

### تصنيف الطرق التحليلية Analytical Methods

Instrumental Analysis methods طرق التحليل الالي		Classical ( chemical ) methods الطرق التقليدية ( الكيميائية )	
a) Spectrometry Methods طرق التحليل الالي الكيميائي الطيفي ( التحليل الالي I )	b) Electrochemical Methods طرق التحليل الالي الكيميائي الكهربائي ( التحليل الالي II )	a) gravimetric Analysis methods طرق التحليل الوزني	b) Volumetric ( Analysis Titration) Methods طرق التحليل الحجمي ( طرق التسحيح )

#### المصادر References :

- 1) Modern of Analytical Chemistry, Divad Harrvy 2000
- 2) Fundamental of Instrumental Analysis, Skooge 2003

الكتاب المنهجي: طرائق وتقنيات حديثة في التحليل الكيميائي الالي, تأليف أ.د. جميل موسى ضباب

### طرق التحليل الطيفي Spectrometry Methods of Analysis

هي مجموعة كبيرة من الطرق التحليلية والتي تشمل التحليل الطيفي الجزيئي والذري. وتستند القياسات الطيفية Spectrometry على امتصاص الفوتونات بواسطة المادة المراد تحليلها.

الطرق الطيفية الأكثر استخداما هي التي يكون الاشعاع الكهرومغناطيسي نوع من الطاقة يأخذ اصناف متنوعة مثل اشعة كما Gamma Rays واشعة اكس X-rays وايضا الاشعة فوق البنفسجية UV , والمايكروية Microwave واشعة التردد الراديوي.

#### الهدف من دراسة طرق التحليل الطيفي ( التحليل الالي I )

- (1) وصف امتصاص Absorption الجزيئات للإشعاع Radiation وعلاقة الامتصاص بالتركيب الجزيئي.
- (2) كيفية إجراء حسابات كمية quantitative calculations تتعلق بكمية الإشعاع الممتص مع تركيز المادة المراد تحليلها الماصة للإشعاع.
- (3) وصف الأجهزة المطلوبة لإجراء القياسات. حيث يمكن إجراء القياسات في مناطق الأشعة تحت الحمراء Infrared والمرئية Visible والأشعة فوق البنفسجية ( UV ) Ultraviolet من الطيف Spectrum.

## 1 التأثيرات المتبادلة بين الاشعاع الكهرومغناطيسي و المادة

ان تفاعل الإشعاع الكهرومغناطيسي والمادة ليس عشوائياً ، ولكنه يتبع قواعد تتعلق بالطول الموجي للضوء الممتص أو المنبعث ومدى الامتصاص أو الانبعاث. موضوع المطيافية ( التحليل الطيفي ) Spectroscopy يشمل العلم الذي يتضمن التأثيرات المتبادلة للأنواع المختلفة من الاشعاع و المادة.

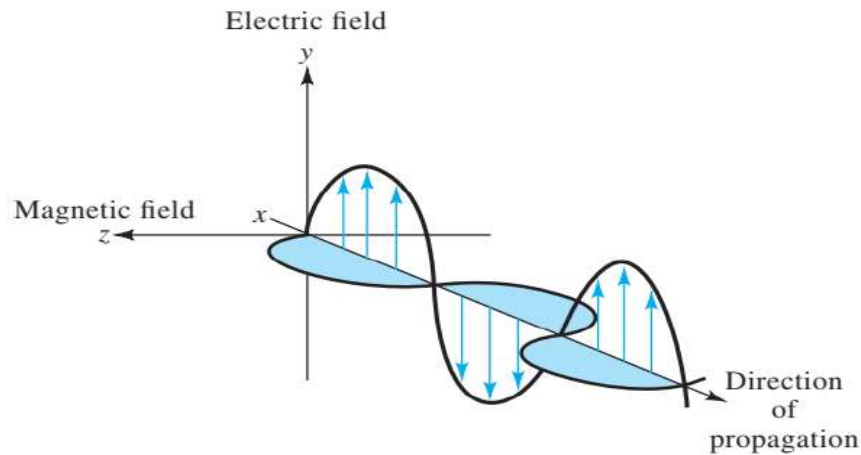
مثال: نعلم من ملاحظتنا لأقواس قزح أن الضوء المرئي (الضوء الأبيض) يتركب من سلسلة مستمرة من الألوان من البنفسجي إلى الأحمر. إذا تم تمرير حزمة من الضوء الأبيض عبر دورق من الماء ، فإن اللون يبقى أبيض. لكن إذا تمت إضافة برمكينات البوتاسيوم إلى الماء ، فإن الضوء الأبيض يظهر باللون الأرجواني بعد مروره عبر المحلول. وبذلك يسمح محلول البرمكينات لمكونات الضوء الأبيض وهي الأزرق والأحمر فقط بالمرور ولكن يمتص الألوان الأخرى من حزمة الشعاع للضوء الأصلي.

## ما هو الإشعاع الكهرومغناطيسي Electromagnetic Radiation

الإشعاع الكهرومغناطيسي ، أو الضوء light ، هو صنف من أصناف الطاقة يتم وصف سلوكه بواسطة الخصائص الموجية والجسيمية للموجة. وينتقل الإشعاع الكهرومغناطيسي في الفراغ بسرعة الضوء

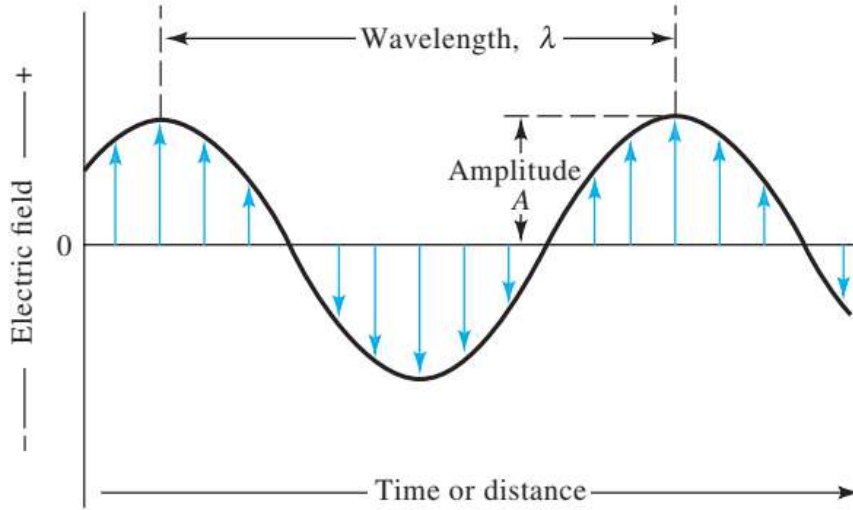
## الخصائص الموجية Wave Properties

افضل توضيح للخصائص البصرية للإشعاع الكهرومغناطيسي مثل ظاهرة الانعكاس reflection , الانكسار refraction , الحيود interference و التداخل diffraction ، هو بواسطة وصف الإشعاع الكهرومغناطيسي على أنه موجات تتألف من مكونة مجال كهربائي واخر مغناطيسي متساويان في الشدة ويتذبذب كل منها في اتجاه متعامد للآخر ومتعامد لاتجاه انتشار الموجة.



طبيعة الموجة للإشعاع كهرومغناطيسي احادي التردد

تظهر الموجة المستقطبة ( الموجة المقيدة في مستو واحد) منتشرة على طول المحور x . يتذبذب المجال الكهربائي في مستوي متعامد مع المجال المغناطيسي . اذا كان الاشعاع غير مستقطب فأن مكونة المجال الكهربائي سيتم مشاهدتها في كل المستويات



سعة الموجة **amplitude of the wave** : هي طول متجهة المجال الكهربائي عند اقصى الموجة.

الطول الموجي  $\lambda$  Wavelength: هو المسافة بين اقصى قمتين متجاورتين.

الجدول التالي يوضح وحدات الطول الموجي حسب نوع الاشعاع الاكهر ومغناطيسي

Unit	Symbol	Length (m)	Type of radiation
Angstrom	Å	$10^{-10}$	X-ray
Nanometer	nm	$10^{-9}$	UV, visible
Micrometer	$\mu\text{m}$	$10^{-6}$	IR
Millimeter	mm	$10^{-3}$	IR
Centimeter	cm	$10^{-2}$	Microwave
Meter	m	1	Radio

وحدة الطول الموجي لمنطقة الاشعة تحت الحمراء IR هي مايكرومتر, لكن غالبًا ما يستخدم مقلوب الطول الموجي (العدد الموجي  $\text{cm}^{-1}$  wavenumber) .

الضوء **monochromatic light** ( احادي او نقي) :ضوء او اشعاع يتألف من طول موجي واحد فقط.  
المونوكروماتي

الضوء البوليكروماتي ( غير نقي) **polychromatic light**: الاشعاع يتألف من اكثر من طول موجي واحد.

**التردد frequency ( $\nu$ ):** عدد ذبذبات الموجة الكهرومغناطيسية في الثانية. وحدة قياس التردد هي الهرتز (Hz) (دورة بالثانية) او مقلوب الزمن بالثانية  $s^{-1}$

التردد: هو عدد القمم التي تمر بنقطة ثابتة في الثانية. يُطلق على أحد التذبذبات من قمة إلى قمة للموجة دورة. الوحدة المشتركة للتردد هي هرتز (هرتز) أو معكوس ثانية

العلاقة بين التردد والطول الموجي هي

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

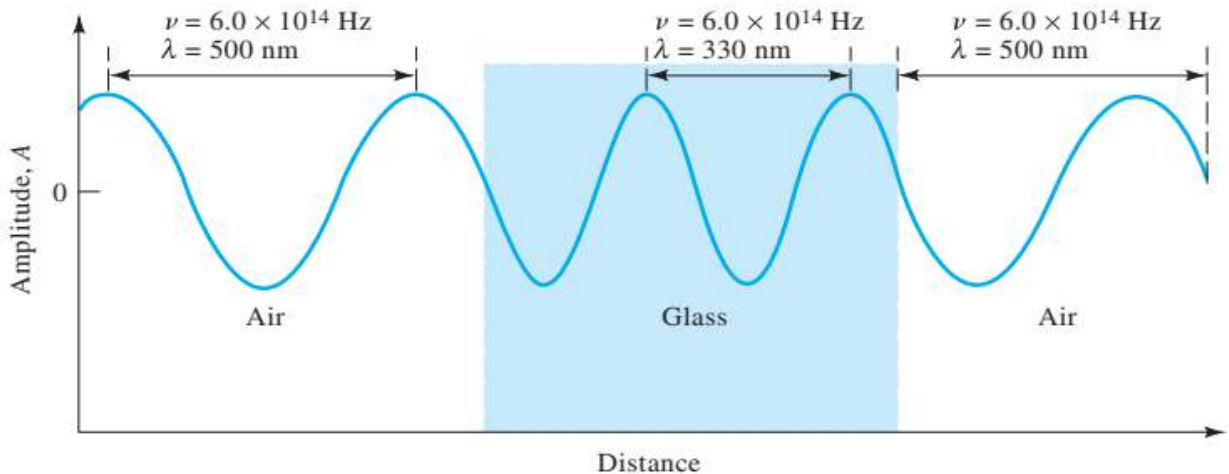
حيث ان  $c$  هي سرعة الضوء

### سرعة الضوء The Speed of Light

في الفراغ، ينتقل الضوء بأقصى سرعته وتساوي  $2.99792 \times 10^8$  m/s. وتكون سرعة الضوء في الهواء أقل بحوالي 0.03% من سرعته في الفراغ. وبالتالي، بالنسبة للفراغ، أو للهواء تكتب سرعة الضوء

$$c = \nu\lambda = 3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1} = 3.00 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1}$$

ينتقل الضوء بسرعة أقل من  $c$  اذا كان وسط الانتقال يحتوي على مادة بسبب التفاعل بين المجال الكهرومغناطيسي والإلكترونات في ذرات أو جزيئات الوسط. كما في الشكل ادناه



تغير في الطول الموجي مع مرور الإشعاع من الهواء إلى زجاج كثيف والعودة إلى الهواء. لاحظ أن الطول الموجي يقصر بحوالي 200 نانومتر، أو أكثر من 30%، عندما يمر في الزجاج؛ يحدث تغيير عكسي عندما يدخل الإشعاع الهواء مرة أخرى.

**العدد الموجي  $\bar{\nu}$  The wavenumber**: هو طريقة أخرى لوصف الإشعاع الكهرومغناطيسي. يعرف على أنه عدد الموجات لكل سنتيمتر وحدته تصبح  $\text{cm}^{-1}$

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

يمكن كتابة معادلة العدد الموجي بالشكل التالي

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

Example: Calculate the wavenumber of a beam of infrared radiation with a wavelength of  $5.00 \mu\text{m}$ .

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{5.00 \mu\text{m} \times 10^{-4} \text{ cm}/\mu\text{m}} = 2000 \text{ cm}^{-1}$$

خواص أخرى للموجة وهي القوة **power, P** والشدة **intensity, I** والتي تعطي تدفق الطاقة من مصدر للإشعاع الكهرومغناطيسي

### الخواص الجسيمية للإشعاع الكهرومغناطيسي

العديد من التأثيرات المتبادلة بين الإشعاع الكهرومغناطيسي والمادة ، مثل الامتصاص والانبعاث ، يمكن وصفها بشكل أفضل من خلال معالجة الضوء كجسيم أو فوتون Photons.

عندما يمتص نموذج إشعاع كهرومغناطيسي فإنه يخضع لتغير في الطاقة. يسهل فهم التفاعل بين النموذج والإشعاع الكهرومغناطيسي إذا افترضنا بان الإشعاع الكهرومغناطيسي يتألف من حزمة من الجسيمات الطاقية تسمى الفوتونات.

**الفوتون** : جسيم من الضوء يحمل كمية من الطاقة تساوي  $h\nu$

ترتبط طاقة الفوتون مع التردد او مع الطول الموجي او مع العدد الموجي بالعلاقات التالية

$$E = h\nu$$

$$= \frac{hc}{\lambda}$$

$$= hc\bar{\nu}$$

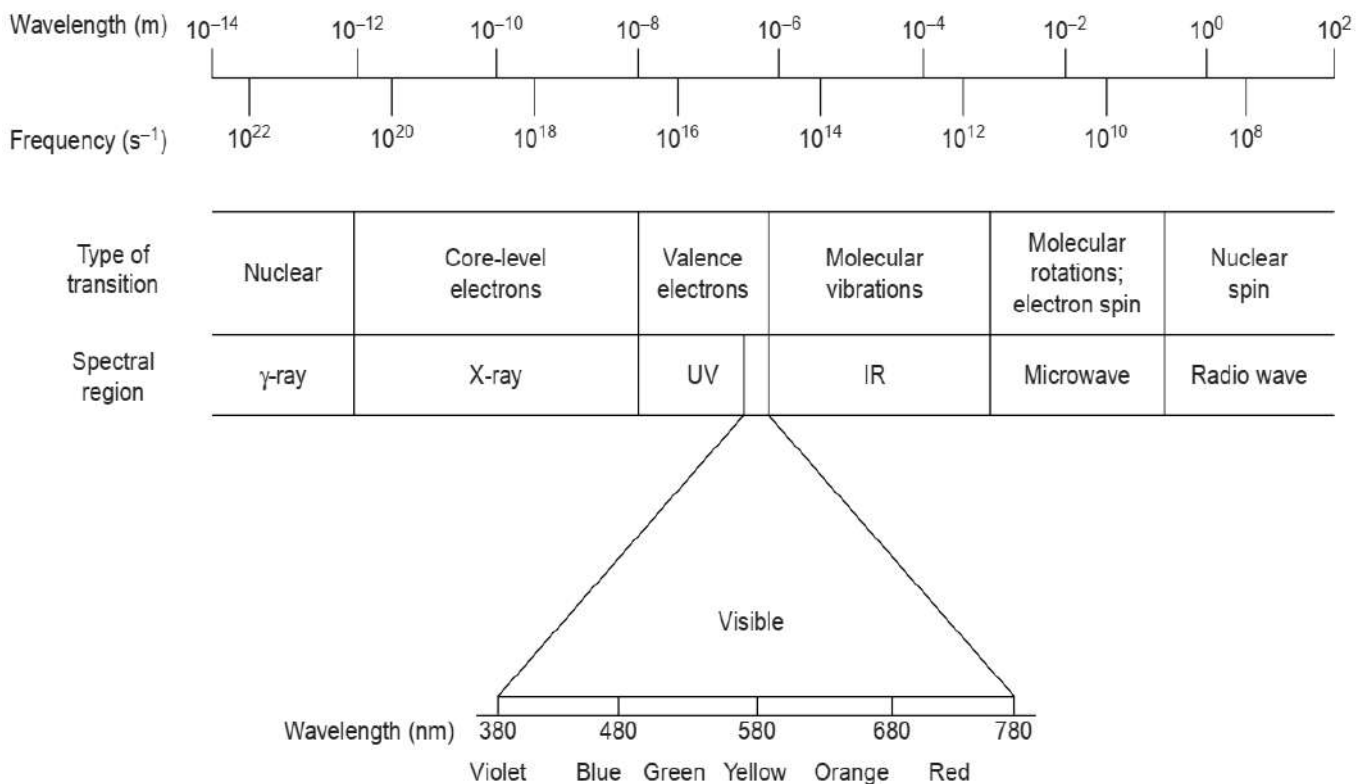
where  $h$  is Planck's constant, which has a value of  $6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

Example: What is the energy per photon of the sodium D line ( $\lambda = 589 \text{ nm}$ )?

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{(6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}) (3.00 \times 10^8 \text{ m/s})}{589 \times 10^{-9} \text{ m}} = 3.37 \times 10^{-19} \text{ J}$$

## The Electromagnetic Spectrum الطيف الكهرومغناطيسي

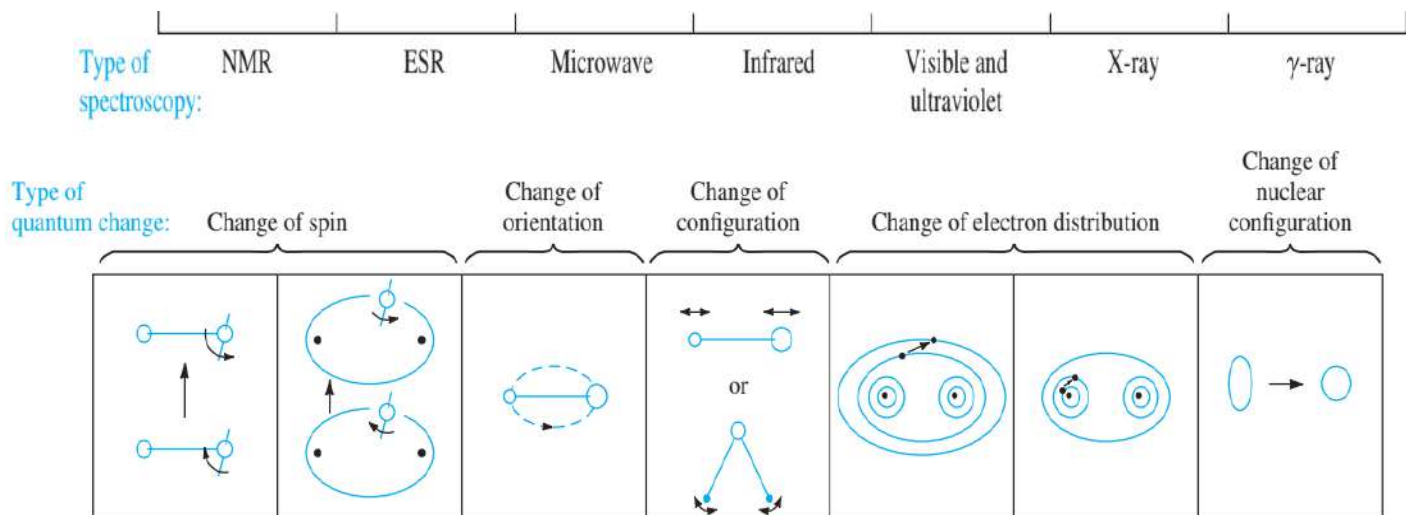
يمكن تقسيم الإشعاع الكهرومغناطيسي على أساس طاقة الفوتون



مديات عمل منطقة طيف الاشعة المرئية فوق البنفسجية و منطقة تحت الحمراء

Working ranges of the UV/Vis and IR spectra.

UV	190–380 nm
Vis	380–780 nm
Near-IR	0.78–2.5 $\mu\text{m}$
Mid-IR	2.5–15 $\mu\text{m}$



## قياسات التحليل الطيفي Spectroscopic Measurements

يستخدم علماء التحليل الطيفي التأثيرات المتبادلة للإشعاع مع المادة للحصول على معلومات حول النموذج المراد دراسته. تم اكتشاف العديد من العناصر الكيميائية بواسطة التحليل الطيفي

**التحليل الطيفي Spectroscopy** هو دراسة تفاعل الطاقة الإشعاعية (الضوء) مع المادة سواء كانت المادة تتكون من جزيئات أو ذرات أو أيونات.

### كيف يتفاعل الإشعاع الكهرومغناطيسي مع المادة؟

تم تعريف العديد من الخصائص المميزة characteristic properties للإشعاع الكهرومغناطيسي ، بما في ذلك طاقته وسرعته وسعته وتردده و طوله الموجي واستقطابه واتجاه انتشاره. لا يمكن إجراء التحليل الطيفي إلا إذا أدى تفاعل الفوتون مع العينة إلى تغيير واحد أو أكثر من هذه الخصائص المميزة

الذرات أو الجزيئات في الحالة الغازية تنفصل على نطاق واسع عن بعضها البعض ؛ في السوائل والمواد الصلبة ، ترتبط الذرات أو الجزيئات ارتباطًا وثيقًا. في المواد الصلبة ، يمكن ترتيب الذرات أو الجزيئات في مصفوفة عالية الترتيب ، تسمى البلورة **crystal** ، كما هو الحال في العديد من المعادن ، أو قد تكون مرتبة عشوائيًا ، أو غير متبلورة **amorphous** ، كما هو الحال في العديد من المواد البلاستيكية. مهما كانت حالتها الفيزيائية أو ترتيبها ، فإن الذرات والجزيئات والأيونات في حركة ثابتة. بالنسبة للجزيئات ، تتضمن أنواع عديدة من الحركة حيث يمكن للجزيئات الدوران والاهتزاز والانتقال (الانتقال من مكان إلى آخر في الفضاء).

يتضمن التغيير في أي شكل من أشكال الحركة أو مستوى طاقة الإلكترون تغييرًا في طاقة الجزيئة. مثل هذا التغيير في الطاقة يسمى الانتقال **Transition** ؛ لدينا احتمالية الانتقالات الاهتزازية والانتقالات الدورانية والانتقالات الإلكترونية وما إلى ذلك في الجزيئات.

هناك عدة عوامل تؤثر على الطريقة التي تتفاعل بها أي مادة مع الإشعاع الكهرومغناطيسي

1- الطبيعة الكيميائية للمادة (تركيبها) ،

2- حالتها الفيزيائية.

3- ترتيب الذرات أو الجزيئات في الحالة الفيزيائية فيما يتعلق ببعضها البعض.

الجدول ادناه يوضح بعض انواع الانتقالات المهمة التي تدرسها تقنيات التحليل الطيفي spectroscopy

Type of transition	Spectroscopic method	Wavelength range
Spin of nuclei in a magnetic field	NMR spectroscopy	0.5–10 m
Rotation and vibration of molecules	Raman and IR spectroscopy	0.8–300 $\mu\text{m}$
Bonding electron energy, valence electron energy	UV/VIS spectroscopy	180–800 nm
Core electron energy	X-ray spectroscopy	0.1–100 $\text{\AA}$



عندما يصطدم الضوء بنموذج من مادة ما ، قد تمتص العينة الضوء ، أو ينفذ عبر العينة ، أو ينعكس على سطح العينة ، أو ينتشتت بواسطة العينة. يمكن أيضا ان تبعث العينات اشعاع بعد امتصاص الضوء الساقط ؛ هذه العملية تسمى التألُّق luminescence. هناك أنواع مختلفة من اللمعان ( التألُّق ) ، تسمى الفلورة أو الفسفرة fluorescence or phosphorescence اعتماداً على العملية تحدث بالتحديد. قد يكون انبعاث الضوء ناتجاً أيضاً عن عمليات أخرى غير امتصاص الضوء. هناك طرق طيفية spectroscopic methods تعتمد على كل هذه التفاعلات.

تلخص الجداول ادناه الأنواع الرئيسية لتفاعل الضوء مع المادة و أمثلة على تقنيات التحليل الطيفي الشائعة القائمة على هذه التفاعلات.

يمكن تقسيم التحليل الطيفي Spectroscopy إلى فئتين .

اولاً: اجهزة التحليل الطيفي التي يتم فيها تبادل الطاقة بين فوتون الإشعاع الكهرومغناطيسي والمادة المراد تحليلها (الجدول ادناه)

تقنيات التحليل الطيفي التي تتضمن تبادل الطاقة بين فوتون الإشعاع الكهرومغناطيسي والمادة المراد تحليلها

ت	نوع انتقال الطاقة (نوع التأثيرات المتبادلة)	منطقة الطيف الكهرومغناطيسي	تقنية التحليل الطيفي
1	Absorption	$\gamma$ -ray	Mossbauer spectroscopy
		X- ray	X-ray absorption spectroscopy
		UV- visible	UV/Vis spectroscopy
			atomic absorption spectroscopy (AAS)
		Infrared (IR)	infrared spectroscopy (IR)
			Raman spectroscopy
		microwave	microwave spectroscopy
electron spin resonance spectroscopy (ESR)			
radio waves	nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR)		
2	Emission (thermal excitation)	UV- visible	atomic emission spectroscopy (AES)
3	Photoluminescence	X- ray	X-ray fluorescence (XRF)
		UV- visible	fluorescence spectroscopy
			phosphorescence spectroscopy
	atomic fluorescence spectroscopy ( AFS)		

ثانياً: التحليل الطيفي الذي لا يتضمن تبادل للطاقة بين فوتون الإشعاع الكهرومغناطيسي والمادة المراد تحليلها

في الفئة الثانية من التحليل الطيفي، يخضع الإشعاع الكهرومغناطيسي لتغيير في السعة amplitude أو الاستقطاب polarization أو اتجاه الانتشار direction of propagation نتيجة لانكسار refraction الإشعاع أو انعكاسه reflection أو استطارته scattering أو حيوده diffraction أو تشتته dispersion بواسطة العينة.

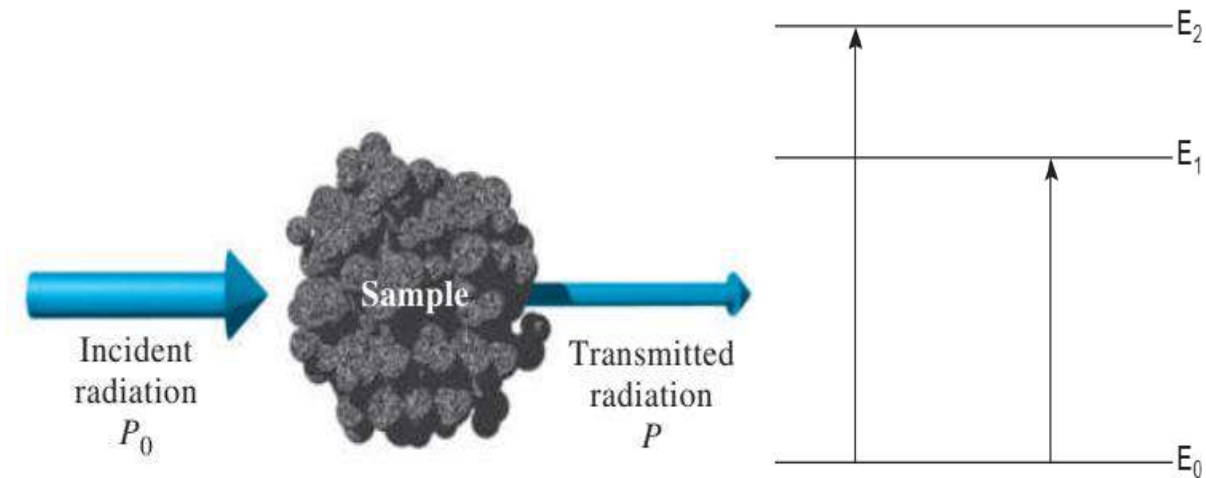
ت	منطقة الطيف الكهرومغناطيسي	نوع التأثيرات المتبادلة	تقنية التحليل الطيفي
1	X- ray	Diffraction	X-ray diffraction (XRD)
2	UV- visible	Refraction	Refractometry
		Scattering	Nephelometry
			Turbidimetry
		Dispersion	Optical Rotary Dispersion

### عملية الامتصاص Absorption process

هي ازالة ترددات معينة من الاشعاع الكهرومغناطيسي عند اختراقه طبقة شفافة من المادة سواء كانت المادة صلبة او سائلة او غازية. او هو انتقال الطاقة الى المادة وينتج عنه نقصان في شدة الشعاع الساقط.

قياس كمية النقصان، الذي سيتم تسميته بالامتصاصية absorbance ، يستفاد منه كإشارة لكمية المادة مثلاً.

في التحليل الطيفي لاجهزة الامتصاص ، عندما يتم تطبيق اشعاع كهرومغناطيسي على المادة يمكن ان تحصل عملية امتصاص الطاقة التي يحملها الفوتون بواسطة المادة، مما يؤدي إلى ترقية المادة المراد تحليلها من حالة الطاقة ألوأطئة lower-energy state إلى حالة طاقة أعلى higher energy state أو حالة مثارة excited state (الشكل ادناه).



رسم تخطيطي مبسط لمستوى الطاقة يوضح امتصاص الفوتون

نلاحظ أن مستويات الطاقة في الشكل اعلاه لها قيم معرفة جيداً (أي أنها مكممة). ويحدث الامتصاص فقط عندما تتطابق طاقة الفوتون مع الاختلاف في الطاقة ،  $\Delta E$  ، بين مستويين من الطاقة.

## بعض المصطلحات المهمة

### 1) الطيف Spectrum

سيتم تسمية الطيف لمجموعة الترددات والشدة intensity المتعلقة بكل تردد للصنف الكيميائي الذي يمتص او يبعث الاشعاع. تسمى أدنى حالة طاقة لجزيئة أو ذرة بالحالة الارضية (الاساسية) ground state و تسمى جميع حالات الطاقة الأعلى بالحالات المثارة excited states. بشكل عام ، توجد الجزيئات والذرات في الحالة الأرضية عند درجة حرارة الغرفة.

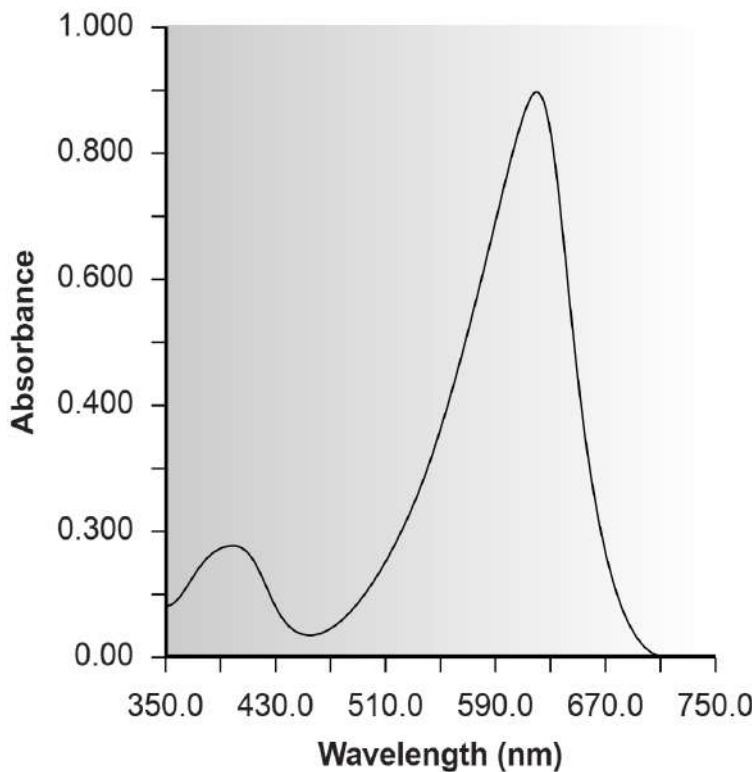
### 2) طيف الامتصاص Absorption spectra

تم الحصول على أطيف الامتصاص عندما تمتص جزيئة أو ذرة طاقة اشعاعية تستوفي شروط المعادلة

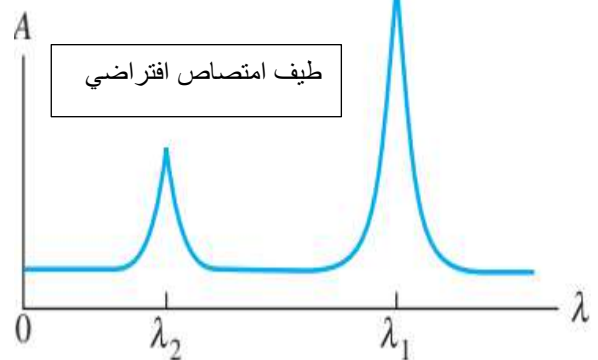
$$\Delta E = hv = hc/\lambda$$

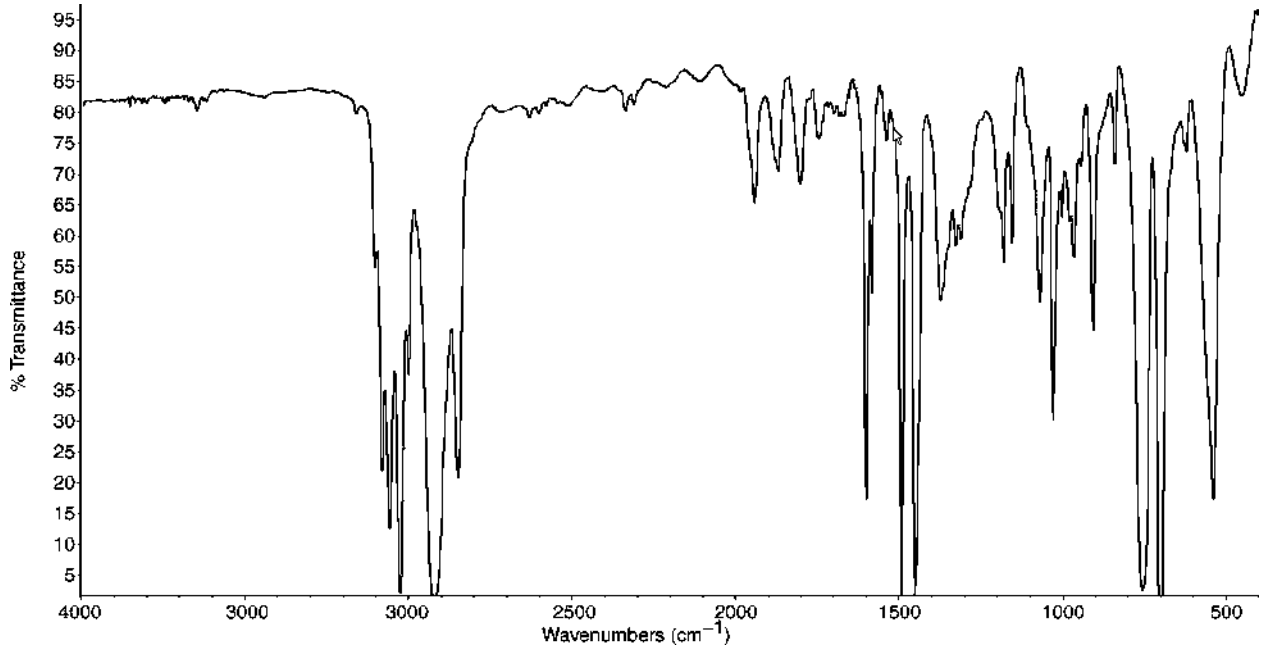
طيف الامتصاص لمادة ما يوضح لنا الطاقات (الترددات أو الأطوال الموجية) للضوء الممتص و كذلك كمية الضوء الممتص عند كل تردد أو طول موجي. حيث ان كمية الضوء الممتص عند طاقة معينة ( طول موجي معين او تردد معين ) تحددها طبيعة الجزيئة أو الذرة. يتألف الطيف الكامل للمادة من مجموعة من الطاقات الممتصة والشدة التي تنسجم مع الضوء الممتص.

وهو رسم يتم بناءه من تسجيل شدة الضوء الممتص على المحور y مقابل التردد أو الطول الموجي على المحور x. الرسم للشدة مقابل الطاقة نسميه الطيف. مثلا



The UV absorption spectrum of bromothymol blue

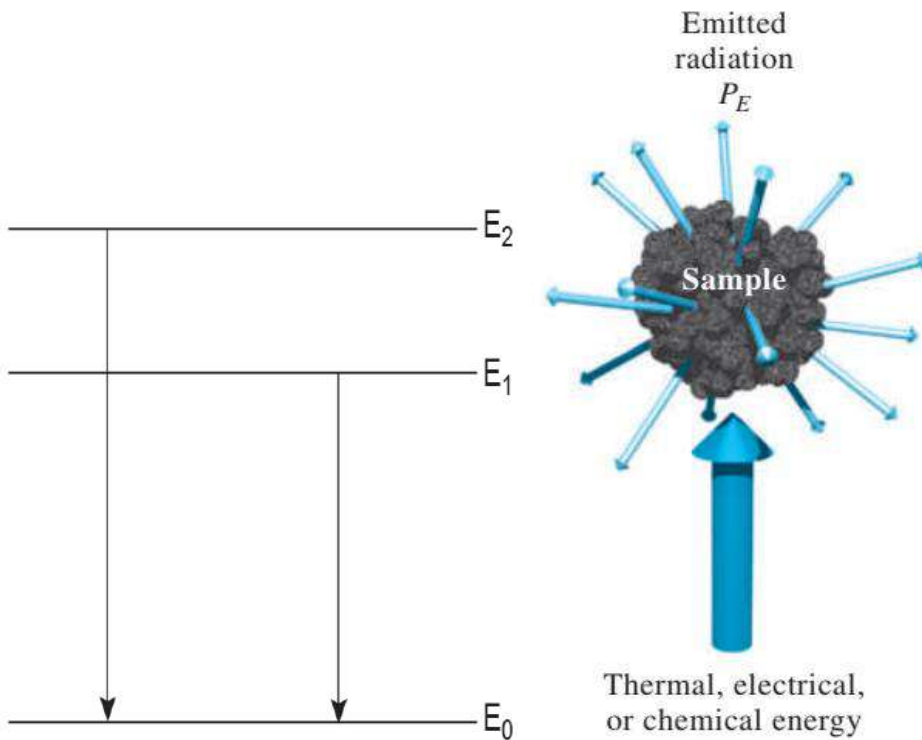




The IR absorption spectrum for polystyrene

### 3) الانبعاث Emission

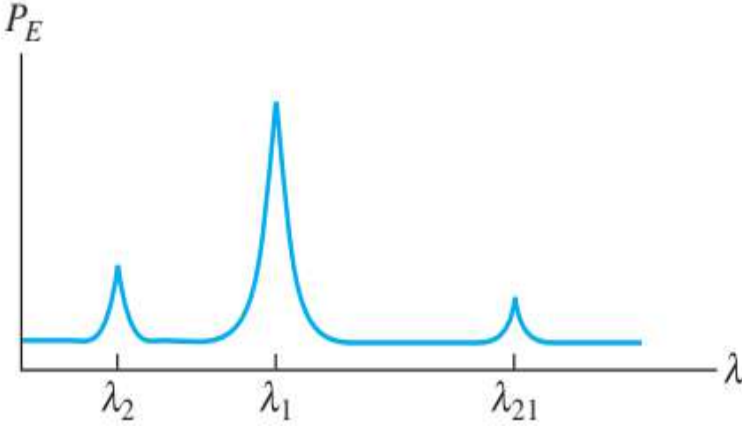
يحدث انبعاث الفوتون عندما تعود المادة المراد تحليلها من حالة طاقة العالية إلى حالة طاقة أقل (الشكل ادناه).



## 4) طيف الانبعاث Emission spectra

يتم الحصول على طيف الانبعاث عندما تعود ذرة أو جزيئة من الحالة مثارة إلى الحالة الأرضية بواسطة انبعاث طاقة إشعاعية. مكن أن ينتج طيف الانبعاث من العديد من الطرق المختلفة لتكوين حالة الإثارة.

يمكن إثارة الذرات والجزيئات ليس فقط عن طريق امتصاص الإشعاع الكهرومغناطيسي ، ولكن أيضاً عن طريق نقل الطاقة بسبب الاصطدام collisions بين الذرات والجزيئات و عن طريق إضافة الطاقة الحرارية thermal energy و إضافة الطاقة من التفريغ الكهربائي electrical discharges.



تجربة: اذا مررنا الضوء الأبيض (أي الضوء المرئي) عبر الزجاج الأزرق ، فإن الضوء الناشئ يكون أزرق. الزجاج يمتص الألوان الأخرى ، مثل الأحمر والأصفر. يمكننا تأكيد هذا الامتصاص من خلال الضوء الأحمر البراق بواسطة الزجاج الأزرق. إذا كان الامتصاص قوياً بدرجة كافية ، فإنه يتم امتصاص كل الضوء الأحمر و لا ينشأ ضوء من الزجاج ويبدو الزجاج أسود. كيف يمكن تفسير هذا؟

تفاعل الإشعاع الكهرومغناطيسي مع المادة يعمل وفق قوانين ميكانيك الكم، حيث تتواجد الذرات والأيونات والجزيئات فقط في حالات منفصلة معينة ذات طاقات محددة. تؤكد علينا قوانين ميكانيك الكم بأن التغير في حالة الطاقة للمادة يتطلب امتصاص absorption او انبعاث emission للطاقة ( $\Delta E$ ) وهذا التغير بالطاقة يساوي بالضبط الفرق في الطاقة بين حالة طاقة اولية initial state وحالة طاقة نهائية final state وهنا نقول ان حالات الطاقة مكممة.

يمكن التعبير عن التغير في الطاقة

$$\Delta E = E_{\text{final}} - E_{\text{initial}} = h\nu$$

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

امتصاص الإشعاع من قبل المادة يؤدي الى زيادة طاقة الاصناف الماصة absorbing species ( على سبيل المثال:  $E_{\text{final}} > E_{\text{initial}}$  )

انبعاث الإشعاع من قبل المادة يؤدي الى نقصان طاقة الاصناف المنبعثة species ( $E_{\text{final}} < E_{\text{initial}}$  )

لذا يمكن ان يكون لكمية  $\Delta E$  اشارة موجبة او سالبة , ولكن عند استخدام  $\Delta E$  لإيجاد الطول الموجي أو تردد الإشعاع المتضمن في عملية الانتقال ، يتم استخدام القيمة المطلقة لـ  $\Delta E$  فقط.

عند دراسة قدرة الزجاج على امتصاص الضوء الأحمر والأصفر سيتم تسمية حالة الطاقة الأرضية  $E_1$  , اذا كان الزجاج قادر على امتصاص الضوء الاحمر, يجب ان تكون هناك حالة طاقة مثارة والتي هي الاختلاف في الطاقة بين الحالة المستقرة ( الأرضية) و الحالة المثارة حيث تكافئ طاقة الطول الموجي للضوء الاحمر, يمكن اختيار الطول الموجي في المنطقة الحمراء من الطيف المرئي  $\lambda = 653 \text{ nm}$ . اذا امتص الزجاج الطول الموجي هذا ( $\lambda = 653 \text{ nm}$ ) يمكننا حساب تردد هذا الضوء من خلال

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{2.997 \times 10^8 \text{ m/s}}{(653 \text{ nm})(10^{-9} \text{ m/nm})}$$

$$\nu = 4.59 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

من التردد يمكننا حساب الفرق في الطاقة بين الحالة الأرضية والحالة المثارة ، والتي سنسميها  $E_2$

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu$$

$$\Delta E = (6.626 \times 10^{-34} \text{ J s})(4.59 \times 10^{14} \text{ s}^{-1})$$

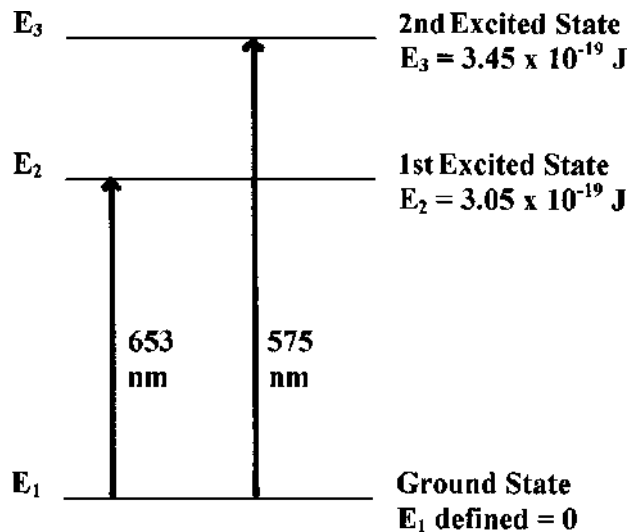
$$\Delta E = 3.05 \times 10^{-19} \text{ J}$$

أيضًا الزجاج يمتص الضوء الأصفر ، لذلك يمكننا اختيار الطول الموجي للضوء الأصفر ، مثل 575 نانومتر ، وتكرار الحسابات اعلاه لحساب التردد. ان تردد الضوء المقابل للطول الموجي 575 نانومتر هو (Hz)  $5.21 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$  هرتز ، لذلك يجب أن تكون هناك حالة مثارة  $E_3$  مثل

$$\Delta E = E_3 - E_1 = h\nu$$

$$\Delta E = (6.626 \times 10^{-34} \text{ J s})(5.21 \times 10^{14} \text{ s}^{-1})$$

$$\Delta E = 3.45 \times 10^{-19} \text{ J}$$



محاضرة 2

قياسات التحليل الطيفي

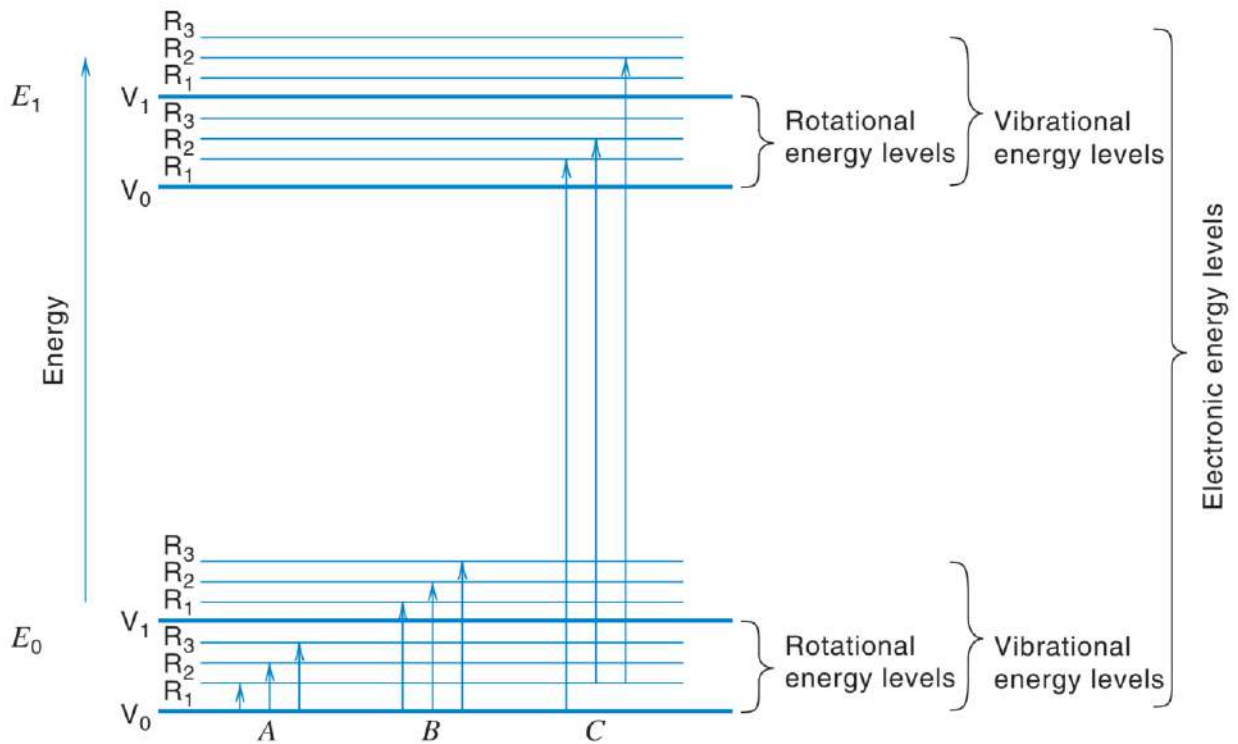
مخطط طاقة مبسط لامتناص الضوء المرئي بواسطة الزجاج الأزرق. يبين المخطط حالتين محتملتين للطاقة المثارة ، واحدة تقابل امتصاص ضوء 653 نانومتر (أحمر) وحالة أعلى تقابل امتصاص ضوء 575 نانومتر (أصفر). إذا تم تعريف طاقة الحالة الأرضية على أنها  $E = 0$  ، فيمكن تقدير الطاقات النسبية للحالات المثارة.

اذن ما هو السبب الجزيئي للامتصاص ذات الحزمة العريضة broadband الذي لوحظ في تجارب اجهزة التحليل الطيفي في منطقة الضوء المرئي؟ يرجع سبب امتصاص الزجاج للضوء المرئي إلى إثارة الإلكترونات التأصيرية في الجزيئات ؛ بمعنى آخر ، بسبب الانتقالات الإلكترونية electronic transitions.

تتطلب الانتقالات الإلكترونية طاقة أكبر مقارنة مع الانتقالات الدورانية والاهتزازية

$$\text{Rotational} < \text{vibrational} < \text{electronic}$$

يقدم الشكل ادناه مخططاً أكثر واقعية لمستوى الطاقة للزجاج (وللجزيئات بشكل عام). لكل حالة إلكترونية  $E_n$  هناك العديد من المستويات الفرعية الدورانية والاهتزازية المتعلقة بها. هذه التغيرات الطاقة المتعلقة بامتصاص الإشعاع الكهرومغناطيسي



كل مستوى طاقة الكتروني  $E_{0,1,2, \dots}$  له علاقة بالمستويات الفرعية الاهتزازية  $V_{1,2,3, \dots}$  والمستويات الفرعية الدورانية  $R_{1,2,3, \dots}$

A) pure rotational changes (far infrared)

B) rotational–vibrational changes (infrared and near infrared)

C) rotational–vibrational–electronic transitions (visible and ultraviolet.)

$E_0$  is electronic ground state and  $E_1$  is first electronic excited state

### Electronic Transitions in Molecules (1-3) الانتقالات الالكترونية في الجزيئات

الانتقالات الإلكترونية التي تحدث في مناطق الأشعة المرئية والأشعة فوق البنفسجية من الطيف هي بسبب امتصاص الإشعاع بواسطة أنواع محددة من الاواصر ، والمجاميع الوظيفية داخل الجزيئة.

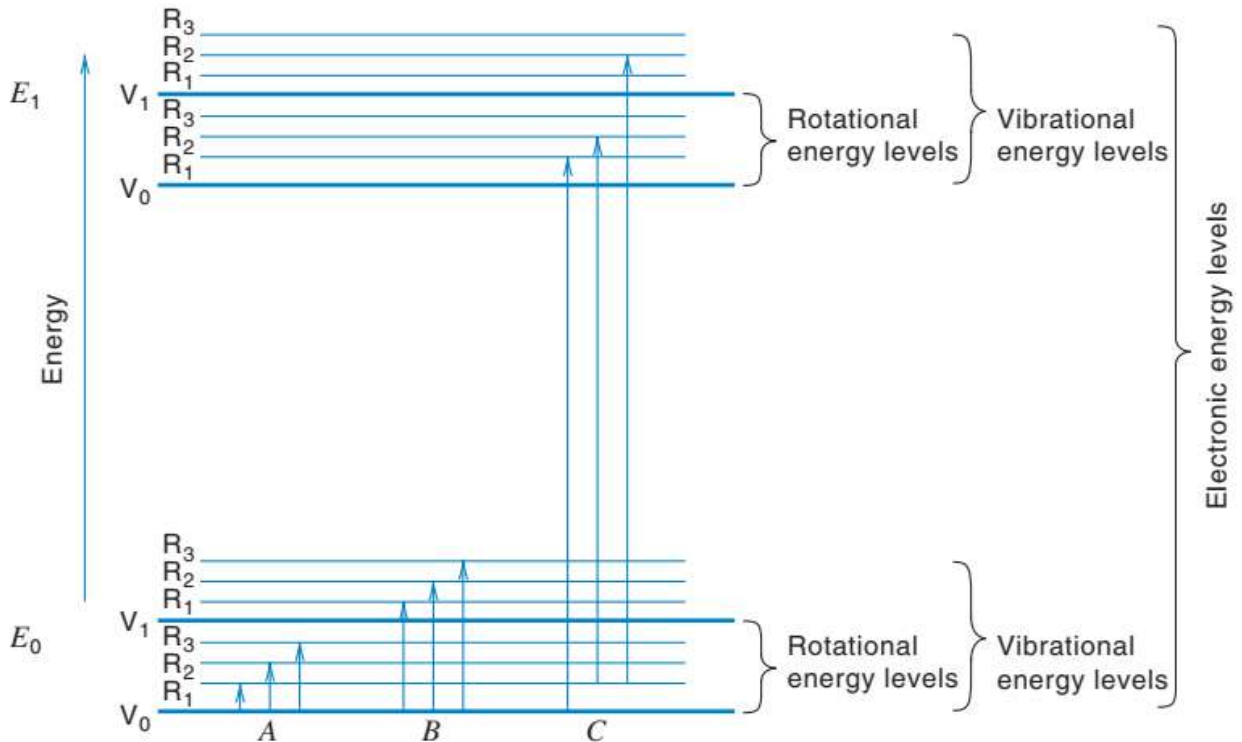
تحت الظروف الاعتيادية لدرجة الحرارة والضغط ، تكون الإلكترونات الموجودة في الجزيئة في هيئة الحالة الأرضية ، وتملأ الاوربيبتالات الجزيئية الأقل طاقة المتاحة.

امتصاص الجزيئة لطاقة اشعاعية مناسبة تؤدي الى ترقية الإلكترون في الغلاف الخارجي إلى الحالة المثارة ذات الطاقة الأعلى. و الطاقة الإشعاعية المطلوبة لإحداث انتقالات إلكترونية في الجزيئات تمتد في المنطقة المرئية و منطقة الأشعة فوق البنفسجية.

حالات الطاقة في الجزيئات لديها مستويات فرعية دورانية واهتزازية ، لذلك عندما يتم إثارة الجزيئة إلكترونياً ، غالباً ما يكون هناك تغيير في الطاقات الاهتزازية والدورانية في وقت واحد. كما في الشكل ادناه

ان تغير الطاقة الكلي هو مجموع تغيرات الطاقة الإلكترونية ، والدورانية ، والاهتزازية. نظراً لأن الجزيئات تمتلك العديد من الحالات الدورانية والاهتزازية المحتملة ، فإن امتصاص الأشعة فوق البنفسجية أو الإشعاع المرئي من قبل مجموعة كبيرة من خطوط الدورانية والاهتزازية ، كل منها في حالة طاقة مختلفة قليلاً من بعضها البعض ، ينتج عنه امتصاص على مدى واسع من الأطوال الموجية ، تسمى حزمة الامتصاص

#### Absorption band





**Electronic Spectra and (2-3) الطيف الإلكتروني وعلاقته بالبنية التركيبية للجزيئات Molecular Structure**

يعتمد الطول الموجي ومدى الامتصاص على التركيب الجزيئي molecular structure . الطول الموجي للامتصاص هو مقياس للطاقة المطلوبة للانتقال. تعتمد شدة الامتصاص على احتمال حدوث الانتقال عندما يتفاعل النظام الإلكتروني والإشعاع و يعتمد ايضا على القطبية polarity (عزم ثنائي القطب dipole moment) للحالة المثارة للكروموفور chromophore ، والتي تختلف عن تلك الموجودة في الحالة الأرضية.

قطبية المذيب قد تؤثر على لون المجاميع الحاملة للون chromophore ، مما يتسبب في حدوث ازاحة زرقاء blue shift او تسمى hypsochromic أو حدوث ازاحة حمراء red shift او تسمى bathochromic. هذا التأثير يسمى solvatochromism.

نظرًا لأن عزوم ثنائية القطب للحالات الارضية والحالات المثارة مختلفة ، فإن التغيير في قطبية المذيب ستؤدي إلى استقرار بشكل متباين للحالة الارضية والحالات المثارة ، وبالتالي ، تغيير في فجوة الطاقة بين الحالات المثارة ، وبالتالي ، تغيير في فجوة الطاقة بين الحالات.

**الكروموفور Chromophore ( مجاميع حاملة للون )**

هي مجاميع وظيفية غير مشبعة او اوامر محددة في جزيئة وهي المسؤولة عن الامتصاص لطول موجي معين للاشعة المرئية Visible و فوق البنفسجية UV, امثلة : مجموعة الكربونيل C=O و C=C و N=N ...

**(1-2-3) انواع الإلكترونات في الجزيئة**

يمكن تصنيف الإلكترونات في الجزيئة إلى أربعة أنواع مختلفة.

(1) إلكترونات الغلاف المغلق التي لا تشارك في التأصر: هذه الإلكترونات لها طاقات إثارة عالية جدا ولا

تساهم في الامتصاص في المناطق المرئية أو فوق البنفسجية

(2) الكترونات الاصرة التساهمية المفردة (إلكترونات  $\sigma$ , sigma): تمتلك هذه الإلكترونات أيضًا طاقة إثارة

عالية جدًا للمساهمة في امتصاص الأشعة المرئية أو الأشعة فوق البنفسجية (على سبيل المثال ، الاواصر

أحادية التكافؤ في الهيدروكربونات المشبعة ، -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>).

(3) ازواج إلكترونات الغلاف الخارجي غير التأصرية nonbonding (الكترونات n) ، مثل تلك الموجودة

على ذرات الـ N و O و S والهالوجينات: هذه ازواج الإلكترونات أقل إحكامًا من إلكترونات سيكما  $\sigma$

ويمكن أن اثارتها بواسطة الأشعة المرئية أو فوق البنفسجية.

(4) الإلكترونات الموجودة في اوربيتالات  $\pi$  ( $\pi$ ) ، على سبيل المثال ، الإلكترونات في الاواصر المزدوجة

أو الثلاثية: هذه هي الأكثر تحمسًا وهي مسؤولة عن غالبية امتصاص الضوء المرئي والأشعة فوق

البنفسجية. هذه الإلكترونات هي الأكثر استعدادًا للإثارة وهي مسؤولة عن غالبية امتصاص الضوء المرئي والأشعة فوق البنفسجية

### (2-3) الانتقالات الإلكترونية المتضمنة الأوربيتالات الجزيئية $n$ , $\sigma$ , and $\pi$

الكترونات غلاف  $\pi$  (الاصرة المزدوجة أو الثلاثية) والكترونات  $n$  (الغلاف الخارجي) هي المسؤولة عن معظم الانتقالات الإلكترونية المرئية والأشعة فوق البنفسجية.

تستقر الإلكترونات في الأوربيتالات وتمتلك الجزيئة أيضًا أوربيتالات غير مشغولة عادةً تسمى الأوربيتالات المضادة للتأصر antibonding orbitals ؛ هذه الأوربيتالات تتوافق مع مستويات طاقة الحالة المثارة وتكون إما مدارات  $\sigma^*$  أو  $\pi^*$ . و بالتالي ، ينتج عن امتصاص الإشعاع انتقال إلكتروني إلى مدار مضاد للتأصر. الانتقالات الأكثر شيوعًا هي من المدارات  $n$  أو  $\pi$  إلى المدارات المضادة للتأصر  $\pi^*$  ، وتمثل على أنها انتقالات  $\pi \rightarrow \pi^*$  و  $n \rightarrow \pi^*$  ، إشارة إلى الانتقال إلى حالة الإثارة  $\pi^*$ .

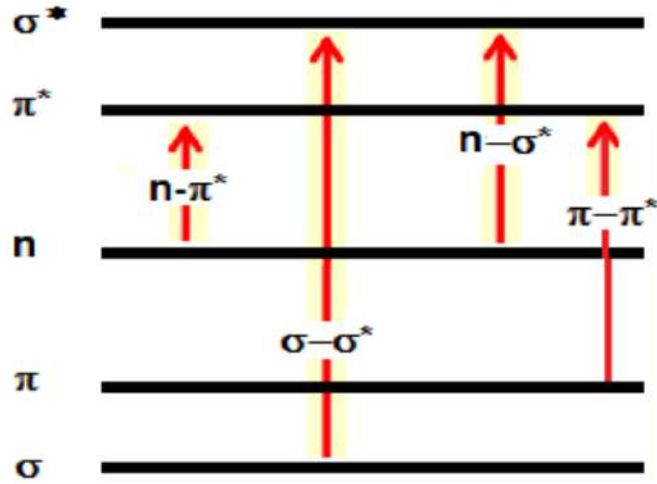
يمكن أيضًا ترقية الإلكترون  $n$  غير التأصري ، عند أطوال موجية قصيرة جدًا ، إلى حالة  $\sigma^*$  المضادة للتأصر : ويمثل  $n \rightarrow \sigma^*$ . تحدث هذه الانتقالات عند أطوال موجية أقل من 200 نانومتر.

تدخل الإلكترونات المثارة في الأوربيتالات المضادة للتأصر ( $\pi^*$  أو  $\sigma^*$ ). معظم الانتقالات فوق 200 نانومتر هي  $\pi \rightarrow \pi^*$  أو  $n \rightarrow \pi^*$

الجدول التالي يوضح انواع الانتقالات الإلكترونية ومديات الطول الموجي لكل صنف ممتص

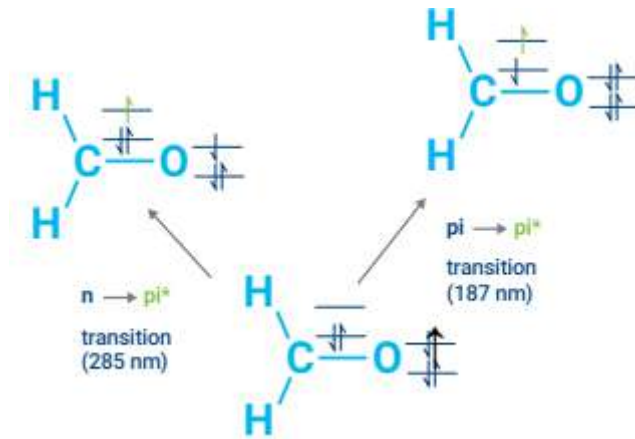
#### Electronic Transitions Involving $n$ , $\sigma$ , and $\pi$ Molecular Orbitals

Transition	Wavelength Range (nm)	Examples
$\sigma \rightarrow \sigma^*$	< 200	C—C, C—H
$n \rightarrow \sigma^*$	160–260	H <sub>2</sub> O, CH <sub>3</sub> OH, CH <sub>3</sub> Cl
$\pi \rightarrow \pi^*$	200–500	C=C, C=O, C=N, C≡C
$n \rightarrow \pi^*$	250–600	C=O, C=N, N=N, N=O



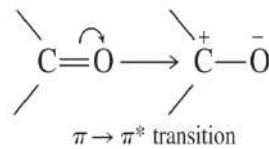
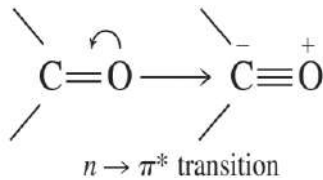
امثلة على انتقالات  $\pi \rightarrow \pi^*$  و  $n \rightarrow \pi^*$  تحدث في الكيتونات والالدهايدات . يمكن تمثيل الانتقالات الإلكترونية بواسطة تراكيب اصرة التكافؤ valence bond structures ,

مثال 1 ) الانتقالات الإلكترونية في الفورمالدهايد والأطوال الموجية للضوء الذي يسبب هذه الانتقالات



مثال 2) الكيتونات (R-C(=O)-R') مثل الالاسيتون, اظهر انتقال عالي الشدة high-intensity من نوع

$\pi \rightarrow \pi^*$  ويُظهر انتقال واطئ الشدة  $n \rightarrow \pi^*$  في طيف الامتصاص



### محاضرة 3 انواع الانتقالات

مثال 3) جزيئات الإيثرات (R-O-R') و الإيثرات الكبريتيدية (R-S-R) ثنائي الكبريتيدات (R-S-S-R) disulfides وأمينات الألكيل (R-NH<sub>2</sub>)alkyl amines وهاليدات الألكيل (R-X) تظهر انتقالات  $n \rightarrow \pi^*$ .

نظرًا لأن هذا النوع من الانتقالات تحدث عند طول موجي أقل من 200 نانومتر ، فان الاصناف الماصة اعلاه شفافة في المناطق المرئية والأشعة فوق البنفسجية ؛ أي ليس لديهم حزم امتصاص absorption bands في هذه المناطق.

حدوث انتقالات  $\pi \rightarrow \pi^*$  اكثر احتمالية من  $n \rightarrow \pi^*$  بالتالي فإن شدة حزم الامتصاص تكون أكبر بالنسبة  $\pi \rightarrow \pi^*$

الامتصاصات المولارية  $\epsilon$  Molar absorptivities للانتقالات  $\pi \rightarrow \pi^*$  ، عند الطول الموجي لأقصى امتصاص  $\lambda_{max}$  هي من 1000 to 100,000 بينما الامتصاصات المولارية للانتقالات  $n \rightarrow \pi^*$  هي اقل من 1000. حيث ان  $\epsilon$  Molar absorptivity هو مقياس لشدة الحزم.

### (3-3) التأثيرات الطيفية Spectral Effects

يمكن تصنيف التغييرات الطيفية التي تحصل للجزيئة بسبب تركيبها على النحو التالي:

**ازاحة زرقاء Blue shift (hypsochromic):** تعني زاخة اقصى امتصاص نحو اطول موجي اقصر.

**ازاحة حمراء (bathochromic) Red shift:** تعني ازاحة الامتصاص الاعظم absorption maximum نحو اطول موجي اكبر.

**Hyperchromic (hyperchromism) effect:** هي الزيادة في شدة الامتصاص لمجاميع الكروموفور (زيادة في الممتصية المولارية molar absorptivity)

**Hypochromic (hypochromism) effect:** هي النقصان في شدة الامتصاص لمجاميع الكروموفور (نقصان في الممتصية المولارية molar absorptivity).

### (4-3) اصناف الامتصاص Absorption species

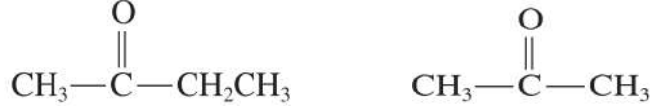
#### (1-4-3) الامتصاص بواسطة الكروموفورات المعزولة Absorption by isolated chromophores

تسمى مجاميع الامتصاص في الجزيئة بالكروموفور. chromophores و تسمى الجزيئة التي تحتوي على كروموفور بالكروموجين chromogen. هناك مجاميع وظيفية اخرى تسمى بالاكسوكروم auxochrome وهذه لا تمتص الإشعاع ، ولكن إذا كانت موجودة في الجزيئة ، فيمكنها تعزيز الامتصاص بواسطة مجاميع ال chromophore عندما تكون ملتصقة بالكروموفور و / أو تقوم بأزاحة الطول الموجي للامتصاص .

### محاضرة 3 انواع الانتقالات

ومن الأمثلة على ذلك مجاميع الهيدروكسيل والمجاميع الأمينية والهالوجينات. تمتلك هذه المجاميع إلكترونات (n) غير المشتركة في التآصر و التي يمكن أن تتفاعل مع إلكترونات  $\pi$  في الكروموفور ( $n-\pi$  conjugation).

من حيث المبدأ ، اذا كان التغير في التركيب الهيكلي structural في أماكن أخرى من الجزيئة طفيفا فإن الطيف الناتج عن chromophore لا يتأثر بشكل ملحوظ. على سبيل المثال ، acetone و 2-butanone تعطي هاتان الجزيئان طيف متشابه من حيث الشكل والشدة



اما اذا كان التغير رئيسي أو قريباً جداً من chromophore ، فيمكن توقع التغييرات.

وبالمثل ، فإن التأثيرات الطيفية لمجموعتي كروموفور معزولة في جزيئة غير معتمدة على بعضها البعض من حيث المبدأ وتكون التأثيرات بشكل جمعي (مفصولة على الأقل بأصرتين مفردة).

مثال ) في جزيئة  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CNS}$  فإن اعظم امتصاص يحدث عند طول موجي 245 nm وقيمة الممتصية المولارية هي  $\epsilon = 800 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ L}$  وان هذا الامتصاص هو بسبب مجموعة CNS

اما في جزيئة  $\text{SNC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CNS}$  فإن اعظم امتصاص يحدث عند طول موجي 247 nm وقيمة الممتصية المولارية هي  $\epsilon = 2000 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ L}$  (تقريباً ضعف شدة الامتصاص لجزيئة  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CNS}$ ).

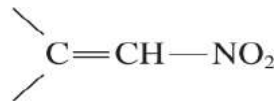
و  $\epsilon_{\text{max}}$  هي مقياس يوضح كيف يمتص الضوء بقوة ويعتمد على الطول الموجي وطبيعة المادة الماصة.

### (2-4-3) الامتصاص بواسطة الكروموفورات المقترنة conjugation

عندما يتم فصل الاواصر المتعددة (على سبيل المثال ، المزدوجة ، الثلاثية) بأصرة واحدة فقط لكل منها ، يقال إنها مترافقة. تتداخل الاوربيتالات  $\pi$  ، مما يقلل فجوة الطاقة بين الاوربيتالات المجاورة. والنتيجة هي حصول ازاحة باثوكرومية (**Red shift**) في طيف الامتصاص و عادتاً زيادة في الشدة.

و كلما زادت درجة الاقتران (اي اواصر مزدوجة أو ثلاثية أو فردية بالتناوب) ، زادت الازاحة.

يؤدي اقتران الاواصر المزدوجة أو الثلاثية مع الإلكترونات غير التآصرية (اقتران  $n-\pi$ ) أيضاً إلى تغييرات طيفية ، على سبيل المثال ،

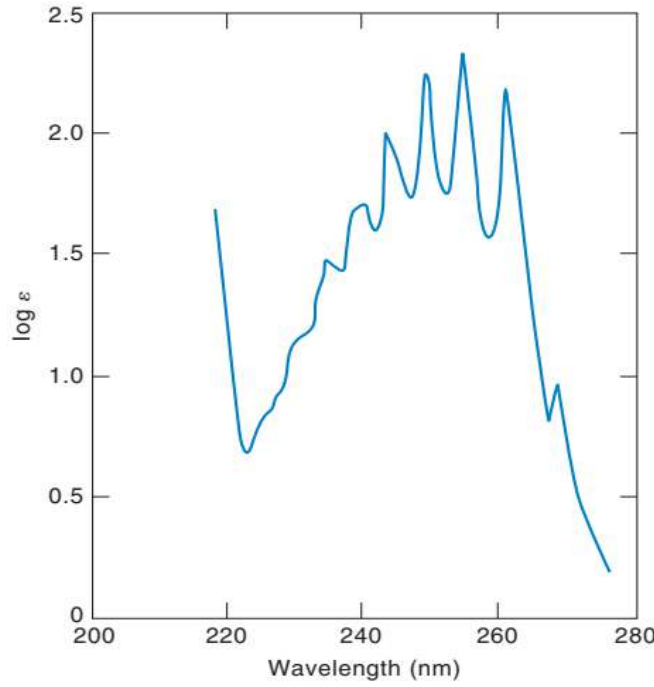


يسمى هذا فرط الاقتران ، وتتفاعل الإلكترونات في اصرة سيكما المستقطبة مع مدار مجاور  $\pi$  لإعطاء اوربيتال جزيئي ممتد الذي يزيد من استقرار النظام.

### (3-4-3) الامتصاص بواسطة المركبات الاروماتية

المركبات الاروماتية (التي تحتوي على مجموعات فينيل أو بنزين) تمتص الأشعة فوق البنفسجية بشكل جيد, حيث ان هذه المركبات تُظهر تعاقب للاواصر.

تختلف الأطياف إلى حد ما عن الأنظمة المترافقة الأخرى ، كونها أكثر تعقيداً. البنزين يمتص بقوة عند 200 نانومتر ( $\epsilon_{\max} = 6900 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ L}$ ) مع حزم أضعف عند 230 إلى 270 نانومتر ( $\epsilon_{\max} = 170 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ L}$ ).



**Ultraviolet spectrum of benzene.**

تُظهر الحزم الأضعف بنية رقيقة fine structure ، حيث يرجع السبب في كل قمة رقيقة إلى تأثير المستويات الفرعية الاهتزازية على الانتقالات الإلكترونية.

عندما تكون حلقة البنزين معوضة ، ينتج بشكل عام تجانس smoothing للبنية الدقيقة للحزم ، مع حدوث ازاحة باثوكرومية وزيادة في الشدة الامتصاص.

### (4-4-3) ماذا لو لم تمتص الجزيئات الأشعاع؟

اذا لم يُمتص المركب في المنطقة فوق البنفسجية أو المرئية ، فقد يكون من الممكن تحضير مشتق من المركب وبالتالي قد يكون له القدرة على امتصاص الأشعاع. مثلا ، البروتينات تكون مركبًا ملونًا مع النحاس (II) في محلول قاعدي (يسمى تفاعل بيوريت). حيث انه غالبا ما يمكن تحويل المادة التحليلية غير الممتصة للأشعاع إلى مادة تمتص الأشعاع.

كيف تمتص المركبات الكليزية اللاعضوية بشدة عالية ؟

يمكن أن يُعزى امتصاص الأشعة فوق البنفسجية أو الإشعاع المرئي بواسطة معقد فلزي لعضوي إلى واحد أو أكثر من الانتقالات التالية

- (1) Excitation of the metal ion, إثارة الايون الفلزي
- (2) Excitation of the ligand, إثارة الليكاند
- (3) charge transfer transition انتقالات نقل الشحنة

إثارة الايون الفلزي

عادتا يكون لإثارة أيون الفلز في المركب ممتصية مولارية  $\epsilon$  منخفضة جداً ( بحدود  $1 \text{ to } 100 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  ) وهذا الانتقال غير مفيد في التحليل الكمي عندما التراكيز للمادة المراد تحليلها واطئة.

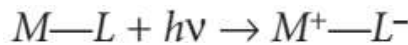
إثارة الليكاند

معظم الليكاندات المستخدمة هي عبارة عن كواشف مخلبية عضوية تُظهر انتقالات  $\pi \rightarrow \pi^*$  و  $n \rightarrow \pi^*$ . تكوين معقدات ينتج عنه تغيير في الطول الموجي وشدة الامتصاص. هذه التغييرات طفيفة في معظم الحالات.

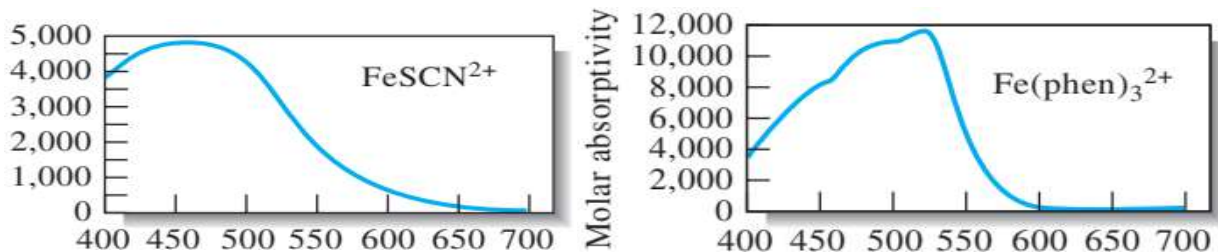
امتصاص نقل الشحنة

غالبًا ما تكون المركبات الفلزية المخلبية شديدة اللون وهذا يعود إلى امتصاص نقل الشحنة. وهذا الانتقالات هي ببساطة حركة الإلكترونات من أيون الفلز إلى الليكاند ، أو العكس ( تفاعل أكسدة واختزال داخلي ). تتضمن هذه الانتقالات نقل ( ترقية ) الإلكترونات الموجودة في أوربيتالات باي  $\pi$  لليكاند أو الإلكترونات من أوربيتالات  $\sigma$  التآصيرية لليكاند إلى الأوربيتالات غير المشغولة لأيون الفلز. أو نقل الإلكترونات التآصيرية  $\sigma$  في الفلز إلى أوربيتالات  $\pi$  غير المشغولة لليكاند.

عندما تحدث مثل هذه الانتقالات ، فإن تفاعل أكسدة واختزال يحدث بين أيون الفلز والليكاند. عادة ، الأيون الفلزي يختزل ويتأكسد الليكاند ، ويرتبط الطول الموجي (الطاقة) لأقصى امتصاص بالطبيعة التي يحدث بها التبادل



الايون الفلزي في حالة أكسدة واطئة يكون معقد مع ليكاند عالي الالفة للإلكترونات و ممكن ان يتأكسد دون تدمير المعقد. مثلا تكوين معقد انتقال شحنة بين الحديد الثلاثي و 1,10-فينانثرولين 1,10-phenanthroline و معقد الحديد(II) chelate of iron(II) مع الثايوسيانات.



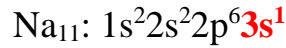


قيم الممتصيات المولارية  $\epsilon$  لمعقدات نقل الشحنة تكون عالية جداً ، بقيم نموذجية من  $10000 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ L}$  الى  $100000$  مما يعطي حساسية عالية لطرق التقدير ( لانه كلما زادت قيمة  $\epsilon$  تكون طريقة التحليل اكثر حساسية اي يمكن تحسس التراكيز القليلة من العنصر المراد تقديره ) وتحدث هذه الانتقالات في المناطق المرئية أو مناطق الأشعة فوق البنفسجية.

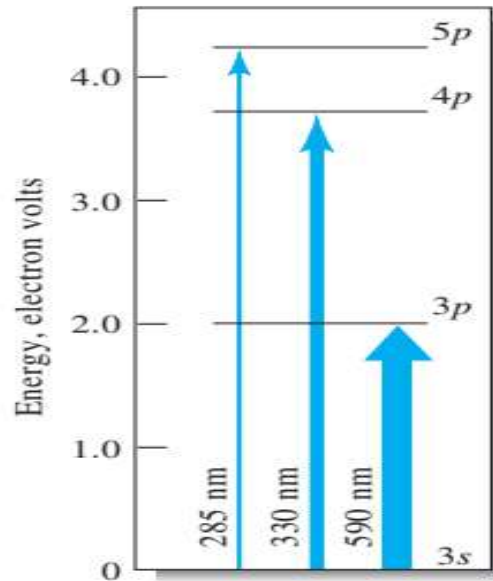
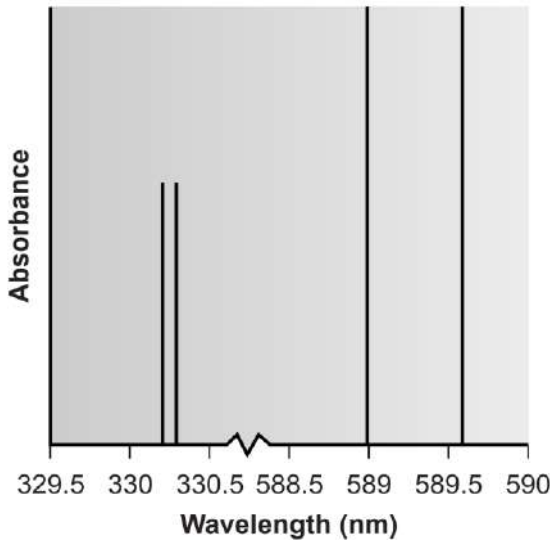
تزداد الشدة (سهولة نقل الشحنة) بزيادة مدى الاقتران في الليكاند . معقدات انتقال الشحنة تكون شديدة اللون بسبب امتصاصها العالي وتكوين معقدات انتقال الشحنة مناسبة تماماً لتقدير وقياس تراكيز نزره trace من الفلزات.

### (5-3) الانتقالات الالكترونية في الذرات Electronic Transitions in Atoms

ان امتصاص طاقة UV and visible من قبل الذرات كافية لإحداث تغيير في شكل إلكترون التكافؤ للذرة.  
مثال: اثاره ذرة الصوديوم بواسطة طاقة الاشعة UV and visible



حيث يحدث الانتقال الالكتروني في ذرة الصوديوم عندما يتم اثاره الإلكترون الخارجي المنفرد للصوديوم من الحالة الأرضية اوربيتال  $3s^1$  ثانية إلى المدارات  $3p$  and  $4p$  and  $5p$



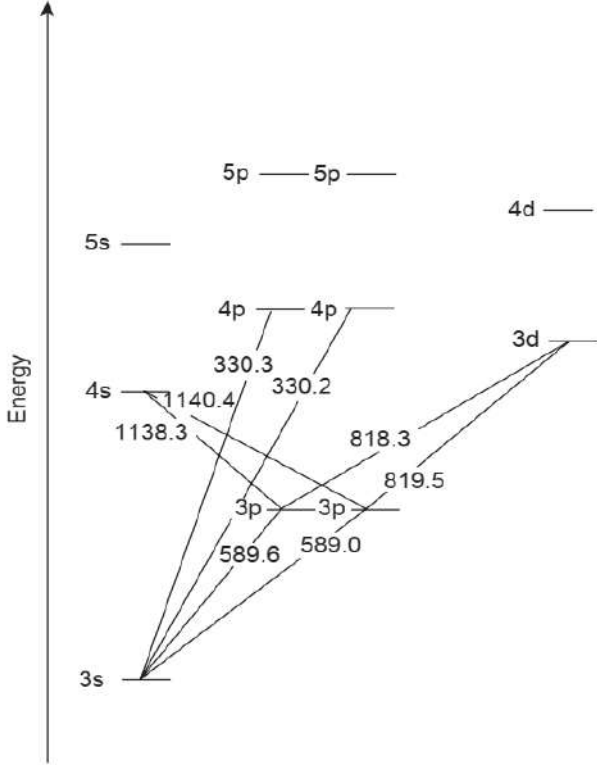
Atomic absorption spectrum for sodium

تحدث هذه الإثارة عن طريق امتصاص فوتونات الإشعاع التي تتطابق طاقاتها تماماً مع الاختلافات في الطاقات بين الحالات المثارة والحالة الأرضية  $3s$ .

ليست جميع الانتقالات الالكترونية بين الاوربيتالات الذرية مسموح بها؟ مثلا لذرة Na , تكون الانتقالات المسموح بها فقط هي التي يحصل بها تغيير في عدد الكم الاوربيتالي  $l \pm 1$  orbital quantum number (l). بالتالي يُسمح بالانتقالات من المدارات  $s \rightarrow p$  ، لكن الانتقالات من  $s \rightarrow d$  المدارات ممنوعة.



الاطوال الموجية للإشعاع الكهرومغناطيسي التي يجب امتصاصها لإحداث العديد من الانتقالات المسموح بها موضحة في الشكل التالي (مخطط طاقة غلاف التكافؤ للصوديوم)

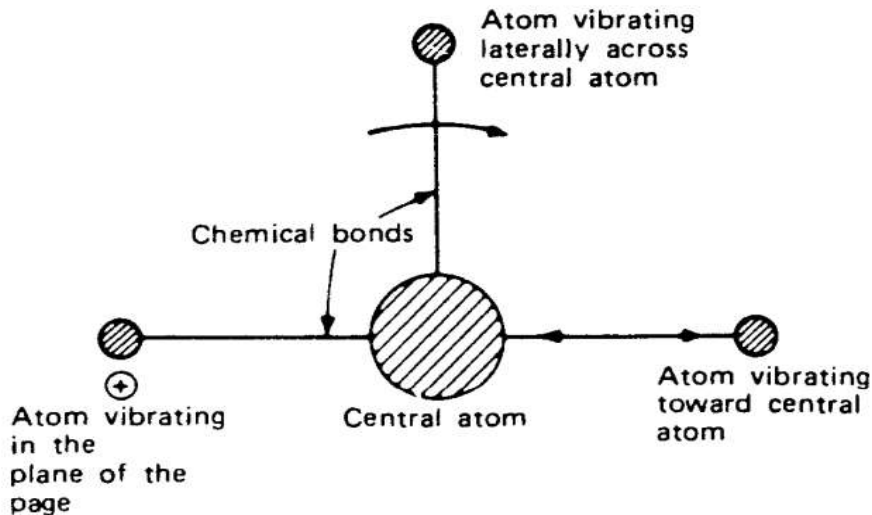


### (6-3) الانتقالات الاهتزازية والدورانية vibrational and rotational transition

#### امتصاص الأشعة تحت الحمراء Infrared absorption

أشعة تحت الحمراء عمومًا ليست كافية لإحداث انتقالات إلكترونية ، ولكنها يمكن أن تحفز الانتقالات في حالات الاهتزاز والدوران المتعلقة بالحالة الإلكترونية للجزيئة.

لغرض الفهم الأساسي لهذا النوع من التحليل الطيفي الضوئي ، يمكن تصور الجزيئات كمجموعة من الأوزان (الذرات) مرتبطة ببعضها البعض بواسطة زنبركات (الأواصر الكيميائية). حيث يمكن أن تهتز الذرات تجاه بعضها البعض وبعيدًا عنها أو قد تنحني بزوايا مختلفة لبعضها البعض كما هو موضح في الشكل



حيث كل اهتزاز من هذا النوع له طاقة مميزة مرتبطة به. حالات الطاقة الاهتزازية المرتبطة بالاهتزاز الجزيئي مكممة و التغييرات في الطاقة الاهتزازية للجزيئة مرتبطة مع امتصاص الطاقة الاشعاعية في منطقة الأشعة تحت الحمراء من الطيف. في حين أن امتصاص الأشعة تحت الحمراء يسبب تغييرات في اهتزازات جزيئة ، فإن الزيادة في طاقة الاهتزازات عادة ما تكون مصحوبة بزيادة الدوران الجزيئي.

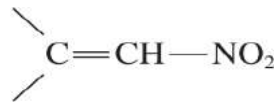
لذا من الناحية العملية ، فإن امتصاص الأشعة تحت الحمراء يتوافق مع مجموعة من التغييرات في طاقات الدوران والاهتزاز في الجزيئة.

### (2-4-3) الامتصاص بواسطة الكروموفورات المقترنة conjugation

عندما يتم فصل الاواصر المتعددة (على سبيل المثال ، المزدوجة ، الثلاثية) بأصرة واحدة فقط لكل منها ، يقال إنها مترافقة. تتداخل الاوربيبتالات  $\pi$  ، مما يقلل فجوة الطاقة بين الاوربيبتالات المجاورة. والنتيجة هي حصول ازاحة باثوكرومية (**Red shift**) في طيف الامتصاص و عادتاً زيادة في الشدة.

و كلما زادت درجة الاقتران (اي اواصر مزدوجة أو ثلاثية أو فردية بالتناوب) ، زادت الازاحة.

يؤدي اقتران الاواصر المزدوجة أو الثلاثية مع الإلكترونات غير التأصيرية (اقتران  $n - \pi$ ) أيضاً إلى تغييرات طيفية ، على سبيل المثال ،

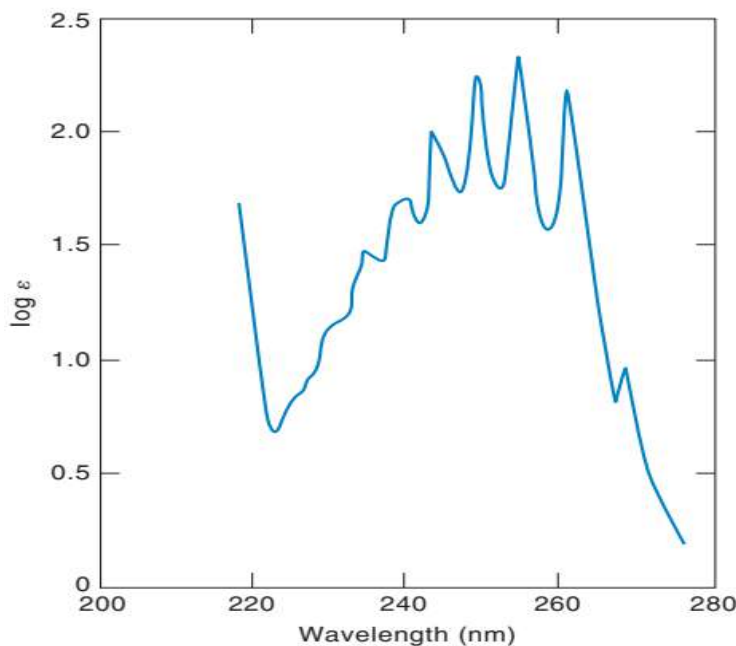


يسمى هذا فرط الاقتران ، وتتفاعل الإلكترونات في اصرة سيكما المستقطبة مع مدار مجاور  $\pi$  لإعطاء اوربيبتال جزئي ممتد الذي يزيد من استقرار النظام.

### (3-4-3) الامتصاص بواسطة المركبات الاروماتية

المركبات الاروماتية (التي تحتوي على مجموعات فينيل أو بنزين) تمتص الأشعة فوق البنفسجية بشكل جيد، حيث ان هذه المركبات تُظهر تعاقب للاواصر.

تختلف الأطياف إلى حد ما عن الأنظمة المترافقة الأخرى ، كونها أكثر تعقيداً. البنزين يمتص بقوة عند 200 نانومتر ( $\epsilon_{\max} = 6900 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ L}$ ) مع حزم أضعف عند 230 إلى 270 نانومتر ( $\epsilon_{\max} = 170 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ L}$ ).



Ultraviolet spectrum of benzene.

تُظهر الحزم الأضعف بنية رقيقة fine structure ، حيث يرجع السبب في كل قمة رقيقة إلى تأثير المستويات الفرعية الاهتزازية على الانتقالات الإلكترونية.

عندما تكون حلقة البنزين معوضة: مثلا المعوضات التالية Hydroxy (—OH), methoxy (—OCH<sub>3</sub>), amino (—NH<sub>2</sub>) nitro (—NO<sub>2</sub>), and aldehydic (—CHO) groups تزيد من الامتصاصية بحوالي 10 اضعاف, هذا التأثير الكبير هو بسبب اقتران  $n - \pi$

ينتج بشكل عام تجانس smoothing للبنية الدقيقة للحزم ، مع حدوث ازاحة باثو كرومية وزيادة في الشدة الامتصاص.

### (4-4-3) ماذا لو لم تمتص الجزيئات الاشعاع؟

إذا لم يُمتص المركب في المنطقة فوق البنفسجية أو المرئية ، فقد يكون من الممكن تحضير مشتق من المركب وبالتالي قد يكون له القدرة على امتصاص الاشعاع. مثلا ، البروتينات تكون مركبًا ملونًا مع النحاس (II) في محلول قاعدي (يسمى تفاعل بيوريت). حيث انه غالبا ما يمكن تحويل المادة التحليلية غير الممتصة للاشعاع إلى مادة تمتص الاشعاع.

### كيف تمتص المركبات الكليتيّة اللاعضوية بشدة عالية ؟

يمكن أن يُعزى امتصاص الأشعة فوق البنفسجية أو الإشعاع المرئي بواسطة معقد فلزي لعضوي إلى واحد أو أكثر من الانتقالات التالية

- (1) Excitation of the metal ion, إثارة الايون الفلزي
- (2) Excitation of the ligand, إثارة الليكاند
- (3) charge transfer transition انتقالات نقل الشحنة

### إثارة الايون الفلزي

عادتا يكون لإثارة أيون الفلز في المركب ممتصية مولارية  $\epsilon$  منخفضة جدًا ( بحدود  $1 \text{ to } 100 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  ) وهذا الانتقال غير مفيد في التحليل الكمي عندما التراكيز للمادة المراد تحليلها واطئة.

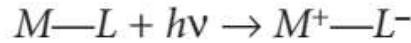
### إثارة الليكاند

معظم الليكاندات المستخدمة هي عبارة عن كواشف مخليبية عضوية تُظهر انتقالات  $\pi \rightarrow \pi^*$  و  $n \rightarrow \pi^*$ . تكوين معقدات ينتج عنه تغيير في الطول الموجي وشدة الامتصاص. هذه التغييرات طفيفة في معظم الحالات.

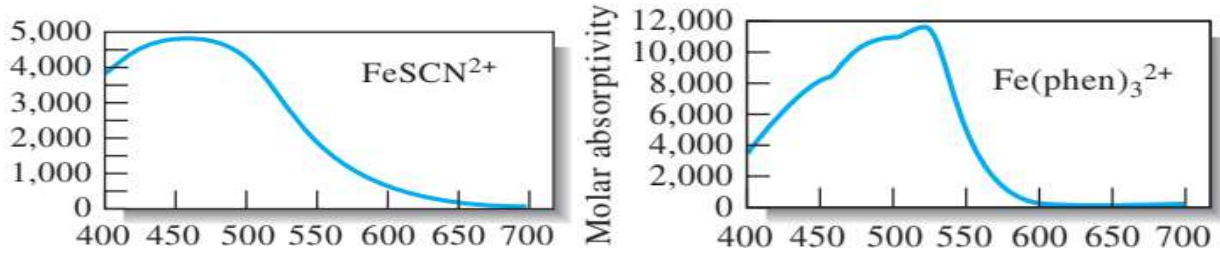
محاضرة 4  
انواع الانتقالات

غالبًا ما تكون المركبات الفلزية المخيلية شديدة اللون وهذا يعود إلى امتصاص نقل الشحنة. وهذا الانتقالات هي ببساطة حركة الإلكترونات من أيون الفلز إلى الليكاند ، أو العكس (تفاعل أكسدة واختزال داخلي). تتضمن هذه الانتقالات نقل (ترقية) الإلكترونات الموجودة في أوربيبتالات باي  $\pi$  لليكاند أو الإلكترونات من أوربيبتالات سيكما  $\sigma$  التآصيرية لليكاند إلى الأوربيبتالات غير المشغولة لأيون الفلز. أو نقل الإلكترونات التآصيرية  $\sigma$  في الفلز إلى أوربيبتالات  $\pi$  غير المشغولة لليكاند.

عندما تحدث مثل هذه الانتقالات ، فإن تفاعل أكسدة واختزال يحدث بين أيون الفلز والليكاند. عادة ، الأيون الفلزي يختزل ويتأكسد الليكاند ، ويرتبط الطول الموجي (الطاقة) لأقصى امتصاص بالطبيعة التي يحدث بها التبادل



الايون الفلزي في حالة أكسدة واطئة يكون معقد مع ليكاند عالي الالفة للإلكترونات و ممكن ان يتأكسد دون تدمير المعقد. مثلا تكوين معقد انتقال شحنة بين الحديد الثلاثي و 1,10-phenanthroline و 1,10-فينانثرولين و معقد الحديد مع الثايسيانات.



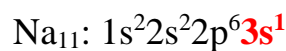
قيم الممتصيات المولارية  $\epsilon$  لمعقدات نقل الشحنة تكون عالية جدًا ، بقيم نموذجية من  $10000 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ L}$  إلى  $100000$  مما يعطي حساسية عالية لطرق التقدير (لأنه كلما زادت قيمة  $\epsilon$  تكون طريقة التحليل أكثر حساسية أي يمكن تحسس التراكيز القليلة من العنصر المراد تقديره) وتحدث هذه الانتقالات في المناطق المرئية أو مناطق الأشعة فوق البنفسجية.

تزداد الشدة (سهولة نقل الشحنة) بزيادة مدى الاقتران في الليكاند . معقدات انتقال الشحنة تكون شديدة اللون بسبب امتصاصها العالي وتكوين معقدات انتقال الشحنة مناسبة تمامًا لتقدير وقياس تراكيز نزرة trace من الفلزات.

**(5-3) الانتقالات الإلكترونية في الذرات Electronic Transitions in Atoms**

ان امتصاص طاقة UV and visible من قبل الذرات كافية لإحداث تغيير في شكل إلكترون التكافؤ للذرة.

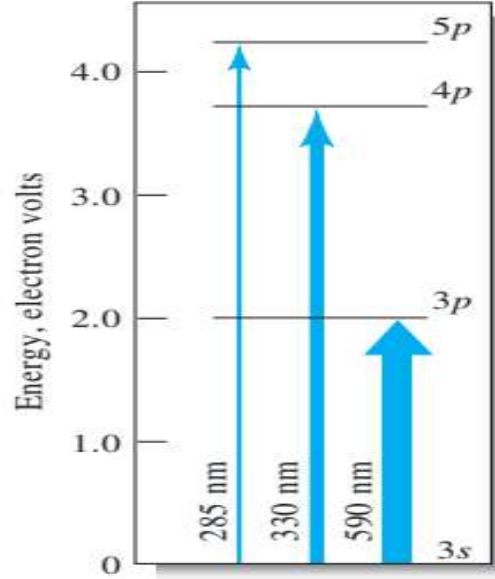
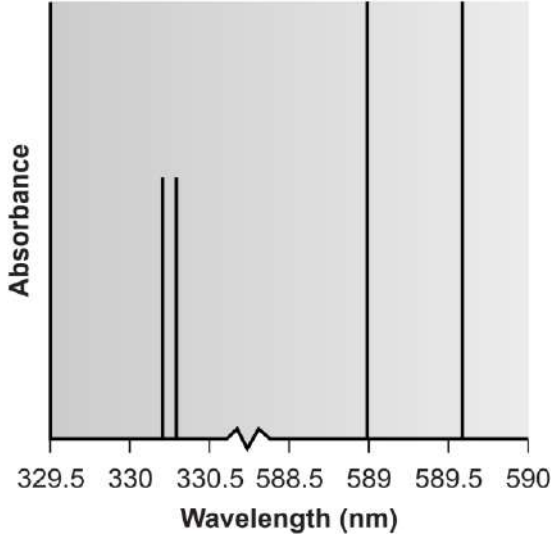
مثال: إثارة ذرة الصوديوم بواسطة طاقة الأشعة UV and visible



حيث يحدث الانتقال الإلكتروني في ذرة الصوديوم عندما يتم إثارة الإلكترون الخارجي المنفرد للصوديوم من

الحالة الأرضية أوربيبتال  $3s^1$  ثانية إلى المدارات  $3p$  and  $4p$  and  $5p$

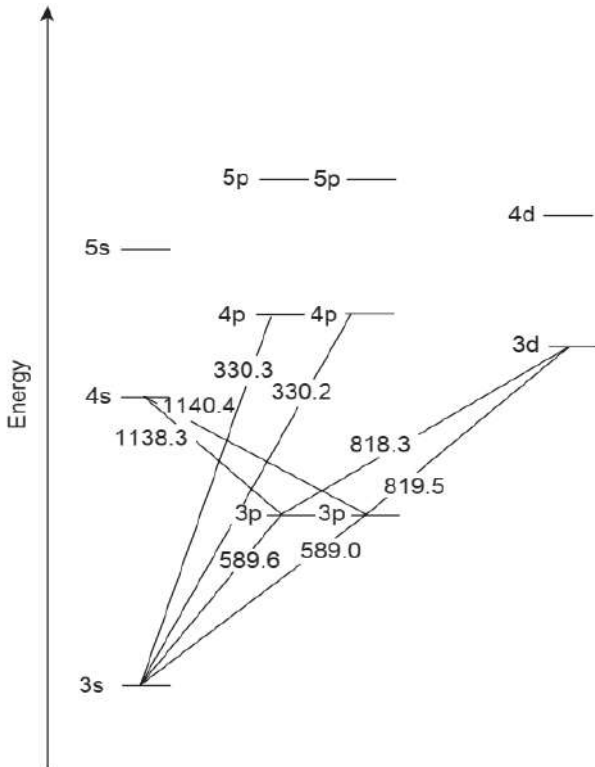
محاضرة 4  
انواع الانتقالات



Atomic absorption spectrum for sodium

تحدث هذه الإثارة عن طريق امتصاص فوتونات الإشعاع التي تتطابق طاقاتها تمامًا مع الاختلافات في الطاقات بين الحالات المثارة والحالة الأرضية 3s.

ليست جميع الانتقالات الالكترونية بين الاوربيتالات الذرية مسموح بها! مثلا لذرة Na, تكون الانتقالات المسموح بها فقط هي التي يحصل بها تغير في عدد الكم الاوربتيالي  $l \pm 1$ . بالتالي يُسمح بالانتقالات من المدارات  $s \rightarrow p$ , لكن الانتقالات من  $s \rightarrow d$  المدارات ممنوعة.

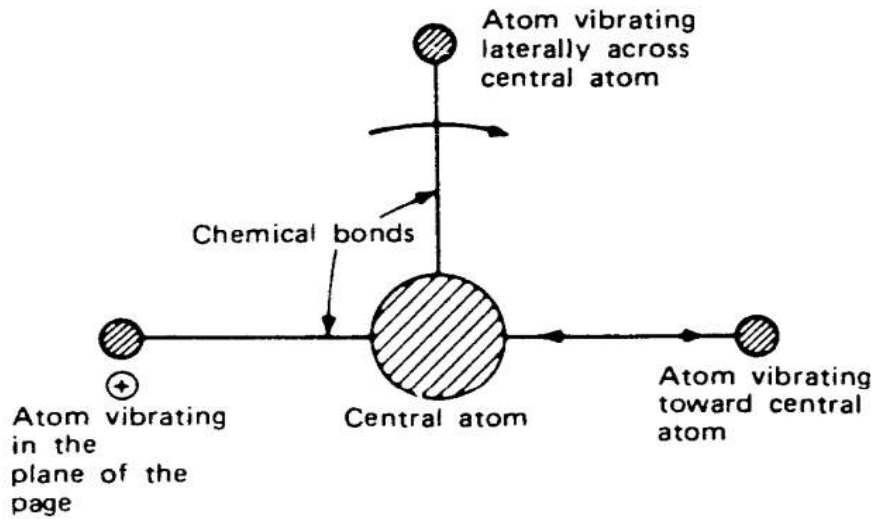


الاطوال الموجية للإشعاع الكهرومغناطيسي التي يجب امتصاصها لإحداث العديد من الانتقالات المسموح بها موضحة في الشكل التالي (مخطط طاقة غلاف التكافؤ للصوديوم)

## امتصاص الأشعة تحت الحمراء Infrared absorption

أشعة تحت الحمراء عمومًا ليست كافية لإحداث انتقالات إلكترونية ، ولكنها يمكن أن تحفز الانتقالات في حالات الاهتزاز والدوران المتعلقة بالحالة الإلكترونية للجزيئة. كما ان ليست جميع الجزيئات تُمتص في منطقة تحت الحمراء, حيث لكي يحدث امتصاص يجب ان يكون هناك تغير في عزم ثنائي القطب ( القطبية polarity )

لغرض الفهم الأساسي لهذا النوع من التحليل الطيفي الضوئي ، يمكن تصور الجزيئات كمجموعة من الأوزان (الذرات) مرتبطة ببعضها البعض بواسطة زنبركات (الأواصر الكيميائية).حيث يمكن أن تهتز الذرات تجاه بعضها البعض وبعيدًا عنها أو قد تنحني بزوايا مختلفة لبعضها البعض كما هو موضح في الشكل



حيث كل اهتزاز من هذا النوع له طاقة مميزة مرتبطة به. حالات الطاقة الاهتزازية المرتبطة بالاهتزاز الجزيئي مكتملة و التغييرات في الطاقة الاهتزازية للجزيئة مرتبطة مع امتصاص الطاقة الاشعاعية في منطقة الأشعة تحت الحمراء من الطيف. في حين أن امتصاص الأشعة تحت الحمراء يسبب تغييرات في اهتزازات جزيئة ، فإن الزيادة في طاقة الاهتزازات عادة ما تكون مصحوبة بزيادة الدوران الجزيئي.

لذا من الناحية العملية ، فإن امتصاص الأشعة تحت الحمراء يتوافق مع مجموعة من التغييرات في طاقات الدوران والاهتزاز في الجزيئة.

## الحسابات الكمية Quantitative Calculations

جزء الإشعاع الممتص الذي يمتص بواسطة محلول المادة المراد تحليلها يكون له علاقة كمية مع تركيز المحلول . هنا ، نعتبر ان المركبات نقية والمزيج ايضا نقى.

### النفاذية Transmittance $T$

هي نسبة قوة الشعاع الكهرومغناطيسي المارة خلال النموذج ( $P_T$ ) إلى قوة الاشعاع ( $P_0$ ) من مصدر طاقة معين

$$T = \frac{P_T}{P_0}$$

النسبة المئوية للنفاذية (%  $T$ ) Percent transmittance تساوي

$$= \frac{P}{P_0} \times 100\%$$

### الامتصاصية Absorbance

يمكن حساب الامتصاصية ( $A$ ) لمحلول معين من النفاذية بصيغة اللوغاريتم

$$A = -\log T = -\log \frac{P_T}{P_0} = \log \frac{P_0}{P_T}$$

وايضا يمكن حساب الامتصاصية لمحلول معين من النسبة المئوية للنفاذية

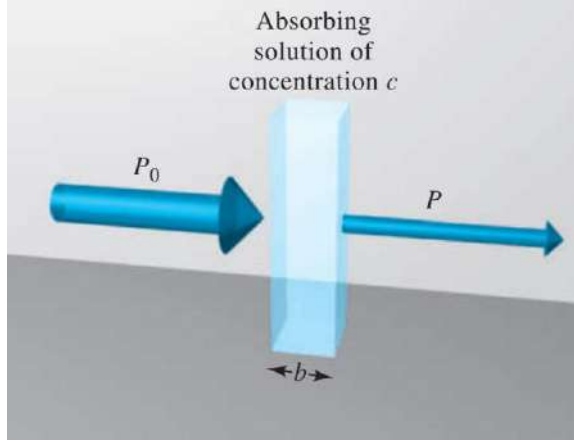
$$T = \frac{\%T}{100\%}$$

$$\begin{aligned} A &= -\log T \\ &= -\log \%T + \log 100 \\ &= 2 - \log \%T \end{aligned}$$

$$\%T = 10^{(2.00-A)} \quad \text{او}$$

الشكل ادناه يوضح نقصان شدة حزمة الاشعاع الاحادي monochromatic radiation بواسطة المحلول الذي يمتص الاشعاع. حيث يدل السهم الأكبر الموجود على ان قوة حزمة الاشعاع الساقطة ( $P_0$ ) على النموذج هي اكبر من قوة الاشعاع النافذ من المحلول ( $P$ ). كما ان طول مسار الضوئي path length للمحلول الذي يمتص الاشعاع يشار له  $b$  وتركيز concentration المحلول  $C$





### قانون بير Beer's law

هو العلاقة بين امتصاصية absorbance العينة للاشعاع وتركيز الأصناف التي تمتص الاشعاع (A = εbC) ويسمى ايضا بقانون الامتصاص absorption law او قانون بير – لامبرت Beer-Lambert law. او هو علاقة كمية الاشعاع الممتص مع التركيز.

### اشتقاق قانون بير

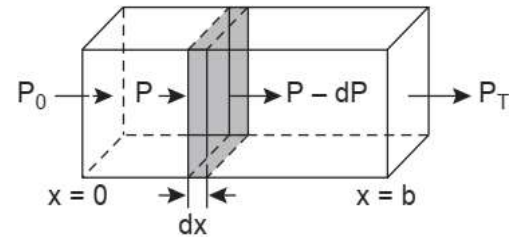
تم استخدام المعاملات في الشكل ادناه لاشتقاق قانون بير – لامبرت, عند امرار شعاع احادي نقي monochromatic radiation خلال طبقة رقيقة من نموذج سمكه dx يحث نقصان في قوة الاشعاع dP وهذا النقصان يتناسب مع سمك النموذج وتركيز المادة المراد تحليلها.

$$\frac{-dP}{P} = \alpha C dx$$

وبأخذ التكامل للطرفين

$$-\int_{P=P_0}^{P=P_T} \frac{dP}{P} = \alpha C \int_{x=0}^{x=b} dx$$

$$\ln\left(\frac{P_0}{P_T}\right) = \alpha b C$$



$$A = abC$$

حيث ان  $a$  ممتصية المادة المراد تحليلها analyte's absorptivity وحدة القياس  $\text{cm}^{-1} \text{conc}^{-1}$  وعند استخدام التركيز المولاري, فإن الممتصية تسمى بالمولارية ووحدة قياسها  $\text{cm}^{-1} \text{mol}^{-1} \text{L}$  والقانون هو

$$A = \epsilon b C$$

### ملاحظات على $\epsilon$ Molar absorptivity

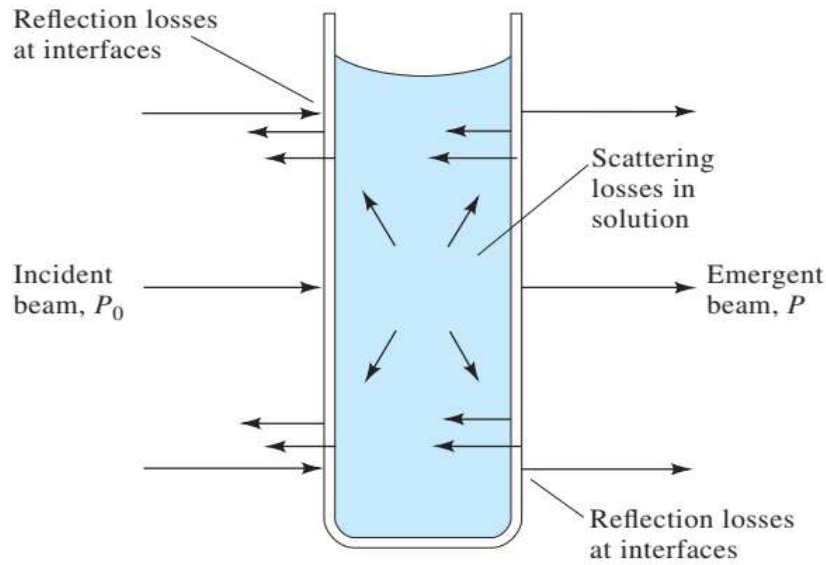
- الممتصية المولارية للأصناف الكيميائية عند أقصى امتصاص هي ميزة خاصة لهذا الصنف الكيميائي.
- تتراوح قمة الممتصيات المولارية للعديد من المركبات العضوية من 10 أو أقل إلى 10000 أو أكثر.

- بعض معدات الفلزات الانتقالية لديها ممتصيات مولارية من 10000 إلى 50000.
- قيم الممتصيات المولارية العالية مرغوب بها للتحليل الكمي لأنها تؤدي إلى حساسية تحليلية عالية.

### قياس الامتصاصية والنفذية Measuring Transmittance and Absorbance

يمكن حساب الامتصاصية والنفذية نظريا من المعادلات السابقة, اما عمليا فأن القياسات تضع المحلول المراد دراسته تحت تأثير عدة عمليات منها يخضع المحلول الى عملية انعكاس و استطارة للاشعاع الساقط  $P_0$  وهذا يسبب فقدان كمية منه وتحدث هذه العمليات بسبب جدران خلية النموذج وهذا الفقدان في الاشعاع الساقط يكون كبير في بعض الاحيان.

مثال: يتم فقد حوالي 8.5% من شعاع الضوء الأصفر عندما يمر عبر خلية زجاجية بسبب الانعكاس.



الشكل اعلاه يوضح الخسائر بسبب عمليات الانعكاس والتشتت عند قياس الامتصاصية او النفذية لمحلول موجود في خلية زجاجية glass cell نموذجية. حيث الخسائر بواسطة الانعكاس يمكن أن تحدث على جميع الحدود التي تفصل بين المواد المختلفة. في هذا المثال ، يمر الضوء عبر الوسائط التالية:

Air-glass, glass-solution, solution-glass, and glass-air

اما بخصوص الاستطارة او البعثرة Scattering فان الضوء يمكن ان يتبعثر في كل الاتجاهات من سطح الجزيئات في المذيب والجزيئات الكبيرة. هذه البعثرة تسبب المزيد من الفقدان اثناء مرور حزمة الاشعاع من خلال المحلول.

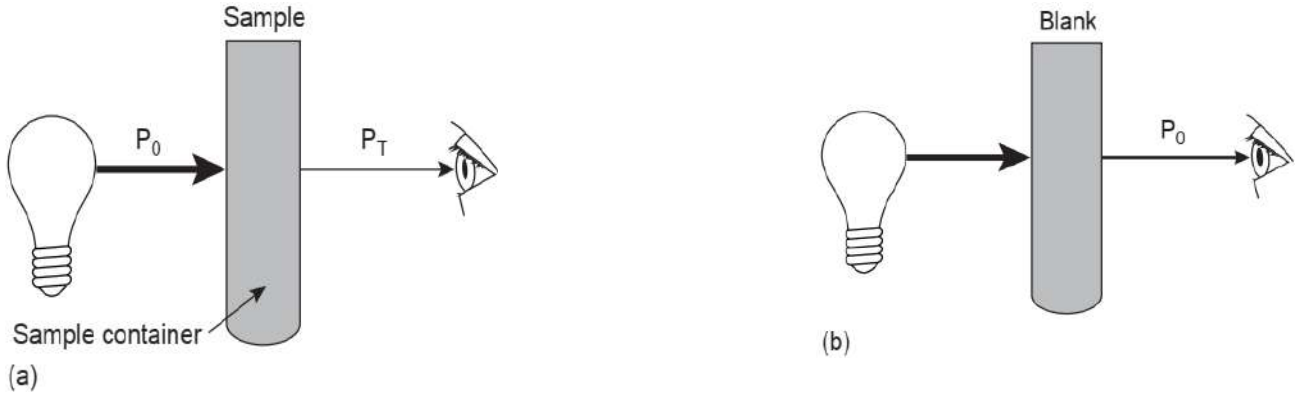
كيف يتم تفادي هذه الخسارة في مصدر الاشعاع الكهرومغناطيسي؟

يمكن تعويض هذه التأثيرات من خلال استخدام طريقة الخلب method blank حيث يتم مقارنة قوة حزمة الاشعاع النافذه عبر خلية تحتوي على محلول المادة المراد تحليلها مع قوة حزمة الاشعاع التي تنفذ من خلال خلية متطابقة مع الاولى و تحتوي فقط على المذيب ، أو كاشف خلب reagent blank.

بالتالي يتم الحصول على قيمة الامتصاصية العملية يقارب الامتصاصية الحقيقية للمحلول ، أي

$$A = \log \frac{P_0}{P} \approx \log \frac{P_{\text{solvent}}}{P_{\text{solution}}}$$

بسبب هذا التقريب الوثيق ، سيشير المصطلحان ( $P$ ) و ( $P_0$ ) من الآن فصاعدًا إلى قوة الحزمة التي مرت عبر الخلايا التي تحتوي على المذيب (أو محلول البلانك) والمحلول المراد تحليلها، على التوالي



(a) رسم تخطيطي يوضح امتصاص الإشعاع الذي يمر عبر عينة ؛  $P_0$  هي قوة الإشعاع من المصدر و  $P_T$  هي قوة الإشعاع النافذ من العينة.

(b) رسم تخطيطي يوضح إعادة تعريف  $P_0$  على أنه قوة الإشعاع المرسل بواسطة محلول الخلب، وتصحيح النفاذية في (a) لأي خسارة للإشعاع بسبب التشتت أو الانعكاس أو الامتصاص بواسطة خلية النموذج، والامتصاص بواسطة منشأ العينة sample's matrix

ما هو الهدف من اجراء قياس الامتصاص لمحلول الخلب؟

يمكن استخدام قانون بير بعدة طرق. يمكن حساب الممتصية لمولارية للاصناف الكيميائية اذا كان التركيز معلوم.

Example) A  $7.25 \times 10^{-5}$  M solution of potassium permanganate has a transmittance of 44.1% when measured in a 2.10-cm cell at a wavelength of 525 nm. Calculate (a) the absorbance of this solution and (b) the molar absorptivity of  $\text{KMnO}_4$ .

### Solution

$$(a) A = -\log T = -\log 0.441 = -(-0.356) = 0.356$$

$$= A/bc = 0.356 / (2.10 \text{ cm} \times 7.25 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}) \epsilon \quad (b)$$

$$= 2.34 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

يمكننا استخدام القيمة المقاسة للامتصاصية للحصول على التركيز إذا كانت الامتصاصية وطول المسار معلومين. مع ذلك ، فإن الامتصاصيات لها دور في بعض المتغيرات مثل المذيب وتركيب المحلول solution composition ودرجة الحرارة.

بسبب الاختلافات في الامتصاصيات مع تغير الظروف ، فليس من الجيد أبداً الاعتماد على قيم الامتصاصية من المصادر العلمية للتحليل الكمي. وبالتالي ، يتم استخدام محلول قياسي standard solution من المادة المراد تحليلها مذابة في نفس المذيب ودرجة حرارة مماثلة للحصول على الامتصاصية. ( نستخدم سلسلة من التراكيز , منحنيات المعايرة).

### تطبيق قانون بير لنماذج متعددة المكونات Applying Beer's Law to Mixtures

ينطبق قانون بير أيضاً على المحاليل التي تحتوي على أكثر من نوع واحد من المواد التي تمتص الأشعاع . شرط هذا التطبيق هو عدم وجود تفاعل بين الأنواع الماصة المختلفة ، فإن الامتصاصيات الكلية لنظام متعدد المكونات عند طول موجة منفرد هو مجموع الامتصاصيات لكل المكونات

$$A_{\text{total}} = A_1 + A_2 + \dots + A_n = \varepsilon_1 bc_1 + \varepsilon_2 bc_2 + \dots + \varepsilon_n bc_n$$

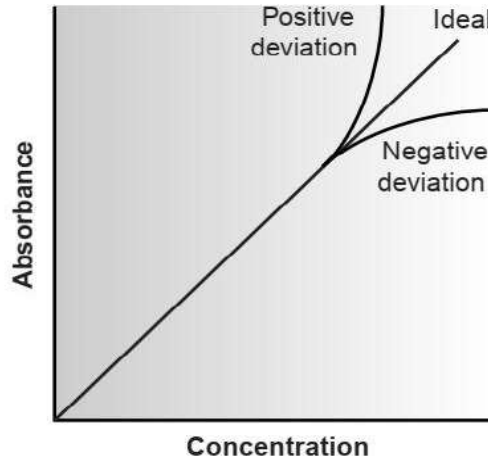
حيث ان الرقم اسفل الرمز يشير الى المكونات التي تمتص الأشعاع في المزيج.

$$A_m = \sum_{i=1}^n A_i = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i b c_i$$

(تجمع الامتصاصيات للمزيج إذا لم تتفاعل الاصناف الكيميائية التي تمتص الأشعاع )

### محددات قانون بير Limitations to Beer's Law

وفقا الى قانون بير, يجب ان تكون العلاقة خطية بين الامتصاصية وتركيز المادة المراد تحليلها في سلسلة من المحاليل القياسية. لكن, في معظم الحالات تكون منحنيات المعايرة غير خطية, هذه الانحرافات عن الخطية هي اما انراف سالب او موجب .



كثيرا ما نلاحظ الانحرافات عن التناسب الطردي المباشر بين الامتصاص والتركيز عند طول مسار  $b$  ثابت.

بعض هذه الانحرافات ، التي تسمى الانحرافات الحقيقية  $real\ deviations$  ، أساسية  $fundamental$  وتمثل قيودًا حقيقية على القانون. البعض الآخر نتيجة للطريقة التي نستخدمها لقياس الامتصاصية (الانحرافات الآلية  $instrumental\ deviations$ ) أو من التغييرات الكيميائية التي تحدث عندما يتغير التركيز (الانحرافات الكيميائية  $chemical\ deviations$ )

### الانحرافات الحقيقية (الاساسية) عن قانون بير Real Limitations to Beer's Law

تحدث عند التراكيز العالية حيث ان قانون بير يصف العلاقة بين الامتصاصية والتراكيز لمحاليل ذات تركيز مخفف.

- عند التراكيز التي تزيد عن  $0.01\ M$  يؤدي الى ان جسيمات المادة المراد تحليلها لا تتصرف بشكل مستقل, حيث ينتج عن هذا التصرف تأثيرات متبادلة بين مكونات المادة المراد تحليلها بسبب تركيزها العالي وهذه التأثيرات تؤدي لتغيير قيمة الممتصية المولارية.
- في بعض الاحيان تحتوي المحاليل المخففة التي تمتص الاشعاع على تراكيز عالية من اصناف اخرى خصوصا الالكتروليتات وبوجودها الواحدة بقرب الاخرى يؤدي الى تأثيرات متبادلة الكترولستاتيكية  $Electrostatic\ interaction$  وهذه التأثيرات ايضا تؤدي لتغيير قيمة الممتصية المولارية وبالتالي الخروج عن خطية العلاق بين الامتصاصية والتركيز.

### الانحرافات الكيميائية Chemical deviations

يحدث هذا النوع من الانحرافات عندما تخضع الاصناف الماصة للاشعاع الى تفاعل تجمع  $Association$  او تفاعل تفكك  $Dissociation$  او تفاعل مع مذيب وبالتالي نحصل على نواتج يمكن ان تمتص الاشعاع بشكل مختلف عن المادة المراد تحليلها.

مثال تفاعل دايكرومات البوتاسيوم مع الماء في وسط قاعدي يؤدي المذيب الى تكوين مركب جديد يمتص عن طول موجي يختلف عن الطول الموجي الذي يمتص عنده المادة المراد تحليلها (الدايكرومات)

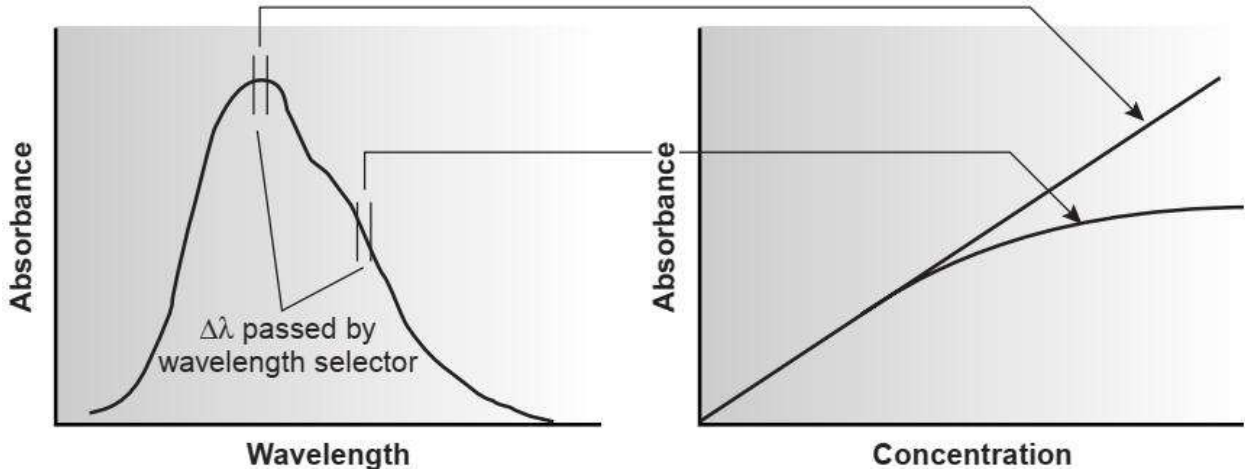

 $\lambda_1$ 
 $\lambda_2$ 

### الانحرافات الآلية Instrumental deviations

هناك نوعين من الانحرافات الآلية عن قانون بير

- استخدام شعاع غير نقي **Polychromatic Radiation** : يؤدي الى انحراف سالب عن قانون بير. حيث ان من المعروف ان قانون بير يكون قابل للتطبيق فقط عند استخدام شعاع احادي ( نقي) Monochromatic Radiation اي يتألف من طول موجي واحد.

الشكل ادناه يوضح تأثير الطول الموجي على خطية منحنى معايرة calibration curve قانون بير.



طيف الامتصاص لنموذج معين بأن

حيث ان اختيار طول موجي مناسب للعمل من طيف الامتصاص لنموذج معين من اجل بناء منحنى المعايرة يؤدي الى حصول خطية جيدة لمنحنى المعايرة. وان من الافضل العمل على طول موجي لحزمة الامتصاص العريضة من اجل قياس الامتصاصية.

- **الاشعاع الشارد Stray radiation** : هو اي إشعاع يصل إلى المكشاف والذي لا يتبع المسار الضوئي من مصدر الطاقة source of energy إلى المكشاف detector

ينشأ الإشعاع الشارد من عيوب داخل محدد الطول الموجي wavelength selector في الجهاز وهذا العيب يسمح للضوء الخارجي "بالانسرب leak" إلى الجهاز.

$$A = \log \frac{P_0 + P_{stray}}{P_T + P_{stray}}$$

يضيف الإشعاع الشارد مساهمة إضافية ( $P_{stray}$ ) إلى القوة الإشعاعية التي تصل إلى المكشاف ؛ وبالتالي بالنسبة للتراكيز الصغيرة من المادة المراد تحليلها ، يكون أصغر بكثير من  $P_0$  و  $P_T$  ، ولا تتأثر الامتصاصية بالإشعاع الشارد.

مع ذلك، في التراكيز العالية من المادة المراد تحليلها ، قوة الإشعاع الشارد  $P_{stray}$  لم تكون أصغر بشكل ملحوظ من  $P_T$  وتكون الامتصاصية المسجلة أقل من المتوقع. والنتيجة هي انحراف سلبي عن قانون بير

## أجهزة القياس الطيفي ومكوناتها

### Instrumentation for Spectrophotometry and its Components

#### يعرف القياس الضوئي Photometry

هو القياس الذي يشمل قياس الامتصاص والانبعث للإشعاع الكهرومغناطيسي .

اجهزة المقارنة المرئية وذلك للمقارنة بين امتصاص محلولين عن طريق العين المجردة مثل انابيب نسلر Nessler tubes ومقارن ديوبسك Dubescq comparator وان هذه الاجهزة تسبب خطأ قدره اكثر من ( $\pm 5\%$ ).

اجهزة القياس اللوني أو اجهزة القياس الضوئي حيث تحتوي هذه الاجهزة على المرشحات كمسيطرات الطول الموجي بالإضافة الى الخلايا الضوئية للكشف عن الامتصاص بدل من العين المجردة

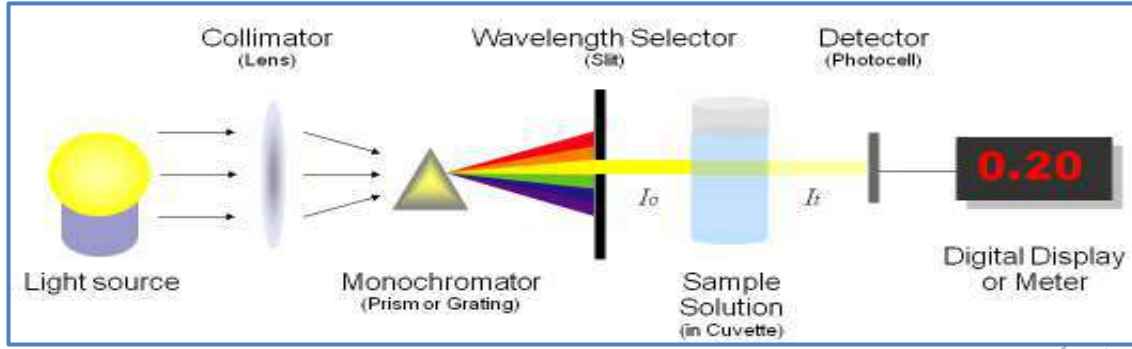
اجهزة القياس الطيفي Spectrophotometers التي تستخدم لدراسة امتصاص أو انبعث الإشعاع الكهرومغناطيسي كدالة للطول الموجي والتي من الممكن إستخدامها في المناطق مافوق البنفسجية والمرئية وماتحت الحمراء من الطيف الكهرومغناطيسي (هذه الاجهزة مشابهة لاجهزة القياس اللوني من حيث المكونات الاساسية الا أنها اكثر كفاءة من سابقتها في التحكم والسيطرة على الطول الموجي .

#### مكونات وتركيب اجهزة القياس الطيفي:

تستند طرائق القياس الطيفي على ظواهر الإمتصاص أو الانبعث أو التآلق أو الإستطارة. وبالرغم من وجود بعض الفروق في الأجهزة الخاصة بدراسة كل من هذه الظواهر من حيث التركيب أو الترتيب ، إلا إنها تتشابه من حيث المكونات الأساسية إضافة إلى إن الخصائص العامة للمكونات وعملها متشابهة بغض النظر فيما إذا استخدمت في المنطقة مافوق البنفسجية أو المرئية أو ماتحت الحمراء.

1. مصدر ثابت للطاقة الإشعاعية.
2. مسيطر على الطول الموجي (موحد اللون).
3. وعاء شفاف لوضع النموذج.
4. مجس (مكشاف) للإشعاع الذي يحول الطاقة الإشعاعية الى اشارة.
5. منظومة قراءة على شكل مقياس أو آلة تسجيل.





### مصادر الطاقة الإشعاعية Sources of Radiant Energy

تتكون مصادر الطاقة الإشعاعية من مواد تثار الى حالات طاقة عالية باستخدام التفريغ الكهربائي ذي فرق الجهد العالي أو عن طريق التسخين الكهربائي) وعند عودة هذه المواد الى حالتها الساكنة(الهامة) فإنها تبعث فوتونات ذات طاقة معينة ( $\Delta E$ ) تمثل الفرق بين حالتها الاثارة والسكون(الهمود).

**ان مصدر الطاقة الإشعاعية المثالي لقياسات الامتصاص يجب ان تتوفر فيه الشروط التالية :-**

1 - ان يبعث طيفا مستمرا يحتوي على جميع الاطوال الموجية في منطقة استخدامه.

2- ان يكون ذا شدة ثابتة ضمن مدى الطول الموجي برمتهمما يجعل كشفه وقياسه ممكناً (وللتغلب على اختلاف شدة الاشعاع للمصدر مع اختلاف الطول الموجي, صممت اجهزة تعطي حزمتين من نفس المصدر) تسمى (اجهزة ثنائية الحزمة) يتم فيها قياس شدة الإشعاع الساقط والنافذ في آن واحد ومقارنتهما آنيا.



أما أجهزة أحادية الحزمة فيلزم إستخدام مجهز قدرة مستقر .

### Sources of Ultraviolet Radiation المصادر المولدة لإشعاع ما فوق البنفسجية

#### 1- مصباح الهيدروجين (Hydrogen Lamp)

#### 2- مصباح الديتريوم (Deuterium lamp)

#### 3- مصباح تفريغ الزينون (Xenone)

مصباح الهيدروجين والديتريوم يصنعان من قطبين موضوعين في انبوب زجاجي محكم مجهز بشباك من الكوارتز ومملوء بغاز الهيدروجين أو غاز الديتريوم تحت ضغوط واطنة، وعند تسليط فرق جهد مستقر يحدث تفريغ كهربائي وتتهيج الكترونات في جزيئات الغاز لمستويات طاقة عالية وعند عودتها الى الحالة الهامدة تبعث إشعاعاً مستمراً في المنطقة

(160-375)nm .

أن مصابيح الهيدروجينية التي تعتمد على تسليط فولتية عالية (6000-2000 فولت) تكون اقطابها من الالمنيوم , اما التي فولتيها (40) فولت كافية للحصول قوس كهربائي بينهما فتكون اقطابها من فلز أو خويط لأكسيد ساخن .



يمتاز مصباح الديتريوم على نظيره مصباح الهيدروجين ببعثه اشعاعاً مستمراً ذا شدة اعلى تحت نفس الظروف .

#### 3- مصباح تفريغ الزينون (Xenon):

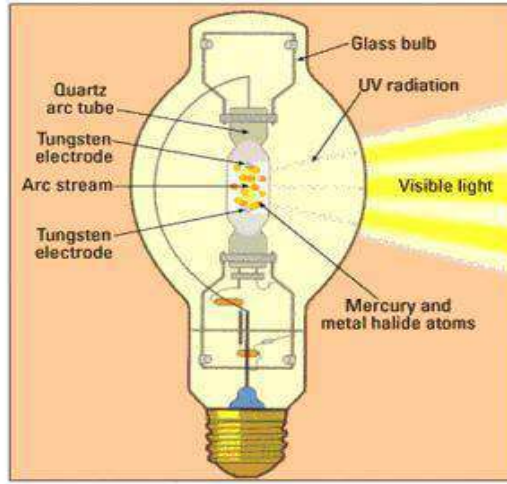
يمكن إستخدامه كمصدر لإشعاع ما فوق البنفسجية ، بالرغم من انه ينتج اشعاعاً ذو شدة عالية ، إلا انه ليس مستقراً مثل مصباح الهيدروجين كما انه يبعث اشعاعاً مرئياً قد يؤثر في تطبيقات ما فوق البنفسجية ، لهذه الاسباب فهو قليل الاستخدام .



### المصادر المولدة لإشعاع المنطقة المرئية

#### 1. مصباح خويط التنكستن

يعتبر خويط التنكستن الرخيص الثمن المصدر الشائع في المنطقة المرئية وتحت الحمراء القريبة. تعتمد الطاقة الإشعاعية من هذا المصدر على درجة حرارة خويط التنكستن، وفي هذا المصباح تصل درجة حرارة الخويط الـ (2870°k) التي تبعث عندها أشعة متصلة في المنطقة المحصورة بين (320-2500nm) ولكي نصل إلى هذه الدرجة الحرارية يتطلب استخدام جهاز طاقة يعمل بتيار مستمر ليسخن الخويط. أو يستخدم نضيدة لهذا الغرض.



#### 2. مصباح الزينون ومصدر قوس الكربون:

يعطي مصباح الزينون إشعاعاً ذا شدة عالية يشغل طيفاً مستمراً ضمن المنطقة (250-600)nm نتيجة مرور تيار كهربائي خلال جو من غاز الزينون. أما قوس الكربون فيولد إشعاعاً مرئياً أكثر شدة من مصباح التنكستن. كلاهما قليل الاستخدام مقارنة بمصباح التنكستن رغم أنهما يبعثان أشعاعاً ذا شدة عالية.

### المصادر المولدة لإشعاع ما تحت الحمراء

وهي تلك المصادر الشائعة الاستخدام في منطقة تحت الحمراء الوسطية المحصورة (2.5-50)µm: وهي عبارة عن اجسام صلبة خاملة تسخن كهربائياً إلى درجة حرارة بين (1800-1100)م° تقريباً.

المزايا: توجهها في الهواء نتيجة تسخينها كهربائياً من دون الحاجة إلى تغطيتها بغلاف خارجي  
قد يمتص إشعاع ما تحت الحمراء.

عيوب: تظهر أعظم شدة للإشعاع عند الأطوال الموجية القصيرة من هذه المنطقة ثم تتصل على الشدة لتصبح حوالي (1%) من قيمتها العظمى بالقرب من الطول الموجي  $15\mu\text{m}$ .

أولاً:- متوهج نيرنست :- ويتكون من إسطوانة مجوفة مصنوعة من مزيج من أكاسيد الأتربة النادرة مثل الزركونيوم والايثريوم والايربيوم حيث تسخن إلى 1500مئوي ويبعث اشعاعاً متصلاً ( $0.4-20\ \mu\text{m}$ ) **ويمتاز** هذا المصباح بشدة عالية ولكن **عيوبه** هي سرعة سخونته وتلفه .



ثانياً:- مصدر كلوبر:- عبارة عن اسطوانة قطرها حوالي 5ملم وطوله 50ملم مصنوع من كربيد السيلكون، ويبعث اشعاعاً متصلاً ( $1-40\ \mu\text{m}$ ) ويسخن إلى حوالي 1200مئوي. **يمتاز** هذا المصباح بثباته نسبة إلى متوهج نيرنست **إلا** أنه يحتاج إلى تبريد .



ثالثاً :- المصادر السلكية المتوهجة:- من أمثلتها مصدر النيكرام وهو عبارة عن سلك ملفوف بترافف شديد يسخن إلى 1100مئوي عن طريق تيار كهربائي، وكذلك مصدر الروديوم الذي هو سلك من الروديوم المسخن والمغلف بإسطوانة من السيراميك. **تمتاز** هذه المصابيح بأن شدتها أوطأ من نيرنست وكلوبر إلا أن عمرها أطول وغالباً ما تستخدم لأجهزة القياس الطيفية الرخيصة المعتمدة لأغراض التحليل الإعتيادية .



## مسيطرات الطول الموجي Wavelength Control

إن مصادر الإشعاع المستعملة تبعث إشعاعاً مستراً يغطي مدى واسعاً من الأطوال الموجية ، وحيث أن النموذج يمتص أطوالاً موجية محددة يصبح من الضروري عزل هذه الأطوال الموجية دون غيرها ، ويتم ذلك عملياً باستخدام مسيطرات الطول الموجي.

أن مسيتر الطول الموجي يقوم بتحكم في عرض حزمة الإشعاع المنبعثة من المصدر. ويفضل ان تكون حزمة ضيقة من الإشعاع أو اشعاع احادي اللون لأنها تعطي الفوائد التالية :-

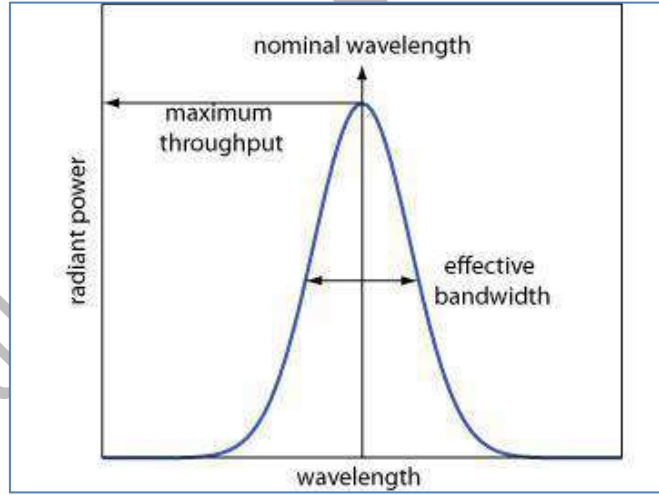
- 1- ازدياد مطاوعت القياسات الطيفية لقانون بيير وذلك لأن الاشعاع الممكن امتصاصه في هذه الحالة هو الذي سيتم قياسه فقط.
- 2- إستبعاد تأثير مداخلات العناصر الأخرى التي تمتص بعض الأطوال الموجية في حالة إستعمال حزمة عريضة.
- 3- باستخدام حزمة ضيقة من الاشعاع يمكن قياس ذروة الامتصاص وبهذا تزداد حساسية القياس .

هناك نوعان من المسيطرات على الطول الموجي هما :-

(1) المرشحات (Filters)

(2) موحّدات اللون Monochromators

(1) المرشحات (Filters) :- وهي التي تسمح بنفاذ اطوال موجية معينة في حين تمتص الاطوال الموجية الاخرى , وتوصف المرشحات بعرض الحزمة المؤثر ويعرف ((بأنه مدى الطول الموجي الذي صممه تكون النفاذية نصف قيمتها القصوى على الاقل وكلما قل عرض الحزمة المؤثر ازدادت كفاءة المرشح)).



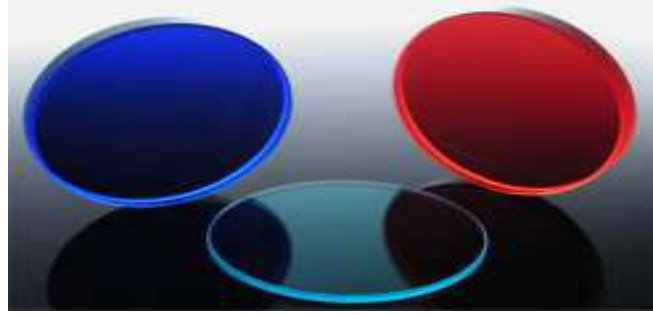
شكل يوضح عرض الحزمة المؤثر (النطاق) المؤثر لحزمة من الإشعاع.

والمرشحات نوعين اساسيين هما:-

1- مرشحات الامتصاص Absorption Filter

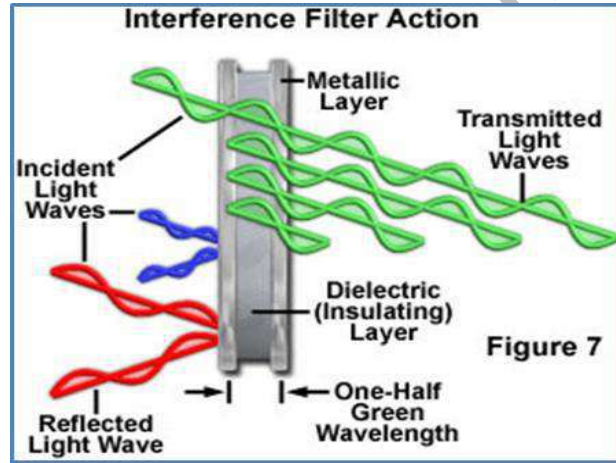
وتكون ملونة وتستخدم في المنطقة المرئية من الطيف وتصنع من قطع زجاجية ملونة أو من صبغة عالقة في الجلاتين المحصور بين صفائح زجاجية. تمتاز بمايأتي:

1. عرض الحزمة المؤثر لها يتراوح  $(20-250)\text{nm}$ .
2. أداؤها أقل من مرشحات التداخل.
3. تمتص جزءاً من الأشعة المطلوبة ولها نفاذية مقدارها 0.1 أو أقل عند قمة الحزمة.



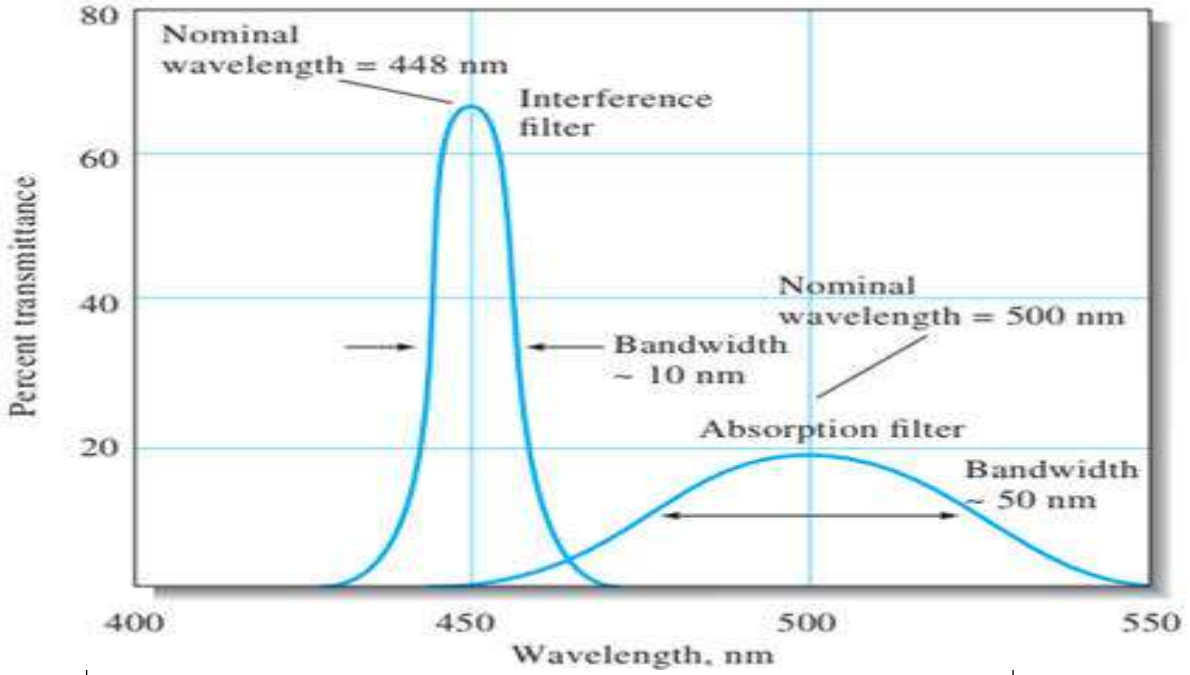
## 2- مرشحات التداخل Interference filters

هذه المرشحات تتكون من عدة طبقات من المواد العازلة (مثل الفضة) والمواد الشفافة (مثل فلوريد المغنيسيوم أو فلوريد الكالسيوم)، حيث يتم اختيار سمك الطبقات بحيث يتداخل الضوء في بعض الأطوال الموجية.  $10\text{nm}$ .



يعمل المرشح التداخلي بأن يطلى السطوح الداخلية لصفحتين من مادة معدنية شبه شفافة (مثل الفضة) ومن ثم يطلى على سطح الفضة طبقة من مادة عازلة شفافة مثل فلوريد المغنيسيوم أو فلوريد الكالسيوم، وتحصر الأفلام الثلاثة بين صفيحتي الزجاج لتكون مرشحاً تداخلياً يمتاز بما يأتي

1. أكثر تطوراً من مرشحات الإمتصاص.
2. تستخدم في المناطق الثلاثة (المرئية وما فوق البنفسجية وتحت الحمراء) بعد استخدام مواد التصنيع الملائمة لكل منطقة.
3. بإمكانها عزل حزم اشعاعية ضيقة نسبياً قد تصل في عرضها المؤثر  $10\text{nm}$ .
4. شفافيتها أكبر من مرشحات الامتصاص.



شكل يوضح مقارنة لعرض الحزمة المؤثرة والشفافية لمرشح إمتصاصي آخر تداخلي.

مايؤخذ على المرشحات المستخدمة كمسيطرات على الطول الموجي في أجهزة القياس اللوني:

1. عدم حساسيتها لكثير من الإمتصاصات نظراً لأنها تعزل حزمة إشعاعية عريضة نسبياً. ولذا لا يمكن إيجاد منحنى حقيقي للإمتصاص بما يقود إلى عدم تطابق قانون بيير .
2. الإمتصاص الظاهري لا يتغير مع التركيز فقط وإنما يتغير من جهاز إلى آخر.

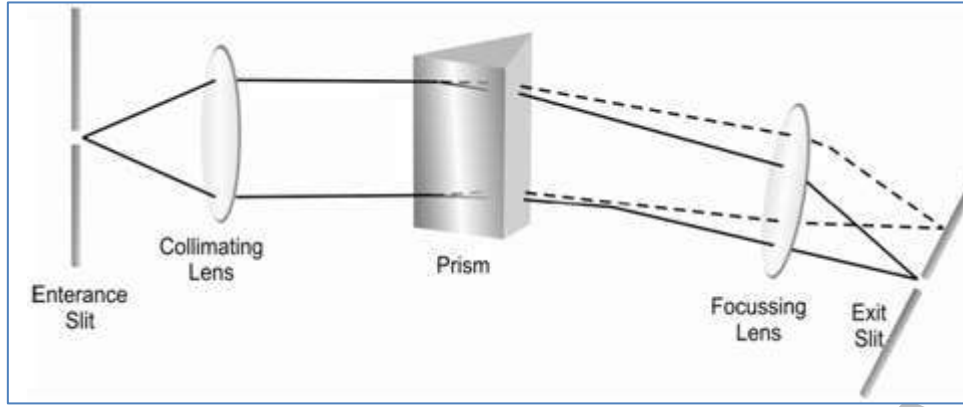
## (2) موحدات اللون Monochromators

وهو أداة يمكن بواسطتها عزل حزم مختارة ذات أطوال موجية محددة ويتم التحكم في عمله يدوياً أو أوتوماتيكياً .



مخطط لموحد لون موشوري





أن مكونات موحد اللون تشمل :-

- (1) شق دخول الإشعاع من المصدر.
- (2) وسيلة لتسديد الأشعة وتكون إما عدسة أو مرآة.
- (3) وسيلة لتفريق الإشعاع إلى أطوال الموجية الأساسية وهي إما موشور أو محرز.
- (4) عدسة أو مرآة تركيز بؤري.
- (5) شق لخروج الإشعاع المنفرد.

**\*\*** تثبت هذه الأجزاء داخل صندوق محكم لا ينفذ منه أو إليه إشعاع .

**ملاحظة :-** ان موحّدات اللون المستخدمة في أجهزة مافوق البنفسجية والمرئية وماتحت الحمراء تتشابه في التركيب الميكانيكي (اي لها نفس الأجزاء) إلا ان المواد التي تصنع منها سوف تعتمد على منطقة الطول الموجي المراد استخدامها فيها .

وبصورة عامة يجب ان تظهر المواد التي تصنع منها العدسات تغييراً طفيفاً لمعامل الإنكسار مع التردد، وهذا يقلل من الزيغ اللوني للإشعاع، وبالمقابل يكون عكس ذلك مع الموشير، (حيث ان التفريق يعتمد على معدل التغير لمعامل الإنكسار مع التردد. إن اختيار مواد مكونات موحد اللون يجب ان تتصف أيضاً بمقاومتها للتأثيرات الميكانيكية والجوية والأبخرة المختبرية.

تتمكن موحّدات اللون من عزل حزم لها عرض مؤثر يتراوح بين (0.1- 35nm) ويعتمد ذلك على عدة عوامل من أهمها :- نوع وشكل أداة التفريق وعرض شقي دخول وخروج الأشعة.

## (2) الموشور Prism

وهو أداة تقوم بفصل الإشعاع في (موحدّات اللون) إلى حزم ضيقة جداً ذات أطوال موجية محددة تكون خارجة منه بزوايا مختلفة . ولغرض الحصول على حزمة الإشعاع الضيقة (في الحقيقة يكون مركز هذه الحزمة هو الطول الموجي المطلوب) من شق الخروج ، يدور الموشور أي أن يتم توجيه الحزمة وتركيزها على شق الخروج لتنفذ منه وتسقط على وعاء الإمتصاص. ويصنع الموشور من مواد شفافة ، وإمكانية

استخدامه عملياً تتوقف على قابلية تشتيته (تفريقه) للإشعاع. ويوصف الموشور بأنه ذو تفريق عالي للحزم الموجية حينما تكون قيمة تشتيته الزاوي  $(d\theta / d\lambda)$  على اعظمها.



يمكن كتابة التشتت الزاوي على النحو الآتي:-

$$(d\theta / d\lambda) = d\theta / d\eta \cdot d\eta / d\lambda$$

حيث تمثل:

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

$d\eta / d\lambda$  : التغير في معامل الإنكسار مع الطول الموجي ويعتمد على مادة صنع الموشور.

أحسن تشتيت للموشور يكون قرب منطقة إمتصاصه، فمثلا ان سرعة الزيادة في معامل إنكسار الزجاج دون  $400\text{nm}$  يقابلها زيادة حادة في الإمتصاص التي تمنع إستخدام هذه المادة كمواشير دون  $350\text{nm}$ . وعلى نفس الأسس يتم انتقاء مادة الموشور الملائمة لموحداث اللون المستخدمة في مناطق مافوق البنفسجية والمرئية وماتحت الحمراء.

وتصنع المواشير في

**المنطقة مافوق البنفسجية** من مادة السليكا  $\text{SiO}_2$  والكوارتز (الصيغة المتبلورة للسليكا) وكذلك السليكا المنصهرة التي تسمح بنفاذ الإشعاع الى حدود  $200\text{nm}$ , كما إن هناك صنف ممتاز من السيليكا يسمح بنفاذ الإشعاع لغاية  $185\text{nm}$ .

**مافوق البنفسجية المفرغة** يستخدم الفلورايت  $(\text{CaF}_2)$ .

**أما في المنطقة المرئية وما تحت الحمراء القريبة** فتصنع من مادة الزجاج الصوان المحتوي في تركيبه على الرصاص.

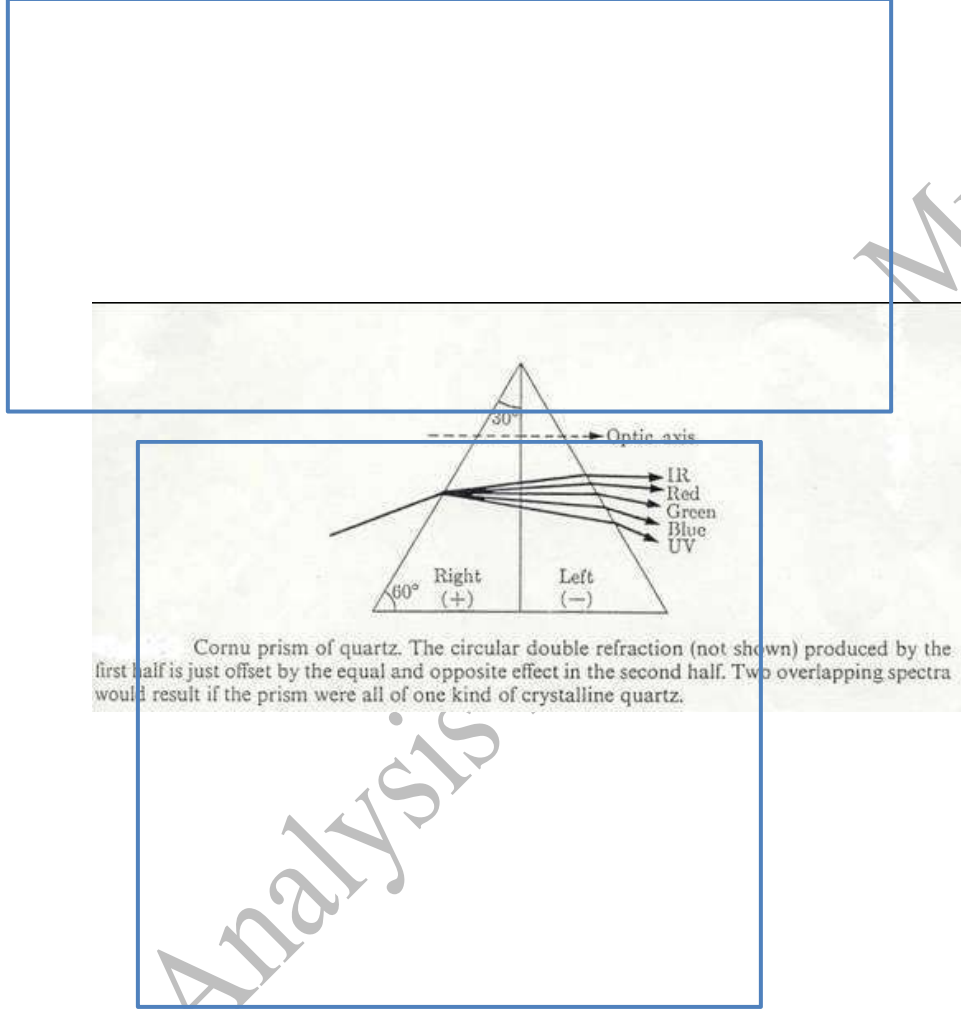
**منطقة ماتحت الحمراء** التي يزيد طولها الموجي عن  $(3\mu\text{m})$ .

تعتبر مواد ال  $\text{KBr}$  و  $\text{NaCl}$  و  $\text{CsBr}$  من المواد الملائمة لصناعة المواشير

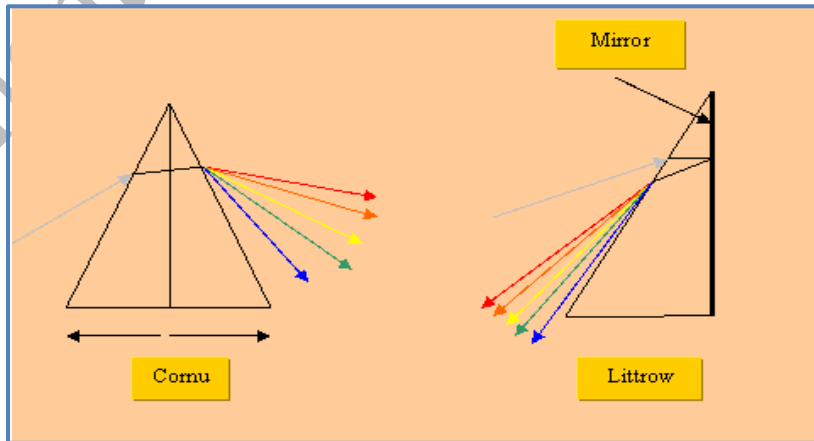
**يوجد نوعين من المواشير:-**



- 1- **موشور كورنو:-** هو موشور مصنوع من مادة الكوارتز ذي الزاوية  $60^{\circ}$  , احد نصفيه مصنوع من مادة الكوارتز ميامن (ذات فعالية بصرية +) ونصفه الاخر من الكوارتز مياسر(-) ويتم لصق جزئيه الموشور ببعضهما ذلك لاستبعاد استقطاب الاشعة المنبعثة.



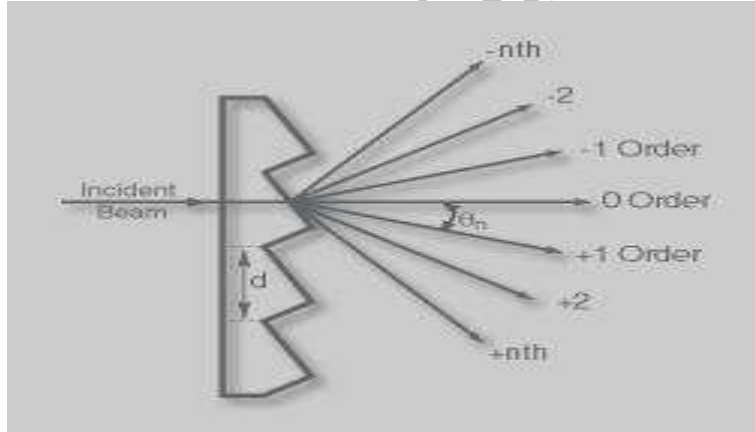
- 2- **موشور ليترو:-** وهو موشور ذي زاوية  $30^{\circ}$  مع مرآة في الخلف تعمل على امرار الاشعاع في باتجاهين وذلك بعكسه من وجه المرآة . (هي عاكس مطلي بالالمنيوم).



## (2) المحرز Grating

يستخدم المحرز بصورة شائعة كأداة تفريق، حيث يتألف المحرز من عدد من الاخاديد المستقيمة والمتوازية والمحفورة على سطح صقيل ويتطلب المحرز في صنعه مهارة ودقة عالية وهو غالي الثمن ويحتوي كل 1mm على (2000-6000) اخدود في المنطقة المرئية و**مافوق البنفسجية**، في حين يحتوي كل 1mm على (20-30) اخدود في المنطقة **ماتحت الحمراء**.

يخضع تفريق الأشعاع بواسطة المحززات الى قوانين التشتت المتعلقة بتقوية الإشعاع (التداخل البناء) وتحطيمه وإعتماد زاوية التفريق على الطول الموجي للإشعاع.



ويوجد نوعين من المحززات هما :-

- 1- **محرز نفاذ :-**  
حيث تكون نفاذا للأشعة الساقطة عليه وتكون الاخاديد فيه محفورة على سطح زجاجي أو اي مادة اخرى تسمح بنفاذ الاشعاع .
- 2- **محرز الانعكاسي :-**  
وهو اكثر شيوعا في الاستخدام من محرز النفاذ حيث ينعكس الاشعاع الساقط عليه ويصنع هذا المحرز بتحزيز سطح معدن لماع أو بواسطة تبخير فلم رقيق من الالمنيوم على سطح صورة طبق الأصل لمحرز.

ينتشتت الاشعاع الساقط على اي من الاخاديد في المحرز وينتشر بزوايا واتجاهات مختلفة يعبر عنها بالمعادلة الاتية :-

$$\lambda n = d (\sin i \pm \sin \Theta)$$

حيث ان :-

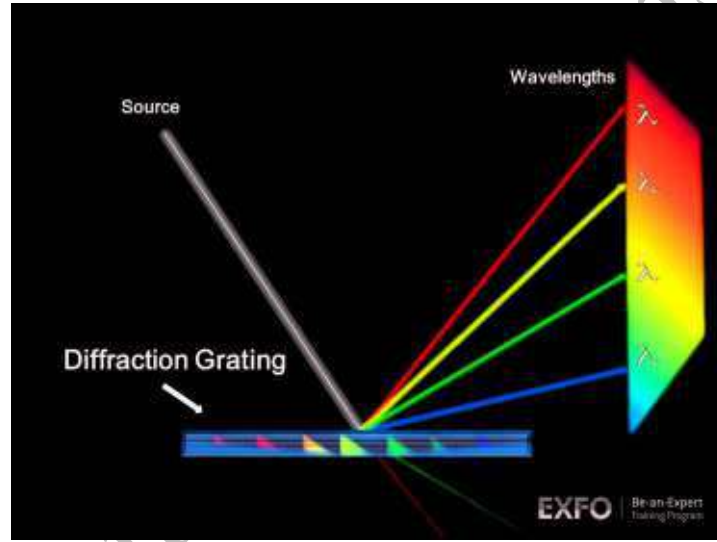
$d$  = المسافة بين اخدودين متتاليين.

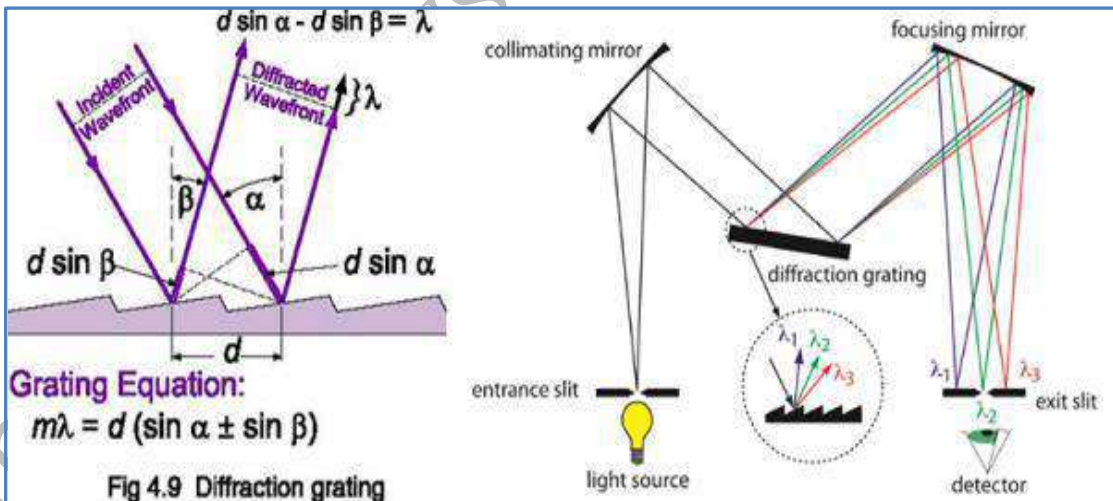
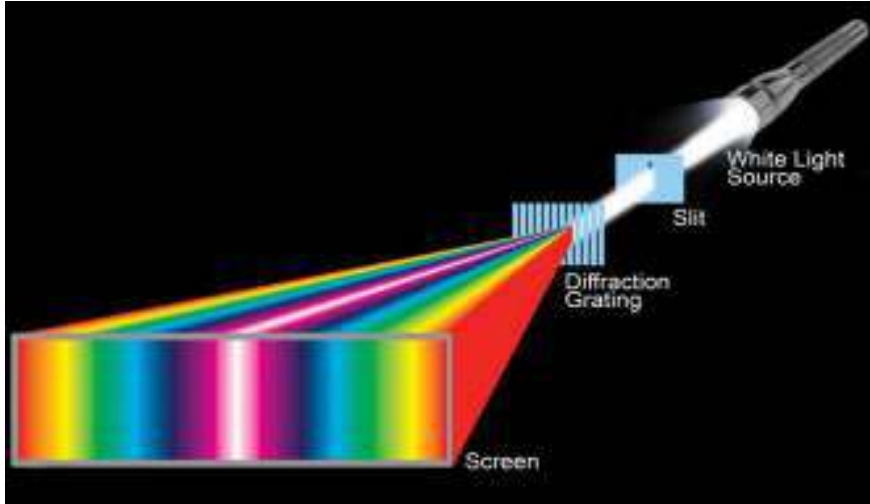
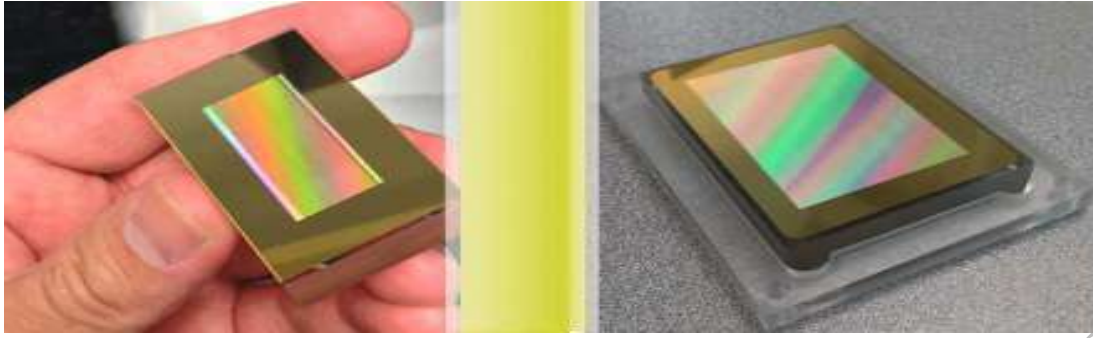
$n$  = رتبة الاشعاع وهو عدد صحيح.

$\lambda$  = الطول الموجي .

$i$  = زاوية سقوط الاشعاع .

$\theta$  = الزاوية التي يتفرق بها الاشعاع.





وتستعمل الإشارة السالبة (-) حينما يكون زاويتا السقوط للإشعاع وزاوية الانكسار على جانب واحد من العمود النازل على المحرز .

وعندما زاوية السقوط (i) = صفر فعندها تكون المعادلة:-

$$n\lambda = d \sin \Theta$$

يمكن التعبير عن قدرة المحرز على الفصل Resolution بالمعادلة:

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

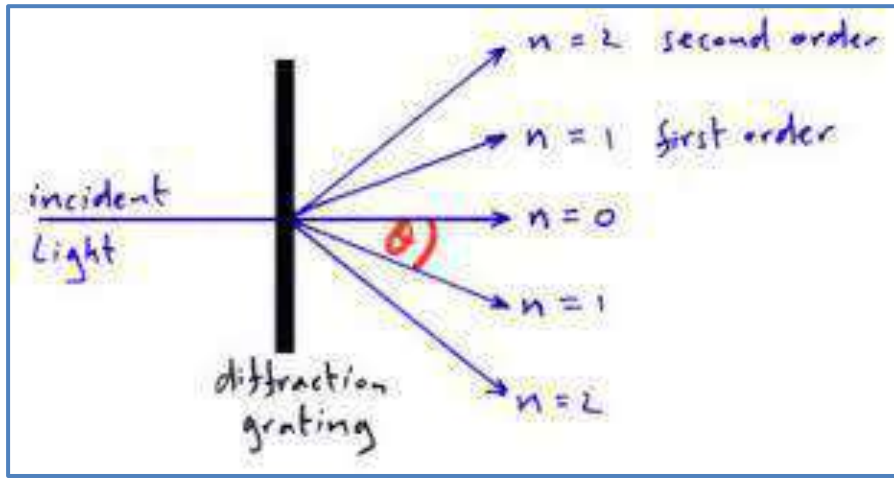
$R$  = قدرة المحرز على الفصل.

$\lambda'$  = معدل الطول الموجي للطولين الموجيين المفصولين.

$\Delta\lambda$  = الفرق بين الطولين الموجيين .

$N$  = العدد الكلي للاخاديد.

$n$  = رتبة الاشعاع وهو عدد صحيح.



مثلاً محرز التفريق الذي له (2000) أخدود في السنتيمتر الواحد سيفرق الأشعة الساقطة عمودياً على المحرز خلال زاوية تفريق ( $6^\circ$ ) بأطوال موجية تعطي بالعلاقة :

$$n\lambda = d \sin \theta$$

$$d = \frac{1}{\text{ع دالأخادي}}$$

$$d = \frac{1}{2000} = (5 \times 10^{-4}) \text{ cm}$$

$$\lambda = \frac{d \sin \theta}{n} = \frac{(5 \times 10^{-4})(\sin \theta)}{n}$$

$$\sin 6^\circ = 0.1045$$

وبذا فإن  $\lambda$  للرتبة الأولى ( $n=1$ ) ستكون مساوية الى :

$$\lambda = \frac{d \sin \theta}{n} = \frac{(5 \times 10^{-4})(0.1045)}{1} = 522.5 \text{ nm}$$

(n=2) ستكون مساوية الى:

$$\lambda = \frac{d \sin \theta}{n} = \frac{(5 \times 10^{-4})(0.1045)}{2} = 261.2 \text{ nm}$$

(n=3) ستكون مساوية الى:

$$\lambda = \frac{d \sin \theta}{n} = \frac{(5 \times 10^{-4})(0.1045)}{3} = 174.2 \text{ nm}$$

مثال: ما طول المحرز الذي يحتوي السنتمتر منه على 500 اخدود الذي يمكن عن طريقة عزل خطي الصوديوم D- 589.5 عن 589.0 للرتبة الأولى من الإشعاع؟

الحل:

طول المحرز = العدد الكلي للأخاديد/ عدد الأخاديد في سم الواحد

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

$$R = \frac{(589.0 + 589.5)/2}{(589.5 - 589.0)} = nN$$

$$R = \frac{(589.25)}{(0.5)} = 1178.5 = nN$$

وبما ان n=1

$$N = \frac{1178.5}{1} = 1178.5$$

$$\text{ط ل ال} = \frac{1178.5}{500} = \text{cm}2.356$$

## خلايا النموذج Sample Cells والمواد البصرية Optical Materials

يجب أن تكون الخلية التي تحتوي على العينة (عادة ما تكون محلولاً) شفافة في منطقة الطول الموجي التي يتم قياسها. تُستخدم المواد البصرية optics للمادة المصنوعة منها الخلية في تصميم اجهزة التحليل الطيفي لمناطق مختلفة من الطيف

الخلايا , العدسات والمرايا والنوافذ في محددات الطول الموجي, كل هذه المكونات في اجهزة التحليل الطيفي الضوئي يجب ان تكون شفافة للاشعاع ليتمكن من الوصول الى المكشاف.

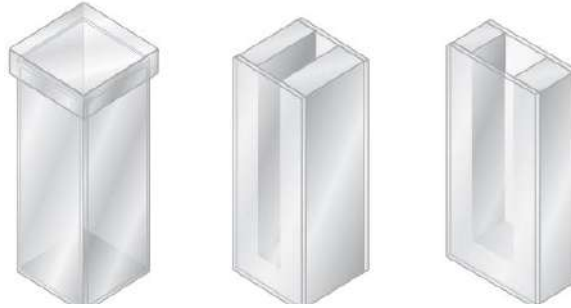
Cells for : UV—quartz, fused silica

Visible —glass, quartz

IR—salt crystals (KBr, NaCl, and AgCl) and polymeric materials

عادةً ما تكون الخلايا المستخدمة في اجهزة قياس الطيف المرئي والأشعة فوق البنفسجية عبارة عن cuvettes بطول 1 سم مع انه يمكن استعمال خلايا باطوال مسار pathlengths واحجام مختلفة>

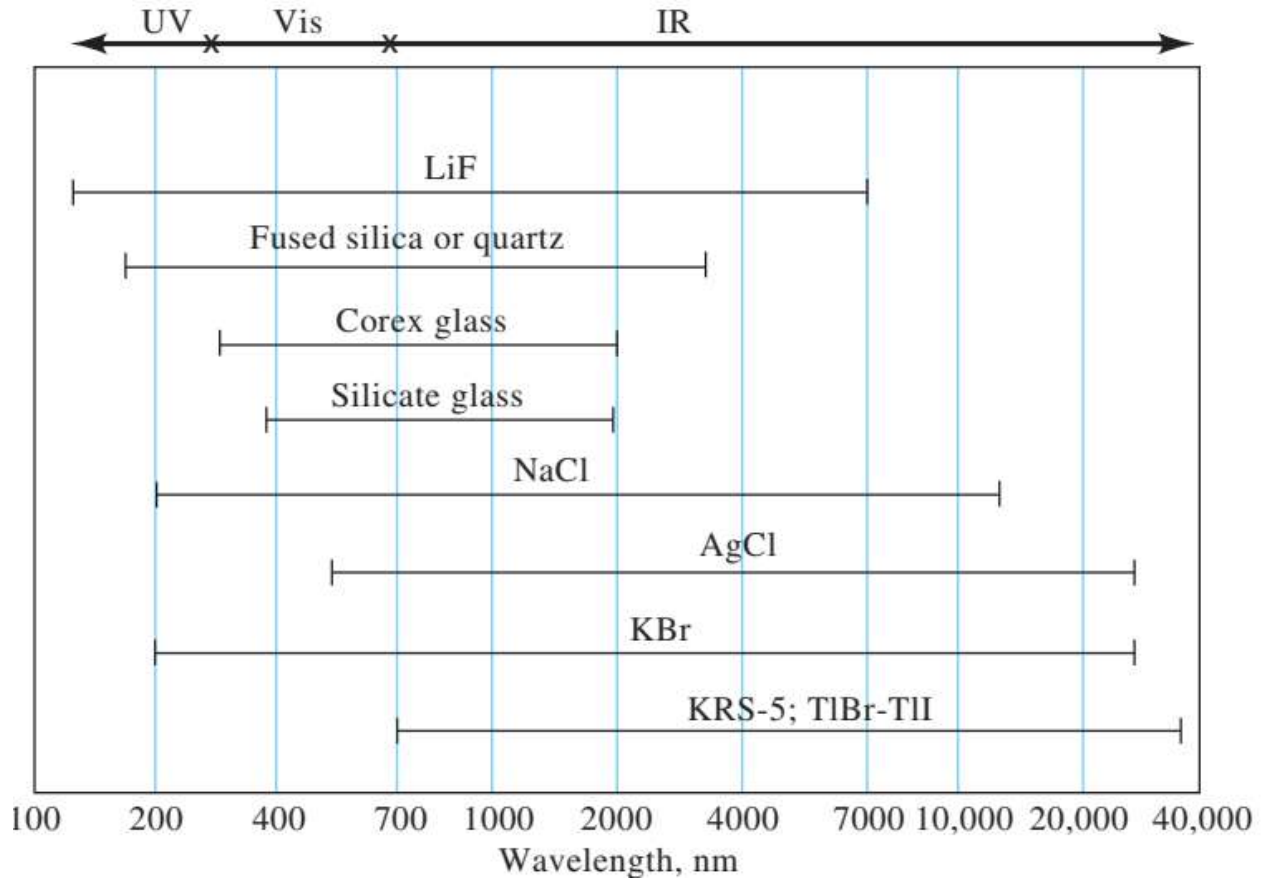
(المسافة الداخلية بين الجدران المتوازية ، وعادة ما تكون سماكة الجدران 1 مم ، مما ينتج عنه مقطع عرضي خارجي 12 × 12 مم)،



## خلايا أجهزة الأشعة تحت الحمراء infrared instruments

يتم استخدام أنواع مختلفة من الخلايا الأكثر شيوعاً هي خلية بها نوافذ من كلوريد الصوديوم. تتوفر الخلايا ذات السمك thickness الثابت لهذه الأغراض وهي الأكثر استخداماً.

المذيب يجب أن لا يهاجم نوافذ الخلية وبالتالي, يجب حماية خلايا كلوريد الصوديوم من رطوبة الجو (خزنها في المجففات desiccators) و من المذيبات. هذه الخلايا تتطلب صقلاً polishing دورياً لإزالة "الضباب" بسبب التلوث بالرطوبة. غالباً ما تستخدم نوافذ كلوريد الفضة للعينات الرطبة wet samples أو المحاليل المائية aqueous solutions وهي ناعمة وسهلة الخدش وتُغْمَق تدريجياً بسبب اختزال الضوء المرئي للفضة.



## المكشاف Detector

من اجل الحصول على معلومات تخص التحليل الطيفي يجب تقدير وقياس قوة الاشعاع النافذ و المنفلور او المنبعث ويستخدم لهذا الغرض اداة تسمى بالمكشاف وتقوم هذه الاداة بتحويل الكميات اعلاه الى كمية قابلة للقياس, ايضا ممكن ان تكون المتغيرات هي درجة حرارة او ضغط او pH .

يسمى المكشاف احيانا بمحول الطاقة Transducer او متحسس Sensor. اول مثال لمكاشيف التحليل الطيفي هو العين البشرية, ومن الامثلة المألوفة الاخرى هو مستوى الزئبق في المحرار وايضا الفلم الفوتوكرافي ومؤشر الميزان.

## خصائص المكاشيف

يمكن ان يستجيب المكشاف الى مستويات واطئة من طاقة الاشعاع وبعدها ينتج اشارة كهربائية يسهل تضخيمها وكذلك تملك الاشارة مستوى ضجيج Noise كهربائي واطئ. ايضا تكون الاشارة الكهربائية التي تنتجها المكاشيف دالة خطية لقوة الاشعاع P وحسب المعادلة التالية :

$$G = KP + K'$$

حيث ان G تمثل استجابة المكشاف بوحدة التيار او الفولتية او الشحنة.



K هي ثابت التناسب و K` تيار الظلام: وهو التيار الذي ينتج من محول الطاقة الإشعاعي عندما لا يصطدم الضوء بالمكشاف.

أغلب محولات الطاقة تُظهر استجابة ثابتة و ضعيفة من K` والتي تكون فيها الاستجابة عالية من تيار الظلام يتم تجيزها عادتاً بدائنة كهربائية او برنامج حاسوب ل طرح K` تلقائياً, تصبح المعادلة

$$G = KP$$

### اختيار المكشاف المناسب في أجهزة التحليل الطيفي:

يعتمد اختيار المكشاف على الطول الموجي ذات الاهتمام. مثلاً

Detectors for:

UV—phototube, photomultiplier tube (PMT), silicon diode array, charge coupled device CCD array

Vis—phototube, photomultiplier tube (PMT), silicon diode array, CCD array

IR—thermocouples, Pyroelectric, bolometers, thermistors, InGaAs diode array

## مكاشيف أجهزة التحليل بالأشعة المرئية فوق البنفسجية UV-Vis Detectors

### (1) الأنابيب الضوئي phototube

وهو شائع الاستخدام للقياس في منطقة الأشعة فوق البنفسجية والمناطق المرئية. يتكون هذا من كاثود له القدرة على ان يبعث ضوء photoemissive cathode وأنود.

حيث ان نوع الاشارة الخارجة هي تيار كهربائي و قد يتكون الجهد الذي يطبق من مصدر خارجي من عشرات الفولت إلى عدة آلاف ، اعتماداً على الأنبوب . عندما يضرب الفوتون الكاثود ، ينبعث إلكترون وينجذب إلى الأنود ، مما يتسبب في تدفق التيار الذي يتم قياسه.

تعتمد استجابة المادة الباعثة للضوء في الكاثود على الطول الموجي, في ادناه تم ذكر مواد كاثود ضوئي مختلفة:

### :Ag-O-Cs

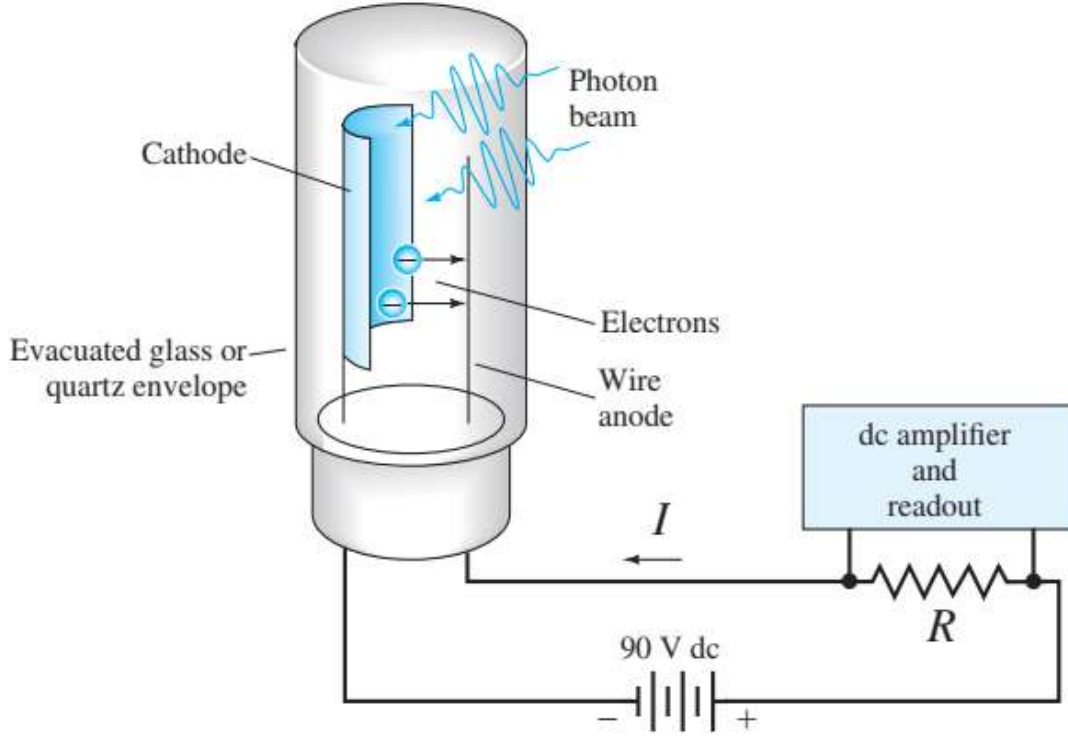
هذه واحدة من أقدم مواد الكاثود الضوئي وتستجيب للاطوال الموجية من 300 إلى 1200 نانومتر. ويُظهر انبعاثات تيار يسمى بتيار الظلام dark current , حيث يقتصر الاستخدام الحالي لهذا النوع في مدى تحت الحمراء القريبة IR- Near ومزود بكاثود ضوئي مبرد لتقليل تيار الظلام.

### : GaAs(Cs)

سيزيوم المنشط بالكالسيوم-زرنيخ و يستجيب هذا الكاثود الضوئي لمدى واسع من الاطوال الموجية 300 to nm

### : Multialkali (Na-K-Sb-Cs)

هذا له استجابة طيفية واسعة من منطقة الـ UV الى NIR مع حساسية عالية . يستخدم على نطاق واسع في اجهزة قياس الطيف الضوئي spectrophotometers ذات الحزم العريضة

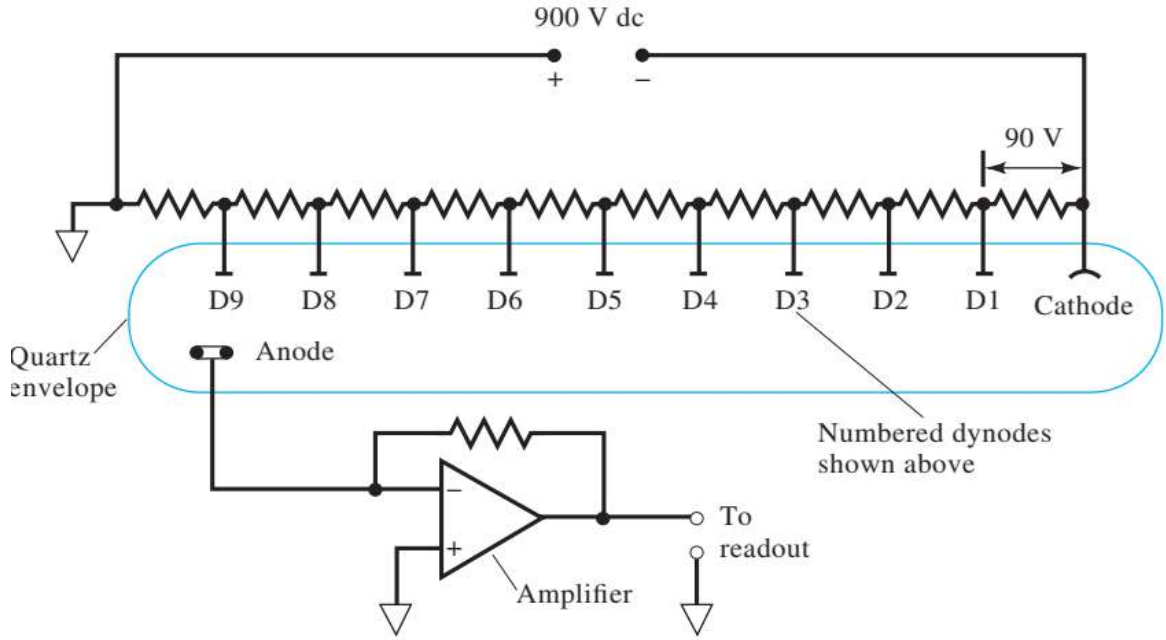


### انبوب المضخم الضوئي (PMT) photomultiplier tube

تعد الأنابيب المضاعفة الضوئية من أكثر أنواع محولات الطاقة استخدامًا على نطاق واسع للكشف عن الأشعة فوق البنفسجية / المرئية. ايضاً نوع الاشارة الخارجة هي تيار كهربائي و استجابته تنتج من التأثير الكهروضوئي وهو ,PMT, أكثر حساسية من الأنبوب الضوئي .

الميزة الرئيسية للمضاعفات الضوئية هي التضخيم الداخلي. يتم إنتاج ما يقرب من  $10^6$  إلى  $10^7$  من الإلكترونات عند الأنود لكل فوتون يصطدم بالكاثود الضوئي لأنبوب المضاعف الضوئي (PMT) .

يتألف الـ PMT من photoemissive cathode مشابه للكاثود الضوئي في الأنبوب الضوئي حيث تنبعث الإلكترونات عند التعرض للإشعاع. ومع ذلك، يحتوي PMT على سلسلة من الأقطاب الكهربائية تسمى الديودات dynodes بدلاً من سلك انود منفرد



### (3) مكاشيف الصمام الثنائي Diode-Array Detectors

اصبحت الصمامات الضوئية للسيليكون Silicon photodiodes مهمة مؤخرًا لأنه يمكن تصنيع 1000 أو أكثر جنبًا إلى جنب على شريحة سيليكون صغيرة واحدة يبلغ عرض الصمامات الفردية حوالي 0.02 مم فقط .

مع وضع واحد أو اثنين من diode-array detectors على امتداد المستوى البؤري لموحد اللون monochromator ، يمكن مراقبة جميع الأطوال الموجية التي تم تمريرها في وقت واحد ، مما يجعل التحليل الطيفي عالي السرعة ممكنًا.

### ( 4 ) المكشاف الضوئي مزدوج الشحنة Charge Coupled Device (CCD) photosensor

نادرًا ما تستخدم مكاشيف الـ CCD عنصر فردي ؛ يتم استخدامها دائمًا تقريبًا كمصفوفات arrays . تُستخدم المصفوفة الخطية في أجهزة الفاكس والماسحات الرقمية digital scanners ، بينما تُستخدم مصفوفة ثنائية الأبعاد لاستشعار الصور في الكاميرات الرقمية. يُشار إلى المستشعرات الفردية على أنها عناصر أو وحدات بكسل pixels ، ومن هنا جاءت تسمية الكاميرات على أنها تحتوي على مستشعر 5 megapixel

يتم تحويل شدة الضوء الساقط على جهاز الاستشعار sensor إلى كميات مكممة (رقمية digital) من الشحنة الكهربائية. و تتم قراءة الشحنات في فترات زمنية منفصلة (على طول صف من وحدات الاستشعار) بالتالي ، فإن CCD هو جهاز غير مترابط مع الزمن ،

مثلًا يتم أخذ عينات من إشارة الضوء على فترات زمنية منفصلة ؛ ومع ذلك ، يمكن أن يكون الفاصل الزمني قصيرًا جدًا.

يتراوح استخدام linear CCD arrays كمكاشيف في اجهزة قياس الطيف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية (UV-Vis) الرخيصة الثمن والمتوسطة والتي توفر حساسيات تنافس تلك الموجودة في PMT

## مكاشيف أجهزة التحليل بالأشعة تحت الحمراء IR Detectors

وتسمى بالمكاشيف الحرارية Thermal Detectors يتألف الكاشف الحراري من سطح أسود صغير يمتص الأشعة تحت الحمراء ويزيد درجة الحرارة نتيجة لذلك.

وتستخدم للكشف عن اشعة تحت الحمراء بقياس ارتفاع درجة الحرارة لمواد حساسة حراريا حيث ان ارتفاع درجة الحرارة يتم تحويله إلى إشارة كهربائية يتم تضخيمها وقياسها .

تحت أفضل الظروف ، تكون التغيرات في درجة الحرارة ضئيلة للغاية ، حيث تصل إلى بضعة أجزاء من الألف من الدرجة المئوية.

تتفاهم صعوبة القياس بسبب الإشعاع الحراري من المحيط ، والتي هي دائما مصدر محتمل للادقة. ولتقليل تأثيرات إشعاع الخلفية background radiation ، أو الضوضاء noise ، توضع أجهزة الكشف الحراري في مكان خالي تماما من هذه التأثيرات وتتم حمايتها بعناية من محيطها.

ولتقليل تأثيرات هذه الضوضاء الخارجية بشكل أكبر ، وذلك بجعل عمل حزمة الاشعاع بالتناوب بين أقصى شدة وشدة صفر بواسطة قرص مشقوق دوار ، يسمى chopper ، يتم إدخاله بين مصدر الطاقة والمكشاف.

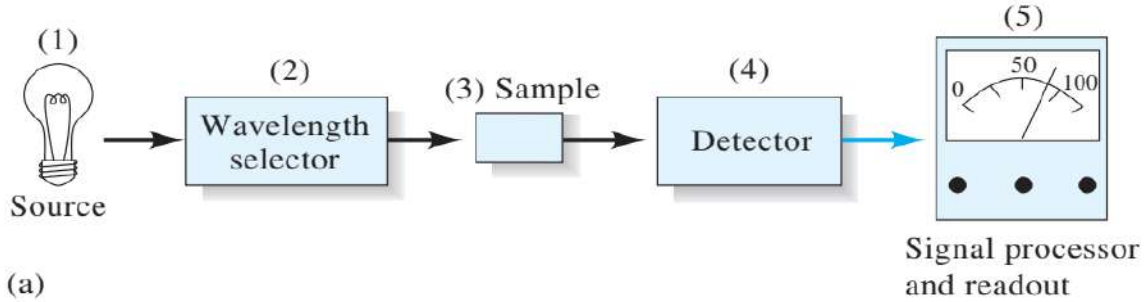
## Pyroelectric detectors

يتم تصنيع المكاشيف الكهروحرارية من بلورات المواد الكهروحرارية ، مثل تيتانات الباريوم barium titanate. تنتج البلورة المحصورة بين زوج من الأقطاب الكهربائية جهدا يعتمد على درجة الحرارة عند تعرضها للأشعة تحت الحمراء. تستخدم هذه المكاشيف في أجهزة IR spectrometers ولا سيما Fourier IR- transform (FT-IR)

## UV/visible Molecular Absorption Spectrometry

### قياس طيف الامتصاص الجزيئي للأشعة المرئية/ فوق البنفسجية

بصورة عامة، يكون ترتيب المكونات المختلفة لاجهزة التحليل الطيفي الضوئي المستخدمة في قياسات الامتصاصية بالشكل التالي.



نلاحظ أن إشعاع المصدر الذي يتم اختيار طول موجي يمر من خلال النموذج ، ويتم قياس الإشعاع النافذ بواسطة الكاشف / وحدة معالجة الإشارة / القارئ. في بعض الأجهزة ، يكون موضع وعاء النموذج ومحدد الطول الموجي بالعكس مثل اجهزة الاشعة تحت الحمراء.

حسب الرسم التخطيطي اعلاه، يعتبر مصدر الطاقة المكون الاساسي في اجهزة الامتصاص وهذه الاجهزة تعتمد على ثلاثة انواع من مناطق الطيف الكهرومغناطيسي كمصدر للطاقة وهي كالتالي:

منطقة طيف الاشعة فوق البنفسجية (180-380) nm، منطقة طيف الاشعة المرئية (380-780) nm و منطقة طيف الاشعة تحت الحمراء (0.78-50) μm مايكرومتر.

### Instrument Designs for Molecular UV/Vis Absorption

في كثير من الأحيان يجب على المحلل أن يختار ، من بين عدة أجهزة ذات تصميم مختلف ، الأداة الوحيدة الأنسب لتحليل معين. في هذا المحاضرة ، ندرس بعض الأنواع المختلفة من الأجهزة المستخدمة في التحليل الطيفي للامتصاص الجزيئي ، مع التركيز على مزاياها ومحدداتها. يتم تناول طرق إدخال العينة أيضًا في المحاضرات القادمة.

تستخدم عدة مصطلحات شائعة لوصف الاجهزة حسب نوع المكونات الاساسية لها : وهي على نوعين, فوتوميتر و سبكتروفوتوميتر. وتوصف اجهزة UV/Vis Absorption البسيطة منها بأجهزة احادي الحزمة ونوع اخر اكثر تطور يسمى ثنائي الحزمة

#### اولاً: اجهزة الاشعاع منفرد الحزمة Single beam instruments

وفيها يمر الإشعاع من المرشح أو موحد اللون إما من خلال الخلية المرجعية (البلانك) أو خلية العينة قبل اصطدامه بالمكشاف.

## ثانياً: أجهزة الإشعاع مزدوج الحزمة Double beam instruments

يوجد نوعين من مزدوج الحزمة: النوع الاول, double-beam-in-space instrument والنوع الثاني من مزدوج الحزمة double-beam in-time instrument

### 1- الفوتوميتر Photometer (مقياس الضوء)

جهاز بسيط لقياس الامتصاصية تُستخدم فيه مرشحات الامتصاص أو التداخل لتحديد الطول الموجي اللازم للقياس.



تتميز أجهزة الفوتوميترات بمزايا البساطة والصلابة والتكلفة المنخفضة. تستخدم أجهزة الفوتوميترات غالباً للتحليل في المنطقة المرئية فقط. تُستخدم أيضاً كمكاشيف في أجهزة الكروموتوكرافيا والترحيل الكهربائي والحقن الجرياني. يمكن الحصول على هذه الأجهزة من نوع احادي الحزمة وثنائي الحزمة single and double-beam

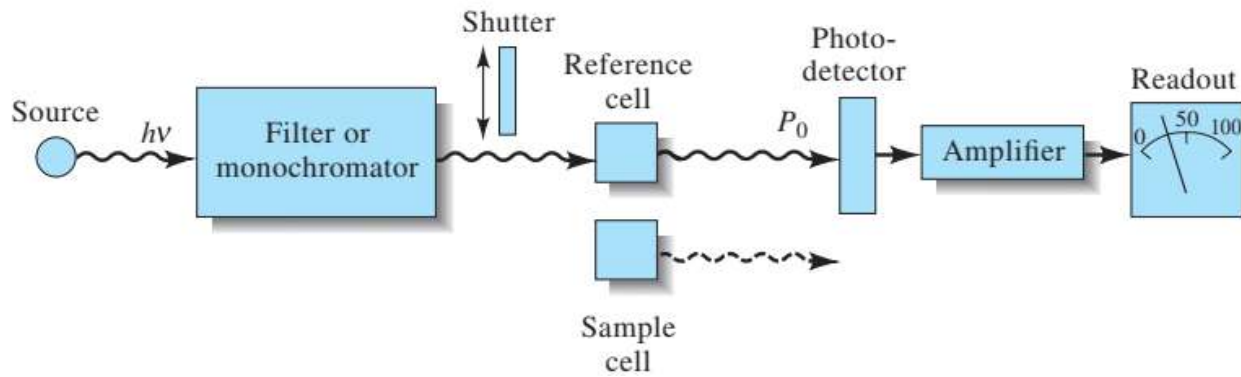
### 2- السبكتروميتر Spectrometer (مقياس الطيف)

هو أداة طيفية تستخدم موحد اللون Monochromator أو متعدد اللون Polychromator جنباً إلى جنب مع مكشاف لتحويل شدة الإشعاع إلى إشارات كهربائية.

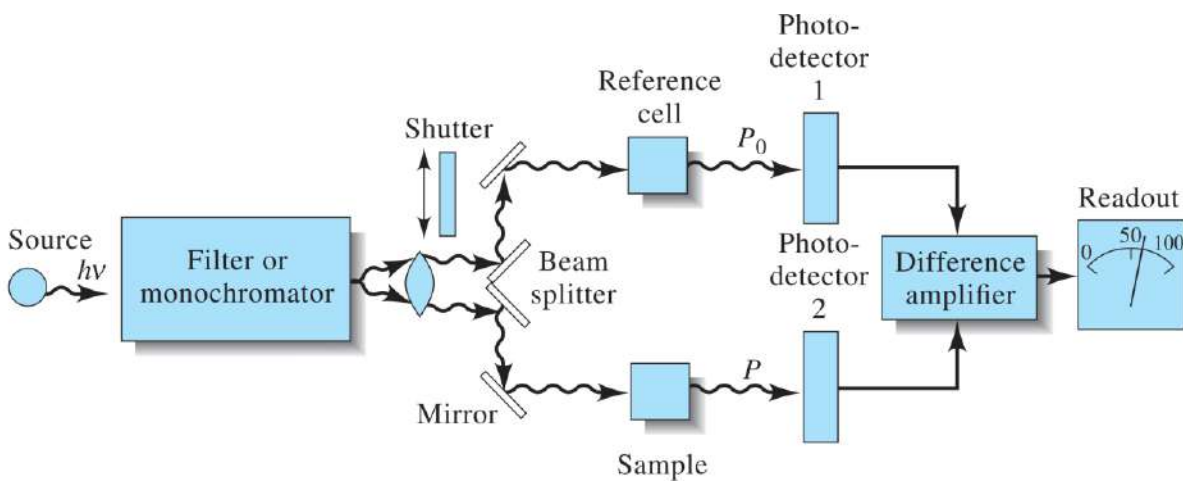
### 3- السبكتروفوتوميتر Spectrophotometer (مقياس الطيف الضوئي)

جهاز لقياس الامتصاصية بحيث يستخدم موحد اللون لتحديد الطول الموجي. و مقاييس الطيف الضوئي (سبكتروفوتوميترات) هي سبكتروميترات spectrometer تسمح بقياس النسبة للقوى الإشعاعية لحزمتين ، وهو مطلب لقياس الامتصاصية.

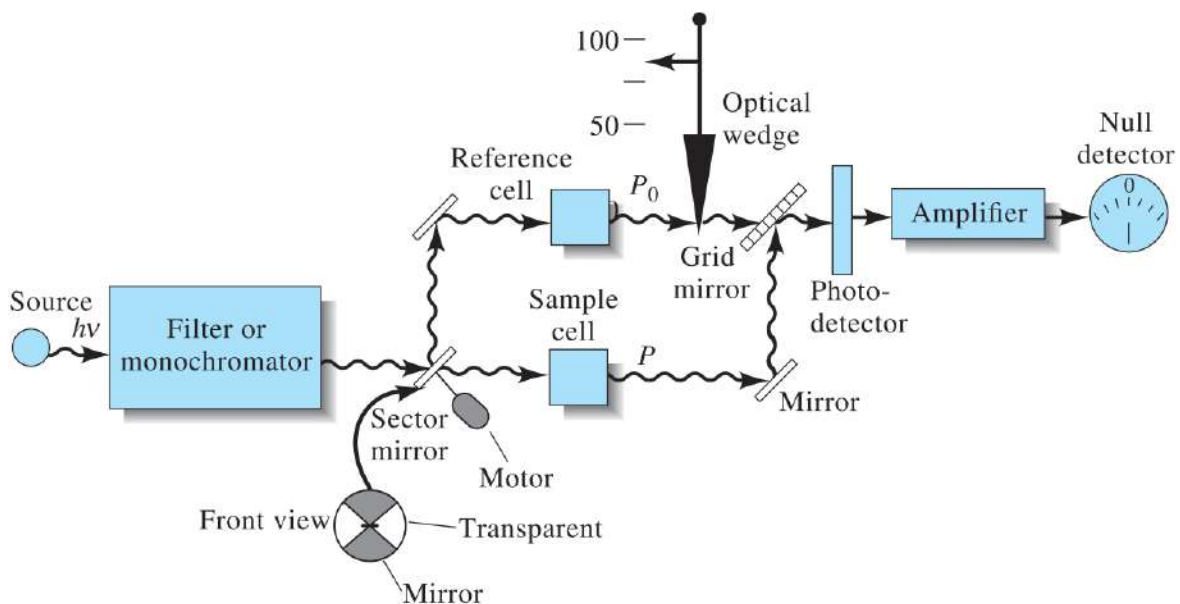
توفر السبكتروفوتوميترات ميزة كبيرة تتمثل في إمكانية تغيير الطول الموجي المستخدم باستمرار ، مما يجعل من الممكن تسجيل أطيف الامتصاص absorption spectra. تغطي معظم أجهزة الاسبكتروفوتوميترات مناطق الأشعة فوق البنفسجية المرئية وأحياناً منطقة الأشعة تحت الحمراء القريبة. يمكن الحصول على هذه الأجهزة من نوع احادي الحزمة وثنائي الحزمة single- and double-beam



تصميم الـ photometers and spectrophotometers البسيطة (احادية الحزمة) حيث ان منظومة اختيار الطول الموجي في الـ photometers هي المرشحات بينما في الـ spectrophotometers



الشكل اعلاه , يوضح تصميم الـ photometers and spectrophotometers ثنائية الحزمة من نوع double-beam-in-space instrument. وفيه يتم تقسيم الإشعاع الصادر من المرشح أو موحد اللون إلى حزمتين تمران في نفس الوقت عبر الخلايا المرجعية والعينة قبل أن تصطدم بزوج من المكاشيف المتطابقة





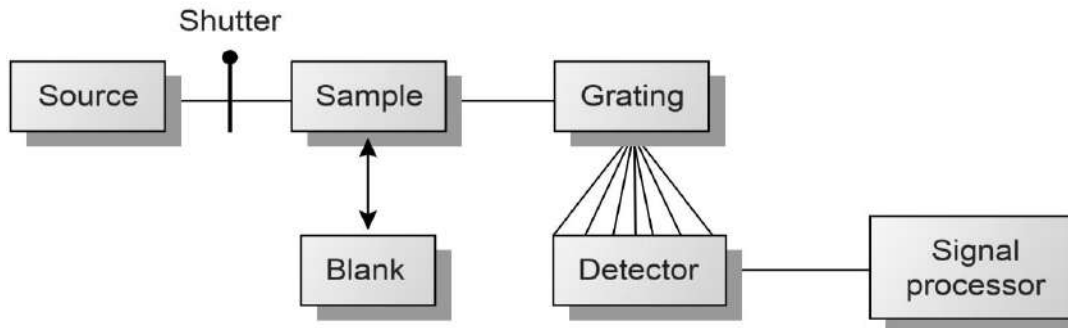
## مطيافية الأشعة المرئية فوق البنفسجية: الأجهزة والتطبيقات

في أجهزة ثنائي الحزمة بالتحكم بالوقت double-beam in-time instrument يتم إرسال الحزمة بالتناوب من خلال الخلايا المرجعية والعينة قبل أن تصطدم بمكشاف ضوئي واحد. الفترة الزمنية لا تتجاوز بضع أجزاء من الألف من الثانية تفصل الحزم أثناء مرورها عبر الخليتين

**Multichannel Spectrophotometer** سبكتروفوتوميتر متعدد القنوات

يمكن للأجهزة التي تم وصفها أعلاه فقط مراقبة طول موجي واحد في كل مرة لكن، أجهزة متعددة القنوات وبفضل وجود مكشاف DAD (linear photodiode array) والذي يتكون من عدة قنوات ، مما يسمح بتسجيل طيف كامل في أقل من 0.1 ثانية.

رسم تخطيطي يوضح تصميم الـ spectrophotometer الذي يحتوي على Diode Array Detector (DAD). حيث يتم تشتيت إشعاع المصدر الذي يمر عبر العينة بواسطة محرز (متعدد اللون). يقع الـ DAD في المستوى البؤري للمحز ، حيث يسجل كل صمام ثنائي Diode قوة الإشعاع فوق مدى ضيق من الأطوال الموجية.



تتمثل إحدى مزايا Diode Array Detector الخطي في سرعة الحصول على البيانات ، مما يجعل من الممكن جمع عدة أطياف لعينة واحدة. يتم إضافة الأطياف الفردية ومعدلها للحصول على الطيف النهائي. تعمل عملية معدل الإشارة هذه على تحسين نسبة الإشارة إلى الضوضاء في الطيف.

**تطبيقات الامتصاص الجزيئي Applications of molecular absorption**

1) Qualitative Applications of UV/ Visible Spectroscopy

2) Quantitative Applications of UV/ Visible Spectroscopy

- Environmental Applications
- Clinical Applications
- Industrial Analysis
- Forensic Applications

3) Characterization Applications

- Stoichiometry of a Metal—Ligand Complex
- Determination of Equilibrium Constants



(1) التطبيقات النوعية

تعتبر القياسات الطيفية باستخدام الأشعة فوق البنفسجية مفيدة في الكشف مجاميع الكروموفور ، مثل تلك الموضحة في الجدول ادناه. نظراً لأن أجزاء كبيرة الجزيئات العضوية الأكثر تعقيداً تكون شفافة للإشعاع عند أكثر من 180 نانومتر , فإن ظهور واحد أو أكثر من حزم الامتصاص في المنطقة من 200 إلى 400 نانومتر هو مؤشر واضح على وجود مجموعات غير مشبعة أو ذرات مثل الكبريت أو الهالوجينات. في كثير من الأحيان ، يمكنك الحصول على فكرة عن هوية المجاميع الماصة للإشعاع من خلال مقارنة طيف المادة المطلوب تحليلها مع طيف جزيئات بسيطة تحتوي على مجموعات متنوعة من الكروموفورات.

عادتاً ، يعتبر طيف UV داعم للتحليل, حيث لا تحتوي اطيف فوق البنفسجية على بنية تركيبية دقيقة كافية للسماح بتحديد هوية المادة المطلوب تحليلها بشكل لا لبس فيه. وبالتالي ، يجب استكمال البيانات النوعية للأشعة فوق البنفسجية بأدلة فيزيائية أو كيميائية أخرى مثل الأشعة تحت الحمراء IR والرنين المغناطيسي النووي NMR وأطياف الكتلة MS بالإضافة إلى معلومات الذوبان والانصهار والغليان

Absorption Characteristics of Some Common Organic Chromophores				
Chromophore	Example	Solvent	$\lambda_{max}$ , nm	$\epsilon_{max}$
Alkene	$C_6H_{13}CH=CH_2$	<i>n</i> -Heptane	177	13,000
Conjugated alkene	$CH_2=CHCH=CH_2$	<i>n</i> -Heptane	217	21,000
Alkyne	$C_5H_{11}C\equiv C-CH_3$	<i>n</i> -Heptane	178	10,000
			196	2,000
Carbonyl	$CH_3C(=O)CH_3$	<i>n</i> -Hexane	225	160
			186	1,000
Carboxyl	$CH_3COOH$	<i>n</i> -Hexane	280	16
			180	Large
Amido	$CH_3C(=O)NH_2$	<i>n</i> -Hexane	293	12
			204	41
Azo	$CH_3N=NCH_3$	Ethanol	214	60
Nitro	$CH_3NO_2$	Water	339	5
Nitroso	$C_4H_9NO$	Isooctane	280	22
			Ethyl ether	300
Nitrate	$C_2H_5ONO_2$	Ethyl ether	665	20
Aromatic	Benzene	<i>n</i> -Hexane	270	12
			204	7,900
			256	200

## العوامل المؤثرة على التحليل النوعي

### تأثير المذيبات Solvents

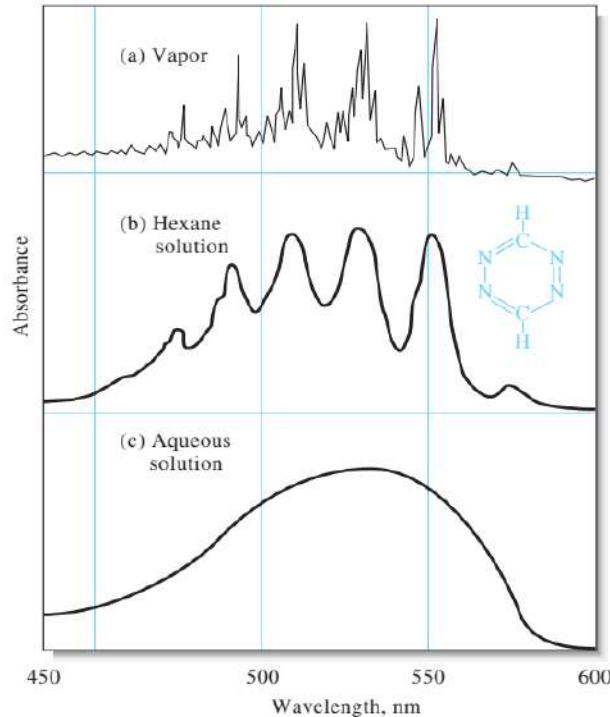
من أجل التحليل النوعي، عادة ما يتم قياس أطيف الأشعة فوق البنفسجية باستخدام محاليل مخففة من المادة المطلوب تحليلها.

شروط المتوفرة في المذيب المستخدم للتخفيف

- أن يكون المذيب المستخدم عند التحليل الطيفي بالأشعة فوق البنفسجية / المرئية شفافاً في منطقة الطيف حيث المنطقة التي يمتص عندها المذاب.
- يجب أن تكون المادة المطلوب تحليلها قابل للذوبان بشكل كاف في المذيب لإعطاء مادة المادة المطلوب تحليلها معروفة بشكل جيد.
- يجب أن تتأمل التفاعلات الممكنة للمذيب مع الأصناف الكيميائية الماصة للأشعة.

على سبيل المثال ، تميل المذيبات القطبية ، مثل الماء والكحول والإسترات والكيتونات ، إلى طمس أو إزالة البنية الدقيقة الاهتزازية وبالتالي لا تحدث انتقالات اهتزازية ، وبالتالي يجب تجنبها للحفاظ على التفاصيل الطيفية.

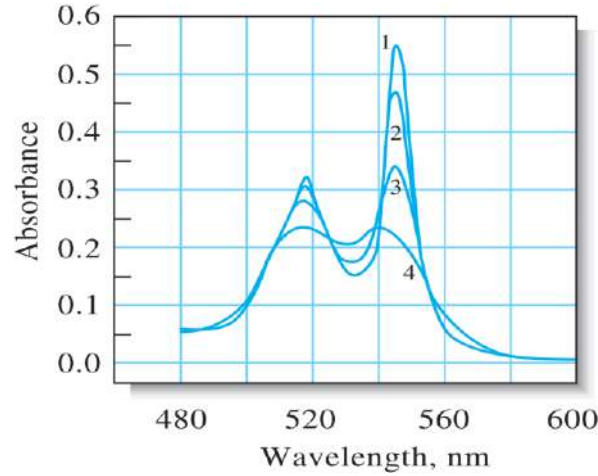
الأطيف في المذيبات غير القطبية ، مثل الهكسان الحلقي ، غالباً ما تقترب من أطيف الطور الغازي.



أطيف الامتصاص المرئية لجزيئة 1,2,4,5-tetrazine

- غالباً ما تؤثر قطبية المذيب على موقع أقصى امتصاص ، وبالتالي للتحليل النوعي ينبغي مقارنة أطيف المادة المطلوب تحليلها بأطيف لمركبات معلومة والتي تكون مذابة في نفس المذيب.

يجب ان يقاس طيف الامتصاص لاغراض التحليل النوعي بأستخدام اصغر عرض للشق للحفاظ على تفاصيل الطيف.

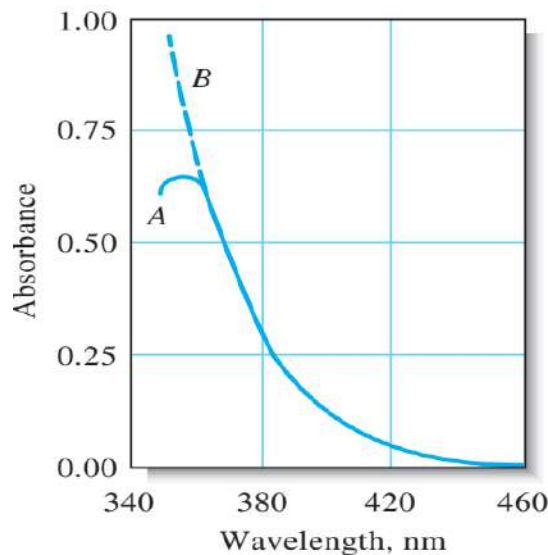


يُظهر الشكل اعلاه قياس طيف cytochrome c بأستخدام عروض حزم متنوعة (1) 1nm (2) 5 nm (3) 10 nm (4) 20 nm . نلاحظ تشوه القمم من حيث ارتفاع القمة والفصل بين القمتين عند عروض الحزم الكبيرة ( اكبر من واحد نانومتر).

لتجنب هذا النوع من التشوه ، يجب قياس الأطياف لاغراض التطبيقات النوعية بأصغر عرض للشق والذي يوفر نسب إشارة إلى ضوضاء مناسبة على حزم الامتصاص.

### تأثير الإشعاع الشارد عند أقصى الطول الموجي للسبكتروفوتوميتر

في السابق ، أوضحنا أن الإشعاع الشارد قد يؤدي إلى انحرافات آلية عن قانون بير. هناك تأثير آخر غير مرغوب فيه لهذا النوع من الإشعاع وهو أنه يتسبب أحياناً في ظهور قمم زائفة false peaks عند تشغيل سبكتروفوتوميتر عند أقصى طول موجي له. يوضح الشكل ادناه مثلاً على مثل هذا السلوك.



هو الطيف الحقيقي لمحلول السيريوم (IV) الناتج باستخدام سبكتروفوتوميتر عالي المواصفات يستجيب لغاية 200 نانومتر أو أقل. اي مكوناته البصرية مصنوعة من الكوارتز quartz optics

المنحني A ( لديه قمة زائفة عند 380 nm )

تم الحصول على المنحني A لنفس المحلول باستخدام جهاز سبكتروفوتوميتر مكوناته البصرية من الزجاج glass optics , رخيص الثمن يعمل بمصدر التنكستن مصمم للعمل في المنطقة المرئية فقط.

تُعزى القمة الخاطئة عند حوالي 360 نانومتر بشكل مباشر إلى الإشعاع الشارد ، والتي كانت غير متمصة ، لأنه مصنوع لأطوال موجية أطول من 400 نانومتر. اي تحدث حزمة الامتصاص الظاهرة في A عندما الإشعاع الشارد ينفذ عند أطوال موجية طويلة.

في معظم الظروف ، يكون لمثل هذا الإشعاع الشارد تأثير ضئيل لأن طاقته ليست سوى جزء ضئيل من الطاقة الكلية للحزمة الخارجة من موحد اللون.

ومع ذلك ، عند ضبط إعدادات الطول الموجي عند أقل من 380 نانومتر، فإن الإشعاع الصادر من موحد اللون يتم تخفيفه بشكل كبير نتيجة لامتصاص المكونات الضوئية والخلية الزجاجية cuvettes. بالإضافة إلى ذلك ، نتاج مصدر الطاقة وحساسية المكشاف ينخفضان بشكل كبير عند أقل من 380 نانومتر.

تتحد هذه العوامل لتسبب جزءًا كبيرًا من الامتصاصية المقاسة بسبب الإشعاع الشارد للأطوال الموجية التي يكون السيريوم (IV) شفافًا فيها.

## التطبيقات الكمية:

يُعد مطياف الامتصاص الجزيئي للأشعة المرئية والأشعة فوق البنفسجية أحد أكثر الأدوات المفيدة المتوفرة للتحليل الكمي. وتستخدم لتحليل مكون واحد فقط وايضا تحليل مزيج يتكون من اكثر من مادة مطلوب تقديرها بان واحد. اهم الصفات المميزة لطرق التحليل الفوتومترية والسبكتروفوتومترية.

### 1- قابلية التطبيق على نطاق واسع من الجزيئات:

تمتص غالبية الأصناف الكيميائية غير العضوية والعضوية و الحياتية الأشعة فوق البنفسجية أو المرئية ، وبالتالي فهي قابلة للتقدير الكمي المباشر. يمكن أيضًا تقدير العديد من الأصناف الكيميائية غير المتمصة للأشعاع بعد تحويلها كيميائياً إلى مشتقات ماصة. على سبيل المثال يمكن أن تتفاعل المحاليل غير المتمصة لـ  $Pb^{+2}$  مع dithizone لتكوين مركب  $Pb$ -dithizonate الأحمر.

طرق التقدير للتركيز التي يتم إجراؤها في المختبرات السريرية ، تعتمد غالبية العظمى على التحليل الطيفي للامتصاص المرئي والأشعة فوق البنفسجية

2- حساسية عالية **High sensitivity**: حدود الكشف detection limits النموذجية لمطياف الامتصاص تتراوح من  $10^{-4}$  الى  $10^{-5}$  مولاري و هذا المدى غالبا ما يمكن توسعه الى من  $10^{-6}$  الى  $10^{-7}$  مولاري باجراء بعض التعديلات على طرائق العمل.

3- انتقائية متوسطة إلى عالية **Moderate to high selectivity**: غالبا يمكن ايجاد طول موجي تُمتص عنده المادة المطلوب تقديرها وحدها. علاوة على ذلك ، اينما تحدث حزم امتصاص متداخلة ، فإن التصحيحات المستندة إلى قياسات إضافية بأطوال موجية أخرى تلغي أحيانا الحاجة إلى خطوة فصل. وعندما يكون اللجوء للفصل مطلوب ، غالبا ما يوفر السبكتروفوتوميتر وسيلة لتقدير الأصناف الكيميائية المفصولة.

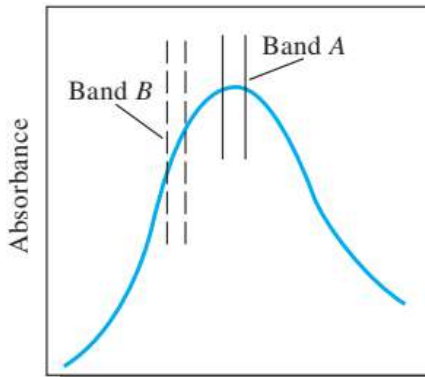
4- ضبط جيد **Good accuracy**: الأخطاء النسبية في التركيز المصادفة مع طرائق العمل الفوتومترية والسبكتروفوتومترية تقع في مدى من 1% إلى 5%. غالبا ما يمكن تقليل مثل هذه الأخطاء إلى بضعة أعشار في المائة مع اتخاذ تدابير خاصة.

5- السهولة والملائمة **Ease and convenience**: يتم إجراء القياسات الفوتومترية والسبكتروفوتومترية بسهولة وبسرعة باستخدام الأجهزة الحديثة. بالإضافة إلى ذلك ، فإن هذه الطرق التحليلية تصلح لان تكون اوتوماتيكية.

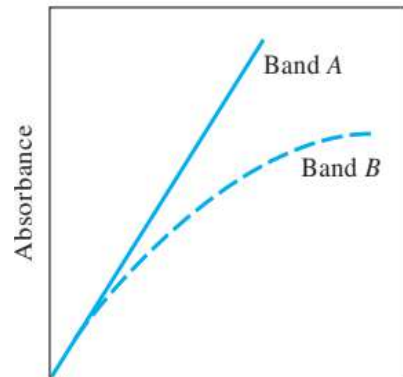
### تطوير طريقة كمية لتقدير مكون واحد في نموذج

عند تطوير طريقة عمل procedure لاغراض التحليل الكمي، يجب وضع الظروف التي بموجبها يتم الامتثال لقانون بير. وهي كالتالي:

### اختيار الطول الموجي Wavelength Selection



Wavelength



Concentration

### المتغيرات التي تؤثر على الامتصاص

تتأثر أطيااف الامتصاص بمتغيرات مثل درجة الحرارة ، pH ، وتركيز الإلكتروليت ، ووجود التداخلات.

يجب أن تكون المحاليل القياسية لمنحني المعايرة لطريقة القياس الطيفي مقارنة قدر الإمكان للتركيب الكلي للعينات ويجب أن تشمل مدى معقولاً من تراكيز المادة المراد تحليلها.

في الحالات التي تكون فيها تأثيرات المنشأ matrix effects مشكلة ، قد تعمل طريقة الإضافة القياسية على تحسين النتائج من خلال توفير تعويض عن بعض هذه التأثيرات.

هناك تطبيقات عديدة لقانون بير للتحليل الكمي للعينات في الكيمياء البيئية والكيمياء السريرية والكيمياء الصناعية والكيمياء الجنائية. تتبع أمثلة من كل من هذه المجالات.

أمثلة مختارة من تطبيقات الامتصاص الجزيئي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية لتحليل المياه ومياه الصرف (تطبيقات بيئية)

chlorine (residual)	oxidation of leuco crystal violet to form product with a bluish color	592
nitrate	reduction to $\text{NO}_2^-$ by Cd, colored azo dye formed by reaction with sulfanilamide and <i>N</i> -(1-naphthyl)-ethylenediamine	543
iron	react with <i>o</i> -phenanthroline in acidic solution to form orange-red complex	510
lead	extraction into $\text{CHCl}_3$ containing dithizone from sample made basic with ammoniacal buffer; cherry red complex	510
phenol	reaction with 4-aminoantipyrine and $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ to form antipyrine dye	460
surfactants	formation of blue ion pair between anionic surfactant and the cationic dye methylene blue, which is extracted into $\text{CHCl}_3$	652

أمثلة مختارة من تطبيقات الامتصاص الجزيئي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية لتحليل العينات السريرية

Analyte	Method	(nm)
total serum protein	reaction with protein, NaOH, and $\text{Cu}^{2+}$ produces blue-violet complex	540
serum cholesterol	reaction with $\text{Fe}^{3+}$ in presence of isopropanol, acetic acid, and $\text{H}_2\text{SO}_4$ produces blue-violet complex	540
uric acid	reaction with phosphotungstic acid produces tungsten blue	710
serum barbiturates	barbiturates are extracted into $\text{CHCl}_3$ , and then into 0.45 M NaOH	260

تطبيقات التحليل الجنائي. يستخدم الامتصاص الجزيئي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية بشكل روتيني في تحليل المخدرات واختبار الادوية. أحد تطبيقات الطب الشرعي المثيرة للاهتمام هو تحديد نسبة الكحول في الدم باستخدام اختبار تحليل التنفس Breathalyzer. كما يستخدم الامتصاص الجزيئي للأشعة المرئية / فوق البنفسجية لتحليل مجموعة متنوعة من العينات الصناعية ، بما في ذلك الأدوية والأغذية والاصباغ والزجاج والفلزات.

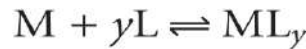
### التطبيقات التشخيصية:

1- دراسة معقدات ايون فلز ( ايجاز نسبة ليكاند- فلز )

يمكن تقدير تركيب المعقد في المحلول دون فصل المركب فعلياً كمركب نقي. وهذا يتم بثلاث طرق

- (1) The method of continuous variations
- (2) The mole-ratio method
- (3) The slope-ratio

لتقدير العلاقة بين الكميات النسبية للفلز والليكاند و التي تشارك في تفاعل تكوين معقد, التفاعل العام له



نستخدم احد الطرق اعلاه لحساب هذه النسبة

### طريقة التغيرات المستمرة method of continuous variations

طريقة عمل لتحديد الكميات النسبية بين متفاعلين عن طريق تحضير محاليل تحتوي على أجزاء مولية مختلفة لمتفاعل واحد ؛  
Job's method تُعرف أيضاً باسم طريقة جوب

$$n_{\text{tot}} = (n_M)_i + (n_L)_i$$

$$(X_L)_i = \frac{(n_L)_i}{n_{\text{tot}}}$$

$$(X_M)_i = 1 - (X_L)_i = \frac{(n_M)_i}{n_{\text{tot}}}$$

$$y = \frac{n_L}{n_M} = \frac{X_L}{X_M} = \frac{X_L}{1 - X_L}$$

Example: To determine the formula for the complex between  $Fe^{2+}$  and *o*-phenanthroline, a series of solutions was prepared in which the total concentration of metal and ligand was held constant at  $3.15 \times 10^{-4}$  M. The absorbance of each solution was measured at a wavelength of 510 nm. Using the following data, determine the formula for the complex.

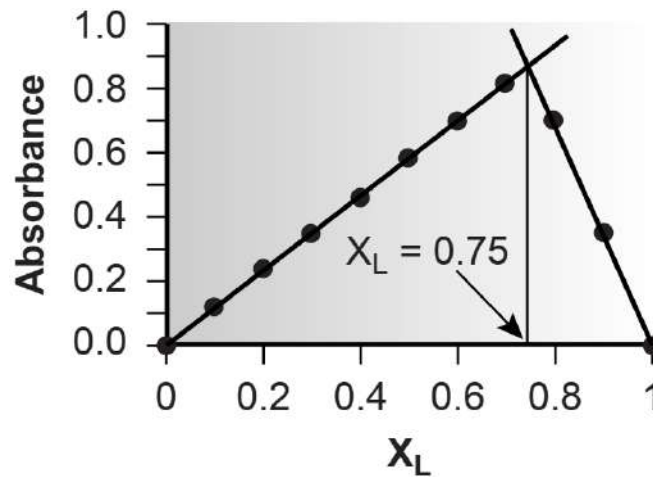


محاضرة 10

مطيافية الاشعة المرئية فوق البنفسجية: الاجهزة والتطبيقات

$X_L$	Absorbance	$X_L$	Absorbance
0.0	0.000	0.6	0.693
0.1	0.116	0.7	0.809
0.2	0.231	0.8	0.693
0.3	0.347	0.9	0.347
0.4	0.462	1.0	0.000
0.5	0.578		

لتقدير صيغة المعقد ، نرسم الامتصاصية مقابل الكسر المولي لليكاند ، ونحصل على النتيجة الموضحة في الرسم البياني



$$y = \frac{X_L}{1 - X_L} = \frac{0.75}{1 - 0.75} = 3$$

The formula for the metal–ligand complex is  $\text{Fe}(o\text{-phenanthroline})_3^{2+}$

Example: The determination of Fe in an industrial waste stream was carried out by the *o*-phenanthroline. Using the data shown in the following table, determine the concentration of Fe in the waste stream

ppm Fe	Absorbance
0.00	0.000
1.00	0.183
2.00	0.364
3.00	0.546
4.00	0.727
unknown	0.269

$$A = 0.0006 + 0.1817 \times (\text{ppm Fe})$$

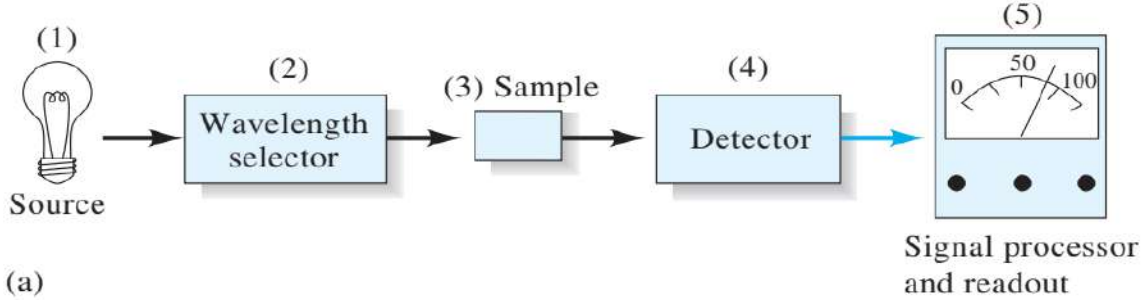
Substituting the unknown's absorbance into the calibration expression gives the concentration of Fe in the waste stream as 1.48 ppm



## UV/visible Molecular Absorption Spectrometry

### قياس طيف الامتصاص الجزيئي للأشعة المرئية/ فوق البنفسجية

بصورة عامة, يكون ترتيب المكونات المختلفة لاجهزة التحليل الطيفي الضوئي المستخدمة في قياسات الامتصاصية بالشكل التالي.



نلاحظ أن إشعاع المصدر الذي يتم اختيار طول الموجهي يمر من خلال النموذج ، ويتم قياس الإشعاع النافذ بواسطة الكاشف / وحدة معالجة الإشارة / القارئ. في بعض الأجهزة ، يكون موضع وعاء النموذج ومحدد الطول الموجهي بالعكس مثل اجهزة الاشعة تحت الحمراء.

حسب الرسم التخطيطي اعلاه, يعتبر مصدر الطاقة المكون الاساسي في اجهزة الامتصاص وهذه الاجهزة تعتمد على ثلاثة انواع من مناطق الطيف الكهرومغناطيسي كمصدر للطاقة وهي كالتالي:

منطقة طيف الاشعة فوق البنفسجية (180-380) nm, منطقة طيف الاشعة المرئية (380-780) nm و منطقة طيف الاشعة تحت الحمراء (0.78-50)  $\mu\text{m}$  مايكرومتر.

## Instrument Designs for Molecular UV/Vis Absorption

في كثير من الأحيان يجب على المحلل أن يختار ، من بين عدة أجهزة ذات تصميم مختلف ، الأداة الوحيدة الأنسب لتحليل معين. في هذا المحاضرة ، ندرس بعض الأنواع المختلفة من الأجهزة المستخدمة في التحليل الطيفي للامتصاص الجزيئي ، مع التركيز على مزاياها ومحدداتها. يتم تناول طرق إدخال العينة أيضاً في المحاضرات القادمة.

تستخدم عدة مصطلحات شائعة لوصف الاجهزة حسب نوع المكونات الاساسية لها : وهي على نوعين, فوتوميتر و سبكتروفوتوميتر. وتوصف اجهزة UV/Vis Absorption البسيطة منها بأجهزة احادي الحزمة ونوع اخر اكثر تطور يسمى ثنائي الحزمة

### اولاً: اجهزة الاشعاع منفرد الحزمة Single beam instruments

وفيها يمر الإشعاع من المرشح أو موحد اللون إما من خلال الخلية المرجعية (البلانك) أو خلية العينة قبل اصطدامه بالمكشاف.

## ثانياً: أجهزة الإشعاع مزدوج الحزمة Double beam instruments

يوجد نوعين من مزدوج الحزمة: النوع الأول, double-beam-in-space instrument والنوع الثاني من مزدوج الحزمة double-beam in-time instrument

### 1- الفوتوميتر Photometer (مقياس الضوء)

جهاز بسيط لقياس الامتصاصية تُستخدم فيه مرشحات الامتصاص أو التداخل لتحديد الطول الموجي اللازم للقياس.



تتميز أجهزة الفوتوميترات بمزايا البساطة والصلابة والتكلفة المنخفضة. تستخدم أجهزة الفوتوميترات غالباً للتحليل في المنطقة المرئية فقط. تُستخدم أيضاً كمكاشيف في أجهزة الكروموتوكرافيا والترحيل الكهربائي والحقن الجرياني. يمكن الحصول على هذه الأجهزة من نوع احادي الحزمة وثنائي الحزمة single and double-beam

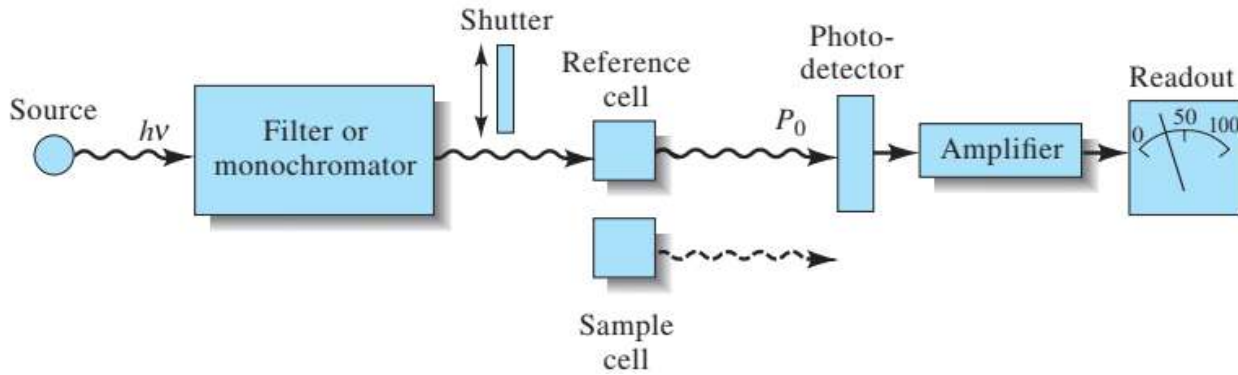
### 2- السبكتروميتر Spectrometer (مقياس الطيف)

هو أداة طيفية تستخدم موحد اللون Monochromator أو متعدد اللون Polychromator جنباً إلى جنب مع مكشاف لتحويل شدة الإشعاع إلى إشارات كهربائية.

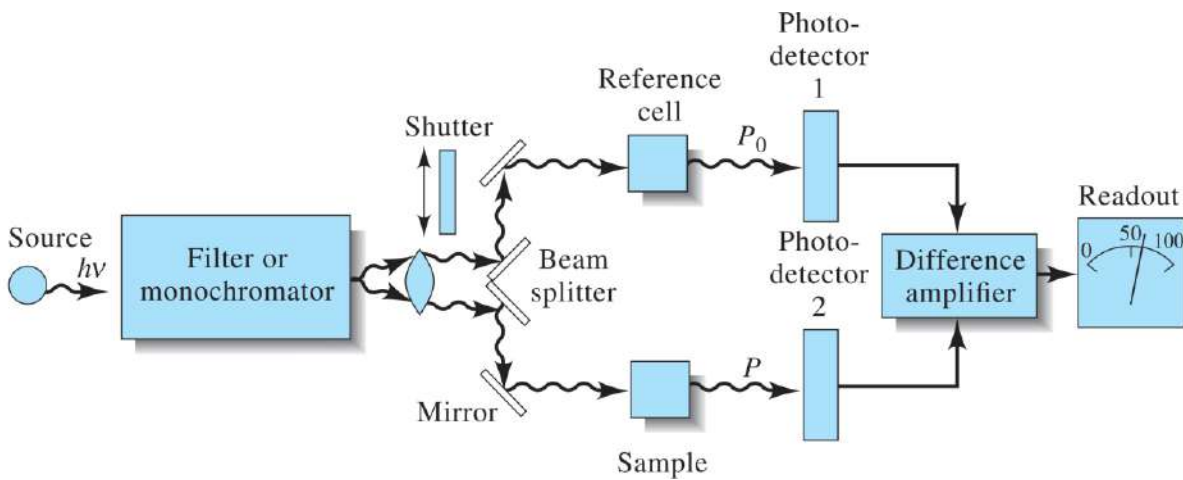
### 3- السبكتروفوتوميتر Spectrophotometer (مقياس الطيف الضوئي)

جهاز لقياس الامتصاصية بحيث يستخدم موحد اللون لتحديد الطول الموجي. و مقاييس الطيف الضوئي (سبكتروفوتوميترات) هي سبكتروميترات spectrometer تسمح بقياس النسبة للقوى الإشعاعية لحزمتين ، وهو مطلب لقياس الامتصاصية.

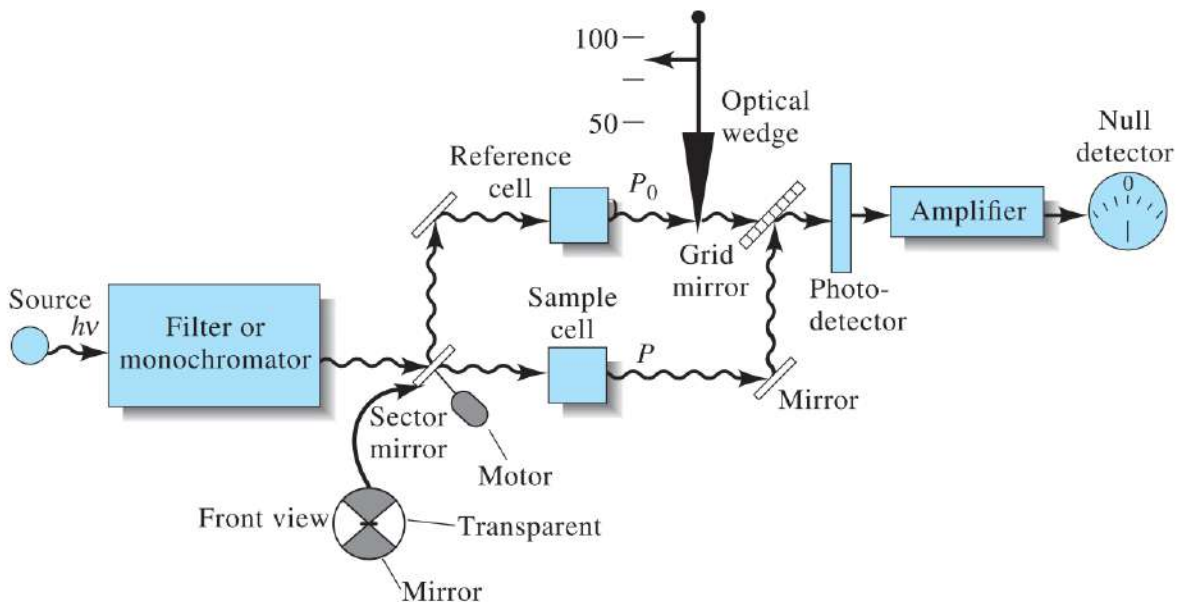
توفر السبكتروفوتوميترات ميزة كبيرة تتمثل في إمكانية تغيير الطول الموجي المستخدم باستمرار ، مما يجعل من الممكن تسجيل أطيف الامتصاص absorption spectra. تغطي معظم أجهزة السبكتروفوتوميترات مناطق الأشعة فوق البنفسجية المرئية وأحياناً منطقة الأشعة تحت الحمراء القريبة. يمكن الحصول على هذه الأجهزة من نوع احادي الحزمة وثنائي الحزمة single- and double-beam



تصميم الـ photometers and spectrophotometers البسيطة (احادية الحزمة) حيث ان منظومة اختيار الطول الموجي في الـ photometers هي المرشحات بينما في الـ spectrophotometers



الشكل اعلاه , يوضح تصميم الـ photometers and spectrophotometers ثنائية الحزمة من نوع double-beam-in-space instrument. وفيه يتم تقسيم الإشعاع الصادر من المرشح أو موحد اللون إلى حزمتين تمران في نفس الوقت عبر الخلايا المرجعية والعينة قبل أن تصطدم بزوج من المكاشيف المتطابقة

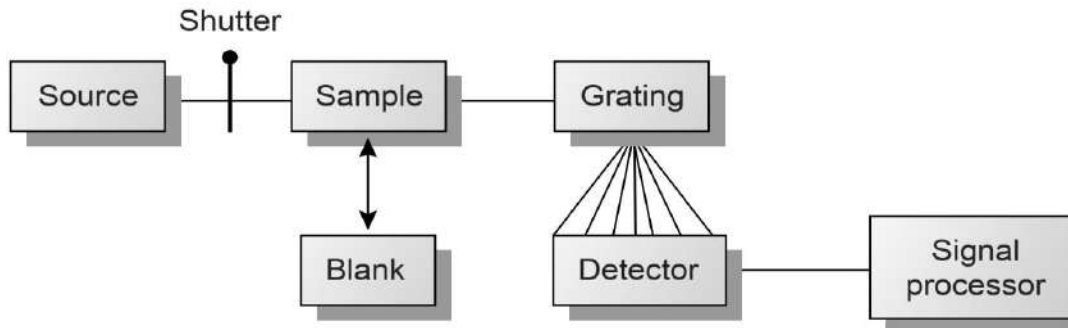


في أجهزة ثنائي الحزمة بالتحكم بالوقت double-beam in-time instrument يتم إرسال الحزمة بالتناوب من خلال الخلايا المرجعية والعينة قبل أن تصطدم بمكشاف ضوئي واحد. الفترة الزمنية لا تتجاوز بضع أجزاء من الألف من الثانية تفصل الحزم أثناء مرورها عبر الخليتين

### سبكتروفوتوميتر متعدد القنوات Multichannel Spectrophotometer

يمكن للأجهزة التي تم وصفها أعلاه فقط مراقبة طول موجي واحد في كل مرة لكن، أجهزة متعددة القنوات وبفضل وجود مكشاف DAD (linear photodiode array) والذي يتكون من عدة قنوات ، مما يسمح بتسجيل طيف كامل في أقل من 0.1 ثانية.

رسم تخطيطي يوضح تصميم الـ spectrophotometer الذي يحتوي على Diode Array Detector (DAD). حيث يتم تشتيت إشعاع المصدر الذي يمر عبر العينة بواسطة محرز (متعدد اللون). يقع الـ DAD في المستوى البؤري للمحز ، حيث يسجل كل صمام ثنائي Diode قوة الإشعاع فوق مدى ضيق من الأطوال الموجية.



تتمثل إحدى مزايا Diode Array Detector الخطي في سرعة الحصول على البيانات ، مما يجعل من الممكن جمع عدة أطياف لعينة واحدة. يتم إضافة الأطياف الفردية ومعدلها للحصول على الطيف النهائي. تعمل عملية معدل الإشارة هذه على تحسين نسبة الإشارة إلى الضوضاء في الطيف.

### تطبيقات الامتصاص الجزيئي Applications of molecular absorption

1) Qualitative Applications of UV/ Visible Spectroscopy

2) Quantitative Applications of UV/ Visible Spectroscopy

- Environmental Applications
- Clinical Applications
- Industrial Analysis
- Forensic Applications

3) Characterization Applications

- Stoichiometry of a Metal—Ligand Complex
- Determination of Equilibrium Constants

(1) التطبيقات النوعية

تعتبر القياسات الطيفية باستخدام الأشعة فوق البنفسجية مفيدة في الكشف مجاميع الكروموفور ، مثل تلك الموضحة في الجدول ادناه. نظراً لأن أجزاء كبيرة الجزيئات العضوية الأكثر تعقيداً تكون شفافة للإشعاع عند أكثر من 180 نانومتر ، فإن ظهور واحد أو أكثر من حزم الامتصاص في المنطقة من 200 إلى 400 نانومتر هو مؤشر واضح على وجود مجموعات غير مشبعة أو ذرات مثل الكبريت أو الهالوجينات. في كثير من الأحيان ، يمكنك الحصول على فكرة عن هوية المجاميع الماصة للإشعاع من خلال مقارنة طيف المادة المطلوب تحليلها مع طيف جزيئات بسيطة تحتوي على مجموعات متنوعة من الكروموفورات.

عادتاً ، يعتبر طيف UV داعم للتحليل، حيث لا تحتوي اطيف فوق البنفسجية على بنية تركيبية دقيقة كافية للسماح بتحديد هوية المادة المطلوب تحليلها بشكل لا لبس فيه. وبالتالي ، يجب استكمال البيانات النوعية للأشعة فوق البنفسجية بأدلة فيزيائية أو كيميائية أخرى مثل الأشعة تحت الحمراء IR والرنين المغناطيسي النووي NMR وأطياف الكتلة MS بالإضافة إلى معلومات الذوبان والانصهار والغليان

Absorption Characteristics of Some Common Organic Chromophores				
Chromophore	Example	Solvent	$\lambda_{max}$ , nm	$\epsilon_{max}$
Alkene	$C_6H_{13}CH=CH_2$	<i>n</i> -Heptane	177	13,000
Conjugated alkene	$CH_2=CHCH=CH_2$	<i>n</i> -Heptane	217	21,000
Alkyne	$C_5H_{11}C\equiv C-CH_3$	<i>n</i> -Heptane	178	10,000
			196	2,000
Carbonyl	$CH_3C(=O)CH_3$	<i>n</i> -Hexane	186	1,000
			280	16
Carboxyl	$CH_3COOH$	Ethanol	180	Large
			293	12
Amido	$CH_3CNH_2$	Water	214	60
Azo	$CH_3N=NCH_3$	Ethanol	339	5
Nitro	$CH_3NO_2$	Isooctane	280	22
Nitroso	$C_4H_9NO$	Ethyl ether	300	100
			665	20
Nitrate	$C_2H_5ONO_2$	Dioxane	270	12
Aromatic	Benzene	<i>n</i> -Hexane	204	7,900
			256	200

## العوامل المؤثرة على التحليل النوعي

### تأثير المذيبات Solvents

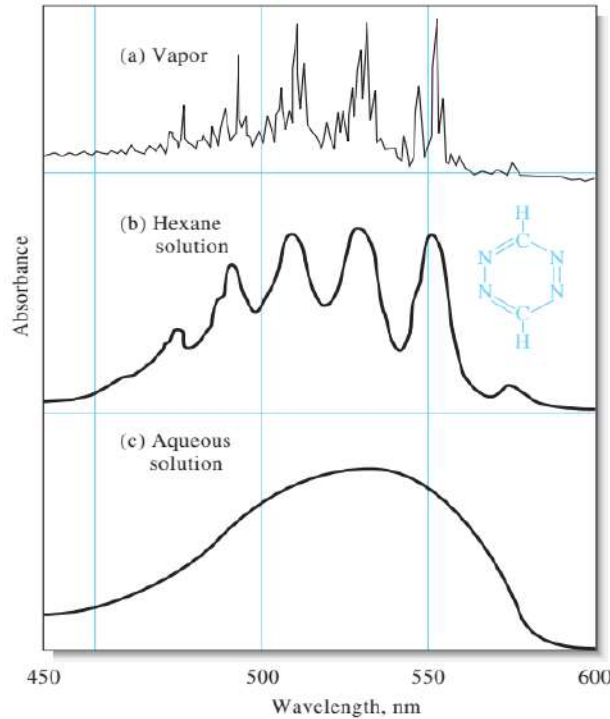
من أجل التحليل النوعي، عادة ما يتم قياس أطيف الأشعة فوق البنفسجية باستخدام محاليل مخففة من المادة المطلوب تحليلها.

شروط المتوفرة في المذيب المستخدم للتخفيف

- أن يكون المذيب المستخدم عند التحليل الطيفي بالأشعة فوق البنفسجية / المرئية شفافاً في منطقة الطيف حيث المنطقة التي يمتص عندها المذاب.
- يجب أن تكون المادة المطلوب تحليلها قابل للذوبان بشكل كاف في المذيب لإعطاء مادة المادة المطلوب تحليلها معروفة بشكل جيد.
- يجب أن تتأمل التفاعلات الممكنة للمذيب مع الأصناف الكيميائية الماصة للاشعاع.

على سبيل المثال ، تميل المذيبات القطبية ، مثل الماء والكحول والإسترات والكيونات ، إلى طمس أو إزالة البنية الدقيقة الاهتزازية وبالتالي لا تحدث انتقالات اهتزازية ، وبالتالي يجب تجنبها للحفاظ على التفاصيل الطيفية.

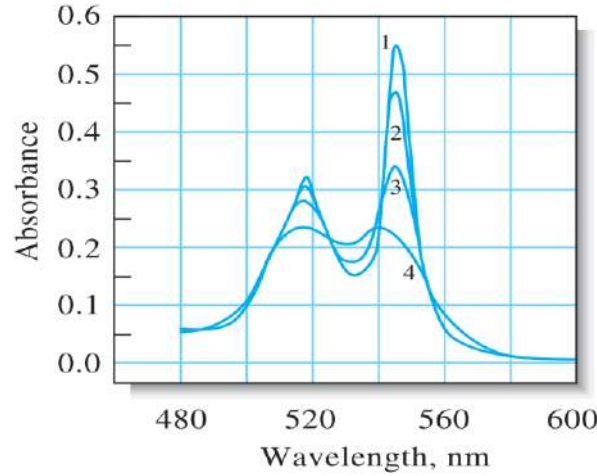
الأطيف في المذيبات غير القطبية ، مثل الهكسان الحلقي ، غالباً ما تقترب من أطيف الطور الغازي.



اطيف الامتصاص المرئية لجزيئة 1,2,4,5-tetrazine

- غالباً ما تؤثر قطبية المذيب على موقع اقصى امتصاص ، وبالتالي للتحليل النوعي ينبغي مقارنة أطيف المادة المطلوب تحليلها بأطيف لمركبات معلومة والتي تكون مذابة في نفس المذيب.

يجب ان يقاس طيف الامتصاص لاغراض التحليل النوعي بأستخدام اصغر عرض للشق للحفاظ على تفاصيل الطيف.

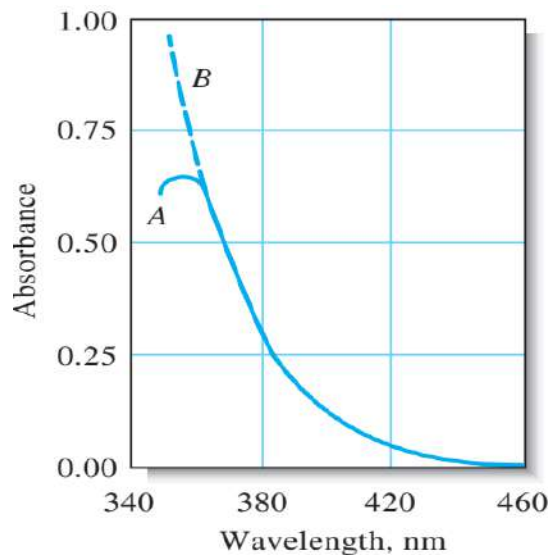


يُظهر الشكل اعلاه قياس طيف cytochrome c بأستخدام عروض حزم متنوعة (1) 1nm (2) 5 nm (3) 10 nm (4) 20 nm. نلاحظ تشوه القمم من حيث ارتفاع القمة والفصل بين القمتين عند عروض الحزم الكبيرة ( اكبر من واحد نانومتر).

لتجنب هذا النوع من التشوه ، يجب قياس الأطياف لاغراض التطبيقات النوعية بأصغر عرض للشق والذي يوفر نسب إشارة إلى ضوضاء مناسبة على حزم الامتصاص.

### تأثير الإشعاع الشارد عند أقصى الطول الموجي للسبكتروفوتوميتر

في السابق ، أوضحنا أن الإشعاع الشارد قد يؤدي إلى انحرافات آلية عن قانون بير. هناك تأثير آخر غير مرغوب فيه لهذا النوع من الإشعاع وهو أنه يتسبب أحياناً في ظهور قمم زائفة false peaks عند تشغيل سبكتروفوتوميتر عند أقصى طول موجي له. يوضح الشكل ادناه مثلاً على مثل هذا السلوك.





هو الطيف الحقيقي لمحلول السيريوم (IV) الناتج باستخدام سبكتروفوتوميتر عالي المواصفات يستجيب لغاية 200 نانومتر أو أقل. أي مكوناته البصرية مصنوعة من الكوارتز quartz optics

المنحني A ( لديه قمة زائفة عند 380 nm )

تم الحصول على المنحني A لنفس المحلول باستخدام جهاز سبكتروفوتوميتر مكوناته البصرية من الزجاج glass optics , رخيص الثمن يعمل بمصدر التنكستن مصمم للعمل في المنطقة المرئية فقط.

تُعزى القمة الخاطئة عند حوالي 360 نانومتر بشكل مباشر إلى الإشعاع الشارد ، والتي كانت غير ممتصة ، لأنه مصنوع لأطوال موجية أطول من 400 نانومتر. أي تحدث حزمة الامتصاص الظاهرة في A عندما الإشعاع الشارد ينفذ عند أطوال موجية طويلة.

في معظم الظروف ، يكون لمثل هذا الإشعاع الشارد تأثير ضئيل لأن طاقته ليست سوى جزء ضئيل من الطاقة الكلية للحزمة الخارجة من موحد اللون.

ومع ذلك ، عند ضبط إعدادات الطول الموجي عند أقل من 380 نانومتر، فإن الإشعاع الصادر من موحد اللون يتم تخفيفه بشكل كبير نتيجة لامتصاص المكونات الضوئية والخلية الزجاجية cuvettes. بالإضافة إلى ذلك ، نتاج مصدر الطاقة وحساسية المكشاف ينخفضان بشكل كبير عند أقل من 380 نانومتر.

تتحد هذه العوامل لتسبب جزءاً كبيراً من الامتصاصية المقاسة بسبب الإشعاع الشارد للأطوال الموجية التي يكون السيريوم (IV) شفافاً فيها.

## التطبيقات الكمية:

يُعد مطياف الامتصاص الجزيئي للأشعة المرئية والأشعة فوق البنفسجية أحد أكثر الأدوات المفيدة المتوفرة للتحليل الكمي. وتستخدم لتحليل مكون واحد فقط وايضا تحليل مزيج يتكون من اكثر من مادة مطلوب تقديرها بان واحد. اهم الصفات المميزة لطرق التحليل الفوتومترية والسبكتروفوتومترية.

### 1- قابلية التطبيق على نطاق واسع من الجزيئات:

تمتص غالبية الأصناف الكيميائية غير العضوية والعضوية و الحياتية الأشعة فوق البنفسجية أو المرئية ، وبالتالي فهي قابلة للتقدير الكمي المباشر. يمكن أيضاً تقدير العديد من الأصناف الكيميائية غير الممتصة للأشعاع بعد تحويلها كيميائياً إلى مشتقات ماصة. على سبيل المثال يمكن أن تتفاعل المحاليل غير الممتصة لـ  $Pb^{+2}$  مع dithizone لتكوين مركب  $Pb$ -dithizonate الأحمر.

طرق التقدير للتركيز التي يتم إجراؤها في المختبرات السريرية ، تعتمد غالبية العظمى على التحليل الطيفي للامتصاص المرئي والأشعة فوق البنفسجية

2- حساسية عالية **High sensitivity**: حدود الكشف detection limits النموذجية لمطياف الامتصاص تتراوح من  $10^{-4}$  إلى  $10^{-5}$  مولاري و هذا المدى غالبا ما يمكن توسعه الى من  $10^{-6}$  إلى  $10^{-7}$  مولاري باجراء بعض التعديلات على طرائق العمل.

3- انتقائية متوسطة إلى عالية **Moderate to high selectivity**: غالبا يمكن ايجاد طول موجي تُمتص عنده المادة المطلوب تقديرها وحدها. علاوة على ذلك ، اينما تحدث حزم امتصاص متداخلة ، فإن التصحيحات المستندة إلى قياسات إضافية بأطوال موجية أخرى تلغي أحيانا الحاجة إلى خطوة فصل. وعندما يكون اللجوء للفصل مطلوب ، غالبا ما يوفر السبكتروفوتوميتر وسيلة لتقدير الأصناف الكيميائية المفصولة.

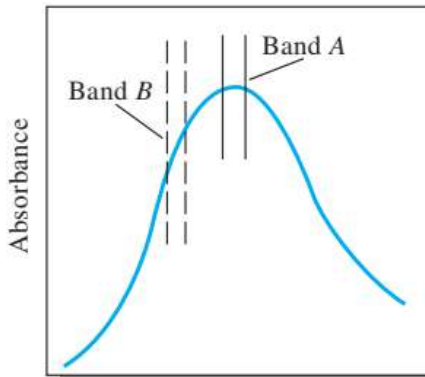
4- ضبط جيد **Good accuracy**: الأخطاء النسبية في التركيز المصادفة مع طرائق العمل الفوتومترية والسبكتروفوتومترية تقع في مدى من 1% إلى 5%. غالبا ما يمكن تقليل مثل هذه الأخطاء إلى بضعة أعشار في المائة مع اتخاذ تدابير خاصة.

5- السهولة والملائمة **Ease and convenience**: يتم إجراء القياسات الفوتومترية والسبكتروفوتومترية بسهولة وبسرعة باستخدام الأجهزة الحديثة. بالإضافة إلى ذلك ، فإن هذه الطرق التحليلية تصلح لان تكون اوتوماتيكية.

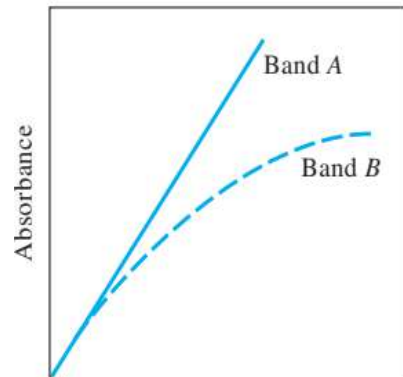
### تطوير طريقة كمية لتقدير مكون واحد في نموذج

عند تطوير طريقة عمل procedure لاغراض التحليل الكمي، يجب وضع الظروف التي بموجبها يتم الامتثال لقانون بير. وهي كالتالي:

### اختيار الطول الموجي Wavelength Selection



Wavelength



Concentration

### المتغيرات التي تؤثر على الامتصاص

تتأثر أطيااف الامتصاص بمتغيرات مثل درجة الحرارة ، pH ، وتركيز الإلكتروليت ، ووجود التداخلات.

يجب أن تكون المحاليل القياسية لمنحني المعايرة لطريقة القياس الطيفي مقارنة قدر الإمكان للتركيب الكلي للعينات ويجب أن تشمل مدى معقولاً من تراكيز المادة المراد تحليلها.

في الحالات التي تكون فيها تأثيرات المنشأ matrix effects مشكلة ، قد تعمل طريقة الإضافة القياسية على تحسين النتائج من خلال توفير تعويض عن بعض هذه التأثيرات.

هناك تطبيقات عديدة لقانون بير للتحليل الكمي للعينات في الكيمياء البيئية والكيمياء السريرية والكيمياء الصناعية والكيمياء الجنائية. تتبع أمثلة من كل من هذه المجالات.

أمثلة مختارة من تطبيقات الامتصاص الجزيئي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية لتحليل المياه ومياه الصرف (تطبيقات بيئية)

chlorine (residual)	oxidation of leuco crystal violet to form product with a bluish color	592
nitrate	reduction to $\text{NO}_2^-$ by Cd, colored azo dye formed by reaction with sulfanilamide and <i>N</i> -(1-naphthyl)-ethylenediamine	543
iron	react with <i>o</i> -phenanthroline in acidic solution to form orange-red complex	510
lead	extraction into $\text{CHCl}_3$ containing dithizone from sample made basic with ammoniacal buffer; cherry red complex	510
phenol	reaction with 4-aminoantipyrine and $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ to form antipyrine dye	460
surfactants	formation of blue ion pair between anionic surfactant and the cationic dye methylene blue, which is extracted into $\text{CHCl}_3$	652

أمثلة مختارة من تطبيقات الامتصاص الجزيئي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية لتحليل العينات السريرية

Analyte	Method	(nm)
total serum protein	reaction with protein, NaOH, and $\text{Cu}^{2+}$ produces blue-violet complex	540
serum cholesterol	reaction with $\text{Fe}^{3+}$ in presence of isopropanol, acetic acid, and $\text{H}_2\text{SO}_4$ produces blue-violet complex	540
uric acid	reaction with phosphotungstic acid produces tungsten blue	710
serum barbiturates	barbiturates are extracted into $\text{CHCl}_3$ , and then into 0.45 M NaOH	260

تطبيقات التحليل الجنائي. يستخدم الامتصاص الجزيئي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية بشكل روتيني في تحليل المخدرات واختبار الادوية. أحد تطبيقات الطب الشرعي المثيرة للاهتمام هو تحديد نسبة الكحول في الدم باستخدام اختبار تحليل التنفس Breathalyzer. كما يستخدم الامتصاص الجزيئي للأشعة المرئية / فوق البنفسجية لتحليل مجموعة متنوعة من العينات الصناعية ، بما في ذلك الأدوية والأغذية والاصباغ والزجاج والفلزات.

### التطبيقات التشخيصية:

1- دراسة معقدات ايون فلز ( ايجاز نسبة ليكاند- فلز )

يمكن تقدير تركيب المعقد في المحلول دون فصل المركب فعليًا كمركب نقي. وهذا يتم بثلاث طرق

- (1) The method of continuous variations
- (2) The mole-ratio method
- (3) The slope-ratio

لتقدير العلاقة بين الكميات النسبية للفلز والليكاند و التي تشارك في تفاعل تكوين معقد, التفاعل العام له



نستخدم احد الطرق اعلاه لحساب هذه النسبة

### طريقة التغيرات المستمرة method of continuous variations

طريقة عمل لتحديد الكميات النسبية بين متفاعلين عن طريق تحضير محاليل تحتوي على أجزاء مولية مختلفة لمتفاعل واحد ؛  
Job's method تُعرف أيضًا باسم طريقة جوب

$$n_{\text{tot}} = (n_M)_i + (n_L)_i$$

$$(X_L)_i = \frac{(n_L)_i}{n_{\text{tot}}}$$

$$(X_M)_i = 1 - (X_L)_i = \frac{(n_M)_i}{n_{\text{tot}}}$$

$$y = \frac{n_L}{n_M} = \frac{X_L}{X_M} = \frac{X_L}{1 - X_L}$$

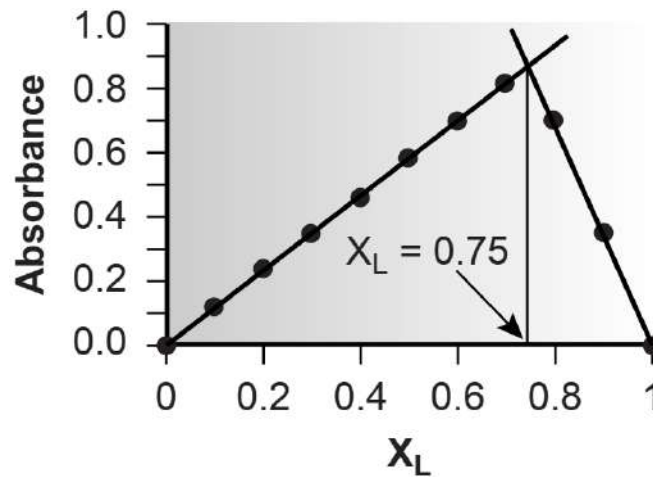
Example: To determine the formula for the complex between  $\text{Fe}^{2+}$  and *o*-phenanthroline, a series of solutions was prepared in which the total concentration of metal and ligand was held constant at  $3.15 \times 10^{-4}$  M. The absorbance of each solution was measured at a wavelength of 510 nm. Using the following data, determine the formula for the complex.

محاضرة 10

مطيافية الاشعة المرئية فوق البنفسجية: الاجهزة والتطبيقات

$X_L$	Absorbance	$X_L$	Absorbance
0.0	0.000	0.6	0.693
0.1	0.116	0.7	0.809
0.2	0.231	0.8	0.693
0.3	0.347	0.9	0.347
0.4	0.462	1.0	0.000
0.5	0.578		

لتقدير صيغة المعقد ، نرسم الامتصاصية مقابل الكسر المولي لليكاند ، ونحصل على النتيجة الموضحة في الرسم البياني



$$y = \frac{X_L}{1 - X_L} = \frac{0.75}{1 - 0.75} = 3$$

The formula for the metal–ligand complex is  $\text{Fe}(o\text{-phenanthroline})_3^{2+}$

Example: The determination of Fe in an industrial waste stream was carried out by the *o*-phenanthroline. Using the data shown in the following table, determine the concentration of Fe in the waste stream

ppm Fe	Absorbance
0.00	0.000
1.00	0.183
2.00	0.364
3.00	0.546
4.00	0.727
unknown	0.269

$$A = 0.0006 + 0.1817 \times (\text{ppm Fe})$$

Substituting the unknown's absorbance into the calibration expression gives the concentration of Fe in the waste stream as 1.48 ppm

## مطيافية امتصاص تحت الحمراء Infrared molecular absorption Spectrophotometry

يعد التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء أداة قوية لتحديد هوية المركبات العضوية وغير العضوية النقية لأنه باستثناء عدد قليل من الجزيئات متجانسة النواة homonuclear مثل  $O_2$  و  $N_2$  و  $Cl_2$  ، تمتص جميع الأصناف الكيميائية الجزيئية الأشعة تحت الحمراء ولديها القابلية على تغيير عزم ثنائي القطب للاصرة التساهمية . بالإضافة إلى ذلك ، باستثناء الجزيئات الكيرالية في الحالة البلورية ، فإن كل مركب جزيئي له طيف امتصاص مميز للأشعة تحت الحمراء.

لذلك ، فإن التطابق التام بين طيف المركب ذي البنية التركيبية المعلومة و بين طيف المادة المطلوب تحليلها يحدد بشكل لا لبس فيه هوية المادة المطلوب تحليلها.

يعتبر التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء أداة أقل ملائمةً للتحليل الكمي من التحليل الطيفي بالأشعة فوق البنفسجية والمرئية بسبب الحساسية المنخفضة والانحرافات المتكررة عن قانون بير. بالإضافة إلى ذلك ، فإن قياسات امتصاص الأشعة تحت الحمراء أقل دقة بكثير.

ومع ذلك ، في الحالات التي تكون فيها الدقة المتواضعة كافية ، توفر الطبيعة الفريدة لأطياف الأشعة تحت الحمراء درجة من الانتقائية في القياس الكمي الذي قد يعوض هذه الخصائص غير المرغوب فيه.

## طيف امتصاص تحت الحمراء Infrared Absorption Spectra

طاقة الأشعة تحت الحمراء تستطيع اثاره الانتقالات الاهتزازية والدورانية ، ولكنها غير كافية لإثارة الانتقالات الإلكترونية. تُظهر أطياف الأشعة تحت الحمراء قمم امتصاص ضيقة و تتموضع بشكل متقارب للغاية من بعضها البعض ناتجة عن انتقالات بين مستويات الاهتزازية المختلفة المكتمة.

مقدار طاقات الاهتزاز للاواصر تكون مكتمة

$$E_v = (v + \frac{1}{2}) h\nu_0 \quad (0,1,2,\dots)$$

$\nu_0$  التردد الاهتزازي الاساسي للاواصر وتعتمد قيمته على قوة الاصرة وكتلة الذرة في نهاية الاصرة واي خاصية للاصرة.

$$\nu_0 \rightarrow \nu_1 \quad (\Delta v = \pm 1 \text{ (خطوط الاهتزاز الاساسية)})$$

مثلا: اصرة C-C تمتص IR عند طاقة اوطأ من اصرة C=C بسبب تأثير قوة الاصرة

قد تؤدي الاختلافات في المستويات الدورانية أيضاً إلى ظهور سلسلة من القمم لكل حالة اهتزازية. ومع ذلك ، في العينات السائلة أو الصلبة ، غالباً ما يتم إعاقة الدوران أو منعه ، ولا يتم اكتشاف تأثيرات هذه الاختلافات الصغيرة في الطاقة في طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء . وبالتالي ، فإن طيف الأشعة تحت الحمراء النموذجي للسائل ، كما في الشكل ادناه ( طيف الـ IR لجزيئة n-butanal ) ، يتكون من سلسلة من الحزم الاهتزازية.

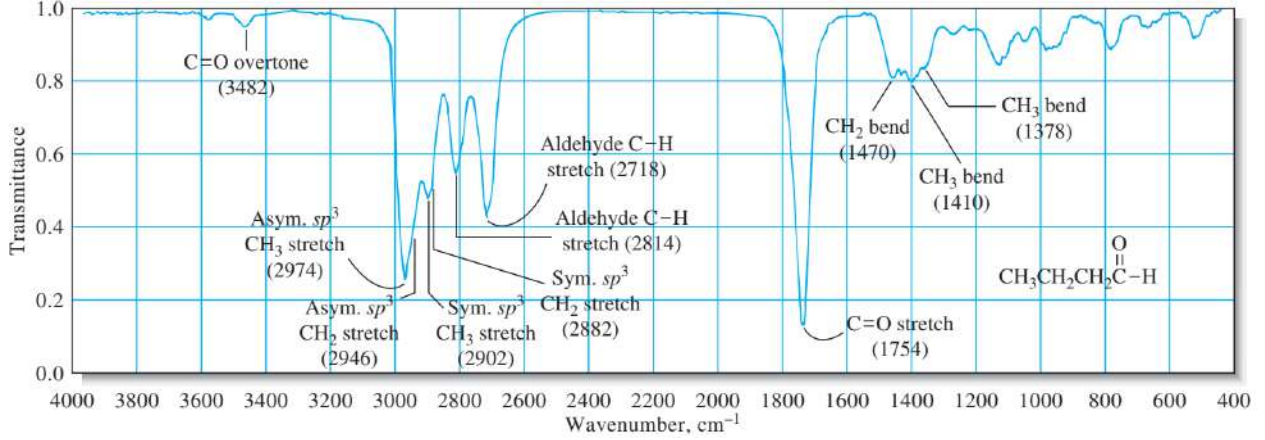
عدد الطرق التي يمكن أن تهتز بها الجزيئة يرتبط بعدد الذرات في الجزيئة المعنية N ، وبالتالي عدد الاواصر التي يحتوي عليها الجزيئة. حتى بالنسبة للجزيئة البسيطة ، يكون عدد الاهتزازات الممكنة كبيراً.

Vibrational modes:

$$3N - 5 \quad \text{For Linear Molecules}$$

3N – 6 For Non-Linear Molecules

على سبيل المثال ،جزيئة n-butanal (  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$  ) لديها 33 نمطاً اهتزازياً ، يختلف معظمها عن بعضها البعض في الطاقة. لا تنتج كل هذه الاهتزازات قمماً للأشعة تحت الحمراء ، ولكن كما هو موضح في الشكل ادناه ، فإن طيف n-butanal معقد نسبياً



يحدث امتصاص الأشعة تحت الحمراء ليس فقط مع الجزيئات العضوية ولكن أيضاً مع المعقدات الفلزية المرتبطة تساهمياً ، والتي تكون فعالة في منطقة الأشعة تحت الحمراء ذات الطول الموجي الأطول. حيث قدمت دراسات الأشعة تحت الحمراء معلومات مهمة حول معقد الايون الفلزي

## تصميم اجهزة تحت الحمراء Instrument Designs for Infrared Absorption

- 1) Infrared photometer
- 2) Infrared Spectrometer
- 3) Fourier Transform Infrared Spectrometer (FT-IR)

### Infrared photometer

ابسط جهاز لمطيافية امتصاص الأشعة تحت الحمراء ويستخدم مرشح لعزل الطول الموجي مشابه لما هو موضح في تصميم اجهزة الامتصاص الأشعة فوق البنفسجية / المرئية. وتستخدم هذه الاجهزة في التحليل الكمي للملوثات في الهواء.

صممت هذه الاجهزة لمراقبة تركيز ملوثات الهواء ، مثل أول أكسيد الكربون ، والنيترو بنزين ، وكلوريد الفينيل ، وسيانيد الهيدروجين ، والبيريدين ،

ايضا تتوفر اجهزة IR photometer بمرشحات التداخل و المصممة لتحديد ملوث محدد. هذه تسمح بنفاذ حزم ضيقة من الإشعاع في حدود 3 إلى 14 ملم.



### Infrared Spectrometer (dispersive infrared instruments)

تتشابه أجهزة الأشعة تحت الحمراء في التصميم العام مع سبكتروفوتوميتر ذات الحزمة المزدوجة في الوقت ( double-beam spectrophotometers -in time-) الموضحة في محاضرة مطيافية الأشعة المرئية / فوق البنفسجية، مع اختلاف واحد فقط. يكمن هذا الاختلاف في موقع خلية النموذج بالنسبة إلى موحد اللون monochromator.

في أجهزة الأشعة المرئية / فوق البنفسجية ، توجد الخلايا دائماً بين موحد اللون والكاشف لتجنب تفكك المادة المطلوب تقديرها بسبب التفاعل الكيميائي مع الضوء من المصدر photochemical decomposition ، والذي قد يحدث إذا تعرضت العينات إلى الطاقة بشكل مباشر من مصدر للأشعة فوق البنفسجية أو المصدر المرئي.

على النقيض من ذلك ، فإن طاقات الأشعة تحت الحمراء ليست كافية لإحداث التفكك الضوئي ؛ وبالتالي ، يمكن وضع الخلية بين المصدر وموحد اللون. هذا الترتيب مفيد لأن أي إشعاع مبعثر ينتج في جزء الخلية تتم إزالته إلى حد كبير بواسطة موحد اللون.

### Fourier Transform Infrared Spectrometer (FT-IR)

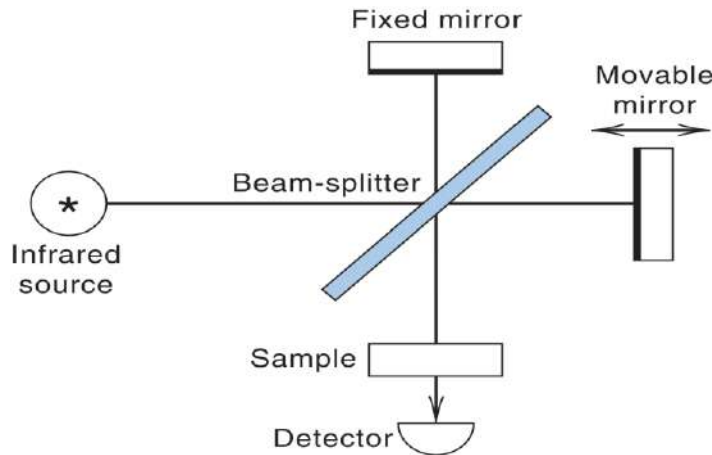
توفر مطيافية لأشعة تحت الحمراء المزود بتحويلات فوريير (FTIR) بالمقارنة مع أجهزة الأشعة تحت الحمراء الأخرى مزايا الحساسية العالية ، و resolution عالية ( التفريقية) ، وسرعة الحصول على البيانات (يمكن الحصول على بيانات الطيف بأكمله في ثانية واحدة أو أقل). مما يسمح بتحسين نسبة الإشارة إلى الضوضاء من خلال متوسط الإشارة. هذه المزايا بسبب مقياس التداخل.

في FT-IR ، يتم استبدال موحد اللون بمقياس تداخل Interferometer. نظراً لأن FT – IR يتضمن مساراً ضوئياً واحداً فقط ، فمن الضروري تجميع طيف منفصل للتعويض عن امتصاصية CO<sub>2</sub> في الغلاف الجوي وبخار H<sub>2</sub>O. يتم ذلك عن طريق جمع طيف الخلفية background spectrum بدون العينة وتخزين النتيجة في ذاكرة كمبيوتر الجهاز. تتم إزالة طيف الخلفية من طيف العينة عن طريق تقسيم الإشارةتين.

#### مقياس التداخل Interferometer

أداة تسمح بقياس جميع الأطوال الموجية للضوء في وقت واحد ، مما يلغي الحاجة إلى منظومة لاختيار الطول الموجي.

رسم تخطيطي لمقياس التداخل لمطياف FTIR



مبدأ العمل :

يوفر نهجاً بديلاً لاختيار الطول الموجي. بدلاً من فلترة الإشعاع بواسطة المرشحات أو تشتيت الإشعاع الكهرومغناطيسي بواسطة موحد اللون ، يسمح مقياس التداخل لجميع الأطوال الموجية للإشعاع بالوصول إلى الكاشف في ان واحد.

يُركز الإشعاع من المصدر على مقسم الحزمة الذي ينقل نصف الإشعاع إلى مرآة ثابتة ، بينما يعكس النصف الآخر إلى مرآة متحركة. و يتحد الإشعاع مرة اخرى عند مقسم الحزمة ، حيث يُقدر التداخل البناء والهدام ، لكل طول موجي ، شدة الضوء الذي يصل إلى الكاشف.

عندما تتغير المرآة المتحركة موضعها ، تتغير أيضاً الأطوال الموجية للضوء التي تواجه أقصى تداخل بناء وأقصى تداخل هدام. تُظهر شدة الإشارة في الكاشف كدالة لموضع المرآة المتحركة ، معبراً عنها بوحدات المسافة أو الوقت. وتسمى النتيجة اما Interferogram او طيف مجال زمني time domain spectrum. يتم تحويل طيف المجال الزمني رياضياً ، من خلال عملية تسمى تحويل فورير ، إلى الطيف الاعتيادي (يسمى أيضاً طيف المجال الترددي) والذي يرسم الشدة كدالة لطاقة الإشعاع.

## طرق تقديم النماذج للتحليل بأجهزة ال- IR

يستخدم التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء بشكل روتيني لتحليل العينات في الحالة الغازية والسائلة والصلبة. تصنع خلايا العينة من مواد ، مثل NaCl و KBr وهذه المواد تكون شفافة للأشعة تحت الحمراء.

### نماذج الغازات

تُحلل الغازات باستخدام خلية طول مسارها حوالي 10 سم. يتم الحصول على أطوال مسارات أطول باستخدام المرايا لتعريف شعاع الإشعاع عبر العينة عدة مرات.

### النماذج السائلة Liquid samples

يتم تحليل العينات السائلة بإحدى الطريقتين التاليتين: بالنسبة للسوائل غير المتطايرة nonvolatile liquids ، يمكن تحضير عينة مناسبة عن طريق وضع قطرة من السائل بين لوحين من كلوريد الصوديوم ، لتشكيل غشاء رقيق يكون عادةً سمكه أقل من 0.01 مم. اما Volatile liquids يجب وضع السوائل المتطايرة في خلية محكمة الغلق sealed cell لمنع تبخرها.

تحليل عينات المحلول مقيدة بخصائص امتصاص الأشعة تحت الحمراء للمذيب ، مع كون  $CHCl_3$  و  $CS_2$  و  $CCl_4$  هي المذيبات الأكثر شيوعاً. يتم وضع المحاليل في خلايا تحتوي على نافذتين من كلوريد الصوديوم مفصولة بفواصل تفلون. عن طريق تغيير فواصل التفلون ، يمكن الحصول على أطوال المسار من 0.015 إلى 1.0 مم. تتوفر أيضاً خلايا محكمة الاغلاق ذات أطوال مسار ثابتة أو متغيرة

ان تحليل المحاليل المائية معقد بسبب قابلية ذوبان نافذة خلية كلوريد الصوديوم في الماء. تتمثل إحدى طرق الحصول على أطيف الأشعة تحت الحمراء على المحاليل المائية في استخدام طريقة الانعكاس الكلي المخفف (ATR) attenuated total reflectance بدلاً من انتقال الإشعاع.

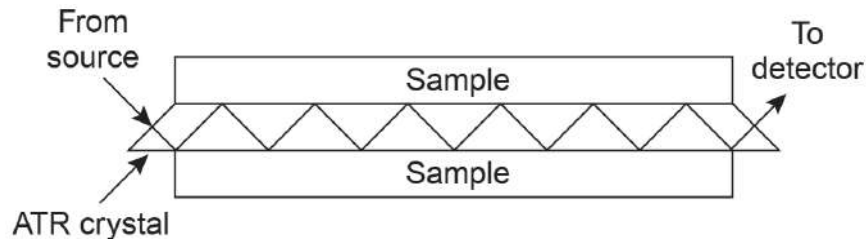
يوضح الشكل ادناه مخططاً لمنظومة اخذ عينات بطريقة الانعكاس الكلي ATR sampler ، حيث تتكون من بلورة شفافة للأشعة تحت الحمراء ذات معامل انكسار عالي ، مصنوعة من ZnSe مثلاً، محاطة بعينة معامل الانكسار لها منخفض. يدخل الإشعاع من المصدر إلى بلورة ATR ، حيث يخضع لسلسلة من الانعكاسات الداخلية الكلية قبل الخروج من البلورة. خلال كل انعكاس ، يخترق الإشعاع العينة إلى عمق بضعة ميكرونات. والنتيجة هي إضعاف انتقائي للإشعاع عند تلك الأطوال الموجية التي تمتص العينة عندها. تتشابه أطيف ATR مع تلك التي يتم الحصول عليها عن طريق قياس انتقال الإشعاع ، ولكنها ليست متطابقة.

## النماذج الصلبة

يمكن تحليل العينات الصلبة الشفافة عن طريق وضعها في مسار حزمة الأشعة تحت الحمراء مباشرة. في حالة توفر مذيب مناسب ، يمكن تحليل المادة الصلبة عن طريق تحضير محلول وتحليلها كما هو موضح سابقاً. عندما لا يتوفر مذيب مناسب نستخدم طريقة السحن mull ، حيث يمكن تحليل العينات الصلبة عن طريق تحضير مسحوق ناعم بزيت مناسب. وبدلاً من ذلك ، يمكن خلط مسحوق النموذج مع KBr وضغطها بواسطة مكبس وتحويلها في هيئة قرص pellet شفاف بصرياً ويتم تحليلها. ويمكن أيضاً تحليل العينات الصلبة عن طريق الانعكاس.

يمكن استخدام أداة أخذ العينات ATR الموصوفه لتحليل المحاليل المائية لتحليل العينات الصلبة ، بشرط أن يتم تلامس المادة الصلبة مع بلورة ATR. أمثلة المواد الصلبة التي تم تحليلها بواسطة ATR البوليمرات والألياف والأقمشة والمساحيق وعينات الأنسجة البيولوجية.

طريقة الانعكاس الأخرى هي الانعكاس المنتشر diffuse reflectance ، حيث ينعكس الإشعاع من سطح خشن ، مثل المسحوق. يتم مزج عينات المسحوق مع مادة لا تمتص الإشعاع ، مثل مسحوق KBr ، ويتم جمع الضوء المنعكس وتحليله. كما هو الحال مع ATR ، فإن الطيف الناتج مشابه للطيف الذي تم الحصول عليه بواسطة طرق النفاذية التقليدية.



## Qualitative Applications of Infrared Spectrometry

يمتد طيف الـ IR من 2.5 إلى 15  $\mu\text{m}$  ، المنطقة من حوالي 2.5 إلى 8.5  $\mu\text{m}$  تسمى منطقة بصمة الاصبع ومن 8.5 إلى 25  $\mu\text{m}$  تسمى منطقة الترددات الأساسية. غالباً ما يحتوي طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء على مجموعة محيرة من القمم الحادة والصغرى ، حتى لو كان لمركب بسيط نسبياً . تقع القمم المفيدة لتشخيص المجموعات الوظيفية في منطقة الطول الموجي الأقصر للأشعة تحت الحمراء (من حوالي 2.5 إلى 8.5 مايكرومتر)، حيث تتأثر مواقع القمم قليلاً بسبب الهيكل الكربوني للجزيئة . وبالتالي ، فإن هذه المنطقة من الطيف تزرخ بالمعلومات المتعلقة بالتكوين العام للجزيئة قيد البحث. الجدول التالي يعطي مواقع الحدود القصوى المميزة لبعض المجموعات الوظيفية الشائعة. نادرًا ما يكون تحديد المجموعات الوظيفية في الجزيئة كافيًا لتحديد المركب بشكل لا يقبل الجدل ، ويجب مقارنة الطيف بأكمله من 2.5 إلى 15 مايكرومتر مع المركبات المعروفة.

Some Characteristic Infrared Absorption Peaks			
Functional Group	Absorption Peaks		
	Wavenumber, $\text{cm}^{-1}$	Wavelength, $\mu\text{m}$	
O—H	Aliphatic and aromatic	3600–3000	2.8–3.3
NH <sub>2</sub>	Also secondary and tertiary	3600–3100	2.8–3.2
C—H	Aromatic	3150–3000	3.2–3.3
C—H	Aliphatic	3000–2850	3.3–3.5
C≡N	Nitrile	2400–2200	4.2–4.6
C≡C—	Alkyne	2260–2100	4.4–4.8
COOR	Ester	1750–1700	5.7–5.9
COOH	Carboxylic acid	1740–1670	5.7–6.0
C=O	Aldehydes and ketones	1740–1660	5.7–6.0

## Molecular Photoluminescence Spectroscopy

في التحليل الطيفي بالتألق الوهجي الجزيئي ، يتم قياس انبعاث الفوتونات الذي يتبع عملية الامتصاص. أهم أصناف التألق الوهجي المستخدمة للأغراض التحليلية هي مطيافية التفلور fluorescence spectroscopy ومطيافية التفسفر phosphorescence spectroscopy .

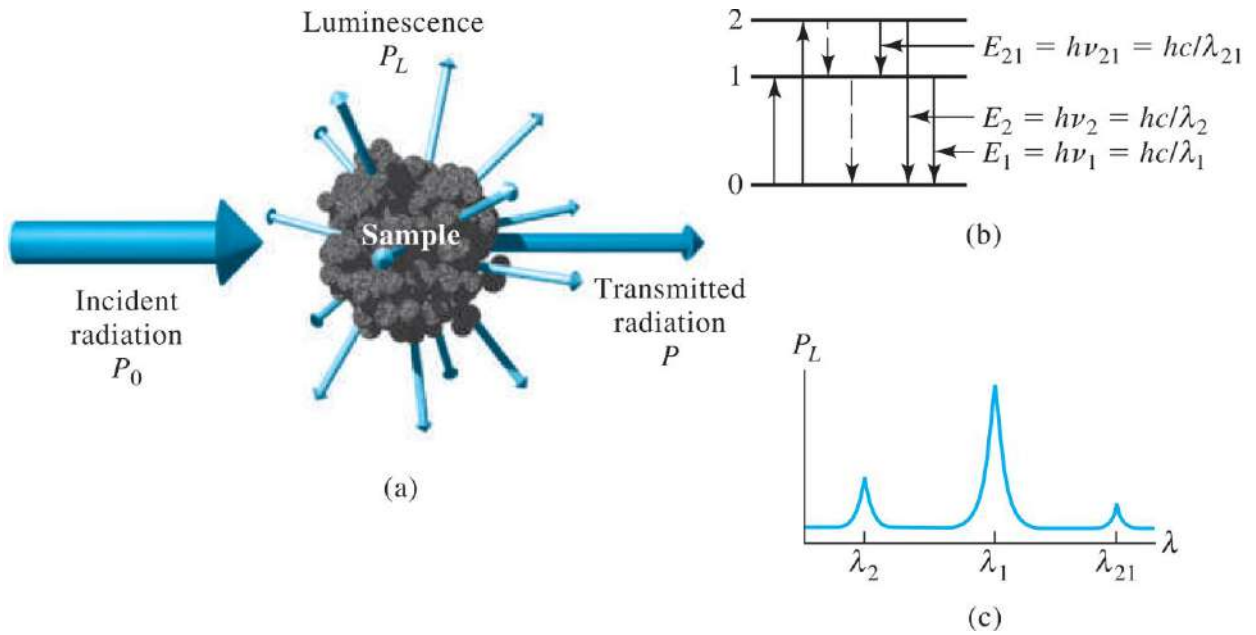
يتولد التألق الوهجي عندما حصىلة التفاعل الكيميائي لجزيئة مثارة الكترونيا هي انبعاث ضوء اثناء عودة الالكترتون المثار الى الحالة الارضية ground state .

### Emission by Fluorescence and Phosphorescence

الشكل ادناه يوضح طرق التألق الوهجي (الفلورة والفسفور). تنتج الفلورة والفسفور من امتصاص الإشعاع الكهرومغناطيسي ثم تبديد الطاقة بانبعاث الإشعاع ، كما هو موضح في (a).

في (b) ، يمكن أن يتسبب الامتصاص في إثارة المادة المطلوب تقديرها للحالة 1 أو الحالة 2. بمجرد الإثارة ، يمكن فقدان الطاقة الزائدة عن طريق انبعاث الفوتون (التألق يظهر كخطوط غير منقطعة) أو عن طريق العمليات غير الإشعاعية nonradiative processes (خطوط منقطعة).

(c) يحدث الانبعاث في جميع الزوايا ، وتتوافق الأطوال الموجية المنبعثة مع اختلافات الطاقة بين المستويات. الفرق الرئيسي بين التفلور والتفسفر هو المقياس الزمني للانبعاث حيث يحدث انبعاث التفلور بشكل سريع اما انبعاث التفسفر يتأخر قليلا



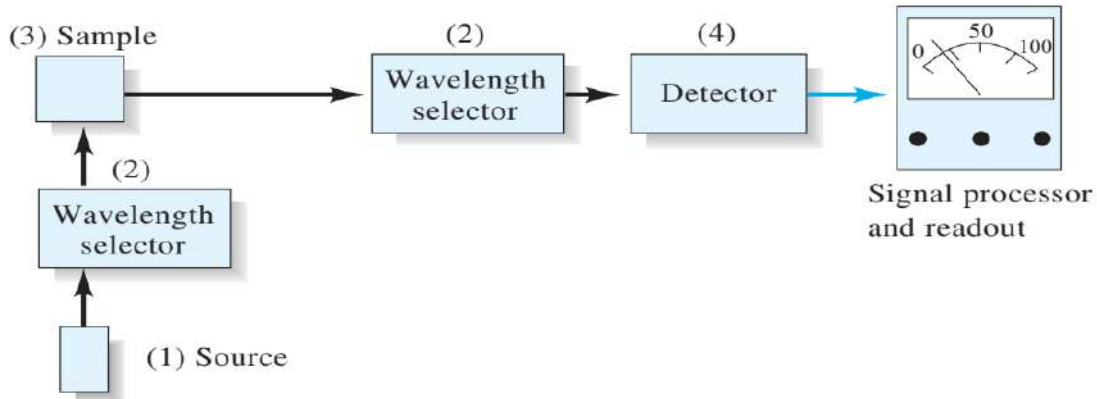
## محاضرة 14

## التحليل الطيفي بالتألق الوهجي الجزيئي

التفلور: هي عملية تألق وهجي والتي يتم بها قياس التفلور الجزيئي بواسطة انبعاث الفوتون عندما تعود المادة المطلوب تفديدها إلى حالة طاقة أقل وبنفس البرم الالكتروني لحالة الطاقة الأعلى. يحدث انبعاث التفلور في زمن قدره  $10^{-5}$  s او اقل بالمقارنة مع التفسر حيث قد يستمر التفسر لعدة دقائق أو حتى ساعات ( $10^{-4}$  to  $10^4$  s). , يستخدم التفلور على نطاق واسع في التحليل الكيمياء أكثر من استخدام التفسر.

## تصميم جهاز قياسات التفلور:

نحتاج لهذه القياسات إلى اثنين من محددات الطول الموجي لاختيار طول موجي الإثارة excitation وطول موجي الانبعاث emission. إشعاع المصدر الذي يتم اختياره يسقط على النموذج ويتم قياس الإشعاع المنبعث، عادةً يتم القياس في زوايا قائمة لتجنب المكشاف إشعاع المصدر ولتقليل بعثرة الإشعاع.



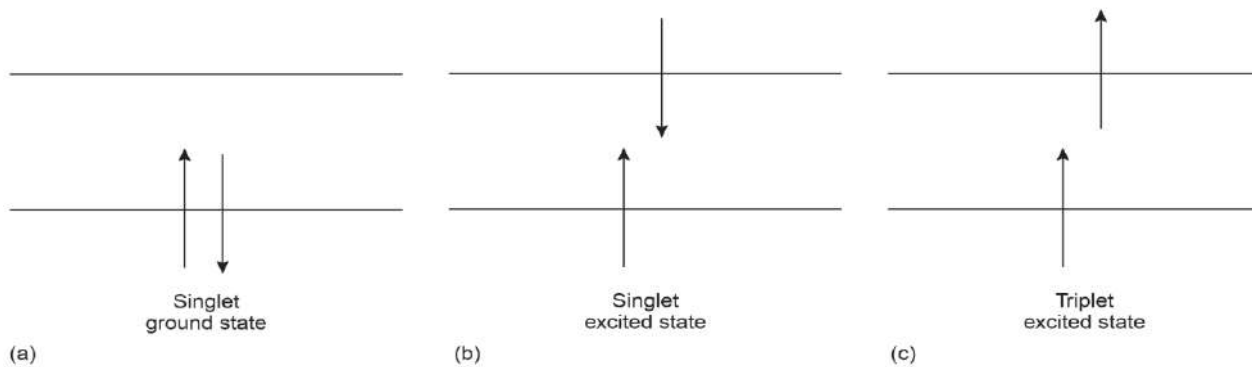
## التفسر phosphorescence

وهي ظاهرة تألق وهجي أيضا وتشبه إلى حد بعيد ظاهرة التفلور. انبعاث الفوتون عندما تعود المادة المطلوب تفديدها إلى حالة طاقة أقل لكن بعكس البرم الالكتروني لحالة الطاقة الأعلى.

لفهم الفرق بين هاتين الظاهرتين ، يجب أن نفكر في برم الإلكترون والفرق بين الحالة الاحادية singlet state والحالة الثلاثية triplet state.

## حالات البرم الإلكترونية للجزيئات:

عندما يتم إثارة زوج من الإلكترونات في الجزيئة إلى مستوى طاقة أعلى ، يمكن إنتاج حالة مفردة أو ثلاثية.



في (a) يبين الحالة الإلكترونية الأرضية. في حالة أقل طاقة أو الحالة أرضية ، البرم دائما يكون مزدوج ، وتكون الحالة هي حالة احادية singlet state.

في (b) و (c) ، يتم توضيح الحالات الإلكترونية المثارة. إذا بقيت حالة البرم مزدوجة (دون تغيير) في الحالة المثارة ، تكون الجزيئة في حالة احادية مثارة excited singlet state (b). وإذا أصبح البرم غير مزدوج ، تكون الجزيئة في حالة ثلاثية مثارة excited triplet state (c).

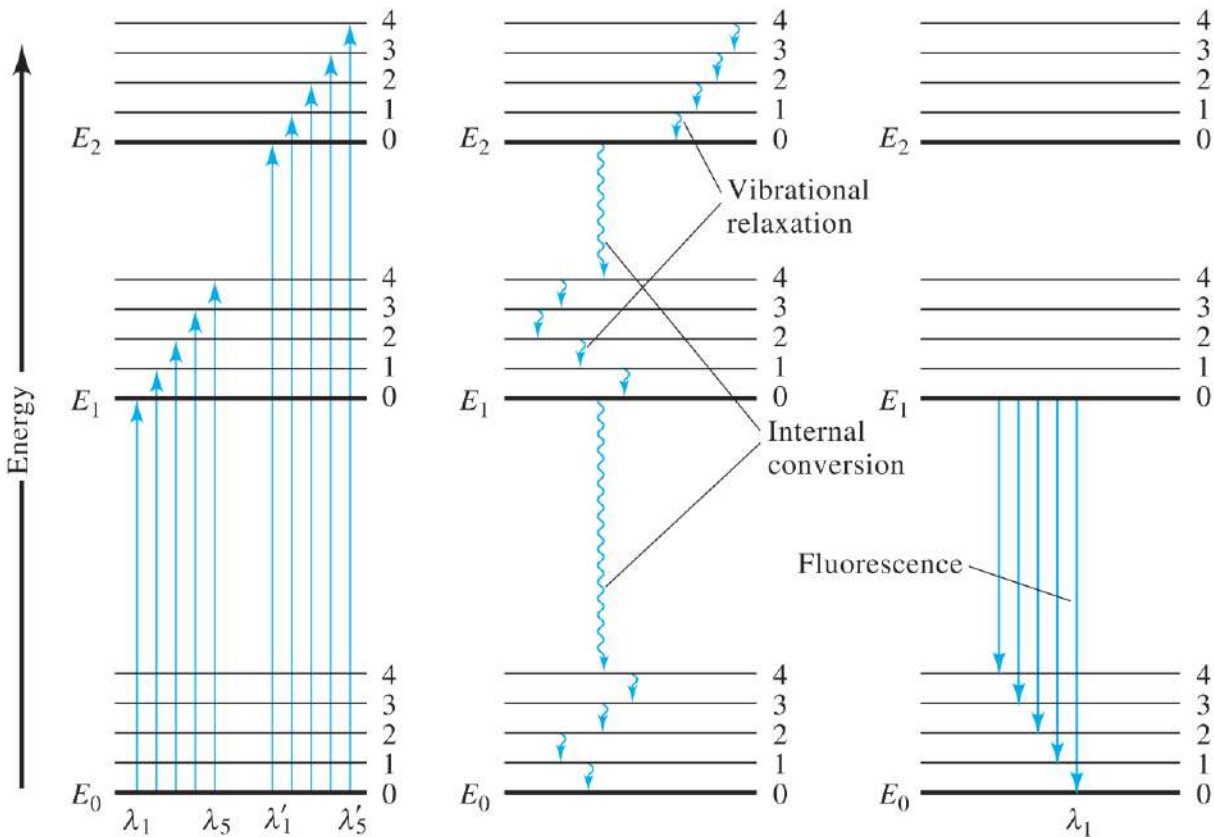
### خطوات عملية التفلور الجزيئي والعمليات المرافقة لها

a - Absorption of electromagnetic radiation امتصاص الاشعاع الكهرومغناطيسي الساقط : تتم الاثارة الالكترونية بواسطة امتصاص الجزيئة لاشعة UV-Visible.

b - nonradiative relaxation وتشمل عدة عمليات مثل الاسترخاء الاهتزازي والتحويلات الداخلية

c - Fluorescence emission by a molecular species انبعاث التفلور بواسطة الاصناف الجزيئة.

في الشكل ادناه تم توضيح حالات للطاقة الإلكترونية ،  $E_0$  و  $E_1$  و  $E_2$  ؛ الحالة الأرضية هي  $E_0$  ، والحالات المثارة هي  $E_1$  و  $E_2$ . كل حالة إلكترونية اظهرت على أنها تحتوي على أربعة مستويات اهتزازية مثارة.



(a) Molecular absorption

(b) Nonradiative relaxation

(c) Fluorescence

A – امتصاص الاشعاع الساقط :

عندما يتم تشييع الجزيئة بحزمة من الأطوال الموجية من  $\lambda_1$  الى  $\lambda_5$ ، فإن المستويات الاهتزازية الخمسة للحالة الإلكترونية المثارة الأولى،  $E_1$ ، يتم تأهليها لفترة قليلة جدا (يحدث الامتصاص عادة في  $10^{-15}$  ثانية). وبالمثل، عندما يتم تشييع الجزيئات بحزمة اشعاع أكثر طاقة تتكون من أطوال موجية أقصر من  $\lambda_1$  الى  $\lambda_5$ ، تصبح المستويات الاهتزازية الخمسة للحالة الإلكترونية عالية الطاقة  $E_2$  مأهولة لفترة وجيزة ايضا.

B, C- تم توضيح اثنين من أهم هذه العمليات، وهما الاسترخاء غير الإشعاعي وانبعث الفلورة. حيث بمجرد اثاره الجزيئة إلى  $E_1$  أو  $E_2$ ، يمكن أن تحدث عدة عمليات تؤدي إلى فقد الجزيئة طاقتها الزائدة.

**Relaxation**

هي عملية تعود بواسطتها المادة المراد تحليلها إلى حالة طاقة أقل من حالة طاقة أعلى.

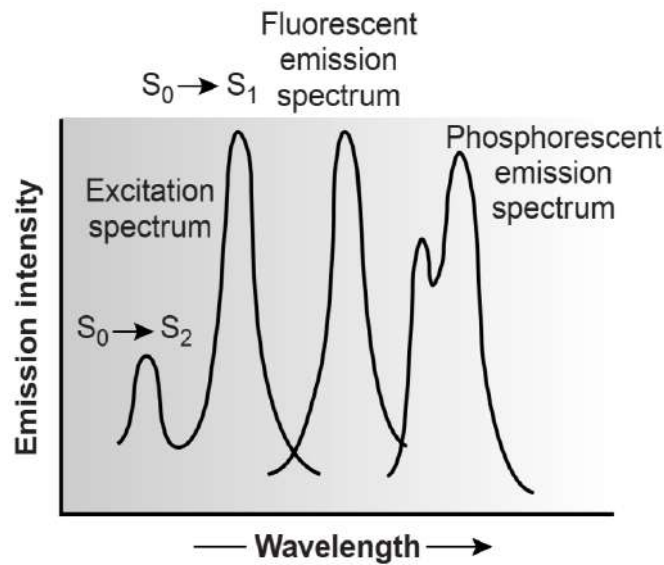
**Vibrational relaxation**

يتضمن الاسترخاء الاهتزازي نقل الطاقة الزائدة للأنواع المثارة اهتزازياً إلى جزيئات المذيب. تحدث هذه العملية في زمن  $10^{-11}$  الى  $10^{-10}$  ثانية وتترك الجزيئات في حالة اهتزازية واطئة للحالة الإلكترونية المثارة.

**Internal conversion**

التحول الداخلي هو نوع من الاسترخاء الذي يتضمن نقل الطاقة الزائدة من الأصناف الكيميائية في المستوى الاهتزازي الواطئ للحالة الإلكترونية المثارة إلى جزيئات المذيب و تحويل الأصناف الكيميائية المثارة إلى حالة إلكترونية أوطأ ( $10^{-12}$  ثانية).

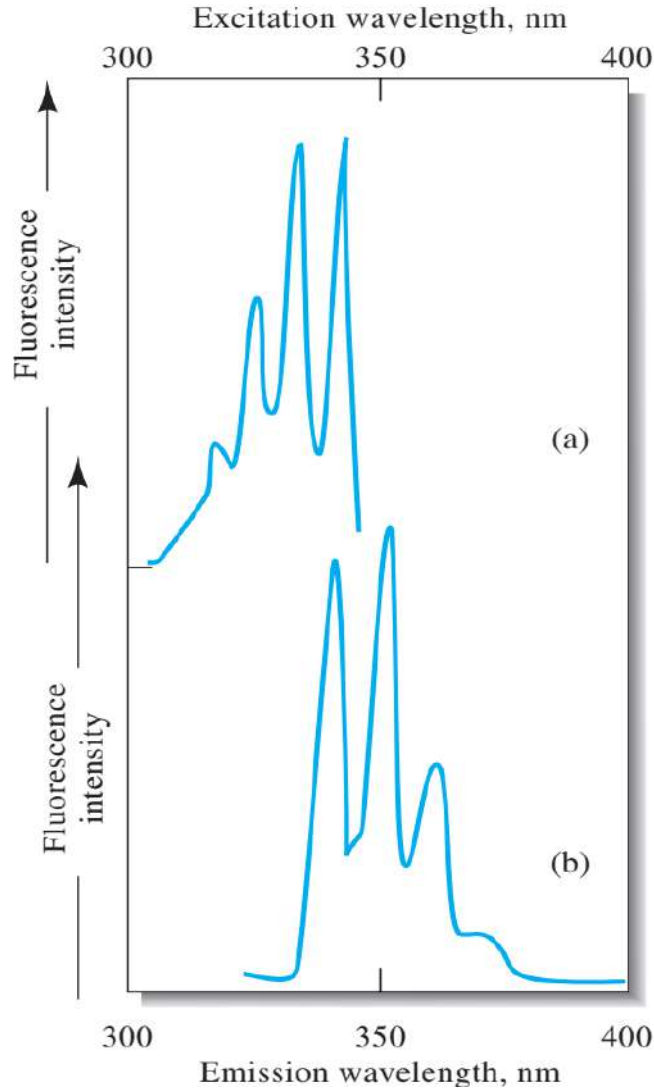
**Relationship between Excitation Spectra and Fluorescence Spectra**



مثال لطيف الاثارة الجزيئي وطيف الابعاث الجزيئي



Fluorescence spectra for 1 ppm anthracene in alcohol:  
(a) excitation spectrum; (b) emission spectrum.



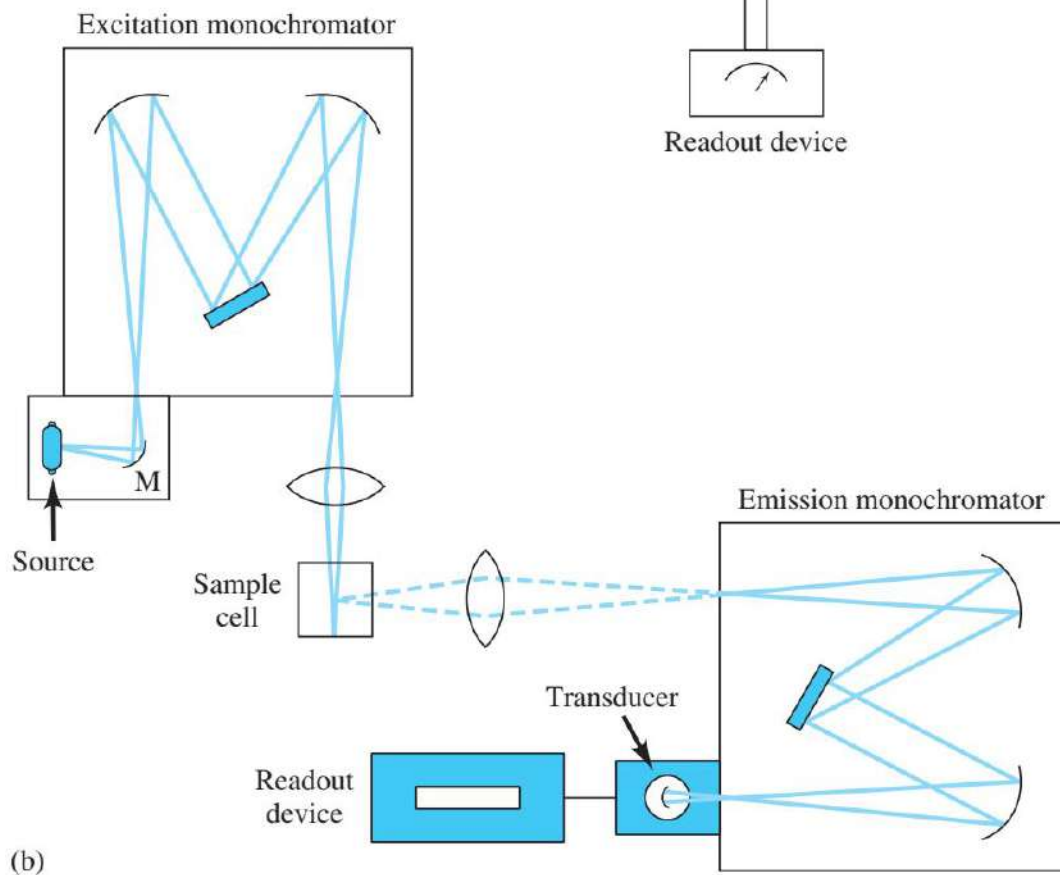
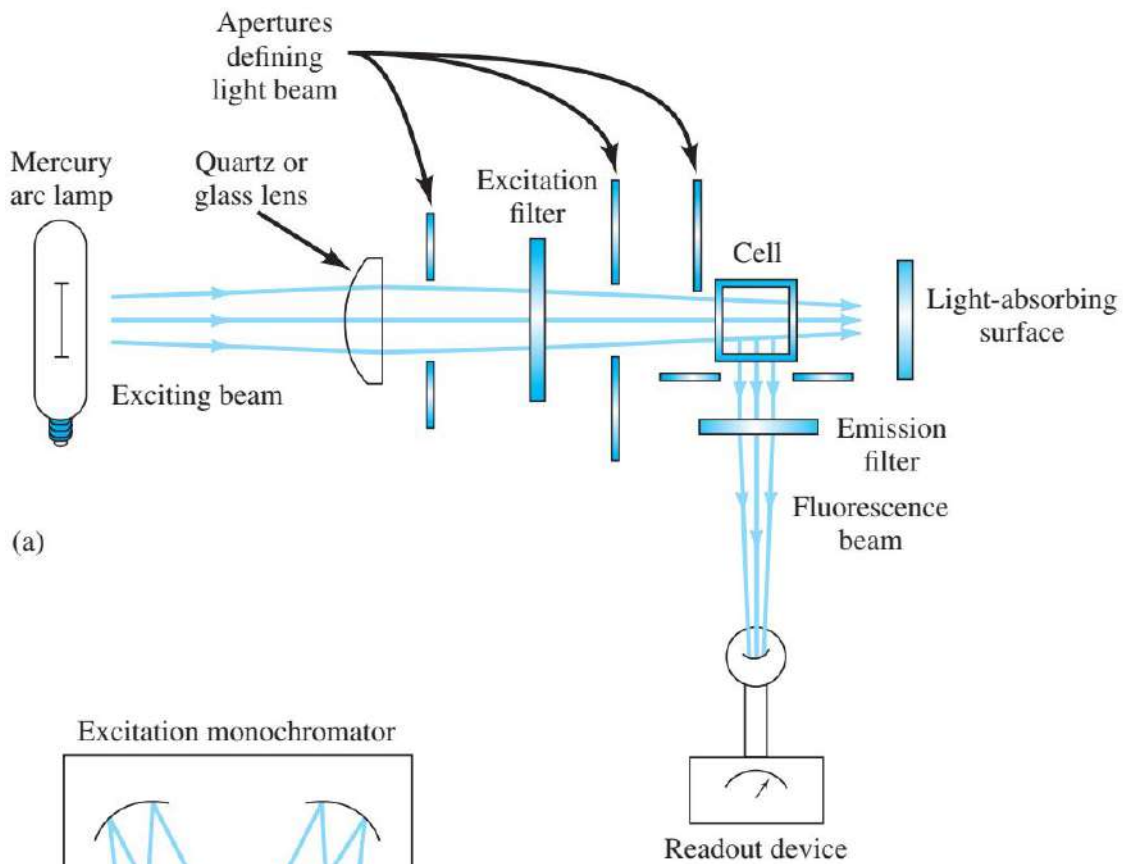
اجهزة التفلور : فلوروميتر وسبكتروفوتوميتر

**Fluorometer**: نلاحظ أن الانبعاث يقاس عند زاوية قائمة لمصدر مصباح القوس الزئبقي.

ينبعث الإشعاع المتفلور في جميع الاتجاهات ، عادةً ما يتم وضع المسارات الضوئية للمصدر والمكشاف بزواوية 90 درجة (لتجنب المكشاف رؤية المصدر).

**Spectrofluorometer**: مصدر الطاقة هو Xe arc lamp يستخدم اثنين من موحدات اللون وايضا يكون موقعهم نسبة الى المكشاف بزواوية قائمة, يسمح موحد اللون بمسح اطيف الاثارة ( يكون مسح طول الموجي للإثارة بطول موجة انبعاث ثابت ) أو أطيف الانبعاث ( يكون مسح الطول الموجي للانبعاثات بطول موجة اثاره ثابت)

محاضرة 14  
التحليل الطيفي بالتألق الوهجي الجزيئي



## Quantitative Applications Using Molecular Luminescence

### تطبيقات طرق التألق:

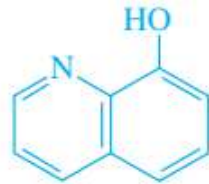
لا يعد التحليل الطيفي بالتألق Fluorescence spectroscopy أداة تحليل نوعي رئيسية لأن الجزيئات ذات الاختلافات في البنية التركيبية الدقيق غالبًا ما يكون لها أطيف تألق متشابهة. لكن البنية الاهتزازية للهيدروكربونات متعددة الحلقات الموجودة في السوائل اللزجة المشتقة من النفط أو الزيوت تجعل من التحليل النوعي لهذه الجزيئات ممكنًا. أيضًا، تُستخدم طرق التألق لدراسة الاتزان الكيميائي والحركية بنفس طريقة مطيافية قياس الامتصاص الطيفي.

في التحليل الكمي بطرق التألق، تم تطوير طرق تحليل كمي للأصناف الكيميائية غير العضوية والعضوية والكيميائية الحيوية.

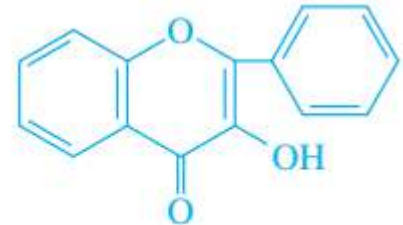
### Inorganic Analytes

يمكن تقسيم طرق التألق للمواد غير العضوية إلى فئتين: الطرق المباشرة والطرق غير المباشرة. تعتمد الطرق المباشرة على تفاعل المادة المطلوب تحليلها مع كاشف تعقيد لتشكيل معقد متألق fluorescent complex.

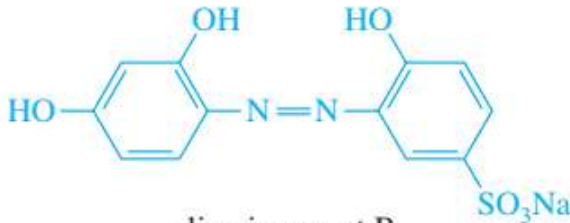
تعتمد الطرق غير المباشرة على انخفاض التألق، تسمى أيضًا طرق الاخماد Quenching methods، نتيجة تفاعل المادة المطلوب تحليلها مع كاشف التألق. تستخدم طرق الاخماد للتألق لقياس تركيز DO و anions.



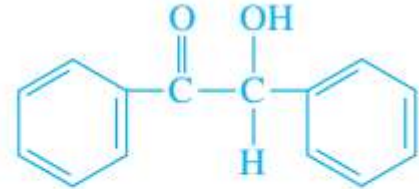
8-hydroxyquinoline  
(reagent for Al, Be, and  
other metal ions)



flavanol  
(reagent for Zr and Sn)



alizarin garnet R  
(reagent for Al, F<sup>-</sup>)



benzoin  
(reagent for B, Zn, Ge, and Si)

## Organic Analytes

المركبات العضوية التي تحتوي على حلقات اروماتية تكون بشكل عام متفلورة ، ولكن المركبات الاروماتية غير المتجانسة غالباً ما تكون متفسفرة. ان العديد من المركبات الكيميائية الحيوية (aromatic amino , vitamins) والصيدلانية ( acids , benzo[a]pyrene (F) , polycyclic aromatic hydrocarbons pyrene (F) , caffeine (P) ) والبيئية (quinine (F) salicylic acid (F, P) morphine (F) barbiturates (F) , organothio phosphorous pesticides (F) , DDT (P) ) المهمة هي مركبات اروماتية ، وبالتالي يمكن تحليلها كميًا عن طريق قياس التألق الوهجي.

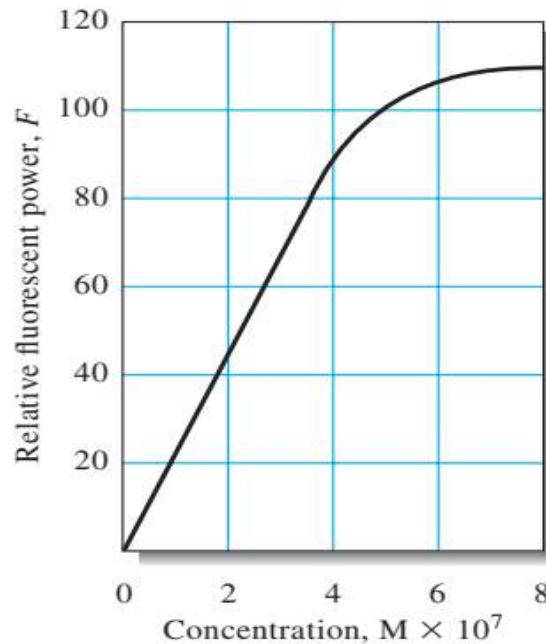
## Standardizing the Method

بينت العلاقات التالية بأن شدة انبعاث التفلور وشدة انبعاث التفسفر تتناسب طرديا مع تركيز المادة المطلوب تقديرها المتألقة وهجيا.

$$I_f = 2.303k\Phi_f P_0 \epsilon b C$$

$$I_p = 2.303k\Phi_p P_0 \epsilon b C$$

في طرق التحليل الكمي عادتاً ما نستخدم محاليل قياسية خارجية، تكون منحنيات المعايرة خطية على مدى ما يصل إلى أربعة إلى ستة مراتب تركيزية للفلورة واثنين إلى أربعة مراتب تركيزية للتفسفر.



حصيلة الكم  $\phi$  quantum yield : جزء الفوتونات الممتصة التي تنتج حدثاً مرغوباً ، مثل التفلور أو التفسفر.