل عند تقاطع امتداد المستقيمين. ولاجل الحصول على نقطة انتهاء تفاعل فوتوومترية صحيحة، يجب ان تخضع الانظمة الماصة للأشعاع لقانون بير، والا سوف يفقد منحنى التسحيف صفة الخطية الازمة لمعرفة نقطة انتهاء التفاعل.

وفي العادة تكون التسريحات الفوتوومترية على نوعين: تسريحات فوتوومترية بوجود دليل، وتسريحات ذاتي الدليل (Self-indicating). وبين الشكل (17-5) بعض الانواع المؤذنة لتحسينات التسحيف الفوتوومترى، يمثل المنحنى (a) تسحيف نظام يكون الساخون (المادة المضافة) هو الوحيدة الماصة للأشعاع، اما المنحنى (b)

فيشير إلى تسيح نظام تكون المادة الناتجة هي الماصة للأشعاع. أما عندما تحول المادة المتفاعلة الماصة للأشعاع إلى ناتج غير ملون فنحصل على شكل (c). ويمثل المنحني (e) التسيح الذي يتحول فيه مركب ملون إلى ناتج غير ملون بالإضافة مادة ملونة. أما المنحنيات في (d) و(f) فتمثل التسيح الفوتومترى لتكون معقدات لها امتصاصات مختلفة.



الشكل (17.5) : الاشكال الختمة لمنحنى التسيح الفوتومترية (الضوئية).

5.5) اسئلة وقارين :

(1) اعط تفسيرا لما يأتي :

- أ - صعوبة العمل في منطقة فراغ ماقوى البنفسجية.
- ب - يعتبر ظيف الامتصاص للمادة في منطقة ماقوى البنفسجية والمرئية وسيلة مهمة لتشخيص الماجموع الفعال فيها.

ثـ لا يسجل طيف امتصاص غاز الايثان في منطقة ماقوف البنفسجية الاعتيادية.

جـ يختلف الطول الموجي الذي يتضى عنه الميثان عما للبروبان في منطقة فراغ ماقوف البنفسجية.

حـ النقلة الطاقية $\lambda_1 - \lambda_2 - \lambda_3$ تحتاج إلى طاقة أقل مما تحتاجه النقلة $\lambda_1 - \lambda_4$.

خـ اسباب حصول الانزياح الازرق والانزياح الاحمر في امتصاص الكروموفور.

دـ يبتض كروموفور البنزين وايون الانيليوم عند نفس الطول الموجي تقريبا.

ذـ الايدهايد $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$ عدم اللون، في حين يميل نظيره $\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})-\text{CHO}$ إلى اللون البنفسجي.

رـ امتصاص ايونات العناصر الانتقالية وسلسل اللثنايد والاكتنайд لأشعاع ماقوف البنفسجية والمرئية.

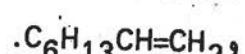
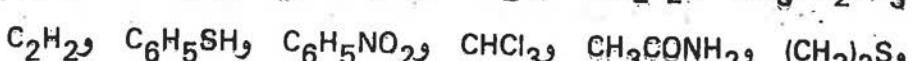
زـ استخدامات مطيفية ماقوفة البنفسجية والمرئية محدودة لأغراض التشخيص النوعي ولكنها كثيرة لاغراض التحليل الكمي.

سـ تعمل المجموعة CH_3- كمجموعة اوكيزو كرومية في التلوين.

شـ يبتض CH_3COCl عند طول موجي اطول من CH_3CHO .

(2) ماهي صفات المذيب الملائم للاستخدام في منطقة ماقوف البنفسجية والمرئية؟

(3) بين احتمالات النقلات الطاقية (الاشاره) في كل من الجزيئات الآتية عند تعرضها لأشعاع يتراوح طوله الموجي بين 120 و 400nm ثم اذكر الكروموفور والاكيزو كروم المجاور في المركبات التي تحويها:



(4) ماهي مزايا التسريحات الفوتومترية؟

(5) بين المواد التي تتص اشعاع فوق البنفسجية وأشار السبب لذلك؟ الهايتان، البنزين، بيوتادين، الماء، الهايتين، كلوروهكسان، الايثانول، الامونيوم، نورمال-بيوتايل أمين.

(6) في تجربة لتحليل غاذج من الكلوروبنزين تم تحضير عدة محليلات قياسية من هذه المادة وقياس امتصاصها فكانت النتائج كما مبين في أدناه، ثم قيست النفاذية المؤدية للنماذج الثلاثة وكانت 90%، 85% و 80% على التوالي تحت نفس الظروف. ما هو تركيز النماذج بوحدات ppm؟

الامتصاص	ppm	التركيز
0.24	1.02	
0.50	2.05	
0.71	3.07	
0.97	5.01	
1.38	7.02	
1.82	9.08	

(7) عند تحضير منحني معايرة للتحليل باستخدام جهاز قياس طيفي تم تسجيل النتائج في الجدول أدناه، والمطلوب:

أ - هل تشير النتائج الى حصول انحراف؟ وما نوعه؟

ب - ايجاد تركيز المحلول المجهول مقدرا بملغم/لتر.

التركيز ملغم/لتر	%	التركيز ملغم/لتر	%
0.00	98.0	98.0	6.00
1.00	97.0	77.0	7.00
2.00	100.0	63.5	8.00
3.00	99.5	50.0	9.00
4.00	100.0	41.3	10.00
5.00	100.0	33.5	المجهول

(8) اظهر مزج محلولين احدهما للكاتيون M^{2+} والآخر للليكاند L تكون معقد ملون ينبع عند λ_{max} مساوية الى 520nm. ولاجل معرفة صيغة المعقد تم تحضير سلسلة محليلات جميعها ذات تركيز ثابت مقداره $1.35 \times 10^{-4} M$ من الكاتيون M^{2+} ، في حين استخدمت تراكيز مختلفة من الليكاند L ، ثم تم قياس امتصاص المحلول عند λ_{max} للمعقد وكما مبين في الجدول أدناه. المطلوب حساب صيغة المعقد.

تركيز L مقدارا بـ M	الامتصاص عند 520nm
0.068	3.00×10^{-5}
0.163	7.00×10^{-5}
0.274	1.20×10^{-4}
0.419	2.00×10^{-4}
0.514	3.00×10^{-4}
0.573	4.00×10^{-4}
0.608	5.00×10^{-4}
0.626	6.00×10^{-4}
0.630	7.00×10^{-4}
0.630	8.00×10^{-4}

(9) استخدمت طريقة التغيرات المسبرة للتحري عن المعقد المتكون من مزج محلول لايونات الحديد (III) مع ايون الثايوسيانيت والذي يظهر اعظم امتصاص عند 480nm. النتائج المبينة في الجدول الاتي هي لحاليل ناتجة عن مزج حجوم معلومة من Fe^{3+} ذي التركيز $1.90 \times 10^{-3} M$ مع ما يكفي من محلول KSCN ذي تركيز $1.90 \times 10^{-3} M$ ليصبح حجم المحلول النهائي 20ml. المطلوب بيان صيغة المعقد المتكون بين الحديد والثايوسيانيت:

حجم Fe^{3+} (مللتر)	الامتصاص عند 480nm	حجم Fe^{3+} (مللتر)	الامتصاص عند 480nm	الامتصاص عند 480nm
0.00	0.493	12.00	0.000	0.00
2.00	0.435	14.00	0.183	
4.00	0.336	16.00	0.340	
6.00	0.185	18.00	0.440	
8.00	0.002	20.00	0.501	
10.00			0.525	

(10) يتفاعل Mn^{2+} مع الايونون (O_2^-) ليعطي معقداً ملوناً. ولتعيين صيغة المعقد المتكون تم تحضير مجموعة من المحاليل فيها تركيز Mn^{2+} ثابت مقداره $(2.00 \times 10^{-4} \text{ M})$ ، في حين غير تركيز (O_2^-) فكانت قيم الامتصاص لهذه المحاليل مقاسة في الطول الموجي 525nm وباستخدام خلية امتصاص سماكة 1 سم كا موضحة في الجدول:

أ - ارسم النتائج لطريقة النسبة المولية.

ب - ما هي صيغة المعقد الناتج؟

ج - ماقية ثابت الامتصاص المولي (E) عند الطول الموجي 525nm ؟

تركيز O_2^- (فورمالي)	الامتصاص	تركيز O_2^- (فورمالي)	الامتصاص
0.449×10^{-4}	0.055	0.250×10^{-4}	
0.463×10^{-4}	0.112	0.500×10^{-4}	
0.472×10^{-4}	0.162	0.750×10^{-4}	
0.468×10^{-4}	0.216	1.000×10^{-4}	
0.470×10^{-4}	0.372	2.000×10^{-4}	

المصادر

1- التحليل الكيميائي الآلي \ الدكتور عبد الحسن عبد الحميد الحيدري

2- Analytical Chemistry / Skoog and Douglas