

مقرر  
عملي تحليل آلي



جامعة المنارة  
كلية الصيدلة

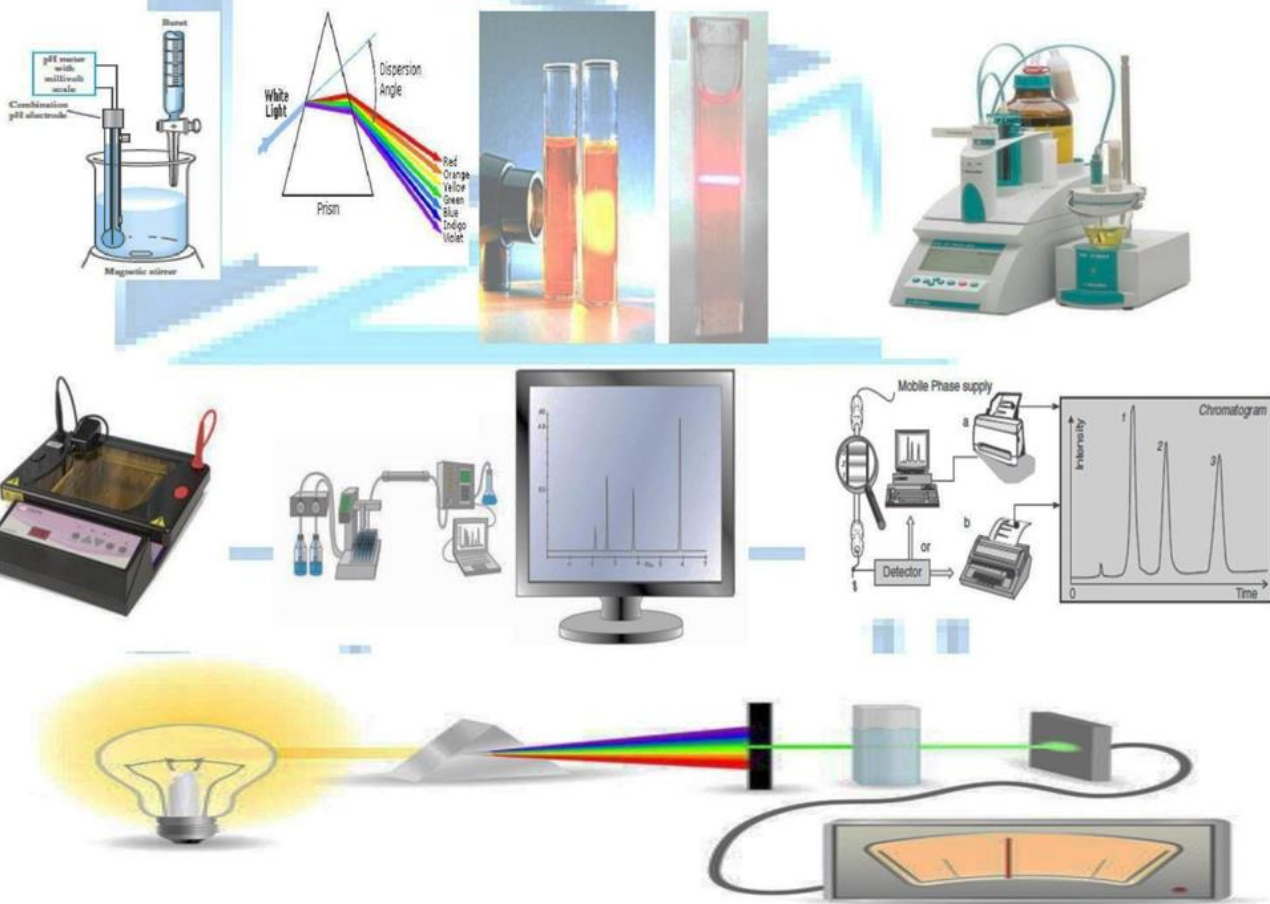


Instrumental Analysis

عملي تحليل آلي

السنة الرابعة

لطلاب كلية الصيدلة



إعداد وإشراف على الجزء العملي  
خليل ابراهيم العبيد

إعداد  
خليل ابراهيم العبيد

WWW.MANARA.EDU.SY  
+9630412016



Perkin Elmer Quadrupole ICPMS Instrument Detection limits,  $3\sigma$

### مقدمة في التحليل الآلي Instrumental Analysis

يعد تحليل آلي أحد الفروع الهامة في الكيمياء التحليلية ، وهو يهتم كل الاهتمام بالحصول على بيانات دقيقة عن تركيب عينة ما من مادة كيميائية أو مادة دوائية (بشكل نقي أو في المستحضرات الصيدلانية)، بهدف التوصل إلى توصيف كيميائي متكامل لهذه العينة، والحصول على تقدير كمي لمكونات هذه العينة. وينقسم التحليل الكيميائي إلى قسمين رئيسيين هما:

1- التحليل الكيفي أو النوعي أو الوصفي (Qualitative analysis)

2- التحليل الكمي (Quantitative analysis):

أ- التحليل الكمي الوزني (Gravimetric analysis)

ب- التحليل الكمي الحجمي (Volumetric analysis)

ومن الممكن أيضاً تقسيمها إلى كيمياء تحليلية إلى : تقليدية (لا تستخدم الأجهزة عادة) تحليلية حديثة أو آلية (وهي التي تعتمد على استخدام الأجهزة بشكل أساسي)

يعد التحليل الكمي أحد العوامل الهامة التي تضمن جودة المواد المنتجة في كثير من الصناعات مثل صناعة الدواء وصناعات الغذائية وغيرها من الصناعات. كما يلعب التحليل الكيميائي الكمي أيضاً دوراً هاماً في مختلف أنشطة البحوث والتطوير في كثير من مجالات العلوم، مثل العلوم الكيميائية والعلوم البيولوجية والجيولوجية وغيرها. فهو يتضمن تحديد الكمية أو التركيز ويتم ذلك عبر القيام بعمليات تدعى المعايير وهناك نوعان من المعايير:

أ- المعايير الحجمية

ب- المعايير الوزنية .

جامعة  
المنارة  
MANARA UNIVERSITY



المجالات الأساسية للتحليل الآلي هي طرق التحليل الطيفي (سبكتروفوتوميتر، الامتصاص الذري)، طرق التحليل الكهروكيميائية (مثل مقياس pH) وطرق الفصل (الرحلان الكهربائي والكروماتوغرافيا). أما غاية أو استخدامات التحليل الآلي فهي التحليل الكيفي والتحليل الكمي. ومن الممكن أيضاً تقسيم الطرائق الكيميائية التحليلية الآلية إلى أقسام، هي:

1- الطرائق الكهروكيميائية

2- الطرائق الطيفية

3- الطرائق التي تعتمد على الفصل الكيميائي

التحليل الآلي Instrumental Analysis : تقدر المادة بقياس بعض من خواصها الفيزيائية أو الكيميائية مثل الكثافة واللون ومعامل الإنكسار والتوصيلة الكهربائية والتغيرات الحرارية والكهربائية .....الخ. ولهذا الطريقة من التحليل مزايا ممتازة مثل :

1- سرعة في انجاز التحاليل

2- دقة عالية في النتائج

3- أكثر اقتصادية

جامعة  
المنارة  
MANARA UNIVERSITY



مراجعة عامة لبعض المفاهيم الأساسية في الكيمياء التحليلية:

التحليل الآلي هو تطور للكيمياء التحليلية، وعلى ذلك يفترض أن يكون الطالب ملماً بالمفاهيم الرئيسية للكيمياء التحليلية والحسابات الكيميائية. يظهر الجدول الآتي بعض الرموز والاختصارات الهامة في عمليات حساب التراكيز

الواحدة	الرمز	name	الاسم
g/L	C	Strength	قوة المحلول
mol/L	M	Molarity	المولارية
eq/L	N	Normality	النظامية (العيارية)
mol/kg	m	molality	المولالية
g/ml	T	Titer	العيار
mg/L	ppm	part per million	جزء من المليون
µg/L	ppb	part per billion	جزء من البليون
ng/L	ppt	part per trillion	جزء من الترليون

العلاقة بين المولارية والطريقة الغرامية (قوة المحلول):

$$M = \frac{Cg/l}{\text{الوزن الجزيئي}}$$

العلاقة بين النظامية والطريقة الغرامية (قوة المحلول):

$$N = \frac{Cg/l}{\text{الوزن المكافئ}} ; \text{الوزن الصيغي} = \frac{\text{الوزن المكافئ}}{n}$$

حيث يمكن حساب n (عدد المتبادلات) تبعاً:

إذا كانت حمض = عدد  $H^+$  الفعالة في المحلول.

إذا كانت اساس = عدد  $OH^-$  الفعالة في المحلول.

إذا كانت ملح = عدد ذرات المعدن × تكافؤه.

إذا كانت أكسدة وارجاع = عدد الالكترونات المكتسبة أو المفقودة لمول واحد فقط.

العلاقة بين المولارية والنظامية:

$$M = \frac{N}{n}$$

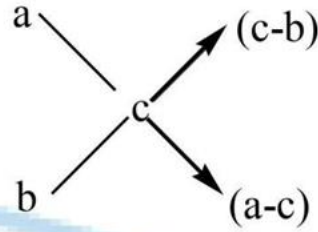
العلاقة بين الطريقة الغرامية وجزء من المليون:

$$ppm = Cg/l \times 1000$$

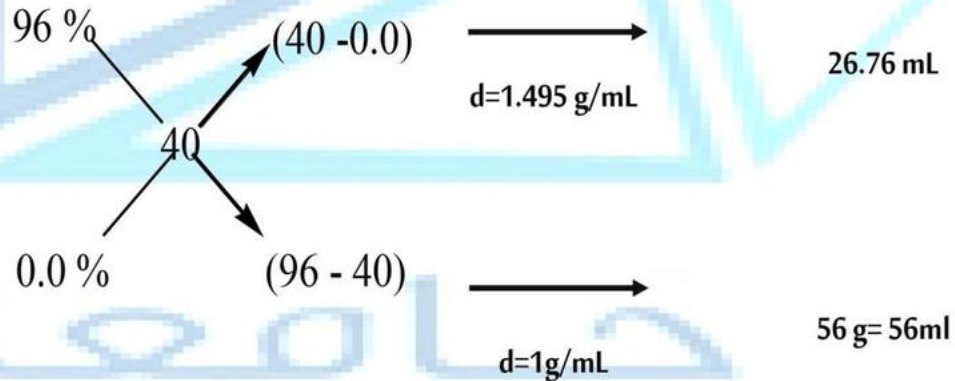
إعداد  
خليل ابراهيم العبيد

WWW.MANARA.EDU.SY  
+9630412016

قانون التصالب في تحضير المحاليل: يمكن تحضير محلول له نسبة مئوية معينة من محلول آخر من نفس المادة له نسبة مئوية معروفة، أو من محلولين من نفس المادة لكل منهم نسبة مئوية معروفة، حيث تستخدم قاعدة الممزج Mixing Rule، فإذا مزج محلول تركيزه (a%) مع محلول تركيزه (b%) تكون محلول تركيزه (c%)، فإذا كان  $a > b$  فإن  $a > c$ .



مثال: كيف يتم تحضير محلول يحتوي على 40% من حمض الأزوت من محلول نسبة حمض الأزوت به تبلغ 96% وكثافته النوعية (d=1.495 g/mL).



نأخذ 26.76 mL من محلول من 96% HNO<sub>3</sub> ونضيف إليه 56 mL ماء مقطر نحصل على 40% من HNO<sub>3</sub>.

نسبة التخفيف dilution ratio: يمكن التعبير عن تركيز الحوامض والقواعد المخففة بواسطة نسبة تخفيف الحامض أو القاعدة المركزة بالماء. مثال:

HCl (1:1) يتم تحضيره بإضافة حجم من حمض HCl إلى حجم واحد من الماء

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (4:1) يتم تحضيره بإضافة حجم واحد من H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> إلى أربعة حجومات من الماء

H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (3:2) يتم تحضيره بإضافة حجمين من H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> إلى ثلاثة حجومات من الماء

إعداد

خليل إبراهيم العبيد

[WWW.MANARA.EDU.SY](http://WWW.MANARA.EDU.SY)  
+9630412016

المحلول المنظم: هو عبارة عن محلول لحمض ضعيف وأحد أملاحه أو قاعدة ضعيفة وأحد أملاحها ، هذا المحلول له القدرة على مقاومة تغيرات ال pH والتي يمكن أن تحدث بإضافة كميات بسيطة من حمض أو قاعدة .

المحلول المنظم يجب ان يحتوي على كمية كبيرة نسبيا من الحمض للتفاعل مع أي إضافة من أيونات الهيدروكسيد ، ويجب أن يحتوي على كمية مشابهة من القاعدة للتفاعل مع أيونات الهيدروجين التي تضاف ، علاوة على ذلك يجب أن لا يحدث تفاعل تعادل بين الحمض والقاعدة المكونين للمحلول المنظم ، وهذا يتم عند استخدام زوج من حمض وقاعدة مرافقة ، فمثلا يستخدم حمض ضعيف وقاعدته المرافقة ويتم الحصول عليها من الملح ، أو قاعدة ضعيفة وحمضها المرافق .

من أبسط المحاليل المنظمة التي يمكن تحضيرها هي اضافة كميات متكافئة من حمض الخل وملحه خلات الصوديوم إلى الماء ، في هذه الحالة يتم الافتراض بأن تراكيز كل من الحمض وقاعدته المرافقة عند الإلتزان تكون مساوية للتراكيز الإبتدائية لكليهما . أما كيفية عمل المحلول المنظم فهي كالآتي :

في حالة المثال السابق ، بالنسبة لخلات الصوديوم فهي الكتروليت قوي يتفكك بالكامل في الماء ، وعند إضافة الحمض فإن أيونات الهيدروجين ستستهلك عن طريق القاعدة المرافقة في المحلول المنظم .

أما عند إضافة القاعدة إلى المحلول المنظم ، فإن أيونات الهيدروكسيد ستتعادل عن طريق الحمض في المحلول المنظم ، وهكذا يحافظ المحلول المنظم على pH المحلول.

أهمية المحاليل المنظمة : المحاليل المنظمة لها أهمية كبيرة في الأنظمة الكيميائية والبيولوجية. ففي جسم الإنسان تختلف قيمة ال pH من مائع إلى آخر فمثلا ،: في الدم تبلغ 7.4 بينما في العصارة المعدية تبلغ 1.5، هذه القيم تعتبر ملائمة وحرارة لعمل الإنزيم وموازنة الضغط الأسموزي. هذه القيم يحافظ عليها غالبا عن طريق المحاليل المنظمة.

1. تنظيم الرقم الهيدروجيني للدم في جسم الإنسان

2. تنظيم الرقم الهيدروجيني للإنزيمات جسم الإنسان

3. تنظيم الرقم الهيدروجيني لبعض الصناعات الكيميائي

أمثلة عن المحاليل المنظمة: حمض الكربونيك + كربونات الصوديوم الهيدروجينية - كربونات الصوديوم الهيدروجينية + كربونات الصوديوم - فوسفات الصوديوم ثنائي الهيدروجين + فوسفات الصوديوم أحادي الهيدروجين  
علل : حمض الكربونيك وأيون الكربونات الهيدروجينية يقاوم التغير فيقيمة PH للدم .

ج : عند إضافة حمض: (H+) تتحد كاتيونات الهيدروجين مع أيونات الكربونات الهيدروجينية مكونا حمض الكربونيك ضعيف التأيين فيقل تأثير الحمض المضاف وتبقى قيمة PH ثابتة تقريبا .



عند إضافة قاعدة: (OH<sup>-</sup>) تتحد أنيونات الهيدروكسيل مع حمض الكربونيك مكونا الماء ضعيف التآين فيقل تأثير القاعدة المضافة وتبقى قيمة PH ثابتة تقريبا

الخاتمة: المحاليل المنظمة أو المحاليل ثابتة الأس الهيدروجيني: هي المحاليل التي تقاوم التغيير في المفاجيء في قيمة PH عند إضافة حمض أو قاعدة اليها بكميات قليلة.

يقتضي في أحيان كثيرة إجراء كثير من التفاعلات في محيط ذي تركيز معين من أيونات الهيدروجين ، كما أن كثيراً من الأعمال الحيوية التي تحصل في أجسام الكائنات الحية يقتضي حصولها وإدامتها في وسط ذي حامضية معينة. إن الدم في جسم الإنسان ذو رقم هيدروجيني يساوي 7.4 تقريباً، فالمحاليل التي تستطيع إبقاء هذه الحامضية ثابتة تسمى بالمحاليل المنظمة. إذا المحاليل المنظمة هي التي تقاوم التغيير في تركيز أيونات الهيدروجين ، وبصورة عامة يتألف المحلول المنظم من حامض ضعيف وأيون السالب (أي ملح الحامض الضعيف) لذلك الحمض ، وعلى الأقل بتراكيز متساوية ، أو يتألف من قاعدة ضعيفة والأيون الموجب (أي ملح القاعدة الضعيفة) لتلك القاعدة وعلى الأقل بتراكيز متساوية. يتألف المحلول المنظم من الحامض والقاعدة المرادفة له. وتؤدي المحاليل المنظمة أداراً ذات أهمية بالغة لصحة الأجسام الحية ونموها، وأن وجودها ضروري لضمان الانتظام الفيزيائي لعمل أجهزة الأجسام الحية وسيرا لعمليات الحيوية. كما أنها ضرورية في تحضير أطعمة أمينة وأنواع الشراب وفي تحضير التربة الملائمة لنمو المحاصيل المختلفة إضافة إلى أهميتها في الأغراض الكيميائية والصناعية المختلفة وفي البحث العلمي..

# جامعة

واحدات هامة :

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

اختبر نفسك

تمرين: كيف يتم تحضير محلول يحتوي على 40% من حمض الأزوت من محلول نسبة حمض الأزوت به تبلغ 96% ومن حمض الأزوت من محلول نسبة حمض الأزوت به تبلغ 10% وعلماً أن كثافته النوعية ( $d=1.495 \text{ g/mL}$ ).

جامعة  
المنارة  
MANARA UNIVERSITY

## الفصل الأول

### الأخطاء والمعاملات الإحصائية للمعطيات التحليلية

- 1-1- **الأرقام المعنوية**: يعبر عن النتائج التحليلية بواسطة عدد من الأرقام، بواسطة الأداة المستخدمة، عند قراءة حجم ماء في أداة مدرج قد تقرأ 13.4ml أو 13.5 يعني انه يجب أن يكون هناك شك Uncertainty حول الرقم الأخير من العدد ويطلق على جميع الأرقام الصحيحة والمشكوك بها بالأرقام المعنوية فيما يأتي بعض القواعد التي يجب مراعاتها عند استعمال الأرقام المعنوية: عندما يراد تقريب قيمة إلى الرقم المعنوي المطلوب يراعى ما يلي:
- أ- إذا كان الرقم على يمين الرقم المطلوب الاحتفاظ به أقل من خمسة فإن الرقم المطلوب الاحتفاظ به يبقى كما هو. مثلاً 1.325178 عند تقريبه إلى أربعة أرقام معنوية فإنه يصبح 1.325.
- ب- إذا كان الرقم على يمين الرقم المطلوب الاحتفاظ به أكبر أو يساوي الخمسة فيضاف واحد إلى الرقم المطلوب مثال: 13.2357 خمسة أرقام معنوية يصبح 13.236

### 2-1- الأخطاء ومصادرها:

**الأخطاء المحددة Determinate errors** وتسمى أحياناً بالأخطاء النظامية : وتعود إلى مجموعة من المسببات هي الجهاز المستخدم – طريقة التحليل المستخدمة .

**الأخطاء غير المحددة Indeterminate errors** وتسمى بالأخطاء العشوائية : تنتج الأخطاء العشوائية عن أسباب غير معروفة لذا يصعب تلافيها أو التخلص منها لا يمكن تقديره ولا تتبع مصدره بدقة ، وذلك لأنه ليس له اتجاه. وقد ينشأ هذا النوع من الأخطاء نتيجة للطابع البشري للشخص الذي يقوم بعملية التحليل ، خاصة أن بالرغم من أن كافة الأدوات والأجهزة قياسية جميع تلك الأدوات والأجهزة تم تصنيعها – بواسطة الإنسان ، وهي بذلك تشتمل على درجة من الخطأ. أضف إلى ذلك فإن قلة الخبرة والإهمال في اتباع الاجراءات والخطوات المختلفة بدقة ، وبالذات غسل الزجاجيات بالشكل السليم ، واستخدام نفس الكمية من الكاشف ، والالتزام بالأوقات المقررة لكل عملية ، وغيره ، كله يؤدي إلى أخطاء قد لا تتكرر بنفس الكيفية والمقدار. وعليه فلا شك أن الأخطاء العشوائية ستكون دائماً موجودة ، ولا يمكن تلافيها ، لكن الخبرة التحليلية واتباع الأساليب والخطوات التحليلية بكل دقة ، يجعل هذا النوع من الأخطاء أقل ما يمكن.



3-1- المصطلحات والحسابات الإحصائية المستخدمة في الحسابات التحليلية: بداية وقبل الخوض في معالجة البيانات ، دعونا نحدد مفهومى الصحة (*accuracy*) والدقة (*precision*) ونعني بصحة النتائج مدى قرب متوسط النتائج من القيمة الصحيحة أو المقبولة . فمثلاً في تحليل عينة ما وجد أن نسبة الكربونات كانت:

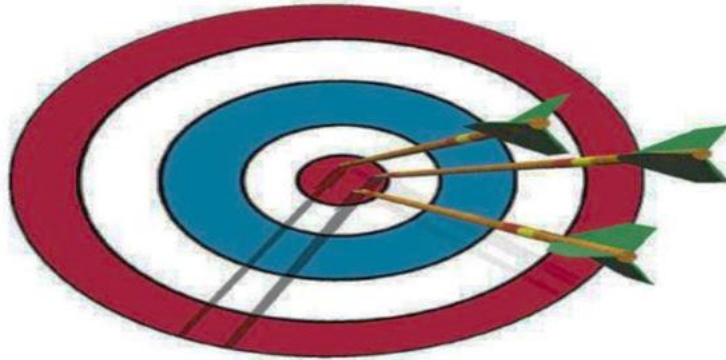
27 %	23%	25%	26%	24%
------	-----	-----	-----	-----

ومتوسط تلك القراءات هو 25 % ، فإذا كانت نتيجة التحليل الصحيحة أو المقبولة قريبة من 25 % فإننا نصف النتائج التي حصلنا عليها بأنها صحيحة. (*accurate*) بينما لو كانت النتيجة الصحيحة مثلاً 37 % فإننا نصف النتائج بأنها غير صحيحة (*inaccurate*)

بينما نعني بالدقة (*precision*) مدى قرب النتائج التي نحصل عليها من بعضها البعض ، فكلما كانت النتائج متقاربة أكثر كلما كانت النتائج أكثر دقة (*more precise*) فمثلاً: نتائج تحليل نفس العينة السابقة من خلال شخص آخر كانت:

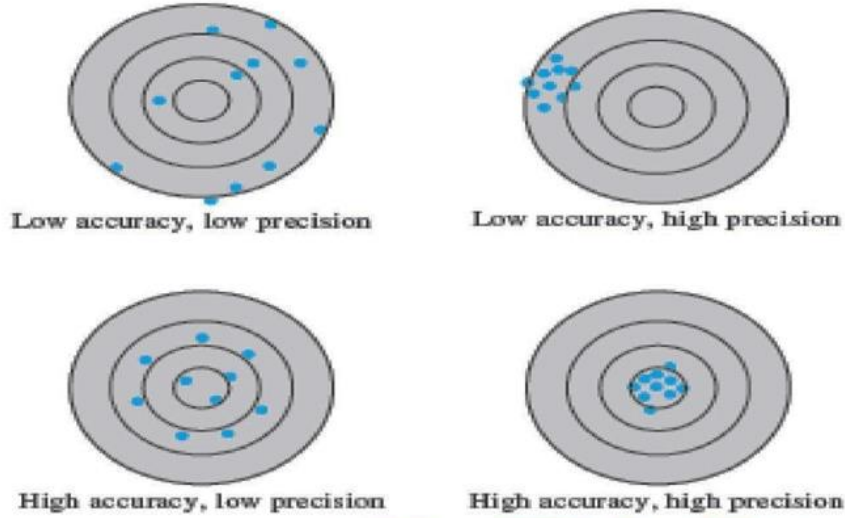
25.2%	% 24.8	25.4%	24.6%	25.0%
-------	--------	-------	-------	-------

تعتبر أكثر دقة من نتائج المجموعة الأولى ، لكن المتوسط أيضاً كان 25.0 % وعليه فالنتائج لا زالت غير صحيحة (باعتبار أن النتيجة الصحيحة هي) 37 % مع أنها في هذه الحالة أكثر دقة (*more precise*)



أذاً: **صحة Accuracy**: هي مقياس مدى التقارب بين القيمة المقاسة مختبرياً والقيمة الحقيقية وكلما زاد التقارب بين القيمة المقاسية والقيمة الحقيقية زادت دقة القياس.

**دقة Precision**: مقياس مدى تقارب نتائج مجموعه من بعضها وكلما كان الاختلاف بين القيم المقاسة صغير كان التوافق كبير.



- 1- القيمة الحقيقية True value: هي القيمة التي تعبر عن حقيقة القياس ويرمز لها بالرمز ( $\mu$ ) وعندما يصعب معرفتها نستخدم عوضاً عنها القيمة الأكثر احتمالاً والتي يكون فيها احتمال الخطأ صغيراً.
- 2- القيمة الملاحظة أو المقاسة Observed value: هي القيمة الملاحظة بالتجربة فإذا كان عدد القيم المقاسة ( $n$ ) فيمكن للقياسات الملاحظة إن تأخذ قيم هي:

$$X_1, X_2, X_3 \dots \dots \dots X_n$$

- 3- الخطأ المطلق Error: نسمي الفرق بين النتيجة التجريبية والنتيجة الصحيحة (أو المقبولة) الخطأ المطلق، ونحتفظ بالإشارة لتوضيح ما إذا كان الخطأ سالباً أم موجباً، بمعنى إذا ما كانت النتيجة التجريبية أقل أو أكبر من القيمة الصحيحة.

ويعرف أيضاً: هو الاختلاف بين القيمة الحقيقية والقيمة الملاحظة ويمكن أن تكون قيمته موجبة أو سالبة ويرمز له بالرمز E.

$$\text{Absolute error} = \text{experimental result} - \text{true result}$$

$$\text{Error} = E = \text{قيمة المقاسة} - \text{القيمة الحقيقية} = \mu - X$$

فمثلاً إذا حصلنا على نتيجة لتحليل ما تساوي 7.88% بينما النتيجة الصحيحة كانت 8.22%، فإنه يمكن حساب الخطأ المطلق كما يلي:

$$\% \text{المطلق الخطأ} = 7.88\% - 8.22\% = -0.34\%$$

4- الخطأ النسبي **Relative error** هو النسبة المئوية للقيمة الناشئة عن قسمة الخطأ المطلق على القيمة الصحيحة ، ويعتبر أكثر دلالة على الخطأ من الخطأ المطلق. ويعرف - أيضا- انه النسبة بين الخطأ المطلق والقيمة الحقيقية مضروبة في 100

$$\text{relative error} = \frac{\text{Absolute error}}{\text{true value}} * 100\%$$

$$\text{Relative error} = \frac{\text{خطأ المطلق}}{\text{القيمة الحقيقية}} \times 100$$

$$\text{Relative error} = \frac{E}{\mu} \times 100$$

ومن المثال السابق يمكن حساب الخطأ النسبي كما يلي:

$$\text{relative error} = \frac{-0.34}{8.22} * 100\% = -4.1\%$$

5- الدقة النسبية: هي النسبة المئوية التي نحصل عليها بقسمة القيمة التجريبية على القيمة الحقيقية أو المقبولة أو العكس ، على أن تكون النتيجة أقل من 100 % ، فيتم عادة قسمة القيمة الأقل على الأكبر.

$$\text{relative accuracy} = \frac{\text{True value}}{\text{Experimental value}} * 100\%$$

Or

$$\text{relative accuracy} = \frac{\text{experimental value}}{\text{true value}} * 100\%$$

ويمكن تطبيق ذلك على المسألة أعلاه ، فنحصل على النتيجة:

$$\text{relative accuracy} = \frac{7.88}{8.22} * 100\% = 95.9\%$$



ومن قيمة الخطأ النسبي والدقة النسبية في المثالين السابقين يتبين أن مجموعهما المطلق دائماً (بغض النظر عن الإشارة) يجب أن يكون 100%.

مثال : طلب من مخبري وزن مادة دوائية فكان وزنها عند القياس (القيمة المقاسة) 3.10g مع أن الوزن الحقيقي للعينة الدوائية هو 3.15g والمطلوب : احسب الخطأ المطلق والخطأ النسبي

$$E = \text{قيمة المقاسة} - \text{القيمة الحقيقية} = \mu - X = 3.15 - 3.10 = 0.05g$$

$$\text{Relative error} = \frac{\text{خطأ المطلق}}{\text{القيمة الحقيقية}} \times 100$$

$$\text{Relative error} = \frac{E}{\mu} \times 100 = \frac{0.05}{3.15} \times 100 = 1.59\%$$

6- الوسط أو المعدل الحسابي Mean Or Average: هو مجموع القيم الملاحظة مقسوماً على عددها ويرمز له  $\bar{x}$  ويعطى بالعلاقة التالية:

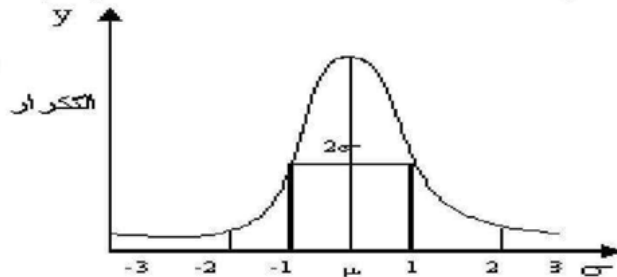
$$\bar{x} = \frac{\sum xi}{n}$$

حيث xi هي القيمة المقروءة n: عدد القراءات

7- المنوال Mode: هو القيمة الأكثر تكراراً من مجموع قيم ملاحظة (مقاس)

8- المدى Range: هو الفرق بين أكبر قيمة وأصغر قيمة ملاحظة (مقاس) ويعتبر من مقاييس الدقة.

9- التوزيع الاعتيادي للأخطاء العشوائية: وعند تحليل عدد كبير من العينات فإن توزيع النتائج حول المتوسط يأخذ شكل الجرس التقليدي ، أو Gaussian distribution كما هو معروف في علم الإحصاء ، والشكل أدناه يبين ذلك:

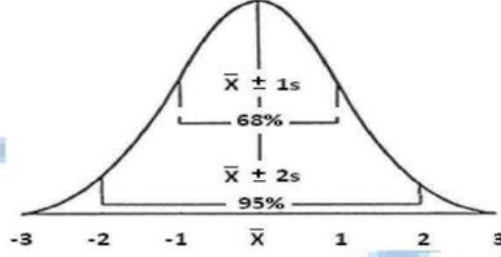


المنحنى الطبيعي لتوزيع الأخطاء

$$y = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2\right]$$

= Y التكرار الناتج من قياس نفس العينة

= σ الانحراف القياسي لعدد كبير من القياسات



فإذا كان  $\bar{x}$  هو متوسط النتائج و  $S$  الانحراف المعياري فإن النتائج - من الناحية الإحصائية - تتوزع حول المتوسط بحيث تكون حوالي 68 % من النتائج واقعة بين قيمة المتوسط  $\pm 1S$  ، بينما تقع حوالي 95 % من النتائج بين قيمة المتوسط  $\pm 2S$ .

10- الانحراف القياس (الانحراف المعياري) **Standard deviation**: من أهم طرق التعبير عن الدقة مفهوم الانحراف المعياري ، الذي يعطينا دلالة واضحة جداً عن مدى اتساع النتائج التجريبية التي نحصل عليها بتكرار تجربة ما. ويعبر الانحراف المعياري تحديداً عن عدم التأكد (وبالتالي الدقة المطلقة) المصاحبة للمتوسط التجريبي. وعليه فإن حساب الانحراف المعياري للنتائج يعتبر من أهم الممارسات التي يقوم بها الكيميائي عند معالجة النتائج والبيانات التي حصل عليها ، ذلك لأنه يلخص أكثر أنواع عدم التأكد المصاحبة لنتائج تجربة ما ، بما ينعكس على قيمة الجواب كما يجب أن يكون. يرمز له بالرمز (S) إذا كان عدد القيم الملاحظة صغير ويرمز له بالرمز (σ) إذا كان عدد القيم المقاسة كبير  $n > 50$  ويعطى بالعلاقة الرياضية الآتية:

$$S = Sd = \sqrt{\frac{\sum (xi - \bar{x})^2}{n - 1}} ; n \leq 50$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (xi - \bar{x})^2}{n - 1}} ; n > 50$$

حيث

xi هي القيمة المقروءة n : عدد القراءات  $\bar{x}$  متوسط حسابي

11- الانحراف القياسي النسبي Relative Standard deviation : يمثل النسبة المئوية للانحراف القياسي عن المتوسط

الحسابي يرمز له اختصاراً R.S.D ويعطى بالعلاقة :

$$RSD = \frac{S}{\bar{x}}$$

الانحراف القياسي النسبي المئوي the percent Relative Standard deviation ويسمى أيضاً بمعامل الاختلاف

coefficient of variation ويرمز لهما اختصاراً وبالترتيب بـ

$$CV\% \quad RSD\%$$

ويعطى بالعلاقة الرياضية الآتية:

$$CV\% = RSD\% = \frac{S}{\bar{x}} \times 100\%$$

مثال: لدى تحديد تركيز الرصاص في عينة دم كانت النتائج كما في الجدول:

0.752      0.756      0.752      0.751      0.760      ppm Pb

والمطلوب :

1- احسب المتوسط الحسابي:

$$\bar{x} = \frac{\sum xi}{n} = \frac{0.752 + 0.756 + 0.752 + 0.751 + 0.760}{5} = \frac{3.771}{5} = 0.7542$$

$$\approx 0.754 \text{ ppm Pb}$$

2- احسب الانحراف المعياري (القياسي)

$$S = Sd = \sqrt{\frac{\sum (xi - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

$$s = \sqrt{\frac{(0.752 - 0.7542)^2 + (0.756 - 0.7542)^2 + (0.752 - 0.7542)^2 + (0.751 - 0.7542)^2 + (0.760 - 0.7542)^2}{5 - 1}}$$

$$= 0.0038 \text{ ppm Pb}$$



3- احسب الانحراف المعياري النسبي:

$$RSD = \frac{s}{\bar{x}} = \frac{0.0038}{0.754} = 0.005$$

4- احسب الانحراف المعياري النسبي المئوي :

$$CV\% = RSD \text{ in percent} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\% = 0.5\%$$

حدود الثقة : The Confidence Limits

يعطي الانحراف المعياري لمجموعة من النتائج المتكررة معلومات مهمة عن الدقة (*precision*) المتضمنة في تلك النتائج ، وهو كما أرينا يعتبر-- عدم الدقة المطلقة في المتوسط الحسابي للنتائج. لكن لا يعطينا الانحراف المعياري أدنى فكرة عن مدى قرب متوسط تلك النتائج من القيمة الصحيحة أو المقبولة. لذلك من الناحية الإحصائية يمكن حساب المدى ، أو فترة ما ، نتوقع أن تكون القيمة الصحيحة تقع فيها. وبمعنى آخر فإن حدود الثقة تعبر عن المدى (*range*) أو الفترة (*interval*) التي نتوقع أن تقع القيمة الحقيقية خلالها عند مستوى ثقة معين. يعبر عن المجال الذي نثق أن القيمة الحقيقية تقع ضمنه عند مستوى ثقة معين ويعطى بالعلاقة الرياضية :

$$\text{Confidene Limits} = \bar{X} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}}$$

حيث أن t ترمز لمعامل إحصائي يعتمد على عدد درجات الحرية وعلى مستوى الثقة المطلوب ويستخرج قيمته من الجدول الإحصائي .

$$\text{عدد درجات الحرية} = f = n - 1$$

مثال: عند معايرة عينة من كربونات الصوديوم بمحلول قياسي من حامض وتكرار المعايرة ثلاث مرات حصلنا على النتائج التالية 93.58% ، 93.43% و 93.50% من كربونات الصوديوم في العينة.

1- احسب المتوسط الحسابي

2- احسب الانحراف المعياري

3- احسب حدود الثقة للقيمة الحقيقية عند مستوى ثقة 95% علما أن :

جدول t عند مجالات الثقة مختلفة				
n	f=(n-1)	90%	95%	99%
2	1	6.314	12.706	36.657
3	2	2.920	4.303	9.925
4	3	2.353	3.182	5.841
5	4	2.132	2.776	4.604
6	5	2.015	2.571	4.0032
7	6	1.943	2.447	3.707
8	7	1.895	2.365	3.499
9	8	1.860	2.306	3.355
10	9	1.833	2.262	3.250
11	10	1.812	2.228	3.169
12	11	1.796	2.201	3.106
13	12	1.782	2.179	3.055
14	13	1.177	2.160	3.012
15	14	1.761	2.145	2.977

الحل:

1- المتوسط الحسابي

$$\bar{X} = \frac{93.43+93.58+93.50}{3} = 93.50$$

2- الانحراف المعياري:

$$S=0.75$$

3- حدود الثقة :

$$\text{Confidene Limits} = \bar{X} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}}$$

$$\begin{aligned} \text{Confidene Limits} &= 93.50 \pm \frac{4.303 \times 0.75}{\sqrt{3}} \\ &= 93.50 \pm 0.19\% = [93.69\% - 93.31\%] \end{aligned}$$

وتعني أننا نثق بنسبة 95% أن القيمة الحقيقية تقع ضمن مجال [93.69% - 93.31%]

اختبار فيشر Fisher Test لمقارنة الدقة بين سلسلتي قياس مختلفتين (هل يوجد فرق هام في الدقة بين الطريقتين أو السلسلتين أو بين المحللين؟ هل يمكن مقارنة الانحرافات المعيارية للطريقتين؟)

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2} \quad s_1 \geq s_2$$

S2, S1: الانحراف المعياري لسلسلتي القياس

Critical Values of F at the 5% Probability Level (95 % confidence level)

Degrees of Freedom (Denominator)	Degrees of Freedom (Numerator)								
	2	3	4	5	6	10	12	20	∞
2	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.40	19.41	19.45	19.50
3	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.79	8.74	8.66	8.53
4	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	5.96	5.91	5.80	5.63
5	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.74	4.68	4.56	4.36
6	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.06	4.00	3.87	3.67
10	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	2.98	2.91	2.77	2.54
12	3.89	3.49	3.26	3.11	3.00	2.75	2.69	2.54	2.30
20	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60	2.35	2.28	2.12	1.84
∞	3.00	2.60	2.37	2.21	2.10	1.83	1.75	1.57	1.00



جدول F (95 %)

f2 \ f1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60
1	161,4	199,5	215,7	224,6	230,2	234,0	236,8	238,9	240,5	241,9	243,9	245,9	248,0	249,1	250,1	251,1	252,2
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,35	19,37	19,38	19,40	19,41	19,43	19,45	19,45	19,46	19,47	19,48
3	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79	8,74	8,70	8,66	8,64	8,62	8,59	8,57
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96	5,91	5,86	5,80	5,77	5,75	5,72	5,69
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74	4,68	4,62	4,56	4,53	4,50	4,46	4,43
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06	4,00	3,94	3,87	3,84	3,81	3,77	3,74
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64	3,57	3,51	3,44	3,41	3,38	3,34	3,30
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,35	3,28	3,22	3,15	3,12	3,08	3,04	3,01
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14	3,07	3,01	2,94	2,90	2,86	2,83	2,79
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98	2,91	2,85	2,77	2,74	2,70	2,66	2,62
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	2,09	3,01	2,95	2,90	2,85	2,79	2,72	2,65	2,61	2,57	2,53	2,49
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,91	2,85	2,80	2,75	2,69	2,62	2,54	2,51	2,47	2,43	2,38
13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77	2,71	2,67	2,60	2,53	2,46	2,42	2,38	2,34	2,30
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,70	2,65	2,60	2,53	2,46	2,39	2,35	2,31	2,27	2,22
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54	2,48	2,40	2,33	2,29	2,25	2,20	2,16
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,49	2,42	2,35	2,28	2,24	2,19	2,15	2,11
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,61	2,55	2,49	2,45	2,38	2,31	2,23	2,19	2,15	2,10	2,06
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46	2,41	2,34	2,27	2,19	2,15	2,11	2,06	2,02
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,54	2,48	2,42	2,38	2,31	2,23	2,16	2,11	2,07	2,03	1,98
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,51	2,45	2,39	2,35	2,28	2,20	2,12	2,08	2,04	1,99	1,95
21	4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	2,49	2,42	2,37	2,32	2,25	2,18	2,10	2,05	2,01	1,96	1,92
22	4,30	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,46	2,40	2,34	2,30	2,23	2,15	2,07	2,03	1,98	1,94	1,89
23	4,28	3,42	3,03	2,80	2,64	2,53	2,44	2,37	2,32	2,27	2,20	2,13	2,05	2,01	1,96	1,91	1,86
24	4,26	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51	2,42	2,36	2,30	2,25	2,18	2,11	2,03	1,98	1,94	1,89	1,84
25	4,24	3,39	2,99	2,76	2,60	2,49	2,40	2,34	2,28	2,24	2,16	2,09	2,01	1,96	1,92	1,87	1,82
26	4,23	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	2,39	2,32	2,27	2,22	2,15	2,07	1,99	1,95	1,90	1,85	1,80
27	4,21	3,35	2,96	2,73	2,57	2,46	2,37	2,31	2,25	2,20	2,13	2,06	1,97	1,93	1,88	1,84	1,79
28	4,20	3,34	2,95	2,71	2,56	2,45	2,36	2,29	2,24	2,19	2,12	2,04	1,96	1,91	1,87	1,82	1,77
29	4,18	3,33	2,93	2,70	2,55	2,43	2,35	2,28	2,22	2,18	2,10	2,03	1,94	1,90	1,85	1,81	1,75
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,33	2,27	2,21	2,16	2,09	2,01	1,93	1,89	1,84	1,79	1,74
40	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,25	2,18	2,12	2,08	2,00	1,92	1,84	1,79	1,74	1,69	1,64
60	4,00	3,15	2,76	2,53	2,37	2,25	2,17	2,10	2,04	1,99	1,92	1,84	1,75	1,70	1,65	1,59	1,53
120	3,92	3,07	2,68	2,45	2,29	2,17	2,09	2,02	1,96	1,91	1,83	1,75	1,66	1,61	1,55	1,50	1,43
∞	3,84	3,00	2,60	2,37	2,21	2,10	2,01	1,94	1,88	1,83	1,75	1,67	1,57	1,52	1,46	1,39	1,32

تمرين : أراد مدير أحد المعامل التأكد من دقة طريقة ابتكرها احد العاملين لمحتوى مادة ما ، حيث قام بتحليل محلول هذه المادة بطريقتين المبتكرة والقياسية (المعتمدة) فكانت النتائج كما هي موضحة في الجدول :

الطريقة القياسية بـ mg/l	129	131	130	127	125	128	-
المبتكرة mg/l	127	125	126	129	131	130	123

المطلوب : تحقق باستخدام اختبار F فيما اذا كانت الطريقة المبتكرة تختلف بصورة واضحة عن الطريقة القياسية أم لا؟

الحل:

$$\bar{x}_1 = 127 \text{ mg/l}$$

$$\bar{x}_2 = 128 \text{ mg/l}$$

$$S_1^2 = 8.3$$

$$S_2^2 = 4.8$$

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} = \frac{8.3}{4.8} = 1.73$$

$$\text{درجات حرية البسط} = 7 - 1 = 6$$

$$\text{درجات حرية المقام} = 6 - 1 = 5$$

ملاحظة : يحدد البسط هو الأكبر بالانحراف المعياري. يجب أن يكون البسط أكبر أو يساوي المقام.

بالمقارنة بـ F الجدولية :

F	<	F tab
1.73	<	4.95

إذا نقول: أن الطريقة المبتكرة لا تختلف عن الطريقة القياسية من حيث الدقة.

المضبوطة: تعبر عن مدى تقارب متوسط النتائج من القيمة الحقيقية. تطبق اختبارات المضبوطة عند مجال ثقة 95%

ستيوذنت للمقارنة مع عياري (مثل قيمة مذكورة على عبوة المنتج، عيار مضغوطة، قيمة مرجعية)

يمكن تطبيق اختبار  $t$  لمعرفة إذا ما كان هناك أي فرق إحصائي جوهري بين النتائج التي حصلنا عليها باستخدام طريقة جديدة وتلك التي حصلنا عليها باستخدام الطريقة القياسية. وبنفس المعالجة التي ذكرناها عند حديثنا عن اختبار  $F$ ، فإننا نقارن بين قيمة  $t$  المحسوبة بقيمتها الجدولة عند درجات التحرر المستخدمة ومستوى الثقة المطلوب. فإذا كان:

$$t_{\text{calculated}} < t_{\text{tabulated}}$$

فإنه في هذه الحالة لا يكون هناك فرق إحصائي جوهري بين نتائج الطريقة الجديدة والقياسية (والنتائج مضبوطة)، بمعنى أنه

يمكن استخدام الطريقة الجديدة بدلاً من القياسية (بشرط نجاح اختبار  $F$ )

لكن كيف يمكن الحصول على  $t_{\text{calculated}}$ ؟ يمكن الوصول إلى قيمة من العلاقة

$$\pm t = (\bar{x} - \mu) \frac{\sqrt{N}}{s}$$

يمكن استخدام العلاقة الأتية:

$$t = \frac{|m - \bar{x}|}{s} \sqrt{n}$$

يدل كلا من  $m$  و  $\mu$  على القيمة الحقيقية أو القيمة النظرية



تمارين: اثناء تقييم دقة طريقة ما قام الطلاب بدراسة التكرارية حيث قاموا بقياس درجة pH لعدة عينات، اعطى الطلاب النتائج التالية:

11.5	9.5	9.5	10	9.5	10.1	10.5	9.9	9.5	10.6	9.4	10
------	-----	-----	----	-----	------	------	-----	-----	------	-----	----

المطلوب:

1- احسب الانحراف المعياري

2- الانحراف المعياري النسبي

3- إذا كانت القيمة الحقيقية المرجعية للـ pH = 9.5 هل النتائج مضبوطة؟

الحل:

$$SD = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

$$\bar{x} = 10$$

$$SD = 0.62$$

$$CV\% = SD/x * 100 = 6.2\%$$

CV% أقل من 10% وبالتالي الدقة جيدة.

لدراسة المضبوطة نطبق t. student's

$$t = \frac{|m - \bar{x}|}{s} \sqrt{n}$$

$$t = \frac{|9.5 - 10|}{0.62} \sqrt{12}$$

الجدولية  $t_{\alpha}$

2.201

<

لمحسوبة  $t$

2.794

عند مجال ثقة 95% و بالتالي النتائج غير مضبوطة.

إعداد  
خليل ابراهيم العبيد

WWW.MANARA.EDU.SY  
+9630412016

تمرين عندما تم تحليل 5 عينات متكررة لخام الحديد فإن نتائج التحليل أشارت إلى أن نسبة الحديد كانت:

15.4%      13.9%      15.5%      14.6%      14.1%

فإذا علمت أن النتيجة الصحيحة للتحليل كانت 14.3% ، هل هناك فرق إحصائي جوهري بين النتائج في الطريقتين عند مستوى ثقة 95%؟

الحل: نريد مقارنة النتائج (المضبوطية) ، وبما أن النتيجة الصحيحة معلومة ، فإننا نستخدم العلاقة أعلاه ، لكن في البداية نحن بحاجة لمعرفة المتوسط والانحراف المعياري:

$$\bar{x} = \frac{14.1 + 14.6 + 15.5 + 13.9 + 15.4}{5} = 14.7\%$$

أما الانحراف المعياري فيمكن حسابه ، حيث نحصل على قيمة (s=0.73) ، والآن نحسب قيمة t من العلاقة:

$$\pm t = (\bar{x} - \mu) \frac{\sqrt{N}}{s}$$

$$\pm t = (14.7 - 14.3) \frac{\sqrt{5}}{0.73} = 1.22$$

وبمقارنة *t*calculated مع *t*tabulated نجد أن المحسوبة (1.22) أقل من الجدولة 2.776 ( ، أربع درجات تحرر ومستوى ثقة )95% ، لذلك نستنتج أنه لا يوجد فرق إحصائي جوهري بين نتائج الطريقتين ، وإذا نجح إختبار F فإنه يمكن استخدام الطريقة الجديدة بدلاً من القياسية ، واعتبارهما متكافئتان.

اكتشاف الأخطاء التحليلية : ويمكن ذلك من خلال طريقتين

أ- اختبار  $Q_{ex}$ : للكشف عن وجود خطأ فادح في التحليل ويعطى بالعلاقة :

$$Q_{ex} = \frac{x_i - x_j}{x_{max} - x_{min}}$$

حيث :

$x_j$  أقرب قيمة للقيمة المشكوك بها

$x_i$  القيمة المشكوك بها

$x_{max}$  قيمة أصغر

$x_{min}$  أكبر قيمة

ثم تتم المقارنة مع  $Q_{tab}$

Q values at different confidence levels (CL)

n	CL at 90%	CL at 95%	CL at 99%
3	0.941	0.970	0.994
4	0.765	0.829	0.926
5	0.642	0.710	0.821
6	0.560	0.625	0.740
7	0.507	0.568	0.680
8	0.468	0.526	0.634
9	0.437	0.493	0.598
10	0.412	0.466	0.568

مقبولة

$$Q_{ex} < Q_{tab}$$

مرفوضة

$$Q_{ex} \geq Q_{tab}$$

مثال: في تحليل نسبة الفضة في عينة ما حصلنا على النتائج التالية:

41.9% 42.2% 43.1% 42.4% 42.5% 45.0% 41.3%

ويبدو واضحاً أن القيمة 45.0 تبدو شاذة ، فهل يتم الاحتفاظ بها أم استبعادها عند مستوى ثقة 95%.

الحل: في البداية نقوم بترتيب النتائج إما تصاعدياً أو تنازلياً ، ومن ثم نستخدم العلاقة المذكورة أعلاه لحساب قيمة  $Q$

41.3% 41.9% 42.2% 42.4% 42.5% 43.1% 45.0%



$$Q = \frac{45.0 - 43.1}{(45.0 - 41.3)} = 0.514$$

لكن

$$Q_{tab} = 0.568$$

عند مستوى ثقة 95 %، وبالمقارنة من الواضح أن:

$$Q_{calc} < Q_{tab}$$

فهذا يعني أنه يجب الاحتفاظ بالقيمة 45.0 ، لأن السبب في قيمتها الشاذة عن القيم الأخرى من الممكن أن يكون إحصائياً عند مستوى الثقة المطلوب.

ب- اختبار غروبس (اختبار القيمة الشاذة): Grubbs Outlier Test

يستخدم لمعرفة ما إذا كانت قيمة معينة (منحرفة بشكل كبير عن باقي القيم) تمثل قيمة شاذة وفق القانون :

$$G = \frac{|xi - \bar{x}|}{s}$$

xi القيمة التي نشك أنها شاذة، نقارن النتيجة المحسوبة

$$G_{max} = \frac{|x_{max} - \bar{x}|}{s}$$

$$G_{min} = \frac{|x_{min} - \bar{x}|}{s}$$

Where:

$G_{max}$  is used if the observation is greater than the mean

$G_{min}$  is used if it is less than the mean

where  $x_{max}$  or  $x_{min}$  is the extreme observation value.

تقارن القيمة عند مجال ثقة 99% مع جدول غروبس G مالم يذكر خلافه في نص المسألة

1- إذا كانت القيمة G المحسوبة أقل من القيمة الجدولية بالتالي فإن القيمة ليست شاذة ولا يمكن حذفها.

$H_0$ : The observation is not different than the sample population

2- في حال كانت القيمة G المحسوبة أكبر من القيمة الجدولية بالتالي القيمة شاذة ويجب حذفها وهي ناتجة عن خطأ عشوائي (هنا نحذف القيمة وبحسب المتوسط والانحراف المعياري للقيم الباقية لأننا عندما نحذفها يقل الانحراف المعياري وتزيد دقة الطريقة).

$H_a$ : The observation is different than the sample population.

جدول Grubbs عند مجالات الثقة مختلفة Values of Grubb's (G) Test				
n	f=(n-1)	90% $\alpha=0.1$	95% $\alpha=0.05$	99% $\alpha=0.01$
3	2	1.148	1.153	1.155
4	3	1.425	1.463	1.492
5	4	1.602	1.672	1.749
6	5	1.729	1.822	1.944
7	6	1.828	1.938	2.097
8	7	1.909	2.032	2.221
9	8	1.977	2.110	2.323
10	9	2.036	2.176	2.410
11	10	2.088	2.234	2.485
12	11	2.134	2.285	2.550
13	12	2.175	2.331	2.607
14	13	2.213	2.371	2.659
15	14	2.247	2.409	2.705
16	15	2.279	2.443	2.747

17	16	2.309	2.475	2.785
18	17	2.335	2.504	2.821
19	18	2.361	2.532	2.854
20	19	2.385	2.557	884
21	20	2.408	2.580	2.912
22	21	2.429	2.603	2.939
23	22	2.448	2.624	2.963
24	23	2.467	2.644	2.987
25	24	2.486	2.663	3.009
26	25	2.502	2.681	3.029
27	26	2.519	2.698	3.049
28	27	2.534	2.714	3.068
29	28	2.549	2.730	3.085
30	29	2.563	2.745	3.103

جامعة  
المنارة  
MANARA UNIVERSITY



اختبار ديفيد: الفرضية صفر: اذا كانت قيمة PG المحسوبة واقعة ضمن الحدود الواردة في جدول ديفيد عند مجال ثقة 99% فان القيم موزعة توزع طبيعي

$$PG = \frac{R}{s}$$

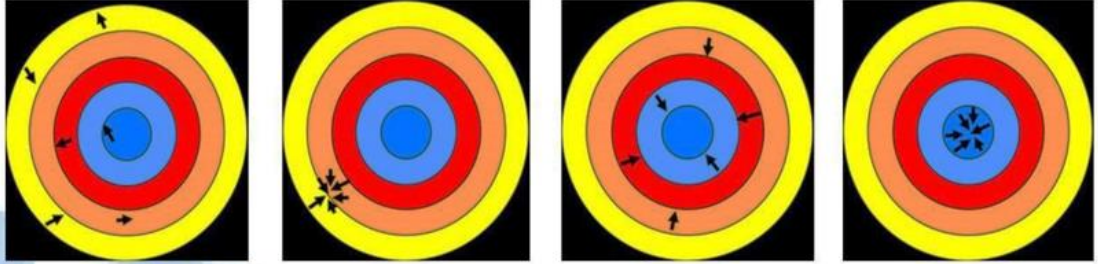
المدى R: الفرق بين أكبر وأصغر قيمة قياس

الانحراف المعياري: S

N	الحد الأدنى			الحد الأعلى		
	5 %	1 %	0,1 %	5 %	1 %	0,1 %
5	2,15	2,02	1,83	2,83	2,80	2,80
6	2,28	2,15	1,83	3,16	3,16	3,10
7	2,40	2,26	1,87	3,46	3,46	3,34
8	2,50	2,35	1,87	3,74	3,74	3,54
9	2,59	2,44	1,90	4,00	4,00	3,72
10	2,67	2,51	1,90	4,24	4,24	3,88
11	2,74	2,58	1,92	4,47	4,01	3,80
12	2,80	2,64	1,92	4,69	4,13	3,91
13	2,86	2,70	1,93	4,90	4,24	4,00
14	2,92	2,75	1,93	5,10	4,34	4,09
15	2,97	2,80	1,94	5,29	4,44	4,17
16	3,01	2,84	1,94	5,48	4,52	4,24
17	3,06	2,88	1,94	5,66	4,60	4,31
18	3,10	2,92	1,94	5,83	4,67	4,37
19	3,14	2,96	1,95	6,00	4,74	4,43
20	3,18	2,99	1,95	6,16	4,80	4,49
25	3,34	3,15	1,96	6,93	5,06	4,71
30	3,47	3,27	1,97	7,62	5,26	4,89
35	3,58	3,38	1,97	8,25	5,42	5,04
40	3,67	3,47	1,98	8,83	5,56	5,16
45	3,75	3,55	1,98	9,38	5,67	5,26
50	3,83	3,62	1,98	9,90	5,77	5,35
55	3,90	3,69	1,98	10,39	5,86	5,43
60	3,96	3,75	1,98	10,86	5,94	5,51
65	4,01	3,80	1,98	11,31	6,01	5,57
70	4,06	3,85	1,99	11,75	6,07	5,63
75	4,11	3,90	1,99	12,17	6,13	5,68
80	4,16	3,94	1,99	12,57	6,18	5,73
85	4,20	3,99	1,99	12,96	6,23	5,78
90	4,24	4,02	1,99	13,34	6,27	5,82
95	4,27	4,06	1,99	13,71	6,32	5,86
100	4,31	4,10	1,99	14,07	6,36	5,90
150	4,59	4,38	1,99	17,26	6,64	6,18
200	4,78	4,59	2,00	19,95	6,84	6,39
500	5,37	5,13	2,00	31,59	7,42	6,94

اختبر نفسك

اكتب ماذا تعني كل صورة من الصورة من الناحية التحليلية الإحصائية :



د

ج

ب

أ

عرف كلاً من : الصحة - الدقة - الدقة النسبية - الخطأ المطلق

تمرين: عند تقدير النحاس في عينة حصلنا على النتائج التالية

µg/L	8.4	9.6	8.5	8.9	9.5	9.1	8.5	9.0	8.5	8.5	10.5
------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	------

والمطلوب :

1- احسب المتوسط الحسابي.

2- احسب الانحراف المعياري (القياسي)

3- احسب الانحراف المعياري النسبي.

4- احسب الانحراف المعياري النسبي المئوي.

جامعة  
المنارة  
MANARA UNIVERSITY

تمرين: في احدى تجارب تحديد الصوديوم في عينة بطريقة الانبعاث الذري باللهب تم الحصول على النتائج ، كما هي في الجدول:

C ppm                      1.13                      1.03                      1.07                      1.7                      1.09

المطلوب:

1- ما أريك بهذه النتيجة، هل يوجد قيمة خطأ فادح كيف اعتمدت ذلك عند مستوى ثقة 90% ؟

n	3	4	5	6	7	8	9	10
Q <sub>tab</sub>	0.94	0.76	0.64	0.56	0.51	0.47	0.44	0.41

جامعة  
المنارة  
MANARA UNIVERSITY



تمرين : أثناء تقييم دقة طريقة ما قام طلاب السنة الرابعة في كلية الصيدلة بدراسة التكرارية حيث قاموا بقياس درجة pH لعدة عينات، اعطى الطلاب النتائج التالية:

4.03	4.15	3.99	3.95	3.95	3.98	3.9	4.3	4.1	3.95	4.23
------	------	------	------	------	------	-----	-----	-----	------	------

المطلوب:

- 1- احسب الانحراف المعياري والانحراف المعياري النسبي
- 2- إذا علمت أن العينات محضرة لتكون ذات  $pH=3.95$  كيف تحكم على النتائج من حيث المضبوطية عند مجال ثقة %95

جامعة  
المنارة  
MANARA UNIVERSITY

الفصل الثاني : تطبيقات عملية على الطرائق الكهروكيميائية

قياس الماء (ماء الرطوبة) باستخدام معايرة كارل فيشر Determination of water by the Karl Fischer method

ابتكر الكيميائي الألماني كارل فيشر عام 1935 هذه الطريقة لتعيين كمية الماء في عينة منذ ذلك الحين أصبحت تلك الطريقة التي تسمى "معايرة كارل فيشر" تكتب في كتب الصيدلة

المعايرة بالتحليل الحجمي بطريقة Karl Fischer هي طريقة محددة لقياس الرطوبة في الماء وهي مناسبة للعينات ذات محتوى الرطوبة العالي (القياس بالمعايرة) وكذلك العينات التي بها محتوى مائي في نطاق جزء في المليون (ppm) مقياس الكولوم).

يعتمد تعيين الماء بالقياس بالمعايرة بطريقة كارل فيشر Karl Fischer على التفاعل الذي يحدث كميًا بين الماء، والكاشف المكون:

- ثنائي أكسيد الكبريت sulfur dioxide
- اليود iodine
- البيريدين اللأمائي pyridine anhydrous
- والميثانول العادي



• Reagent for KF titration needs:

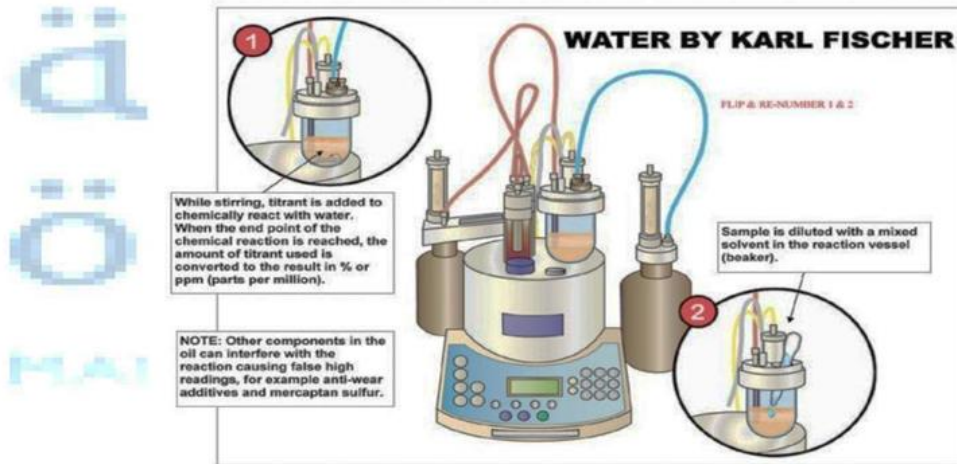
- iodine
  - sulfur dioxide
  - base
  - solvent (alcohol)
- provide intermediate product

- Base → speed, stability, buffering
- Solvent → reactivity, end-point indication, shelf life

يجرى التفاعل في مذيب مناسب مثل الميثانول أو حمض الأسيتيك. الكواشف والمحاليل المستعملة في تعيين الماء بواسطة هذه الطرق حساسة للماء ويجب اتخاذ الاحتياطات الكاملة للوقاية من التعرض للرطوبة الجوية atmospheric moisture.



يكون وعاء المعايرة مزودا بمسريين كهربيين من البلاتين ، وأنبوب لدخول الغاز gas inlet tube ، إذا كان ضروريا والسدادة، التي تأوي رأس السحاحة burette tip وأنبوب مخرج vent tube محصن بالمجفف desiccant تدخل المادة المراد معايرتها من خلال أنبوب الإدخال أو الساعد الجانبي side arm ، الذي يمكن يغلق بواسطة سدادة كتيمة للهواء airtight.



يحصن محلول كاشف كارل فيشر TS من الضوء ويخزن في قارورة محشور في داخلها سحاحة أتوماتيكية automatic burette يضح الكاشف في السحاحة بالاستعانة بالمنفاخ اليدوي، تتم الوقاية من الرطوبة الموجودة بواسطة ترتيب مناسب لأنابيب التجفيف ، يجري التحريك ملغناطيسيًا أو بجريان للنيتروجين الجاف المناسب الذي يمر عبر المحلول أثناء المعايرة.



تستحصل نقطة النهاية باستعمال دائرة كهربية electrical circuit مركبة من مقياس أمبير ميكروية microammeter مسريين كهربيين من البلاتين platinum electrodes ، وبطارية 1.5 – V أو 2 – V موصولة عبر مقاومة resistance متغيرة قرابة 2000  $\Omega$  تضبط المقاومة بحيث تمر دائرة أولية عبر المسريين الكهربيين البلاتينيين المربوطين على التسلسل مع مقياس الأمبير الميكروي، بعد كل إضافة للكاشف، ينعطف المؤشر مقياس الأمبير الميكروي - ولكنه سرعان ما يعود إلى وضعه الأصلي. في نهاية التفاعل يستحصل على انعطاف يدوم مدة 10-15 ثانية . وبالعكس، أيضا ان يتم تعيين نقطة النهاية بواسطة طريقة مقياس الفولط voltametric يطبق فرق كمون من 30-50 ميلي فولط للمسريين الكهربيين البلاتين بحيث يخدمان كدائرة مستقطبة polarizing current ثابتة ويعاير المحلول بالكاشف . يرصد فرق الجهد ( الكمون ) potential difference بمقياس الفولط الميكروي microvoltmeter يتم الوصول إلى نقطة النهاية عندما يشير مقياس الفولط إلى نقصان ثابت للفولتاج voltage . في طريقة مقياس الفولط يمكن أن يتم الحصول على نقطة النهاية أيضا بشكل بياني graphically بواسطة مرسمة plotting الفولطية مقابل الحجم من الكاشف ، وتحديد بداية التقطير في الكمون potential .

ملاحظة: في طريقة المعايرة الكهربائية "لطريقة كارل فيشر" ينشأ اليود اللازم للتفاعل بواسطة الأكسدة المصعدية ويكون للأجهزة المستخدمة إثنين من الأقطاب :

- القطب الأول ( قطب العمل ) عنده ينشأ اليود (وهنا تقاس الشحنة "المستهلكة")،
- القطب الآخر وهو قطب القياس ، وهو يقيس مقدار استهلاك اليود الناشيء من التفاعل الموصوف أعلاه أو يبقى في المحلول (علامة على انتهاء التفاعل). (وتحتاج أجهزة الطريقة الكهربائية موادا خاصة للتفاعل.

يمكن إجراء المعايرة بالتحليل الحجمي بمقياس الحجم أو الكولوم. وفي طريقة مقياس الحجم، يضاف محلول Karl Fischer المحتوي على اليود حتى ظهور أول أثر لتراكم اليود. ويتحدد حجم اليود الذي تم تحويله من حجم سحاحة اليود المحتوية على محلول Karl Fischer. وفي إجراء مقياس الكولوم، يتم توليد اليود المشارك في التفاعل مباشرة في خلية المعايرة بالتحليل الحجمي من خلال الأكسدة الكهروكيميائية لليود حتى يتم اكتشاف أول أثر لوجود اليود غير المتفاعل. ويمكن استخدام قانون فاراداي لحساب حجم اليود المتولد من كمية الكهرباء المطلوبة.

تستخدم طريقة Karl Fischer مع العديد من المواد كطريقة مرجعية. وهي عبارة عن إجراء تحليل كيميائي يعتمد على أكسدة ثاني أكسيد الكبريت بفعل اليود في محلول هيدروكسيد الميثانول. (وعند إجراء المعايرة حيث نقيس سائل اليود أثناء إضافته إلى الميثانول يتأكسد أيون سلفيت الميثيل بوجود الماء بواسطة اليود إلى **أيون كبريتات الميثيل**. ويتحول لون اليود البني إلى عديم اللون).



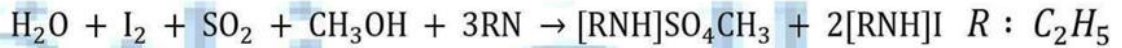
وبشكل عام

المبدأ: تفاعل اليود مع ثاني أكسيد الكبريت بوجود الماء:



علل يضاف الميثانول والبيريدن:

واكتب المعادلة؟ يحدث التفاعل الكيميائي التالي :



خلال تلك العملية يستهلك الماء ، أي أن التفاعل يسير حتى يستهلك جميع الماء الموجود. وعندما يستهلك الماء يتوقف اختزال اليود. ويظهر اللون البني لليود مرة ثانية وهذا يبدي أن تفاعل تعيين الماء قد تم عملياً يفضل قياس إتمام التفاعل بطريقة كهربائية باستخدام بي أمبيرومترى Biamperometry حيث أنها أشد حساسية للتفاعل .

تقاس نقطة نهاية المعايرة بـ

Amperometer	مقياس (جهاز)
Dead – Stop Method	طريقة

إعداد  
خليل ابراهيم العبيد

[WWW.MANARA.EDU.SY](http://WWW.MANARA.EDU.SY)  
+9630412016

## RECOMMENDED PROCEDURES

## الإجراءات الموصى بها

### المعايرة المباشرة (الطريقة A)

#### Direct titration

يضاف قرابة 20 مل من الميثانول منزوع الماء dehydrated methanol R ما لم تعين طريقة أخرى في الأفرودة، إلى وعاء المعايرة ويعاير حتى نقطة النهاية بمحلول كاشف كارل فيشر TS تنقل الكمية المُعينة من المادة بسرعة الموزونة بمضبوطة، إلى وعاء المعايرة. يحرك مدة 1 دقيقة ويعاير ثانية حتى نقطة النهاية بمحلول كاشف كارل فيشر TS Karl Fischer reagent.

### المعايرة الراجعة الطريقة (B)

#### Backtitration

يضاف قرابة 10 مل من الميثانول منزوع الماء dehydrated methanol R ما لم تعين طريقة أخرى في الأفرودة، إلى وعاء المعايرة و يعاير حتى نقطة النهاية بمحلول كاشف كارل فيشر TS. تنقل الكمية المُعينة من المادة بسرعة الموزونة بمضبوطة إلى وعاء المعايرة، ويتابع القياس المضبوط لكمية محلول كاشف كارل فيشر TS بشكل كافٍ، لإعطاء زيادة قرابة 1 مل. يترك ليبرد محصنًا من الضوء مدة 1 دقيقة أو الوقت المُعين في الأفرودة، ويحرك من وقت إلى آخر. تعاير الزيادة من محلول كاشف كارل فيشر TS حتى نقطة النهاية بالميثانول منزوع الماء R الذي أُضيفت إليه كمية معروفة بمضبوطة من الماء، التي عادة ما تكافئ قرابة 2.5 ملغ/مل

#### التطبيق:

المعايرة بالتحليل الحجمي بطريقة Karl Fischer هي طريقة محددة لقياس الرطوبة في الماء وهي مناسبة للعينات ذات محتوى الرطوبة العالي (القياس بالمعايرة) وكذلك العينات التي بها محتوى مائي في نطاق جزء في المليون (ppm) مقياس الكولوم). ووضعت هذه الطريقة في الأساس للسوائل غير المائية، لكنها مناسبة أيضًا للمواد الصلبة إذا كانت قابلة للذوبان أو إذا كان يمكن إزالة الماء الموجود بها بواسطة التسخين في تيار غاز أو بواسطة الاستخلاص.

ملاحظات :



سرعة التفاعل: وتحدد سرعة التفاعل بين 5,5-8 pH وبالتالي يستخدم المحلل الكيميائي مواداً قاعدية مثل الإيميدازول لعينات تكون حمضية ، أو يستخدم مواداً حمضية مثل حمض الساليسيليك لتحليل العينات القاعدية .  
المذيب : تعتمد نسبة الهيدروجين إلى اليود ( $H_2O:I_2$ ) على نوع مادة المذيب . المذيبات التي تحتوي على كحوليات تؤدي إلى نسبة هيدروجين إلى اليود  $H_2O:I_2$  بنسبة 1:1، بينما المذيبات الخالية من الكحول تؤدي إلى نسبة هيدروجين إلى اليود 1:2 . كما تؤثر كمية الماء في العينة على النسبة المولية . ولكن ذلك يظهر عند نحو 1مول/لتر لمحلول المذيب . ملاحظة : تضبط قوة محلول كارل فيشر قبل بدء العمل وهو يعني :

عدد ملغرامات  $H_2O$  التي يعايرها 1 مل من محلول كارل فيشر

يجري تحديد القوة على مادة عيارية : طرطرات ثنائية الصوديوم الحاوية على  $2H_2O$

ثم تقارن المادة العيارية مع المادة المدروسة

تضبط قوة محلول كارل فيشر  $SO_2$  / مع البريدين [ مع الميتانول / قبل البدء العمل وهو يعني :

عدد ملغرامات  $H_2O$  التي يعايرها 1 مل من محلول كارل فيشر

يجري تحديد القوة على مادة عيارية : طرطرات ثنائية الصوديوم الحاوية على  $2H_2O$

100 mg مادة                      فيها 15.66mg ماء                      استهلك 5 ا

x    ا مل

X=3.132 mg

المميزات الطريقة : طريقة مرجعية دقيقة، تقنية مقياس الكولوم مناسبة أيضاً لتحليل الكميات متناهية الصغر واكتشاف الماء. وفي طريقة مقياس الحجم، يضاف محلول Karl Fischer المحتوي على اليود حتى ظهور أول أثر لتراكم اليود. ويتحدد حجم اليود الذي تم تحويله من حجم سحاحة اليود المحتوية على محلول Karl Fischer. وفي إجراء مقياس الكولوم، يتم توليد اليود المشارك في التفاعل مباشرةً في خلية المعايرة بالتحليل الحجمي من خلال الأكسدة الكهروكيميائية لليود حتى يتم اكتشاف أول أثر لوجود اليود غير المتفاعل. ويمكن استخدام قانون فاراداي لحساب حجم اليود المتولد من كمية الكهرباء المطلوبة

### طريقة كارل فيشير باللغة الإنكليزية والمرجع الدستوري المأخوذه منه بعض المعلومات

#### Determination of water by the Karl Fischer method

The titrimetric determination of water by the Karl Fischer method depends on the reaction that takes place quantitatively between water and a reagent consisting of sulfur dioxide and iodine in anhydrous pyridine and usually methanol. The reaction is carried out in a suitable solvent such as methanol or acetic acid. The reagents and solutions used in the determination of water by this method are sensitive to water and precautions must be taken throughout to prevent exposure to atmospheric moisture.

The titration vessel is fitted with two platinum electrodes, a gas inlet tube if needed, a stopper, which accommodates the burette tip, and a vent tube protected by a desiccant. The substance to be titrated is introduced through an inlet tube or side-arm, which can be closed by an airtight stopper. The Karl Fischer reagent TS is protected from light and stored in a bottle into which is fitted an automatic burette. The reagent is pumped into the burette by means of a hand bellows, the access of moisture being prevented by a suitable arrangement of desiccant tubes. Stirring is accomplished magnetically or by means of a stream of suitably dried nitrogen passed through the solution during the titration. The end-point is obtained by using an electrical circuit composed of a microammeter, platinum electrodes, and a 1.5-V or 2-V battery connected across a variable resistance of about 2000  $\Omega$ . The resistance is adjusted so that an initial current passes through the platinum electrodes in series with a microammeter. After each addition of reagent, the pointer of the microammeter is deflected but quickly returns to its original position. At the end of the reaction a deflection is obtained that persists for 10-15 seconds. Alternatively, the end-point can also be determined by a voltametric method. A potential difference of 30-50 mV is applied to the platinum electrodes to serve as a constant polarizing current and the solution is titrated with the reagent. The potential difference is monitored by means of a microvoltmeter. The end-point is reached when the voltmeter indicates a stable decrease of voltage. In the voltametric method the end-point may also be obtained



graphically by plotting the voltage versus the volume of the reagent, and establishing the beginning of the drop in potential. Recommended procedure.

#### Direct titration (Method A)

Add about 20 mL of dehydrated methanol R, unless otherwise specified in the monograph, to the titration vessel and titrate to the end-point with Karl Fischer reagent TS. Quickly transfer the specified quantity of substance, accurately weighed, to the titration vessel. Stir for 1 minute and titrate again to the end-point with Karl Fischer reagent TS.

#### Back titration (Method B)

Add about 10 mL of dehydrated methanol R, unless otherwise specified in the monograph, to the titration vessel and titrate to the end-point with Karl Fischer reagent TS. Quickly transfer the specified quantity of substance, accurately weighed, to the titration vessel, followed by an accurately measured amount of Karl Fischer reagent TS, sufficient to give an excess of about 1 mL. Allow to stand protected from light for 1 minute or the time specified in the monograph, stirring from time to time.

Titrate the excess of Karl Fischer reagent TS to the end-point with dehydrated methanol R, to which has been added an accurately known amount of water, usually equivalent to about 2.5 mg/mL.

#### Determination of water by the Karl Fischer method

*The International Pharmacopoeia - Ninth Edition, 2019 2.8 Determination of water by the Karl Fischer method*



تحضير محلول موقي وتحقق من قيمته باستخدام جهاز ال PH متري ثم التأكد من مضبوطية العمل :

With weak acids and bases, proton addition or donation is influenced by the pH of the medium. The ionization of weak acids follows the Henderson-Hasselbalch equation:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log [\text{Base}]/[\text{Acid}]$$

Where: [Base] = Base form (or salt of acid form) of acid/base pair

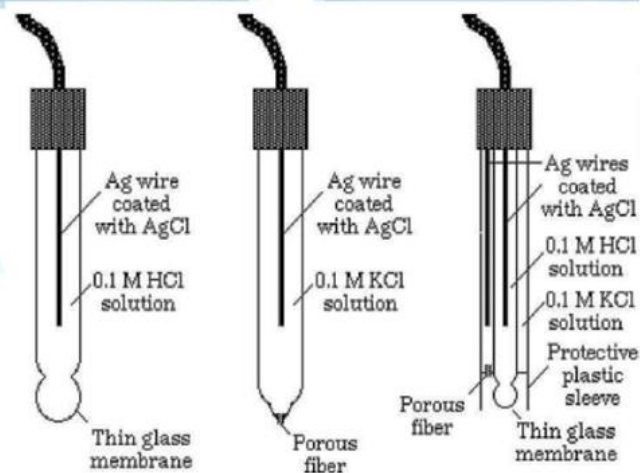
[Acid] = Acid form of acid/base pair

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

$$\text{pK}_a = -\log K_a$$

The  $\text{pK}_a$  is the negative log of the ionization constant for the Bronsted acid. Examination of the Henderson-Hasselbalch equation leads to further understanding of the term  $\text{pK}_a$ .

Glass electrode      Reference electrode      Combined electrode



طريقة العمل:

- (a) شغل الجهاز بعد وصل مسرى الـ pH بالضغط على مفتاح power، ثم اضغط على المفتاح Mode فتظهر قيمة الـ pH على الجهاز.
- (b) تأكد من كون الجهاز معاير على محاليل القياسية (pH(4-7-10
- (c) حضر محلول منظم بإضافة 10ml من حمض الخل  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (حمض ضعيف) تركيزه 0.1M إلى 20ml من خلات الصوديوم (ملح)  $\text{CH}_3\text{COONa}$  تركيزه 0.1M مع العلم أن  $K_a$  لحمض الخل  $1.75 \times 10^{-5}$
- (d) قم بقياس pH المحلول المحضر بواسطة جهاز pH مترية، أقرأ خمس مرات التجربة
- (e) حضر محلول منظم بإضافة 20ml من حمض الخل  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (حمض ضعيف) تركيزه 0.1M إلى 10ml من خلات الصوديوم (ملح)  $\text{CH}_3\text{COONa}$  تركيزه 0.1M مع العلم أن  $K_a$  لحمض الخل  $1.75 \times 10^{-5}$
- (f) قم بقياس pH المحلول المحضر بواسطة جهاز pH مترية، أقرأ خمس مرات التجربة
- (g) حضر محلول منظم بإضافة 15ml من حمض الخل  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (حمض ضعيف) تركيزه 0.1M إلى 15ml من خلات الصوديوم (ملح)  $\text{CH}_3\text{COONa}$  تركيزه 0.1M مع العلم أن  $K_a$  لحمض الخل  $1.75 \times 10^{-5}$
- (h) قم بقياس pH المحلول المحضر بواسطة جهاز pH مترية، أقرأ خمس مرات التجربة
- (i) رتب النتائج التي حصلت عليها في جدول، واحسب الانحراف المعياري S والانحراف النسبي Sr.

النتائج:

تركيز خلات الصوديوم في محلول الموقى	تركيز حمض الخل في محلول الموقى	متوسط $\bar{X}$	القراءة (5)	القراءة (4)	القراءة (3)	القراءة (2)	القراءة (1)	حجم المحلول الموقى	حجم خلات الصوديوم	حجم حمض الخل
								30ml	20ml	10ml
								30ml	10ml	20ml
								30ml	15ml	15ml

مقرر  
عملي تحليل آلي



جامعة المنارة  
كلية الصيدلة

النتيجة النهائية	t الجدولية عند مجال ثقة 95%	t. student's	m من علاقة هندسون	CV%	S	n
						5

النتيجة النهائية مع المناقشة :

ملاحظات المدرس ومعلومات إضافية :

جامعة  
المنارة  
MANARA UNIVERSITY



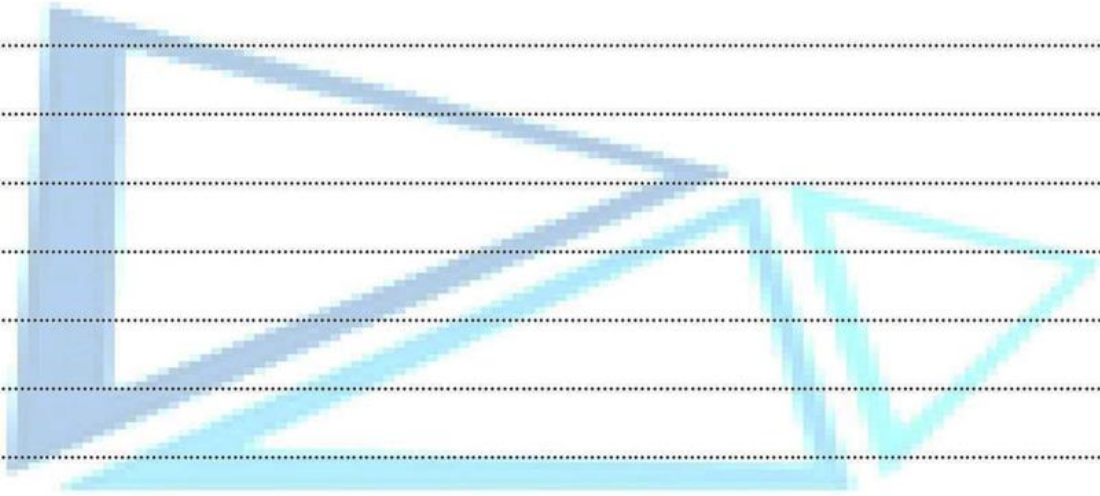
*Preparation of Phosphate Buffer*: Using the Henderson-Hasselbalch equation and  $pK_a$  values listed in Table 1, calculate the amount of acid and conjugate base that one must use to prepare 50 mL of 50 mM phosphate buffer at pH 7.0. Obtain Na phosphate (mono- and dibasic, i.e.,  $NaH_2PO_4$  and  $Na_2HPO_4$ ) from your instructor and prepare 50 mL of buffer. Remember, the formula weights should be listed on the reagent bottle for each. After calibrating the pH meter to pH 7, determine the pH of your phosphate buffer. Then dilute your buffer with 30 mL of water, disturb your buffer and measure the pH again. Expect what will happen and explain why.

**Discuss buffer preparation and agreement between the calculated and the measured pH values.**

Table 1:  $pK_a$  values for some acid components of common biological buffers.

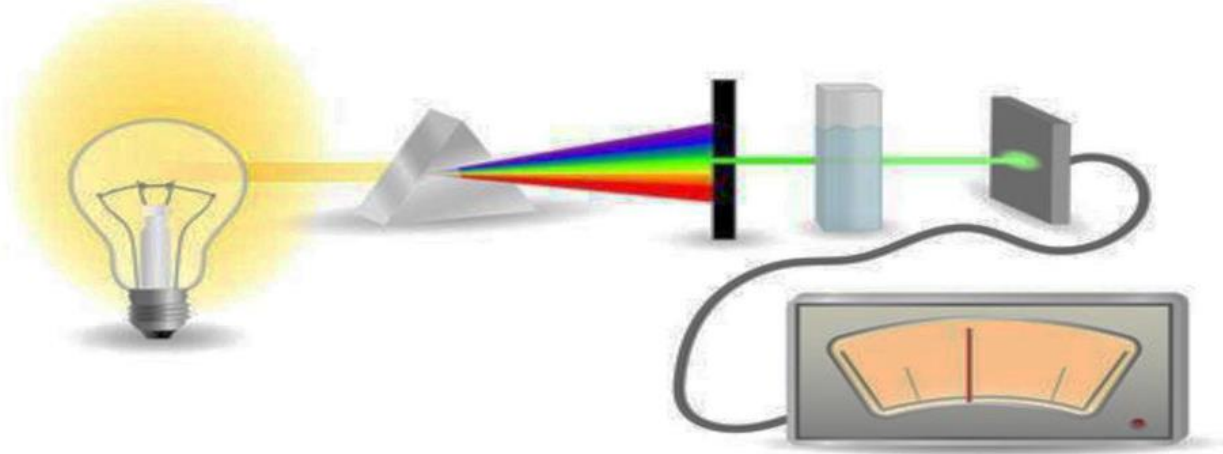
Name	$pK_a$	Name	$pK_a$
Phosphoric acid	2.12 ( $pK_{a1}$ )	MOPS	7.20
Citric acid	3.06 ( $pK_{a1}$ )	Phosphoric acid	6.91 ( $pK_{a2}$ )
Formic acid	3.75	TES	7.50
Succinic acid	3.06 ( $pK_{a1}$ )	HEPES	7.55
Citric acid	4.74 ( $pK_{a2}$ )	HEPPS	8.00
Acetic acid	4.76	Tricine	8.15
Citric acid	5.40 ( $pK_{a3}$ )	Glycine amide (HCl)	8.20
Succinic acid	5.57 ( $pK_{a2}$ )	Tris	8.30
MES	6.15	Bicine	8.35
ADA	6.60	Glycylglycine	8.40
Bis-Tris Propane	6.80	Boric acid	9.24
PIPES	6.80	CHES	9.50
Imidazole	7.00	Phosphoric acid	12.32 ( $pK_{a3}$ )

تمرين:  
لديك سبيكة من الذهب أخذ منها 0.1gr وجلعت بشكل صفيحة رقيقة لتكون مصعداً تم تمرير تيار كهربائي شدته 10mA فلزم كمون المصعد زمنا قدره 9650sec حتى الحصول على القفزة الكمونية، المطلوب:  
ما نوع التحليل المستخدم، احسب نسبة الذهب والقصدير المئوية في السبيكة ؟  
علماً أن: Au=196.96 Sn= 118.69



جامعة  
المنارة  
MANARA UNIVERSITY

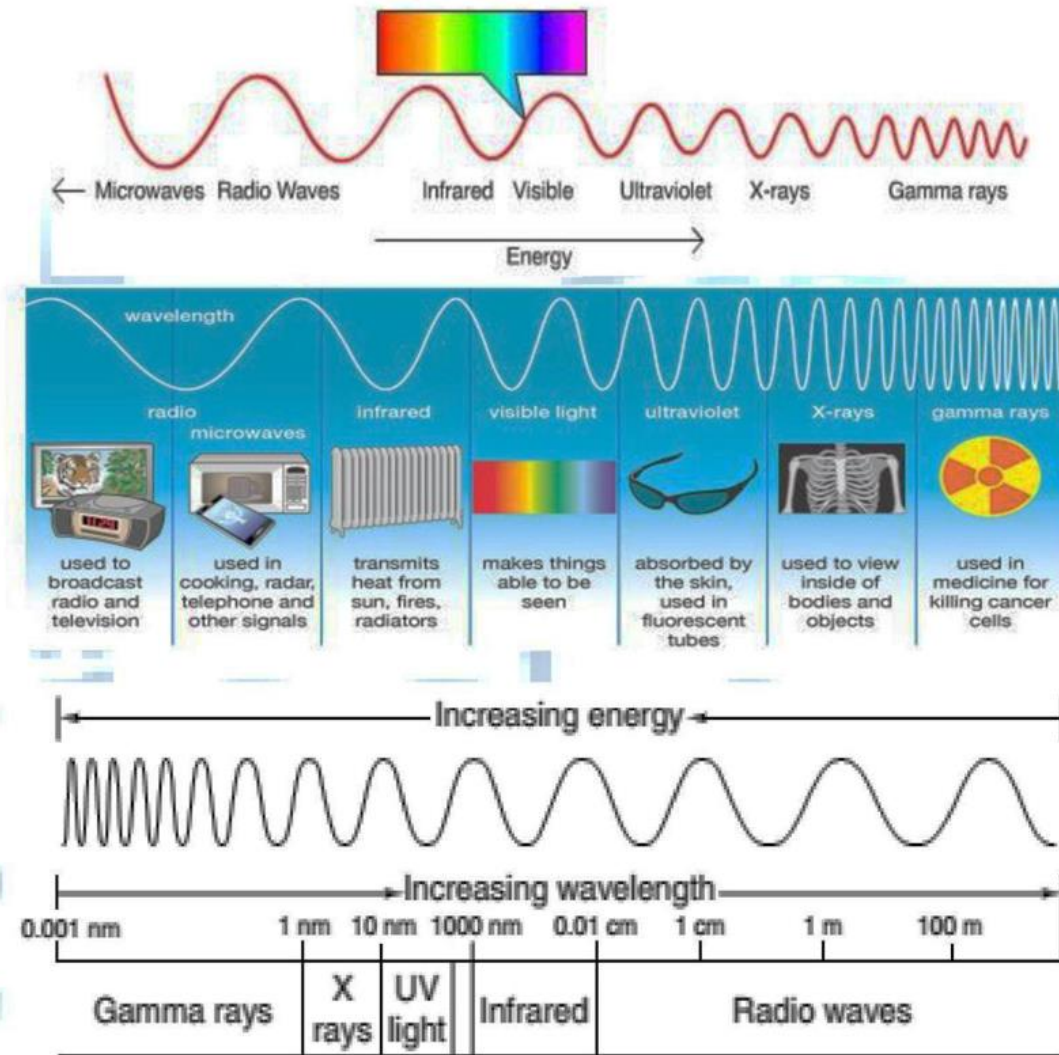
الفصل الثالث:  
التطبيقات الطيفية



تعتبر الطرق التحليلية في المجال المرئي وفوق البنفسجي من أكثر من أهم الطرق المستخدمة في التحليل لسهولة وسرعتها ودقتها. أن أغلب الأجهزة التي تستخدم في طرق التحليل الطيفي في مجال الأشعة المرئية هي نفسها التي تستخدم في طرق التحليل الطيفي في مجال الأشعة فوق البنفسجية. وهي أحد أنواع الدراسات الطيفية والتي تعتمد على امتصاص الأشعة فوق



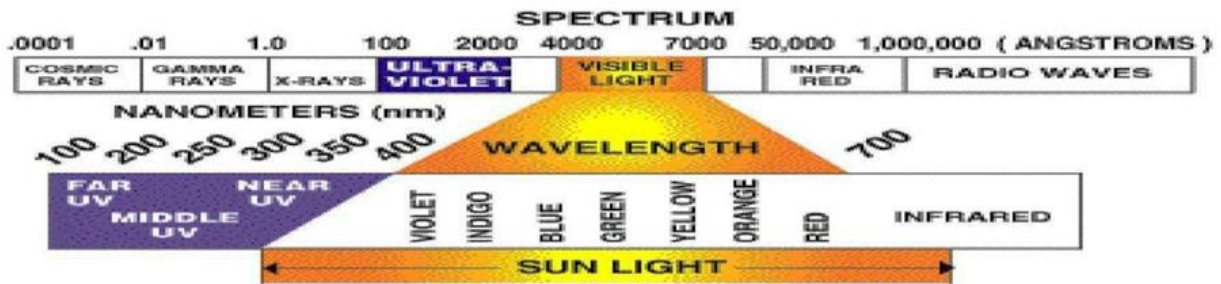
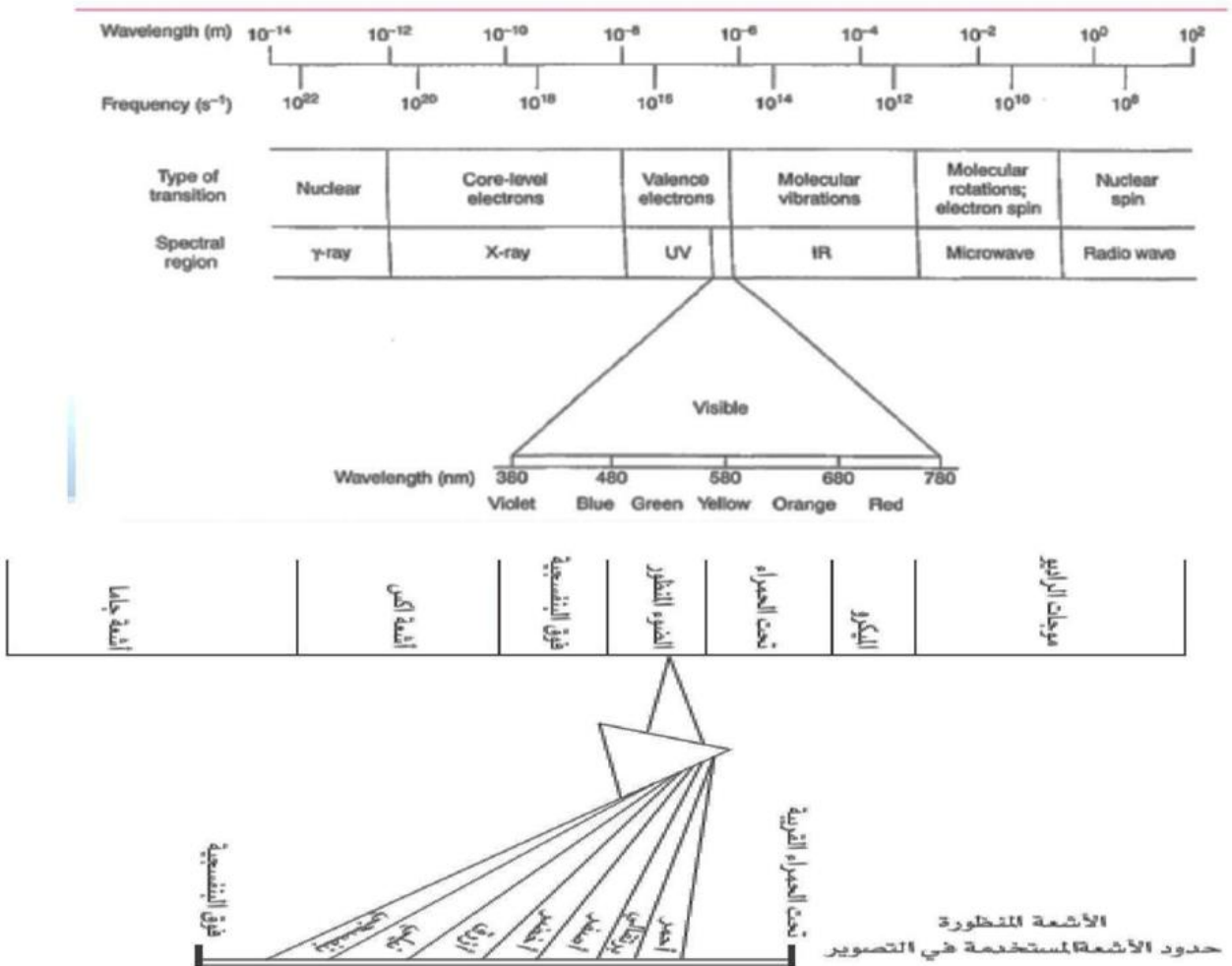
البنفسجية أو المرئية ، ولقد سميت بهذا الاسم لأن امتصاص الأشعة في هاتين المنطقتين يؤدي إلى إثارة الإلكترونات في الجزيء الذي يمتص تلك الأشعة. حيث يسلك الضوء المرئي سلوك الضوء فوق البنفسجي في كثير من مظاهره حيث أن كلاهما ينتج عن إمتصاصه إثارة إلكترونية في الجزيئات. الأشعة الالكترومغناطيسية هي نوع من أنواع الطاقة وتميز الأشعة بطول موجتها حيث كلما قصر طول الموجة كلما زادت طاقتها.



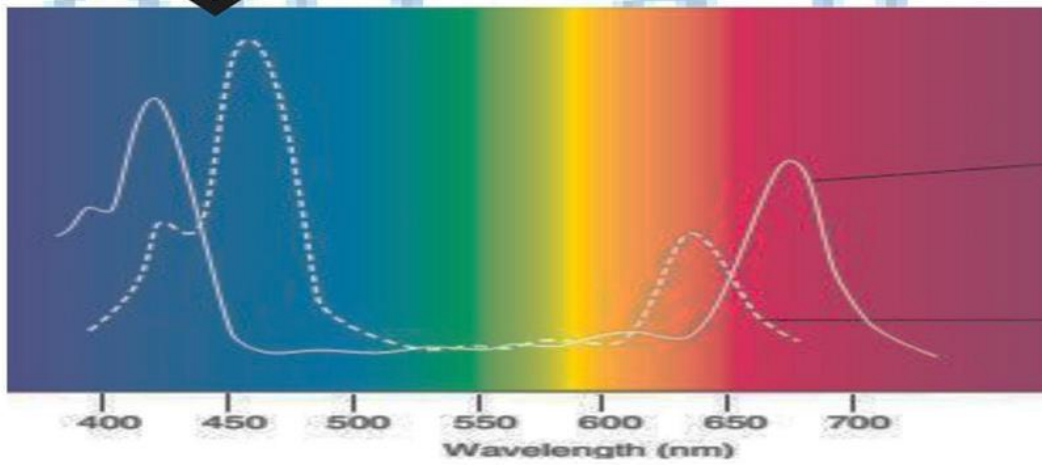
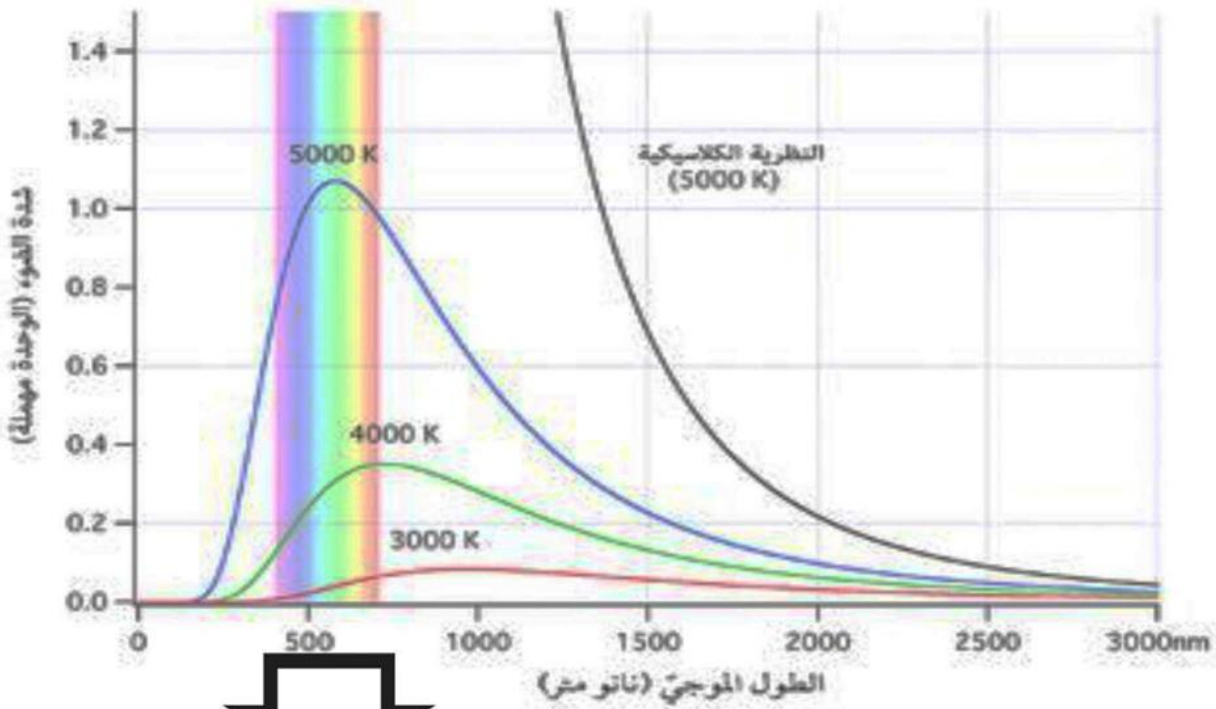
أن طيف أشعة الراديو والميكروويف ذات الطاقة المنخفضة والموجة الطويلة، يلي ذلك الأشعة تحت الحمراء ثم الأشعة المرئية (380-780 نانوميتر) ثم مجال فوق البنفسجي (المجال المستخدم 200-380) وفي أعلى الطيف الأشعة السينية ذات الطاقة العالية والموجة القصيرة

اللون الأحمر أطول طول موجي في الطيف المرئي بينما يكون اللون الأزرق أقصر الأطوال الموجية.

أما الأشعة فوق البنفسجية لها طول موجي أقصر من الطول الموجي للضوء الأزرق (200-400) نانومتر



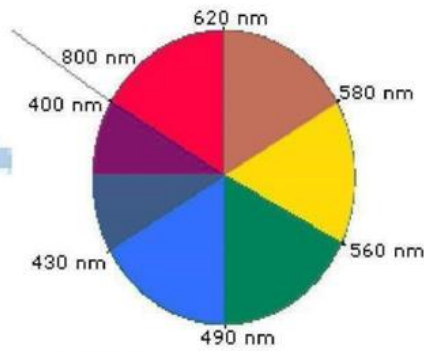
مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية UV-Spectrophotometer: الأشعة المرئية هي الجزء من الطيف الكهرومغناطيسي ( 800-400 ) نانومتر الذي نراه ونرى بواسطته حيث أن الرؤية تعتمد على انعكاس هذا الطيف الكهرومغناطيسي من الأجسام وسقوطها على العين ، ونحن نرى هذا الطيف على شكل ألوان كالتالي تظهر في السماء بعد سقوط المطر وتعرف بقوس قزح ، ولكل لون من هذه الألوان طول موجي خاص يكون فيها





### الأطوال الموجية في المجال المرئي لكل لون

Violet: 400 - 420 nm   Indigo 420 - 440 nm   Blue 440 - 490 nm   Green: 490 - 570 nm  
Yellow: 570 - 585 nm   Orange: 585 - 620 nm   Red: 620 - 780 nm



المتمم اللوني : لكل لون طيفي مرئي لون متمم له كما هو موضح في الجدول الآتي:

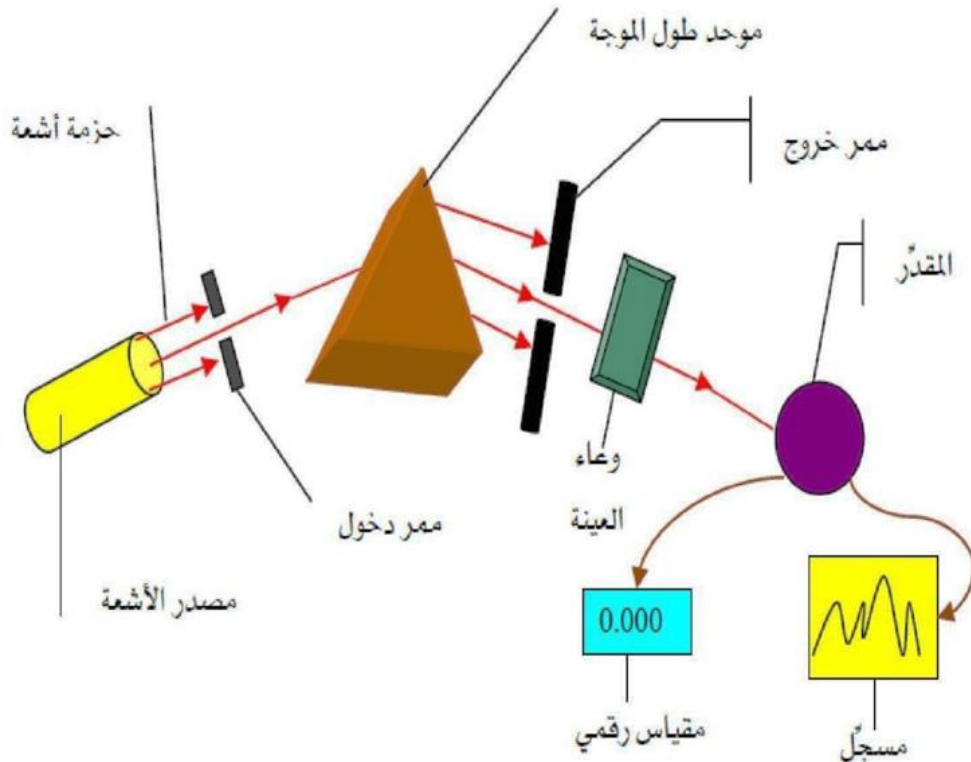
Wavelength of absorbance maximum ( nm )	Color Absorbed	Color Remaining
380-420	Violet	Green-yellow
420-440	Violet-blue	Yellow
440-470	Blue	Orange
470-500	Blue-green	Red
500-520	Green	Purple
520-550	Yellow-green	Violet
550-580	Yellow	Violet-blue
580-620	Orange	Blue
620-680	Red	Blue-green
680-780	Purple	Green

مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية UV- and Visible Spectrophotometer: الأشعة المرئية هي الجزء من الطيف الكهرومغناطيسي ( 400-800 ) نانومتر الذي نراه ونرى بواسطته حيث أن الرؤية تعتمد على انعكاس هذا الطيف الكهرومغناطيسي من الأجسام وسقوطها على العين ، ونحن نرى هذا الطيف على شكل ألوان كالتالي تظهر في السماء بعد سقوط المطر وتعرف بقوس قزح ، ولكل لون من هذه الألوان طول موجي خاص يكون فيها ، ففي مطياف الضوء المرئي/فوق البنفسجي تم دمج جهاز مطياف الضوء المرئي مع مطياف الأشعة فوق البنفسجية في جهاز واحد ، وهذا الجهاز مزود بمصدرين للضوء أحدهما مصدر للأشعة المرئية والآخر مصدر للأشعة فوق البنفسجية لمبة مع استخدام كشاف يستطيع كشف طاقة الأشعة المرئية وفوق البنفسجية ، ولذلك يمكن لهذا الجهاز قياس الأشعة الممتصة في نطاق الأشعة المرئية وفوق البنفسجية ، ومن ثم تقدير تركيز المواد الملونة والمواد التي تمتص في نطاق الأشعة فوق البنفسجية. يعتمد مطياف الأشعة فوق البنفسجية على قياس طاقة الأشعة الكهرومغناطيسية الممتصة بواسطة بعض المركبات العضوية والحيوية عند أطوال موجية تقع في المدى الخاص بالأشعة فوق البنفسجية القريبة (200-380 نانومتر). إن طبيعة وطريقة ترتيب الإلكترونات في الجزيء هي المسؤولة عن مدى امكانية امتصاص الجزيء في المجال المرئي وفوق البنفسجي وتنقسم إلكترونات الجزيء إلى أربعة أقسام.

- 1- إلكترونات الأغلفة الداخلية وهذه طاقة إثارتها عالية جدا لذلك فهي لا تؤدي إلى امتصاص الأشعة UV-VIS أي تحتاج الى طاقة الاشعة السينية لانتقالها
- 2- إلكترونات الروابط الأحادية المشبعة  $\sigma$  - électrons وهذه طاقة إثارتها أيضا عالية فالجزيئات التي تحتوي على هذا النوع فقط مثل الهيدروكربونات المشبعة لا تمتص في المجال فوق البنفسجي القريب والمرئي ، لكنها تمتص في المنطقة المفرغة (؟) من المجال فوق البنفسجي 10-200 نانومتر.
- 3- الإلكترونات الحرة اللاترابطية (n) و التي توجد في الجزيئات التي تحتوي على ذرات العناصر الهالوجينات و S و O و N ، وهي لا تساهم بتكوين الروابط، وهي أسهل إثارة من إلكترونات الروابط الأحادية المشبعة لذلك فهي تمتص في المجال فوق البنفسجي القريب والمرئي.
- 4- الإلكترونات الموجودة في مدارات من النوع  $\pi$  أي إلكترونات الروابط المضاعفة ، وهي أسهل إثارة مقارنة بالأنواع ، السابقة وعليه نجد المركبات التي تحتوي على هذا النوع من الإلكترونات هي المسؤولة عن أغلب عمليات الامتصاص في المجال فوق البنفسجي والمرئي. وعلى ذلك لا تمتص المركبات الهيدروكربونية المشبعة . الخالية من إلكترونات n والمشملة فقط على روابط  $\sigma$  اشعاعات UV العادية.

في هذه الصفحات سنجد معا ايجاد حل لضبط وتصحيح بعض الأخطاء في عملية قياس بعض العناصر أو الانيونات وذلك عند استخدام الأجهزة الطيفية وخاصة الاسبكتروفوتوميتر . أحد الأجهزة كمثال أكثر انتشارا في المعامل وهو الاسبكتروفوتوميتر .

تركيب الاسبكتروفوتوميتر: ويتكون الجهاز سبكتروفوتوميتر ببساطة من وحدات أساسية تختلف باختلاف نوع المطياف ، وهذه الوحدات هي:



رسم توضيحي لمكونات الرئيسية لجهاز الطيفي أحادي الحزمة

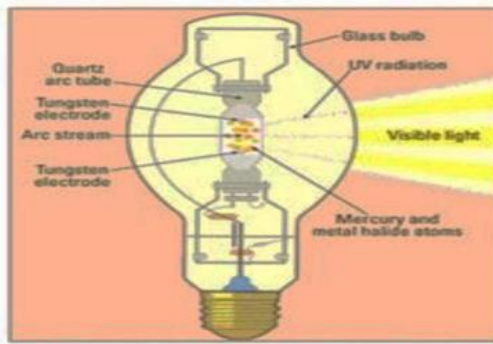


## مصدر للضوء :

وهو إما لمبة التنغستن وهي لمبة عادية تضئ في نطاق الضوء المرئي عندما يمر تيار كهربائي في خيط التنغستن أو قد تكون لمبة الهيدروجين/ديوتيريوم وهي تشع في نطاق الأشعة فوق البنفسجية وتحديد من 190-400 نانومتر أو يمكن استخدام الليزر وهي يعطي ضوء موحد عالي النقاء. وهنا يوجد نوعين من المصادر الضوئية

لمبة تنجستن (lamp Tungsten)	لقياس الأشعة المرئية (Visible) في المدى 350 – 800
لمبة ديوتيريوم (lamp D2)	لقياس الأشعة فوق البنفسجية في المدى (200-350)

للحصول على الأشعة فوق البنفسجية تستخدم لمبة الهيدروجين Hydrogen lamp أو لمبة الديوتيريوم Deuterium discharge ، وتتكون من قطبين في أنبوبة زجاجية ذات نافذة كوارتز ومملوءة بغاز الهيدروجين أو الديوتيريوم على ضغط منخفض ويتطلب شرارة كهربية وهي تعمل تحت ضغط منخفض وتيار كهربائي متردد DC لانتاج الأشعة فوق البنفسجية وعند غلق الدائرة تثار الأليكترونات في الجزيء الغازي الى مستويات الطاقة الأعلى وعند عودة الأليكترونات المثارة الى المستويات الأقل تتسع الاشعاعات في نطاق مستمر 180 - 350 nm. تستخدم لمبة التنجستن Tungsten lamp كمصدر للأشعة المرئية visible light وهي مصدر رخيص للطيف المرئي ، وتتكون لمبة التنجستن من فتيل من التنجستن في أنبوبة زجاجية ، ويسخن هذا الفتيل بواسطة تيار كهربائي مستمر منتظم ويشع فتيل التنجستن طيف مستمر بين 350 - 2500 nm وتنتج هذه الأشعة المستمرة نتيجة لتذبذب الذرات في الفتيل عند ارتفاع درجة حرارته الى درجة التوهج .



الشكل : مصباح التنجستن



الشكل : مصباح الهيدروجين او الديوتيريوم

## Monochromater

## الموحد اللوني

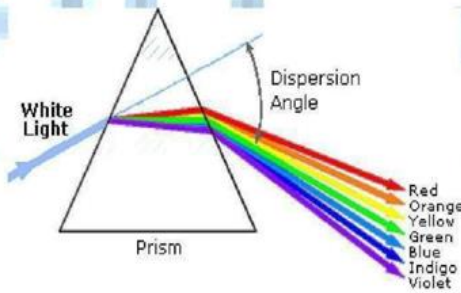
هو في الأجهزة القديمة عبارة عن فلتر ملون يسمح بمرور فقط شعاع ملون بلون الفلتر ويتم تحديد  $\lambda_{max}$  عن طريق تغيير الفلاتر ليحدث اكبر امتصاص وذلك بوضع عينة ملونة Filter Monochromater

فمثلا عندما تكون العينة ملونة بالأحمر نستخدم فلتر ملون بالأخضر وهو يعطي طول موجي في حدود من 500-580 نانوميتر وهي طريقة غير دقيقة وضعيفة الحساسية . أما في الأجهزة الحديثة فهو قد يكون منشور ثلاثي prism حيث عندما يمر ضوء خلاله ينكسر الضوء الأبيض متحللا إلى ألوان الطيف نتيجة أن لكل لون معامل انكسار مختلف وبالتالي زاوية انحراف تكون مختلفة عن الآخر حيث أقل الألوان في الانحراف هو الضوء الأحمر بينما الأكبر في الانحراف هو الضوء البنفسجي وبوضع شريحة بها شق صغير يمكن اختيار اللون المناسب الذي يحقق  $\lambda_{max}$  و حجب باقي الألوان وقد يكون الموحد اللوني هو محزوز انحراف grating حيث بتغيير زاوية السقوط على المحزوز يحدث تداخل بناء وأخر هدام نتيجة الاختلاف في سرعة الأشعة وهو ما يؤدي إلى تفريق لوني بين الألوان موحد أطوال الموجات Monochromator

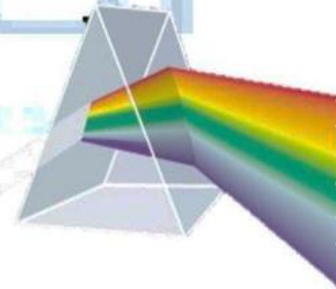
يعتبر المنشور prism ، والمحزوز grating من أهم موحدات الموجات monochromators التي تستخدم للحصول على نطاقات ضيقة من طيف الأشعة فوق البنفسجية حيث يمكنها تمييز النطاق المستمر للطيف المختلط إلى حزم ضيقة narrow bands وبالتالي تزداد القدرة على التمييز resolution للأشعة الممتصة والمتقاربة في طول الموجة مما يزيد من حساسية الجهاز ، وتختلف وحدة فصل الأطوال الموجية باختلاف تصميم الجهاز.

1- موحد طول الموجة ( Monochromator ) وهو عبارة عن المنشور الزجاجي وهذا المنشور كان يستخدم في الأجهزة

القديمة

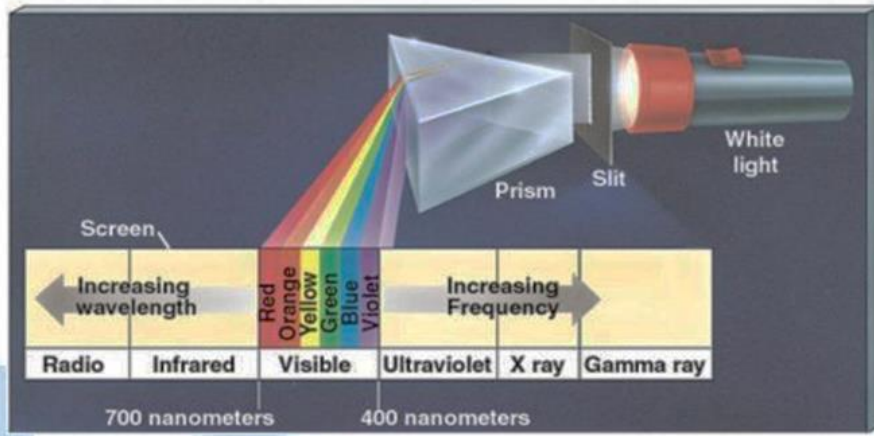


شكل توضيحي للمنشور

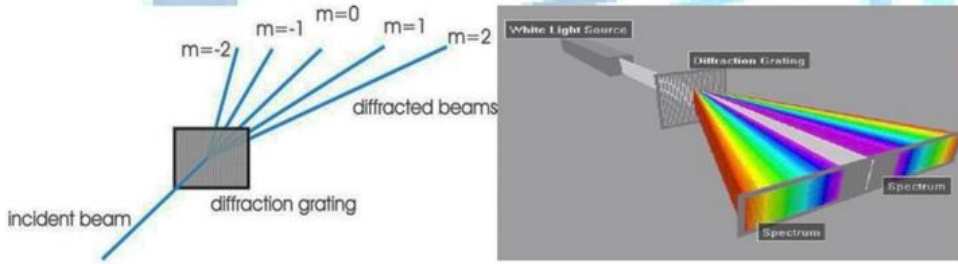


شكل: المنشور الضوئي Light prism





أما حالياً في الأجهزة الحديثة للتحليل الطيفي أصبح هنالك ما يسمى بالمحزوز ووظيفة أنه يقوم بفحص العينة لتحديد الطول الموجي الذي حدث عنده أعلى امتصاصية



شكل: المحزوز الضوئي Light grating

ويمتاز كل من المنشور ومحزوز الحيود المستخدم في مطياف الأشعة فوق البنفسجية عن المرشحات الضوئية المستخدمة في مطياف الأشعة المرئية بما يلي:

1- درجة الفصل تكون على درجة أعلى وتكون الحزم المفصولة في مدى ضيق جداً تتراوح بين  $0.1 - 35 \text{ m}\mu$  في حالة

المنشورات والمحزوزات ، بينما تكون في حالة المرشحات  $0.2 - 50 \text{ m}\mu$

2- يمكن توجيه الحزم المفصولة الواحدة بعد الأخرى على العينة وبصورة مستمرة عن طريق تغيير الوضع الهندسي

للمنشور ، وبذلك يمكن عمل scanning للامتصاص على أطوال موجات مختلفة.

ولذلك بدأت تحل موحدات الموجات محل المرشحات في أجهزة قياس الطيف المرئي ، وبذلك نجد أن موحد الموجات لها قدرة

عالية على تمييز الأشعاع المختلط polychromatic radiation الى أطوال موجات منفردة في حزم مستدقة. حيث المرشحات



عبارة عن مادة زجاجية ملونة بلون معين حيث كل لون يمرر حزمة من الاطوال الموجية المتعددة فتكون عملية التفريق بينها قليلة ويتم استبدالها ان كان المراد القياس في طول موجي مغاير لا يرشحه المرشح الملون .

### entrance and exitance

### شقوق الدخول والخروج

وهي شقوق تستخدم في التحكم عرض الموجة لمزيد من التفريق اللوني differentiation color وهو ما يؤدي الي تحسين نسبة الإشارة إلي الضوضاء في عملية الكشف Signal to noise ratio improvement

### cell sample

### خلية العينة

وهي إما أن تكون مصنوعة من الزجاج أو تكون مصنوعة من الكوارتز والكوارتز أو بلاستيك حسب المجال المستخدم. وهي عبارة -في الغالب- عن وعاء من الزجاج أو الكوارتز مساحة قاعدته واحد سنتيمتر مربع وارتفاعه حوالي 5 سنتيمتر وقد يصل عرضها الي 5 سنتيمتر وهو أفضل لزيادة الحساسية قد تكون العينات المختبرة بالأشعة فوق البنفسجية أو المرئية عينات سائلة أو غازية ، وتوضع العينات في خلايا مصنوعة من الكوارتز أو fused silica بينما يمكن استخدام الزجاج العادي في نطاق الأشعة المرئية. وتكون سمك خلية القياس في خلايا الغازات من 0.1 - 10 mm بينما تكون في حالة المحاليل بين 1-10 cm وقد تستخدم خلايا دقيقة يطلق عليها micro cells في وجود مكثف شعاع يسمى beam condenser لكي تتمكن من فحص العينات الصغيرة الحجم. يجب الحفاظ على نوافذ الخلايا نظيفة تماما من بصمات الأصابع والخدوش وآثار العينات السابقة وذلك لتفادي أي خطأ في القياس. يمكن تنظيف خلايا الكوارتز بشطفها بالماء أو الصابون مع الماء أو بحمض النتريك المركز. ومكان وضع العينة يكون بعد موحد الموجات monochromator في جهاز الـ UV-VL spectrophotometer كما وسبق أن بينا في كل جهاز على حدة.



## الشكل: الخلايا

: detector

الكاشف

يمتص الكاشف طاقة الفوتونات الساقطة عليه ويحولها الى قياسات كمية ، ومعظم الكشافات الحديثة تولد اشارات الكترونية يمكن تسجيلها بمقياس أو مسجل معين ، وهو القطعة المخصصة للكشف عن شدة الضوء الساقط الذي بدوره يعبر عن مدى الامتصاص في خلية العينة وهو قد يكون أنبوبة الكشف عن الفوتونات الضوئية phototube حيث تعمل طبقاً لظاهرة التأثير الكهروضوئي photoelectric effect حيث عندما يسقط ضوء علي المهبط cathode تستحث الالكترونات علي سطحه وتتحرك في اتجاه المصعد anode تحت تأثير فرق الجهد ويتناسب عدد الالكترونات المتحررة تناسباً طردياً مع شدة الضوء الساقط علي المهبط وقد يكون الكاشف عبارة عن مضاف الالكترونات photomultiplier وهو يعمل بنفس المبدأ السابق فيما عدا إن الالكترونات الناتجة من المهبط يتم مضاعفتها مرات عديدة وذلك لتحسين الحساسية ويسمي الكاشف احياناً بالمحول transducer لأنه يحول إشارة الاستجابة response signal من اشارة ضوئية إلى إشارة كهربية يسهل التعامل معها ويتميز الكشاف الجيد بالآتي:

- 1- أن يكون له حساسية عالية مع انخفاض الضجيج background noise حتى يمكنه كشف الأشعة الضعيفة أيضاً.
- 2- أن يكون له مدى قصير للاستجابة.
- 3- الثبات على مدى واسع لضمان العلاقة الكمية بين قوة الاشارة وقوة الاشعاع الساقط عليه.
- 4- يعطي اشارة الكترونية يسهل تكبيرها وقراءتها.

ويقوم الكشاف (Detector) بتقدير كمية الضوء الخارج من خلية العينة بتوضيح حالتين :

إذا كانت كمية الضوء الخارج من خلية العينة = لكمية الضوء الداخل للعينة

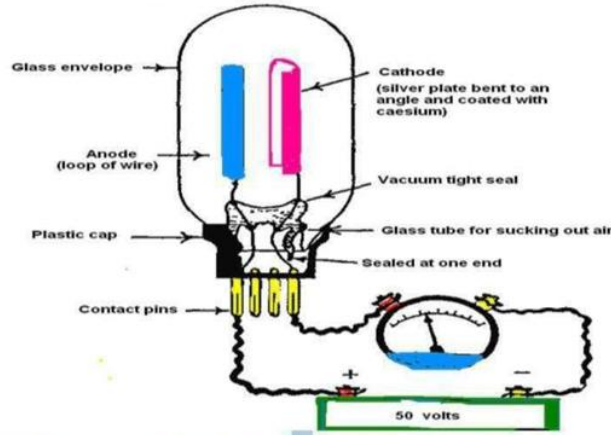
وبالتالي لا نحصل إلا على خط مستقيم ليس به أي شيء أنه لم يحدث امتصاص

أما إذا حدث العكس وكان الضوء الخارج من خلية العينة أقل من الضوء الداخل للعينة

نستدل من ذلك حدوث امتصاص.

ويقوم الكشاف بتولد اشارات الكترونية يمكن تسجيلها بمقياس أو مسجل معين.

وتستخدم الخلايا الضوئية ذات الطبقة الحاجزة Barrier layer photo cell في قياس الأشعة في المنطقة المرئية ، لأن حساسية هذا النوع من الخلايا تكون في المنطقة 350 – 750 nm ، كما أن درجة استجابة هذا النوع من الخلايا ليست كبيرة ، مما يصعب تكبير التيار الناتج عنها . ولذلك يستخدم هذا النوع من الخلايا في أجهزة القياس الضوئي photometer التي تستخدم مرشح filter والتي يجري فيه الامتصاص في المنطقة المرئية ، وطاقة الأشعة التي تصل الى الخلية في وجود المرشحات تكون كبيرة حيث تحتوي الأشعة على عدد كبير نسبيا من الأطوال الموجية وتقاس بواسطة الجلفانوميتر.



شكل: الخلايا الضوئية ذات الطبقة الحاجزة Barrier layer photocell

والكشافات المستخدمة في مطياف الأشعة المرئية- فوق البنفسجية هي الكشافات الكهروضوئية وهي تستخدم مع جميع أجهزة Spectrophotometers التي تستخدم المنشور أو المحزوز في فصل الأشعة لأن طاقة هذه الأشعة منخفضة جدا .

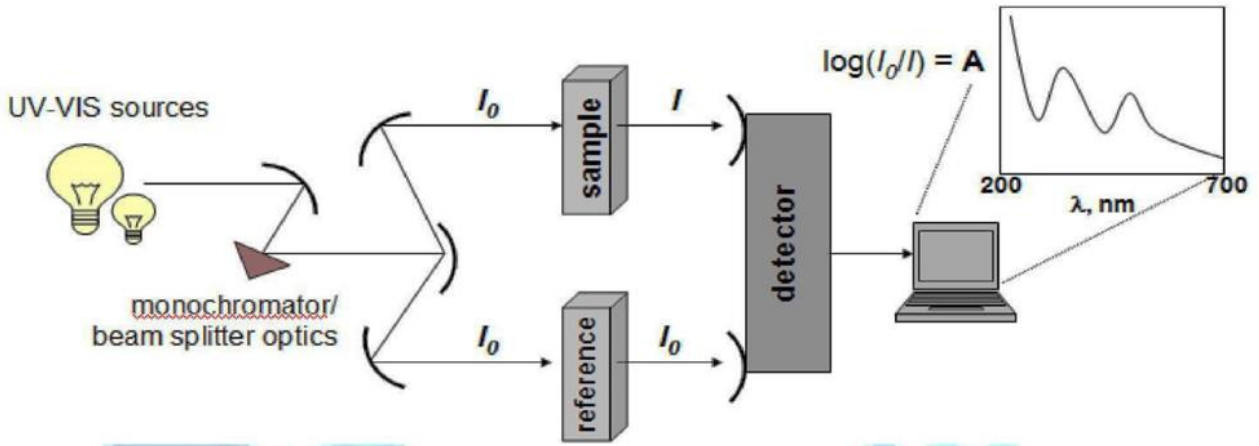
#### Recorder

#### المسجل

الجهاز وقد يكون جهاز كومبيوتر خارجي أو جهاز كومبيوتر مصغر مدمج مع الجهاز حيث انه يريح في عملية تسجيل نقاط الاستجابات مقابل كل تركيز تم قياسه ويقوم بعمل العمليات الرياضية ليحسب الخطية والميل والجزء المقطوع من أي المحورين وهكذا ويحفظها لحين استدعائها مرة أخرى مما يفيد في اقتصار الوقت والاستفادة من البيانات السابقة . هناك طريقتان لعرض النتائج الخاصة بالامتصاص:



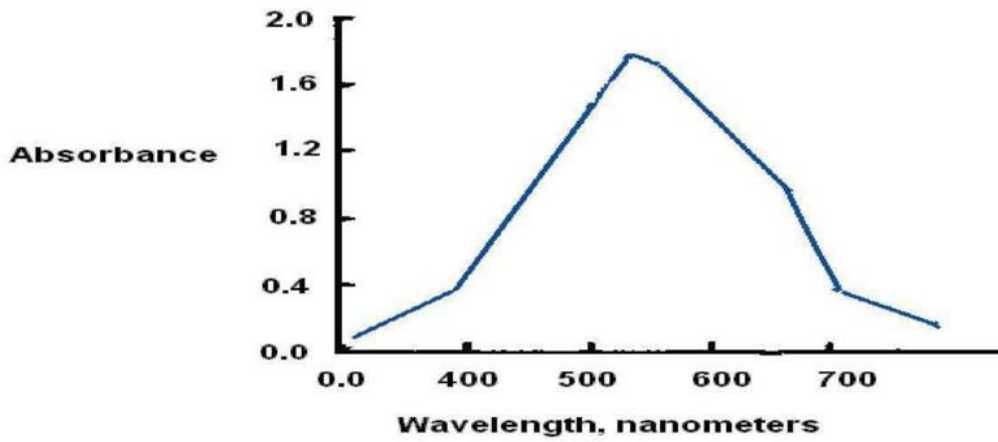
- 1- في حالة التقديرات الكمية والتي يستخدم فيها طول موجي واحد فان الامتصاص أو النفاذية تظهر على شاشة رقمية Digital
- 2- أما في أجهزة المطياف التي يقاس فيها الامتصاص كدالة في الطول الموجي فتعرض النتائج في صورة رسم بياني spectrograph



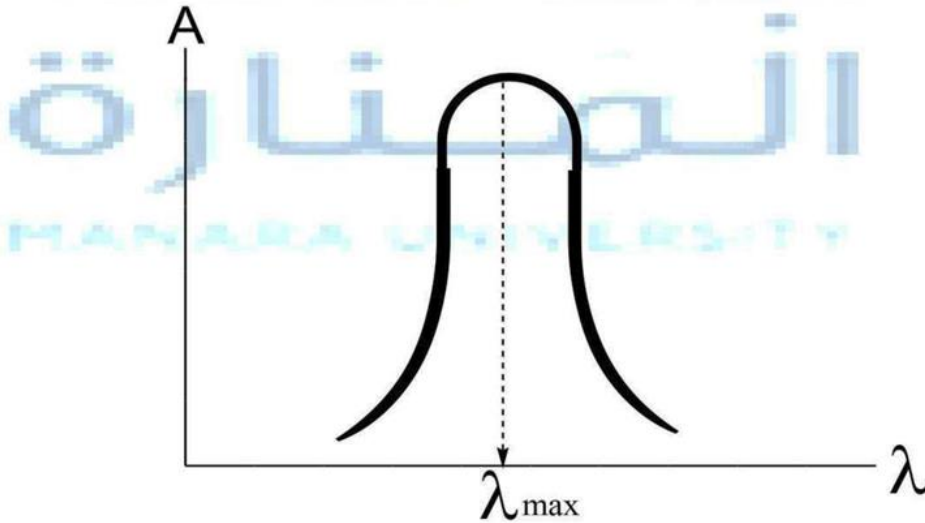
جامعة  
المنارة  
MANARA UNIVERSITY

المسح الطيفي :

يرز مصطلح  $\lambda_{max}$  كمفهوم يوضح ضرورة عمل مسح للطول الموجي على المادة الملونة وذلك للوقوف عند أعلى امتصاص لها حيث إن أعلى امتصاص للمادة يزيد من حساسية الكشف عنها من بين باقي الايونات بالإضافة الي تقليل تأثير المتداخلات interferences والشكل يوضح منحنى الطول الموجي - امتصاص (spectrum) :



شكل: منحنى العلاقة بين طول الموجة لـ ferrous o-phenanthroline وذلك عند اضافة مركب الفينانثرولين للكشف عن الحديد الثنائي ويوضح أن أعلى امتصاص يكون عند 520-510 نانوميتر

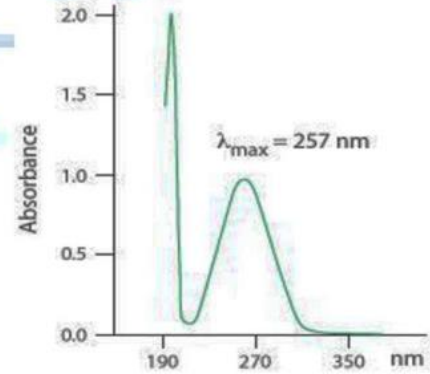
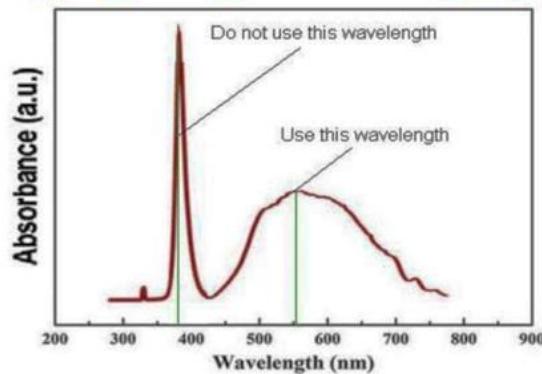


كيف يحدث امتصاص ؟ بساطة اي ذرة تتكون من مستويات ذرية كالمها يحتوي علي مستويات فرعية حيث يحدث انتقال الكتمرون أو أكثر بين هذه المستويات وذلك بعد امتصاص جزء من طاقة الضوء المار عليه مما سيقلل من شدة الضوء المار light intensity ويجب التفرقة بين  $\lambda_{max}$  وشدة الضوء حيث الأول تعبر عن أفضل طول موجي يتفاعل مع الذرة وذلك لاعتبارات كثيرة وأهمها طبيعة استجابة الذرة أو المركب عند امتصاص جزء من الضوء هل سيدور ام سيتذبذب وذلك بناء علي الخاصية في الذرة التي ستتأثر بهذا الضوء.

فمثلا عند مرور ضوء في نطاق المايكرويف فإن الجزيء سيدور حول نفسه affect rotational levels on molecule وعند مرور ضوء في نطاق الاشعة تحت الحمراء فإن الجزيء سيتذبذب affect vibrational levels in molecules وعند مرور ضوء في نطاق الاشعة تحت البنفسجية أو الضوء المرئي فإن الكترونات في المدارات الخاصة بالجزيء أو الذرة سوف تنتقل من مستوي أقل الي مستوي أعلي وهكذا.

أما شدة الضوء فهي تعبر عن عرض حزمة الضوء يعني أن الضوء يزيد شدة (بغض النظر عن الطول الموجي) كلما كثرت الاشعة المارة في حيز عرض معين band width ويجب ملاحظة أن هناك بعض المفاهيم التي تربط بين عرض الموجة band width والذي يتحدد بواسطة شق يقع بين مصدر الضوء والعينة slit وبين حساسية الجهاز فمثلا كلما ازداد عرض الموجة زادت الحساسية ولكن يزيد تأثير المتداخلات وفي نفس الوقت .

عند إجراء المسح الطيفي كيف يتم تحديد طول الموجة الاعظمي وما هي الشروط الواجب توافرها؟







أهم صفتين طيفيتين يمكن الاستفادة منهما هما الطول الموجي الاعظم  $\lambda_{max}$  ومعامل الامتصاص المولاري  $\epsilon_{max}$  أو يعرف بشدة الامتصاص عند والتي تستعمل في تشخيص المادة نوعيا كما يستفاد منها أيضا في الحسابات الكمية.

ويعتبر كلاً من  $\lambda_{max}$  و  $\epsilon$  من الثوابت الفيزيائية التي تميز المركبات العضوية عن بعضها . ولا تصلح هذه العلاقة في حالة التركيزات المرتفعة جداً . لذا ينصح في التطبيق العملي إستعمال المنحنى العياري ( Calibration curve ) للإمتصاص بدلالة التركيز عند قمة الإمتصاص الضوئي للمركب . كما يمكن تقدير الكثير من المواد التي لا تمتص الضوء مباشرة وذلك بإضافة مركبات معينة لتكون متراكبات ماصة للضوء أو تكون مجموعة إمتصاص ( Chromophore ) .

ومن العوامل المؤثرة على شدة وموقع الامتصاص هي:

أ- الكروموفورات أو حاملات الألوان: هي مجاميع عضوية تحدث فيها الانتقالات خلال امتصاصها أشعة فوق بنفسجية أو مرئية، ويطلق عليها حاملات اللون أو هي تسبب اللون، و الجزيئة التي تحتوي على هذه المجاميع نسمى مولدة الصبغة . Chromogène وهي ناتجة عن تواجد الاواصر المضاعفة المتعاقبة حيث كلما زاد عددها زاد الطول الموجي وظهور لون مميز في الاشعة المرئية لذلك المركب كما في الاصباغ كدليل الفينولفثالين والمثيل الاحمر كذلك وجود مجاميع مطورة للون (auxochrome) مثل  $NH_2, OH, Cl$  تؤدي الى ازاحة نحو الأحمر اي الى طول موجي اطول و طاقة انتقال قليلة بسبب الرنين الذي تحدثه هذه المجاميع بفعل وجود زوج الالكترونات غير المشترك  $n$  و التي تسبب استطالة السلسلة للنظام المتعاقب . حيث تصبح الالكترونات غير المشاركة جزء من النظام المتعاقب وتؤدي الى اضافة أصرة مزدوجة الحاوية على زوج الالكترونات غير المشاركة.

ب- ان اختيار المذيب في طيف الاشعة فوق البنفسجية مهم جدا ومن شروط المذيب ان لا يمتص في نفس المنطقة التي تمتص و من امثلة المذيبات كما في منطقة ال UV ويفضل المذيب الذي ليس له اواصر مزدوجة متعاقبة حتى يكون شفاف نحو UV ويوضح الجدول التالي اهم المذيبات

جدول: اهم المذيبات المستخدمة في التحليل			
المذيب	الطول الموجي	المذيب	الطول الموجي
Acetonitrile	190 nm	n-Hexane	201nm
Chloroforme	240 nm	Méthanol	205 nm
Cyclohexane	195 nm	Isooctane	195 nm
1,4Dioxane	215 nm	Water	190 nm
Trimethyl phosphate	210 nm	95%Ethanol	205 nm

كذلك يفضل المذيب غير القطبي حتى لا يكون رابطة هيدروجينية مع المذاب عكس المذيب القطبي الذي يكون رابطة هيدروجينية مع المذاب ويؤدي الى ظهور طيف غير واضح او غير دقيق .

ان الماء هو مذيب قطبي فهو يكون رابطة هيدروجينية مع زوج الالكترونات على ذرة الاوكسجين في الاسيتون مثلا ويسبب استقرار الحالة المتهيجة مما يقلل من الطول الموجي ويزيد من الطاقة اللازمة للانتقال حيث طول الموجة 246,5 . بينما الهكسان وهو مذيب غير قطبي لذلك يكون هو الاحسن حيث يكون الطول الموجي 279 لانه لا يكون رابطة هيدروجينية مع n اي طاقة اقل للانتقال.

## تطبيقات المسح الطيفي

التحليل الطيفي في مجال المرئي وال فوق البنفسجي

جلسة (3) تعيين الطول الموجي الاعظم لامتصاص ( $\lambda_{max}$ ) لمحلول برمنغنات البوتاسيوم في المجال المرئي

**الغرض من التجربة:** تحديد طول الموجة الاعظمي امتصاص لمحلول برمنغنات البوتاسيوم مدى من الاطوال الموجية يتراوح بين (400–800 nm). تتضمن الطرق الطيفية spectrophotometric قياس شدة الضوء الساقط والضوء النافذ عند طول موجي معين باستخدام مكشاف مثل الخلية الضوئية وكما يمكن استخدام طبيعة الامتصاص في التحليل النوعي للمادة الماصة، عندما تسلط أشعة على مادة ما فإن الأشعة تتفاعل مع المادة بطرق عديدة، فإذا انتقل جزء من هذه الطاقة للمادة فإن العملية تسمى امتصاص و العملية العكسية تسمى انبعاث. شدة الأشعة المنبعثة أو الممتصة تعبر عن التركيز بينما طول الموجة تعطي فكرة عن نوع المادة.

ماهي الشروط الواجب تحقيقها لقياس التركيز بجهاز السبيكترو؟

- ان تكون العينة بشكل محلول انحلال كامل
- المحلول رائق خالي تماما من العكارة
- عدم وجود فقاعات هوائية
- تحضير البلانك Blanck: وهو المحلول الذي يحتوي كل مكونات المحلول ما عدا المادة
- في حال استخدام المجال المرئي: المادة المراد تحديد تركيزها يجب تكون ملونة أو تتفاعل مع مركب لتنتج مركباً ملوناً وذلك للتأثر بطول موجة محدد.

يجب الانتباه الى قيمة الامتصاص لكي تبقى الامتصاصية معبرة عن التراكيز يجب ان تكون قيمتها بين: .....

الاجهزة والمواد الكيميائية

- جهاز المطياف spectrophotometer
- دورقان حجميان (100ml)
- برمنكنات البوتاسيوم
- ماصة (10 ml)
- ماصة (5ml) .
- كوفيت

WWW.MANARA.EDU.SY  
+9630412016

إعداد

خليل ابراهيم العبيد





### طريقة العمل

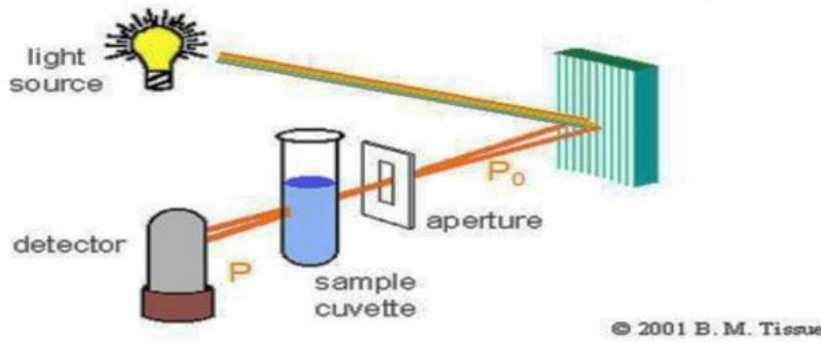
- 1- يحضر محلول مائي لبرمكتينات البوتاسيوم بإذابة (0.0316gm) منه في (100ml) من الماء المقطر ثم يجري سحب (5ml) من المحلول المحضر ويمدد العلامة السعة بالماء المقطر.
- 2- يتم تهيئة جهاز المطياف spectrophotometer . ويجب اجراء عملية المعايرة calibration للتأكد من ان جهاز مقياس الامتصاص الكهروضوئي يعمل بصورة صحيحة لذا يجب فحصه تحت ظروف مشابهة لظروف استخدامه .
- 3- نملا احدى الخليتين بالماء المقطر اذ يطلق على هذه الخلية اسم خلية بلانك ثم نقوم بتصفير الجهاز وذلك بجعل قيمة الامتصاص تساوي صفرا .
- 4- نقوم بوضع الخلية الاخرى الحاوية على محلول (KMnO<sub>4</sub>) في الجهاز ونقيس الامتصاص لذلك المحلول لدى من الاطوال الموجية يتراوح بين ( 400 – 800 nm )  
ينظم جدولاً للنتائج برسم العلاقة بين (A) و (λ) ويتم تعيين (λ<sub>max</sub>) من خلال اعلى قيمة للامتصاص من الرسم البياني :

λ	400	410	420	430	440	450	460	470	480	490
A										
λ	500	510	520	530	540	550	560	570	580	
A										
λ	590	600	610	620	630	640	650	660	670	680
A										
λ	690	700	710	720	730	740	750	760	770	780
A										



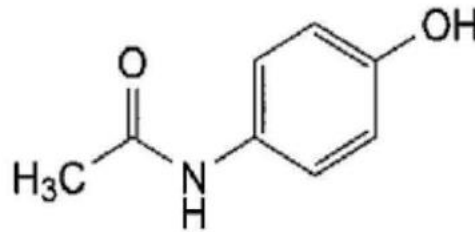
تحديد مادة دوائية (الباراسيتامول) في مستحضراته الصيدلانية باستخدام المجال فوق بنفسجي من الطيف

أ- المجال الطيفي المستخدم ينعصر التحليل باستخدام طيف الأشعة فوق بنفسجية بين مجالين في مجال الأطوال الموجية (200-380nm) ، اذ يمكن تحليل المراد تحليلها في هذا المجال سواء كانت ملونة أو غير ملونة . ويخضع التحليل بوساطة مطيافية ما فوق بنفسجي إلى قانون الامتصاص الأساسي الذي يربط التركيز بالامتصاصية وتتناسب الطاقة الممتصة تناسباً طردياً مع تركيز هذه المركبات ، فكلما زاد التركيز تزداد كمية الطاقة الممتصة. ويوضح شكل (2-2) جهاز مطياف الأشعة فوق البنفسجية.



شكل: مطياف الأشعة فوق البنفسجية

المادة المدروسة يستخدم باراسيتامول كمادة مسكنة للألام وخافضة للحرارة وهو عبارة عن مادة بلورية صيغتها الكيميائية المجملية  $C_8H_9NO_2$  وكتلته الجزيئية 151.2 g/mol وصيغته المفصلة بالشكل الآتي :





## الكواشف الكيميائية اللازمة للعمل

محلول ماءات الصوديوم (1N) : اكتب خطوات تحضير محلول ماءات الصوديوم (1N) وحجمه 100ml ؟

.....

.....

.....

.....

.....

.....

باراسيتامول نقي (من دون سواغات) يحضر من محلول أم ، وذلك بأخذ (0.1gr) من باراسيتامول الصلب والمجفف عند درجة حرارة 105°C حتى ثبات الوزن ، يوضع هذا الوزن في كأس زجاجي (بيشر) يحوي على 60ml من الماء المقطر حتى الانحلال الكامل ثم ينقل نقلا كاملا إلى دورق حجمي سعة (1000ml) ويكمل الحجم حتى علامة السعة بالماء المقطر فيكون تركيزه (0.1mg/ml)

.....

.....

.....

.....

## خطوات التجربة

- a- حضر أربعة محاليل معيارية (قياسية) من الباراسيتامول، وذلك بأخذ حجوم قدرها 2 ، 4 ، 6 ، 8 مل من محلول الأم وتنقل إلى دورق حجمي نظيف وجاف سعته 100ml
- b- أضف إلى دورق (4ml) من محلول ماءات الصوديوم (1N) ، ثم أكمل الحجم بإضافة الماء المقطر حتى علامة السعة . احسب تركيز المادة المعيارية بعد التمديد ثم أملأ الجدول :

V(ml)	2	4	6	8
C(mg/100ml)				

c- أدرس طيف امتصاص الباراسيتامول في مجال (200-380 nm) يدويا وفق الجدول: (أي محلول استخدمته)

	200	210	220	230	240	250	260	270	280	290
A										
	300	310	320	330	340	350	360	370	380	
A										

d- ارسم بيانيا العلاقة بين طول الموجة والامتصاصية وحدد طول الموجة الأعظمي.

e- أدرس طيف امتصاص الباراسيتامول في مجال (200-380 nm) آلي ، ثم سجل القيمة التي حصلت عليها وقارن

القيمة اليدوية والآلية ماذا تلاحظ؟

إذا يمتلك الباراسيتامول قيمة امتصاص عظمى عند طول موجة أعظمي (تحدد خلال الجلسة .....). في مجال وسط قلوي.

## ثانيا : عملية معايرة طريقة التحليل

لنتخيل لما يحدث عند رسم منحني في احد أجهزة الأطياف الذرية نبحث عن اركان رسم منحني في هذه الأجهزة

(1) تركيزات معلومة من مادة قياسية متدرجة التركيز (1,2,3 ppm .....etc)

(2) استجابة (Response) للمحلول علي شكل تدرج في اللون طبقا للتركيز عند اضافة مادة مُلوَّنة "كإضافة أحد الصبغات "

مثل اضافة صبغة الايروكروم للكشف عن الالومنيوم .... أو ناتج مركب ملون " كإنشاء مترابك ملون " مثل  $Fe(CN)_6^{3-}$  عند

إضافة محلول ثيوسيانات البوتاسيوم للكشف عن تركيز الحديد أو انتاج مادة مُلوَّنة مثل برمنجنات البوتاسيوم  $KMnO_4$

عند اكسدة المنجنيز الثنائي بعامل مؤكسد قوي مثل persulfate في وجود حمض النيتريك وذلك للكشف عن تركيز المنجنيز

(3) بلانك " عينة تحتوي على صفر من التركيز وذلك لغرض التصفير zeroing

## القانون المستخدم في التحليل الطيفي

ان شدة الاشعاع تتناقص كلما كان تركيز المادة المار خلالها اعلى اي كلما زاد عدد الدقائق الماصة للاشعاع كما عبر عنها

القانون الرياضي لعلاقة بير- لامبرت Lambert's law

وينص القانون على أن عند مرور شعاع ضوئي ذو طول موجة واحد monochromatic light خلال وسط ما فان شدة

الضوء تتناقص بعلاقة أسية عندما يزداد سمك المادة أو المحلول ( طول ممر الشعاع) الذي يمر فيه الضوء. وعلى ذلك

تناسب الكثافة الضوئية أو الامتصاص طرديا مع سمك محلول المادة. ويعبر عن ذلك رياضيا كما يلي:

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon l$$

حيث:

$I_0$ شدة الضوء الساقط	$l$ سمك المحلول أو المسافة التي يمر خلالها الضوء
$\epsilon$ ثابت التناسب ويسمى معامل الاظلام النوعي	specific extinction coefficient

$$O.D. = A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon l$$



$I/I_0$  تمثل شدة الضوء النافذ منسوبا لشدة الضوء الساقط على عينة سمكها  $a$  ويطلق عليها بالنفاذية (Transmittancy (T) ، بينما مقلوب هذه النسبة  $I_0/I$  يطلق عليه بالامتصاصية (Absorbance (A) أو الكثافة الضوئية (optical density (O.D.) لأن الامتصاص يمثل اللوغاريتم السالب للنفاذية ويعبر عنها بما يلي:

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



كما أوضح Beer العلاقة بين الامتصاص وتركيز المحلول علاقة تناسب طردي بحيث كلما زاد تركيز المادة داخل الخلية زاد الامتصاص، ونص القانون هو أن شدة الضوء عند طول موجي معين والمار في محلول ما سوف يتناقص بعلاقة أسية عندما يزداد تركيز المادة في المحلول. ويعبر عن ذلك رياضيا كما يلي:

$$\frac{I_0}{I} = 10^{-\epsilon c}$$

حيث أن:  $C$  عبارة عن تركيز المحلول مول / لتر

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon \times c$$

يعتمد امتصاص المادة للضوء على تركيز المادة المار خلالها الضوء  $c$  وطول الخلية المستخدمة ، او المسافة التي يقطعها الضوء خلال المادة  $l$ . ويمكن لمعامل الامتصاص بدوره أن يكون حاصل ضرب الامتصاصية المولية  $\epsilon$  ، والتركيز  $c$  للمواد الماصة للضوء وطول الخلية وبجمع قانوني Lambert و Beer يصبح التعبير الرياضي له

$$\frac{I_0}{I} = 10^{-abc}$$

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

وهنا ثابت الامتصاص النوعي يتوقف على طبيعة المادة ، وعلى الطول الموجي للأشعة الممتصة ، وناتج ضرب ثابت الامتصاص - السابق ذكره - في الوزن الجزيئي للمادة يسمى بثابت الامتصاص المولاري (معامل الامتصاص المولاري) molar absorptivity ويرمز له بالرمز  $\epsilon$  ويستخدم عند التقدير لمادة ما تركيزها معبرا عنه بالجزيئي molar ووحداته تكون لتر. مول<sup>-1</sup>. سم<sup>-1</sup>

$$A = abc$$

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} = abc$$

اذ يتناسب الامتصاص (A) طرديا مع التركيز وكما يأتي :

$$A = \epsilon . C . l$$

حيث ان :

$A =$  الامتصاص ليس له واحدة

$\epsilon =$  الامتصاصية المولارية ووحداتها (L . mol<sup>-1</sup> . cm<sup>-1</sup>)

$C =$  التركيز للمحلول ووحداته (mol/L)

$l =$  سمك الخلية ووحداتها (cm)

Where :

$A$ : Absorbance

$\epsilon$ : absorptivity ( or molar absorptivity if concentration in M)

$l$ : length of cell path (cm)

$C$  : concentration in M

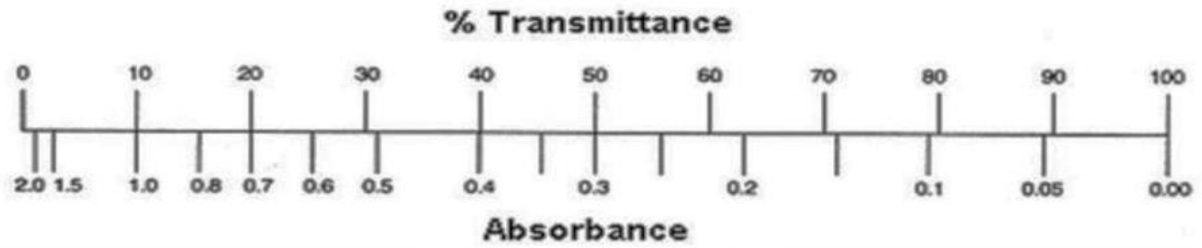
وتعرف هذه المعادلة بإسم قانون لامبرت- بير ومنها يتضح أن شدة الإمتصاص للمركب ( أو إمتصاصية المركب ) تتناسب تناسبا طرديا مع كل من التركيز المولي ( C ) وطول الخلية ( L ) ، وأن معامل الإمتصاص المولي لمركب ما يساوي شدة الإمتصاص لمحلول المركب الذي تركيزه 1 مول / لتر وموضوع في خلية طولها 1 سم .

علاقة الامتصاصية بالنفاذية : الامتصاص يساوي لوغاريتم مقلوب النفاذية أو السماحية ، فعندما نضع محلول آخر في خلية القياس يحتوي على تركيز معين من المادة المراد قياسها سيحدث امتصاص لجزء من الضوء ويمر جزء آخر دون امتصاص وسيسجل الكاشف شدة الضوء ا ويقوم بحساب الامتصاص

$$A = \text{Log}\left(\frac{1}{T}\right)$$

$$A = -\log(T)$$

transmittance (T)



$$\text{Transmittance } T = \text{Optical density } D = \text{Extinction } E$$

حيث  $I$  هو شدة الضوء بعد الامتصاص "بعد المرور من خلية القياس" و  $I_0$  هو شدة الضوء قبل الامتصاص "قبل المرور من خلية القياس" والشكل التالي يوضح آلية الامتصاص حيث يمر شعاع ذو كثافة ضوئية  $I_0$  في خلية طول ممر الضوء فيها 1 سم ويخرج من الجانب الأخر وكثافته الضوئية أصبحت  $I$  حيث امتصت الجزيئات طولاً موجياً لأحد الألوان المكمل للون المحلول في الخلية

جامعة  
المنارة  
MANARA UNIVERSITY



## calibration curve

## رسم منحنى المعايرة

بشكل عام سيكون المنحنى بين التركيز وسيكون على المحور الأفقي "السيني" وبين الاستجابة response على المحور العمودي حيث نأخذ سلسلة من القياسات C ، نجمع البيانات في جدول ثم نرسم علاقة بيانية بين التركيز والاستجابة وسيظهر الشكل المقابل وهو عبارة عن خط مستقيم ميله هو

طرائق المستخدمة هناك عدة طرائق للتحليل في المجال فوق بنفسي وهي نفسها في المجال المرئي نذكر منها

الطريقة الأولى : طريقة المقارنة : وتتم من خلال مقارنة امتصاص A مادة مجهولة التركيز مع نفس المادة معلومة التركيز في

نفس الطول الموجي ، و نفس الخلية حيث تقاس الامتصاصية للمجهول وتقاس للمحلول القياسي المعلوم التركيز ومن مقارنة

الامتصاص للمحلولين حسب قانون Beer-Lambert يحسب التركيز و لحساب التركيز نقوم بكتابة قانون بير-لامبرت لكل منهما

ونقارن

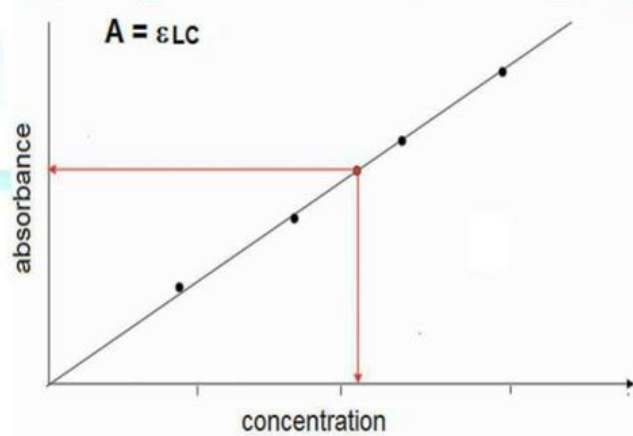
$$1 \dots \dots \dots A_1 = \epsilon l C_1 \dots \dots \dots \text{المحلول المعلوم}$$

$$2 \dots \dots \dots A_2 = \epsilon l C_2 \dots \dots \dots \text{المحلول المجهول}$$

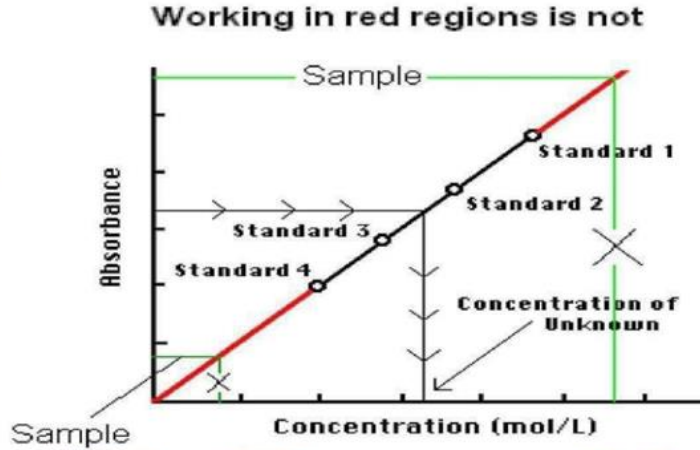
بقسمة 1 على 2 تنتج العلاقة:

$$\frac{A_{\text{Sample}}}{C_{\text{sample}}} = \frac{A_{\text{St}}}{C_{\text{St}}}$$

الطريقة الثانية: بطريقة السلسلة العيارية



قبل البدء بتحليل العينة ذاتها، آخذين بعين الاعتبار أن يكون تركيز العينات المجهولة ضمن ذلك المدى من التركيزات القياسية المستخدمة.



إن وقوع امتصاص عينة ما خارج مدى التركيزات القياسية المستخدمة يستلزم أحد أمرين:

1- إذا كانت الامتصاصية المجهول أعلى من السلسلة العيارية، الحل هو

أ-

ب-

إذا امتصاصية المجهول أقل من السلسلة العيارية، الحل هو؟

ما هي نوع المعادلة منحنى السلسلة العيارية؟ معادلة الخط المستقيم:

في الكثير من الأحيان تواجهنا في الكيمياء التحليلية مشكلة الحاجة إلى رسم البيانات التي نحصل عليها على صورة خط مستقيم . وقد تعلمنا في المراحل السابقة كيف نفعل ذلك باستخدام الرسم البياني ، على أن يمر الخط المستقيم بأكبر عدد من النقاط ، بينما يمر مثالياً من بين النقاط الأخرى . لكن للأسف

هذه الطريقة في الرسم تعتمد على الطالب وتقديره لوضعية الخط المستقيم ، ولا تخضع لأسس علمية صحيحة ، إذ لا بد من اختلاف النتائج باختلاف الأشخاص ، بالرغم من أن الجميع يستخدم نفس البيانات . لهذا السبب علينا منذ هذه اللحظة التوقف عن استخدام هذه الطريقة ، وأن نستخدم معادلة الخط

المستقيم .ومن الممكن إيجاد معادلة الخط المستقيم بطرق مختلفة من أهمها linear least squares

والتي من خلالها نجعل مربعات المسافات بين النقاط المختلفة والخط المستقيم (residuals) أقل ما يمكن ، وهذا لا يتحقق إلا لخط مستقيم واحد ، هو الأنسب . (best fit) ولإيجاد معادلة الخط المستقيم ، التي تأخذ الشكل العام:

$$Y = mX + b$$

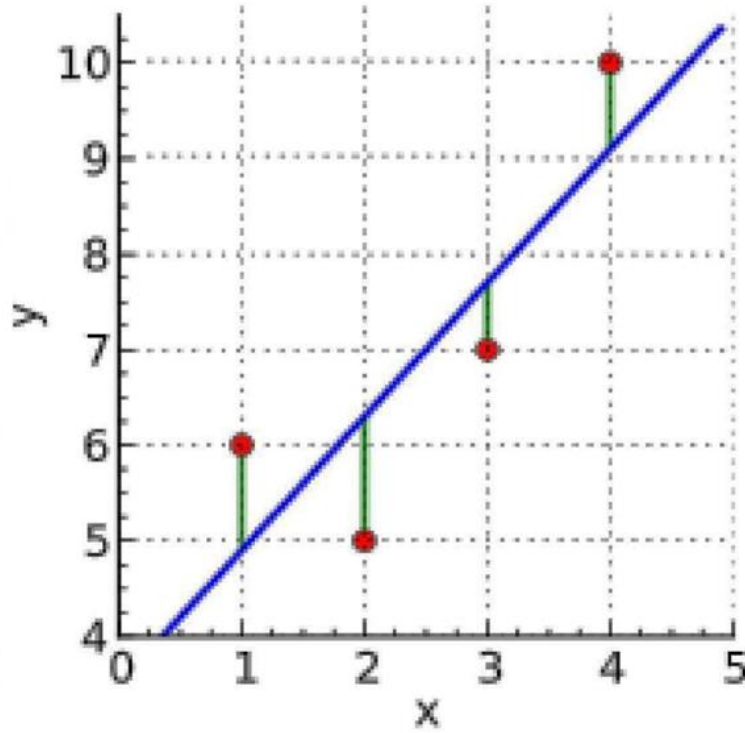
$m$  هو الميل (slope)

$b$  القاطع (intercept)

$X$  (concentration)

$Y$  (signal)

علينا بداية أن نحسب قيمة  $m$  و  $b$  وحينها يمكن معرفة  $X$  (concentration) وذلك بمعلومية  $Y$  (signal)



وهناك عدة صيغ لحساب  $m$  بهذه الطريقة ، فمثلاً:

$$m = \frac{\left\{ \sum(x_i y_i) - \frac{\sum x_i \sum y_i}{n} \right\}}{\left\{ \sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{n} \right\}}$$



مثال: في تجربة لتعيين تركيز فيتامين ب في عينة دوائية تم قياس الوميض الناشئ عن بعض المحاليل القياسية للفيامين فكانت النتائج كما يلي:

الوميض	التركيز (ng/L)
0.000	0.000
5.4	0.100
12.2	0.200
22.3	0.400
43.3	0.800

فإذا أعطت العينة مجهولة التركيز إشارة ووميض بقيمة 15.4 ، احسب تركيز الفيامين في العينة ، دون رسم الخط المستقيم. في البداية نحسب  $m$  من المعادلة:

$$m = \frac{\left\{ \sum (x_i y_i) - \frac{\sum x_i \sum y_i}{n} \right\}}{\left\{ \sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{n} \right\}}$$

فتعطينا  $m=53.75$

ومن المعادلة  $Y=mX+b$ :

نحصل على  $b=0.6$  : وبذلك تكون معادلة الخط المستقيم:

$$Y=53.05X+0.60$$

وبالتعويض في معادلة الخط المستقيم بقيمة الوميض الناشئ عن العينة ، فإنه يمكننا حساب تركيز العينة المجهولة:

$$15.4=53.05X+0.60$$

$$X=2.05 \text{ ng/L}$$

**المعايرة Calibration** هناك طريقتان رئيسيتان في المعايرة وهما طريقة الاضافات القياسية الشكل (a) وطريقة المعايرة المباشرة الشكل (b). تعتمد طريقة المعايرة المباشرة على قياس امتصاصية محاليل قياسية معلومة التركيز ضمن المدى المستقيم للمعايرة ثم قياس المحلول المجهول بعد اجراء التخفيف المناسب ويمكن معرفة تركيز العنصر المقاس في محلول المجهول وذلك بمعرفة ممتصية المحلول.

الطريقة الثالثة طريقة الإضافات القياسية اما طريقة الاضافات القياسية فيتم اللجوء اليها عندما تحدث تداخلات نتيجة المنشأ المعقد وذلك للتقليل من تأثير التداخلات نتيجة التحليل.

توجد بعض المقاط المهمة الجديرة بالانتباه عند تحضير واستعمال المحاليل القياسية:

- 1- محلول البلانك (blank) مهم جداً لتصغير قراءة الامتصاصية في المطياف وهذا المحلول يجب ان يحتوي أي إضافات مثل كايح التآين، العامل المعتق، العامل الواقي، حامض معين... الخ التي تمت اضافتها الى محاليل النودج وايضاً المضافات يجب ان تكون موجودة في المحاليل القياسية.
- 2- المحاليل القياسية يجب ان تحضر بشكل طازج Freshly من محلول اللهب المركز (1000PPm) هذا بسبب عدم ثبات التراكيز القليلة بصفة ppm لفترات زمنية طويلة لحدوث اهتزاز Adsorption الأيونات الفلزية على سطح الدورق الزجاجية glass flasks وتفضل من نوع PTFE لأنه لا يحدث فيها اهتزاز.
- 3- الكواشف المستعملة يجب ان تحدد نفاوة pure والحوامض تكون اما pure او ultrapure لاذابة النماذج وتنضيف الدورق الحجمية الزجاجية .
- 4- يجب تحضير المحاليل القياسية بحيث تغطي تركيز النموذج المجهول اي ان مدى التركيز conc. Range يكون اعلى واوطامن تركيز المجهول.

العلاقة بين التركيز والامتصاص وتعيين الامتصاصية: من المعلوم أن العلاقة بين التركيز والامتصاصية هي علاقة خطية، بحسب قانون بير – لامبرت وذلك في غياب العوامل والأسباب التي قد تؤدي إلى الحيود. ومن البديهي أيضاً أن يتم بناء العلاقة الخطية باستخدام مدى من تركيزات المحلول القياسي يفضل ألا يزيد الامتصاص عن الواحد.  
سؤال هام: (ما هو المجال الأفضل للامتصاصية يحقق قانون بير لامبرت؟ .....)

كيف يمكن التأكد من الخطية الطريقة، وما الفائدة من معامل الارتباط  $R^2$ ؟

معامل الارتباط *correlation coefficient* (r)

رينا في المثال السابق كيف يمكن التعبير عن التغير في التركيز كدالة في

الإشارة باستخدام معادلة الخط المستقيم. لكن للأسف فإن معادلة الخط المستقيم لا يمكن أن تتنبأ بمدى ارتباط المتغيرين (التركيز والإشارة) ببعضهما البعض، أو بمعنى آخر مدى قرب النقاط من الخط المستقيم ذاته

ويستخدم الكثير من العلماء والبرامج الإحصائية مربع معامل الارتباط ، بدلاً من معامل الارتباط نفسه ، ويحقق ذلك هدفين مهمين:

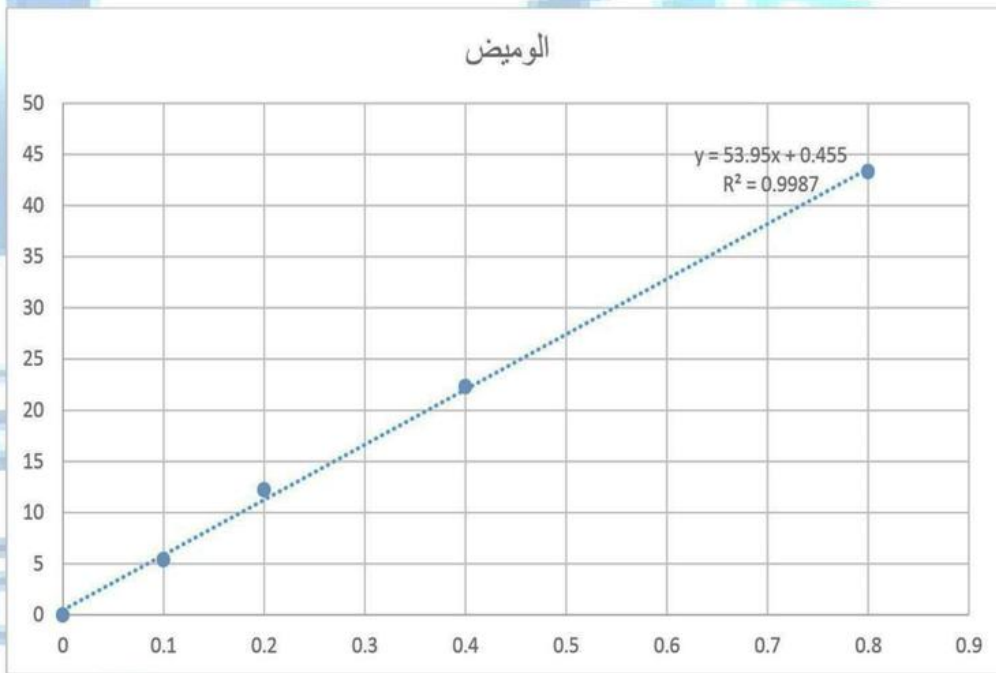
1- بتربيع  $r$  نتخلص من القيمة السالبة في حالة كانت قيمة  $r$  سالبة.

2- بتربيع  $r$  نحصل عادة على قيمة اقل ، فإذا كان مربع  $r$  قريباً من (+1) فإن هذا يعني أن معامل الارتباط كبير للغاية ،

وبذلك فإن قيمة  $r^2$  تعتبر أكثر مصداقية ودلالة على الارتباط ، وهي تستخدم لتوضيح مدى دقة النتائج وتوافقها.

ومن الجدير بالذكر أن اشتقاق معادلة الخط المستقيم ومعامل الارتباط لمجموعة من النتائج يتم بشكل تلقائي وبسيط للغاية باستخدام العديد من البرامج الإحصائية ، وفي مقدمتها برنامج EXCEL الشهير.

بالعودة إلى المثال السابق: في حال الرسم باستخدام برنامج Excell



MANARA UNIVERSITY



تحديد مادة دوائية (الباراسيتامول) في مستحضراته الصيدلانية باستخدام المجال فوق بنفسجي  
من الطيف

الكواشف الكيميائية اللازمة للعمل

ب- محلول ماءات الصوديوم (1N) : اكتب خطوات تحضير محلول ماءات الصوديوم (1N) وحجمه 100ml.  
باراسيتامول نقي (من دون سواغات) يحضر من محلول أم ، وذلك بأخذ (0.1gr) من باراسيتامول الصلب  
والمجفف عند درجة حرارة 105°C حتى ثبات الوزن ، يوضع هذا الوزن في كأس زجاجي (بيشر) يحوي على 60ml  
من الماء المقطر حتى الانحلال الكامل ثم ينقل نقلا كاملا إلى دورق حجمي سعة (1000ml) ويكمل الحجم حتى  
علامة السعة بالماء المقطر فيكون تركيزه (0.1mg/ml)

خطوات التجربة

f- حضر أربعة محاليل معيارية (قياسية) من الباراسيتامول، وذلك بأخذ حجوم قدرها 2 ، 4 ، 6 ، 8 مل من محلول  
الأم وتنقل إلى دورق حجمي نظيف وجاف سعته 100ml  
g- أضف إلى دورق (4ml) من محلول ماءات الصوديوم (1N) ، ثم أكمل الحجم بإضافة الماء المقطر حتى علامة  
السعة . احسب تركيز المادة المعيارية بعد التمديد ثم أملأ الجدول :

V(ml)	2	4	6	8
C(mg/100ml)				

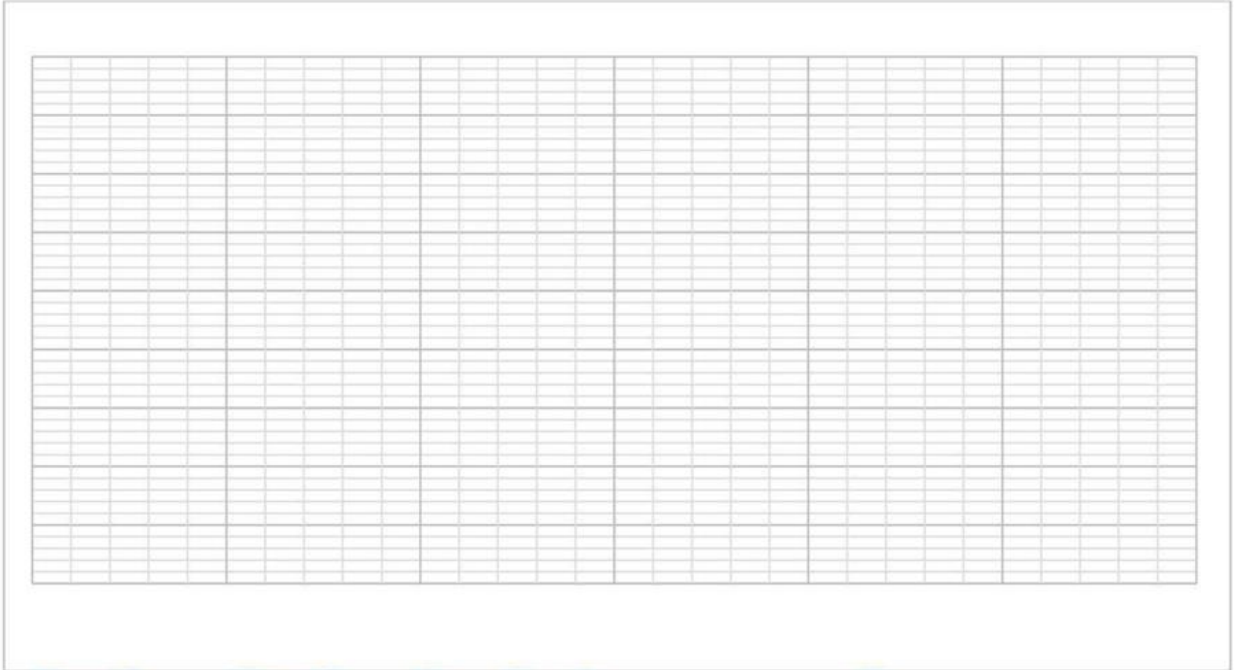
h- طيف امتصاص الباراسيتامول في مجال (200-380 nm) تمت دراسته سابقا ما هو طول الموجة الاعظمي؟ اذا  
يملك الباراسيتامول قيمة امتصاص عظمى عند طول موجة أعظمي (تحدد خلال الجلسة ..... ) في مجال  
وسط قلوي.

i- قس امتصاصية كل محلول من المحاليل المعيارية عند طول الموجة الاعظمي الذي حصلت عليه (.....) وفق

الجدول

C(mg/100ml)				
A				

ارسم على ورق مليمي المنحني المعياري الامتصاصية بدلالة التركيز



قس امتصاصية المحلول المجهول ، استخدم المنحني المعياري السابق وحدد تركيز الباراسيتامول المجهول.

المنارة  
MANARA UNIVERSITY

تطبيقات على طيف الامتصاص الجزيئي في منطقة الأشعة المرئية  
تعيين النيكل الثلاثي بطريقة طيفية لونية باستخدام كاشف ثنائي ميتيل غليوكسيم

مقدمة نظرية:

تجربة: تعيين النيكل الثلاثي بطريقة طيفية لونية باستخدام كاشف ثنائي ميتيل غليوكسيم

يستطيع النيكل أن يشكل مع ثنائي ميتيل غليوكسيم  $H_2D$  بوجود مؤكسد ( $Br_2 - I_2 - H_2O_2$  ..... إلخ) في وسط قلوي معقدا منحلا في الماء بون أحمر أجري، أذ تبين بنتيجة هذا اتفاعل تتم أكسدة النيكل بصورة احتمالية إلى أيونات النيكل الثلاثي، لهذا من المتوقع أن يشكل معقدان مختلفان بخصائصهما الطيفية. فالمعقد المتشكل في وسط قلوي يتميز بثنائية كبيرة. حيث

له امتصاص جزيئي  $\epsilon = 1.3 \times 10^4$  تكون نسبة التفاعل (Ni:H<sub>2</sub>D) هي 1:3

يفضل استخدام اليود كمؤكسد في مثل هذا التفاعل، وذلك لتحقيق الهدف التحليلي، وتشكل معقدا أكثر ثباتا، كما أن اليود الزائد لا يعمل على أكسدة ثنائي ميتيل غليوكسيم، مما يؤدي إلى الحصول على نتائج صحيحة لدرجة جيدة.

أن أغلب العناصر تقوم بعرقلة تحديد النيكل بالطريقة الضوئية اللونية، لذلك يجب العمل على حجب الأيونات المعيقة بوساطة الطرطرات أو السيترات.

الكواشف اللازمة

1- محلول قياسي للنيكل الثنائي

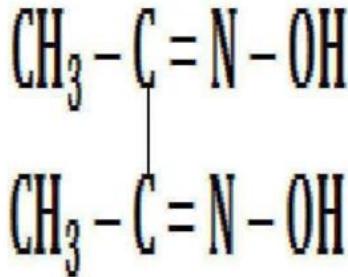
2- محلول اليود ذي التركيز (0.05M)

3- محلول دي ميتيل غليوكسيم 1% في محلول هيدروكسيد الصوديوم 20%

دي ميتيل غليوكسيم: بودة بنية ضعيفة الانحلال في الأوساط المائية الصرفة ينحل في الأوساط المائية القلوية، كما يمكن

أن ينحل في العديد من المحلات العضوية مثل الكلوروفورم والإيثانول وزنه الجزيئي  $M=112.16 \text{ gr/mol}$  أما صيغته

المنشورة موضحة أدناه:





## طريقة العمل:

- 1- خذ خمسة دوارق حجمية سعة  $50ml$  وضع في كل منها  $20ml$  ماء ثنائي التقطير.
- 2- خذ من المحلول الأم (المحلول القياسي) حجوما مختلفة على التوالي:  

$V(ml)$	5	10	15	20	25
---------	---	----	----	----	----
- 3- أضف إلى كل دورق ( $0.5ml$ ) من محلول اليود، ثم ( $5ml$ ) من محلول ثنائي ميثيل غليوكسيم
- 4- أكمل الحجم في كل دورق بإضافة الماء المقطر حتى علامة السعة، ثم حرك المحلول للتجانس، وانتظر لمدة  $10min$ . لا تنسى تحضير محلول بلانك (ما هو؟)
- 5- احسب تركيز السلسلة العيارية وأملأ الجدول:

رقم الدورق	1	2	3	4	5
التركيز مقدرا بـ $ppm$					

- 6- حدد طول الموجة الاعظمي الذي يتم الدراسة من خلاله آليا.
- 7- اعمل على قياس الامتصاصية السلسلة العيارية بدلالة التركيز، ثم انشئ منحنى السلسلة العيارية.
- 8- خذ حجما محددة من العينة المدروسة في دورق حجي سعة  $50ml$  ثم أضف إلى الدورق ( $0.5ml$ ) من محلول اليود، ثم ( $5ml$ ) من محلول ثنائي ميثيل غليوكسيم مدد هذا الحجم إلى علامة السعة بالماء المقطر واترك المحلول المدروس لمدة  $10min$
- 9- قس امتصاصية المحلول المدروس واحسب تركيزه من خلال منحنى العياري، مع أخذ بعين الاعتبار التمديد

التركيز مقدرا بـ $ppm$					
الامتصاصية $A$					

مقرر  
عملي تحليل آلي



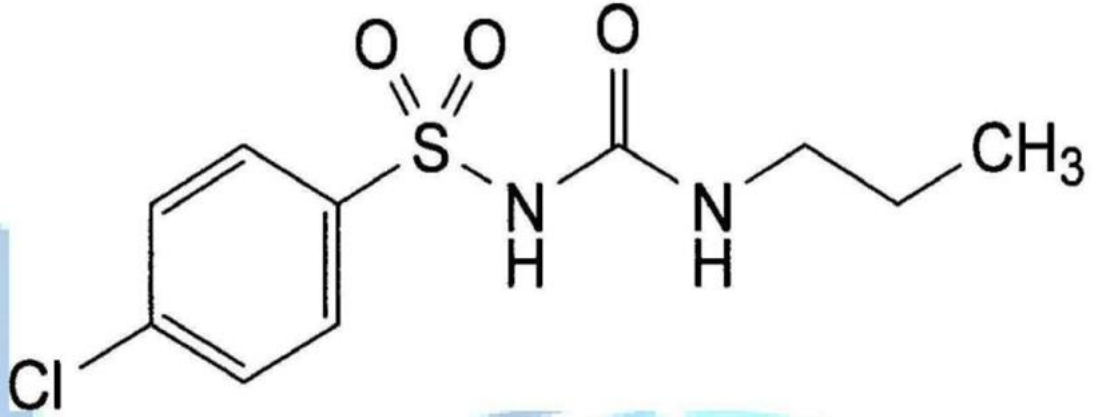
جامعة المنارة  
كلية الصيدلة



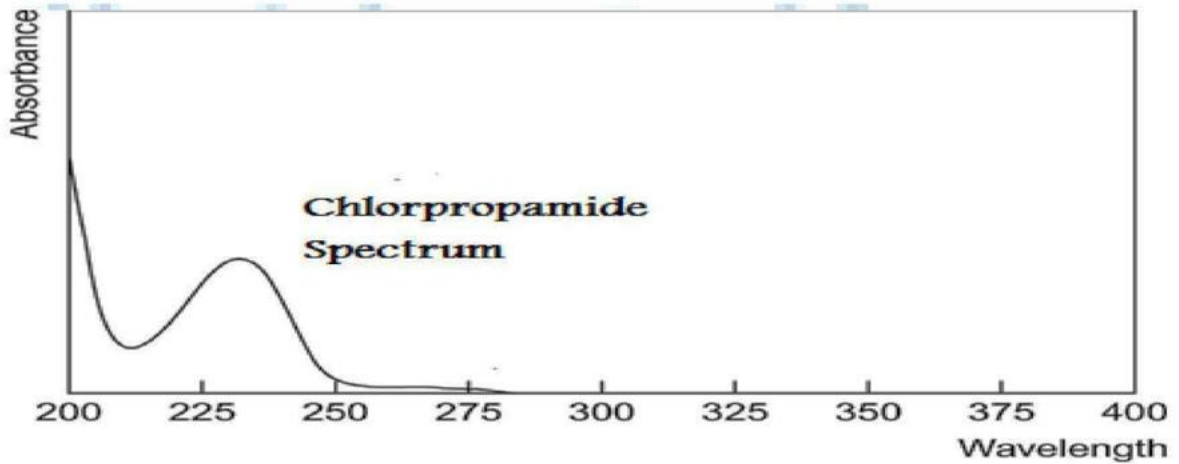
النتيجة:

جامعة  
المنارة  
MANARA UNIVERSITY

معايرة الكلوروبروباميد Chlorpropamide في شكلها الصيدلاني مضغوطات (100 ملغ) باستخدام طيف الأشعة فوق البنفسجية.



- يلاحظ من الصيغة الكيميائية للكلوروبروباميد أعلاه وجود عدد من حاملات اللون الذي يجعله يمتص الضوء بسهولة. ولهذا نجد أن الدستور البريطاني 2007 اعتمد طريقة تحليلية لمعايرته تعتمد على الامتصاص بالأشعة فوق البنفسجية كما يلي:
- 1- قم بوزن وسحق 20 مضغوطة، ثم خض كمية من البودرة تكافئ 0.25 غ من الكلوروبروباميد مع 40 مل ميتانول لمدة 20 دقيقة، أضف كمية كافية من الميثانول لإتمام الحجم ل 50 مل، ثم امزج ورشح.
  - 2- مدد 5 مل من الرشاحة ل 100 مل بحمض كلور الماء 0.1 مول.
  - 3- مدد 10 مل من هذا المحلول ل 250 مل بحمض كلور الماء 0.1 مول.
  - 4- ثم قم بقياس امتصاص المحلول الناتج عند الموجة 232 نم ثم احسب كمية الكلوروبروباميد مستخدماً العينة 598 لقيمة الثابتة A (1%,1cm) عند الموجة 232 نم.





## تقدير الفينولات في الماء باستخدام مجال الطيفي

**فكرة التجربة:** تشمل المركبات الفينولية العديد من المواد الكيميائية ، أحادي الهيدروكسيل أو ثنائي أو متعدد الهيدروكسيل . و الفينول احد هذه الأنواع وأكثرها انتشارا ويؤخذ كنموذج . تنشأ المركبات الفينولية من تقطير الفحم والخشب ، فضلات الإنسان ، التحلل المائي والأكسدة الكيميائية والانحلال الميكروبيولوجي للمبيدات الحشرية ومن مصادر الطبيعية . وتؤثر الفينولات بصورة مباشرة على الأسماك عبر تسميمه لها مباشرة أو المواد التي تتغذى عليها . يقلل الفينول من كمية الأكسجين المتاح لأنه يستهلك الأكسجين الذائب في الماء بصورة كبيرة مما يساهم في وفاة الأحياء المائية . وهناك العديد من الظروف التي تساعد على زيادة سمية الفينول : قلة الأكسجين -زيادة الملوحة- زيادة درجة الحرارة لا يتجاوز تركيز الفينول ( $1 \mu\text{g/L}$  (ppb) في المياه الصالحة للشرب وهذه الطريقة مناسبة لتقدير الفينولات في حدود ( $0.05 - 5 \text{ mg/L}$ ) . ويتم تقدير المواد العضوية مع مجموعة الفينول والأمينات Co-determined فإذا كانت العينة قاعدية نعالجها بإضافة  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ويجب أن تكون العينة المحللة صافية و عديمة اللون وإلا فإن هذه الطريقة لا تنفع في تقدير الفينولات . وتعتمد الفكرة الأساسية على تكوين صبغة الأزو ذات اللون البرتقالي عن طريق تكوين ملح الديازونيوم حسب المعادلة :

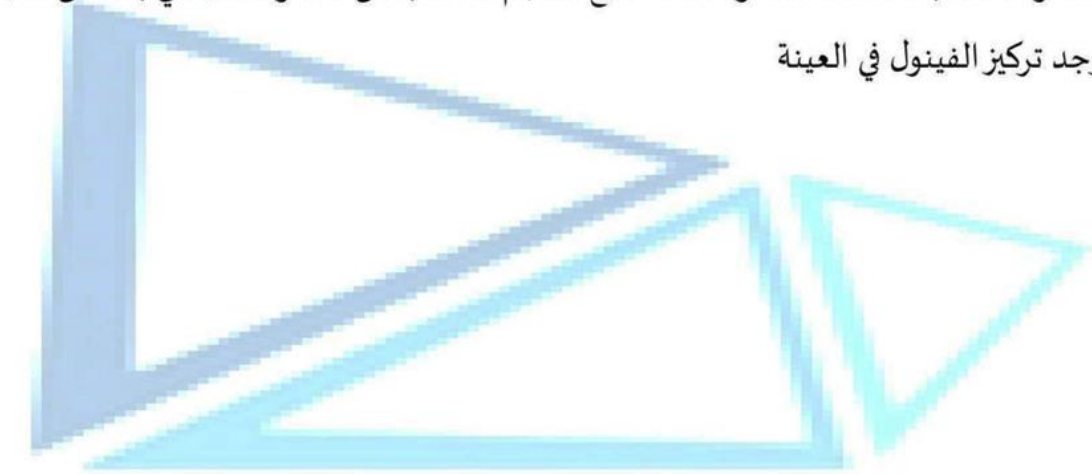
### الكواشف والمواد المستخدمة :

1. 4-nitroaniline
2. 1 %  $\text{NaNO}_2$
3. 20 %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$
4. محلول قياسي للفينول 10 ppm

### طريقة العمل :

1. ضع 2.5 ml من 4-nitroaniline في دورق سعته 25 ml
2. أضيف للدورق السابق 0.75 ml من 1 %  $\text{NaNO}_2$  و يترك التفاعل لمدة دقيقتين

3. يضاف 3 ml من العينة إلى التفاعل السابق
4. أضيف إلى الدورق السابق 2.5 ml من  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  20 % ثم أكمل بالعلامة بالماء منزوع الايونات ورج جيدا ثم انتظر عشر دقائق وقيس الامتصاص عند 470 nm
5. حضر محاليل قياسية 0.5, 1, 1.5, 2 ppm من المحلول الأساسي 10 ppm في دورق 25 ml متبعة نفس الخطوات السابقة ماعدا الخطوة الثالثة ضع الحجم المناسب من المحلول القياسي بدلا من العينة
6. أوجد تركيز الفينول في العينة



جامعة  
المنارة  
MANARA UNIVERSITY

التقدير الكمي باستخدام مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية  
عينة مجهولة التركيز من محلول برمغنات البوتاسيوم

، كيف يمكنك قياس تركيز هذه العينة عمليا ؟

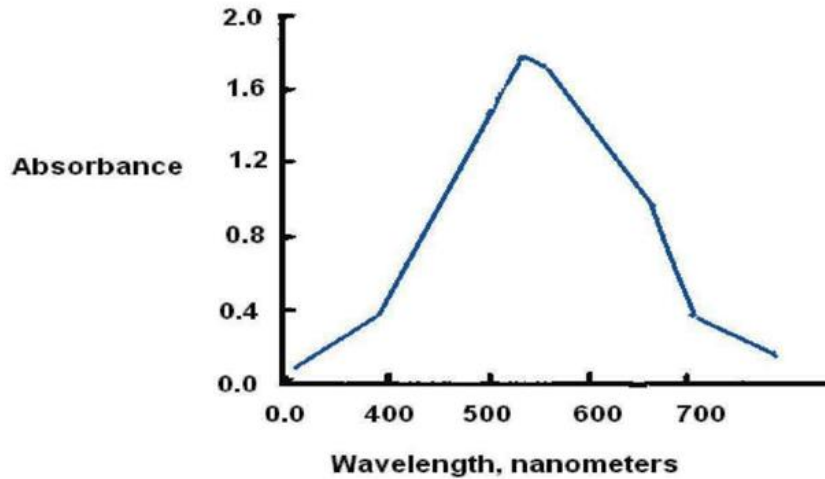
في البداية تتطلب وجود مادة قياسية أو ما نطلق عليها standard material وعليه من الضروري أن يكون لدينا مركب برمغنات البوتاسيوم في صورة نقية وذلك لتحضير سلسلة من التراكيز القياسية standard solutions ، ويتم مقارنة التركيز المجهول من برمغنات البوتاسيوم مع سلسلة التراكيز المختلفة والتي تم تحضيرها من نفس المادة وهي برمغنات البوتاسيوم في صورتها النقية.

ويمكن ايجاز طريقة التقدير في الخطوات التالية:

1- يتم تحضير سلسلة من التراكيز المختلفة من برمغنات البوتاسيوم على النحو التالي:

µg/ml	5	10	50	100	200	500	1000
-------	---	----	----	-----	-----	-----	------

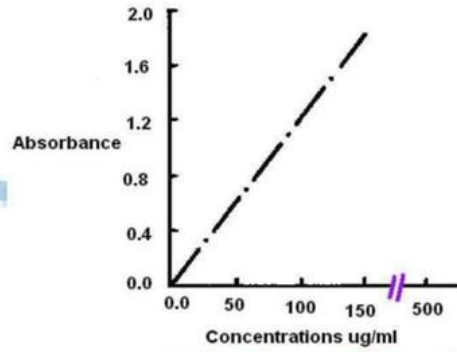
2- يتم اختيار تركيز من بين هذه التراكيز لتحديد أعلى امتصاص بواسطة مطياف الأشعة المرئية ، أي يتم عمل مسح scanning لهذا التركيز على أطوال موجية مختلفة لتحديد الطول الموجي الذي يحدث عنده أعلى امتصاص ثم نرسم العلاقة بين الأطوال الموجية التي تم عليها القياس والامتصاص المقابل لكل طول موجي (شكل 1).



شكل (1): منحنى العلاقة بين طول الموجة والامتصاص



بعد تحديد طول الموجة المناسب للقياس ، يتم تثبيت طول الموجة بواسطة زر الجهاز ، ثم يتم قياس سلسلة التركيزات المختلفة لبرمنغنات البوتاسيوم عند هذا الطول الموجي ويسجل الامتصاص المقابل لكل تركيز ، ثم نرسم العلاقة بين التركيزات المختلفة والامتصاص المقابل لكل تركيز وتسمى هذه العلاقة C-D curve ،



شكل (2): منحنى العلاقة بين التركيز والامتصاص

ويستفاد من هذه العلاقة في تحديد العلاقة الخطية linear range بين التركيز والامتصاص بمعنى تحديد مدى التركيزات التي يكون فيها الامتصاص متزايدا مع تزايد التركيز لأنه عند تركيز معين تكون حساسية الجهاز ضعيفة جدا وغير متوافقة مع هذا التركيز وعند تركيز آخر يصبح الامتصاص ثابتا لا يتبع الزيادة في التركيز ، وبالتالي يجب العمل بين هذين التركيزين بحيث تزداد استجابة الامتصاص خطيا مع زيادة التركيز ، كذلك يمكن حساب ميل الخط المستقيم الذي يربط العلاقة بين التركيز والامتصاص في المدى الخطي وهذا الميل عبارة عن ثابت الامتصاص النوعي K في قانون لامبرت - بير.

ويتم حساب قيمة  $\epsilon$  بقسمة الفرق بين نقطتين امتصاص (المحور الصادي Y) على الفرق بين نقطتين تركيز المقابل لهما (المحور السيني X).

$$\epsilon = \frac{Y_2 - Y_1}{X_2 - X_1}$$

يتم قياس الامتصاص للعينة المجهولة التركيز من برمنغنات البوتاسيوم ، وتسجيل قيمة هذا الامتصاص والذي يرمز له بالرمز A في قانون لامبرت - بير.



بعض الأمثلة وتمارين لفصل التطبيقات الضوئية :

مثال 1: احسب معامل الامتصاص المولاري  $\epsilon$  للمنجيز في محلول برمنجنات البوتاسيوم تركيزه  $0.01 \text{ g} / 100 \text{ ml}$  اذا كانت قيمة الامتصاص تساوي 0.434 باستخدام خلية قياس سمكها  $1.5 \text{ cm}$  عند طول موجي  $550 \text{ نانوميتر}$ . الحل:

تركيز المحلول بالغرام في اللتر

$$C_{g/l} = \frac{0.01}{100} \times 1000 = 0.1 \text{ g/l}$$

التركيز المولاري للمحلول:

$$C_{mol/l} = M = \frac{C_{g/l}}{g.f.wt} = \frac{0.1}{54.9} = 1.8 \times 10^{-3} \text{ molar}$$

أذا معامل الامتصاص المولاري

$$A = abc$$

$$A = \epsilon \cdot C \cdot l$$

$$\epsilon = \frac{C \cdot l}{A} = \frac{1.8 \times 10^{-3} \times 1.5}{0.434} = 159 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

مثال 2: محلول مائي ملون ذو معامل امتصاص مولاري  $\epsilon$  يساوي 3200 لتر/مول. سم عند طول موجي  $525 \text{ نانوميتر}$ . احسب قيمة الامتصاص (A) والنسبة المئوية للنفاذية لمحلول تركيزه  $3.4 \times 10^{-4}$  مولاري باستخدام خلية سمكها  $1 \text{ سم}$  الحل:

$$A = abc$$

$$A = \epsilon \cdot C \cdot l$$

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

لحساب النفاذية يمكن ذلك بطريقتين

الطريقة الأولى:



$$A = -\log T$$

$$10^{-A} = T$$

$$T = 10^{-1.09}$$

$$T = 8.1\%$$

الطريقة الثانية :

$$A = -\log T$$

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

$$\text{Log } T \% = 2 - 1.09$$

$$\text{Log } T \% = 0.91$$

$$T = 8.1\%$$

مثال 3: احسب وزن المادة الفعالة في قرص الدواء لحبة الاسبرين المذاب في 20 مل الماء المقطر والمقاس في جهاز الاشعة فوق البنفسجية الذي اعطاء امتصاص مقداره 0.54 عند طول موجي 284 نانومتر والامتصاصية المولارية له 360 لتر. مول<sup>-1</sup>. سم<sup>-1</sup> كان طول الخلية 1 سم علما ان الوزن الجزيئي للاسبرين 180غم \مول

الحل :

$$A = abc$$

$$A = \epsilon . C . l$$

$$0.54 = 360 . C . 1$$

$$c = 0.0015 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$M = Wt \times 1000 / g.f.wt \times V$$

$$0.0015 = Wt \times 1000 / 180 \times 20$$

$$Wt = 180 \times 20 \times 0.0015 / 1000$$

$$Wt = 0.0054 g$$

مثال : عند طول موجي 580 نانومتر ، يعطي معقد ثيوسيانات الحديد امتصاصا جزيئيا مقداره  $7 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$  لمحلول تركيزه  $2.5 \times 10^{-5} \text{ M}$  في خلية عرضها 5 سم ، والمطلوب : احسب الامتصاصية ثم النفاذية لهذا المحلول ؟

الحل:

$$A = \epsilon C l$$

$$= 7.00 \times 10^{-3} \times 2.5 \times 10^{-5} \times 5$$

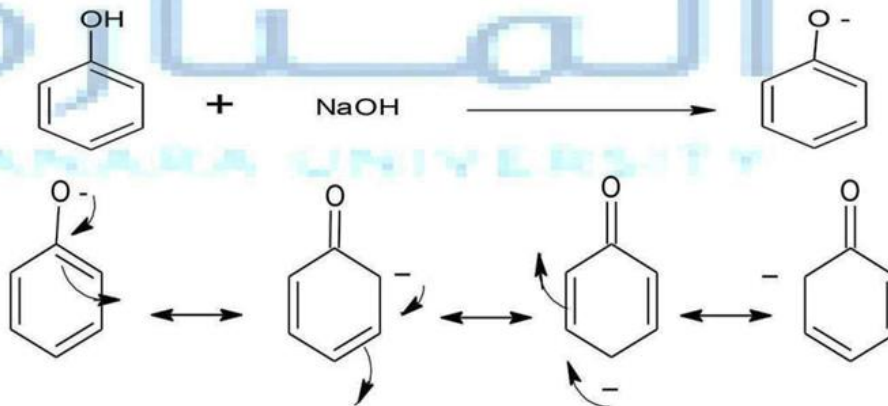
$$= 0.875$$

$$A = -\log T = 0.875$$

$$T = 10^{-0.875} = 0.133$$

كيف يمكنك التمييز بين الفينول والانيلين باستخدام مطياف الاشعة فوق البنفسجية والمرئية ؟

الحل : للتمييز بين الفينول والانيلين باستخدام مطياف الاشعة فوق البنفسجية والمرئية يتم عن طريق اخذ طيف لكل من الفينول والانيلين في المحيط المتعادل كالا على حدة ، ثم نضيف قاعدة قوية مثل هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) الى محلول الفينول وكذلك الى محلول الانيلين فالمحلول الذي يتغير الطيف له يحدد على انه محلول الفينول وليس الانيلين لان مركب الفينول ذو خواص حامضية له القابلية على التفاعل مع القاعدة القوية مكون اين الفينوكسيد السالب الذي تعمل فيه الشحنة السالبة على زيادة خاصية التعاقب ومن ثم زيادة الرنين الذي يسبب نقصان طاقة الانتقال الالكتروني وزيادة الطول الموجي لذلك يتغير الطيف



بينما لا يتفاعل الانيلين مع القاعدة القوية لانه ذو خواص قاعدية او نضيف حامض قوي مثل حامض الهيدروكلوريك HC الى محلول الفينول وكذلك الى محلول الانيلين فالمحلول الذي يتغير الطيف له يحدد على انه محلول الانيلين وليس الفينول لان مركب الانيلين ذو خواص قاعدية له القابلية على التفاعل مع الحامض القوي مكون اين ملح الانيلينيوم الموجب الذي تعمل فيه الشحنة الموجبة على فقدان خاصية التعاقب ومن ثم نقصان الرنين الذي يسبب زيادة طاقة الانتقال الالكتروني ونقصان الطول الموجي لذلك يتغير الطيف



السؤال:- في محلول الايثانول 250 ml اذيب قرص من الاسبرين وزنه 0.26 mg ثم اخذ 1 ml من المحلول وخفف الى 500 ml وتم قياسه بمطياف الاشعة فوق البنفسجية عند طول موجي 284 nm وكان طول الخلية 1 cm ومعامل الامتصاصية المولارية 670 والوزن الجزيئي 180، احسب الامتصاص في المحلول ؟

الحل :-

$$A = \epsilon C l$$

ولحساب التركيز المستخدم للقياس بالمطياف نستخدم قانون المولارية

$$M = \frac{Wt \times 1000}{g.f.wt \times V}$$

$$M = \frac{0.26 \times 1000}{180 \times 250}$$

$$M = 0.0057 M$$

ولان المحلول تم تخفيفه فان التركيز هو

$$C_1 V_1 = C_2 V_2$$

$$0.0057 \times 1 = C_2 \times 500$$

$$C_2 = 0.000011 M$$



$$A = 670 \times 0,000011 \times 1$$
$$A = 0.00774$$

أختبر نفسك:

السؤال الأول: أكمل العبارة الآتية: عند تسليط أشعة على مادة فإن هذه الأشعة إما أن .....، .....، أو.....  
السؤال الثاني: احسب A لمحلول له T=93% عند 450nm ؟

السؤال الثالث: قيست الامتصاصية لمحلول لمادة دوائية فكانت له  $A = 0.2$  عند طول موجة محدد طول ومسار (خلية القياس)  $l = 1\text{cm}$  ومعامل امتصاص جزيئي  $\epsilon = 10\text{ L. mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$  احسب تركيزه وما هي واحدته؟

السؤال الرابع: اعطى محلول لبرمنغنات البوتاسيوم امتصاصا قدره  $Ax = 0.5$  عند  $\lambda = 518\text{nm}$  و  $l = 1\text{cm}$  فإذا علمت أن محلولا آخر قياسي لبرمنغنات البوتاسيوم تركيزه  $Cst = 1 \times 10^{-4}\text{M}$  يعطي امتصاصية  $Ast = 0.2$  وباستخدام نفس الوعاء (الخلية) احسب تركيز محلول برمنغنات مجهول التركيز مقدرا بـ ppm علما أن الوزن الجزيئي له  $158.04\text{g/mol}$  ؟

السؤال الخامس: قيست امتصاصية محلول مائي لمركب صيدلاني ملون بطريقة طيفية عند طول موجة محدد وتركيزه  $2.4 \times 10^{-4}\text{ mol/L}$  ذو معامل امتصاص مولاري يساوي  $3200\text{ L. mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$  وكان طول المسار الضوئي (القطر الداخلي للكوفيت)  $1\text{cm}$  مطلوب احسب قيمة امتصاص (A) ؟ الحل:

السؤال السادس : عدد الشروط الواجب توافرها في المحلول عند دراسته بطريقة الطيفية الضوئية

## تقنية الامتصاص الذري

نبذة عن جهاز الامتصاص الذري : ويرمز لها اختصارا AAS

الموجز النظري: تمتلك الذرات أو الجزيئات سويا طاقة مكممة يدعى أخفضها بالسوية الأرضية وعند تقديم طاقة كافية للجملة على شكل حراري أو إشعاع كهربي ، ترتفع طاقة الذرات أو الجزيئات إلى مستوى طاقى أعلى ، تدعى هذه العملية بالتهييج ، تميل الذرات أو الجزيئات المهيجة نحو العودة سريعا إلى المستوى الأرضي متخلصة من فائض طاقتها على شكل : حراري ، إشعاع كهربي أو كليهما ، وعندما يكون الناتج إشعاعا كهربيسيا تكون طاقة كل فوتون صادر h مساوية إلى الفرق الطاقة بين السويتين ، يعتمد مجال تواتر الإشعاعات الصادرة على طاقة مصدر التهييج.

يعتقد أن التحليل الطيفي الذري هو أقدم وسيلة فعالة لتحديد العناصر، وقد تم تقديم هذه التقنيات في منتصف القرن التاسع عشر والتي أظهر خلالها بونسن وكيرشوف أن الإشعاع المنبعث من اللهب يعتمد على العنصر المميز الموجود في اللهب. وعليه تم تأسيس الأطر العلمية التي أدت إلى القيام بالتحليل الطيفي الذري بقسميه التحليل النوعي والكمي. وأدت التطورات في مجال الأجهزة إلى تطبيق واسع النطاق من التحليل الطيفي الذري.

ويعتبر التحليل الطيفي الذري أداة لا مفر منها في مجال الكيمياء التحليلية وهي مقسمة إلى ثلاثة أنواع وهي طيف الامتصاص والانبعث والتألق. أما الفروع المختلفة من التحليل طيف الامتصاص الذري هي:

(1) قياس الطيف الضوئي للهب أو مطياف الانبعث الذري للهب والذي فيه يتم فحص الدقائق على شكل ذرات

(2) قياس الضوء الطيفي الإمتصاصي الذري، (AAS)

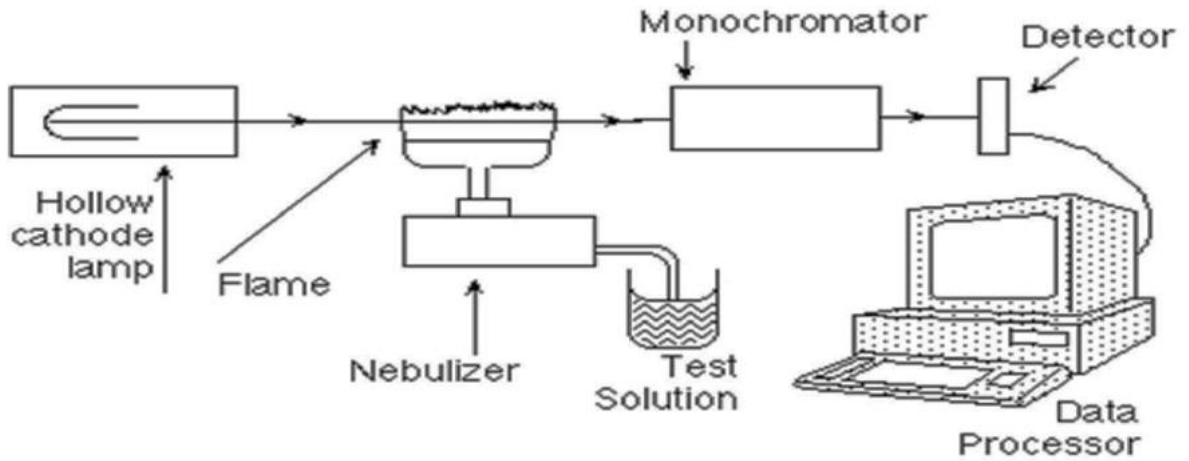
(3) مطياف الانبعث الذري المستحث بالبلازما المقترن (ICP-AES)

بعد الدراسات التي قام بها العالمان بنزين وكيرشوف ( Bunsen & Kirchhoff ) عرف أن العديد من العناصر تبث طيفاً مميزاً لكل منها بعد إثارتها بطريقه مناسبه .

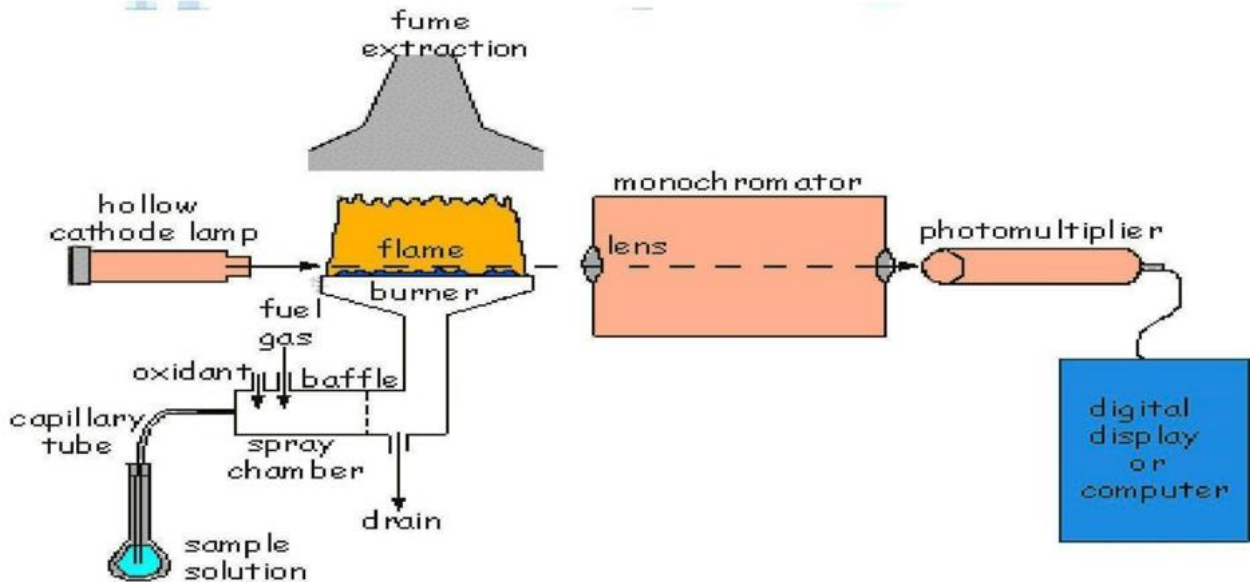
وقد أستعملت هذه الظاهرة في التحليل الكيفي للعناصر الفلزيه القلويه والقلويه الأرضيه alkali and alkaline earth elements ) بإستعمال اللهب كأسلوب للإثارة . وبإستعمال الإثارة الكهربائية القوية بدل اللهب أمكن إثارة وتقدير كل العناصر الفلزية والعديد من العناصر غير الفلزية . وطيف الإنبعث يكون بسيطاً لبعض العناصر كالصوديوم والبوتاسيوم حيث يتم تحديدها باستخدام الإصدار الذري.

يتم تحديد العناصر الثقيلة مثل الرصاص والكاديوم والنيكل والنحاس وغيرها باستخدام تقانة الامتصاص الذري .

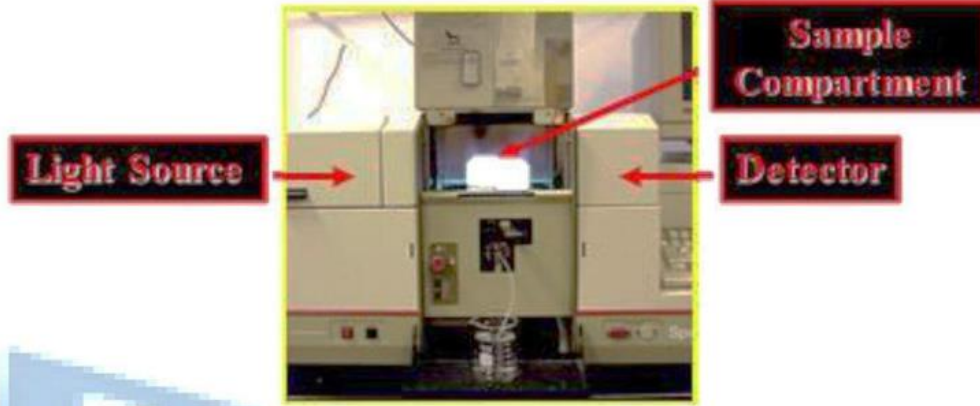
تعتمد التحاليل الكمية بهذه الطريقة على العلاقة بين قوة الإشعاع المنبعث عند طول موجة محددة وكمية العنصر الذي نتج عنه هذا الإنبعث وتتأثر قوة الشعاع المنبعث بالكثير من المتغيرات مثل درجة حرارة الشرارة الكهربائية وحجم وشكل العينة ونوع مادة القطب المستعمل . لذا فإنه ينبغي تثبيت كل هذه المتغيرات ومقارنة نتائج المادة المراد تعيينها مع نتائج العينات القياسية التي عينت بنفس الجهاز وتحت نفس الظروف. يظهر المخطط الامتصاص الذري .



شكل يوضح طريقة التحليل بالامتصاص الذري .

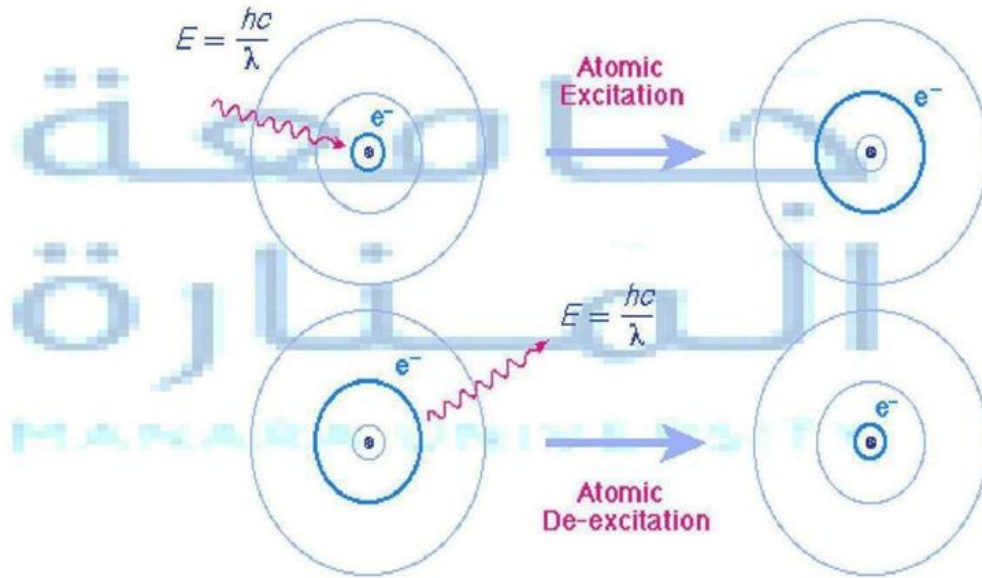






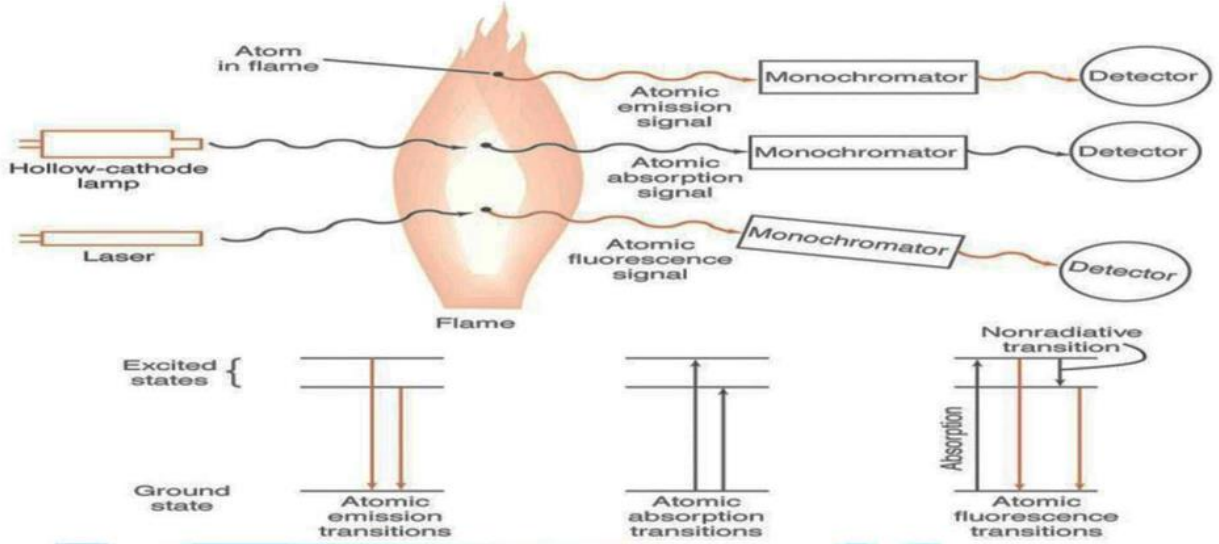
طرق التحليل بطيف الأمتصاص الذري: طيف الأمتصاص الذري: وهو الطيف الناتج عن امتصاص الطاقة الضوئية من قبل ذرات العنصر الطليقة في طول موجي معين ويعتمد هذا الطول الموجي على العنصر.

عموماً، تكون الطاقة الأشعاعية الممتصة على شكل خطوط إمتصاص ضيقة جداً في المنطقتين المرئية وفوق البنفسجية من الطيف الكهرومغناطيسي وهذه الطاقة تهيج الكترونات التكافؤ في أغلفة الذرة الخارجية. ويمكن توضيح العلاقة المبسطة بين الأمتصاص والأنبعاث الذري بالشكل التالي



أن تكوين ذرة في الحالة المستقرة زائد فوتون من الذرة المثيعة هي أساس مطيافية الأنبعاث الذري كما أن العملية المعاكسة هي أساس مطيافية الأمتصاص الذري. في الحقيقة أن العملية ليست بهذه البساطة ، فأن هذا التوضيح البسيط

يكشف تأثير العوامل المتغيرة على هذا النظام وعلى سبيل المثال أن أي متغير يؤدي إلى زيادة عدد الذرات في النموذج سيؤدي إلى زيادة كلاً من إشارة الانبعاث وإشارة الامتصاص. هنالك ثلاثة ظواهر متلازمة وهي الانبعاث والامتصاص والفلورة الذرية التي يمكن توضيحها في الشكل التالي



تصنف طرق الامتصاص الذري الى :

- 1- الامتصاص الذري اللهب Flame Atomic Absorption
- 2- الامتصاص الذري غير اللهب Flameless Atomic Absorption

مقارنة بين الانبعاث والامتصاص الذري

(1-أ) فوائد طرق الانبعاث الذري AES

- 1- لا نحتاج الى مصدر ضوئي طيفي
- 2- لعدد من العناصر هناك اختيار واسع لعدد من الخطوط الطيفية التحليلية الحساسة منها ما يقع في المنطقة الرئيسية التي تتميز بسهولة قياسات شدة الانبعاث ومنها ما يقع في المنطقة فوق البنفسجية التي تتميز بصعوبة قياسات شدة الانبعاث بسبب امتصاص ذرات الاوكسجين وغيرها.
- 3- امكانية التعامل مع تراكيز متباعدة للنماذج.
- 4- امكانية التحليل النوعي والكمي في نفس الوقت.

5- امكانية تقدير تركيز عدد من العناصر في آن واحد.

(2-أ) مساويء طرق الانبعاث الذري AES

- 1- تغير بسيط في درجة الحرارة بسبب تغير كبير في شدة الانبعاث.
- 2- الخلفيات والحزم الطيفية المنبعثة من اللهب تسبب تداخلات كبيرة.
- 3- الحاجة الى تدريب جيد لمشغل الجهاز كي يتمكن من التعامل مع النتائج بشكل دقيق.

(ب-1) محاسن طرق الامتصاص الذري AAS

- 1- سهولة تشغيل الجهاز والتدريب عليه في فترة قصيرة.
- 2- عدم وجود تداخلات طيفية بين العناصر.
- 3- تأثر الحساسية بالحرارة قليل جداً.
- 4- حساسية جيدة لعدد كبير من العناصر.

(ب-2) مساويء طرق الامتصاص الذري AAS

- 1- الحاجة الى مصادر اشعاع الى كل عنصر وهي غالية نسبياً.
- 2- قطر المعايرة يكون مستقيم على مدى ضيق.
- 3- لا يمكن تحليل اكثر من عنصر في آن واحد.

مميزات أنبوب الغرافيت: عبارة عن أنبوب من الكرافيت Graphite tube له فتحة في وسطه لدخول النموذج ويسخن عن طريق امرار فولتية واطئة وتيار بيضعة مئات من الأمبير ، تتولد حرارة عالية تستعمل مادة الكرافيت بسبب:

- 1- رخص ثمنها.
  - 2- توصيلها الحراري والكهربائي جيد.
  - 3- امكانية صبها في قالب.
  - 4- خمولها وبطيء تفاعلها مع المواد الكيميائية.
- يتألف الانبوب الكرافيتي من الأبعاد التالية:



- 1- الطول يساوي 5cm
- 2- القطر يساوي 6.5mm.
- 3- قطر الثقب العُقدّ للحقن يساوي 2mm..

الحساسية وحدود الكشف Sensitivity & Detection limits

**تعريف الحساسية :** حسب المفهوم التحليلي العام بأنها معدل تغير قياس الامتصاصية Absorbance للتركيز اي انها تمثل ميل أو أنحدار منحني لمعايرة للعنصر، وتعرف الحساسية حسب تحاليل الامتصاص الذري بأنها تركيز العنصر مقدراس بالجزء بالمليون (PPm) الذي يمتص 1% من الشعاع الساقط على خلية الامتصاص لخط رنين العنصر والذي يعطي

$$A = \log \frac{10}{1} = \log \frac{100}{99} = 0.0044 (0.0044)$$

الامتصاصية مقدارها 0.0044 x التركيز القياس / الامتصاصية

ويستفاد من الحساسية للاغراض التالية :

- 1- لمعرفة ما اذا كان الجهاز يعمل ضمن اعلى كفاءة تجريبية وذلك عن طريق قياس الامتصاصية لمحلول معلوم التركيز.
  - 2- لحساب مدى تراكيز النموذج ويقع هذا المدى بين 10 الى 100 مرة بقدر قيمة الحساسية .
  - 3- تغير كفاءة الجهاز مع الزمن.
- أما الحد الكشفي: فهو تركيز العنصر في المحلول المائي الذي يُعطي نسبة اشارة الى ضجيج (S/N) مساوية الى 2.

حد الكشف = التركيز x SD x 2 / الوسط الحسابي للامتصاصية

فاذا اخذنا القراءات لتراكيز قرب خط الاساس فيكون حد الكشف مساوياً الى التركيز الذي هو ضعف الانحراف القياسي النسبي (RSD) ، ولحد الكشف اهمية كبيرة لكونه يبين أوطا تركيز يمكن الكشف عنه ذلك المقدره التحليلية للآلة.

$$RSD = \frac{S}{X} \times 100$$

## Flame photometer

## مطياف الانبعاث الذري للهب

أهداف الجلسة العملية :

وأجزائه وآلية عمله- رسم السلاسل العيارية للعناصر Na-K:

تحديد نسب العناصر السابقة في عينة ملح الطعام

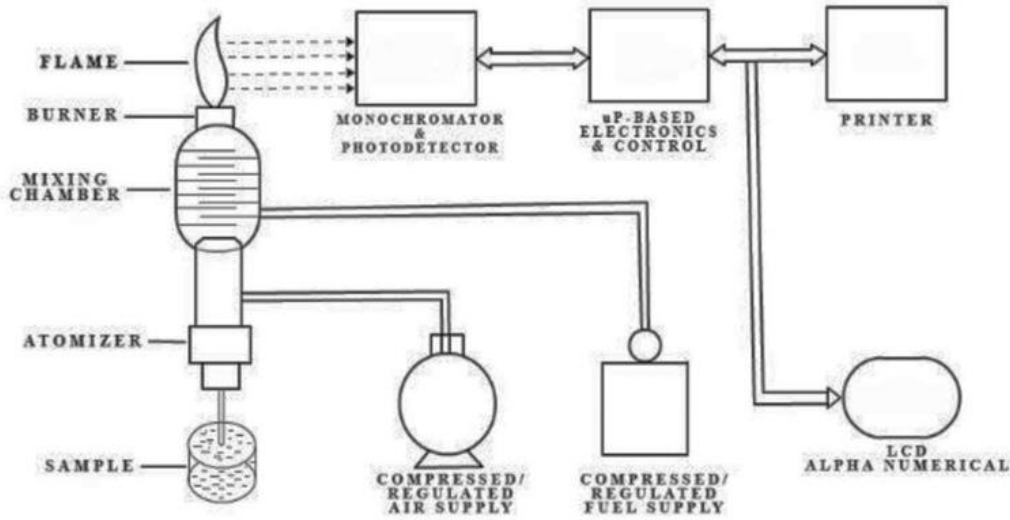
القياس الضوئي للهب الكهروضوئي هو فرع من التحليل الطيفي الذري و يستخدم للتحليل الكيميائي غير العضوي لتحديد تركيز أيونات معدنية معينة مثل الصوديوم ، البوتاسيوم ، الليثيوم ، الكالسيوم ، السيزيوم ، وما إلى ذلك و في هذا النوع من القياسات تكون الدقائق (الايونات الفلزية) المستخدمة في الطيف على شكل ذرات.

وأساس العمل للمقياس الضوئي للهب هو أنه يتم فصل الفلزات القلوية أي العناصر في المجموعة الأولى و الفلزات القلوية الترابية الأرضية (القلوية) عناصر المجموعة الثانية) بسبب الطاقة الحرارية التي يوفرها مصدر اللهب. وبسبب هذا الإثارة الحرارية ، تثار بعض الذرات إلى مستوى طاقة أعلى حيث تكون غير مستقرة و بالتالي يمكن قياس امتصاص الضوء الناتج عن إثارة الإلكترونات باستخدام تقنيات الامتصاص المباشر. و فقدان الطاقة لاحقا من قبل الذرة المثارة سوف يؤدي إلى عودة الذرة إلى حالة الاستقرار مع انبعاث بعض الإشعاعات ، والتي يمكن تخيلها في المنطقة المرئية من الطيف. و عليه يمكن قياس امتصاص الضوء الناتج عن إثارة الإلكترونات باستخدام تقنيات الامتصاص المباشر بينما يتم قياس شدة الإشعاع المنبعثة باستخدام تقنيات الانبعاثات. فلكل عنصر منبعث طول موجي خاص به . و عادة ما يكون مصدر الإثارة هنا هو لهب الهيدروجين او الأستيلين و هذه الطريقة حساسة جدا و سريعة و دقيقة و تسمح بتعيين العناصر في الأملاح و المخاليط و المحاليل و العينات البيولوجية و المعادن.

و يتكون مقياس ضوء اللهب من المكونات التالية:

- 1- مصدر اللهب: الموقد الذي يوفر اللهب ويمكن استخدامه في شكل ثابت وفي درجة حرارة ثابتة.
- 2- البخاخات و غرفة الخلط : تساعد على نقل المحلول المتجانس للمادة إلى اللهب بمعدل ثابت.
- 3- النظام البصري (المرشح البصري): يتكون النظام البصري من ثلاثة أجزاء: المرآة المحدبة ، العدسة والمرشح. تساعد المرآة المحدبة على نقل الضوء المنبعث من الذرات وتركيز الانبعاثات على العدسة. وتساعد العدسة المحدبة على تركيز الضوء على نقطة تسمى الشق. وتمر الانعكاسات من المرآة عبر الفتحة وتصل إلى المرشحات حيث تعمل على عزل الطول الموجي المراد قياسه عن أي انبعاثات خارجية أخرى. ومن هنا تعمل كمرشحات لونية من نوع التداخل.

4- الكاشف: يعمل على الكشف عن الضوء المنبعث وقياس شدة الإشعاع المنبعث من اللهب. بمعنى ، يتم تحويل الإشعاع المنبعث إلى إشارة كهربائية بمساعدة الكاشف. فالإشارات الكهربائية المنتجة تتناسب طرديا مع شدة الضوء.



الجهاز المستخدم FlamePhotometer يتألف من : مدخنة- حامل المرشحات- حجرة ترويزد- أنبوب شعري يشفط 4))ml في الدقيقة وهو المرذاذ- مخرج موصول بمضخة هواء – مخرج آخر للترويد بالوقود المنزلي.

#### آلية العمل:

- 1- يتم ترويزد محلول العينة في حجرة الترويزد وذلك بعد سحبها بالأنبوب الشعري.
- 2- يختلط جزء من الرذاذ مع الوقود والمؤكسد والفائض يتم صرفه عن طريق مصرف الجهاز.
- 3- ترجع الشوارد في اللهب إلى ذرات وتتهيج حراريا.
- 4- ما أن تغادر الذرات المهيجة النطاق الحراري الكافي لتهييجها حتى تعود لوضعها الطبيعي مصدرة حزمة طيفية تلون اللهب بلون يختلف من عنصر لأخر

التطبيقات: لمقياس ضوء اللهب تطبيقات كمية ونوعية. مقياس ضوء اللهب أحادي اللون يشع إشعاعات ذات أطوال موجية مميزة تساعد على الكشف عن وجود معدن معين في العينة. وهذا يساعد على تحديد مدى توافر الفلزات القلوية والقلوية الترابية التي تعتبر حيوية لزراعة التربة .



على سبيل المثال. وفي المجال الطبي ، يمكن تحديد أيونات  $Na^+$  و  $K^+$  في سوائل الجسم والعضلات والقلب عن طريق تخفيف مصل الدم ونشره في اللهب.

كما يمكن أيضًا تحليل المشروبات الغازية وعصائر الفاكهة باستخدام القياس الضوئي للهب.  
مزايا مقياس ضوء اللهب:

- اختبار تحليلي بسيط مبني على تحليل اللهب
  - رخيص الثمن.
  - يتم القيام بتعيين العناصر مثل الفلزات القلوية والقلوية الترابية بسهولة باستخدام الطرق الأكثر موثوقية وملاءمة.
  - سريعة ومناسبة ومنتقاة وحساسة جدا
- السلبية:

- لا يمكن قياس تركيز أيون الفلز في المحلول بدقة.
  - مطلوب محلول قياسي معروفة بدقة لتحديد تركيز أيونات والتي سوف تتوافق مع أطياف الانبعاث.
  - من الصعب الحصول على نتائج دقيقة للأيونات ذات التركيز العالي. (يمكن تفادي هذه السلبية)
  - لا يمكن تحديد المعلومات حول التركيب الجزيئي للمركب الموجود في محلول العينة.
  - لا يمكن اكتشاف عناصر مثل الكربون والهيدروجين والهاليدات نظرًا لطبيعتها غير المشعة.
- للتغلب على صعوبات التحليل بهذه الطريقة تستخدم طريقتان :

1- استخدام القياس الداخلي: في هذه التقنية يضاف كمية ثابتة من الفلز غير موجود في النموذج والذي له صفات إثارة مماثلة لذلك الفلز المطلوب تعيينه.

2- طريقة الإضافات القياسية : هنا تضاف كمية معروفة من العنصر المعين وتلاحظ الزيادة في الشدة بعد التصحيح للتخفيف تقسم الزيادة الملحوظة في التركيز إلى الزيادة الحقيقية ، وهذا المعامل التصحيحي يضرب بالتركيز الملاحظ أصلا للنموذج .

إن الطيف الناتج من اللهب يعود إلى :

- 1- تتم تذرية محلول ملح الفلز في اللهب.
- 2- يتبخر المذيب تاركا ملحاً ناعماً جداً.
- 3- يتبخر الملح ويندرى .

4- يرتفع الإلكترون إلى حالة طاقة اعلي.

5- يعود الإلكترون إلى المستوى الطاقى المنخفض فيبعث طاقة بهيئة طاقة مشعة بطول موجي يعين بعلاقة اينشتاين .

$$\Delta E = hv = h \frac{c}{\lambda}$$

هنالك العديد من التداخلات الكيميائية والفيزيائية التي تؤثر في عملية انبعاث بعض العناصر ومن هذه التداخلات :

1- تأثير المذيبات العضوية على شدة الانبعاث : تزداد شدة الانبعاث للعناصر في اللهب في حالة استخدام مذيبات عضوية بدل

من المحاليل المائية وهذا يرجع إلى عدة أسباب:

أ- عند وصول الماء كمذيب إلى اللهب يقوم بتبريده إما المذيب العضوي فيكون التأثير قليل إن لم يتم برفع درجة

حرارة اللهب.

ب- يزداد معدل دخول المحلول إلى اللهب باستخدام المذيب العضوي .

ت- تكون قطيرات المحلول العضوي اصغر من المحلول المائي وهذا يساعد في سرعة تبخرها.

2- تأثير الامتصاص الذاتي: عند حدوث عملية الإثارة لأي ذرة يتبعها عودة إلى الحالة المستقرة وتعرض في هذا الإثناء إلى تصادم

مع ذرات من نفس العنصر ويحدث امتصاص لجزء من هذه الطاقة من قبل الذرات الموجودة في الحالة المستقرة .

3- تأثير التأين: عند استخدام الأوكسجين كغاز مؤكسد مع احد الغازات لتوليد اللهب تكون الحرارة الناتجة كافية لتأين العناصر

القلوية والقلوية الترابية مع قلة في عدد الذرات التوفري في اللهب وفي هذه الحالة يضاف عنصر أخر له قابلية اكبر للتأين وبذلك

تزداد كثافة الالكترونات في اللهب أي يقل تأين العنصر المراد دراسته .

4- تأثير الايونات السالبة: يمكن قياس انبعاث طيف العناصر في حالة وجود الحوامض بتركيز 0.1 مولاري إما إذا زاد تركيز

الحامض عن هذا الحد فيبدأ طيف الانبعاث بالنقصان وسبب ذلك هو سرعة تبلور ملح الفلز عند وصوله إلى اللهب ومن هذه

الحوامض (الكبريتيك ، الفسفوريك والنتريك).

ملاحظات : يمكن استعمال الاستيلين المحروق بالأوكسجين إلى جانب أنواع اللهب الأخرى المستخدمة . وتناسب شدة الشعاع

المنبعث عند طول موجة مميزة لعنصر ما مع تركيز ذلك العنصر

بما أن الحزمة الطيفية المحرصة تتناسب طرديا مع عدد الذرات المثارة (Nn) وفقا للعلاقة السابقة التي ولدتها ، وعدد الذرات المثارة هذه التي ولدت الحزمة تتناسب مع تركيز المادة فأنتنا نحصل في المحصلة على تناسب طردي ما بين شدة التيار المتولد المقاس على الجهاز وتركيز الشاردة المدروسة في العينة أي أن:

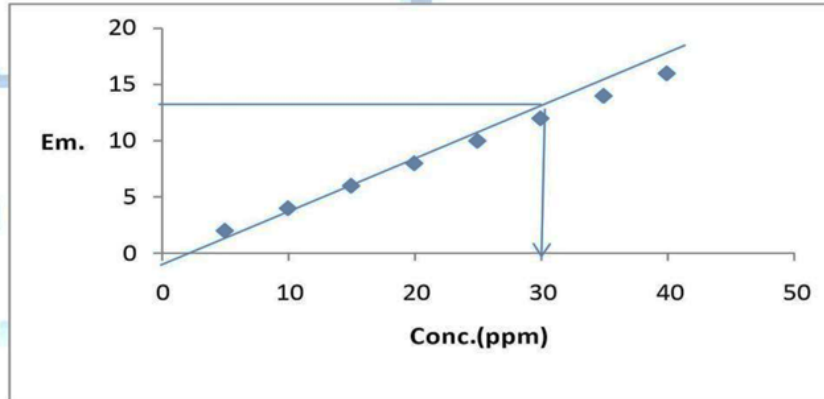
$$I \sim Nn \sim C \gggg I = m \times C$$

a :: شدة طيف الإصدار

C: تركيز المحلول

m: ميل الخط المستقيم

وهي علاقة خط مستقيم بين شدة طيف الإصدار وتركيز شوارد العنصر المعني في المحلول ، يمر من المبدأ وميله m. تحضير الجهاز للعمل: يشغل الجهاز (كبس الزر للمضخة وتأكد من فتح أنبوبة الغاز وتشغيل اللهب (نتأكد من المرشحات الموضوعه لكل عنصر مراد تعيينه ثم نختبر سرعة الشفط , يوضع محلول الشاهد (Blank) وتلغى شدة التيار العائد له أي التصفير على الشاهد ، ثم نعاير الجهاز على أعلى تركيز من السلسلة المحضرة للعنصر. نبدأ بقياس محاليل السلسلة بدءا من التراكيز المنخفضة وعند كل تركيز نأخذ عدة قراءات ونحسب المتوسط ثم نرسم المنحني المعياري ( $I = f(c)$ ) والذي يجب أن يكون خطيا ونحسب ميل الخط لكل ستاندار من العلاقة ( $m = I_i / C_i$ ) ثم نحسب الميل الوسطي.



نمرر العينة بعد إمرار السلسلة العيارية للعنصر المدروس مباشرة ونأخذ عدة قراءات ونحسب الوسطي ، تعتمد قراءات العينة عندما تقع ضمن خطية المنحني العياري الناتج . وعندها تكون قراءة العينة خارج مجال الخطية يجب تمديد العينة عدة مرات. حتى تقع قراءتها ضمن الخطية المعتمدة . هذا ويؤخذ عدد مرات التمديد بعين الاعتبار لدى حساب تركيز العنصر المعني في العينة المدروسة.



### خطوات تشغيل جهاز مطياف اللهب Flame Photometer

- تحضير محاليل مخففة من المحلول القياسي للعنصر المطلوب قياس تركيزه
- تشغيل الجهاز واختيار العنصر. ويتم تشغيله بالخطوات التالية:
- تشغيل زر *Power* ثم فتح الغاز من القنينة
- تدوير المفتاح *Fuel* ثلاث دورات عكس عقرب الساعة ( فتح )
- الضغط على زر *Ignition* لحين اشتعال اللهب وظهور علامة حمراء على الشاشة وعندها نترك زر *Ignition*
- وضع انبوب السحب في المادة المذيبة (*Blank*) مع تحريك زر التصفير (*Blank*) لحين الحصول على قراءة صفر.
- وضع التركيز الأعلى في مكان المذيب وتدوير زر *Fine* لحين ظهور تركيز المحلول واذا لم ينفع نستخدم زر *Course* ثم *Fine*.
- إعادة انبوب السحب داخل المادة المذيبة (*Blank*) وعندها نحصل على القراءة صفر.
- تعاد الخطوة 4 باستخدام التخفيف الأقل وهكذا بالنسبة لباقي التخفيف على ان تعاد الخطوة 5 بعد قراءة كل تخفيف.
- وضع انبوب السحب في المحلول المجهول وتسجيل القراءة.
- إعادة الخطوة 5.
- اطفاء الجهاز يتم بعكس خطوات التشغيل حيث يتم اولاً غلق صنبور الغاز ثم تدوير الغاز *Fule* ثلاث دورات مع عقارب الساعى (غلق) ثم ضغط زر *Ignition* عدة مرات للتأكد من عدم وجود غاز متبقي في الجهاز ثم يتم اطفاء زر *Power*.

Determination of sodium and potassium concentration in pharmaceutical solutions using flame atomic emission spectroscopy

تقدير تركيز الصوديوم والبوتاسيوم في المحاليل الصيدلانية باستخدام مطيافية الانبعاث الذري باللهب

مقدمة : اللهب بشكل خاص مفيد بسبب بساطته في التحاليل الروتينية والتي يصعب إجرائها بوسائل أخرى، لذا فالفلزات القلوية بطاقات إثارتها المنخفضة من السهل تقديرها بهذه الطريقة، بينما يصعب عملها بوسائل أخرى.

طريقة العمل :

- 1- شغل الجهاز وأشعل اللهب بفتح إسطوانة الغاز وأدر مضخة الهواء وعابر ذلك حتى الحصول على لهب أزرق، ثم عابر صفر الجهاز بواسطة الماء ثنائي التقطير، استخدم المحلول العياري السادس لمعايرة المجال الأعظمي لشدة الإصدار بعد وضع مرشح الصوديوم.
- 2- حضر محلول قياسي من كلوريد الصوديوم أو البوتاسيوم بتركيز (100) جزء بالمليون وبحجم (100) مليلتر ماء مقطر.
- 3- حضر سلسلة محاليل من محلول (1) بالتركيز 5 ، 10 ، 20 ، 30 ، 40 جزء بالمليون وبحجم 50 مليلتر ماء مقطر.
- 4- المحلول العياري المدروس: خذ 0.5ml من السيروم الملحي وضعه في دورق حجمي سعة 100ml وأكمل حتى إشارة التدرج بالماء المقطر.
- 5- يتم ضبط قراءة جهاز الانبعاث الذري على القراءة صفر باستخدام الماء المقطر من خلال التحكم بعجلة ال set zero وعلى القراءة (100) باستخدام تركيز (100) جزء بالمليون من خلال التحكم بعجلة ال sensitivity knob وهذه الطريقة تنحصر القراءة بقياس شدة الانبعاث للتركيز بين صفر و 100 جزء بالمليون بحساسية جيدة .
- 6- اقرا شدة الانبعاث لكل تركيز في الخطوة (2) .
- 7- ارسم المنحني القياسي calibration curve بين شدة الانبعاث مقابل التركيز (ppm)
- 8- قرا شدة الانبعاث للمحلول المجهول من الصوديوم أو البوتاسيوم وجد تركيز الصوديوم أو البوتاسيوم المجهول من خلال المنحني القياسي. وارسم المنحني العياري للعلاقة ما بين شدة الإصدار والتركيز العياري  $I = f(C)$ .
- 9- احسب كمية كلوريد الصوديوم في السيروم الملحي بإسقاط شدة إصدار المحلول المدروس على المنحني العياري، ثم احسب النسبة المئوية للملح.

