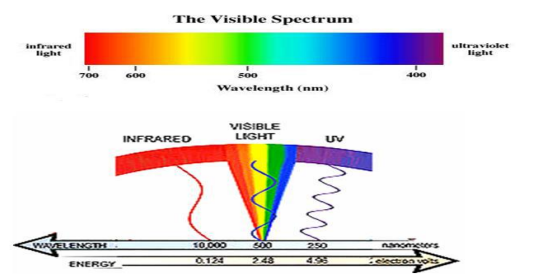
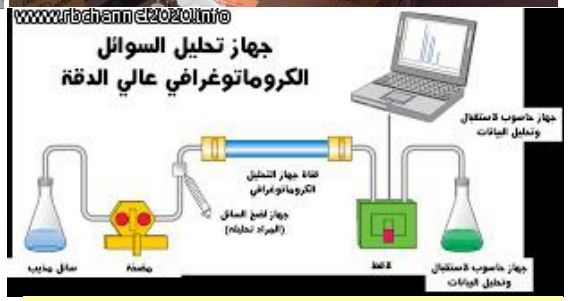
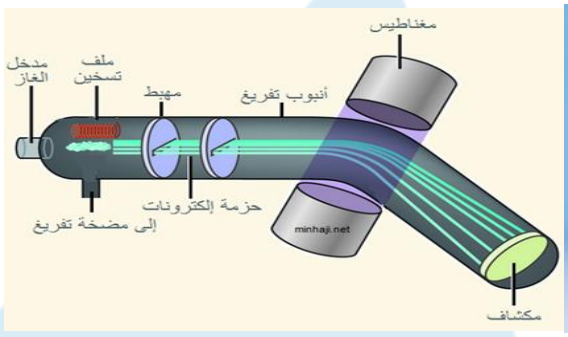
مقرر التحليل الآلي

لطلاب كلية الصيدلة - السنة الرابعة - للعام الدراسي ٢٠٢٥-٢٠٢٦

مدرس المقرر الأستاذ الدكتور : محمد احمد الشحنة







الفصل الأول

المعالجة الإحصائية للمعطيات التحليلية

Statistical Handling of Analytical Data

عند استخدام طرائق التحليل الكيميائية لتحديد كمية مادة ما ، فان نتائج التحليل تتضمن مجموعة من الأخطاء المرتكبة في جميع مراحل العمل وذلك منذ لحظة تحضير العينة حتى الانتهاء من عملية القياس والحصول على الإشارة التحليلية لذلك يعد تقدير الخطأ جزءا مهما في عملية التحليل .

اذ يتم الحكم على نتيجة التحليل من خلال اجراء المعالجة الإحصائية وتفسيرها ومن ثم الانتقال الى مرحلة التعبير عن نتيجة التحليل التي تتضمن مجموعة من الخصائص :

١. دقة النتائج .
٢. صحة النتائج .
٣. الخطأ المطلق .
٤. الخطأ النسبي .
٥. الخطأ الشاذ .
٦. الانحراف المعياري .
٧. مجال الثقة .
٨. معامل الارتباط .
٩. حد الكشف .
١٠. حساسية التحليل .
١١. اختبار t .
١٢. اختبار F .
١٣. طريقة المربعات الصغرى لرسم أفضل خط مستقيم .
١٤. اختبار غروبس
١٥. اختبار ديفيد

والتي تمت دراستها في مقرر الكيمياء التحليلية /١/ ، ما عدا البنود ١١ و ١٢ و ١٣و١٤ و١٥

وذكرنا بأن النتيجة التي يشك بأنها تشكل خطأ شاذا يجب دراستها واستبعادها من نتائج التحليل اذا كانت تشكل خطأ شاذا وذلك من خلال :

١- حساب المعامل Q التي تتم مقارنته مع القيم الجدولية.
٢- ويمكن معرفة فيما اذا كانت نتيجة تحليل تشكل خطأ شاذا أم لا ، وذلك من خلال اجراء الاختبار التالي :

اختبار غروبس (اختبار القيمة الشاذة) : Grubbs Outlier Test

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

$$G = \frac{|Xi-\bar{X}|}{S}$$

X_i القيمة التي يشك بأنها شاذة . تقارن القيمة المحسوبة :

$$G_{max} = \frac{|X_{max}-\bar{X}|}{S}$$

$$G_{min} = \frac{|X_{min}-\bar{X}|}{S}$$

- تستخدم G_{max} اذا كانت أكبر من المعدل
- تستخدم G_{min} اذا كانت أقل من المعدل

نقارن القيمة عند مجال ثقة ٩٩ % مع جدول غروبس G :

١. اذا كانت G المحسوبة أقل من القيمة الموجودة في الجدول فان القيمة ليست شاذة ولا داعي لاستبعادها من نتائج التحليل .

٢. اذا كانت G المحسوبة أكبر من القيمة الموجودة في الجدول فان القيمة شاذة ويجب لاستبعادها من نتائج التحليل .

جدول غروبس عند مجالات الثقة المختلفة G				
n	F=n-1	90%	95%	99%
3	2	1.148	1.153	1.155
4	3	1.425	1.463	1.492
5	4	1.601	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

٣-**اختبار ديفيد** : اذا كانت قيمة PG المحسوبة واقعة ضمن الحدود الواردة في جدول ديفيد عند مجال ثقة ٩٩ % فان القيم موزعة توزع طبيعي

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

حيث : R المدى الفرق بين أكبر قيمة وأصغر قيمة

S الانحراف المعياري

جدول ديفيد :	الحد الأعلى			الحد الأدنى		
N	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

باستخدام المتوسط $\bar{x}$ والإنحراف القياسي s, وهو ما يسمى بمجال الثقة Confidence interval, وتحديد حدوده التي تسمى بحدود الثقة التي تعطى بالعلاقة التالية:

$$confidence\lim it = \bar{x} \pm \frac{t_{P,f} \cdot s}{\sqrt{n}} \qquad (6-1)$$

$t_{P,f}$ – معامل إحصائي يعتمد على عدد درجات الحرية وعلى مستوى الثقة المطلوب, ويطلق عليه اختبار– t. إذ يمكن الحصول على قيم t عند مستوى الثقة المطلوب وعند درجات الحرية المستخدمة من الجدول التالي:

الجدول (1–2) قيم t عند حدود ثقة مختلفة:

n	f(n-1)	حدود الثقة		
		%90	%95	%99
2	1	6.314	12.706	63.657
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	4.032
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

تبين المعادلة (1–6) أنه عندما يزيد عدد مرات القياس فإن كلاً من t و $\frac{s}{\sqrt{n}}$ سوف يقل, وينتج عن ذلك تضيق مجال الثقة, ولهذا فكلما تزداد قيمة n (عدد القراءات) تزداد ثقتنا بأن القيمة الحقيقية تقع ضمن هذا المجال الضيق, ويكون حد الثقة بالنسبة لنتيجة واحدة مساوياً $x_1 \pm st$

مثال: وجدنا أنه عند تحديد الكادميوم كان عدد القياسات n=6 وكانت قيمة الإنحراف القياسي S=0.081 µg/ml أوجد حدود الثقة من أجل P = 0.95

الحل: نعود إلى الجدول (1−2) حيث n=6 يكون f=5 وإن قيمة t المقابلة لـ P=0.95 هي: $t_{tab} = 2.776$

ومنه:

$$confidence\lim its = \bar{x} \pm \frac{t_{tab} \cdot s}{\sqrt{n}}$$

$$= 1.265 \pm \frac{2.776 \times 0.081}{\sqrt{6}}$$

$$= 1.265 \pm 0.092$$

أي أننا نثق بنسبة 95% أن القيمة الحقيقية تقع ضمن المجال من 1.173 µg/m*l* إلى 1.357µg/m*l*.

اختبار- t : يستخدم هذا الاختبار للمقارنة بين صحة طريقتين, أو لمقارنة نتائج محللين اثنين. ويتم ذلك من خلال حساب قيمة t التجريبية التي تعطى بالعلاقة التالية:

$$t_{ex} = \frac{(\bar{x} - \mu) \cdot \sqrt{n}}{s} \qquad (7-1)$$

حيث µ تكون معلومة

ثم تقارن قيمة t_{ex} مع القيمة الجدولية t_{tab} التي حسبت في العلاقة (1−6) عند درجات الحرية نفسها, وعند مستوى الثقة المطلوب. وهنا نميز حالتين:

1− إذا كانت $t_{ex} > t_{tab}$ يدل ذلك على وجود فرق واضح بين صحة الطريقتين أو بين نتائج المحللين.

2− إذا كانت $t_{ex} < t_{tab}$ فإن ذلك يدل على أن صحة الطريقة متشابهة في كلتي الحالتين.

وهنا نميز طريقتين عند تطبيق اختبار t:

1- الطريقة الأولى: اختبار t –

تكون القيمة الحقيقية معلومة, وهي تهدف إلى اختبار صحة طريقة جديدة, وتتم باستخدام محلول قياسي محدد التركيز بدقة, وتتم باستخدام المعادلة (7-1)

مثال: اختبر صحة نتائج الطريقة الجديدة التي استخدمتها لتقدير الرصاص بالامتصاص الذري, علماً أنك حصلت على محلول قياسي للرصاص تركيزه معلوم 11.7 mg/*l*, وقمت بتحليل هذا المحلول بطريقتك الجديدة, وكررت التحليل خمس مرات, وكان معدلها 10.8mg/*l* بانحراف قياسي S=±0.7mg/*l* . بين إذا كانت طريقتك الجديدة قد أعطت نتيجة صحيحة من وجهة النظر الإحصائية عند مستوى الثقة 95%.

الحل:

$$\pm t_{ex} = (\bar{x} - \mu) \cdot \frac{\sqrt{n}}{s}$$

إذ إن μ=11.7mg/l وإن $\bar{x} = 10.8 mg/l$

ومنه:

$$\pm t_{ex} = (10.8 - 11.7) \cdot \frac{\sqrt{5}}{0.7}$$

$$= 0.9 \times \frac{2.236}{0.7}$$

$$= 2.875$$

بالرجوع إلى الجدول (1-2) حيث f=5-1=4 نجد أن قيمة $t_{tab} = 2.776$

أي أن $t_{ex} > t_{tab}$ ومنه نستنتج أن الطريقة الجديدة لم تعط القيمة الصحيحة, وأن هناك خطأ منتظماً فيها, ولابد من تلافيه أو تصحيحه.

2- الطريقة الثانية: اختبار t – المزدوج

تستخدم الطريقة الثانية لتطبيق اختبار t عندما تكون القيمة الحقيقية غير معلومة, ويتم ذلك عندما نقوم بتحليل عينة مجهولة بطريقتين مختلفتين,

وهنا يجب استبدال μ بالقيمة الوسطية $\bar{x}$ للطريقة الأخرى أو المحل الآخر ونستبدل $\sqrt{n}$ بالمقدار $\sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2}{n_1 + n_2}}$, وكذلك يتم استبدال s بـ S الذي يمثل الإنحراف القياسي المشترك للطريقتين, وبهذا يكون اختبار t مساوي:

$$\pm t = \frac{\overline{x_1} - \overline{x_2}}{S} \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2}{n_1 + n_2}} \qquad (8-1)$$

إذ أن S يعطى بالعلاقة التالية:

$$S = \sqrt{\frac{\sum\left(x_{i1} - \overline{x_1}\right)^2 + \sum\left(x_{i2} - \overline{x_2}\right)^2}{n - k}}$$

$\sum\left(x_{i1} - \overline{x_1}\right)^2$ تخص الطريقة الأولى

$\sum\left(x_{i2} - \overline{x_2}\right)^2$ تخص الطريقة الثانية

n المجموع الكلي لعدد مرات القياس n_1+n_2

k عدد طرائق القياس (K=2)

فيكون عدد درجات الحرية n_1+n_2-2

ويشترط هنا أن يكون الإنحراف القياسي للطريقتين متساوياً, أي أن دقتهما متشابهة, ولكي نتأكد من تشابه دقة الطريقتين يجب أن نستخدم اختبار F.

اختبار F_ (F_test): يستخدم اختبار F للتمييز بين طريقتين أو محللين من حيث الدقة، وهو يساوي إلى النسبة بين مربعي الإنحراف القياسي للطريقتين أو للمحللين.

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

يجب أن يكون $s_1^2 > s_2^2$ ، وأن يكون $F \geq 1$ تقارن قيمة F_{ex} التجريبية مع القيمة الجدولية F_{tab} عند مستوى الثقة المطلوب وفق المعطيات الواردة في الجدول (1-3)، فإذا كانت: $F_{ex} < F_{tab}$ فإننا نحكم بثقة تبلغ 95%، على أنه لا يوجد فرق واضح بين دقة الطريقتين أو المحللين.

أما إذا كان $F_{ex} > F_{tab}$ فإن هذا يدل على وجود خطأ.

تمرين:

لكي تختبر دقة الطريقة الجديدة التي ابتكرتها من أجل تقدير محتوى مادة ما قمت بتحليل محلول من المادة بطريقتك الجديدة، وكذلك قمت بتحلي ل ه ذا المحلول بطريقة قياسية معروفة، فإذا كان ت النت ائج الت ي ح صلت عليه ا بالطريقتين هي القيم المدرجة في الجدول التالي:

الطريقة القياسية mg/*l*	129	131	130	127	125	128	. .
الطريقة الجديدة	127	125	126	129	131	130	123

الجدول (1-3) اختبار F عند حد الثقة 95%:

V_1 / V_2	2	3	4	5	6	7	8	9	10	15	20	30
2	19.0	19.2	19.2	19.3	19.3	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.5
3	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.81	8.79	8.70	8.66	8.62
4	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96	5.86	5.80	5.75
5	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77	4.74	4.62	4.56	4.50
6	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06	3.94	3.87	3.81
7	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.64	3.51	3.44	3.38
8	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.35	3.22	3.15	3.08
9	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.14	3.01	2.94	2.86
10	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02	2.98	2.85	2.77	2.70
15	3.68	3.29	3.06	2.90	2.79	2.71	2.64	2.59	2.54	2.40	2.33	2.25
20	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60	2.51	2.45	2.39	2.35	2.20	2.12	2.04
30	3.32	2.92	2.69	2.53	2.42	2.33	2.27	2.21	2.16	2.01	1.93	1.84

إذ إن V_1 درجات حرية البسط و V_2 درجات حرية المقام

بين باستخدام اختبار F فيما إذا كانت طريقتك المبتكرة تختل ف بـ صورة واضحة عن الطريقة القياسية التي استخدمتها.

الحل: – حساب التوسط الحسابي (المعدّل) من أجل كل طريقة

$\overline{x_2} = 128$ $\overline{x_1} = 127$

- حساب s_1^2 و s_2^2

$$s_1^2 = \frac{\sum (x_{i1} - \overline{x_1})^2}{n_1 - 1} = \frac{50}{7-1} = 8.3$$

$$s_2^2 = \frac{\sum (x_{i2} - \overline{x_2})^2}{n_2 - 1} = \frac{24}{6-1} = 4.8$$

$$F_{ex} = \frac{s_1^2}{s_2^2} = \frac{8.3}{4.8} = 1.73$$

إيجاد F_{tab} من أجل V_1= 7-1=6 ومن أجل المقام V_2= 6-1=5 إذ إن تقاطع V_1 وV_2 في الجدول (3-1) يكون عند القيمة F_{tab}=4.95

بمقارنة القيمة التجريبية مع القيمة المبتكرة مع القيمة الجدولية للاختبار F نجد أن: $F_{ex} < F_{tab}$

والقيمة نقول: إن الطريقة المبتكرة لا تختلف من حيث الدقة بصورة واضحة عن الطريقة القياسية، و الإنحراف القياسي للطريقتين ناتج عن أخطاء عشوائية.

- معامل الارتباط Correlation Coefficient:r

يعبر عن مدى الارتباط بين متغيرين، مثلا : الامتصاصية A والتركيز C في طرائق التحليل الطيفية الضوئية بالامتصاص الجزيئي والامتصاص الذري

.

- إذا كانت قيمة r=1 يكون هناك ارتباط تام بين المتغيرين .
- إذا كانت قيمة r=0 يكون هناك استقلال تام بين المتغيرين .
- إذا كانت قيمة r<0 يكون هناك علاقة عكسية بين المتغيرين .
- إذا كانت قيمة r>1 يكون الحل غير صحيح.

ويمكن الحكم على **العلاقة الخطية** بين المتغيرين من خلال قيمة معامل الارتباط r :

- إذا كانت قيمة 0.90<r<0.95 فان العلاقة مقبولة .
- إذا كانت قيمة 0.95<r<0.99 فان العلاقة جيدة.
- إذا كانت قيمة r > 0.99 فان العلاقة ممتازة .

حد الكشف LD : Limit of Detection

يعرف بأنه أصغر كمية m_{min} أو أصغر تركيز C_{min} للمادة المدروسة يمكن الكشف عنه (يعطي إشارة تحليلية) مع مستو ثقة عال p=0.95 أو p=0.99 ويحسب من المنحني العياري من العلاقة :

$$LD = \frac{2S*C}{m}$$

حيث m الميل و C التركيز ويحسب الميل من العلاقة :

$$m = \frac{\Delta A}{\Delta C}$$ **حيث :**

ΔA تغير الامتصاصية و ΔC تغير التركيز .

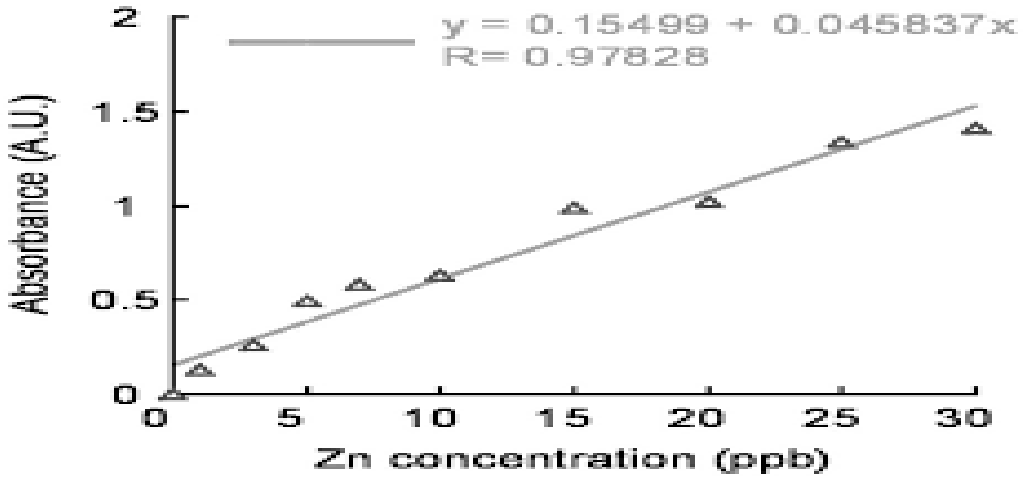
حساسية الطريقة : sensitivity of method

يعبر عن الحساسية بميل منحني التعيير القياسي الذي ذكر أعلاه ، وكلما كان الميل كبيرا كلما كانت الحساسية عالية .

تطبيق : إذا كان ميل المنحني العياري يساوي 0.1 وحدة امتصاص لكل 1 µg/ml وكان الانحراف المعياري يساوي 0.001 وحدة امتصاص، احسب حد الكشف .

طريقة المربعات الصغرى: Linear Least Squares

نعتمد في الكيمياء التحليلية على إيجاد علاقة خطية بين تركيز المادة والاشارة التحليلية المقاسة. نستخدم من أجل تمثيل هذه العلاقة بيانيا طريقة المنحني المعياري للحصول على خط مستقيم يرسم باستخدام المسطرة ، مع مراعاة مرور هذا الخط في أكبر عدد ممكن من النقاط .



لكن لا تعد هذه الطريقة في الرسم طريقة دقيقة ، ولهذا لا بد من اللجوء الى استخدام الطريقة الرياضية لإيجاد معادلة أفضل خط مستقيم يمر بالنقاط المحددة تجريبيا .

تعطى معادلة الخط المستقيم بالعلاقة : $Y = m X + b$

حيث : X و Y - المتغيرات ، m - ميل المستقيم ، b – نقطة التقاطع مع المحور Y

اذ يمكن تحديد كل من m و b احصائيا واثبات أن :

$$m = \frac{n\sum_{i=1}^{n} Xi\,Yi - \sum_{i=1}^{n} Xi\ \sum_{i=1}^{n} Yi}{n\ \sum_{i=1}^{n} Xi^2 - \ (\sum_{i=1}^{n} Xi)2}$$

n : عدد القيم (النقاط) المقاسة .

ويمكن حساب قيمة b من العلاقة : $b = \frac{1}{n}(\sum Yi \ - m \sum Xi\ )$

تمرين : لدى تحديد عنصر الصوديوم في السيروم الملحي بطريقة الانبعاث الذري باللهب حصلنا على النتائج التالية:

Xi تركيز الصوديوم	0	2	4	6	8	10
Yi شدة الانبعاث	0.00	0.06	0.13	0.22	0.43	0.87

المطلوب : استخدم طريقة المربعات الصغرى للحصول على أفضل خط مستقيم للمنحني المعياري ، ثم احسب تركيز الصوديوم في المحلول المجهول من السيروم الملحي الذي يعطي انبعاثا قدره 0.35

الحل : نحسب أولا كلا من :

(Xi . Yi)	Xi^2
0.00	0
0.12	4
0.52	16
1.32	36
3.44	64
8.70	100
$\sum Xi \, . \, Yi$ =14.1	$\sum Xi^2$ =220

وان : $\sum Yi = 1.71$, $\sum Xi = 30$

$\sum Xi \sum Yi$ =51.3 , $(\sum Xi)^2 = 900$

$\bar{X}$ = 5 , $\bar{Y}$ = 0.285

اذ أن : n = 6 وبالتعويض في العلاقة : $m = \frac{6x14.1-51.3}{6x220-900} = \frac{33.3}{420} \approx 0.08$

$b = \frac{1}{6} (1.71 - 0.08 \text{ x}30) = -0.115$

نعوض في معادلة الخط المستقيم فنحصل على العلاقة : Y = 0.08 X - 0.115

ولحساب تركيز المحلول المجهول نعوض: Y = 0.35 نعوض في معادلة الخط المستقيم فيكون :

$0.35 = 0.08 X - 0.115 \rightarrow X = 5.81$ µg/l

لرسم الخط المستقيم نأخذ أي قيمتين ل X متباعدتين بدون تحديد ، ثم نحسب قيم Y المقابلة ونحصل على نقطتين كافيتين لتحديد الخط المستقيم .

ويمكن أخذ القاطع b = -0.115 كأحد هاتين النقطتين :

النقطة الأولى: $X = 0 \leftarrow Y = -0.115$

والنقطة الثانية : بفرض أن X=9 نجد أن : Y = 0.605

ثم نحدد كل من النقطتين على محور السينات ومحور العينات ونصل بينهما فنحصل على خط مستقيم يمر من أغلب النقاط المدروسة .

- تمارين –

١. اذا كانت القيمة المتوسطة لأربع قياسات للحديد في عينة دوائية تساوي 14mg بانحراف معياري 0.30 وكانت القيمة المقاسة للحديد 14.4 mg بين فيما اذا كانت هذه القيمة تشكل خطأ شاذا وفقا لاختبار غروبس G ، علما أن قيمة غروبس الجدولية عند مجال ثقة 99% تساوي 1.492 .

٢. اذا كانت نتائج تحديد الرصاص في عينة دوائية ، هي : % 3.2 , 2.9 , 3.1 , 3.9 , 3 وكان الانحراف القياسي لها 0.384 بين وفقا لاختبار ديفيد فيما اذا كانت هذه القيم واقعة ضمن الحدود الواردة في جدول ديفيد وبالتالي توزعها طبيعي أو غير ذلك ، علما أن الحدود الدنيا والعليا الواردة في جدول ديفيد عن مجال ثقة 99% ، هي : 2.80 – 2.02 .

٣. كانت القيمة المتوسطة لأربعة قياسات للحديد في عينة دوائية تساوي 8.27% وكان الانحراف القياسي 0.17% ، والمطلوب : احسب حدود الثقة للقيمة الحقيقية عند مستوى ثقة 95% ، علما أن قيم معامل ستيودنت فيشر عند درجات حرية N=4-1=3 ومستوى ثقة 95% تساوي 3.18 .

٤. اختبار t عندما تكون القيمة الحقيقية معلومة .

كانت القيمة المتوسطة لأربع قياسات للكالسيوم في عينة دوائية تساوي 14mg وكانت القيمة الحقيقية μ تساوي 7mg وكان الانحراف القياسي مساويا 0.19 ، بين فيما اذا كانت النتيجة مهمة وذات قيمة معتبرة ، علما أن قيمة t الجدولية عند درجات حرية 4 ومستوى ثقة 95% تساوي 2.78 .

٥. لكي تختبر مصداقية طريقة تحليل مطورة ، قمت بتحليل عينة دوائية تحتوي على الزنك وكررت التحليل ست مرات فكانت القيمة المتوسطة مساوية 19.65 بانحراف معياري 0.452. ثم أخذت نفس العينة وحللتها بالطريقة القياسية بمطيافية الامتصاص الذري وكررت التحليل خمس مرات فكانت القيمة المتوسطة لهذه النتائج مساوية 19.24 بانحراف قياسي 0.105 حيث أن قيمة F الجدولية 6.26 (V_1=5 و V_2=4) وقيمة t الجدولية عند مستوى ثقة 95% وعند درجات حرية (n_1+n_2-2) تساوي 2.262 و $\Sigma(X_{i1}-X_1^-)$=2.262 و $\Sigma(X_{i2}-X_2^-)$=0.420 والمطلوب : هل هناك فرق واضح بين دقة ومصداقية الطريقتين عند مستوى الثقة 95% .

٦. كان الانحراف القياسي لمجموعة من 11 قياس للصوديوم في عينة دم يساوي 0.210 والانحراف القياسي لمجموعة أخرى من 13 يساوي 0.641 ، بين فيما اذا كان يوجد اختلاف من حيث الدقة ذو أهمية بين توفقي هاتين المجموعتين من النتائج ، علما أن قيمة F الجدولية عند مستوى ثقة 90% تساوي 2.28 .

٧. عند دراسة المنحني العياري بطريقة مطيافية الإصدار الذري باللهب ورسم أفضل خط مستقيم بطريقة المربعات الصغرى للبوتاسيوم ، كان ميل الخط المستقيم الناتج مساويا 12mg ونقطة تقاطعه مع محور العينات تساوي 0.01 ، احسب تركيز البوتاسيوم في عينة بول مريض شدة إصدارها 22 .

****

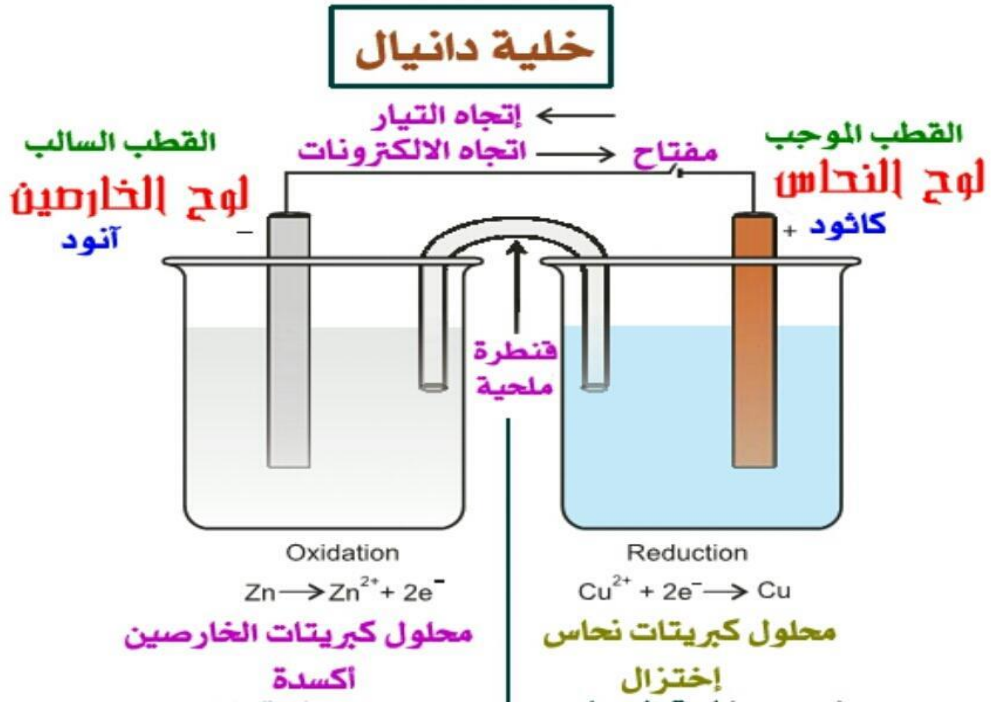
الفصل الثاني

طرائق التحليل الكهربائية

Electrical Analysis Methods

١-مقدمة نظرية :

تعتمد هذه الطرائق على التفاعلات الالكتروكيميائية التي تتم فيها تفاعلات الأكسدة والارجاع بواسطة المساري أي أنها تعتمد على تبادل الالكترونات وتؤدي هذه التفاعلات الى توليد إشارة كهربائية. و لتحقيق ذلك لا بد من وجود خلية الكتر وكيميائية.



الشكل (٢-١): خلية دانييل

تحتوي الخلية الالكتروكيميائية على مسريين أحدهما يسمى مصعد والآخر يسمى مهبط ، مثال **خلية دانييل** ، يحدث **تفاعل الأكسدة** على المصعد حيث يفقد الزنك الكتروناته ويتحول الى شاردة الزنك الموجبة التي تترك المسرى وتتجه الى المحلول الذي يحوي أملاح الزنك ، ويحدث **تفاعل الارجاع** على المهبط الذي يتكون من معدن النحاس الحر الذي يغمس في محلول يحوي أملاح النحاس حيث تكتسب شاردة النحاس الموجودة في المحلول بعض الالكترونات وتتحول الى معدن النحاس الحر وفي حال وصل القطبين ستنتقل الالكترونات من المصعد الى المهبط مما يؤدي الى مرور تيار كهربائي .

تعتمد أجهزة التحليل الكهربائية على مبدأ خلية دانييل وعلى وجود تفاعل أكسدة وارجاع يؤدي الى الإشارة الكهربائية التي يتم قياسها .

$$Zn\ (s) \longrightarrow Zn^{2+}\ (aq) + 2\bar{e}$$
$$Cu^{2+}\ (aq) + 2\bar{e} \longrightarrow Cu\ (s)$$
$$Zn\ (s) + Cu^{2+}\ (aq) \longrightarrow Zn^{2+}\ (aq) + Cu\ (s) \downarrow$$

ويتواجد في أجهزة التحليل الكهربائي **مسرى كاشف** (مسرى معدني، مساري انتقائية، مسرى الزجاج) يتغير كمونه تبعا لتغير تركيز المادة التي يتم قياسه ومن **مسرى مقارن** (مسرى الكالوميل أو مسرى الفضة) كمونه ثابت وتقاس الكمونات الأخرى بالنسبة اليه.

وتقسم طرائق التحليل الكهربائية الى طرائق التحليل:

١- الكمونية
٢- الكولومترية
٣- الفولتا مترية

مثال على أجهزة قياس الكمون جهاز قياس الpH ميتر الذي درس في مقرر الكيمياء التحليلية / ٢ / .

وتقسم أجهزة الكولوميتر الى نوعين:

a) الأجهزة التي يطبق عليها فرق كمون ثابت وتتم مراقبة وتسجيل شدة التيار الكهربائي المتغير (المعايرة الأمبير ومترية) .
b) والأجهزة التي يطبق عليها شدة تيار ثابت وتتم مراقبة وتسجيل فرق الكمون الناتج (المعايرة الكمونية) .

ومن الأمثلة على أجهز ة التحليل الكولومترية جهاز كارل فيشر الذي يقيس الرطوبة .

الوحدة الأولى : جهاز كارل فيشر : Karl f Fischer

١- مقدمة نظرية :

تعتبر معايرة كارل فيشر الطريقة الأمثل لتحديد محتوى الماء في العينات التي تحتوي على تراكيز قليلة منه، **مثل:** الماء في الفواكه المجففة ، الشوكولا ، في الزيوت والمواد الدوائية وغيرها .

تستخدم طريقة كارل فيشر مع العديد من المواد كطريقة مرجعية وهي عبارة عن اجراء تحليل كيميائي يعتمد على أكسدة ثنائي أكسيد الكبريت بفعل اليود في محلول هيدروكسيد الميثانول (وعند **اجراء المعايرة** حيث نقيس سائل اليود أثناء اضافته الى الميثانول يتأكسد أنيون سلفيت

الميثيل بوجود الماء بواسطة اليود الى أنيون كبريتات الميثيل ويتحول لون اليود البني الى عديم اللون) .

وبشكل عام : المبدأ هو تفاعل اليود مع ثاني أكسيد الكبريت بوجود الماء :

$$I_2 + SO_2 + 2H_2O \rightarrow 2HI + H_2SO_4$$

علل سبب إضافة الميثانول والبريدين واكتب المعادلة ، يحدث التفاعل الكيميائي التالي :

$$H_2O + I_2 + SO_2 + CH_3OH + 3RN \rightarrow [\,RNH\,]SO_4CH_3 + 2[RNH\,]I \;,\; R = C_2H_5$$

خلال هذه العملية يستهلك الماء ، أي أن التفاعل يسير حتى يستهلك جميع الماء وعندما يستهلك الماء يتوقف اختزال اليود ويظهر اللون البني لليود مرة ثانية هذا يعني أن تفاعل تعيين الماء قد تم عمليا بفضل إتمام قياس التفاعل بطريقة كهربائية بي أمبير ومترية حيث أنها أشد حساسية للتفاعل .

الشكل (٢-٢) : جهاز كارل فيشر

يكون وعاء المعايرة مزودا : بمسريين كهربيين من البلاتين ، وأنبوب لدخول الغاز اذا كان ضروريا والسدادة التي تأوي رأس السحاحة ، وأنبوب مخرج محصن بالمجفف ، تدخل المادة المراد معايرتها من خلال أنبوب الادخال أو الساعد الجانبي الذي يغلق بسدادة كتيمة للهواء .

المذيب : تعتمد نسبة الهيدروجين الى اليود ($H_2O{:}I_2$) على نوع المذيب المستخدم . المذيبات التي تحتوي على كحوليات تؤدي نسبة هيدروجين الى يود بنسبة 1:1 بينما المذيبات الخالية من الكحولات تؤدي الى نسبة هيدروجين الى يود 1:2 كما تؤثر كمية الماء على النسبة المولية

تعتمد هذه الطريقة على ارجاع اليود بثنائي أكسيد الكبريت بوجود الماء حيث استعمل سابقا الميثانول والبريدين لإذابة اليود.

يلزم لهذا التفاعل مول واحد من كل من: الماء و اليود وثاني أكسيد الكبريت والميثانول في حين يلزم ثلاث مولات من البريدين .

عادة يضاف اليود وثاني أكسيد الكبريت الى وعاء معزول عن الرطوبة الجوية بحيث يمكن تمييز نهاية نقطة التفاعل من خلال اليود الزائد (الذي لم يتفاعل مع الماء) **ويكون اللون بني محمر** .

٢-ميزات الطريقة:

طريقة مرجعية دقيقة، تقنية مقياس كولوم مناسبة لقياس الكميات المتناهية الصغر واكتشاف الماء . وفي **طريقة مقياس الحجم** يضاف محلول كارل فيشر المحتوي على اليود حتى ظهور أول أثر تراكمي لليود ويتحدد حجم اليود الذي تم تحويله من

حجم سحاحة اليود المحتوية على محلول كارل فيشر ، وفي **احراء مقياس كولوم** يتم توليد اليود المشارك في التفاعل مباشرة في خلية المعايرة بالتحليل الحجمي من الأكسدة الكهروكيميائية لليود حتى يتم اكتشاف أول أثر لليود غير المتفاعل ويمكن استخدام قانون فاراداي لحساب حجم اليود المتولد من كمية الكهرباء المطلوبة .

تم لاحقا تطوير جهاز كارل فيشر والذي يستدل من خلاله على زيادة اليود أي نهاية التفاعل عبر تطبيق تيار ثابت ومن قياس الجهد (الكمون) .

يمكن بواسطة هذا الجهاز تحديد محتوى الرطوبة التي تكون أكثر من 0.03 % أي أنه يتم تحديد الرطوبة بدءا من 0.03 %

يوجد نوع آخر من جهاز معايرة كارل فيشر يكون مناسبا لمعايرة العينات الحاوية على رطوبة قليلة جدا بدءا من 0.03 % حتى أجزاء من المليون .

٣-الصعوبات الرئيسية ومصادر الخطأ في معايرة كارل فيشر :

١. استخراج الرطوبة غير كاملة.
٢. الرطوبة الجوية.
٣. الرطوبة على جدران الأدوات .
٤. التداخلات من بعض مكونات الأغذية، **مثل**: يتأكسد حمض الأسكوربيك الى ديهيدرو أسكوربيك ليبالغ في تقدير الرطوبة – ومركبات الكربونيل تتفاعل مع الميثانول وتطلق الماء .

الوحدة الثانية : طرائق التحليل الفولط أمبيرومترية والاستقطابية

Methods of Volta metric and Polar graphic Analysis

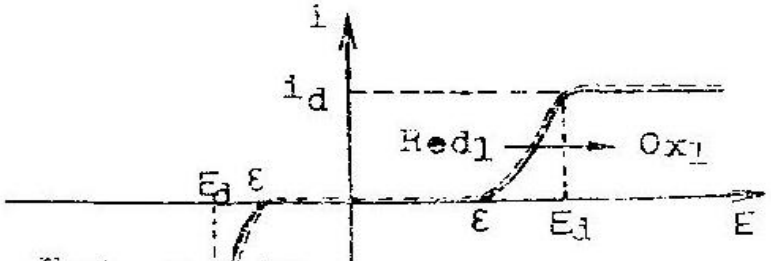
٢-١ مقدمة نظرية:

يعتمد التحليل الفولط أمبير ومتري والتحليل الاستقطابي على تحديد المواد الفعالة إلكترو كيميائيا .

ويختلفان من حيث المسرى المستخدم فعندما يكون المسرى من الزئبق يسمى تحليل استقطابي وعندما يكون المسرى صلبا يسمى تحليل فولط أمبير ومتري .

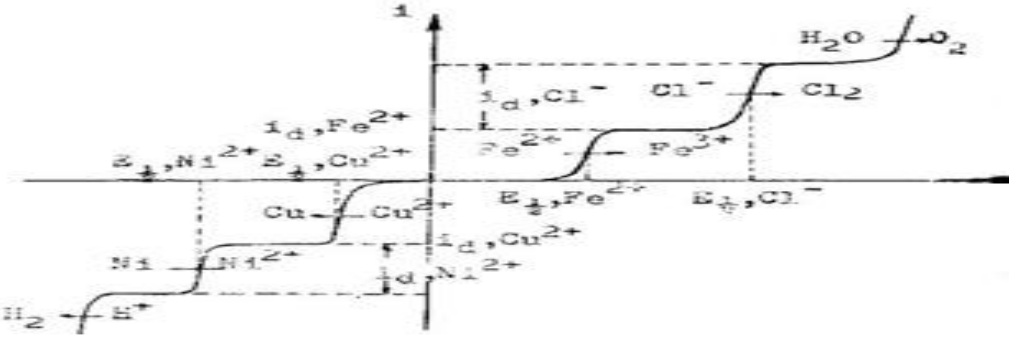
يستخدم **التحليل الفولط أمبير ومتري** الكلاسيكي Volta metric Analysis لتحديد المواد الفعالة الكتر وكيميائيا وذلك برسم المنحنيات الفولط أمبير ومترية .

حيث تحدد **الكمية** اعتمادا على قيمة تيار النفوذ الإشباعي(i_d) وتحديد **النوعية** اعتمادا على كمون نصف الموجة $(E_{1/2})$ والذي يوافق كمون نقطة الانعطاف لموجة الأكسدة أو الإرجاع .



الشكل (٢-٣) : منحني فولط أمبير ومتري مصعدي مهبطي.

مثال على ذلك معايرة محلول يحوي شوارد قابلة للأكسدة Fe^{2+} , Cl^- وشوارد قابلة للإرجاع Ni^{2+} , Cu^{2+} ، فان المنحنيات الناتجة تسمى منحنيات فولط أمبير ومترية مصعديه – مهبطيه



الشكل (

Cu^{2+} , Ni^{2+},Fe^{2+},Cl-

الشكل (٢-٥) : جهاز التحليل الاستقطابي.

يعتمد **التحليل الاستقطابي** على رسم المنحنيات الفولط أمبير ومترية باستخدام مسرى من الزئبق وغالبا ما يكون على شكل أنبوب شعري يتدفق من خلاله الزئبق يسمى مسرى الزئبق القطار Dropping Mercury Electrode الذي يمتاز بعدة خواص هامة تميزه عن غيره من المساري الصلبة نذكر منها ما يلي :

١-الشكل الكروي لقطرات الزئبق .

٢-إن كمون إرجاع البروتون باستخدام مسرى الزئبق يبلغ قيمة سالبة كبيرة بالمقارنة مع قيمته عند استخدام المساري الصلبة .

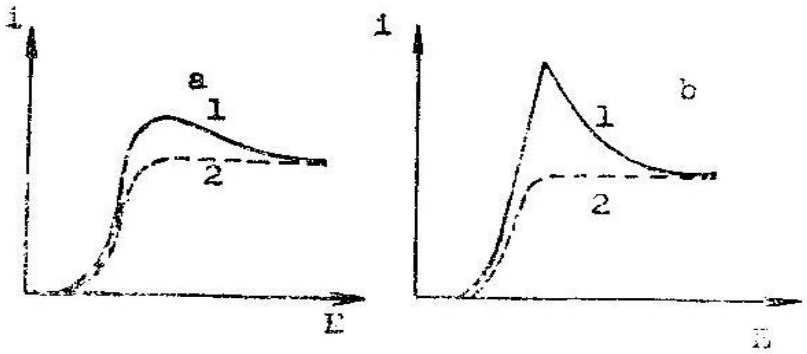
٣-تجدد سطح المسرى باستمرار بسبب تساقط قطرات الزئبق .

إن تراجع كمون إرجاع البروتون على مسرى الزئبق الى قيمة سالبة كبيرة يتيح المجال لإرجاع عدد كبير من الشوارد الموجبة التي تقع كمونات إرجاعها بعد كمون إرجاع البروتون على المساري الصلبة مما يجعلها مواد غير فعالة إلكترو كيميائيا عند استخدام المساري الصلبة.

إن استخدام التحليل الاستقطابي يتطلب ما يلي:

١. **طرد الأكسجين من المحلول** بواسطة غاز خامل مثل الهيدروجين أو الآزوت أو الهيليوم ... الخ ويتم ذلك بقرقرة الغاز الحامل في المحلول لمدة تتراوح بين ١٥-٢٠ دقيقة وإلا فإن موجتي إرجاع الأكسجين إلى الماء الأكسجيني ثم إلى الماء تطغى على الموجات المدروسة للشوارد في المحلول.

٢. كما أنه من الضروري **إضافة المواد الفعالة سطحيا** بتراكيز صغيرة إلى المحلول المدروس وذلك للتخلص من النتوءات والتشوه في المنحنيات الاستقطابية كما هو مبين في الشكل التالي:



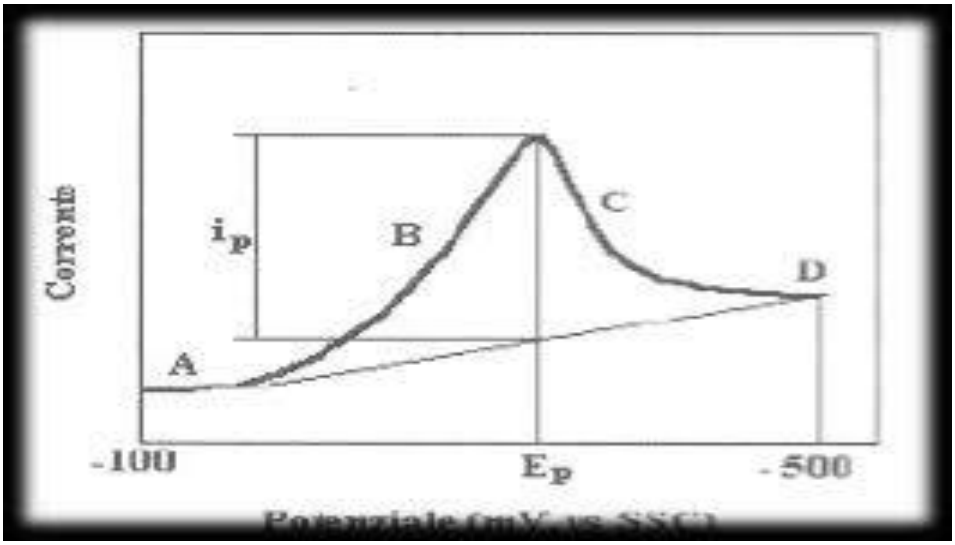
الشكل(٢-٦) : النتوءات والتشوهات في المنحنيات الاستقطابية.

ومن المواد الفعالة سطحيا المستخدمة في التحليل الاستقطابي **محاليل ممددة من الجلاتين** الذي يعمل على إنقاص التوتر السطحي على السطح الفاصل بين قطرة الزئبق والمحلول المحيط بها مما يجعل سطح القطرة متجانسا.

ومثال ذلك إرجاع شوارد باستخدام مسرى الزئبق في حين يكون من الصعب إيجاد شروط ملائمة لإرجاعها على مسار صلبة.

من أجل فهم التحليل الفولط أمبير ومتري ، نأخذ مثالا على ذلك محلول يحتوي على أيونات الرصاص pb^{2+}

فانن **نحصل على المنحني البولاروغرافي التالي** :



الشكل (٢-٧) : المنحني البولاروغرافي.

هذا الرسم هو رسم بياني حصلنا عليه نتيجة مرور التيار الكهربائي المتدفق على المسرى الزئبقي القطار عند تطبيق مسح كموني على المحلول الحاوي على أيونات الرصاص في وسط كهرليت غير فعال من(0.1M)KCl

ويسمى بالمنحني البولاروغرافي ، نلاحظ في الرسم أربع مناطق مميزة:

١. **المنطقة A** : اذ يكون الكمون المطبق غير كافي لا رجاع شوارد pb^{2+} ولا يوجد أية تفاعلات كهروكيميائية على المسرى ولا يلاحظ وجود تيار .

٢. **المنطقة B** : نلاحظ صعود الرسم حيث يصبح الكمون المطبق قريبا من بداية كمون الارجاع للأيون pb^{2+} ، اذ يحدث التفاعل التالي :

$$pb^{2+} + 2\,e^{-} \leftrightarrow pb\,(Hg)$$

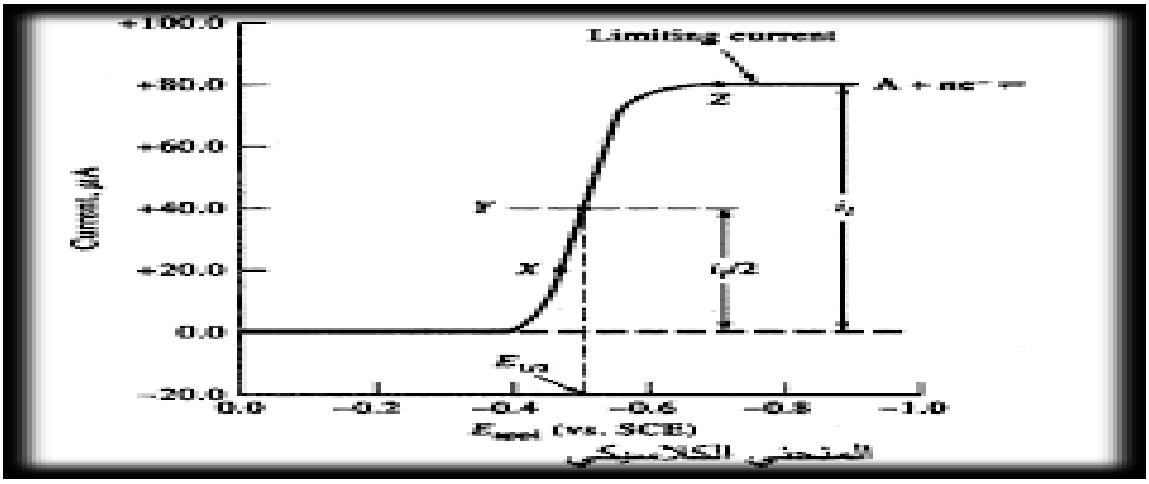
وبدأ التيار بالزيادة ونلاحظ ظهور القمة لأن أيونات pb^{2+} ترجع على سطح المسرى حيث أنها تنتشر من وسط المحلول الى سطح المسرى ويرجع على سطحه ، ونتيجة هذه الحركة تتشكل طبقة النفوذ التي تتناسب مع تركيز المحلول .

٣. **المنطقة C** : نلاحظ انحدار التيار حيث يتناقص تركيز أيونات pb^{2+} في طبقة المحلول القريبة من المستوى ، أي أن المحلول يصبح فقيرا بأيونات pb^{2+} .

٤. **المنطقة D** : تكون أيونات pb^{2+} قد أرجعت بأكملها ولم يبق في المحلول أيونات pb^{2+} .

يعكس المنحني البولاروغرافي العلاقة بين شدة التيار الحاصل والكمون المطبق على الخلية الكهروكيميائية.

وتوجد عدة أنواع من المنحنيات الناتجة عن عملية التحليل ، نذكر منها : **المنحنيات الكلاسيكية والمنحنيات التفاضلية والمنحنيات النبضية** .... الخ



الشكل (٢-٨) : المنحني البولاروغرافي الكلاسيكي.

يعد **كمون نصف الموجة** $E_{1/2}$ميزة هامة وهو يقابل نصف تيار النفوذ الحدي $i_{d1/2}$ وهو مميز لكل عنصر لذا يستخدم في **التحديد النوعي**

.

ويعطى كمون نصف الموجة بالعلاقة التالية :

$$E_{1/2} = E^{\circ} + \frac{\Theta}{n}\log\frac{\delta 4.D4}{D.\delta_a}$$

حيث أن θ-ثابت يتعلق بدرجة الحرارة يساوي $\frac{2.3.R.T}{F}$

δ_a-سماكة طبقة النفوذ في المحلول .

δ_4-سماكة طبقة النفوذ في الزئبق .

D- معامل النفوذ الشاردة في المحلول .

D_4 معامل النفوذ للشاردة في الزئبق .

اعتمادا على العلاقة السابقة فإننا نلاحظ ببساطة أن $E_{1/2}$ لا علاقة لها بالكمية وأنها تتعلق بالنوعية فقط

كما أن **تيار النفوذ** يتناسب مع تركيز المادة المراد تحليلها والذي يستخدم في التحديد الكمي و يعطى بالعلاقة التالية :

$$i_d = 605.n.D^{1/2}.m^{2/3}.\tau^{1/6}.C$$

حيث أن m : كمية الزئبق المتساقطة في واحدة الزمن وتعطى بـ $mg.sec^{-1}$.

و τ- الزمن المستغرق بين قطرتين متتاليتين .

C- التركيز للشاردة المدروسة (عدد الميلي مولات في الليتر).

D- معامل الانتشار للأيون ($Cm^2.sec^{-1}$)

i_d- تيار الانتشار (μA)

605 – ثابت يتضمن π وثابت فاراداي وكثافة الزئبق

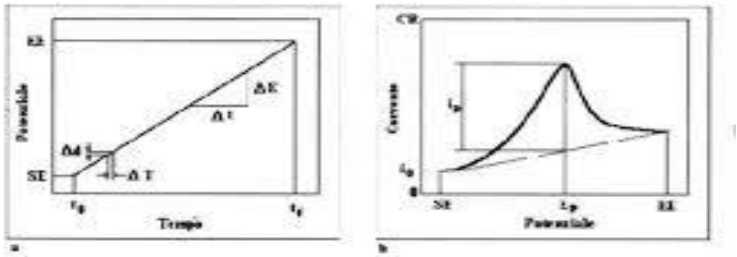
إن τ, m, D, a ثوابت ضمن شروط التحليل الثابتة لذا يمكن الاستعاضة عن هذه الحدود بالثابت K الذي يعطى بالعلاقة التالية :

$$k = 605.n.D^{1/2}.m^{2/3}, \tau^{1/6}$$

بتعويض K من العلاقة الأخيرة في العلاقة السابقة نحصل على العلاقة العامة والمعروفة لتيار النفوذ الإشباعي : $(i_d = KC)$

٢-٢تقانات التحليل الفولط أمبيرومتري :

١. **التحليل الفولط أمبيرومتري بالمسح السريع** : تعد هذه التقانة من أبسط التقانات وحساسيتها محدودة وحد الكشف لها mg l / حيث أنه يطبق على المسرى الكاشف (العامل) مسح كموني سريع يتغير بشكل خطي مع الزمن .

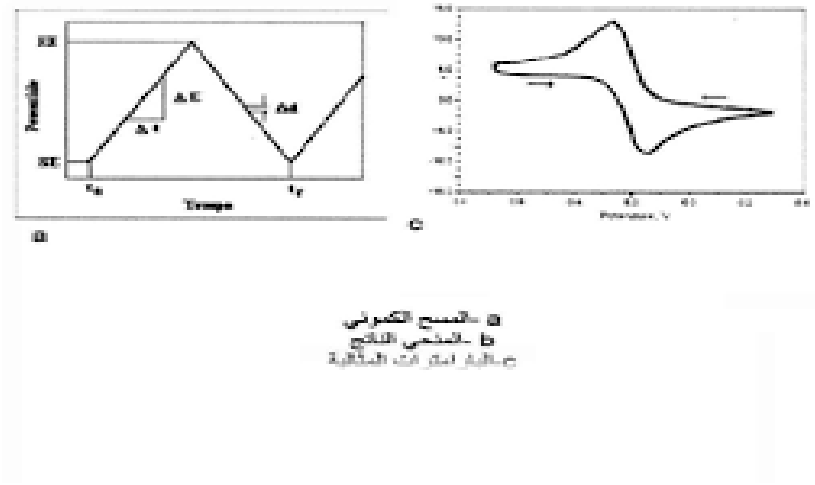


a -المسح الكموني
b -المنحني الناتج
c-تيار امترات المتأنية

الشكل (٢- ٩):المسح السريع.

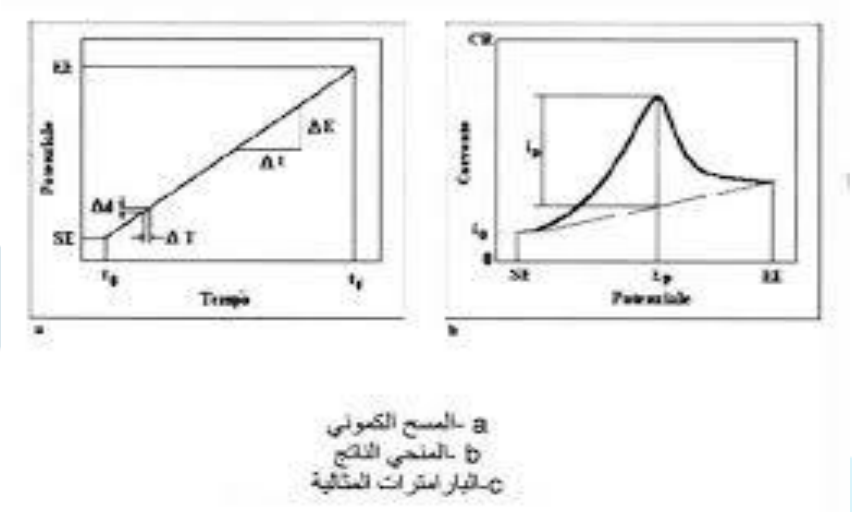
٢. **التحليل الفولط أمبيرومتري الدوري** : المسح الكموني يطبق بشكل دوري على المسرى الكاشف والحساسية تكون أيضا محدودة

.



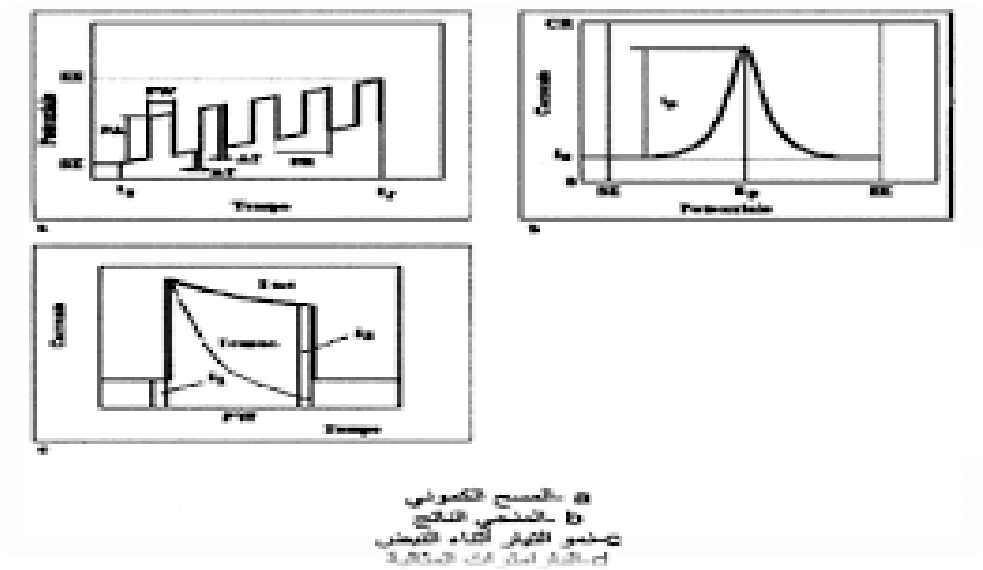
الشكل (٢-١٠) : المسح الدوري.

٣. **التحليل الفولط أمبيرومتري التدريجي** : يتم في هذه التقانة تطبيق المسح الكموني على شكل خطوات متدرجة ومنتظمة على المسرى الكاشف .



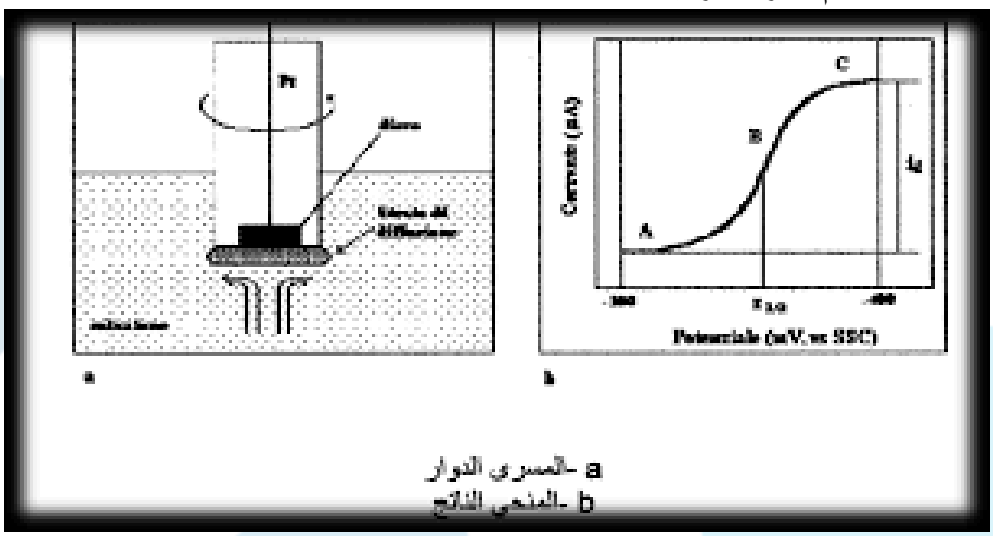
الشكل (٢-١١) : المسح التدريجي .

٤. **التحليل الفولط أمبيرومتري النبضي التفاضلي**: تطبق في هذه التقانة نبضات ثابتة بشكل دوري وذلك أثناء عملية المسح الكموني الخطي ويتم تحسين الإشارة الناتجة بسبب التخلص من تيار الهجرة. تعطي هذه التقانة حساسية جيدة وحد كشف يتراوح بين 10 – 100 µg/l



الشكل (٢-١٢) : المسح التفاضلي.

٥. **التحليل الفولط أمبيرومتري الهيدرو ديناميكي** : تختلف هذه الطريقة عن الطرائق السابقة بأن المحلول المدروس يكون متحركا وذلك باستخدام مسرى القرص الدوار



الشكل (٢-١٣) : المسح الهيدرو ديناميكي .

٢-٣العوامل المؤثرة في التحليل :

a)**تأثير الأكسجين المذاب في المحلول** : ان جزيئات الأكسجين المنحلة ترجع على المهبط أثناء التحليل على مرحلتين :

في المرحلة الأولى : يجري فيها تحول الأكسجين الى الماء الأكسجيني وذلك عند كمون 0.1V -

$$O_2 + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2O_2$$

وفي المرحلة الثانية: يتحول فيها الماء الأكسجيني الى الماء وذلك عند 0.9 V –

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow 2H_2O$$

وهذا يشير الى أن الأكسجين المذاب يتدخل في تحديد الأيونات حيث أننا لا نحصل على الأمواج البولاروغرافية العائدة الى ارجاع أيونات المعدن المدروس فقط وانما على أمواج عائدة لإرجاع الأكسجين ، مما يعرقل عملية التحليل ، لذا يجب التخلص منه قبل البدء بعملية التحليل حيث أننا نقوم بقرقرة غاز النتروجين في محلول الخلية قبل البدء بالتحليل .

b)**تأثير المسرى** : المادة المصنوع منها (مادة المسرى تؤثر في كمون بداية الأكسدة وكمون بداية الارجاع للمواد المختلفة) – مساحة سطحه (كلما زادت مساحة سطحه زاد تيار النفوذ الاشباعي بالقيمة المطلقة – الشكل الهندسي للمسرى (كلما كان سطح المسرى أكثر تناظرا كان توزع الشحنات على سطحه أكثر انتظاما ويقلل من ظهور الرؤوس المدببة التي تجعل السطح الفعال للمسرى أقل بكثير من سطحه الحقيقي نتيجة التوزع غير المنتظم للشحنات على سطح المسرى – نعومة سطح المسرى (لها تأثير كبير في المنحنيات حيث يلاحظ تحول بعض الثنائيات اللاعكوسة الى ثنائيات عكوسه لعل أهم سبب أن السطح الحقيقي للمسرى الخشن أكبر من سطحه الظاهري .

c) **تأثير درجة الحرارة :** تؤدي زيادة درجة الحرارة الى زيادة حركية الأيونات ونقصان لزوجة المحلول وهذا يزيد من قيمة تيار النفوذ الاشباعي .

d) **تأثير الادمصاص**: يؤدي ادمصاص بعض المواد على سطح المسرى الى نقصان السطح الفعال لهذا المسرى وتخميل التفاعلات الكيميائية مما يؤدي الى نقصان قيم تيار النفوذ الاشباعي.

٢-٤ جهاز التحليل الاستقطابي: يتكون من ثلاثة أجزاء رئيسية:

A. الخلية البولاروغرافية .
B. مثبت الكمون .
C. جهاز PC مع البرامج التطبيقية .

تمثل الخلية البولاروغرافية بوتقة من الزجاج وتحوي ثلاثة مساري :

١. المسرى الكاشف وهو أنبوب شعري مرتبط بخزان زئبقي .
٢. المسرى المقارن ويكون كمونه ثابتا .
٣. المسرى المساعد وهو سلك من البلاتين .

كما أنه يدخل فيها أنبوب لقرقرة النتروجين .

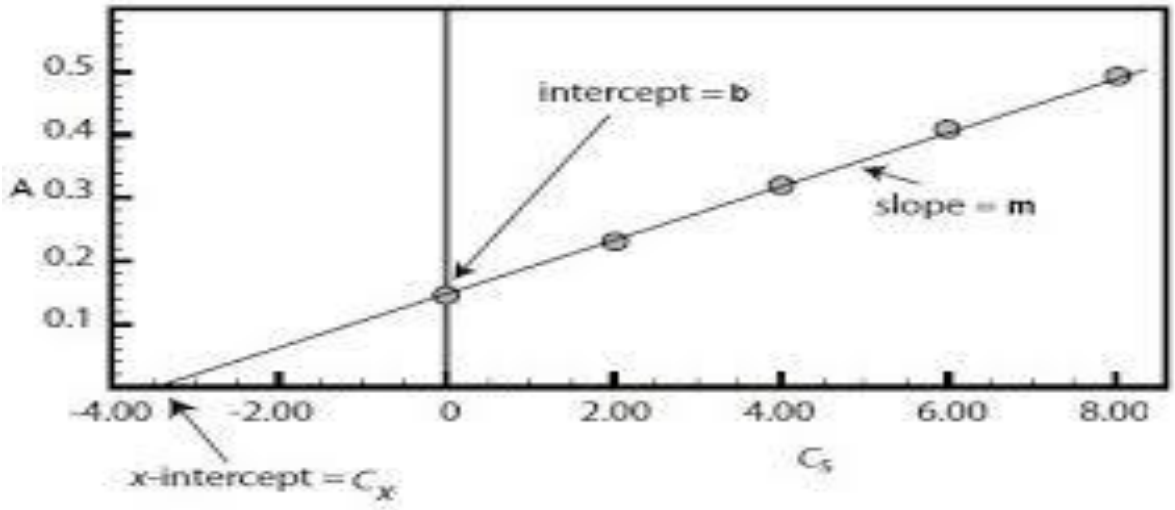
٢-٥خطوات التحليل الاستقطابي :

١) معالجة العينة وتجهيزها للتحليل .
٢) إضافة الكهرليت المساعد .
٣) قرقرة النتروجين داخل المحلول .
٤) اجراء عملية المسح الكموني .
٥) إضافة المحلول القياسي .
٦) اجراء عملية المسح الكموني على المحلول بعد كل إضافة من المحلول القياسي وإظهار النتائج .
٧) اجراء القياسات لكل ارتفاعات القمم والموجات الاستقطابية .
٨) اظهار الرسوم البيانية (البولاروغرام) .
٩) قراءة التركيز المجهول .

٢-٦ استخدام هذه الطريقة لإجراء تحديد كمي لعينة مجهولة:

توجد عدة طرائق ، أهمها :

A. **طريقة الإضافات القياسية** : تضاف عدة محاليل قياسية تحوي تراكيز متتالية : C_1, C_2, C_3, C_4 , الى العينة المجهولة التركيز C_x ، ثم يقاس شدة تيار النفوذ الاشباعي i_d بعد كل إضافة وتمثل القيم الناتجة بيانيا $i_d = f(C_i)$ فنحصل على خط مستقيم يقطع محور العينات و امتداده يقطع محور السينات في الجهة السالبة ونقطة تقاطعه مع هذا المحور يمثل تركيز المادة المجهولة C_x بالقيمة المطلقة .

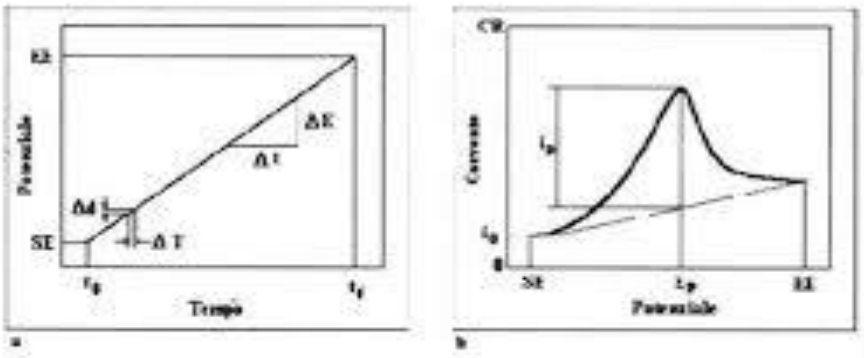


الشكل (٢-١٤) : المنحني العياري بالإضافات القياسية.

B. **الطريقة الحسابية (المقارنة)** : يقاس شدة تيار النفوذ الاشباعي $i_{d(st)}$ لمحلول عياري تركيزه معروف C_{st} ، ثم يقاس شدة تيار النفوذ الاشباعي $i_{d(x)}$ للمحلول المجهول التركيز C_x ويتم حسابه من العلاقة التالية :

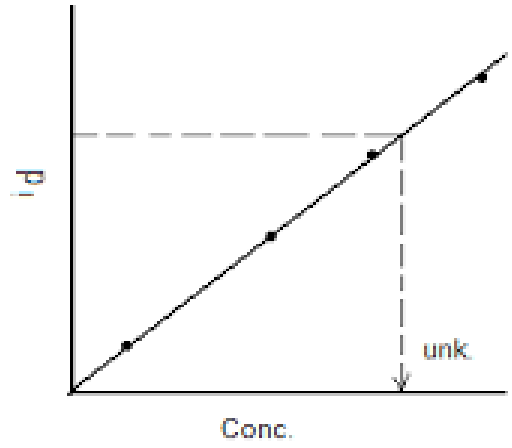
$$C_x = C_{st}\frac{i_{d(x)}}{i_{d(st)}}$$

C. **طريقة المنحني القياسي** : تحضر سلسلة من المحاليل القياسية : ..... $St_1 , St_2 , St_3 , St_4 ,$ تحوي تراكيز متتالية : $C_1 , C_2 , C_3 , C_4 ,$ .... من المادة المدروسة ، ثم تقاس شدة تيار النفوذ الاشباعي لكل منها : ..... $i_{d(1)} , i_{d(2)} , i_{d(3)} , i_{d(4)} ,$ وتمثل القيم الناتجة بيانيا فنحصل على خط مستقيم يمر من مبدأ الاحداثيات، ثم نقيس شدة تيار النفوذ الاشباعي للمحلول المجهول التركيز $i_{d(x)}$ ونسقط القيمة الناتجة على الخط المستقيم ومن ثم على محور التراكيز ونحدد التركيز المقابل الذي يمثل تركيز المادة المجهولة C_x



a ـالمسح الكموني
b ـالمنحني الناتج
c ـاقيار امترات المثالية

Conc. ppm	id MA
1	0.1
2	0.2
3	0.3
4	0.4
5	0.5
unk.	0.32



الشكل (٢-١٥) : المنحني القياسي للمادة المدروسة.

٢-٧تطبيقات طرائق التحليل الاستقطابية:

يمكن القول بشكل عام أن أي مادة يقع جهد (كمون) نصف موجتها ضمن مجال جهد قطب الزئبق المتساقط يمكن تقديرها بالتحليل الاستقطابي .

٢-٧-١ تستخدم هذه الطرائق لتقدير الكثير من المركبات غير العضوية :

حيث ترجع أغلب:

a)**أيونات الفلزات** ..... Cu^{2+} , pb^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+}عند قطب الزئبق المتساقط الى حالة تأكسدية منخفضة.

b)كما أن هناك العديد من **الأيونات السالبة غير العضوية** ، مثل : اليودات IO_3^- والبرومات BrO_3^- والكرومات الثنائي $Cr_2O_7^{2-}$ والكبريتيت SO_3^{2-} والفوق يودات IO_4^- ، التي ترجع عند قطب الزئبق المتساقط وتعطي موجات مهبطيه .

c) بالإضافة لذلك يوجد العديد من **الجزيئات غير العضوية** ، مثل : بعض الأكاسيد الكبريت SO_x والنتروجين NO_x والأكسجين O_2 والماء H_2O والتي يمكن تحليلها باستخدام هذه الطريقة .

d)ويمكن تحليل بعض **الأيونات السالبة غير العضوية** ، مثل : الهاليدات X والكبريتيد S^{2-} والثيوسيانات SCN^- والسيانيد CN^- عن طريق تفاعلها مع أيونات الزئبق Hg^{2+} لتكون مركبات معقدة أو رواسب .

في هذه الحالة يكون تفاعل أكسدة الزئبق حسب المعادلة التالية:

$$2Hg + 2Cl^- \leftrightarrow Hg_2Cl_2 + 2e^-$$

$$Hg + 2S_2O_3^{2-} \leftrightarrow Hg(S_2O_3)_2^{2-} + 2e^-$$

ويعتمد تيار الانتشار الناتج على أكسدة الزئبق تحت هذه الظروف على انتشار هذه الأيونات السالبة من وسط المحلول الى سطح المسرى، ولهذا السبب نجد **أن مقدار تيار الانتشار يتناسب طرديا مع تركيز الأيون السالب على الرغم من أنه لا يحدث أكسدة للأيون السالب (علل ذلك)** الا أنه يعمل على تسهيل أكسدة الزئبق بحيث يتأكسد عند جهد أكثر سالبيه مقارنة بحالة عدم وجود الأيون السالب وكلما كان ملح الأيون السالب مع الزئبق أكثر ثباتا كلما انزاح جهد أكسدة الزئبق الى الاتجاه الأكثر سالبيه .

٢-٧-٢ **تحديد الكثير من المركبات العضوية: التي** تحتوي على مجموعات قابلة للأكسدة أو الارجاع عند سطح مسرى الزئبق المتساقط، يمكن تحليلها باستخدام هذه الطريقة، **مثل: المركبات الكربونيلية** وبعض **الحموض الكربوكسيلية** ومعظم **مركبات النتروجين** التي ترجع على سطح الزئبق المتساقط وتجدر الإشارة الى أن **تفاعلات المركبات العضوية** بشكل عام أبطأ وأكثر تعقيدا ، كما أن غالبيتها غير عكسية مقارنة مع تفاعلات المركبات غير العضوية .

يوجد العديد من المركبات العضوية التي لا تتأكسد على سطح قطب الزئبق المتساقط وانما تجعل جهد أكسدة الزئبق أكثر سالبيه نتيجة لتكوين مركبات ثابتة مع الزئبق مما يجعل عملية أكسدته أكثر سهولة (**علل ذلك**).

ومن أمثلة هذه المركبات العضوية بعض **الأمينات والثيولات** وبعض المركبات الحلقية غير المتجانسة .

تنطلق الأهمية الكبيرة لتحليل المركبات العضوية باستخدام التحليل الاستقطابي:

١-من **ارتباطها الوثيق بالصناعات الدوائية**، حيث أن هنالك انتشارا واسعا لتطبيقات التحاليل الدوائية اما من حيث مراقبة **الجودة الدوائية** أو من حيث مراقبة **سير المادة الفعالة الدوائية** في الدم والبلاسما والبول .....الخ تطبق المراقبة الدوائية بشكل واسع **بتحديد المادة الفعالة الدوائية** الموجودة في المستحضر الدوائي (مضغوطات – شراب – نقط .....الخ).

٢-يمتاز التحليل الاستقطابي بميزة هامة هي أنه **لا يقوم بتخريب بنية المادة المحللة**، اذ أن مبدأ هذا التحليل في المواد العضوية هو حصول عملية أكسدة أو ارجاع على المسرى الكاشف (العامل) لإحدى الزمر الوظيفية العضوية مثل الزمر الهيدروكربونية غير المشبعة (زمرة الكربونيل C=O)، الزمر الهيدروكربونية المهلجنة -C-X ، زمرة البيروكسو -O-O- ، الزمر الآزوتية -C=N- ، $-NO_2$ ، NO ، الزمر الكبريتية -SH , -S-S- ، المركبات العضوية الحاوية على عناصر ، مثل : As , Se , B , Si , P معقدات المواد العضوية مع المعادن ...الخ

٣-وبالتالي **مفتاح النجاح لتحليل أي مادة عضوية أو دوائية** يكمن في معرفة الزمر الوظيفية الفعالة ضمن جزيئاتها ودراسة إمكانية أكسدتها أو ارجاعها كهر كيميائيا على مسرى كاشف مناسب و بكهرليت مناسب ووسط مناسب .

والجدول (٢-١) : يبين بعض الأمثلة على تطبيقات التحليل الاستقطابي .

العنصر أو المركب	نوع العينة

النحاس والرصاص والقصدير والزنك	المواد الغذائية
النحاس والرصاص والنيكل والكوبالت	الحديد الصلب
المولبيديوم والجرمانيوم والزرنيخ والأنتيموني	الخامات والمعادن
الفلزات الانتقالية	الأملاح النقية
الكبريت الحر	البترول
المضادات الحيوية	سوائل جسم الانسان
فيتامين C	الخضروات والفواكه والأدوية
الأكسجين	مياه البحر والآبار والغازات

٢-٨ سلبيات التحليل الاستقطابي :

يتضمن التحليل الاستقطابي سلبيتين رئيسيتين:

٢-٨-١ السلبية الأولى:

إن استخدام تيار ترسيب أكبر من تيار النفوذ الإشباعي بالقيمة المطلقة يؤدي إلى صرف جزء من التيار على إرجاع المحل أو البروتون مما يسبب نقصان في كمية المعدن المترسب نتيجة لانطلاق الفقاعات الغازية من على سطح المسرى .

وإن استخدام تيار ترسيب أقل من تيار النفوذ الإشباعي بالقيمة المطلقة يجعل الكمية المترسبة على المسرى لا تتناسب مع التركيز مما يفقد الطريقة جوهرها.

ولذا فإن هذه الطريقة أقل دقة وحساسية إذا ما قورنت بالتحليل الفولط أمبير ومتري التراكمي في كمون ثابت.

٢-٨-٢ السلبية الثانية:

لنفرض أن كمون أكسدة الكوبالت وكمون أكسدة النيكل متقاربان جدا ، فهذا سيؤدي إلى ظهور قمة واحدة تدل على أكسدة مجموع الكتل والكوبالت .

بينما يمكن تحديد كل من النيكل والكوبالت بالتحليل الفولط أمبير ومتري التراكمي في كمون ثابت حيث نطبق كمون يوافق ترسيب النيكل خلال الزمن الثابت في المرة الأولى.

فنحصل على قمة مصعديه تدلنا على النيكل ثم نطبق كمونا للترسيب يوافق ترسيب كل من النيكل والكوبالت خلال الزمن الثابت .

ونحصل على قمة مصعديه تدلنا على مجموع النيكل الكوبالت وبطرح كمية النيكل من المجموع نحصل على كمية الكوبالت .

فإذا رسمنا المنحنيات الفولط أمبير ومترية المصعدية للراسب حصلنا على **قمتين** الأولى تدلنا على النيكل والثانية تدلنا على الكوبالت انظر الشكل التالي :

الشكل (٢-١٦) : المنحني الفولط أمبير ومتري المصعدي للنيكل والكوبالت .

- الأسئلة –

١- عدد الخصائص المميزة للخلية المستخدمة في التحليل الفولط أمبير ومتري .

٢- لماذا يلزم تركيز عالي من الكهرليت المساعد عند اجراء السمح البولاروغرافي .

٣- عدد العوامل التي تؤثر على المنحني البولاروغرافي .

٤- علل سبب إضافة المواد الفعالة سطحيا لمحلول الخلية وطرد الأكسجين المنحل قبل اجراء عملية التحليل .

٥- ما هو الاختلاف الأساسي بين طريقة التحليل الفولط أمبير ومترية والاستقطابية .

٦- ما هو مبدأ طريقة التحليل الفولط أمبير ومترية ؟ وبأي شيء تتعلق الحساسية العالية ؟

٧- كيف يتم تقدير تراكيز الأيونات المدروسة حسابيا وبيانيا ؟ وأيهما أكثر صحة ؟

٨- عند تحليل مزيج من الأيونات التالية : Cu^{2+} , Ag^{+} , AS^{3+} بطريقة التحليل الفولط أمبير ومترية باستخدام مسرى من البلاتين وجد أنها تتأكسد حسب التسلسل المذكور وكان تيار النفوذ من اليمين الى اليسار 40 ميكرو أمبير و 60 أمبير و 120 أمبير وبفرض أن ثوابت النفوذ لكل منها متساوية وتساوي 0.1 والمطلوب :

a) اكتب المعادلات الكهروكيميائية الحاصلة .

b) احسب تركيز الأيونات الموجودة في المزيج .

c) ارسم المنحنيات الفولط أمبير ومترية الناتجة .

d) كيف تحدد النوعية والكمية لهذه الأيونات اعتمادا على هذه المنحنيات الحاصلة ؟

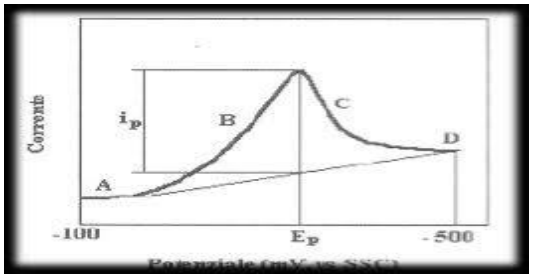
٩- ما هو المبدأ العام لطريقة كارل فيشر ، موضحا ذلك بالمعادلة الازمة .

١٠- ما هي المكونات الأساسية للخلية البولاروغرافية ؟

١١- وضح أهمية تحليل المركبات العضوية بالتحليل الاستقطابي .

١٢- يعتبر الأكسجين المذاب في المحلول احدى العوامل المؤثرة في التحليل الاستقطابي ، وضح ذلك بالمعادلات الازمة .

١٣- عند مرور تيار الكهربائي متدفق على المسرى الزئبقي القطار وعند تطبيق مسح كموني على المحلول الحاوي على أيونات الرصاص في وسط كهرليت غير فعال من(KCl(0.1M فان المنحني البولاروغرافي يكون ممثلا بالشكل :



ماذا تتضمن النقاط A , B , C , d الموجودة على هذا الشكل .

١٤- أجب بكلمة صح أو خطأ ، ثم صحح العبارة الخاطئة :

a) تستخدم طريقة كارل فيشر لتحديد ماء الرطوبة .

b) تعتبر التداخلات من بعض مكونات الأغذية احدى مصادر الخطأ في المعايرة بطريقة كارل فيشر .

c) كلما زادت مساحة سطحه زاد تيار النفوذ الاشباعي بالقيمة المطلقة .

d) يمتاز التحليل الاستقطابي بميزة هامة هي أنه **لا يقوم بتخريب بنية المادة المحللة** .

e) **يتضمن التحليل الفولط أمبيرومتري النبضي التفاضلي**: بتطبيق نبضات ثابتة بشكل دوري وذلك أثناء عملية المسح الكموني الخطي .

١٥- فسر علميا كل مما يلي :

a) يجب أن تحوي خلية كارل على مادة مجففة للرطوبة .

b) يجب طرد الأكسجين من العينة المرد قياسها بالتحليل الاستقطابي بوساطة تيار من غاز خامل .

c) تؤدي زيادة درجة الحرارة الى زيادة قيمة تيار النفوذ الاشباعي i_d .

d) أن مقدار تيار الانتشار يتناسب طرديا مع تركيز الأيون السالب على الرغم من أنه لا يحدث أكسدة للأيون السالب .

e) يؤدي ادمصاص بعض المواد على سطح المسرى الى نقصان قيم تيار النفوذ الاشباعي i_d .

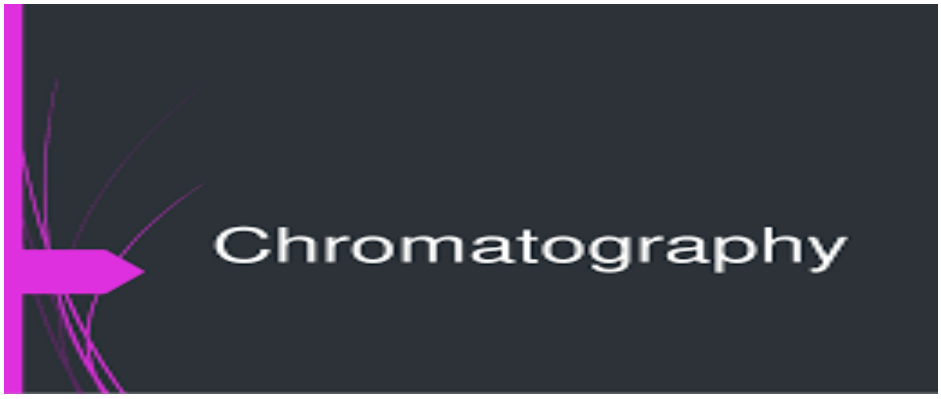
الفصل الثالث

أنواع الطرائق الكروماتوغرافية

Kinds of chromatographic Methods

هناك العديد من الوسائل التي تستخدم لتصنيف الطرائق الكروماتوغرافية إلا أن أغلبها يعتمد على نوع الطور المتحرك ونوع الطور الثابت، فمثلا مسمى الكروماتوغرافيا السائلة – الصلبة يعني أن الطور المتحرك هو السائل وهو الذي يسمى أولا ثم يليه الطور الثابت وهكذا.

كما يمكن تقسيم الكروماتوغرافيا بناء على ميكانيكية أو كيفية توزيع المواد المراد فصلها بين الطورين ، فمثلا هناك الكروماتوغرافيا الامتزازية والتجزيئية والتبادلية والمنخلية



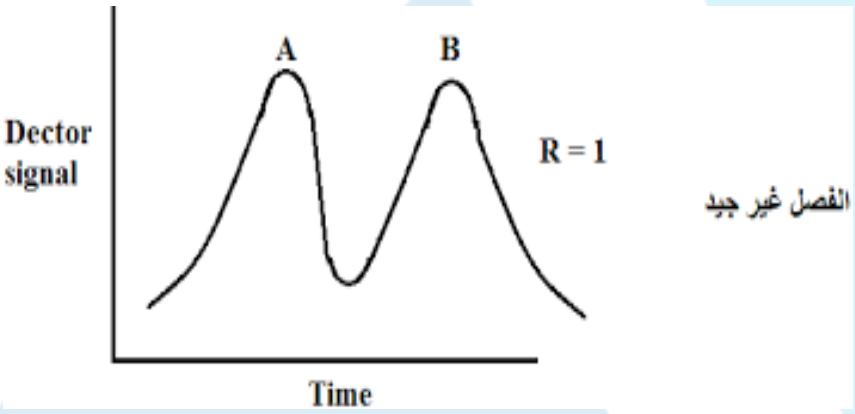
٣-١ المعاملات الأساسية في الكروماتوغرافيا

Basic Quantities in Chromatography

سنوضح في هذه الفقرة بعض المفاهيم الأساسية المتعلقة بعملية الفصل الكروماتوغرافي، والرحلان الكهربائي، بشكل عام، وفقا للنظرية الصفائحية، والنظرية الحركية. وسنتعرف على أهم المقادير الأساسية المرتبطة بالتفريق، والانتشار، إضافة إلى مفهوم كل من زمن الاحتفاظ، وحجم الاحتفاظ، كما سنوضح أهم الشروط التي تؤدي إلى زيادة كفاءة العمود الكروماتوغرافي في عملية الفصل.

٣-١-١ فعالية الفصل Efficiency of Separation

تتعلق عملية فصل المركبات بوساطة الكروماتوغرافيا بعاملين أساسيين، أحدهما يمثل الاختلاف في زمن التملص (الاستبقاء) (elution time) بين المناطق، فكلما كان الفاصل الزمني أطول، كان فصل المركبات أفضل. وثانيهما ينحصر في عرض القمم (peaks)، فكلما كانت القمم أعرض، كانت عملية الفصل أسوأ.



الشكل (٣-١) : فصل مزيج من مادتين.

٣-١-٢ التفريق (التباين) Resolution

تبدي المادة المذابة المتحركة عبر العمود الكروماتوغرافي انتشاراً على شكل تابع غوص ذي انحراف قياسي σ. كلما كان تغلغل المادة المذابة عبر العمود كبيراً، أصبحت العصابة أو القمة أكثر عرضاً.

تتعلق القياسات العامة لعرض القمة بما يلي:

(1) **النطاق (المسافة)** $w_{1/2}$ المقيس عند منتصف طول القمة، الذي تساوي نصف ارتفاع قمة العصابة،

(2) **قيمة** w، التي تمثل المسافة بين نقطتي تلاقي المماسين المنحدرين على العصابة.

يعبر عن منحني تابع غوص بالعلاقة التالية:

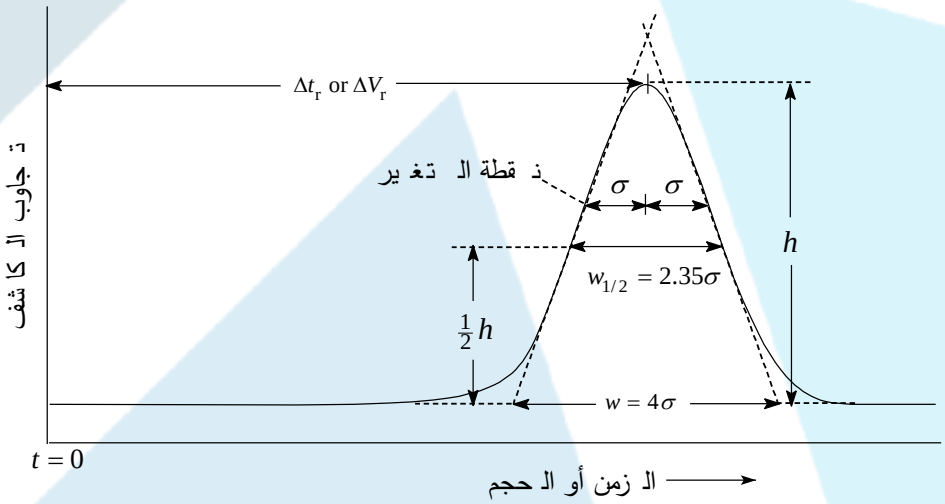
$$Y = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}\ e^{-(x-\mu)2/2\sigma^2}$$ يمكن من خلال هذه العلاقة اظهار أن :

$$W = 4\sigma \ , \ w_{1/2} = 2.35\,\sigma$$

ويمكن التعبير عن تفريق عصابتين إحداهما عن الأخرى في الكروماتوغرافيا بالعلاقة التالية:

$$(\text{resolution}) = \frac{\Delta t_r}{w_{av}} = \frac{\Delta V_r}{w_{av}} \qquad (١)$$

حيث تمثل Δt_r أو ΔV_r المسافة الفاصلة بين عصابتين (في واحدة الزمن أو الحجم)، أما w_{av} فتمثل العرض المتوسط للعصابتين في واحدة متوافقة إن العرض المقيس عند القاعدة موضح في الشكل (٣-٢) يوضح هذا الشكل تداخل عصابتين بدرجات مختلفة للتفريق. فمن أجل التحليل الكمي للفصل يكون التفريق أكبر من 1.5.



الشكل (٣-٢) : توضيح كيفية قياس w و $w_{1/2}$ من الكروماتوغرام على شكل تابع غوص مثالي .

مثال: تتمتع العصابة ذات زمن امتلاص 407 sec بعرض عند القاعدة مساوٍ 13 s. أما العصابة المجاورة المنتشرة عند فاصل زمني 424 s فتتمتع بعرض مساوٍ 16 s. المطلوب تحديد التفريق بين هاتين العصابتين:

الحل:

$$(\text{resolution}) = \frac{\Delta t_r}{w_{av}} = \frac{424-407}{\frac{1}{2}(13+16)} = 1.17$$

٣-١-٣ الانتشار Diffusion

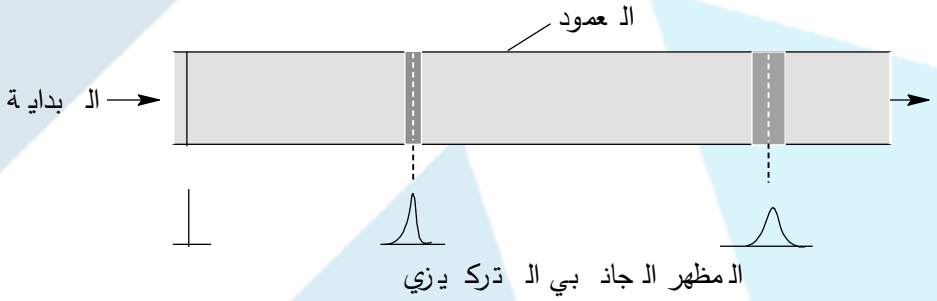
تزداد قمة المادة المذابة من حيث العرض في أثناء حركتها عبر العمود الكروماتوغرافي. وتحقق القمة الضيقة (الحادة) جدا، المطبقة عند مدخل العمود، في الحالة المثالية، تابع غوص بعد خروجها من العمود الكروماتوغرافي (الشكل ٣-٣) وفي حالات أقل مثاليةً، تصبح القمة غير متناظرة .

يُعدّ الانتشار أحد الأسباب الأساسية لتعريض القمة.

ويمثل **معامل الانتشار** (diffusion coefficient) مقياساً للسرعة التي تتحرك بها العينة بصورة عشوائية، من منطقة ذات تركيز مرتفع إلى منطقة ذات تركيز منخفض. ان الانتشار التلقائي للمادة المذابة يوضح عبر مستوٍ ذي تدرج تركيزي مساو dc/dx. يُطلق على عدد المولات التي تَعبُر كل متر مربع في الثانية اسم التدفق (flux) ويُرمز إليه بالرمز J، ويتناسب مع التدرج التركيزي:

$$\text{flux}\left(\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}}\right) = J = -D\frac{dc}{dx}$$

يُدعى ثابت التناسب (D) معامل الانتشار (diffusion coefficient). والإشارة السالبة ضرورية، لأن التدفق الصافي يحدث من منطقة ذات تركيز مرتفع إلى منطقة ذات تركيز منخفض. حيث نُلاحظ أن الانتشار في السوائل أبطأ بـ 10^4 مرات من الانتشار في الغازات.



الشكل(٣-٣):تَعرُّض الشكل البدائي لعصابة المادة المنحلة، خلال تحركها عبر العمود الكروماتوغرافي.

بمقارنة العلاقات السابقة نلاحظ أن الانحراف القياسي للعصابة يأخذ العلاقة :

$$\sigma = \sqrt{2Dt} \qquad (٢)$$

٣-١-٤ارتفاع الصفائح: قياس فعالية العمود

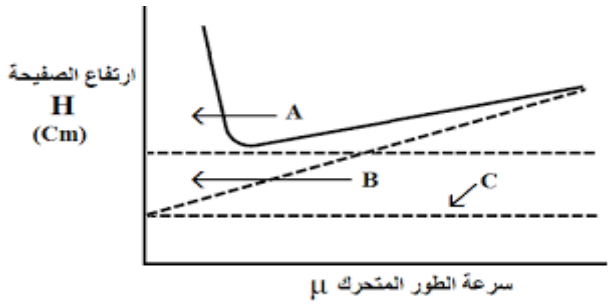
Plate Height: A measure of Column Efficiency

تبين العلاقة الأخيرة أن الانحراف القياسي الناشئ عن امتداد قمة الانتشار يساوي $\sqrt{2Dt}$. فإذا تحركت المادة المذابة على مسافة x بسرعة تدفق خطي u_x (m/s)، فإن الزمن اللازم لعبور العمود يساوي $t = a/u_x$. ومن ثم فإن:

$$\sigma^2 = 2Dt = 2D\frac{x}{u_x} = \left(\frac{2D}{u_x}\right)x = Hx$$

H = ارتفاع الصفيحة

ارتفاع الصفيحة : $H = \sigma^2 / x$ (٣)



الشكل (٣-٤) : العلاقة بين ارتفاع الصفيحة وسرعة الطور المتحرك .

يمكن تحسين قدرة العمود على فصل المركبات في المزائج بوساطة تقليل ارتفاع الصفيحة. نلاحظ أن العمود الفعال يتمتع بصفائح نظرية أكثر مما هو عند العمود غير الفعال. وتمتلك المواد المذابة المختلفة التي تعبر العمود نفسه ارتفاعات صفائحية مختلفة، لأنها تمتلك معاملات انتشار مختلفة. حيث يتأرجح ارتفاع الصفيحة من ~0.1 mm إلى 1 mm في الكروماتوغرافيا الغازية، بينما يبلغ حوالي 10 µm ~ في طريقة كروماتوغرافيا السائلة، و 1µm> في الرحلان الكهربائي الشعري .

يمثل ارتفاع الصفيحة الطول أو المسافة σ^2 / x، حيث σ الانحراف القياسي لقمة غوص الممثلة في الشكل (٣-٢)، x المسافة المقطوعة عبر العمود. فمن أجل المادة المذابة المتملصة من العمود ذي الطول L، يمثل عدد الصفائح النظرية (N)، في داخل العمود، الطول L مقسوما على ارتفاع الصفيحة:

$$N = \frac{L}{H} = \frac{Lx}{\sigma^2} = \frac{L^2}{\sigma^2} = \frac{16L^2}{w^2} \quad (٤)$$

لأن $x = L$ و $\sigma = w/4$. في هذه العبارة تأخذ w واحدة الطول، وعدد الصفائح بدون واحدة. وإذا عبرنا عن L و w (أو σ) بواحدة الزمن بدلا من الطول، فإن N أيضاً يتمثل بدون واحدة . ويمكن بالتالي استنتاج العبارة الأكثر ملاءمة من أجل N بالشكل الآتي:

$$N = \frac{16t_r^2}{w^2} = \left(\frac{t_r^2}{\sigma^2}\right) \qquad (٥)$$

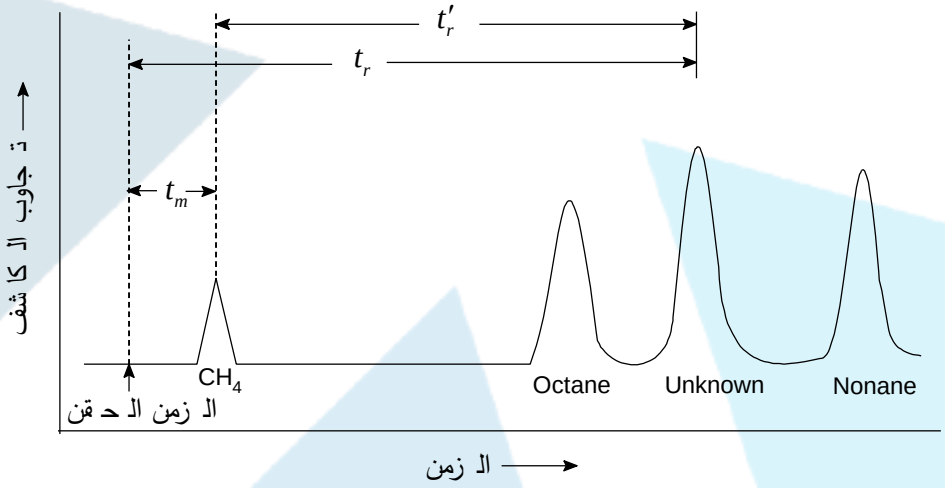
مثال: **تحديد عدد الصفائح**: إن زمن احتباس المادة المذابة يساوي 407 sec، وإن العرض عند القاعدة يساوي 13 sec، وطول العمود يساوي 12.2 m. أوجد عدد الصفائح وارتفاع الصفيحة.

الحل:

$$N = \frac{16\times 407^2}{13^2} = 1.57\times 10^4, \quad H = \frac{L}{N} = \frac{12.2\text{ m}}{1.57\times 10^4} = 0.78\text{ mm}$$

٣-١-٥كروماتوغرام : Chromatogram

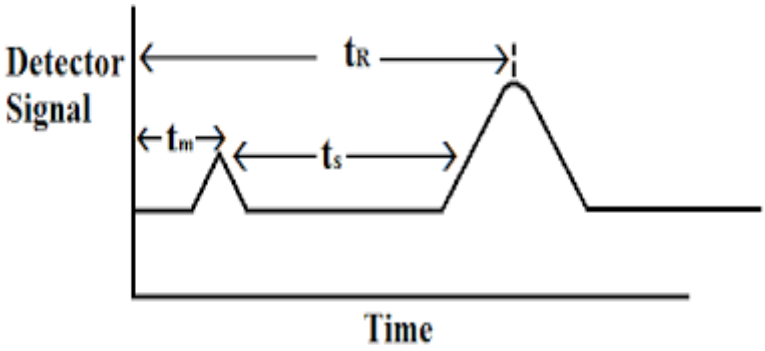
يمكن اكتشاف المواد المذابة المتملصة من العمود الكروماتوغرافي ، بوساطة الكواشف المختلفة التي نوقشت في فصول سابقة. يمثل الكروماتوغرام مخططاً، يوضح علاقة الكاشف كتابع لزمن الامتلاص. يوضح الشكل (٣-٥)كيف يمكن الكشف عن مزيج من الأوكتان، والنونان، ومادة مجهولة مفصولة بوساطة الكروماتوغرافيا الغازية. يمثل زمن الاحتفاظ t_r من أجل كل مركب الزمن اللازم لامتلاص قمة ما، من لحظة الحقن، حتى ظهور رأس القمة. وهو مرتبط بحجم الاحتفاظ retention Volume، V_r، الذي يمثل حجم الطور المتحرك اللازم لامتلاص قمة ما من لحظة الحقن وحتى ظهور رأس قمة الامتلاص .



الشكل (٣-٥): مخطط الكروماتوغرافيا الغازية الذي يبين قياس أزمنة الاحتفاظ.

أما الزمن اللازم لخروج مركب لا يملك أية ألفة للعمود، من لحظة الحقن حتى ظهور رأس القمة، فيرمز إليه بالرمز t_m.

ويعرف زمن **<u>الاحتفاظ المعدّل</u>** (adjusted retention time) من أجل المادة المنحلة، بأنه الزمن الإضافي اللازم لكي تعبر المادة المنحلة طول العمود:



الشكل (٣-٦) : زمن امتلاص قمتين .

$$t'_r = t_r - t_m \qquad (٦)$$ (انظر الشكل٣-٥)

في الكروماتوغرافيا الغازية، تمثل t_m - عادة - الزمن اللازم من أجل CH_4 لكي يعبر العمود الشكل (٣-٥) يمثل الاحتفاظ النسبي (relative retention)، α ، من أجل أي مكونين 1 و 2،، نسبة أزمنة الاحتفاظ المعدلة:

$$\alpha = \frac{t'_{r2}}{t'_{r1}} \qquad (٧)$$

عندما $t'_{r2} > t'_{r1}$، فإن $\alpha > 1$. كلما كانت نسبة الاحتفاظ أكبر، كان الفصل بين المكونين أكبر. تكون نسبة الاحتفاظ مستقلة عن سرعة التدفق، ومن ثم يمكن استخدامها كأداة، أو وسيلة للتعرف على القمم، عندما تتغير سرعة التدفق .

فمن أجل كل قمة في الكروماتوغرافيا، يُعرف عامل السعة، k' (capacity factor)، بالعلاقة التالية:

$$k' = \frac{t_r - t_m}{t_m} \qquad (٨)$$

يُعرّف **عامل السعة** بأنه نسبة كمية الحلالة في الطور الساكن، إلى كميتها في الطور المتحرك. فكلما كان المكون المحتجز بوساطة العمود أكبر، كان عامل السعة أكبر . ونشير – هنا - إلى أن عملية مراقبة كفاءة العمود تتم بالقياس الدوري لمعامل السعة من جهة، ولعدد الصفائح، وعدم تناظر القمة من جهة أخرى . وإن أي تغير في هذه المعاملات ينعكس على كفاءة العمود .

مثال: معاملات الاحتفاظ: عند هجرة المزيج المؤلف من البنزن، و التولوين، والميتان في الكروماتوغرافيا الغازية، يعطي الميتان شكل حزمة خلال 42 sec، بينما يحتاج البنزن إلى زمن 251 sec، و يتطلب التولوين زمن 333 sec. أوجد زمن الاحتفاظ المعدل، ومعامل السعة من أجل كل محلول. وأوجد – أيضا –الاحتفاظ النسبي للمحلولين.

الحل:

البنزن: $t'_r = t_r - t_m = 251 - 42 = 209\,\text{sec}$

والتولوين: $t'_r = 333 - 42 = 291\text{sec}$

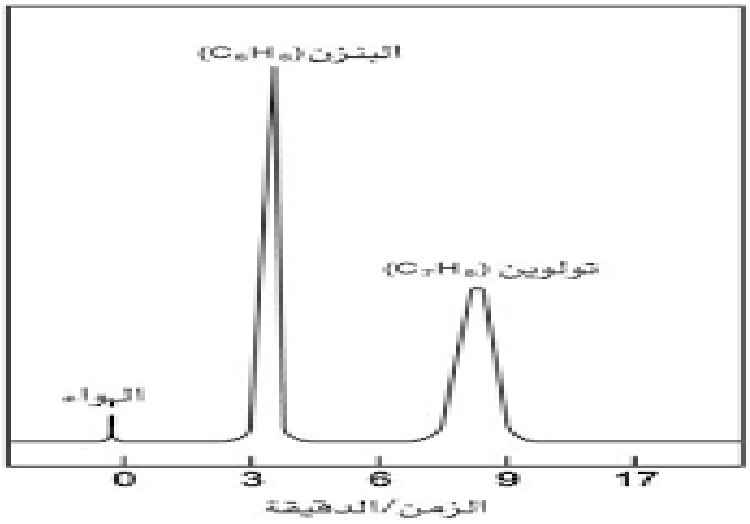
وعوامل السعة هي:

$$k = \frac{t_r - t_m}{t_m} = \frac{251-42}{42} = 5.0$$ البنزن:

$$k = \frac{t_r - t_m}{t_m} = \frac{333-42}{42} = 6.9$$ والتولوين:

ويمكن التعبير عن الاحتفاظ النسبي دائما كعدد أكبر من الواحد بـ:

$$\alpha = \frac{t'_{r2}(\text{toluene})}{t'_{r1}(\text{benzene})} = \frac{333-43}{251-42} = 1.39$$



الشكل (٣-٧) : فصل مزيج من البنزن و التولوين .

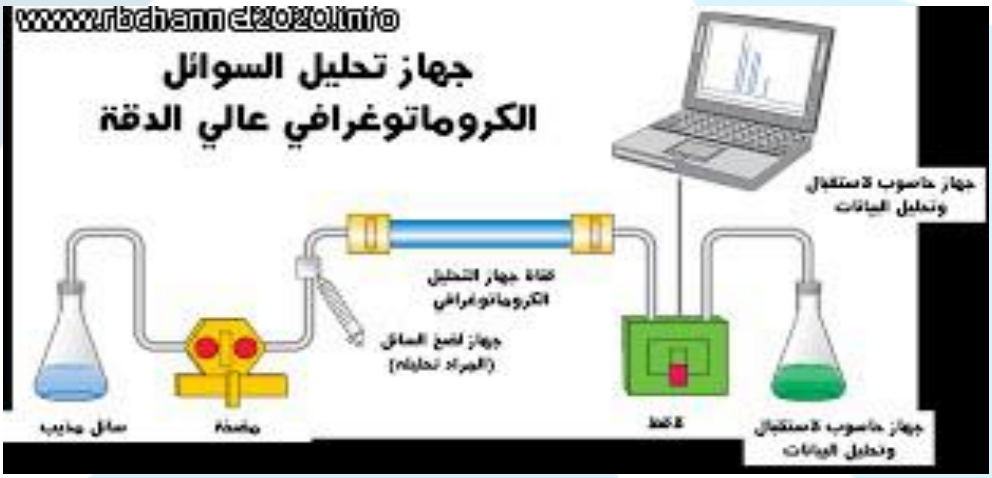
بعد التعرف على المعاملات الأساسية في الكروماتوغرافيا نقوم بدراسة بعضا من طرائق التحليل الكروماتوغرافية :

٢-الكروماتوغرافيا السائلة ذات الضغط العالي : HPLC

High-performance Liquid chromatography

يستخدم في الطرائق الكروماتوغرافية العمودية السائلة التقليدية عمود ذو قطر كبير نسبيا، كما أن معدل سريان الطور المتحرك المناسب والذي يعطي كفاءة فصل جيدة تحت هذه الظروف بطيء نسبيا .

لهذا تستغرق عملية الفصل زمنا طويلا قد يصل إلى عدة ساعات كما أن جمع المكونات وتحليلها قد يستغرق ساعات إضافية ولهذا فكر الباحثون في تطوير الطرائق الكروماتوغرافية العمودية السائلة وتوصلوا إلى الطريقة التي تسمى **الكروماتوغرافيا السائلة ذات الضغط العالي** والتي تسمى أحيانا ذات السرعة العالية أو ذات الكفاءة العالية .



الشكل (٣-٨) : جهاز الكروماتوغرافيا السائلة.

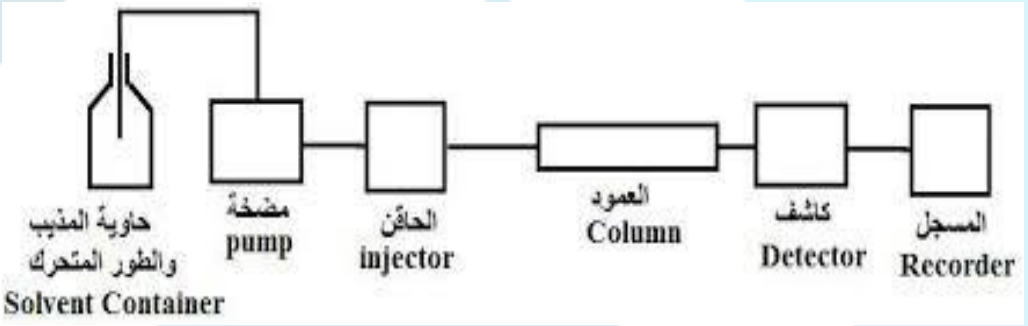
إن السبب الذي يجعل معدل السريان المناسب للطور المتحرك بطيئا في الطرائق التقليدية هو أن معدل الانتشار في السوائل بطيئا ويمكن زيادة هذا المعدل إما عن طريق رفع درجة الحرارة أو بشكل أفضل عن طريق تصغير المسافة التي تنتشر عبرها الجزيئات بين الطورين الثابت والمتحرك ويتم ذلك بواسطة استخدام حبيبات صغيرة جدا للطور الثابت واستخدام عمود ذو قطر صغير .
لهذا نجد أنه في الكروماتوغرافيا السائلة ذات الضغط العالي يستخدم عمود طويل (قد يصل طوله إلى متر وقطره إلى ١-٣ مليمتر) من الحديد الصلب أو الزجاج المقاوم للضغط العالي ، ومعبأ بحبيبات صغيرة يتراوح

قطرها ما بين ٥-٥٠ ميكروميتر من السليكا النفاذ أو الألومينا أو المبادل الصمغي العضوي (بالنسبة للطريقة الامتزازية) أو تكون هذه الحبيبات مغطاة بطبقة رقيقة من سائل (بالنسبة للطريقة التجزيئية) .

الشكل (٣-٩) : الشكل العام لجهاز الكروماتوغرافيا السائلة HPLC .

بالنسبة للتطبيقات يمكن القول بشكل عام أن **المواد ذات القطبية العالية يفضل فصلها باستخدام الطريقة التجزيئية أما المواد غير القطبية فستخدم لها الطريقة الامتزازية** وبين هذين الحدين يمكن استخدام أي من الطريقتين (صح أو خطأ) .

يتألف جهاز الكروماتوغرافيا السائلة من أربعة أجزاء رئيسية:



الشكل (٣-١٠) : الأجزاء الرئيسية لجهاز الكروماتوغرافيا السائلة .

١. **منظومة امداد الطور المتحرك** : تحتوي على مضخة لتوفير الضغوط المرتفعة المطلوبة .

٢. **منظومة حقن العينة** : تتكون من حلقة من الفولاذ غير قابلة للصدأ ذات ست فتحات مختلفة احداها للعمود ويوجد ضمن الحلقة مخروط متحرك من التفلون يمكن حقن حجوم من العينات تقدر ببضع ميكرو لترات .

٣. **العمود :** تستخدم أعمدة أنابيب من الفولاذ غير قابلة للصدأ .

٤. **المكشاف** : يستخدم مكشاف قرينة الانكسار و كشافات الأشعة فوق البنفسجية UV .

تتميز الكروماتوغرافيا السائلة :

١-بمجال استخدام واسع لأن حوالي 85 % من المركبات المعروفة غير طيارة وغير ثابتة بصورة تكفي لفصلها بالكروماتوغرافيا الغازية .

٢- بإمكانية الفصل والقياس في زمن لا يتجاوز الدقائق .

٢-١ هناك طريقتان في اخراج المكونات في نظام التحليل HPLC :

الأولى تسمى الإخراج المتساوي : في هذه الطريقة يبقى الطور المتحرك نفسه نقيا أو مزيجا بنفس النسبة من أول عملية الفصل الى آخرها وهنا نحتاج الى مضخة واحدة في الجهاز .

الثانية تسمى الإخراج المتدرج : في هذه الطريقة يختلف تركيب ونسبة المزيج للطور المتحرك أثناء عملية الفصل بالتدريج بحسب خطة موضوعة ، وهذه الطريقة تستخدم للعينات التي تحتوي على **مركبات مختلفة القطبية** بحيث تزداد القوة القطبية للطور المتحرك كي يستطيع اخراج المكونات الأكثر حجزا على الطور الثابت .

٢-١-١ أما الأطوار المتحركة المستخدمة في HPLC فيمكن أن تكون :

مذيبات عضوية ،مثل: الميثانول أو الأسيتونتريل أو مزيجهما معا ويمكن أن تكون **محاليل موقيه أو الماء أحيانا** ويجب أن يعاد تنقيتها قبل الاستخدام ، ويجب أن تكون شفافة بالنسبة لأجهزة الكشف بالأشعة فوق البنفسجية أي أنها لا تمتص عند الأطوال الموجية المختلفة .

يستخدم في بعض الحالات مذيب واحد لفصل مكونات الخليط ، وأحيانا يستخدم خليط من مذيبات مختلفة لتمليص هذه المكونات من العمود .

ويبدأ التمليص عادة بمذيب غير قطبي لتخليص المركبات غير القطبية من العمود ثم تزداد درجة القطبية المذيب بالتدريج لتخليص المركبات ذات القطبية الأعلى من العمود وبصورة عامة تتحرك المركبات غير القطبية خلال العمود بشكل أسرع من المركبات القطبية ، هذا ويعتبر **الوزن الجزيئي** عاملا مهما جدا في تحديد عملية

الفصل ، لذا فان المركبات غير القطبية ذات الأوزان الجزيئية الكبيرة ستتحرك خلال العمود بصورة أبطأ من مركب غير قطبي وزنه الجزيئي صغير ومن المحتمل أن يخرج من العمود مع بعض المركبات القطبية ، **ويشترط في المذيب المستخدم كطور متحرك أن يملك الخواص التالية** :

A. ألا يخرج المكونات من العمود بسرعة لأن ذلك لن يؤدي الى فصلها .
B. ألا تكون سرعة التخريج بطيئة لأن ذلك يؤدي الى الحصول على أزمنة استبقاء طويلة وتسبب تعريض القمة .
C. أن يكون المذيب خالي تماما من الشوائب التي لها درجة استقطاب تفوق درجة استقطابه مثل وجود الماء أو الأحماض أو الكحولات في الكلوروفورم أو وجود مركبات عضوية .
D. يجب عدم استخدام بعض المذيبات التي تتأثر كيميائيا عند استخدامها مع بعض المواد الصلبة التي لها خاصية امتزاز ، مثل الأسيتون الذي يتبلمر بواسطة الألومينا القاعدية .

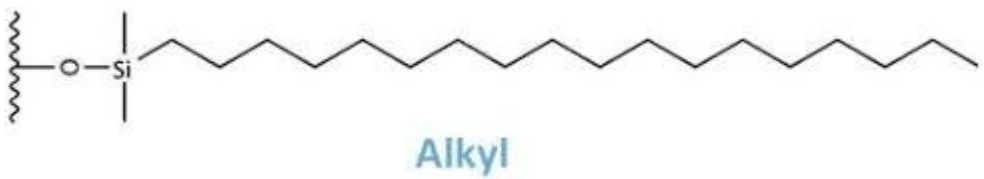
بعض المذيبات المستخدمة كطور متحرك في الكروماتوغرافيا السائلة ، مثل : ايتر البترول – هكسان حلقي – رباعي كلوريد الكربون – بنزين – كلوروفورم – بريدين – أسيتون – كحول ايتيلي – كحول ميتيلي – ماء .

٢-١-٢ الطور الثابت (الأعمدة في الكروماتوغرافيا السائلة HPLC):

ان الطور الثابت في طريقة الHPLC هو دعامة صلبة محتواه في عمود معين يتدفق عبره الطور المتحرك مؤثرا على فصل المكونات كلا على حدى .

تصنع عادة أعمدة الHPLC باستخدام أنابيب فولاذية لا تصدأ أو من مادة الستانلسستيل يتحمل الضغط العالي وبطول يتراوح بين 20 – 500 Cm وبقطر داخلي 1 – 10 mm تعبأ هذه الأنابيب بمادة الطور الثابت والتي تتراوح أبعاد جزيئاتها بين 1.7 – 100 µm

والطور الثابت عبارة عن مادة قطبية ذات خواص امتزازيه جيدة وتعتبر الألومينا وهلام السليكا من أكثر المواد استخداما.



■ تتميز الألومينا بأنها أكثر قطبية وبالتالي أكثر فعالية ولهذا تستخدم في فصل المركبات ذات القطبية المنخفضة. أما المركبات التي تتمتع بقطبية عالية فتكون الألومينا غير مناسبة لفصلها لأنها تمتز على سطحها ومن ثم يصعب تخليصها بواسطة المذيب .

■ يستخدم هلام السليكا ذات الفعالية الضعيفة في فصل المركبات التي تتمتع بقطبية عالية ومن **الاحتياطات التي يجب مراعاتها عند اختيار الطور الثابت :**

A. عدم ذوبانه في المذيبات (الطور المتحرك) .

B. عدم تفاعله كيميائيا مع هذه المذيبات أو مع مكونات الخليط المراد فصله .

C. أن يكون له فعالية امتزازيه جيدة حيث تعتمد هذه الخاصية على تكوينه الكيميائي وطبيعته الفيزيائية .

D. مساحة سطح حبيباته كبيرة بالنسبة لحجمها .

٢-٢ بشكل عام هناك ثلاثة خصائص أساسية في المركبات الكيميائية تستخدم لاختيار تقانة الفصل في HPLC ،

هي :

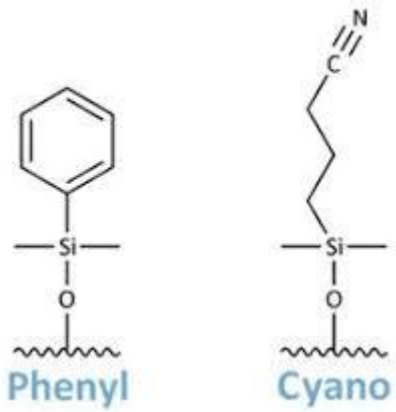
a) القطبية Polarity

b) الشحنة الكهربائية (Ion-exchange) Electrical Charge

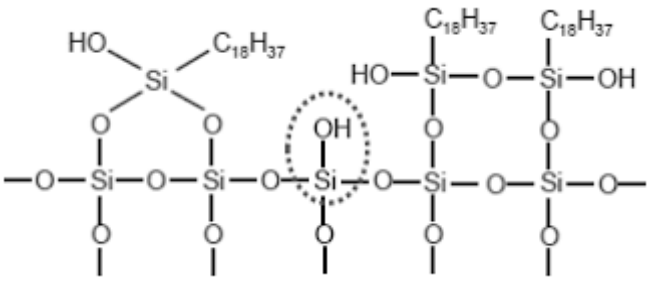
c) الحجم الجزيئي Molecular Size

ملاحظة : بهدف تقليل القطبية تضاف مجموعات ، مثل :

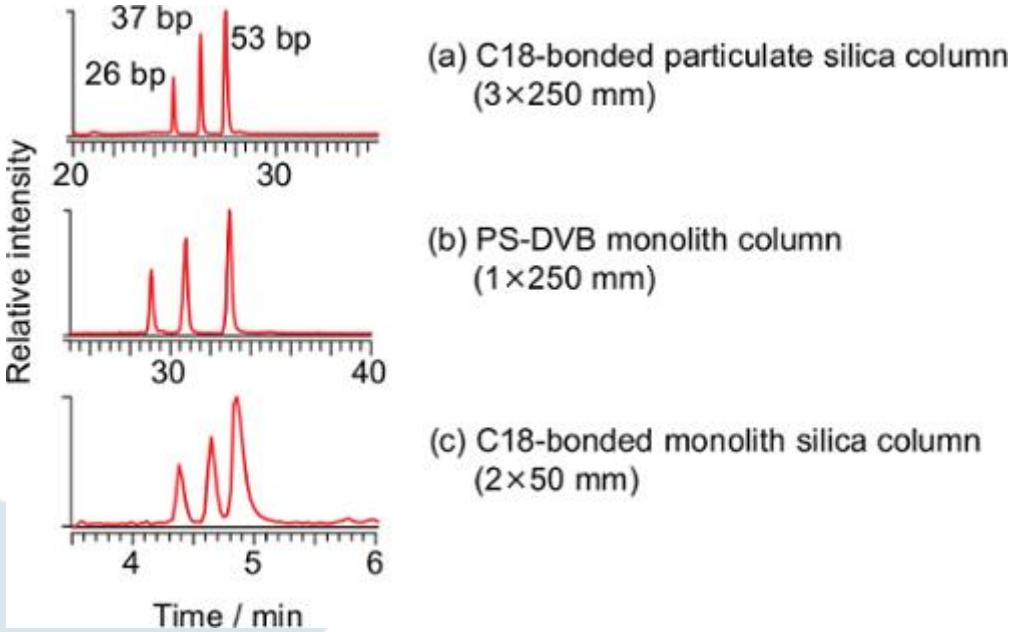
- Cyano propyl silyl -(CN)



- N-Octyl silyl – (C_8)
- N-Octadecyl silyl – (C_{18})



وهي فروع من السليكا والأخير C_{18} يعتبر كاره للماء ولا قطبي .



٢-٣التحليل الكيفي والكمي في الكروماتوغرافيا السائلة HPLC :

Qualitative and Quantitative Analysis in HPLC

٢-٣-١ **التحليل الكيفي** يتم انطلاقا من تحديد أزمنة الاحتفاظ أو حجوم الاحتفاظ للعينة المجهولة مقارنة مع العينات القياسية معلومة التركيز عند نفس شروط التجربة من طور ثابت وطور متحرك وسرعة تدفق ودرجة حرارة .....

يمكن أن تستخدم تقانات الHPLC لعمليات الفصل الكيميائية التمهيدية ولكن هذه المناقشة مقتصرة على طرائق الفصل ذات التحليل الكمي .

<u>من أجل التحليل الكمي</u> : يحقن حجم محدد من محلول عياري standard solution ذي تركيز محدد عدة مرات (معظم الطرائق المتعلقة بدستور الوصفات الدوائية تتطلب عادة خمس الى ست حقن) .

يحسب متوسط مساحة القمة average peak area للقمة موضوع البحث .

يحسب التركيز المجهول للحلالة عند مقارنة مساحة القمة للحلالة والمحلول العياري المدخلين والمفصولين بشكل مشابه ، يعرف هذا الاجراء <u>بالتعيير الخارجي</u> external calibration

ولكن أحيانا يضاف مركب معين لكل من العياري وعينة الحلالة ، لذا فانه تقدر نسبة استجابات المساحة النسبية للقمة موضوع البحث (أو أحيانا ارتفاع القمة) وكذلك للمركب المضاف .

عندما يحسب تركيز المجهول بالمقارنة بين الاستجابات النسبية للعياري وحقن الحلالة ، عندئذ يعرف هذا **<u>بالتعيير الداخلي</u>** internal calibration يستخدم أحيانا ارتفاع القمة بدلا من مساحة القمة .

٢-٣-٢ التحليل الكمي يتم بعدة طرائق :

١. **طريقة المقارنة** : Comparative Method

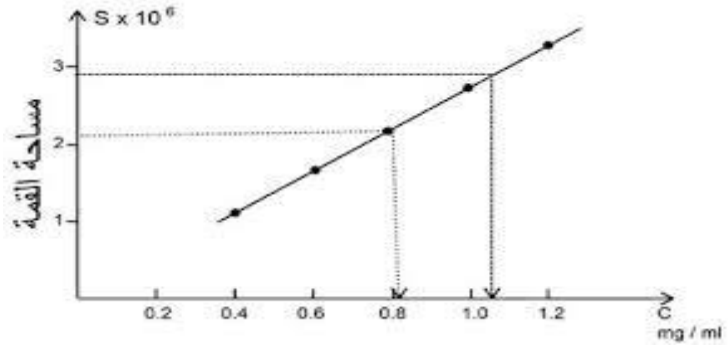
نحضر محلولا عياريا واحدا لكل حلالة معلومة التركيز C ثم نحدد الارتفاع الموافق للقمة h أو سطح القمة S . بعد معرفة قيمة الارتفاع h_x للعينة المدروسة أو السطح الموافق للقمة S_x يمكننا استنتاج التركيز المجهول من العلاقة :

$$\frac{Sx}{S}=\frac{hx}{h}=\frac{Cx}{C}$$

٢. **طريقة المنحني العياري**: Standard Curve Method

في هذه الطريقة نحضر عددا من المحاليل العيارية بتراكيز مختلفة معلومة لكل حلالة من حلالة من حلالات المزيج . لتكن تراكيز المحاليل العيارية من أجل الحلالة الأولى C_1 و C_2 و

.....Ci نرسم العلاقة (h = f(C أو (S = f (C ونستنتج تركيز الحلالة المجهولة من معرفة h_x أو السطح S_x الموافق للحلالة المدروسة ابتداء من المنحني العياري (يجب اختيار قيم تراكيز المحاليل العيارية ضمن المجال الخطي)

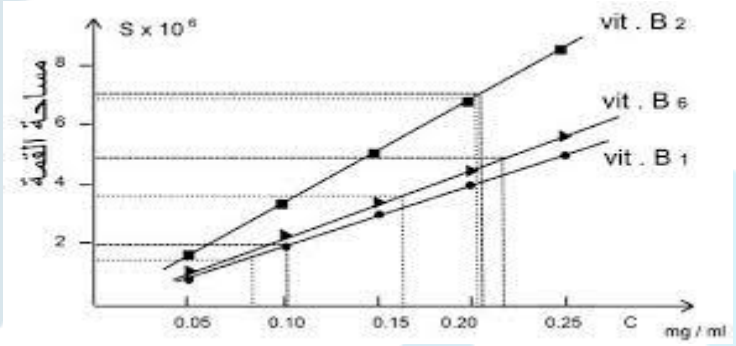


الشكل (٣-١٢) : المنحني العياري.

٣. **طريقة المنحني العياري ذو المعيار الداخلي :** Internal Standard Method

يتم تحضير عدد من المحاليل العيارية بتراكيز مختلفة ومعلومة بدقة لكل حلالة ، ثم يضاف لكل محلول من هذه المحاليل وكذلك لمحلول العينة كمية محددة a من مركب جديد له زمن احتفاظ مجاور لزمن احتفاظ الحلالة يسمى بالمعيار الداخلي (أي الكمية المضافة a متساوية في جميع المحاليل العيارية والعينة)

نرسم المنحني العياري بين تراكيز المحاليل العيارية والارتفاع النسبي الموافق لقمة الارتفاع h_i للمحاليل العيارية على الارتفاع الموافق للمعيار الداخلي h_a أو السطح النسبي الموافق لقسمة السطوح الموافقة للمحاليل العيارية S_i على السطح الموافق للمعيار الداخلي S_a ، ثم نستنتج قيمة تركيز العينة المجهولة من معرفة النسبة h_x / h_a أو النسبة S_x / S والتي توافق قمة الارتفاع أو السطح الموافق للمعيار الداخلي



الشكل (٣-١٣) : المنحني العياري ذو المعيار الداخلي.

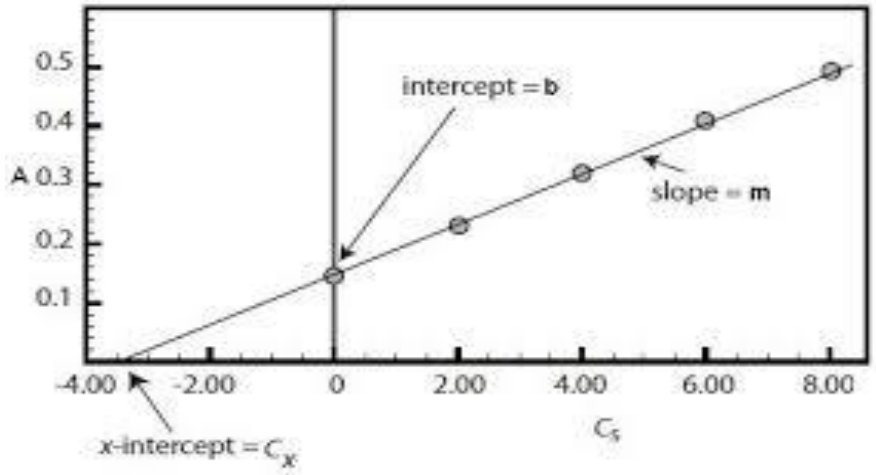
٤. **طريقة الإضافات القياسية:** standard addition method

تستخدم هذه الطريقة في الحالات التي يصعب فيها تحضير منحني أو خط تعيير قياسي بسبب عدم معرفة تركيب محلول العينة المراد تحليلها .

يقاس في هذه الطريقة امتصاص المحلول المجهول وليكن A ، ثم يضاف الى المحلول نفسه كمية معروفة من المادة المراد تحليلها ولتكن C' ويقاس الامتصاص مرة ثانية وليكن A' وبناء على قانون بيير يمكن إيجاد التركيز المجهول C من العلاقة :

$$\frac{A}{A'} = \frac{C}{C+C'}$$

كذلك يمكن اجراء إضافات على محلول العينة ويقاس الامتصاص بعد كل إضافة ثم ترسم العلاقة بين الامتصاص والكميات المضافة حيث نحصل على خط مستقيم وبتمديده يتقاطع مع محور التركيز ، فنحصل على التركيز المطلوب



الشكل (٣-١٤) : طريقة المنحني العياري بالإضافات القياسية.

٢-٤تحضير العينة : Sample Preparation

يجب أن تكون العينة سائلة حتى يتم حقنها في الجهاز، أما العينات الصلبة فتحل في محل مناسب وهو غالبا الطور المتحرك ، وتحقن عادة كمية 5 – 10 µl وتتغير كمية الحقن بالاعتماد على حساسية ومجال الكشف للحلالة (العينة) .

اذ يتم تحضير العينة في العديد من التحاليل بإذابة وزن أو حجم معلوم من العينة ، وتمديد المحلول للوصول الى التركيز المناسب للتحليل .

بالرغم من ذلك فقد يتطلب تحضيرا شاملا للعينة اذا كان مطلوبا الاشتقاق قبل الوضع بالعمود precolumn derivatization يطبق من أجل زيادة الحساسية ، أو لإحداث النوعية ، أو لفصل المماكبات الضوئية ، ومن

ناحية أخرى ، فانه يطبق من أجل التقليل أو التخلص من إجراءات التنظيف المعقدة والغالية الثمن . ستعمل عادة الاستخلاص بالطور الصلب (solid phase extraction) باستخدام خرطوشات (cartridges) صلبة مناسبة من أجل تنظيف العينات الحيوية .

تستخدم أيضا خرطوشات الطور الصلب من أجل زيادة تركيز الحلالة ذات التركيز المنخفض . مهما كانت طريقة تحضير العينة فانه يجب الانتباه الى اختيار الخرطوشات المناسبة وتحضيرها بالطرائق المناسبة .

٢-٥التطبيقات :

يمكن الاستفادة من الكروماتوغرافيا السائلة لعزل وتنقية المواد عن طريق الكروماتوغرافيا التحضيرية ، والذي يختلف تماما عن الكروماتوغرافيا التحليلية (يختص بالتحليل النوعي والكمي للمواد بعد فصلها) .

٢-٥-١ التحليل النوعي: يمكن الوصول اليه بمقارنة زمن الاستبقاء للمادة المراد تحليلها مع زمن الاستبقاء لعينات قياسية . كما يمكن الوصول الى نوعية المادة عن طريق مكتبات بحث تزود بها ذاكرة الكومبيوتر للأجهزة الحديثة

ويجب الإشارة أن إيجاد R.T للتحليل النوعي وإيجاد مساحة القمة للتحليل الكمي يشابه ما تم ذكره في كروماتوغرافيا الغاز .

يعتمد نوع الأعمدة المستخدمة على طبيعة المواد التي يمكن تحليلها نوعيا وكميا ، فمثلا :

A. يتم تحليل المركبات الأيونية باستخدام مبادلات أيونية كطور ساكن، حيث يمكن تقدير الفلزات بعد تحويلها الى معقدات مع الهالوجينات X ، كما يمكن تحليل الأحماض الأمينية .

B. يتم تحليل البروتينات والأحماض النووية والمركبات الكربوهيدراتية والأنزيمات والهرمونات باستخدام أعمدة المناخل الجزيئية كطور ساكن، كما يمكن استخدام المناخل الجزيئية لتحليل البوليمرات.

٢-٥-٢ **التحليل الكمي** :قياس مستوى بعض المركبات مثل الحموض الأمينية والحموض النووية والبروتينات في عينات فيزيولوجية، **وأهم هذه التطبيقات :**

a) قياس مستوى العقار (الدواء) الفعال ، المنتج الثانوي (في الصناعة) أو تراجع وانحلال النواتج في كمية أو شكل الجرعة الصيدلانية .

b) قياس مستوى المواد الخطرة مثل مبيد الذباب أو الجرذان أو مبيد الحشرات.

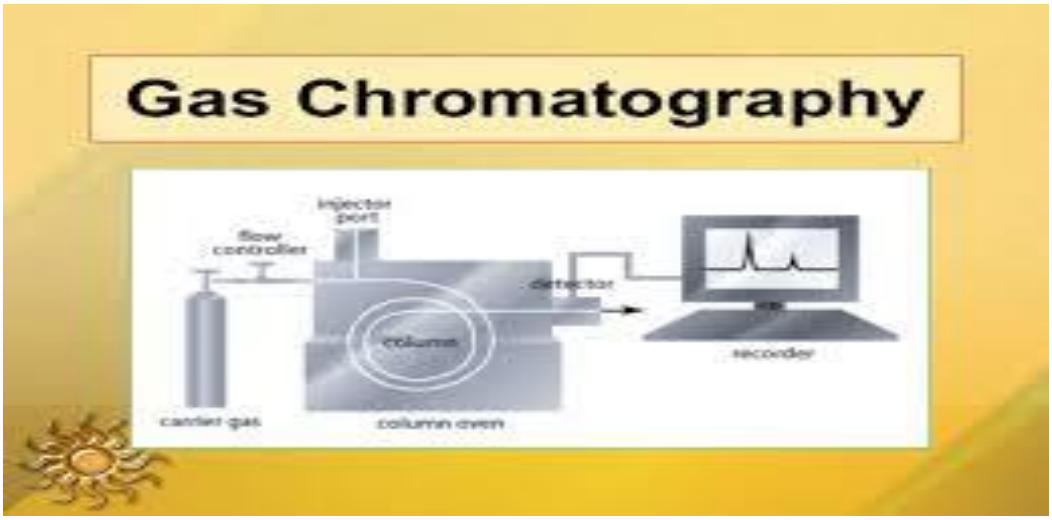
c) يفيد في تحليل العينات البيئية (لمعرفة قوة النشاط الاشعاعي) .

d) تنقية وفصل المركبات الموجودة في شكل مزائج .

e) فصل البوليمرات وتحديد الوزن الجزيئي وتوزعه لبوليمرات موجودة في مزائج مع بعضها.

f) يمكن تتبع تفاعلات الاصطناع بوساطتها .

٣-الكروماتوغرافيا الغازية : Gas chromatography



٣-١مقدمة نظرية :

الكروماتوغرافيا الغازية :هي نوع من الطرائق الكروماتوغرافية يكون فيها الطور المتحرك عبارة عن غاز خامل مثل النتروجين أو الهيليوم والذي نسميه أحيانا بالغاز الحامل (لأنه يحمل معه أبخرة المكونات المراد فصلها) .

بينما الطور الثابت قد يكون مادة صلبة كما في الكروماتوغرافيا الغازية الصلبة (امتزاز) أو مادة سائلة غير متطايرة مثبتة على دعامة صلبة على شكل طبقة رقيقة كما في الكروماتوغرافيا الغازية السائلة (تجزيئية أو ذوبان) .

والنوع الأخير أكثر أهمية من النوع الأول بل يعتبر من أفضل طرائق الفصل عموما حيث يمكن بوساطته فصل وتقدير مخاليط معقدة من المركبات العضوية في دقائق معدودة، **فمثلا :** يمكن فصل البنزين (درجة غليانه $80.1\ C^0$) و السيكلوهكسين (درجة غليانه $80.8\ C^0$) بسهولة باستخدام الكروماتوغرافيا الغازية السائلة ، بينما يعتبر ذلك مستحيلا في طرائق التقطير التقليدية ، وبهذه الطريقة أمكن فصل مائة أو أكثر من الهيدروكربونات الموجودة في الجازولين وتحليل التراكيز الضئيلة من مبيدات الحشرات في الفواكه .

الشكل (٣-١) : جهاز الكروماتوغرافيا الغازية.

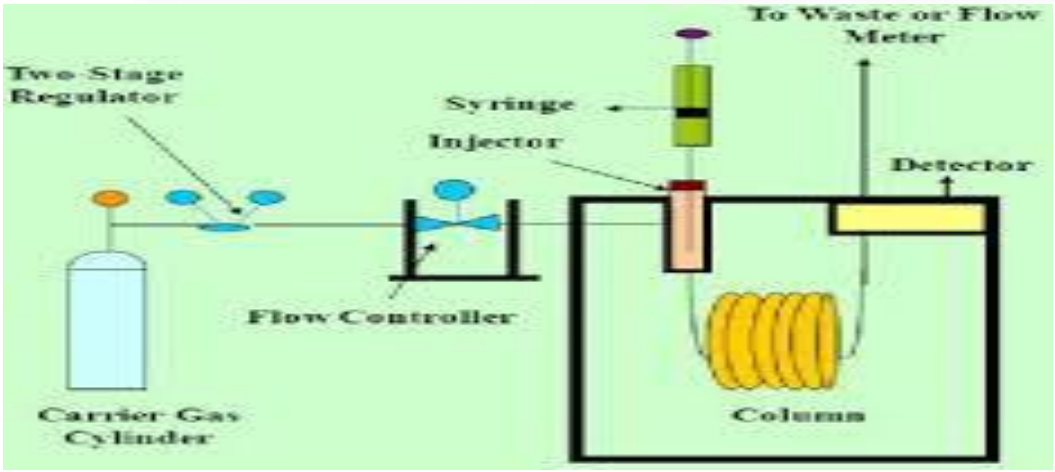
وبالرغم من أن الكروماتوغرافيا السائلة تعتبر طريقة ممتازة لفصل المواد غير المتطايرة إلا أن تطوير الأعمدة الشعرية في الكروماتوغرافيا الغازية جعلت الأخيرة من أفضل الطرائق عموما لفصل وتقدير المواد المتطايرة وبكميات قليلة جدا أيضا .

تتراوح درجة الحرارة في الكروماتوغرافيا السائلة ما بين $150\ C^0$ – 0 وغالبا ما يتم التحليل عند درجة الحرارة العادية ، أما في الكروماتوغرافيا الغازية فان درجة الحرارة قد تتراوح ما بين 196- و 500+ درجة مئوية أو أعلى .

٣-٢ مبدأ الكروماتوغرافيا الغازية :

يمر **الغاز الحامل** من اسطوانة مضغوطة خلال منظم الضغط الذي يتحكم في معدل سريان الغاز الحامل خلال العمود ، ويتم **حقن العينة** بواسطة إبرة الحقن من خلال فتحة الحقن إذا كانت سائلة أو بواسطة صمام خاص إذا كانت غازية ، **وينقل الغاز الحامل مكونات العينة** عبر العمود حيث يتم فصلها عن بعضها بناءا على اختلاف معاملات توزيعها بين الغاز الحامل والطور الثابت كما هو الحال في الطرائق الكروماتوغرافيا الأخرى ، ثم **تسري المكونات المفصولة الواحدة تلو الآخر عبر المقدر (الكاشف)** الذي يستجيب لكل مكون حسب تركيزه ويتصل بالمقدر مسجل يقوم بتسجيل استجابة المقدر على هيئة قمة peak .

يظهر من مكونات جهاز كروماتوغرافيا الغاز وجود الأسطوانة التي تحتوي على غاز الهيليوم والذي غالبًا ما يستخدم كوسط متحرك، إذ إن هذا الغاز يمتاز بخموله كيميائيًا وأن توصيله الحراري يُعَدُّ عاليًا مما يجعله ملائمًا حين استخدام المقدر الموصل حراريًا. وتجدر الإشارة إلى أن درجة حرارة الفرن المحيط بالعمود يمكن التحكم فيها عن طريق مبرمج الحرارة مما يساعد على عملية الفصل.



الشكل (٣-٢) : الأجزاء الرئيسية لجهاز الكروماتوغرافيا الغازية.

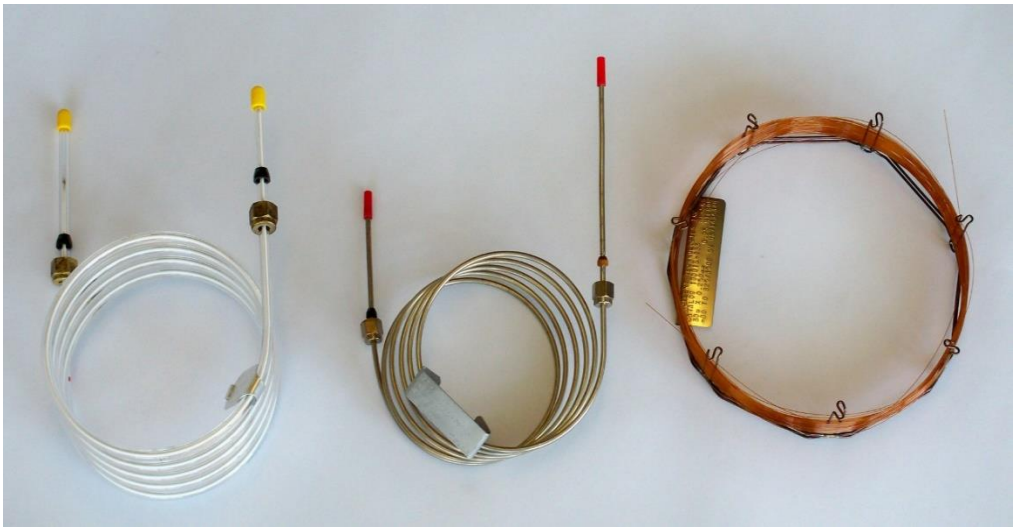
أهم أجزاء جهاز الكروماتوغرافيا الغازية السائلة ،هي :

A. **الغاز الحامل** : يجب أن يكون الغاز الحامل غير نشط كيميائيا تحت الظروف العادية من الضغط ودرجة الحرارة ويعتبر الهيليوم والنتروجين والهيدروجين والأرغون من أنسب الغازات في هذا المجال .

B. **حاقن العينة** : يتم حقن محلول العينة عن طريق أنبوبة الحقن التي تحتوي على سدادة معينة بحيث تنفتح عند غرز الحاقن فيها وتنقفل عند سحب الحاقن .وتعتمد كميات العينات المحقونة على سعة العمود وعلى حساسية المقدر .فمثلا بالنسبة للعمود العادي نستخدم 1-10 µl من العينة السائلة أو 1-10ml من العينة الغازية .

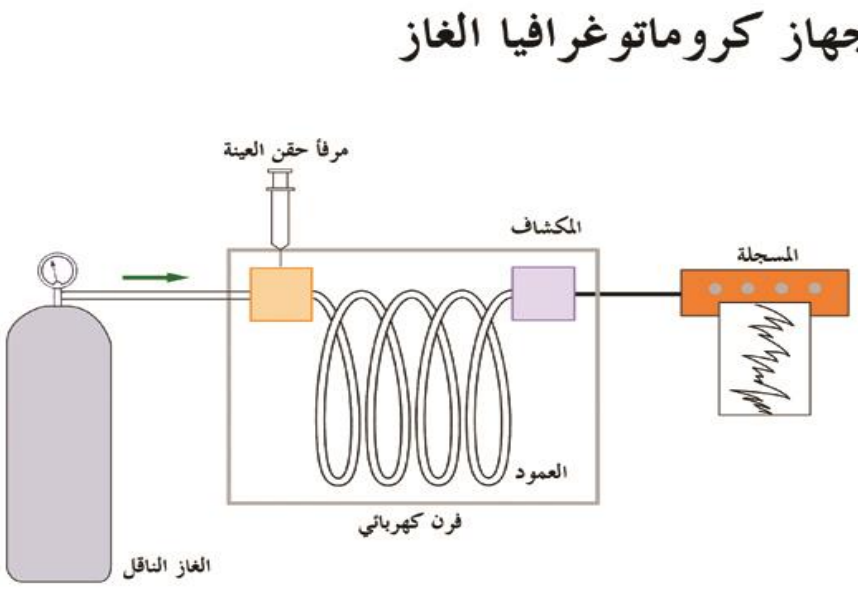
C. **العمود الكروماتوغرافي** : يثبت العمود داخل الفرن مغلق عند درجة الحرارة المناسبة ويوجد نوعين من الأعمدة المستخدمة أحداهما يسمى العمود المعبأ التقليدي الذي يملئ بحبيبات المادة الصلبة المساعدة المطلية بطبقة رقيقة من السائل الثابت ويصنع غالبا من الحديد الصلب وبالنسبة للمواد التي تتفاعل مع الحديد الصلب يصنع عمود من الزجاج .أما النوع الثاني فيسمى بالأعمدة الشعرية وهي

D. عبارة عن أنبوب طويل من الزجاج 25-100m أو من المعدن. يشترط في العمود المعبأ أن يكون الطور الثابت ثابتا حراريا وغير متطاير عند درجة الحرارة المستخدمة وأن لا يتفاعل مع مكونات العينة .



الشكل (٣-١١) : نماذج للأعمدة المستخدمة.

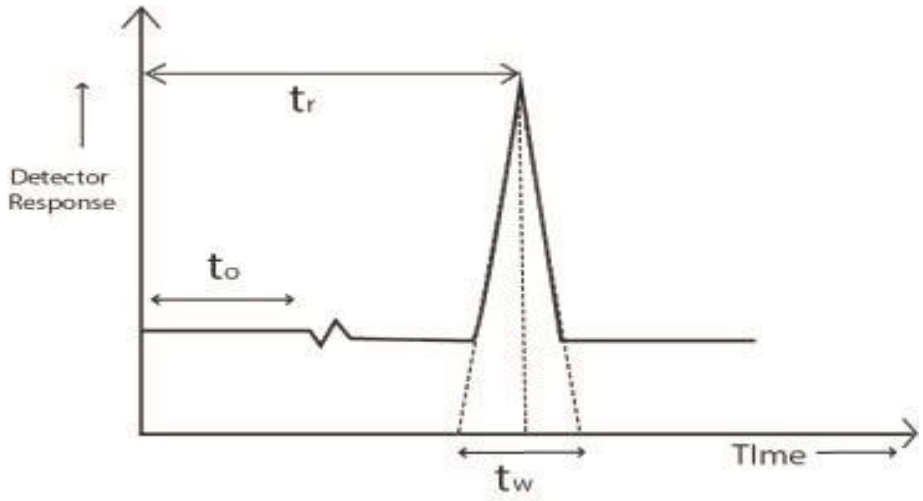
E. **المقدر** : وظيفة المقدر (الكاشف) أن يحس المادة عندما تخرج من العمود كما يعطي استجابة معينة تتناسب مع تركيز المادة في الغاز الحامل . ويفضل المقدر الثابت الذي تكون العلاقة بين استجابته وتركيز المادة علاقة خطية عبر مدى واسع من التركيز . وجميع المقدرات تعتمد على قياس خاصية فيزيائية مثل التوصيل الحراري أو التأين اللهبي ...الخ . أي أن المقدر يقيس المواد بناء على مدى تأثيرها على الخواص الفيزيائية للغاز الحامل .



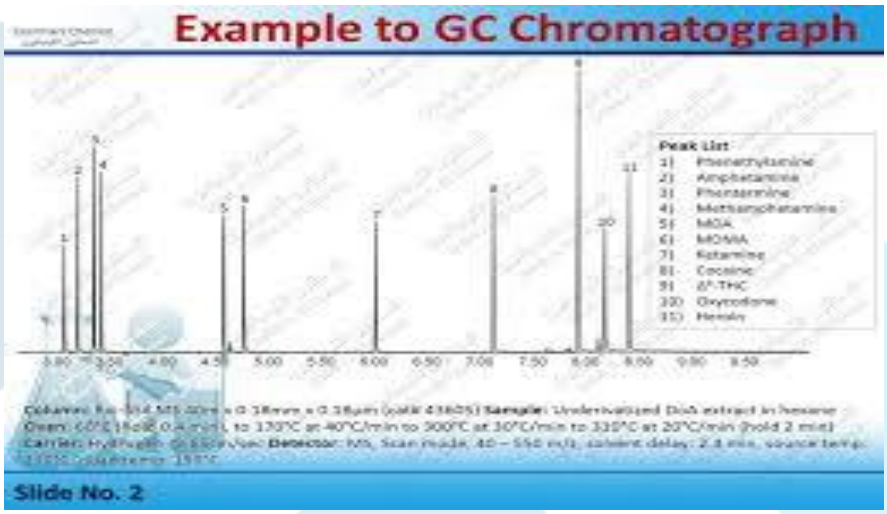
٣-٣تطبيقات الكروماتوغرافيا الغازية :

a) التحليل الكيفي :

يمكن الكشف عن نوع المركبات المفصولة إما عن طريق مقارنة زمن الاستبقاء t_R للقمة الناتجة عن المركب بزمن استبقاء مادة مقاسة تحت نفس الظروف .



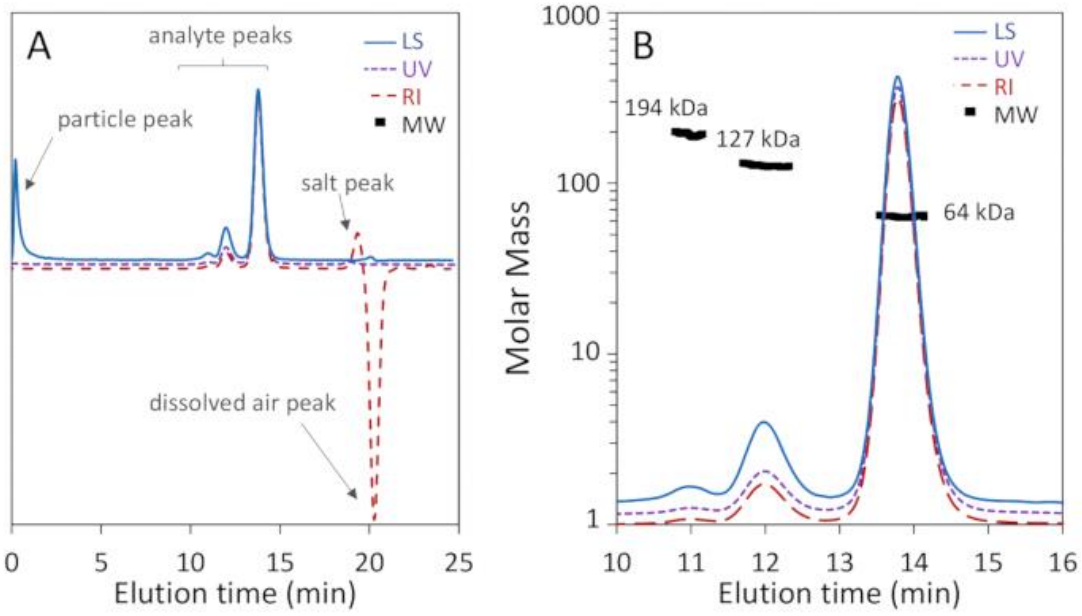
الشكل (٣-٣) : زمن الاستبقاء للقمة المفصولة.



b) التحليل الكمي :

يفضل في التحليل الكمي قياس ارتفاع القمة إذا كانت طويلة وضيقة كما يفضل قياس مساحتها إذا كانت عريضة ومنبسطة وفي كلتا الحالتين تتناسب طرديا مع التركيز.

ويمكن تطبيق طريقة منحني التعيير القياسي أو طريقة الإضافات القياسية لتحديد تركيز مادة مجهولة.



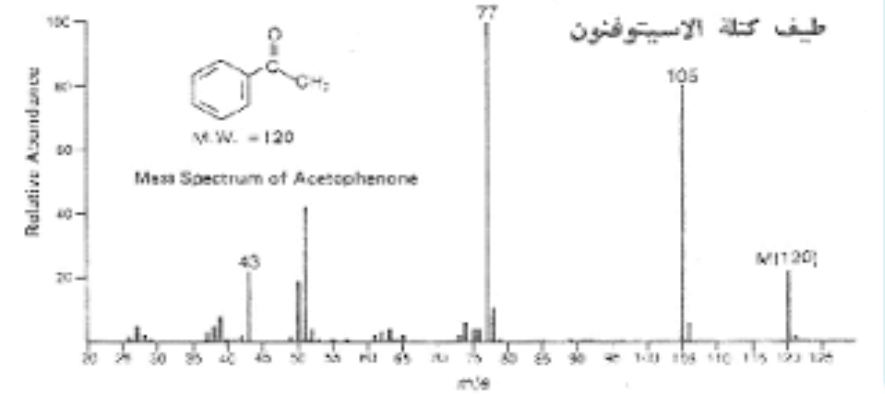
c)يمكن فصل وتقدير جميع المركبات المتطايرة والثابتة حراريا باستخدام الكروماتوغرافية الغازية وبدقة تتراوح ما بين % 2-5 .

هناك العديد من المركبات غير المتطايرة والتي لا يمكن تقديرها بالطرائق الكروماتوغرافية الغازية المباشرة وإنما يمكن تحويلها إلى مركبات متطايرة .

d)تستخدم هذه الطريقة لتحليل العقاقير الطبية المتواجدة في الدم والبول والعقاقير المخدرة.

e) تستخدم هذه الطريقة في تحليل :

الكحولات - الأحماض الأمينية – الأنيلين – الأدوية – أحماض دهنية – أسيتات الديتول – الأمينات – دايوكسان والفوران – المركبات الأستروجينية – الهيدروكربونات – الفينولات -



- الأسئلة والتمارين –

س١-متى يكون ضروريا استخدام طورين متحركين لفصل عينات خليط في كروماتوغرافيا السائل ذو الكفاءة العالية (في حال وجود تفاوت كبير في زمن الاستبقاء).

س٢-وضح كيفية تفادي غسل الطور الساكن السائل بواسطة الطور المتحرك السائل في كروماتوغرافيا السائل .(بواسطة ربط الطور الساكن السائل كيميائيا على الدعامة الصلبة)

س٣-اذكر أسماء الكواشف المستخدمة في جهاز كروماتوغرافيا السائل . (الكواشف هي : كاشف معامل الانكسار ، وكاشف التألق وكاشف مطياف الكتلة وكاشف الأشعة فوق البنفسجية)

س٤-وضح كيف يمكن استخدام طريقة الإضافات القياسية في تحديد تركيز عينة مجهولة في الكروماتوغرافيا السائلة .

س٥ – اذكر أهم الشروط التي يجب توافرها في المادة لكي تستخدم كدعامة صلبة في الكروماتوغرافيا الغازية الصلبة .

س٦– ما هو نوع المواد التي يمكن فصلها وتقديرها باستخدام الكروماتوغرافيا الغازية .

س٧ – عدد أجزاء جهاز الكروماتوغرافيا الغازية .

س٨ – ما هي أهم الغازات المستخدمة في الكروماتوغرافيا الغازية كطور متحرك .

س٩- **اعط تفسيرا علميا لكل مما يلي :** معامل الانتشار (التدفق) – زمن الاحتفاظ المعدل – عامل السعة.

س١٠-متى يكون ضروريا استخدام طورين متحركين لفصل عينات خليط في كروماتوغرافيا السائل ذو الكفاءة العالية (في حال وجود تفاوت كبير في زمن الاستبقاء).

س١١-وضح كيفية تفادي غسل الطور الساكن السائل بواسطة الطور المتحرك السائل في كروماتوغرافيا السائل .(بواسطة ربط الطور الساكن السائل كيميائيا على الدعامة الصلبة)

س١٢-اذكر أسماء الكواشف المستخدمة في جهاز كروماتوغرافيا السائل . (الكواشف هي : كاشف معامل الانكسار ، وكاشف التألق وكاشف مطياف الكتلة وكاشف الأشعة فوق البنفسجية)

س١٣-وضح كيف يمكن استخدام طريقة الإضافات القياسية في تحديد تركيز عينة مجهولة في الكروماتوغرافيا السائلة .

س١٤– تم حقن الهكسان في عمود كروماتوغرافي غازي طوله 2.50 m فاذا كان زمن استبقاء الهواء يساوي 1.50 min وزمن استبقاء الهكسان يساوي 5 min وعرض قمة الهكسان يساوي 0.45 min ، والمطلوب :

a) احسب عدد الطبقات النظرية N .
b) احسب عدد الطبقات النظرية الفعال N .
c) احسب ارتفاع الصفائح النظرية H .

س١٥– اذا كان زمن استبقاء مادتين A و B في عمود كروماتوغرافي طوله 40 Cm يساوي 19.20 min للمادة A و 20.40 min للمادة B ، واذا كان عرض القمم عند القاعدة لكل منهما يساوي 1.20 min و 1.30 min على الترتيب ، والمطلوب احسب ما يلي :

a) درجة فصل هذا العمود .

b) متوسط عدد الصفائح (الطبقات) في العمود .

c) ارتفاع الصفيحة .

d) الزمن اللازم لخروج المادة B .

س١٦ – تم فصل مزيج من الميتيل بارابين والبروبيل بارابين على عمود فصل بطول 15 Cm فكان زمني الحجز (الاحتفاظ) للمادتين : T_{r1}=2 min و T_{r2} = 2.5 min والسرعة الخطية للطور المتحرك u = 0.5 Cm/s والمطلوب :

a) احسب عاملي السعة لكل منهما .

b) احسب الانتقائية .

c) احسب عدد الصفائح النظرية لكل منهما مع العلم أن عرض القمة يساوي 2 s .

d) احسب الارتفاع المكافئ لصفيحة نظرية واحدة .

e) احسب قيمة التباين R_s ثم ناقش النتيجة التي حصلت عليها .

س١٧– عند حقن عينة تحتوي على 2 µg من البنزين ، تم الحصول على قمة مساحتها $S = 25\ Cm^2$ ، وعند حقن عينة مجهولة وزنها 1 µg تحت الظروف نفسها وجد أن مساحة قمة البنزين تساوي $S = 5\ Cm^2$ ، والمطلوب : احسب تركيز البنزين في العينة المجهولة ، ثم احسب النسبة المئوية له .

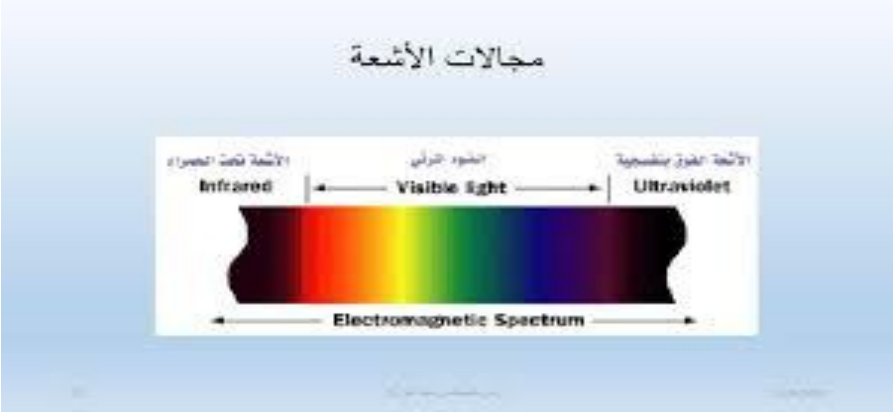
الفصل الرابع

الوحدة الأولى : طرائق التحليل الطيفية الضوئية

Photometric spectroscopy methods

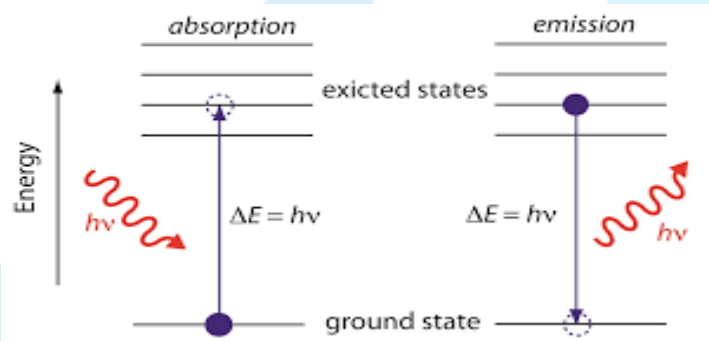
٤-١ مقدمة نظرية :

هي عبارة عن مجموعة من الطرائق يعتمد تعيين تركيز المواد فيها على قياس التأثير المتبادل بين الإشعاع الكهرومغناطيسي والمادة المدروسة .
تعمل هذه الطريقة في المجال المرئي VIS و فوق البنفسجي UVوتحت الأحمر IR.



يعتبر اللون من أهم الخواص التحليلية للمواد ، فهو يعطي المواد قدرة على امتصاص الضوء المرئي .
يتعلق امتصاص الضوء بتغيير الحالة الطاقية لجزيئات المادة الملونة و تتكون طاقة الجزيئات من طاقة حركة الالكترونات وطاقة اهتزاز الذرات وطاقة دوران الجزيء .
امتصاص الضوء ترافقه إثارة الجزيئات : إذ تنتقل الالكترونات إلى مستويات طاقية أعلى أو تزداد الحركات الاهتزازية والدورانية للجزيء كله أ و لبعض أقسام منه .
وعندئذ تتحول الطاقة الكلية للجزيء من الحالة الطبيعية E_0 إلى مستوى طاقي أعلى E_1 حيث أن:

$E_1 - E_0 = h\vartheta$ حيث $h = 6.62 \times 10^{-27}\ erg/s$ و ϑ التردد مقدرا ب: s^{-1}



الشكل (٤-١) : عملية الامتصاص وعملية الإصدار .

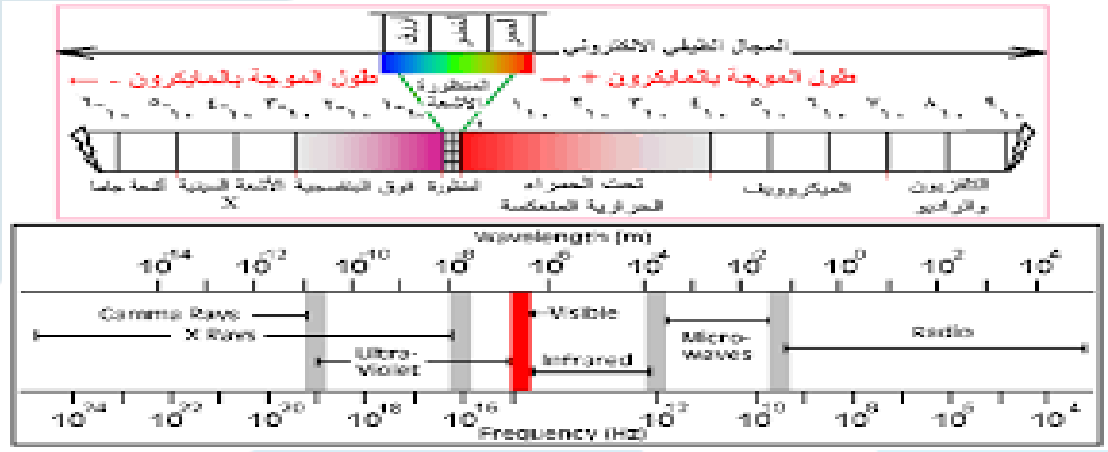
يتصف الإشعاع الكهربائي المغناطيسي الساقط على المادة بطيف عبارة عن مجموعة من أطوال موجات تتوزع في ترتيب معين . وترتبط أطوال الموجات λ مع تردد الإشعاع ϑ بالعلاقة:

$\lambda=\frac{c}{\vartheta}$ حيث c : سرعة الضوء

الجدول (٤-١) : مجالات الإشعاع الكهربائي المغناطيسي .

المجال	طول الموجة λ ب: nm	التردد ϑ ب: s^{-1}
الراديوي	٤٠٠٠٠٠ <	١٠^١٢ <
تحت الأحمر	٧٠٠ – ٤٠٠٠٠٠	١٠^١٢ – ١٠^١٥
المرئي	٤٠٠ – ٧٠٠	$4x\ 10^{14}$
فوق البنفسجي	١٠ - ٤٠٠	$7x10^{14} – 3x10^{16}$
أشعة اكس	١٠ >	$3x10^{16}$ <

تبعا لتغير هذا القسم أو ذاك من المستوى الطاقي للجزيء ، فانه تتكون أطياف امتصاص مختلفة تقع في هذا المجال أو ذاك من طول الموجة .



الشكل (٤-٢) : أطوال موجات الطيف الكهرومغناطيسي .

والجدول التالي يبين الأطياف الجزيئية للامتصاص .

الجدول (٤-٢) : الأطياف الجزيئية الامتصاصية .

التحولات	وضع الأطياف

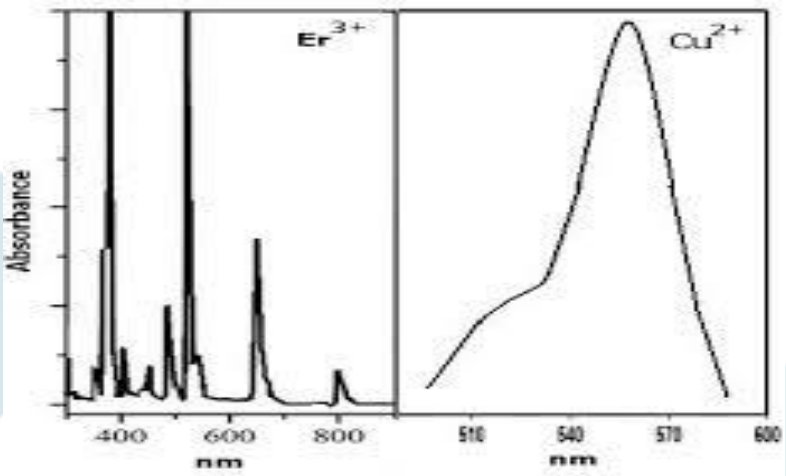
الكترونية	المجال فوق البنفسجي
اهتزازية	المجال تحت الأحمر قصير الموجة
دورا نية	المجال تحت الأحمر طويل الموجة

تظهر التحولات الاهتزازية مع التحولات الدورانية وتنشأ الأطياف الاهتزازية الدورانية وترافق التحولات الكترونية تحولات اهتزازية و دورا نية (الأطياف الكترونية) وهذا يؤدي إلى تعقيد الأطياف الجزيئية .

ان للجزيئات والأيونات المعقدة خطوط امتصاص في منطقة معينة من الطيف ، لكن الجزيئات لا توجد عمليا في محاليل الأملاح نتيجة تفككها إلى أيونات ، لهذا يكون من الصعب الكشف عن أيون الفلز استنادا إلى درجة امتصاصه .

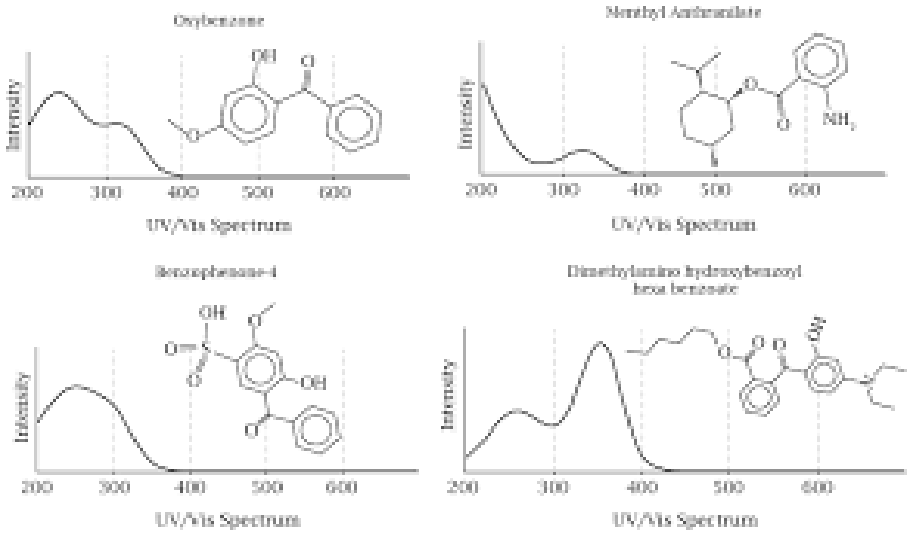
لهذا يعمد من أجل الكشف عن الفلزات إلى تحويلها إلى معقدات ملونة تتمتع بجهد إثارة منخفض ولون شديد ناجم عن التحولات الالكترونية .

وان العديد من المركبات المعقدة يحتوي على مجموعة من الذرات ذات طيف دائم يقع في المجال المرئي .



الشكل (٤-٣) : أطياف الامتصاص لعنصري النحاس و الايريديوم .

وتسمى هذه المجموعات بالكروموفورات ويمكن أن تقوم الأنيونات والأيونات المكونة للمعقدات وبصورة رئيسية المرتبطات (اللواقط) العضوية بدور هذه الكروموفورات .

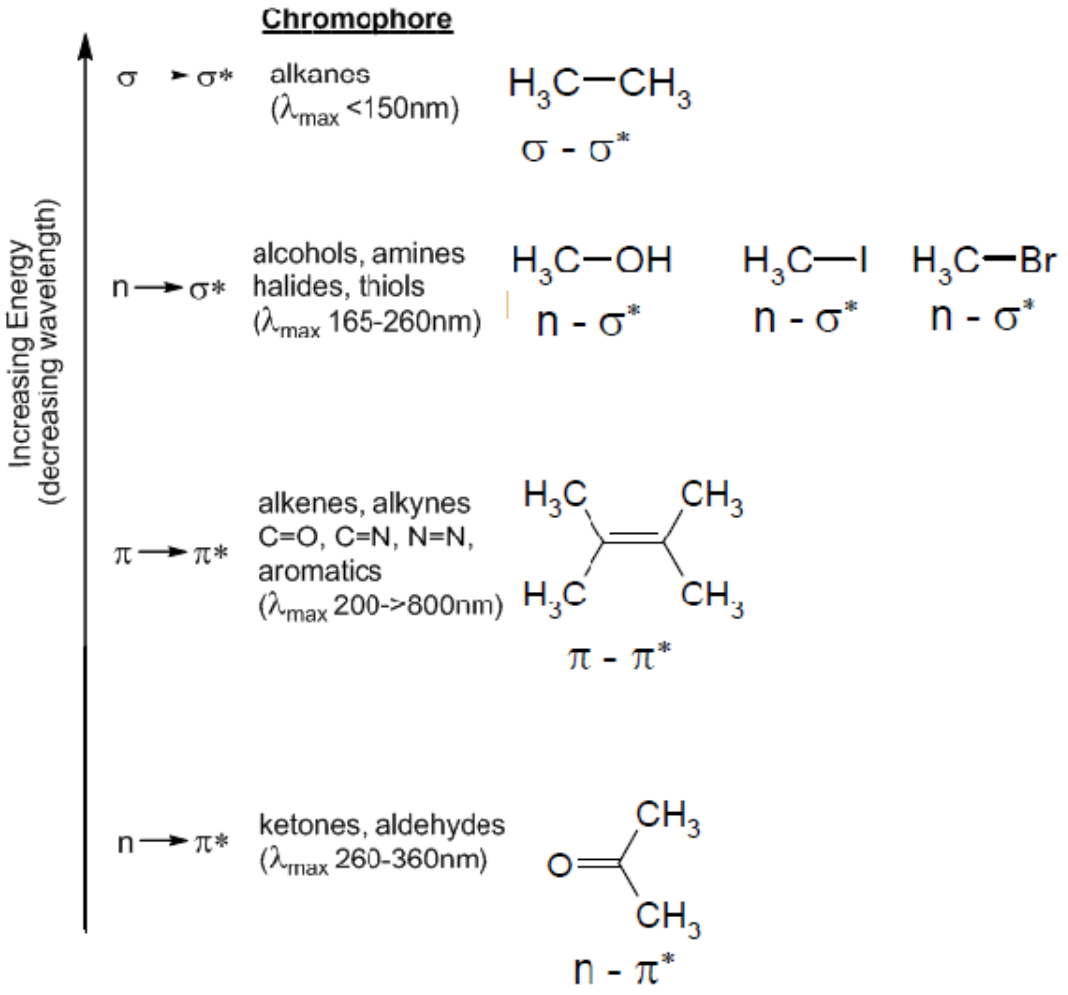


الشكل (٤-٤) : أطياف الامتصاص لبعض المركبات في المجال المرئي وفوق البنفسجي .

وفيم يلي أمثلة عن الكواشف العضوية التي تشكل معقدات ملونة مع أيونات الفلزات .

الجدول (٤-٣) : الكواشف العضوية المستخدمة في الكشف عن بعض الأيونات .

اللواقط - الكروموفورات	الأيونات المراد الكشف عنها
بنزوين أكسيم	Mo^{6+} , Cu^{2+}
ثنائي ميثيل جليوكسيم	Fe^{2+} , Ni^{2+}
الديتيزون	Zn^{2+} , pb^{2+} , cu^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} ,$Ag+$, Fe^{2+}



الشكل (٤-٥) : نوع الروابط الجزيئية وأطوال موجات وأنواع الانتقالات الالكترونية للألكانات والكحولات و الألكينات و الكيتونات .

تتناسب شدة امتصاص المادة A للشعاع الكهربائي المغنطيسي مع تركيز المادة C وسمك طبقة الامتصاص L وفقا **لقانون بيير- لا مبرت :**

$$A = -\log \frac{I}{I0} = \varepsilon \; c \; L \quad (1)$$

حيث : ε معامل الامتصاص الجزيئي .

c تركيز المادة ب: مول / لتر .

L سماكة طبقة الامتصاص بالسم .

$T = I / I_0$ تعبر عن النفاذية (شفافية المحلول)

ان مجال قياس الامتصاصية : $A = 0 \rightarrow 3$ و مجال النفوذية : $T = 0 \rightarrow 100$

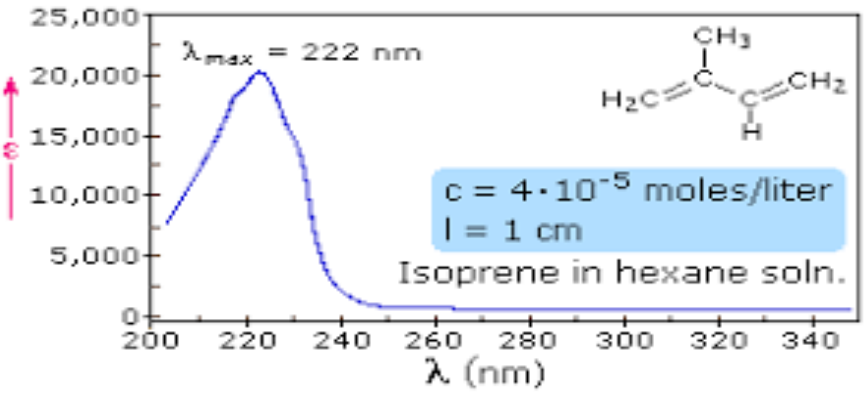
ان شروط تطبيق قانون بيير- لا مبرت ، هي :

a) أن تكون المحاليل المدروسة ممددة تركيزها لا يتجاوز C = 0.1 mol / l .

b) استخدام الضوء الوحيد اللون .

c) عندما لا توجد مؤثرات تبادل بين المادة المنحلة والمحل .

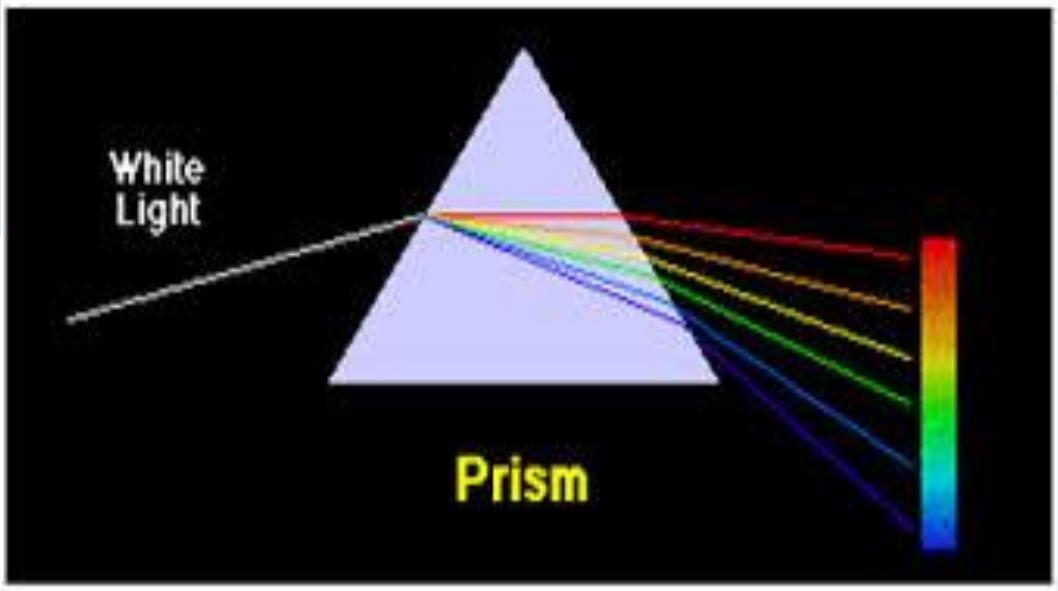
ويدل المعامل الجزيئي للامتصاص ε إلى قدرة المادة على الامتصاص عند طول الموجة المعني .



الشكل (٤-٦) : علاقة معامل الامتصاص ε بطول موجة الامتصاص λ.

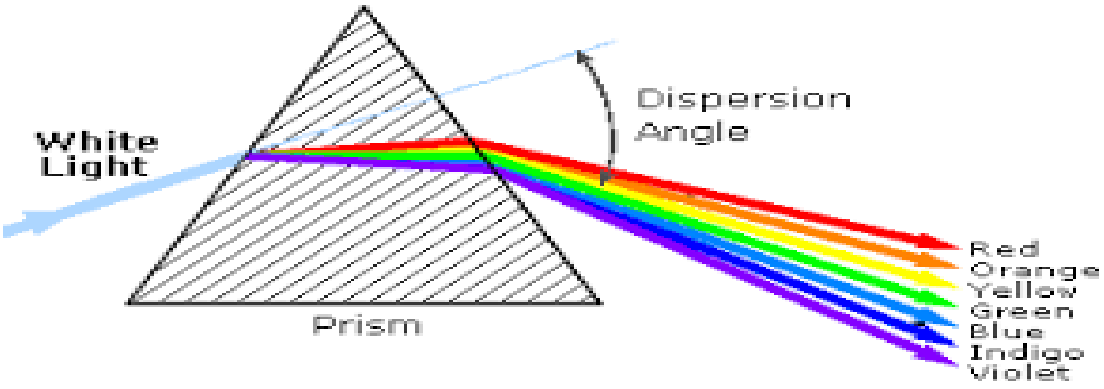
لا تتعلق قيمة ε بتركيز المادة Cوبسمك طبقة الامتصاص L وشدة الضوء الوارد I ولهذا تعتبر خاصة هامة للدلالة على حساسية التحليل ويتحقق هذا الأمر بجعل الضوء الساقط ضوءا وحيد اللون أي بفصل قطاع ضيق من الطيف كله.

كلما ازدادت نسبة توحيد اللون ارتفعت دقة قياس ε وبالتالي ازدادت دقة تعيين تركيز المادة وغالبا يستعان بالمرشحات الضوئية لجعل الضوء وحيد اللون ويمتاز هذا النوع من المرشحات بأنه يمتص الضوء انتقائيا ويصنع إما من زجاج ملون أو من محاليل ملونة .



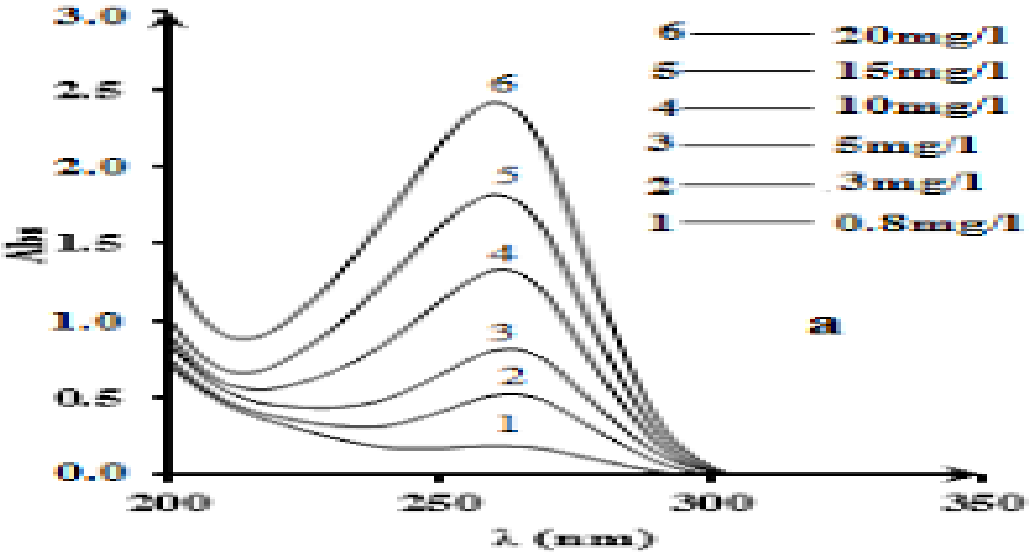
ويعتمد اختيار المرشح الضوئي على العلاقة بين أطياف الامتصاص ودرجة الإنفاذ (نفاذ الضوء الوارد من العينة المدروسة) وهي تنص على أن النهاية العظمى لطيف امتصاص مادة يجب أن يتطابق مع القيمة العظمى للإنفاذ التي يقابلها قيمة صغرى للامتصاص المرشح الضوئي .

وثمة طريقة أخرى لجعل الضوء وحيد اللون هي المواشير أو الشبكات .



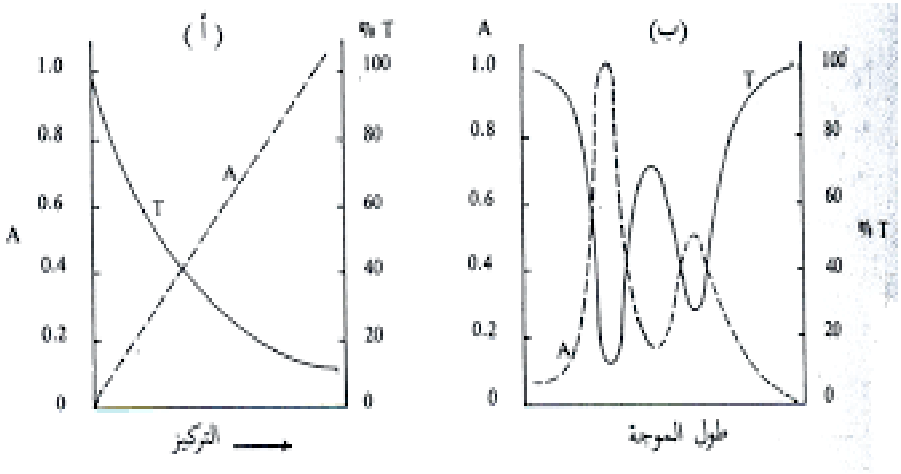
وكخط تحليلي (طول موجة) هنا يمكن استخدام أي خط من خطوط طيف امتصاص المادة بشرط أن لا تتطابق عليه خطوط المواد الأخرى الموجودة في المحلول وأن يكون ε للمادة كبيرا .

وتتعلق شدة الامتصاص بتركيز المادة المدروسة Cعند نفس الطول الموجي ، وهذا ما يبينه الشكل التالي :



الشكل (٤-٧) : علاقة شدة الامتصاص A بتركيز المادة المدروسة عند طول موجة محددة.

ونمثل بيانيا علاقة شدة الضوء المار خلال المحلول الماص بسمك الطبقة أو التركيز



الشكل (٤-٨) : علاقة الامتصاصية A والنفوذية T بالتركيز (أ) وطول الموجة (ب) .

هذا ويمكن حساب كل من ε و C و L بالاعتماد على العلاقتين السابقتين .

مثال : عند مرور الضوء خلال طبقة سمكها 5 Cm من محلول التيتانيوم تركيزه 0.45 $\mu g/Cm^3$ يضعف الدفق الضوئي بمقدار ١,٧٢ مرة ، احسب قيمة معامل الامتصاص الجزيئي ε ، علما أن الوزن الذري للتيتانيوم = ٤٧,٩

الحل : نحسب ε من العلاقة:

$$\varepsilon = -\log \frac{I}{I0}\frac{1}{cl}$$

لهذا يعبر عن التركيز بالمول / اللتر

إذن :

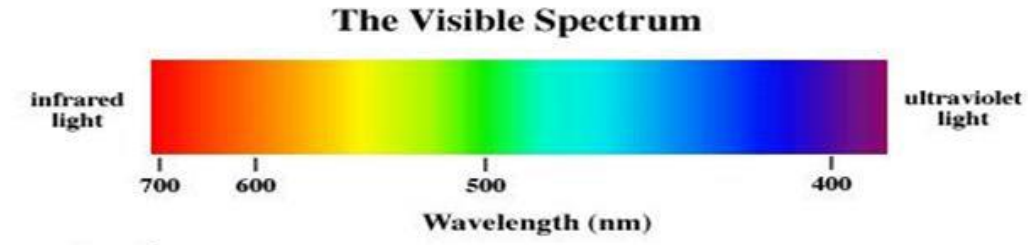
$$c = \frac{0.45 \times 10^{-6} \times 1000}{47.9} = 9.4x10^{-6}\ mol/L$$

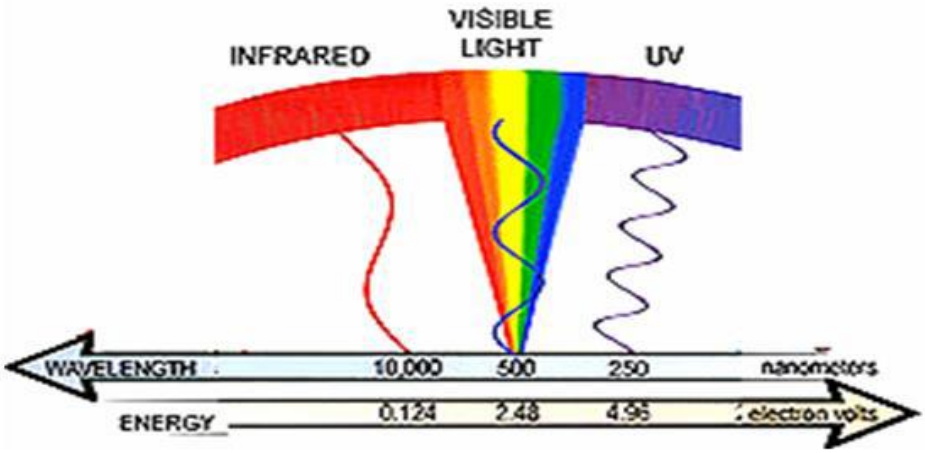
$$\varepsilon = \log 1.72 \times \frac{1}{5x9.4x10^{-6}}$$

$$= 4 \times 10^{3}\ mol^{-1}.L.Cm^{-1}$$

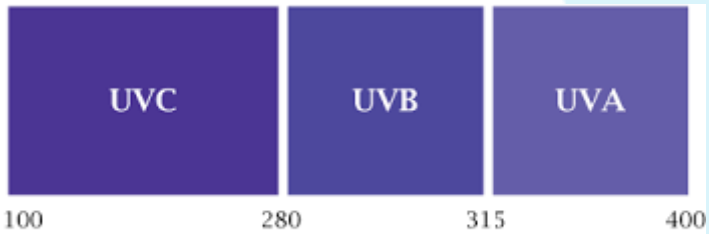
٤-٢ الخواص الضوئية للمعقدات :

تستخدم طريقة التحليل الطيفي في المجال المرئي لتحليل المواد الملونة فقط وتستخدم **خلايا من الزجاج أو الكوارتز** (لأنها لا تمتص الأشعة المرئية) وإذا كانت **المادة المدروسة غير ملونة** ، مثل : أيونات Cu^{2+} و Fe^{3+} ، فانه يتم تحويلها إلى معقد ملون بإضافة الكواشف المناسبة ، **مثل :** النشادر الذي يشكل معقد بلون أزرق مع أيون Cu^{2+} صيغته الكيميائية $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ ومحلول ثيوسيانات الأمونيوم NH_4SCN الذي يشكل معقد بلون أحمر دموي مع أيون Fe^{3+} صيغته الكيميائية $[Fe(SCN)_6]^{3-}$.



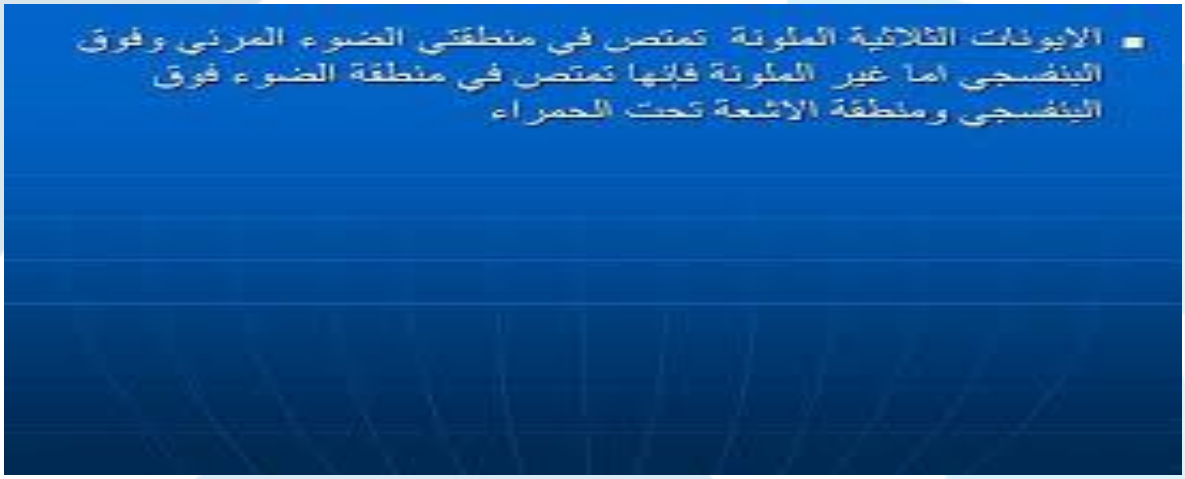


وتستخدم **طريقة التحليل الطيفي الضوئي في المجال فوق البنفسجي** لتحليل المواد الملونة وغير الملونة ويتم وضع العينة المدروسة في **خلايا من الكوارتز** (لأن الزجاج يمتص الأشعة فوق البنفسجية) .



تقسيم مناطق الأشعة فوق البنفسجية حسب أطوال موجاتها

الشكل (٤-٩) : خلايا القياس المستخدمة في طريقة التحليل الطيفي الضوئي .



وأكثر هذه الطرائق انتشارا هي طرائق التحليل بالامتصاص الجزيئي بوساطة أطياف امتصاص الجزيئات ونذكر منها :

A. التحليل اللوني .

B. التحليل اللوني الضوئي الكهربائي .

C. التحليل الطيفي الضوئي .

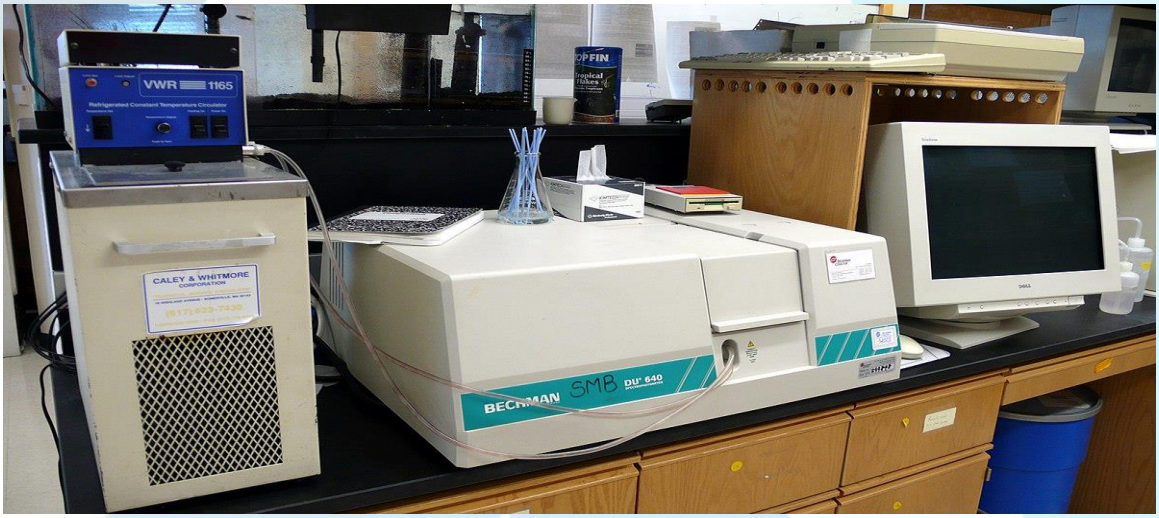
والجدول التالي يبين مواصفات هذه الطرائق :

الجدول (٤-٤) :مواصفات طرائق التحليل بالامتصاص الجزيئي .

الطريقة	مجال الطيف	المرشح الضوئي	طريقة تسجيل امتصاص الضوء
التحليل اللوني	المرئي	دون مرشح ضوئي	بصرية
التحليل اللوني الضوئي والكهربائي	المرئي	مرشح ضوئي	كهربائية ضوئية
التحليل الطيفي الضوئي	المرئي و فوق البنفسجي	شبكة أو موشور	كهربائية ضوئية

٤-٣الجهاز المستخدم (المطياف):

هو مطياف الامتصاص وذلك كما هو موضح في الشكل التالي :

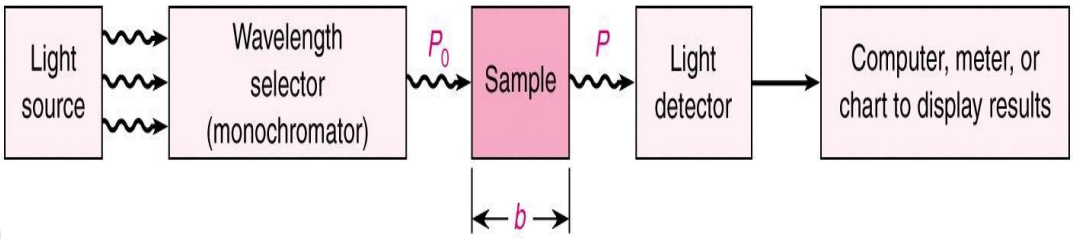


الشكل (٤-١٠) : جهاز التحليل الطيفي الضوئي .

ويتكون المطياف المذكور أعلاه من الأجزاء التالية :

١. منبع ضوئي مناسب .
٢. مرشح ضوئي لتجزئة الطيف .
٣. خلايا لمحلول العينة والمحلول المقارن .
٤. كاشف .
٥. مسجل الإشارة الطيفية .

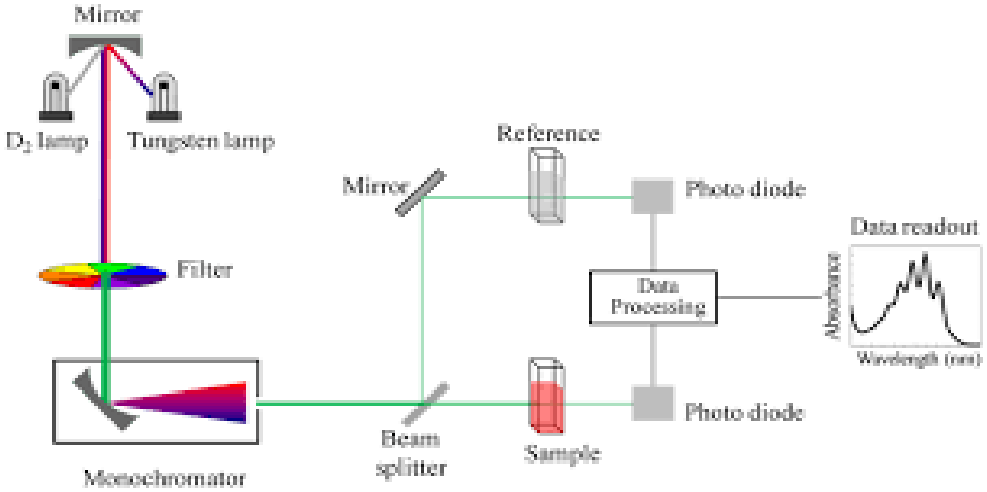
وهذا ما يوضحه الشكل التالي :



الشكل (٤-١١) : الأجزاء الرئيسية لجهاز التحليل الطيفي الضوئي .

٤-٣-١ مبدأ عمل المطياف:

يدخل الضوء الوارد من منبع ضوئي خلال شق ضيق في المرشح الضوئي ، بعد ذلك يوجه بشكل متواز بواسطة مرآة مقعرة ، وبعد ذلك يجزأ إلى طيفه بواسطة شبكة أو موشور ويتم اختيار الضوء الوحيد اللون بأطوال موجية مختلفة من الطيف بواسطة شق الخروج الضيق .
الضوء الوحيد اللون يدخل خلال الوعاء الذي يكون نفاذا للضوء عند طول الموجة المختارة ، وهذا الوعاء يجب أن لا تؤثر عليه المواد المراد قياسها والمحل المستخدم حيث تحول طاقة الشعاع النافذ إلى إشارة كهربائية في الكاشف ، وهذا ما يوضحه الشكل التالي :



الشكل (٤-١٢) : مبدأ عمل مطياف الامتصاص الجزيئي .

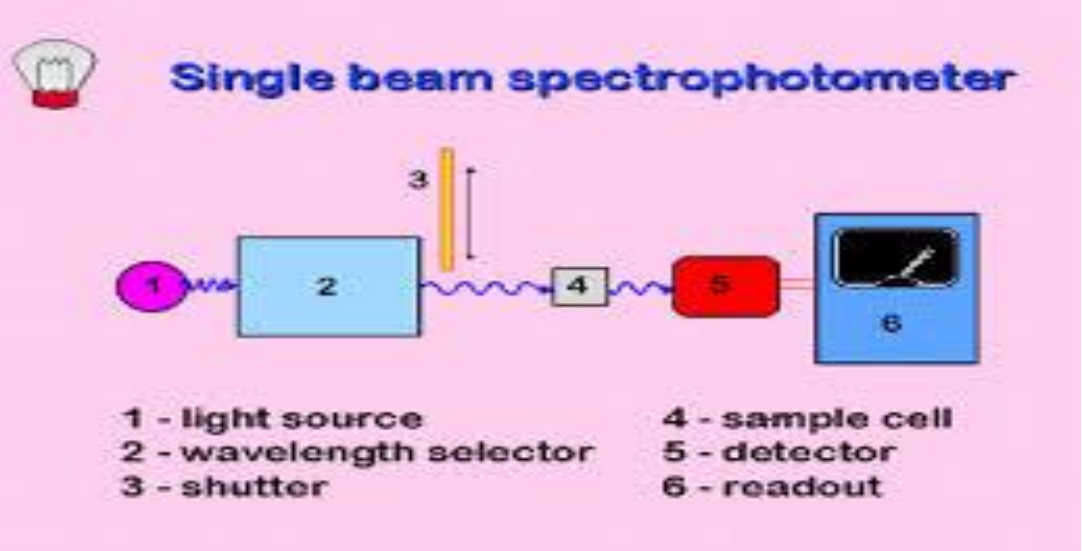
٤-٣-٢ **قياس شدة الضوء:** photometry

عندما يمر شعاع ضوئي شدته I_0 خلال محلول فان قسما منه ينعكس على المساحة السطحية للمحلول I_R وقسما منه يتشتت I_S والقسم الآخر يمتص I_A والجزء الباقي من الشعاع ينفذ I_D ، وبهذا يكون :

$$I_0 = I_R + I_S + I_A + I_D$$

إن الشيء الذي يصنف المحاليل هي استطاعة امتصاصها، يمكن التنبؤ حول ذلك من فحص شدة الضوء النافذ I_d الناتج ، عندما تعزل مؤثرات التشتت والانعكاس يجب فحص الضوء وذلك بتركه يمر خلال محلول العينة المدروسة والمحلول الشاهد (المقارن) وهذا ما يبينه الشكل (٤-١٢)، ولأجل هذا توجد إمكانيتين :

A . **في الطريقة التي تحوي على شعاع واحد** : يتم قياس محلول العينة والمحلول المقارن الواحد تلو الآخر ، ويتم إزالة قيمة التشتت والانعكاس بوساطة أخذ الفرق بين القيمتين الناتجتين .



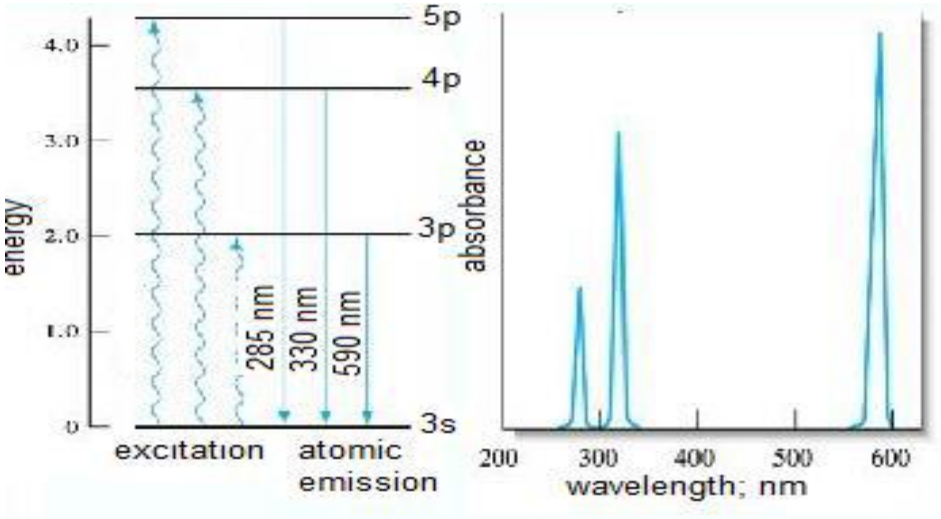
الشكل (٤-١٣) : مطياف أحادي الشعاع .

B . **في الطريقة التي تحوي شعاعين** : يمكن قياس المحلولين في وقت واحد بنفس شدة الضوء ، ويتم أخذ الفرق بين قيمتي التشتت والانعكاس للمحلول المقارن والمحلول المدروس أوتوماتيكيا ونحصل على قيمة الامتصاص النوعي مباشرة (انظر الشكل (٤-١٢) .

وفيما يتعلق بأسلوب الطرائق التكنولوجية القياسية يمكن التفريق بين قياس شدة اللون **colorimetrie** وقياس شدة الضوء **photometry** في طريقة قياس شدة اللون يتم إجراء مقارنة اللون الضوئي الكهربائي لمحلول العينة مع المحلول العياري المناسب ، يمكن تغيير سماكة محلول العينة المدروسة وذلك حتى يتطابق امتصاص الضوء للمحلولين .

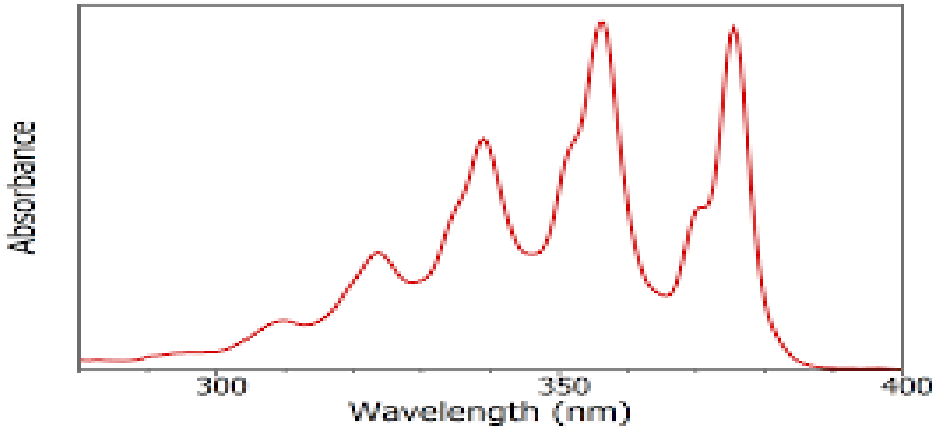
إن طريقة قياس شدة الضوء تستغني عن مقارنة لون المحلولين وتعطي القيمة العددية للامتصاص والتي يحسب منها التركيز ، ولا بد من الإشارة إلى أن الطريقتين تستخدمان نفس القوانين .

وبشكل عام يكون من الضروري دراسة **منحني المعايرة** الذي يدرس العلاقة بين الامتصاصية والتركيز عند طول موجة الامتصاص العظمى λ_{max} للمادة المدروسة التي يتم الحصول عليها من دراسة منحني الامتصاصية الذي يدرس العلاقة بين الامتصاصية A وطول الموجة λ **أي يتم مسح طيف المادة المدروسة** .



الشكل (٤-١٤) : طيف امتصاص مادة مدروسة والانتقالات التي تحدث في الإصدار الذري .

حيث يتم الحصول على منحني يحوي على قمم تمر بنهايات عظمى ونهايات صغرى وأعلى قمة تمثل طول موجة الامتصاص العظمى للمادة المدروسة λ_{max}



الشكل (٤-١٥) : العلاقة بين الامتصاص وطول الموجة (منحني الامتصاصية) .

من أجل تحديد مكان الامتصاص يخدم بالإضافة لطول الموجة λ العدد الموجي $\bar{\vartheta}$ أو التواتر ϑ وتظهر العلاقة:

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

لأجل طول الموجة يمكن استخدام وحدات قياس متنوعة :

1 Cm = 10^7 nm وواحدة قياس العدد الموجي ، هي: Cm^{-1}

٤-٤ خطوات العمل على جهاز قياس الطيف :

يتم العمل على الجهاز من خلال اتباع الخطوات التالية :

A. وضع طول الموجة المختارة .

B. وضع المؤشر على القيمة صفر .

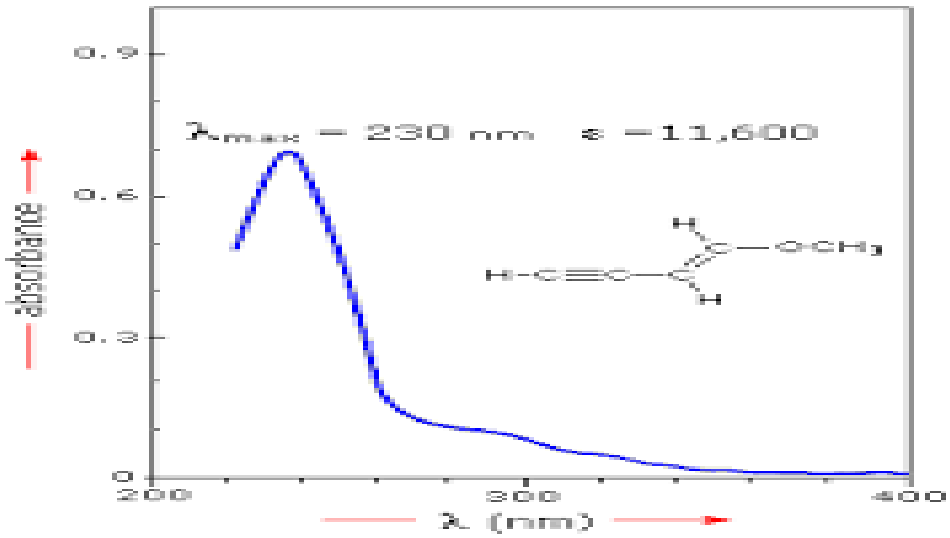
C. يوضع المحلول المقارن النقي (بدون العنصر المدروس) أمام الشعاع الوارد ويسمح بدخول الضوء بواسطة مفتاح ، في هذه الحالة يتم التصحيح حتى يعود مؤشر (الجهاز) الامتصاصية إلى الصفر ، هذا يعني أنه تم التأكد من أن نفاذية المحلول المقارن مئة في المائة %.

D. يوضع المحلول المدروس الذي يحوي العنصر المدروس المراد قياسه ويتم قراءة الامتصاصية من التدريجة.

ملاحظة ١: عندما يتم دراسة منحني الامتصاصية عند أطوال موجات متنوعة ، فانه يجب تصحيح امتصاص المحل(المحلول المقارن أو الشاهد) عند كل طول موجة .

ملاحظة ٢ : يمكن قياس عدة مكونات ملونة في محلول عندما يقع امتصاصها الأعظمي بعيدا عن بعضها البعض

ملاحظة٣ : يمكن زيادة الانتقائية بواسطة حجب المكونات التي تؤثر على المحلول المراد قياسه بواسطة عملية الفصل لهذه المواد من المادة المدروسة .



الشكل (٤-١٦) : طيف امتصاص مادة .

٤-٥ شروط إجراء القياسات الضوئية :

بما أن المادة الماصة للضوء هي مركب معقد لذا يجب توفير الشروط التي تؤمن ثبات الأيون المعقد ، حيث تتلخص هذه الشروط بما يلي :

١. تركيز أيونات الهيدروجين .
٢. وجود الكتروليتات غريبة .
٣. تفاعل جزيئات المادة المذابة مع المذيب (الحلمأة أو البلمرة) .
٤. تغير درجة تفكك الأيون المعقد مع الزمن .
٥. وجود فائض من المادة المكونة للمعقد .

يجب الاهتمام بقيمة الدليل الهيدروجيني pH للمحلول المعد للقياسات الضوئية ، فالمعلوم أن انخفاض قيمة pH قد يؤدي إلى إضعاف لون المعقد نظرا لتشكل حمض ضعيف عند تفاعل أيونات الهيدروجين مع المرتبطات المعقد .

أما ازدياد قيمة pH فيساعد على حلمأة أيونات الفلزات أو تشكل معقدات وذلك نتيجة ارتفاع تركيز الأنيونات الحرة للحمض الضعيف . وهناك تأثير ايجابي عندما تتواجد في المحلول كمية زائدة من المادة المكونة للمعقد والمستخدمة للحصول على معقد ملون (مفعول الشاردة المشتركة) .

عندئذ تنخفض درجة تفكك المعقد ويحافظ على تركيبه ثابتا ، ولتجنب تأثير الأيونات الغريبة على لون المحلول المدروس يستعان بطريقة الحجب أو الفصل المسبق للأيونات المعيقة بطرائق الترسيب أو الاستخلاص أو الكروماتوغرافيا التي درست في مقرر الكيمياء التحليلية /٢/ .

٤-٦طرائق تعيين التركيز :

تستخدم مجموعة من الطرائق لتحديد تركيز مادة مجهولة ، هي كالتالي :

a) **طريقة التساوي أو المطابقة :** تعتبر هذه الطريقة من أكثر الطرائق تطبيقا في **التحليل اللوني البصري** وتقوم على المقارنة مع محلول قياسي (لا تعطي هذه الطريقة تحديد دقيق للتركيز المجهول) . وفي جهاز قياس اللون يقاس سمك الطبقتين اللتين تعطيان شدة واحدة للون في حال استعمال مرشح ضوئي واحد ، ثم يعين التركيز المجهول من العلاقة :

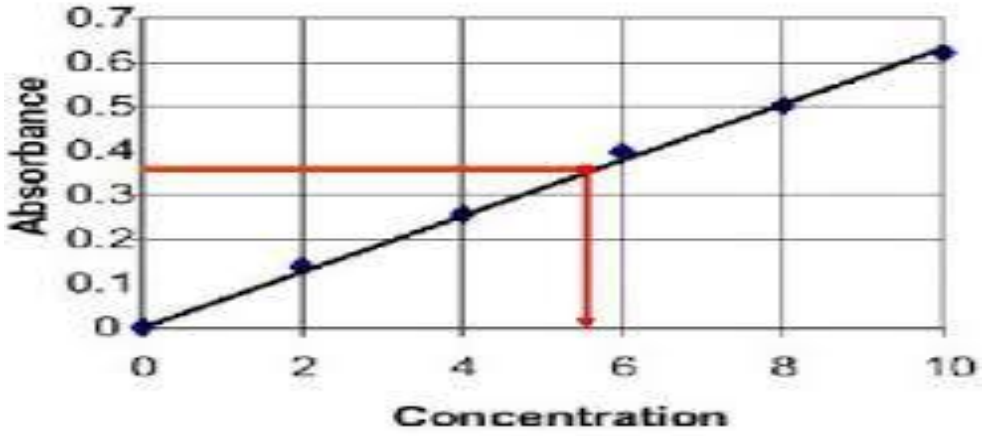
$$C_x = C_{stan.}$$

وفي **طريقة التحليل الطيفي الضوئي** تقاس شدة امتصاص محلول عياري $A_{stan.}$ معروف التركيز $C_{stan.}$ وتقاس شدة امتصاص المحلول المجهول التركيز A_x ويتم حساب تركيز المحلول المجهول C x من العلاقة :

$$C_x = C_{stan.} \frac{Ix}{Istan}$$

b) **طريقة السلاسل القياسية :** تحضر سلسلة محاليل قياسية تحوي تراكيز متتالية من المادة المدروسة ويحضر المحلول المدروس في نفس الشروط . وتقارن شدة لون المحلول المدروس مع شدة لون المحاليل القياسية (يطبق هذا في طريقة التحليل اللوني البصري) ، ثم يعين تركيز المحلول المجهول من تركيز المحلول القياسي المتساوي معه في الشدة (لا تعطي هذه الطريقة تحديد دقيق للتركيز المجهول) .

وفي **طريقة التحليل اللوني الضوئي الكهربائي والتحليل الطيفي الضوئي** تقاس في جهاز خاص الكثافات الضوئية (الامتصاصية) لسلسلة من المحاليل القياسية والمحلول المدروس ثم يرسم المنحني $A = f(C)$ ويستنتج منه التركيز المطلوب C_x .



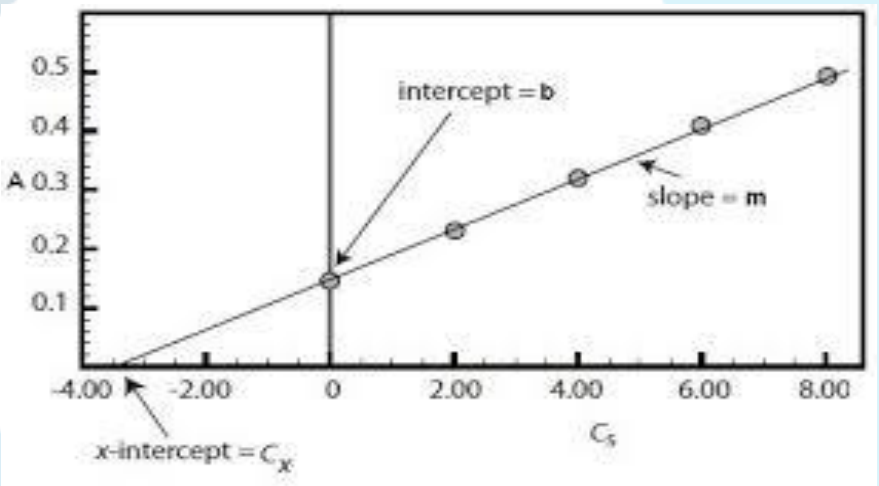
الشكل (٤-١٧) : المنحني العياري (طريقة السلاسل القياسية) .

c) **طريقة الإضافات القياسية :** تستخدم هذه الطريقة في طريقة التحليل اللوني الضوئي الكهربائي والتحليل الطيفي الضوئي .بموجب هذه الطريقة تقاس الكثافة الضوئية للمحلول المدروس D_x أي الامتصاصية A ثم يضاف إلى هذا المحلول كمية معلومة من المادة المراد تعيين تركيزهاC_{stan} وتقاس من جديد الامتصاصية A_{x+stan} وأخيرا يحسب التركيز المجهول من العلاقة :

$$C_x = \frac{\text{Cstan.} \quad \text{Ax}}{Astan}$$

حيث : $Astan$ يساوي : $\text{Ax} + \text{stan} - \text{Ax}$

<u>وتستخدم طريقة الإضافات القياسية بالمنحني العياري</u> ، حيث يضاف تراكيز عيارية متتالية من المادة المدروسة إلى المحلول المجهول الذي يحوي هذه المادة ، وبعد ذلك تقاس الامتصاصيةA بعد كل إضافة وتمثل القيم الناتجة بيانيا بدلالة التراكيز المقابلة لها C فنحصل على خط مستقيم امتداده يقطع محور العينات ونقطة تقاطعه مع محور السينات تمثل تركيز المادة المجهولة C_xوذلك كما هو موضح بالشكل التالي :



الشكل (٤-١٨) : المنحني العياري بالإضافات القياسية .

d) **المعايرة :** تتلخص المعايرة اللونية بأنه يضاف من السحاحة محلول قياسي من المادة المدروسة إلى ماء مقطر أو محلول محضر خصيصا لهذه الغاية ولا يحوي العنصر المدروس وتستمر الإضافة حتى تتساوى شدة لون مع شدة لون المحلول المدروس وتطبق عندئذ العلاقة :

$C_x = C_{stan}$

وهناك طريقة أخرى تسمى **طريقة التمديد (التخفيف)** ، وفيها يحضر المحلول القياسي والمحلول المدروس في شروط واحدة ، ثم يخفف المحلول الأشد تلونا حتى تتساوى شدة اللونين في المحلولين وأخيرا يقاس حجما المحلولين القياسي V_{stan} والمدروس V_x ويحسب التركيز المجهول من العلاقة :

$$C_x = \frac{Vx \quad . \quad Cstan}{Vstan}$$

(<u>ملاحظة</u> : هذه الطريقة لا تعطي نتائج دقيقة وصحيحة)

وفي **<u>المعايرة الطيفية الضوئية</u>** يقاس تغير الامتصاصية أثناء المعايرة ، ثم يرسم المنحني البياني ضمن الاحداثيين A و V حجم المحلول القياسي .

٤-٧القواعد المتبعة عند إجراء التحاليل اللونية:

عند إجراء التحاليل اللونية تطبق القواعد التالية :

١. يحضر المحلولان المدروس والقياسي في آن واحد وبنفس الشروط ويجب أن تضاف الكواشف بتتابع واحد وبكميات واحدة في الحالتين .
٢. تجرى القياسات خلال فترة قصيرة من الزمن .
٣. تقارن شدة اللون في المحلولين القياسي والمدروس في إناءين متساويين وتحت إنارة واحدة وفي الطريقة اللونية البصرية تتم المقارنة أمام زجاج معتم أو ورقة بيضاء في غرفة مظلمة .
٤. يفضل التعامل بطبقات امتصاص رقيقة .

٤-٨تطبيقات طريقة التحليل الطيفي الضوئي :

١-تحديد النحاس بواسطة قياس شدة الضوء .

٢-تحديد المنغنيز بواسطة قياس شدة الضوء .

٣--تحديد الحديد في مركباته المتواجدة في مستحضراته الصيدلانية بالطريقة الطيفية اللونية.

٤- تحديد فيتامين B_{12} في مستحضراته بالطريقة الطيفية اللونية .

٥-تعيين الفوسفور في قشر البيض بطريقة القياس الطيفية الضوئية .

٦-تعيين نسبة بولي الستيرين في الستيرين بالطريقة الطيفية .

٧-تعيين الغلوكوز في الدم .

-أسئلة طرائق التحليل الطيفية الضوئية-

س١- ما هي الشروط التي يجب أن تؤمن لثبات المعقد المتشكل وذلك عند إجراء القياسات الضوئية.

س٢- ما هي القواعد المتبعة عند إجراء التحاليل الضوئية .

س٣- ما هو قانون بيير-لا مبرت وما هي شروط تطبيقه ، وما هو نوع العلاقة بين الامتصاصية A والتركيز C

س٤- مما يتكون المطياف المستخدم في طريقة التحليل الطيفي الضوئي ، ثم اذكر خطوات العمل عليه .

س٥- ضع كلمة صح أمام العبارة الصحيحة وكلمة خطأ أمام العبارة ، ثم صحح العبارة الخاطئة .

a) تستخدم طريقة التحليل الطيفي الضوئي في المجال المرئي لتحليل المواد الملونة وغير الملونة ويمكن استخدام خلايا من الكوارتز أو الزجاج في هذه الطريقة .

b) تستخدم طريقة التحليل الطيفي الضوئي في المجال فوق البنفسجي لتحليل المواد الملونة فقط ويمكن استخدام خلايا من الكوارتز فقط في هذه الطريقة .

c) مجال الطيف المرئي 400-700nm والطيف فوق البنفسجي أصغر من 10nm

d) إذا كانت التحولات الكترونية في الأطياف الجزيئية الامتصاصية فان الطيف يقع في المجال تحت الأحمر IR

e) يكون مجال الطيف في طريقة التحليل اللوني واقعا في المجال المرئي وفي طريقة التحليل الطيفي الضوئي واقعا في المجال البنفسجي .

f) وهناك تأثير ايجابي عندما تتواجد في المحلول **كمية زائدة من المادة المكونة للمعقد** والمستخدمة للحصول على معقد ملون ،عندئذ تنخفض درجة تفكك المعقد ويحافظ على تركيبه ثابتا .

g) لتجنب **تأثير الأيونات الغريبة** على لون المحلول المدروس يستعان بطريقة الحجب أو الفصل المسبق للأيونات المعيقة بطرائق الترسيب أو الاستخلاص أو الكروماتوغرافيا .

h) يعين التركيز المجهول من العلاقة : $C_x = C_{stan.} \frac{Ix}{Istan}$ في طريقة التساوي أو المطابقة

i) في طريقة الإضافات القياسية (بإضافة واحدة)تقاس الكثافة الضوئية(الامتصاصية) للمحلول المدروس A_x ثم يضاف إلى هذا المحلول كمية معلومة من المادة المراد تعيين تركيزها C_{stan} وتقاس من جديد الكثافة الضوئية A_{x+stan} وأخيرا يحسب التركيز المجهول من العلاقة :

j) $$C_x = \frac{Cstan.Ax}{Astan}$$

k) كلما ازداد تركيز المادة المدروسة C_i ، كلما ازدادت امتصاصية A_i هذه المادة عند طول موجة الامتصاص العظمى λ_{max} لهذه المادة

س٦- **حل التمرين التالي** : عند مرور الضوء خلال طبقة سمكها 5 Cm من محلول التيتانيوم تركيزه $0.45\ \mu g/Cm^3$ يضعف الدفق الضوئي بمقدار ١,٧٢ مرة ، احسب قيمة معامل الامتصاص المولي ε ، علما أن الوزن الذري للتيتانيوم = ٤٧,٩

س٧- **حل التمرين التالي** :لتحديد الريبوفلافين (فيتامين B_2) بطريقة التحليل الطيفي الضوئي، أخذنا عينة من مادة غذائية كتلتها 0.2 g أذبناها في المذيب المناسب وأجرينا عليها المعالجة اللازمة ، ثم قسنا امتصاصية المحلول الناتج فكانت $A_x=0.30$ أضفنا إلى العينة نفسها 40µg من فيتامين B_2 وقسنا الامتصاصية فكانت $A_{x+st}=0.80$ ، احسب النسبة المئوية الوزنية لفيتامين B_2 في عينة الغذاء.

س٨- **حل التمرين التالي :** إذا كان معامل الامتصاص المولي ε لدواء التولب وتامين(وزنه الجزيئي= ٢٧٠ غرام/مول) يساوي ٧٠٣ عند طول الموجة 262 nm تحل حبة من الدواء في الماء المقطر ويمدد الحجم إلى اللتر ، فإذا كانت امتصاصية المحلول الناتج تساوي 0.687 وسماكة خلية القياس تساوي 1Cm ، فما هو عدد الغرامات من التولبوتامين الموجودة في حبة دواء واحدة ؟

الوحدة الثانية : مطيافية الانبعاث الذري باللهب

Flame Atomic Emission Spectrometry (Flame Photometry)

١-المقدمة:

تقنية الانبعاث الذري اللهبي تمثل امتدادا لاختبار اللهب(تحليل نوعي لعناصر،مثل:الصوديوم والبوتاسيوم)ولكن عند إجراءات محددة يستفاد منها في التحليل الكمي .ويعرف الجهاز الخاص بالانبعاث(أو الإصدار) الذري اللهبي **بمطياف الانبعاث باللهب**.

وهذه التقنية شائعة لدى الكيميائيين اللذين يعملون في **مجال التحاليل الطبية والمياه ومستخلصات الأغذية والتربة** .

تمتاز أجهزة الانبعاث بسهولة تشغيلها و**تستخدم بكثرة في تحديد عناصر** : الصوديوم والبوتاسيوم و الليثيوم والكالسيوم والمغنيزيوم وذلك لسهولة إثارة هذه العناصر في طاقة اللهب المستخدم .

الشكل(٤-٢-١): جهاز مطيافية اللهب .

٢-مبدأ هذه الطريقة :

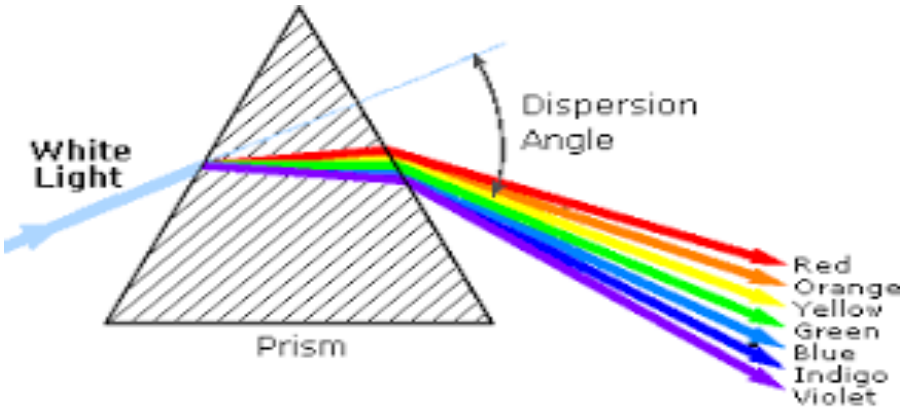
تقوم هذه الطريقة على استخدام اللهب كوسيلة **لتحويل العينة إلى ذرات حرة في الحالة الغازية**، ومن ثم **إثارة جزء من هذه الذرات عن طريق حرارة اللهب** المستخدم وبما أن الذرات المثارة غير مستقرة، فإنها تفقد طاقتها وتعود إلى الوضع المستقر ، وذلك وفق المخطط التالي :

$$NaCl_{sol.} \longrightarrow NaCl_s \rightarrow NaCl_g \longrightarrow Na^0 + Cl^0 \longrightarrow Na^{*} \rightarrow Na^0 + h\upsilon$$

كلوريد الصوديوم(محلول)←كلوريد الصوديوم(صلب)←كلوريد الصوديوم(غاز)←ذرات صوديوم حرة+ذرات كلور حرة←ذرات صوديوم مثارة←ذرات صوديوم حرة+ طاقة الشعاع الضوئي الصادر .

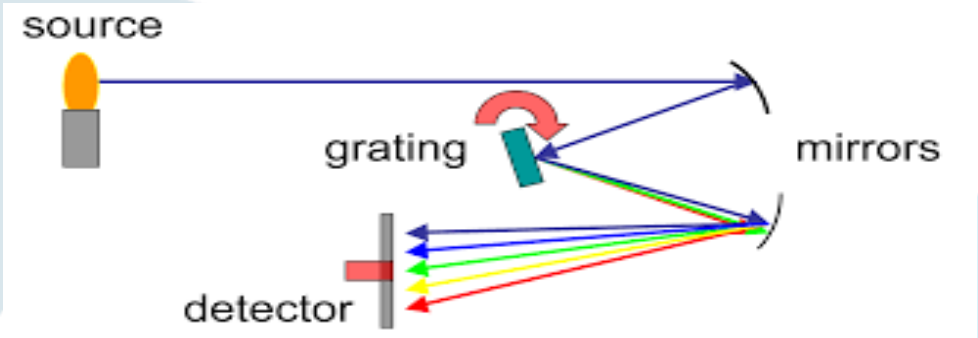
وبما أن **الأشعة المنبعثة(الصادرة) من الذرات المثارة تتكون من عدة خطوط وتتعلق بنوع العنصر** ، وبما أن **قياس الانبعاث يتم عند الخط ذي الشدة الأعلى (خط الرنين-λ_{max})** ، لذلك يمرر جزء من الأشعة المنبعثة عبر موحد طول الموجة (مرشح أو منشور أو محزوز الحيود)

وذلك لفصل هذا الخط عن بقية خطوط طيف العنصر . وتوجه الأشعة بعد ذلك إلى الكشاف الذي يمثل في أغلب الأحيان خلية ضوئية مضاعفة ، ليقيس شدتها



الشكل (٤-٢-٢): موشور يحلل الضوء الأبيض الى ألوان الطيف .

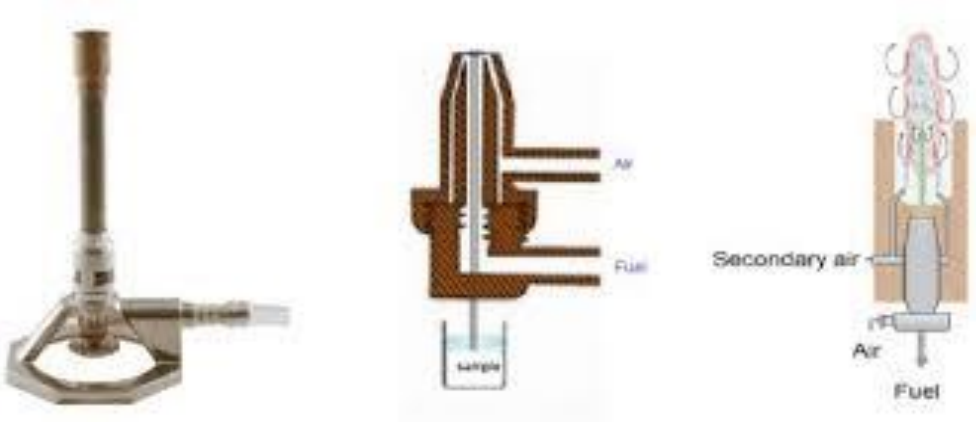
وتكبر أخيرا استجابة الكاشف باستخدام المكبر ، كما تعرض هذه الاستجابة على آلة العرض (مقياس مدرج أو رقمي أو مسجل أو طابع) .



الشكل (٤-٢-٣) :مرور الضوء الصادر عن المنبع الضوئي عبر المرايا والعدسات الى الكاشف .

٣-اللهب والموقد(الحراق) :

يقوم اللهب بتحويل المذيب إلى بخار ، وتحويل المادة المراد تحليلها إلى ذرات حرة في الحالة الغازية ، ومن ثم إثارة الذرات .



الشكل (٤-٢-٤) :أنواع مختلفة من المواقد (الحراقات)والرذاذات .

لذلك تعتمد شدة الأشعة المنبعثة من عنصر ما في اللهب اعتمادا كبيرا على تكوين هذا اللهب ودرجة حرارته .

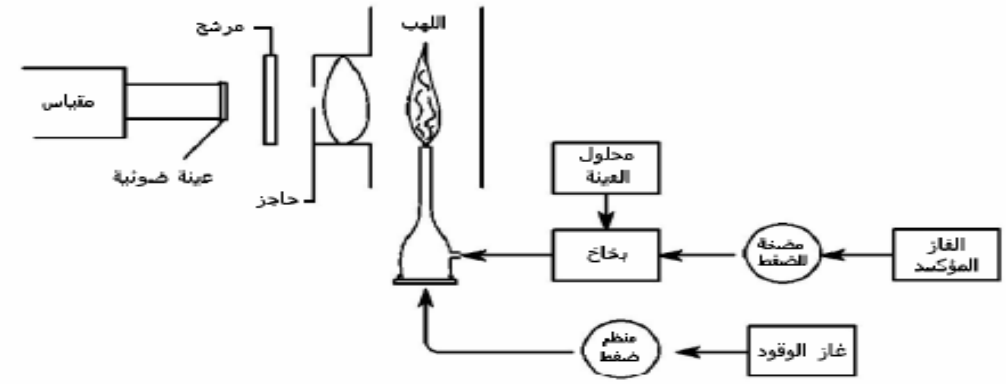
ويتكون اللهب المستخدم في هذا الجهاز من مزج غازين أحدهما غاز الوقود وهو غالبا الهيدروجين أو الأسيتيلين ، والثاني يدعى الغاز المؤكسد ، وقد يكون هواء أو أكسجين ، أو أكسيد النيتروجين (N_2O) . يبين الجدول التالي تركيب المزائج الغازية ودرجات الحرارة العظمى التي تتبع عنها .

الجدول (٤-٢-١): بعض مزائج الغازات المستخدمة في مطيافية اللهب .

Types of Flames (Fuel/Oxidant)	Temperature °C	Velocity (cm/sec)
methane/air	1700 - 1900	39 - 43
methane/oxygen	2700 - 2800	370 - 390
hydrogen/air	2000 - 2100	300 - 440
acetylene/air	2100 - 2400	158 - 266
acetylene/oxygen	3050 - 3150	1100 - 2480
acetylene/NO	2600 - 2800	285

ومن المعروف أن درجة حرارة اللهب تعتمد على نوع هذا المزيج الغازي ، وكذلك على نسبة غاز الوقود إلى الغاز المؤكسد .

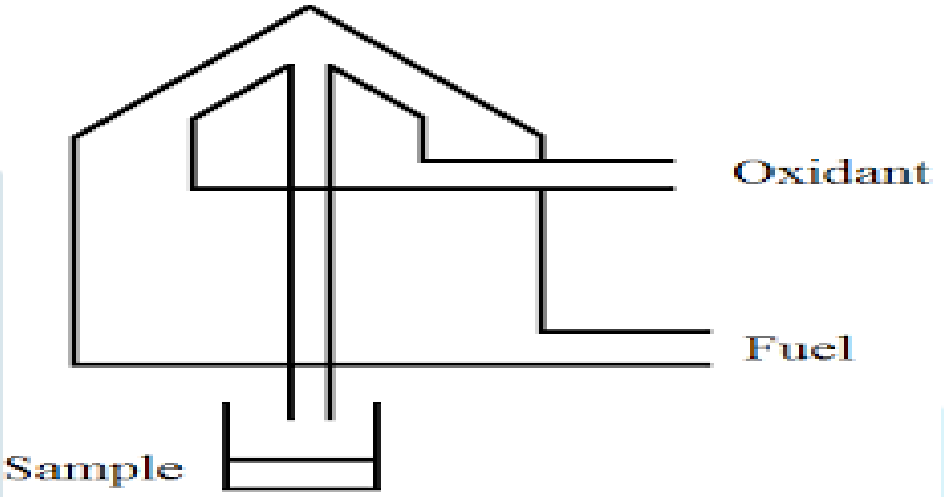
ويبين الشكل التالي رسم تخطيطي لجهاز الانبعاث الذري باللهب.



الشكل (1–26)

رسم تخطيطي يبين جهاز الانبعاث الذري اللهبي

والشكل التالي يبين مقطع للرذاذ المستخدم في جهاز مطيافية اللهب والذي يقوم بسحب العينة المدروسة ورزها في اللهب .



الشكل(٤-٢-٥):الرذاذ الذي يقوم بسحب العينة المدروسة .

5-4 خطوات تشغيل الجهاز:

1- عاير صفر الجهاز بوساطة الماء المقطر

2- استخدم المحلول المعياري الذي يحوي التركيز الأعلى للمادة المدروسة، وعاير الجهاز على الـ 100. ثم كرر هذه العملية عدة مرات حتى ثبات الصفر في الخطوة الأولى، وثبات شدة التيار على الـ 100. في الخطوة الثانية.

3- حدد (I) للمحاليل المعيارية الأخرى و (I_X) للمحلول المدروس

4- ارسم المنحني المعياري (I=f(C))، ثم عوض عليه قيمة (I_X) واحسب (C_X)

يمكن بطريقة مطيافية اللهب تحديد التراكيز من العناصر تصل إلى (1-10 µg/l)، وتعدّ هذه الحساسية كافية غالباً في المحاليل المدروسة.

مبدئياً يمكن تحليل أغلب العناصر بهذه الطريقة، ولكن تختلف حساسية التحليل من عنصر إلى آخر، وعملياً تناسب هذه الطريقة تحليل العناصر القلوية، والقلوية الترابية مثل الكالسيوم والمغنيزيوم، تحليلاً جيداً، لكن بدقة أقل .

٥-العوامل التي تؤثر على شدة الإشعاع :

هناك عدة عوامل تؤثر على شدة الأشعة المنبعثة من الذرات المثارة ، هي :

١- **حرارة اللهب** : لابد من وجود حرارة كافية لارتقاء(انتقال) الالكترونات من مستوي الاستقرار إلى مستوي الإثارة إلا أن درجة حرارة اللهب العالية جدا قد يؤدي إلى ظاهرة التأين مما يؤثر على شدة الأشعة المنبعثة (تأثير سلبي).

٢- **استعمال المذيبات العضوية**: إن المذيبات العضوية أو خليط يتكون من مذيبات عضوية و ماء بدلا من الماء تزيد الحساسية لأن المذيب العضوي قطراته صغيرة جدا ولزوجته قليلة وهذا يؤدي إلى نقل تام للمادة المدروسة إلى اللهب.

٣- **تأثير الأنيونات** : تقل الحساسية عند وجود تراكيز عالية من الأحماض وأملاحها وخاصة الأحماض المؤكسدة التي تحوي على أنيونات (شوارد سالبة) وذلك لتكوين أكاسيد ذات درجات انصهار عالية يصعب تفككها وبالتالي تحويلها إلى ذرات حرة ويؤدي هذا إلى تخفيض شدة الأشعة المنبعثة .

لا بد من الإشارة إلى ملاحظتين أساسيتين في هذه الطريقة :

a) عندما تكون درجة الحرارة الناتجة عن الأسيتيلين عالية فان كفاءة عملية التذرير تكون مرتفعة ،وهي بذلك تقلل من احتمال حدوث تداخلات كيميائية ، وتعمل على زيادة حساسية التحليل .

b)تستخدم هذه الطريقة لتحليل العناصر القلوية وبعضا من القلوية الترابية ، مثل : Na , K , Li , Ca , Ba التي تمتلك درجات تأين منخفضة .

٦-تستخدم هذه الطريقة لإجراء تحليل كيفي وكمي لعينة مجهولة :

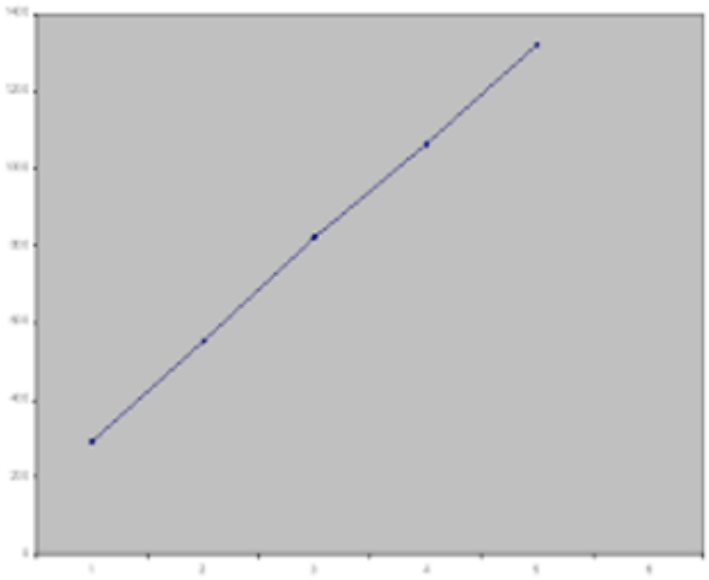
حيث يستخدم لهب لتحويل العينة المدروسة إلى ذرات حرة التي تثار بفعل حرارة اللهب عن طريق التصادم مع الجزيئات الغنية بالطاقة وبعد فترة زمنية قدرها $10^{-8}s$ تعود إلى الوضع المستقر وتعطي الطاقة على شكل شعاع ضوئي حيث تسجل شدته I التي تستخدم:

أ-في **التحليل الكمي** وذلك من خلال دراسة العلاقة بين شدة الشعاع الصادر I وبين تراكيز C_i سلسلة من المحاليل القياسية للمادة المدروسة ، ثم يتم إسقاط شدة

إصدار العينة المجهولة I_x على الخط المستقيم الناتج ويحدد التركيز المقابل C_x والجدول التالي يبين دراسة المنحني العياري لعنصر الصوديوم .

الجدول(٤-٢-٢): العلاقة بين تراكيز سلسلة عيارية من الصوديوم وشدة الإصدار الناتجة عنها.

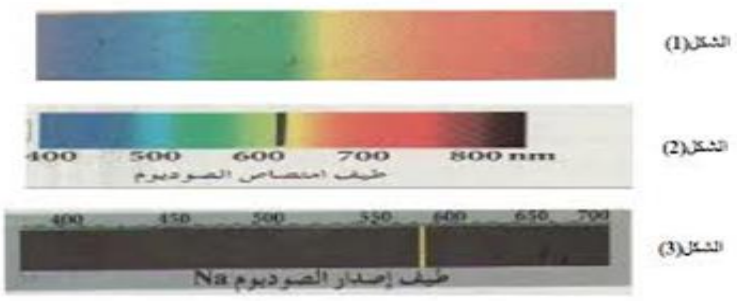
Na	St1	St2	St3	St4
$C_{mg/l}$ Na	10	20	30	50
I_1	123	289	420	710
I_2	127	285	423	714
I_3	129	292	427	716
I_4	124	287	429	712
I	125.75	288.25	424.75	713
m = I / C	12.575	14.425	14.15	14.26
m	13.85			



الشكل(٤-٢-٦):المنحني العياري للصوديوم .

نلاحظ من الشكل السابق وجود علاقة خطية بين التراكيز وشدة اصدار الصوديوم .

ب-**والتحليل الكيفي** وذلك من خلال معرفة طول موجة الشعاع الضوئي الصادر λ للعينة المدروسة .



الشكل(٤-٢-٧): طيف امتصاص وطيف إصدار الصوديوم .

يظهر الشكل السابق أن ذرات الصوديوم تمتص الضوء عند طول موجة محدد وتصدر الضوء عند نفس الطول الموجي وهو 589 nm أو 589.6 nm

واللهب المستخدم هو عبارة عن مزيج من غاز أكسدة (هواء) وغاز احتراق (غاز المنازل) حيث تصل درجة حرارته إلى $1600\ C^0$ و $1900\ C^0$

<u>ويجب أن يتمتع اللهب بالخواص التالية :</u>

a) أن يكون متجانسا .

b) وشفافا للضوء .

c) ودرجة حرارته ثابتة ولونه أزرق مخروطي .

d) أن يمتلك اصدار ذاتي قليل جدا .

<u>٧- تطبيقاته :</u>

تستخدم هذه الطريقة لتحليل كل من الصوديوم والبوتاسيوم في العينات :

١ - البيئية .

٢ - الغذائية .

٣ - الطبية والصيدلانية .

٤ - الدم والبول .

٥ - السيروم الملحي .

-الأسئلة-

١- اكتب مخططا يبين المراحل التي تمر بها العينة المدروسة في طريقة مطيافية اللهب .

٢- مما يتكون اللهب المستخدم في طريقة مطيافية اللهب ؟ وما هي الخواص التي يجب أن يمتلكها هذا اللهب ؟

٣- اذكر ثلاث تطبيقات لطريقة مطيافية اللهب .

٤- علل ما يلي :

a) تستخدم طريقة مطيافية اللهب لتحديد العناصر القلوية وبعضا من القلوية الترابية .

b) إن درجة الحرارة العالية جدا للهب تؤدي الى خفض حساسية التحليل بطريقة مطيافية اللهب .

c) إن استخدام المذيبات العضوية بطريقة مطيافية اللهب يؤدي إلى حساسية تحليل عالية

d) إن وجود أنيونات الحموض المستخدمة في طريقة مطيافية اللهب تؤدي إلى خفض حساسية تحليل هذه الطريقة .

٤- **حل التمرين التالي** :

يعين الليثيوم في مصل دم مريض مصاب باكتئاب جنوني بعد معالجته بكربونات الليثيوم بمطيافية الإصدار باللهب بطريقة الإضافات القياسية .

إن 1 ml من المصل يعطي إشارة إصدار قدرها 6.7 Cm على صفحة المسجل . ويعطي محلول آخر مماثل مضافا إليه محلول $LiNO_3$ تركيزه 0.01 M إشارة قدرها 14.6 Cm ، المطلوب : احسب تركيز الليثيوم في المصل مقدرا بـg/l (علما أن الوزن الذري لليثيوم = ٧).

٥- **تمرين محلول :** تحلل عينة من المصل لتعيين البوتاسيوم بطريقة مطيافية الإصدار باللهب باستخدام طريقة الإضافات المعيارية ، وذلك بإضافة 5ml من الماء الى حجمين من المصل كل منهما 0.50ml ويضاف الى أحدهما 10µl من محلول 0.050M KCl فتكون إشارة الإصدار في المحلول الأول مساوية 32.1 وفي الثاني 58.8 ، والمطلوب : ما هو تركيز البوتاسيوم في المصل مقدرا ب : m mol/ml

الحل : عدد ملي مولات العياري المضاف هو :

$$C_{st} = 10x10^{-3}ml \times 0.050\ M = 5x10^{-4}\ m\ mol$$

شدة اصدار المحلول العياري :

$$I_{st} = I_{st+x} - I_x = 58.8 - 32.1 = 26.7$$

فيكون عدد ملي مولات البوتاسيوم في عينة المصل :

$$C_x = C_{st} \times \frac{Ix}{Ist}$$

نعوض :

$$C_x = 5x10^{-4} \times \frac{32.1}{26.7} = 6 \times 10^{-4}\ m\ mol$$

توجد هذه الكمية في 0.50 ml

حساب عدد ملي المولات الموجودة في ml من المصل :

$$6 \times 10^{-4} / 0.50 = 1.2 \times 10^{-3}\ m\ mol / ml$$

الوحدة الثالثة : مطيافية الامتصاص الذري

Atomic Absorption Spectroscopy

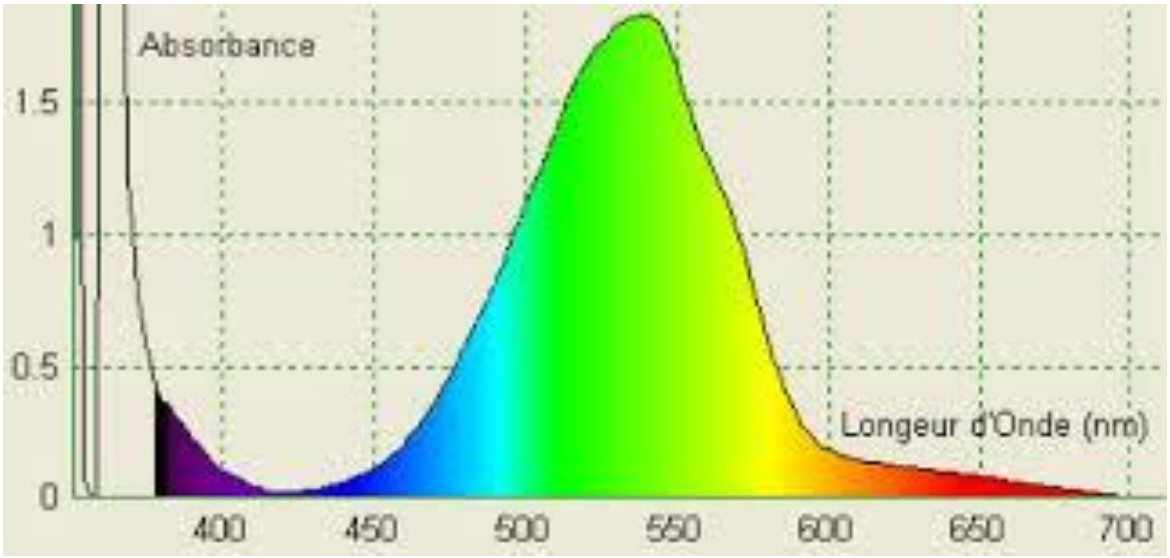
1 - مقدمة نظرية:

ظهرت الحاجة في السنوات العشرين الماضية إلى عمليات تصنيف المواد للصناعة التعدينية والكيميائية والنواتج التقنية، **مثل** : الفولاذ، المزائج، السيراميك، أنصاف النواقل، مواد الوقود الخاصة ومواد الفن وكذلك المواد الموجودة في الطبيعة. كالأحجار و الفلزات و الخامات، ,الماء وفي عمليات الغلاف الجوي والبيئة بغية الحصول على معلومات حول إمكانيات استعمالها، نوعيتها، فعاليتها، الفائدة المنتظرة منها والضرر الناتج عنها.

يتم هذا التصنيف من خلال التحليل البنيوي الكيفي والكمي، حيث يكون الهدف في **مجال التحليل الكمي** هو كشف الكميات أو تراكيز المكونات الأساسية والثانوية وكذلك الكميات الضئيلة جدًا (Trace) .

إن مطيافية الامتصاص الذري (AAS) تحقق هذا الهدف ، وقد تطورت كطريقة قياس منفردة للعناصر في مجال التراكيز الصغيرة والضئيلة جدًا

يتلخص مبدأ هذه الطريقة :بأن الذرات الحرة تمتص فوتونات الضوء الوارد عليها بطاقة محددة أي بطول موجة محددة، ويكون هذا معيارًا لتحديد النوع الذري وعدد الفوتونات الممتصة (شدة الامتصاص) معيار لكمية هذا النوع



الشكل (٤-٣-١): طيف امتصاص مادة مدروسة .

يمكن الاستنتاج مما تقدم أن مطيافية الامتصاص الذري تهتم بتحديد المواد وبكشف تراكيزها

مبدأ الامتصاص الذري : اكتشف هذا المبدأ كظاهرة طبيعية في مطلع القرن التاسع عشر وهو يرتكز على المبدأ الطبيعي لمؤثر تبادل المادة مع الشعاع الكهرومغناطيسي . فقد لاحظ كل من فولاستن (Wollaston)عام 1815 م و فراونهوفر (Fraunhofer) عام 1802 م خطوط عاتمة في الطيف المستمر للشمس، ولم يستطيعا تفسير هذه الظاهر ة .

بعد ذلك أجرى العالمان كيرشوف Kirchhoff) و بنزن (Bunsen) اختبارات على اللهب والأملاح المتبخرة بين عامي 1859 و 1861 م واستطاعا تفسيرها ووضعا **الأفكار الأساسية التالية:**

١-سبب تشكل الطيوف الخطية هي الذرات الحرة وليس مركباتها.

2-تستطيع الذرات الحرة امتصاص الضوء عند أطوال موجية محددة وإصدار الضوء عند نفس الأطوال الموجية.

3-تكون الخطوط الطيفية الناتجة مميزة للنوع الذري وهذا هو أساس التحليل الكيفي (النوعي) .

عند استخدام بلازما بدرجات حرارة منخفضة، مثل اللهب أو أنابيب الغرافيت **يتم الحصول على الإيجابيات التالية:**

1-ينتج امتصاص عالٍ للانتقالات من الحالة الأساسية، لأن أغلبية الذرات تتواجد في هذه الحالة ويؤدي هذا إلى **حساسية تحليل عالية.**

2-يمكن الحصول على طيوف تحوي عددًا قليل من الخطوط لأن هناك فقط خطوط امتصاص من الحالة الأساسية، ولا تكون هذه الخطوط متداخلة مع بعضها البعض بحيث يمكن اختيارها بشكل كامل ويؤدي هذا إلى **انتقائية طيفية ممتازة.**

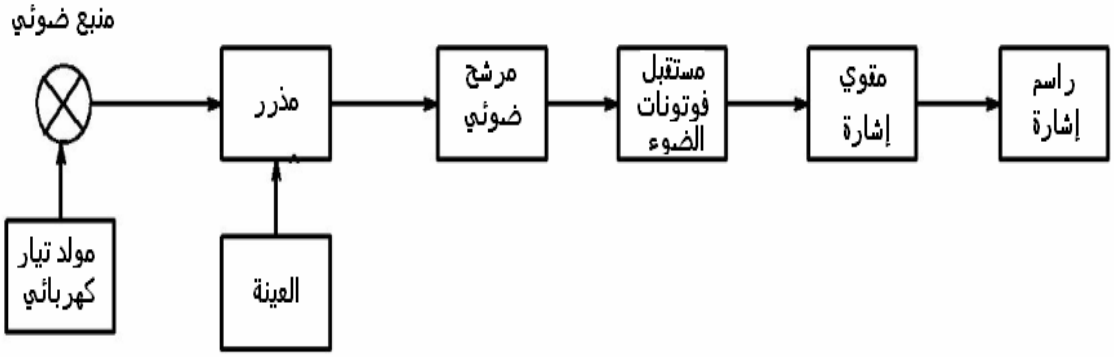
3-**يبقى عدد الذرات في الحالة الأساسية ثابتًا** لأن عملية الامتصاص مستقلة عن درجة الحرارة وذلك بعكس عملية الإصدار ورفع درجة الحرارة إلى 1000K**لا** يؤثر على قيمة النسبة N^*/N_0

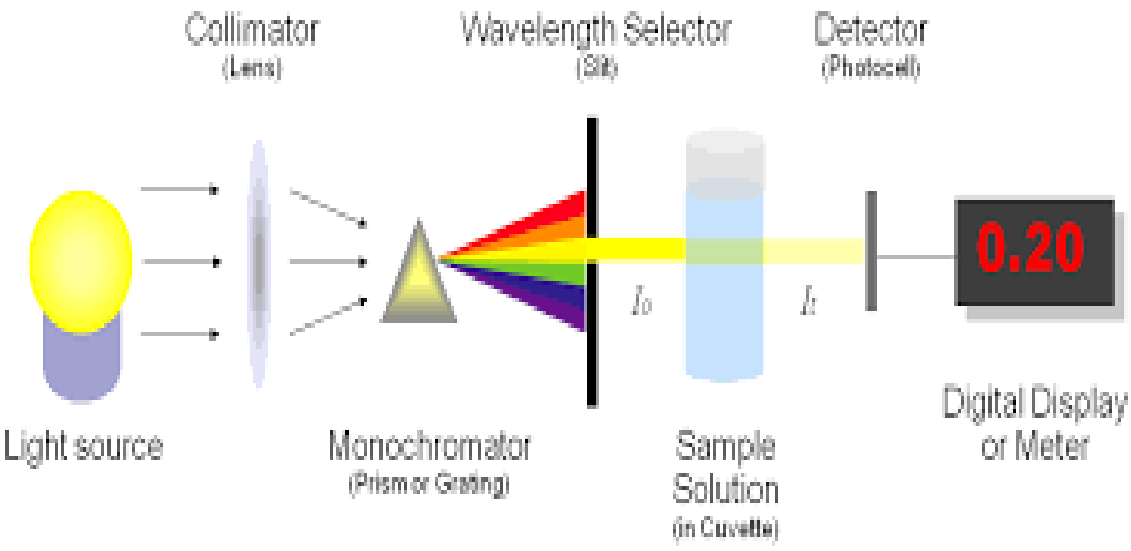
حيث أن : N^* عدد الذرات الحرة في الحالة المثارة و N_0 عدد الذرات في الحالة الأساسية .

٢ – **الجهاز المستخدم:**

الشكل (٤-٣-٢): جهاز الامتصاص الذري .

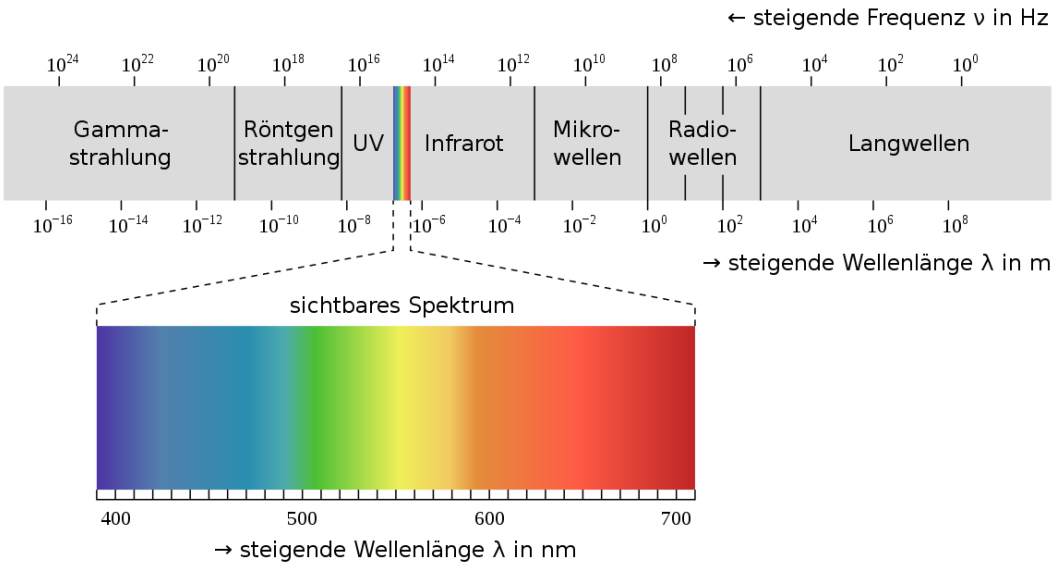
والمكونات الأساسية لمطياف الامتصاص الذري موضحة في الشكل التالي :





الشكل(٤-٣-٣): المكونات الأساسية لمطياف الامتصاص الذري .

و الكترونات تكافؤ الذرات الحرة تمتص الضوء في المجال المرئي وفوق البنفسجي، وفيما يلي مخططا يبين مجالات الطيف الكهرومغناطيسي.



الشكل(٤-٣-٤): مجالات الطيف الكهرومغناطيسي .

إن المكونات الأساسية لمطياف الامتصاص الذري ، هي :

١-المنابع الضوئية

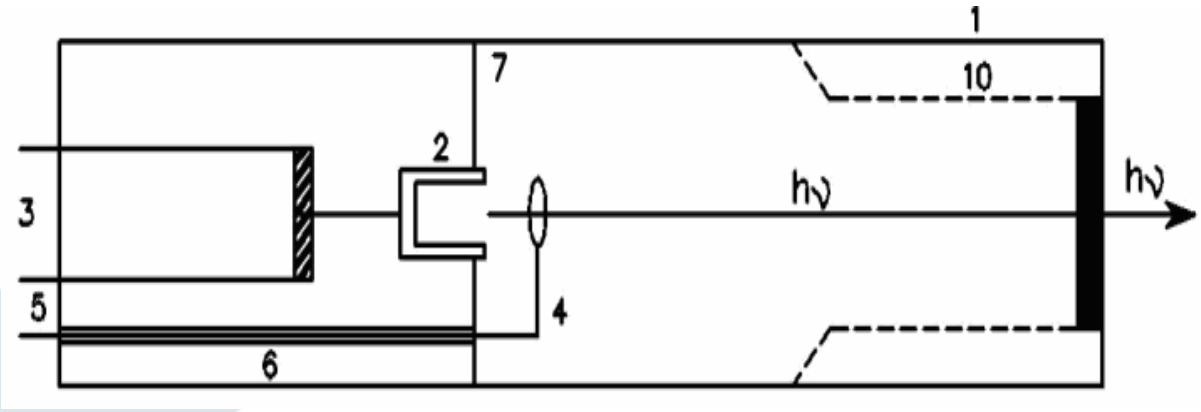
: تستخدم منابع طيفية في مطياف الامتصاص الذري.

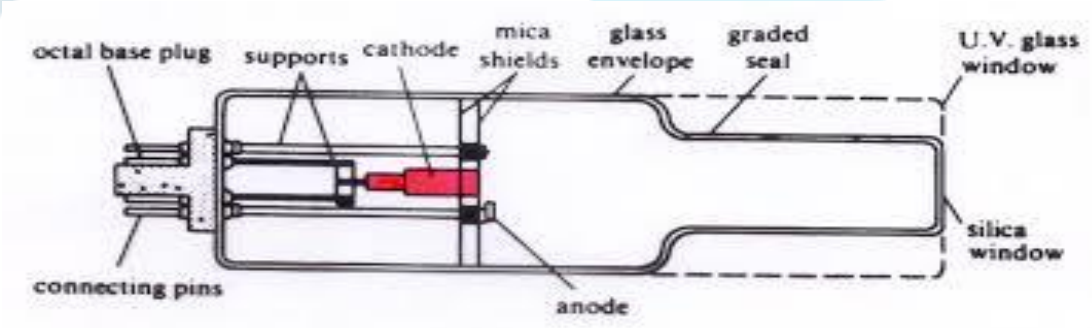
الشكل(٤-٣-٥): الشكل العام للمنبع الضوئي الذي يحوي قطب سالب أجوف (HCL) .

يجب أن تعطي خطوط هذه المنابع حساسية تحليل عالية وأن تملك عرض نصف قمة قليل وشدة عالية، ويوجد نوعان من هذه المنابع:

A) **منبع ذو قطب سالب أجوف: Hollow Cathode Lamp (HCL)**

يتكون هذا المنبع من جسم اسطواني زجاجي يوجد بداخله القطب السالب الأجوف الذي يتكون من معدن نقي أو شبه معدن ومن العنصر المدروس بكمية تتراوح من ١ إلى ٢ ملغ ، موضوع أمامه القطب الموجب الذي يتكون من سلك لمادة خاملة كيميائيا ، مثل : W أو Mo ، مملوء بغاز خامل من الأرغون Arأو النيون Ne عند ضغط منخفض ($8x10^{2}$pa(2-6 Torre) – 2 ونافذة من الكوارتز لخروج الشعاع الضوئي ويطبق عليه جهد مستمر 600V فيعطي إشعاعا ضوئيا والشكل التالي يوضح مكونات هذا المنبع :





الشكل (٤-٣-٦): المكونات الأساسية للمنبع الضوئي HCL .

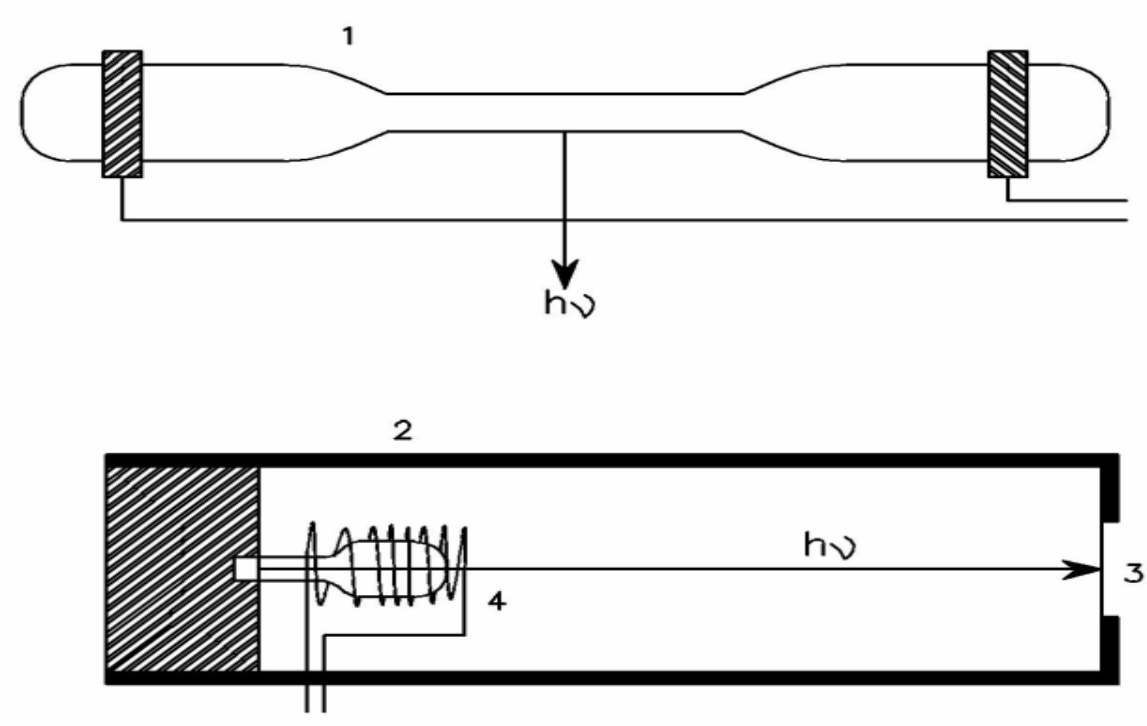
يتكون هذا المنبع من :

١: الجسم الزجاجي٢ :القطب السالب٣-منبع تغذية٤- القطب الموجب٥-منبع تغذية٦-عازل من السيراميك٧-شبكة لتركيزالتفريغ١٠-نافذة من الكوارتز

B)المنبع الضوئي المفرغ العديم الأقطاب Electrode less Discharge Lamp (EDL)

يتكون هذا المنبع من جسم اسطواني معدني موجود بداخله أنبوب من الكوارتز مفرغ من الهواء عند ضغط(2-6 Torre)$8x10^2$pa – 2 مملوء بغاز خامل أرغون Arأو النيون Ne وكمية من العنصر المدروس 1-2mg وملفوف حوله وشيعة توتر عالي 100MHz – 10 ونافذة من الكوارتز لخروج الشعاع الضوئي .ويكون هذا المنبع مناسبا لأشباه المعادن ، مثل : Sb , As , Te , Se غير القابلة للتصنيع بشكل جيد وتتبخر بسهولة (نقاط غليانها أقل من 1273 K) وخطوط رنينها (الشدة العظمى) أقل من 200 nm .

يمتاز هذا المنبع بفترة عمل طويلة وشدة الخطوط الطيفية الناتجة عنه تكون عالية الشدة مقارنة مع المنبع HCL .



الشكل (٤-٣-٧): المنبع الضوئي المفرغ عديم الأقطاب (EDL) .

يتكون المنبع الضوئي EDL من :

١-أنبوب الكوارتز ،٢- الجسم المعدني ،٣-نافذة من الكوارتز لخروج الشعاع الضوئي ، ٤- وشيعة توتر عالي .

٢- المذررات : Atomizers

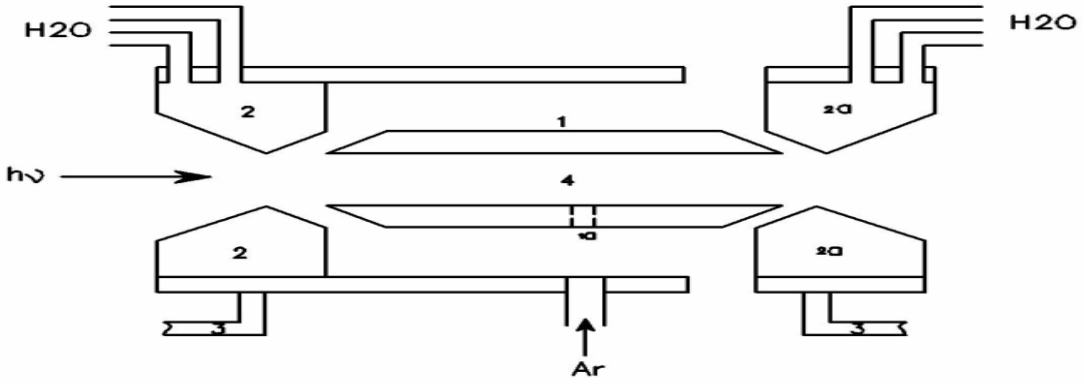
إن مهمة المذرر هي تحويل العينة المدروسة إلى ذرات حرة حيث تتعلق حساسية التحليل بمردود هذه الذرات وتتأثر به وبتكرارية عملية التذرية في كل مرة، ويجب أن يكون هناك علاقة مباشرة بين تركيز المادة المدروسة في العينة وتركيز الذرات الحرة في بلازما الامتصاص.

٢-١ المذرر الكهرو حراري: Electrotermal Atomizer

هو جسم موصل للتيار الكهربائي يتكون من مادة خاملة كيميائيا وثابتة حراريا (C , Ta , Mo) حيث يمكن تسخينه الى درجة حرارة منخفضة أو مرتفعة بواسطة مقاومة كهربائية حيث يتم حقن كمية (10-100µl) من المادة المدروسة في ثقب موجود في منتصفه وتمر العينة المحقونة في ثلاثة مراحل :

a) **مرحلة التجفيف** : حيث يجري تبخر المذيب عند درجة حرارة 300 – 500 K .
b) **مرحلة الترميد** : يتم فيها فصل العنصر المدروس عن العناصر المرافقة له عند درجة حرارة 500 – 2500 K
c) **مرحلة التذرية** : يتم فيها تحويل العينة المدروسة الى ذرات حرة عند درجة حرارة تصل الى 3300 K و تسجل اشارة الامتصاص للعنصر المدروس .

يمتاز هذا المذرر بتذرية العينة وتحويلها الى ذرات حرة بشكل تام وبقاء هذه الذرات فترة طويلة حيث يؤدي هذا الى امتصاصية كبيرة وحساسية تحليل عالية.



الشكل(٤-٣-٨): مقطع عرضي لفرن الغرافيت .

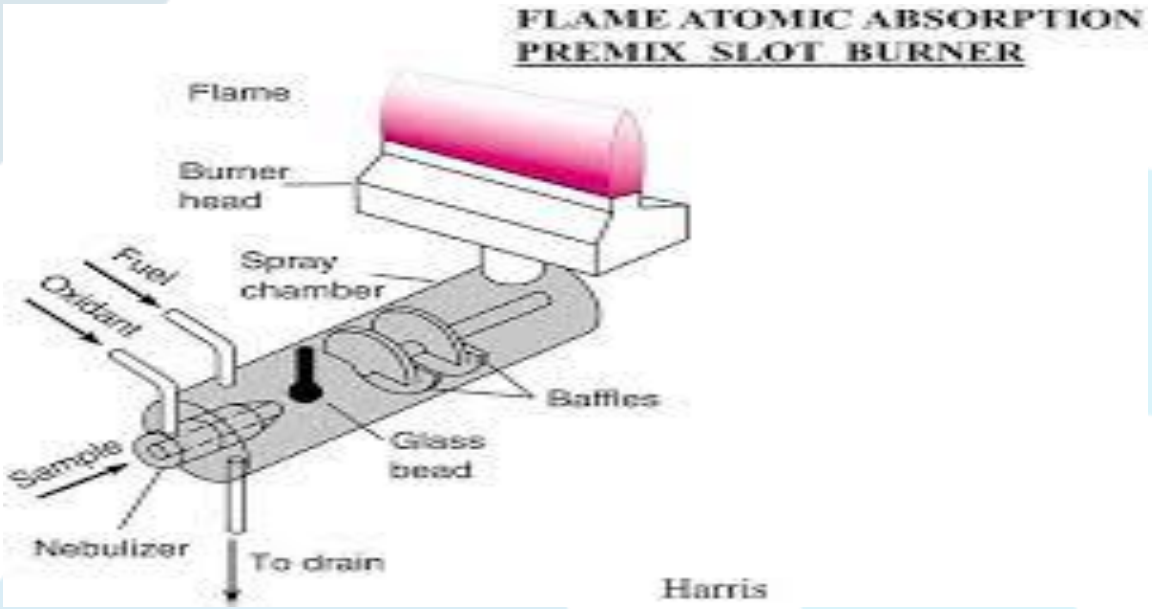
يتكون فرن الغرافيت من :

١- أنبوب الغرافيت ٢- صفائح من الغرافيت أو النحاس ناقلة للتيار الكهربائي ٣- ثقب لحقن العينة المدروسة ٤- بلازما داخل الأنبوب .

٢-٢ التذرية باللهب: Flame Atomizer

يجب أن تكون العينة المدروسة في الحالة السائلة عند استخدام مطيافية الامتصاص الذري باللهب حيث اكتشفت هذه الطريقة (Flame-AAS) الامتصاص باللهب بوساطة مطيافية الإصدار

الذري باللهب (Flame – AES) وفيها يتم تحويل العينة السائلة إلى رذاذ ناعم بقطرات صغيرة جدا بوساطة رذاذ وتنقل إلى اللهب لتتبخر هناك .



الشكل(٤-٣-٩): مطياف الامتصاص الذري باللهب .

واللهب المستخدم هو عبارة عن مزيج من غاز الأكسدة وغاز الاحتراق (الوقود)، مثل : هواء / أسيتيلين درجة حرارته 2500 K والجدول التالي يبين مجموعة من مزائج الغازات ودرجات حرارة كل منها .

الجدول (٤-٣-١): مزائج غازات اللهب ودرجات حرارة كل منها .

سرعة الاحتراق $m.sec^{-1}$	درجة الحرارة K	الغاز المؤكسد	غاز الوقود
0.8	2000	هواء	بروبان
2.7	2400-2700	هواء	أستيلين
25	3300-3400	أكسجين	أستيلين
5.0	2900-3100	أوكسيد الآزوت N_2O	أستيلين
4.4	2300-2400	هواء	هيدروجين
37	2800-3000	أكسجين	هيدروجين
0	1850	هواء مخفف بالأرغون	هيدروجين

ويجب أن يتمتع اللهب المستخدم بالخواص التالية :

١. أن يتمتع بامتصاص ذاتي قليل .
٢. أن يكون شفافا للضوء .
٣. أن يكون متجانسا ولونه أزرق .

٤. - تقنيات مطيافية الامتصاص الذري : Atomic Absorption Spectroscopic Technique

٤-١ **تقنية البخار البارد للزئبق** : إن الزئبق يتواجد في الحالة الذرية بدرجة حرارة الغرفة لأنه يملك ضغط بخار مرتفع وبالتالي لا داعي لتسخين المذرر الذي هو عبارة عن أنبوب من الكوارتز ولهذا سميت التقنية على البارد .

وتستخدم هذه الطريقة لتحليل الزئبق في الهواء وفي السوائل :

A- **تحليل الزئبق في الهواء**: يتم عن طريق تمرير الهواء على المعادن ، مثل :Au , Ag , Cu (ملغمة) فيدمص الزئبق على هذه الملغمة ويتم تبخيره عند درجة حرارة 700 – 800 K ونقله بواسطة تيار من غاز خامل (Ar) إلى حجرة الامتصاص (أنبوب الكوارتز) وتسجل إشارة الامتصاص .

B- تحليل الزئبق في السوائل: يتم عن طريق إرجاع أيونات الزئبق Hg^{2+} بإضافة مادة مرجعة $SnCl_2$ إلى الزئبق الحر Hg وفق المعادلة التالية :

$$Hg^{2+} + Sn^{2+} \leftrightarrow Sn^{4+} + Hg$$

ويتم طرد الزئبق المتجمع بواسطة ضغط تيار غاز خامل (Ar) ونقله إلى حجرة الامتصاص (أنبوب كوارتز) وتسجل إشارة الامتصاص .

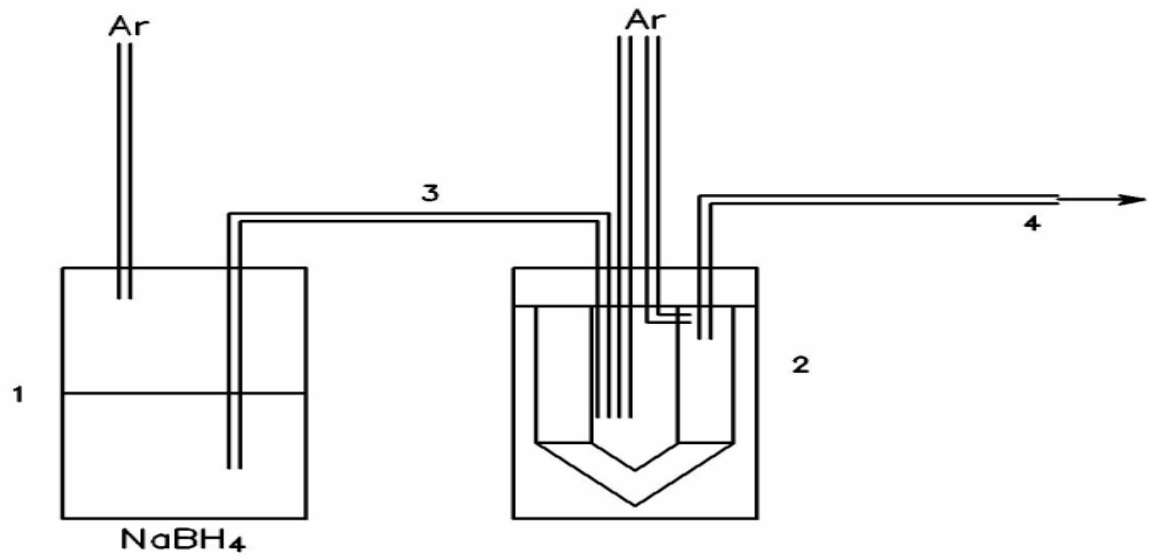
٢-٤ **تقنية الهدرجة** : Hydride Technic

تمتلك هذه التقنية أهمية كبيرة من خلال :

a) زيادة انتقائية مطيافية الامتصاص الذري AAS .
b) واستبعاد تأثيرات العناصر المعرقلة على نتائج تحليل العنصر المدروس .

ويتم ذلك عن طريق تحويله إلى هيدريدات غازية طيارة بإضافة وسط مرجع هو رباعي هيدريدات بورات الصوديوم $NaBH_4$ ويجب أن يكون وسط العينة المدروسة حمضيا ووسط عينة المرجع قلويا **(علل ذلك)** لأن المرجع يتفكك في وسط حمضي ويتحول إلى الهيدروجين الذري الذي يقوم بإرجاع أيون العنصر المدروس ويحوله إلى هيد ريد غازي طيار يتم نقله بواسطة تيار غاز خامل إلى حجرة الامتصاص (أنبوب كوارتز) الذي يسخن لدرجة حرارة 1000 درجة مئوية حيث تتفكك الهيدريدات وتتحول إلى ذرات حرة التي تمتص الضوء الوارد عليها منبع ضوئي خاص بالعنصر المدروس وتسجل إشارة الامتصاص .

تستخدم هذه التقنية لتحديد ثمانية عناصر من الجدول الدوري ، هي : p , Ge , Sn , Sb , Bi , As , Se , Te .



الشكل(٤-٣-١٠): مقطع عرضي لجهاز الهدرجة .

يتكون جهاز مولد الهيدريدات من :

١-وعاء الوسط المرجع،٢- وعاء العينة المدروسة،٣- أنبوب بلاستيكي لنقل الوسط المرجع إلى العينة،٤- أنبوب لنقل الهيدريدات المتشكلة إلى المذرر(أنبوب الكوارتز).

ومن أجل الحصول على حساسية تحليل عالية بهذه التقنية يجب دراسة العوامل التالية :

a. درجة حرارة أنبوب الكوارتز .
b. سرعة تيارات الغازات الناقلة للهيدريدات .
c. درجة حموضة العينة المدروسة .
d. تركيز الوسط المرجع وحجمه .
e. تركيز العينة المدروسة .
f. حجم العينة المدروسة وسرعة مزج المحاليل .

٤- تقييم مطيافية الامتصاص الذري:

من أجل تقييم طريقة تحليل ما أو مقارنتها بطرائق تحليل أخرى يجب استخدام

الميزات التالية:

1-**عتبة الكشف**: تتمتع هذه الطريقة بحد كشف منخفض يصل إلى ppb(10^{-9}M) وحساسية تحليل عالية وذلك حسب التقنية المستخدمة .

2-**صحة طريقة التحليل**: تتمتع هذه الطريقة بصحة تحليل عالية للمادة المدروسة بسبب درجات الحرارة العالية للمذررات المستخدمة فيها حيث يتم فصل العنصر المدروس عن العناصر المعرقلة المرافقة له .

3-مجال استخدام هذه الطريقة: تستخدم في مجالات عديدة ، الصناعية – الزراعية – الطبية الصيدلانية – تلوث البيئة – الغذائية .....

4-**كلفة هذه الطريقة**: كلفة التحليل منخفضة مقارنة مع طرائق التحليل الأخرى التي تحتاج إلى كميات كبيرة من الكواشف الكيميائية وأجهزتها غالية الثمن .

5- <u>الميزات المهمة لمطيافية الامتصاص الذري:</u>

1-يمكن قياس حوالي سبعين عنصرًا من الجدول الدوري.

2-هي طريقة تحليل منفردة حيث يتم قياس العنصر تلو الآخر.

3-تكون مناسبة لقياس التراكيز الضئيلة جدًا .

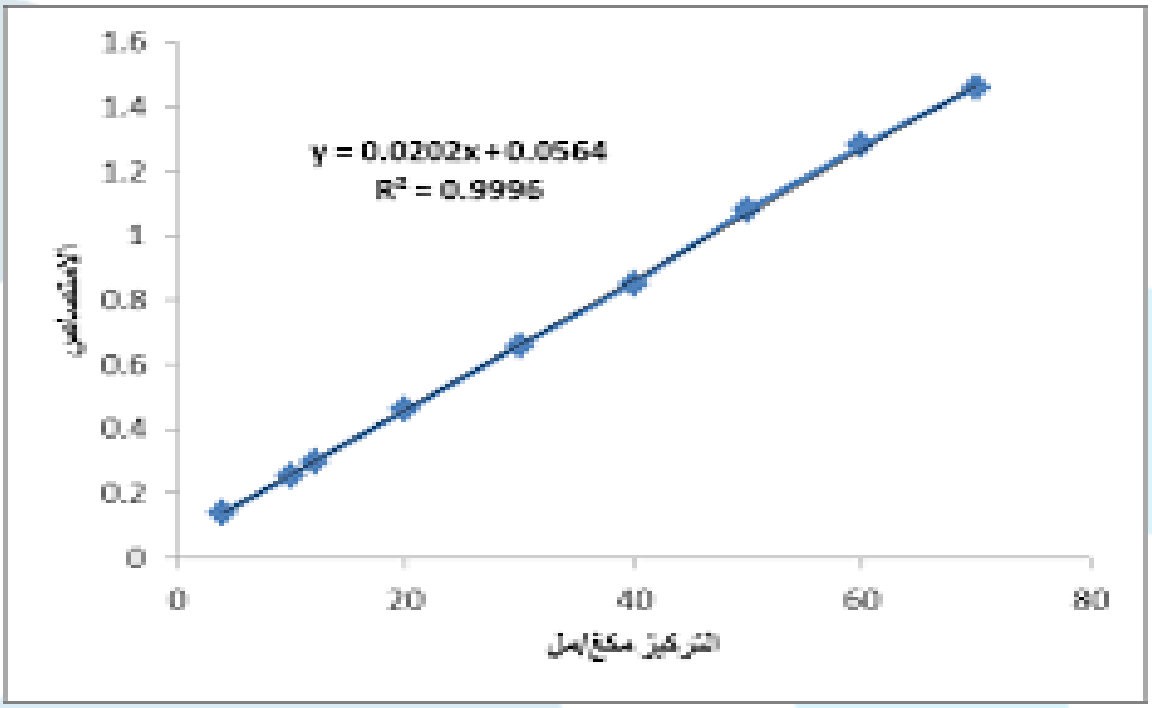
4-تملك انتقائية طيفية عالية.

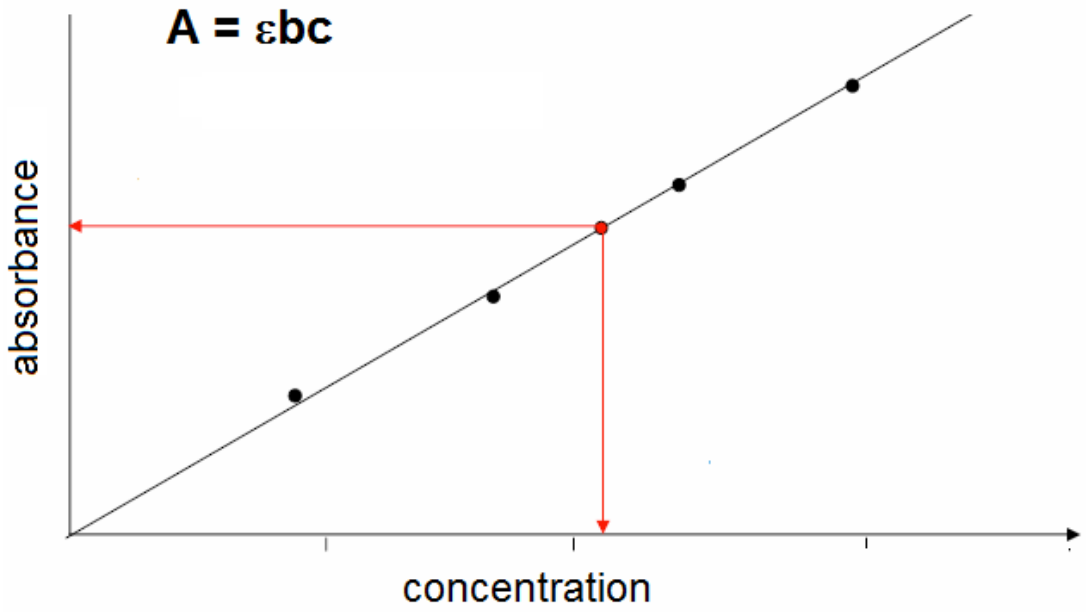
5-يمكن تحليل عينات بحجوم ميكرو وما كروية .

6-يمكن تحليل العينات الصلبة والغازية إضافة إلى تحليل العينات السائلة.

7-تقييم النتائج يتم وفقًا لمنحنيات المعايرة أو طريقة المنحني العياري (القياسي)بالإضافات المعيارية (القياسية) .

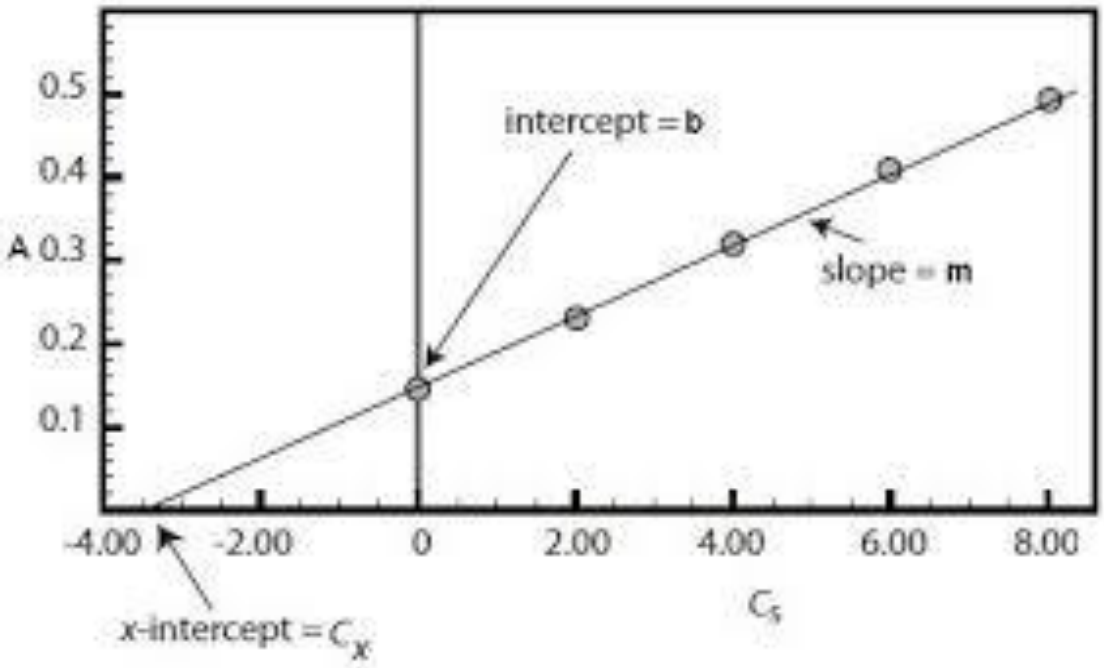
والشكل التالي يبين استخدام طريقة المنحني العياري لتحديد تركيز المادة المجهولة .





الشكل(٤-٣-١١): طريقة المنحني العياري لتحديد تركيز مادة مجهولة .

والشكل التالي يبين استخدام طريقة المنحني العياري بالإضافات القياسية .

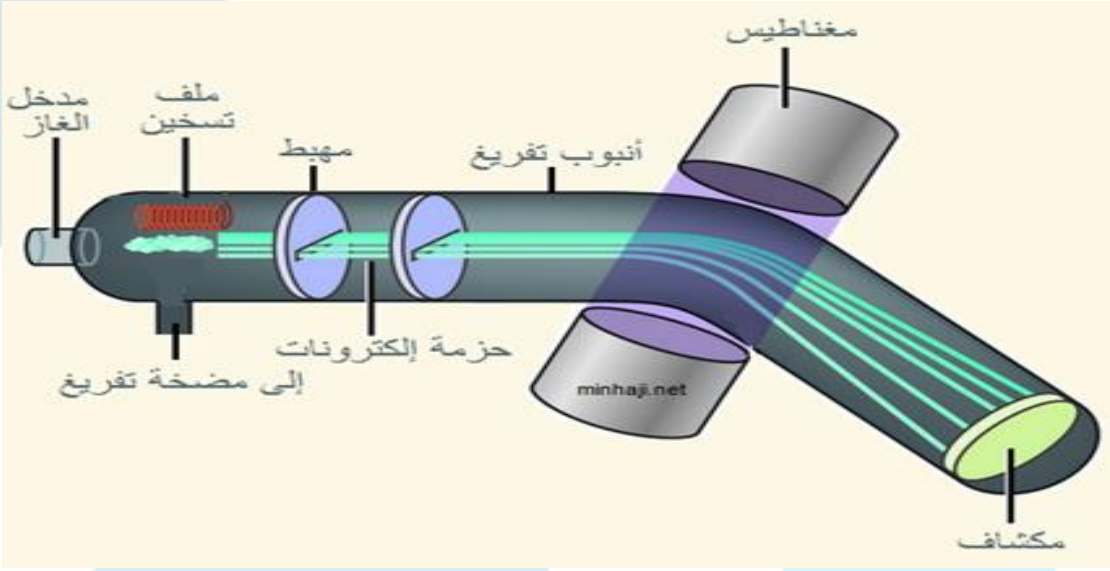


الشكل(٤-٣-١٢): طريقة المنحني العياري بالإضافات القياسية لتحديد تركيز مادة مجهولة .

الوحدة الرابعة : مطيافية الكتلة

Mass spectroscopy

الشكل(٤-٤-١): جهاز طيف الكتلة .

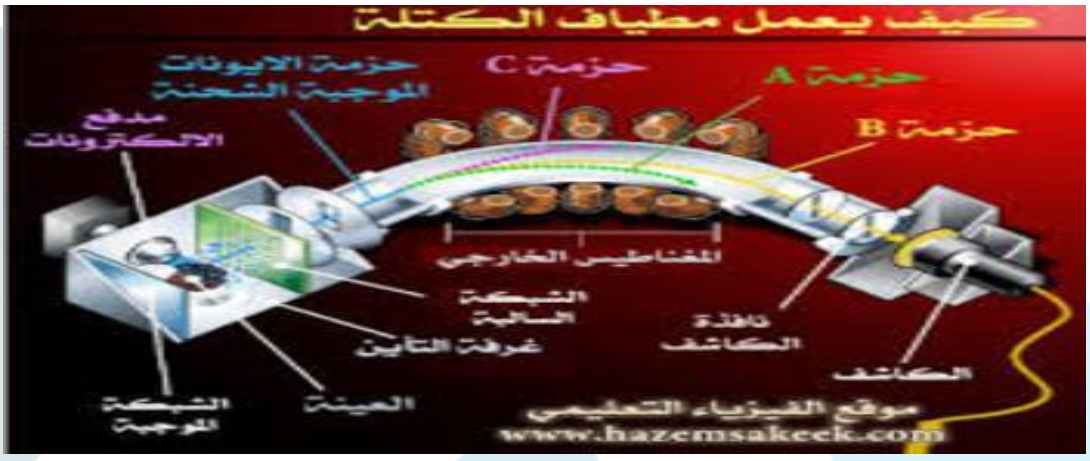


الشكل(٤-٤-٢): مكونات جهاز طيف الكتلة .

جهاز يستخدم لدراسة النظائر وقياس النسبة بين الايون الموجب وكتلته

- يتبخر الغاز
- يتأين
- يتسارع الأيون
- ينحرف الأيون
- يكشف عن الأيون

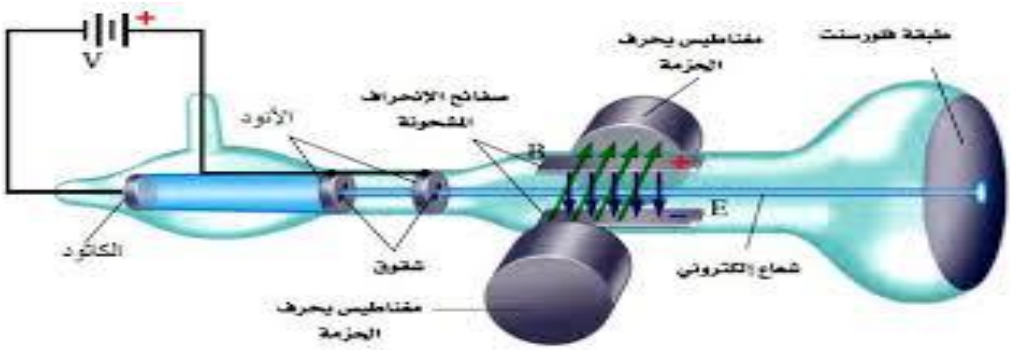
www.Logatelro7.com



الشكل(٤-٤-٣): آلية عمل جهاز طيف الكتلة .

١-مقدمة نظرية:

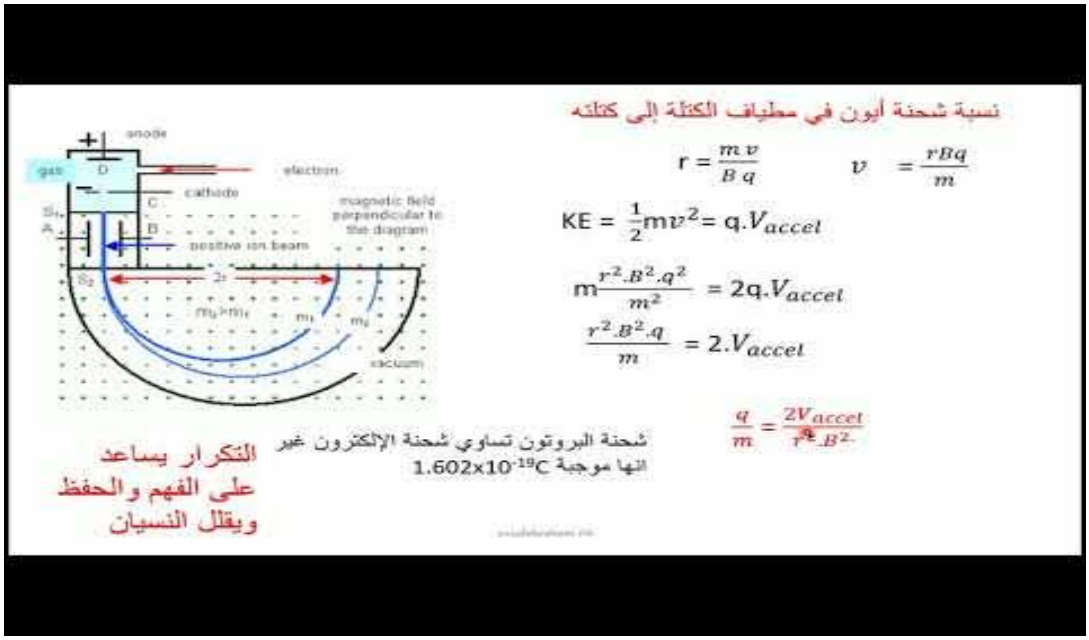
تعتمد طريقة التحليل الطيفي الكتلوي على تحريك سيل من جزئيات العينة المراد تحليلها في جو مفرغ ($10^{-4} - 10^{-10}$مم زئبق) بوساطة قاذف للجزئيات ثم تعريض هذه الجزئيات لسيل من الإلكترونات عمودي على خط سير هذه الجزئيات ما يؤدي إلى نزع الإلكترونات من الجزئية وتحويلها إلى شاردة موجبة (غالبا ما تكون أحادية) ثم تسرع هذه الشوادر بفعل فرق كمون E مندفعة باتجاه المهبط .



إلا أن هذا المهبط المزدوج يحتوي على شق ضيق يمرر حزمة ضيقة من الشوارد بعد ذلك تعرض هذه الحزمة المتسرعة من الشوارد لحقل مغناطيسي شدته B عمودي على منحني B سير حزمة الشوارد .

مما يؤدي إلى خضوع كل شاردة إلى قوة كهرطيسية عمودية على مستوى شعاعي الحقل المغناطيسي وسرعة الشاردة .

وهذا يجعل الشوارد تتحرك على منحنى دائري نصف قطره r.



إن تعريض الشاردة ذات الشحنة z والكتلة M لفرق كمون E يؤدي إلى تحريكها بسرعة V تعطى بالعلاقة :

$$V = \sqrt{\frac{2.q.E}{m}}$$

بعد إخضاع هذه الشاردة المتحركة بالسرعة v .

للحقل المغناطيسي العمودي على منحنى سيرها ، فإنها تتحرك على منحنى دائري يعطى نصف قطره r بالعلاقة :

$$r = \frac{m.v^2}{q.V.G} = \frac{mv}{qG}$$

يمكن أن تكتب العلاقة السابقة بشكل آخر ، بعد تعويض V بقيمتها من العلاقة :

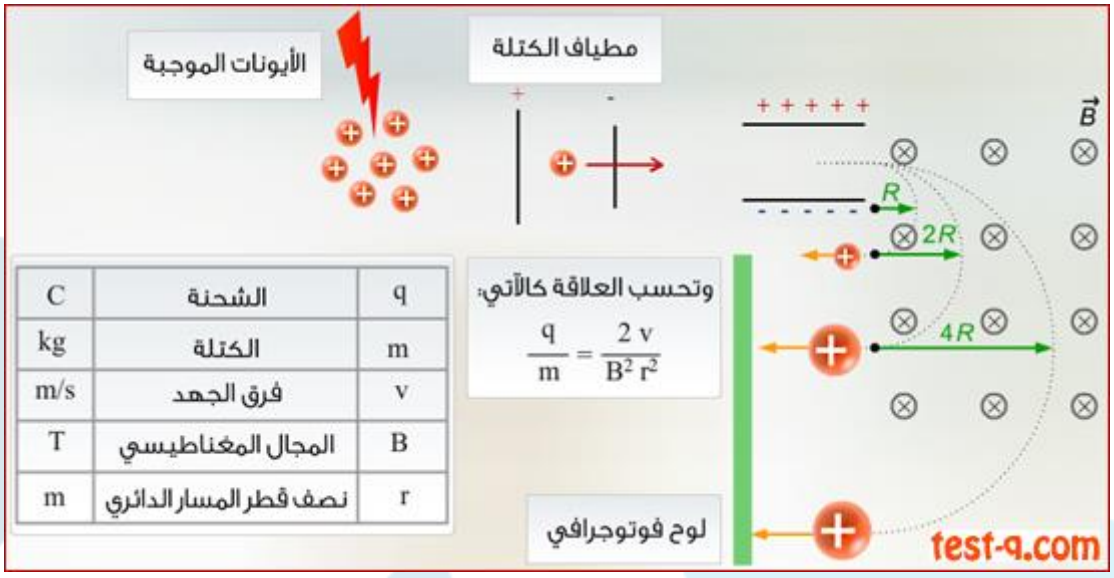
$$\frac{m}{q} = \frac{r^2.G^2}{2E}$$

إذا كانت q للشوارد المختلفة متساوية فإن rتتعلق بـ m في شدة حقل مغناطيسي (G) وفرق الكمون (E) معين

بالاعتماد على ما سبق والعلاقة الأخيرة يمكن أن نصل إلى العلاقة :

$$K = \frac{2E}{q.G^2}$$ حيث أن :

$$r^2 = \frac{2E}{q.G^2} m = K.m$$



C	الشحنة	q
kg	الكتلة	m
m/s	فرق الجهد	v
T	المجال المغناطيسي	B
m	نصف قطر المسار الدائري	r

فإذا استقبلت هذه الشوارد على الصحيفة D-C المبينة في الشكل التالي التي تكون عبارة عن لوح تصوير (سبكتروغراف) ، فإن الشوارد ذات اتصال الأقل تكون أقرب إلى C .

تخضع الجسيمات إلى قوتين: قوة كهربائية ثابتة و قوة مغناطسية تابعة لسرعة الجسيم v و الحقل B_1

تكون القوة الكهربائية واحدة لجميع الأيونات بسب تساويها في الشحنة وخضوعها للمجال الكهربائي نفسه

وجهتها نحو الأعلى ،في حين تكون جهة القوة FB_1 عكس جهة القوة الكهربائية .

ويمكن ربط هاتين القوتين ببعضها بالشكل الآتي .

يعبر عن القوة الكهربائية بالعلاقة الآتية :

$$F_E = q.E(1)$$

حيث تمثل F_E القوة الكهربائية و e الشحنة الكهربائية للأيون و E شدة الحقل الكهربائي المنتظم .

في حين تعطى القوة المغناطيسية بالعلاقة الآتية:

$$FB_1 = q.v.B1(2)$$

حيث ϑ سرعة الأيون و B_1 المجال المغناطيسي .

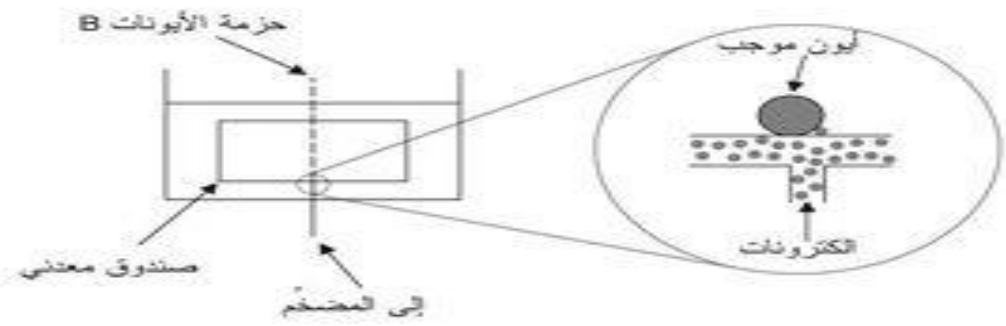
تختلف القوة المغناطيسية من جسيم مشحون إلى آخر بسبب اختلاف السرعة .

بناء لذلك ، نجد أن الجسيمات التي تتحرك بالسرعة التي تتحقق فيها مساواة القوة الكهربائية بالقوة المغناطيسية . ويكون عندها حاصل القوتين معدوم ،نتيجة ذلك فإن هذه الجسيمات لا تعاني أي انحراف واضح .

ستخرج من ثقب الحاجز المقابل (المخرج) بسرعة تعطى بالعلاقة الآتية :

$$e.E = q.v.B_1 \Rightarrow v = \frac{E}{B_1}(3)$$

أي أن جسيما آخر ذا سرعة لا تساوي U يكون خاضعا لقوة مغناطيسية أكبر أو أصغر من $q.v.B_1$ سيكون هناك محصلة للقوتين تؤدي إلى انحراف الجسيم وعدم مروره من المخرج .



وفي الحجرة الثانية :

عند دخول الأيونات ذات السرعة v و الشحنة q يؤثر فيها حقل مغناطيسي B_2 بقوة مغناطيسية FB_2 ثابتة المقدار وعمودية على متجهة السرعة .

وعلى هذا الأساس تمثل FB_2 قوة مركزية تجبر الأيون على الانحراف على مسار دائري .

لتصدم لوحا فوتوغرافيا حساسا ، يصدر ومضة ضوئية عند موضع التصادم ، بقياس نصف قطر المسار الدائري الذي تسلكه الأيونات .

يمكننا تقدير كتلتها ، إن مثل هذه الأجهزة المطيافية ، تستطيع قياس شحنة الجسيم إلى كتلته (q/m) كما تعيين كتل النظائر المختلفة .

تعطى هذه القوة المغناطيسية المركزية بالعلاقة الآتية :

$$FB_2 = q.v.B_2$$

حيث تمثل FB_2 القوة المغناطيسية و B_2 مجال الحقل المغناطيسي .

إن هذه القوة FB_2 تساوي القوة المركزية F التي يعبر عنها بالعلاقة الآتية :

$$F = \frac{m.v^2}{r} (4)$$

حيث : m كتلة الجسيم و r نصف قطر المسار الدائري .

وهكذا نستطيع استنتاج العلاقة التي تحدد كتلة الجسيم (الأيون) وذلك بمساواة العلاقتين التي توصلنا إلى العلاقة الآتية :

$$m = \frac{q.B_2}{V} r (5)$$

بتعويض عبارة السرعة في هذه العلاقة ، نجد :

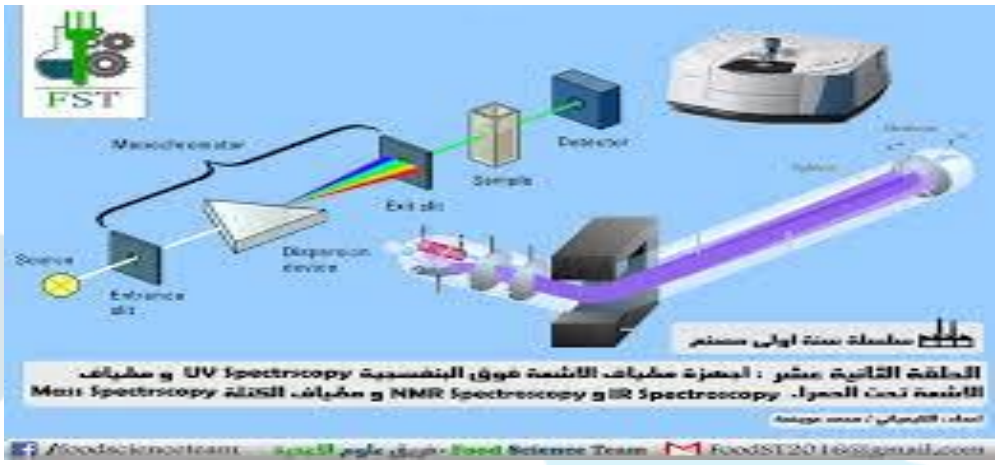
$$m = \frac{q.B_1.B_2.r}{E} (6)$$

إذا افترضنا أن : $B1 = B_2 = B$ بالتعويض نجد أن :

$$\frac{q}{m} = \frac{E}{rB^2} \quad (7)$$

تستخدم العلاقة السابقة في قياسات مطيافية الكتلة بصورة أفضل من العلاقة التي قبلها .

لأن جميع الأجهزة يتم تصميمها على أساس هذه العلاقة أي أن مؤشراتها تحدد النسبة q/m.



5 ص15: قذفت حزمة من ذرات أكسجين أحادية التأين (+1) خلال مطياف الكتلة؛ فإذا كانت $V = 110\ V$ ، $r = 0.085\ m$ ، $q = 1.6\times10^{-19}\ C$ ، $B = 7.2\times10^{-2}\ T$ فأوجد كتلة ذرة الأكسجين.

الحل:

$$\frac{q}{m} = \frac{2V}{B^2r^2}$$

« بطريقة المقص »

$$2mV = qB^2r^2$$

« قسمنا الطرفين على 2V »

$$m = \frac{qB^2r^2}{2V}$$

$$m = \frac{(1.6\times10^{-19})(7.2\times10^{-2})^2(0.085)^2}{(2)(110)} = 2.7\times10^{-26}\ kg$$

من العلاقة الأساسية (٦) يتضح لنا أن كتلة الأيون تتناسب طردا مع نصف قطر المسار الدائري الذي يسلكه في الحجرة الثانية .لأن المقدار $\frac{qB_1B_2}{E}$ ثابت .

وإذا عرفنا أن أيونات الكلور أصدرت ومضتين ضوئيين على اللوح الحساس يمكن أن نستنتج أن هذه الأيونات سلكت في الحجرة الثانية مسارين دائريين غير متساويين في نصف القطر .

وطالما أن m متناسبة مع r فيعني هذا أن أيونات الكلور التي انطلقت من المصور S لم تكن متساوية في الكتلة

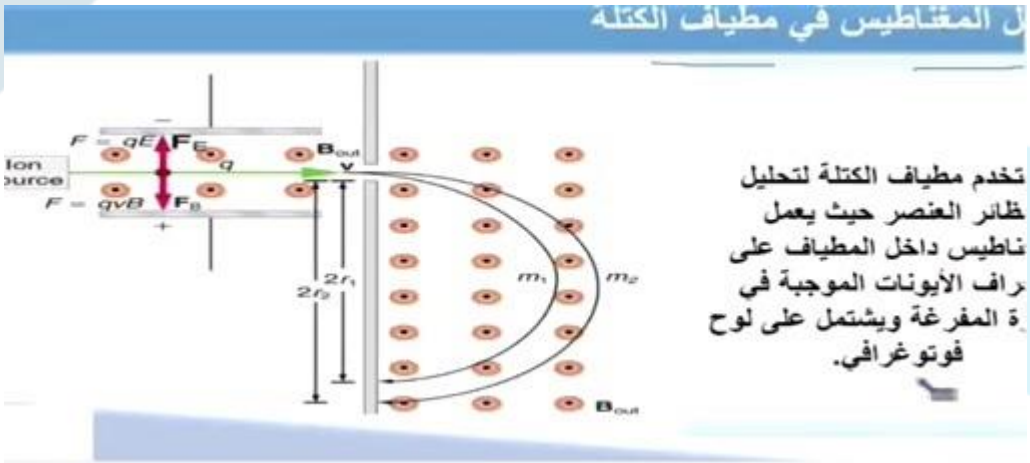
بل إنها انطلقت على شكل نوعين مختلفين في الكتلة .

عندما كرر العالم بريدج التجربة السابقة على عنصر النيون Ne وجد أن أيوناتها تسلك ثلاثة مسارات مختلفة .هذا يدل على أن هذه الأيونات مختلفة في الكتلة .

وعند إعادة التجربة على عناصر أخرى جديدة ، وجد أن لمعظمها أكثر من مسار واحد .وهذا يدل على أن كتل ذرات العنصر الواحد ليست متساوية في الكتلة .

على الرغم من أنها متساوية في العدد الذري ، يطلق على هذه الذرات (أو الأيونات) للعنصر الواحد باسم نظائر العنصر .إذا العدد الكتلي يعد مقياسا لكتلة الذرة أو الأيون .

هذا يمكن تعريف النظائر Isotopes : بأنها ذرات (أو أيونات) العنصر الواحد ، وهي مختلفة في العدد الكتلي ومتساوية في العدد الذري .

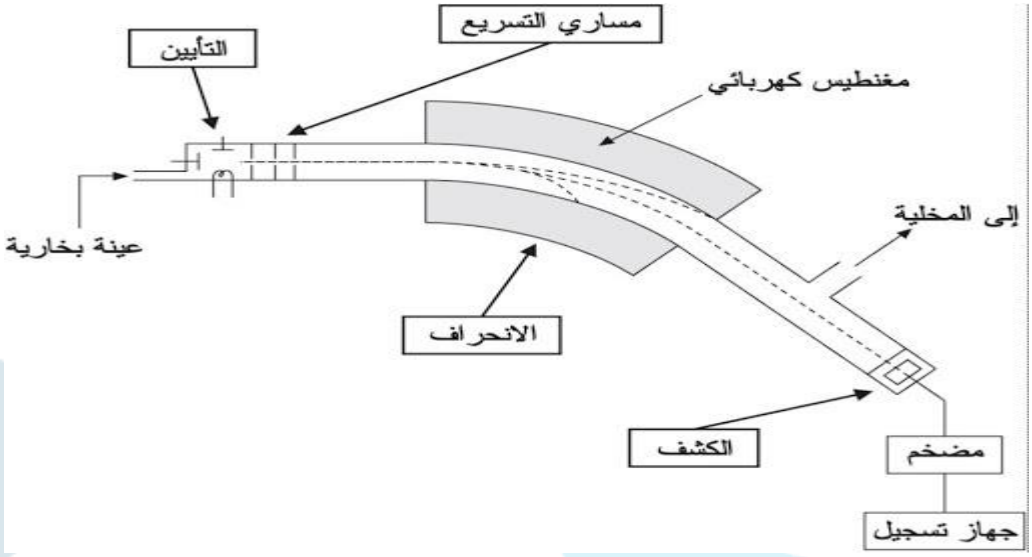


يرجع اختلاف نظائر العنصر الواحد في كتلتها إلى اختلاف عدد النيوترونات التي تحويها نواة كل نظير .

فنظير الكلور cl_{17}^{35} تحوي نواته 17 بروتونا و 18 نيوترونا ، في حين أن النظير cl_{17}^{37} تحوي نواته 17 بروتونا و20 نيوترونا .

ومن النظائر المعروفة نظائر الهيدروجين H_1^1, H_1^2, H_1^3 التي تعرف بالبروتونيوم والديتريوم و الترتيوم على الترتيب .

وقد وجد أن نظائر العنصر الواحد لا توجد في الطبيعة في أية عينة من العنصر بنسب متساوية مثلا يوجد $Cl_{17}^{35}, Cl_{17}^{37}$ بنسبة 1:3في أية عينة من الكلور .



ولذلك لحساب الكتل الذرية Atomic mas لأي عنصر لا بد الأخذ بالحسبان كتلة كل نظير ونسبة وجوده في العينة بصورة عامة تعرف الكتلة الذرية لعنصر بأنها متوسط كتل نظائر العنصر بحسب نسب وجودها في الطبيعة أي أن :

مجموع (كتلة النظير × نسبة وجودها) = الكتلة الذرية للعنصر

مجموع النسب

مثال : إذا علمت أن لغاز النيون ثلاث نظائر : هي $Ne_{10}^{22}, Ne_{10}^{21}, Ne_{10}^{20}$ توجد في أية عينة من الغاز بالنسب : 90% ، 0.27% ، 9.73 % على الترتيب .

احسب الكتلة الذرية لغاز النيون ، وإذا أدخلت هذه النظائر في الحجرة الثانية من جهاز طيف الكتلة ورسم النظير الأول مسارا نصف قطره 10cm فما نصف قطر المسار الذي يرسمه كل من النظيرين الآخرين ؟

الحل:

الكتلة الذرية للنظير . $= \frac{20\times 90+0.27\times 21+22\times 9.73}{90+0.27+.9.73} = 20.197amu$

بما أن الكتلة m متناسبة مع r يمكن أن تكتب :

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{r_1}{r_2}$$

فمن أجل النظير Ne_{10}^{21} نجد أن :

$$\frac{20}{21} = \frac{10}{r^2} \Rightarrow r^2 = 10.5cm$$

ومن أجل النظير Ne_{10}^{22} نجد أن :

$$\frac{20}{22} = \frac{10}{r^3} \Rightarrow r^3 = 11.0cm$$

مثال :

ليكن العدد الكتلي للأيون x مساويا 24 وشحنته $q+$ وللأيون y العدد الكتلي 22 والشحنة zq+ فإذا أدخلت الأيونات بسرعة واحدة إلى الحجرة الثانية في جهاز طيف الكتلة .

وكان نصف قطر مسار الأيون x مساويا 0.25m فما نصف قطر مسار الأيون y؟

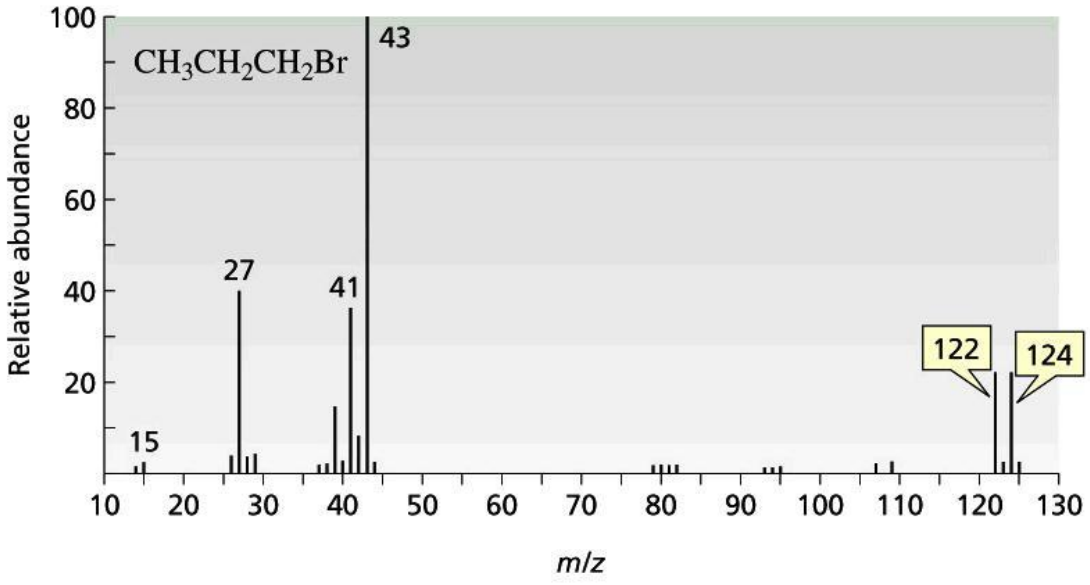
الحل :

بما أن الكتلة m متناسبة مع r فيمكن أن نكتب :

$$m_1 = \frac{B_1 B_2}{E} r_1, m_2 = \frac{zqB_1 B_2}{E} r_2$$

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{qr_1}{zqr_2} = \frac{r_1}{2r_2} \Rightarrow r_2 = \frac{r_1 m_2}{2m_1}$$

$$\Rightarrow r_2 = \frac{0.25 \times 22}{2 \times 24} = 0.114m$$



الشكل(٤-٤-٤): طيف الكتلة لبروميد البروبان .

مثال :

يتألف الكلور من النظير كتلتهما 36.9784u و34.98u فإذا كان نصف قطر مسار النظير الخفيف في جهاز طيف الكتلة 6cm ما المسافة بين الأثرين اللذين يتركهما النظيران على اللوحة الحساسة ، مع العلم أن x=2r .

الحل :

بحسب المثال السابق نكتب :

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{r_1}{r_2} \Rightarrow r_2 = \frac{r_1 m_2}{m_1}$$

$$r_2 = \frac{r_1 m_2}{m_1} = \frac{6 \times 36.978}{34.98} = 6.342cm$$

يساوي قطر المسار للنظير الخفيف 12cm بينما يساوي قطر مسار النظير الثقيل 12.68 ولذلك فإن المسافة بين الأثرين تساوي :

$$2r_2 = 2r_1 = 12.684 - 12 = 0.684cm$$

6 ص15: يحلل مطياف كتلة ويزود ببيانات عن حزمة من ذرات أرجون ثنائية التأين (+2) ؛ فإذا كانت قيم كل من $q = 2 \times 1.6 \times 10^{-19}\ C$ ، $r = 0.106\ m$ ، $B = 5 \times 10^{-2}\ T$ ، $V = 66\ V$ فأوجد كتلة ذرة الأرجون.

الحل:

$$\frac{q}{m} = \frac{2V}{B^2 r^2}$$

؛ بطريقة المقص ؛

$$2mV = qB^2 r^2$$

؛ قسمنا الطرفين على 2V ؛

$$m = \frac{qB^2 r^2}{2V}$$

$$m = \frac{(2 \times 1.6 \times 10^{-19})(5 \times 10^{-2})^2 (0.106)^2}{(2)(66)} = 6.8 \times 10^{-26}\ kg$$

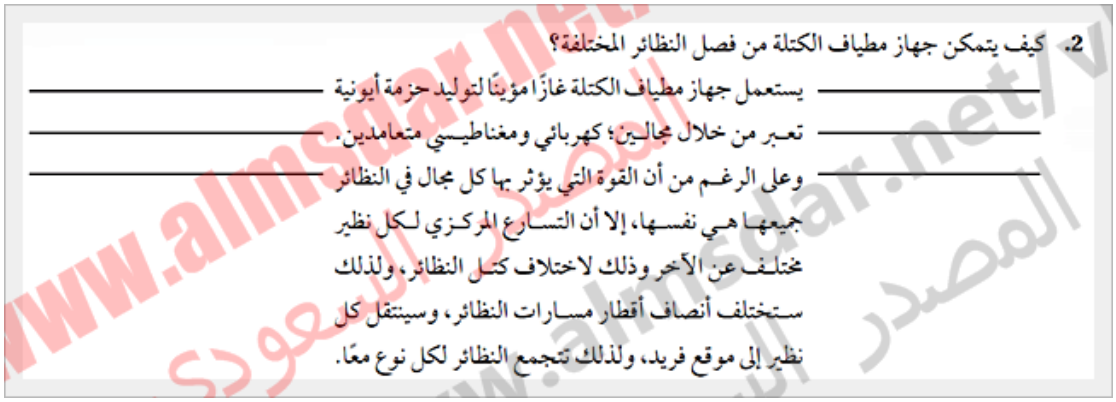
2 ص15: يتجه مشكل مطياف الكتلة حزمة ذرات نيون ثنائية التأين (+2) حيث تُسرَّع هذه الحزمة بوساطة فرق جهد مقداره 34 V ثم يتم إدخالها في مجال مغناطيسي مقداره 0.05 T فتنحرف في مسار دائري نصف قطره 35 mm ؛ أوجد كتلة ذرة النيون إلى أقرب عدد صحيح من كتلة البروتون.

الجواب النهائي: 20 .

٢-أخيرا يمكننا ابراز أهمية جهاز مطياف الكتلة في الاستخدامات الآتية :

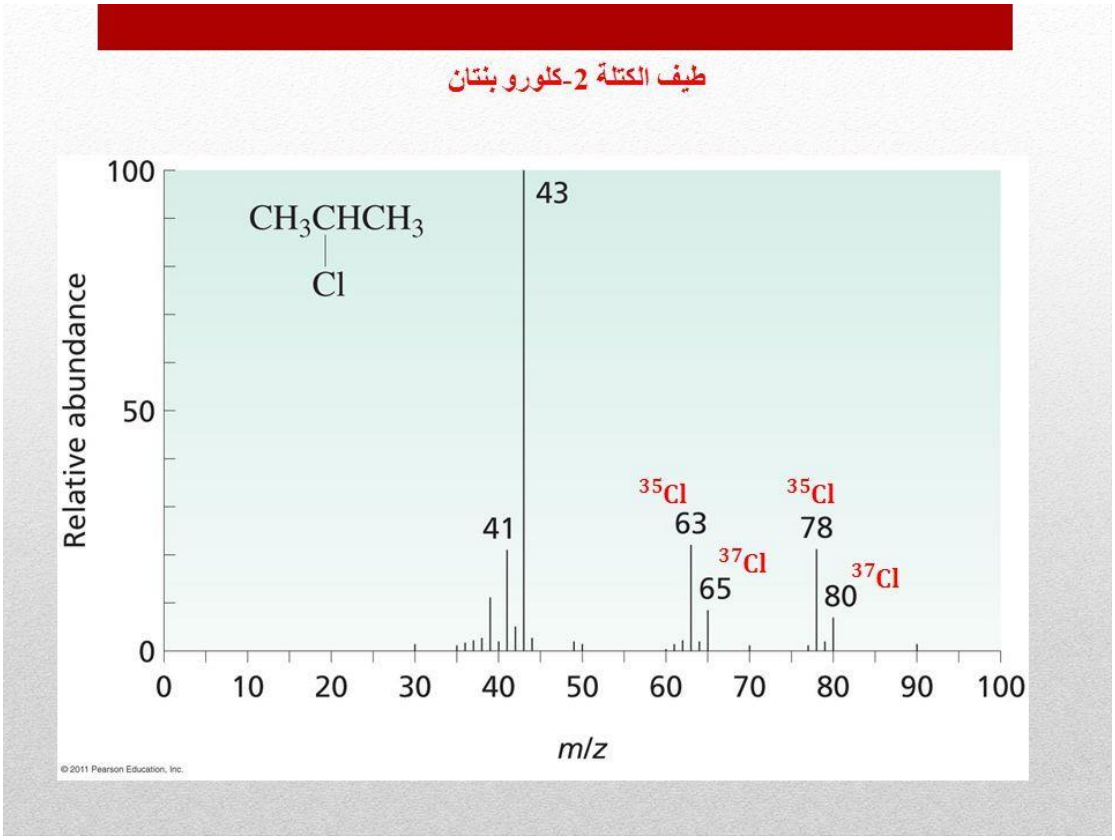
a) اكتشاف النظائر .
b) فصل النظائر عن بعضها الآخر .
c) التعرف على كتل نظائر العنصر الواحد .
d) تعيين كتلة النظير .
e) تعيين الكتلة الذرية للعنصر .
f) تحديد نسبة وجود النظائر في العينة .

وذلك عن طريق المقارنة بين درجات سطوع الومضات الضوئية التي تحدثها النظائر على اللوح الفوتوغرافي الحساس.



يتم تحديد الشوارد نوعيا من معرفة أوزان كتلتها . لذلك نعطي قيما لفرق الكمون (E) . في شدة حقل مغناطيسي ثابتة (B) ، توافق هذه الكتل .

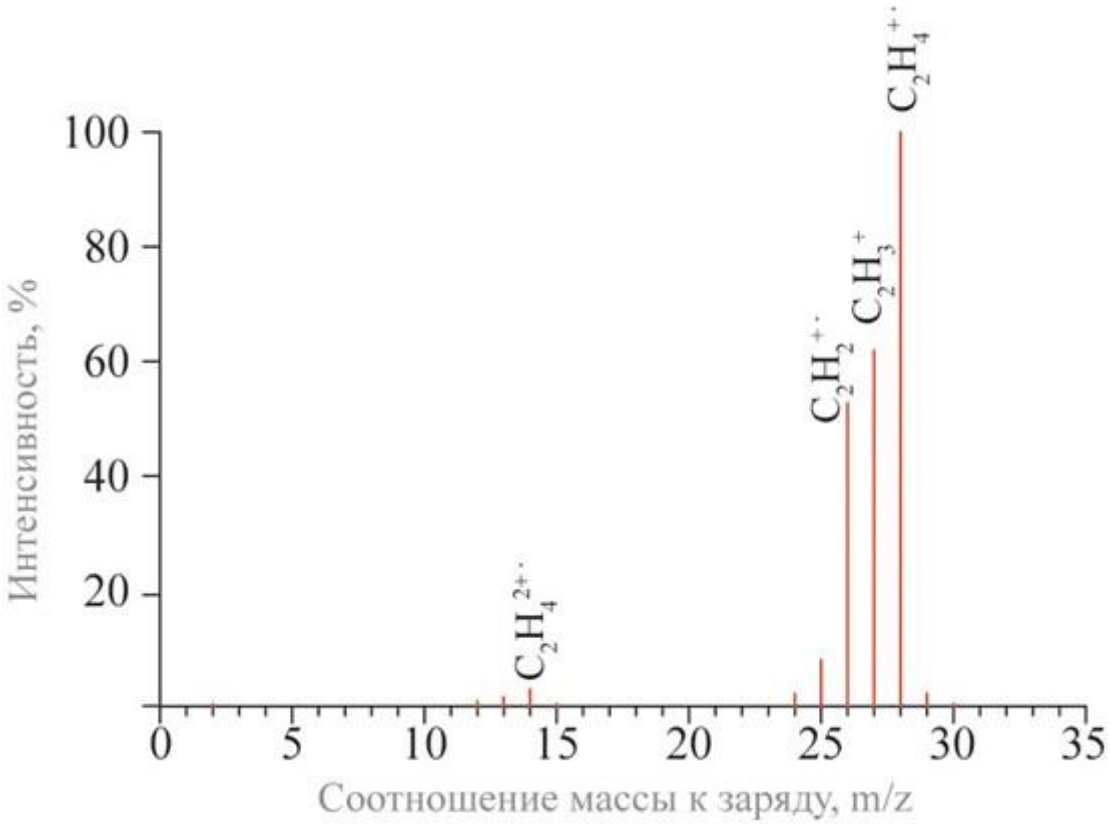
فعند رسم المنحني I=f(E) أي الطيف الكتلوي نحصل على قمم (أي I_{max}) توافق فرق كمون محدد E_{max} وبالتالي فإن قيم E_{max} تدلنا على كتلة الجزئية تساعد كثيرا في تحديد النوعية .



الشكل(٤-٤-٥): طيف الكتلة ل ٢-كلوروبنتان .

إلا أن E_{max} متناسب مع الكتلة m لذلك فإن أغلب الطيوف الكتلوية ، في الوقت الحاضر تعطى بدلالة الكتلة أي : I= f(m).

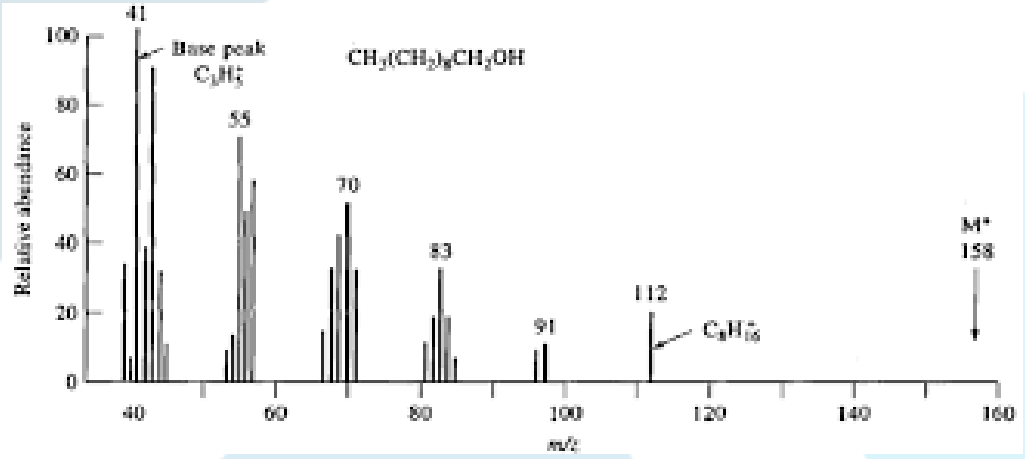
٣-هذا ومن الجدير بالذكر أن التحليل الطيفي الكتلوي **يستخدم أيضا لتحديد بعض المركبات العضوية** ولكن يجب معرفة نواتج التقطع للمركب العضوي بعد تعرضه لسيل الإلكترونات .



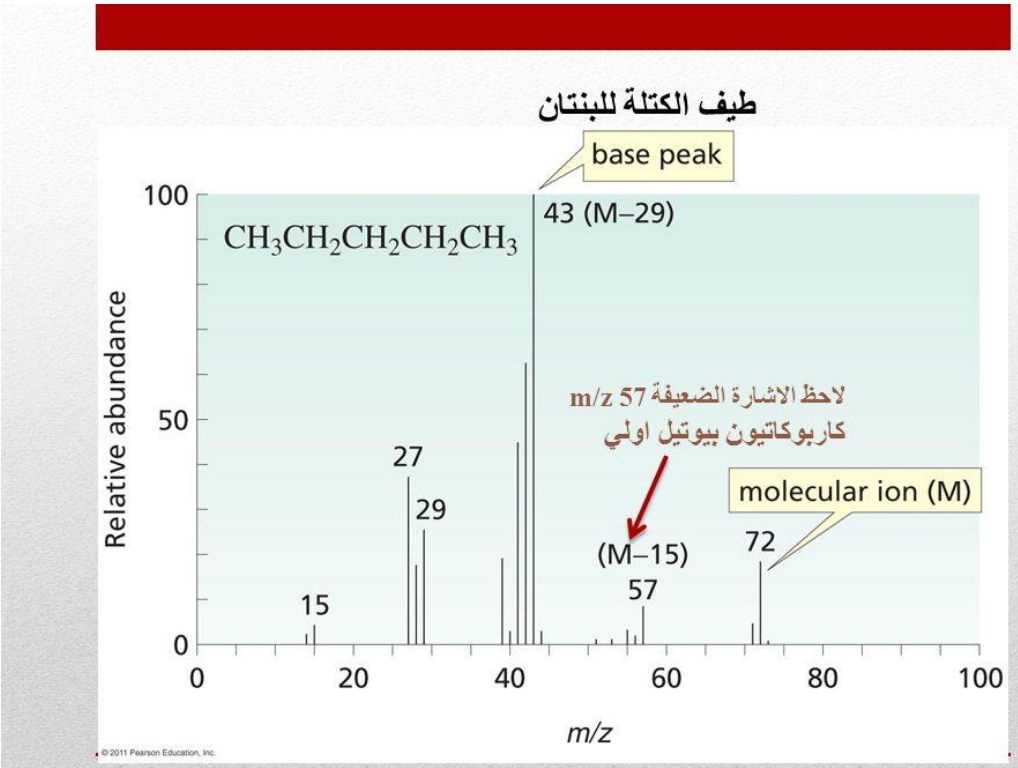
الشكل(٤-٤-٦): نواتج تشظي (تقطع) المركب العضوي .

فمثلا يتقطع مركب 3- ميتل -4-فنيل -2بوتانول (ذو الوزن الجزيئي 162) .

نتيجة قذفه بالإلكترونات إلى أربع شرجبات له أوزان الكتلة (43، 91، 146، 162) وإلى جذرين معتدلين لا يملكان طيف كتلوي .



الشكل(٤-٤-٧): طيف الكتلة لمركب هكسانول .



الشكل(٤-٤-٨): طيف الكتلة للبنتان .

٤-بالنسبة للمركبات اللاعضوية يمكن تحديدها كميا من حساب مساحة العصابة الطيفية (S) :

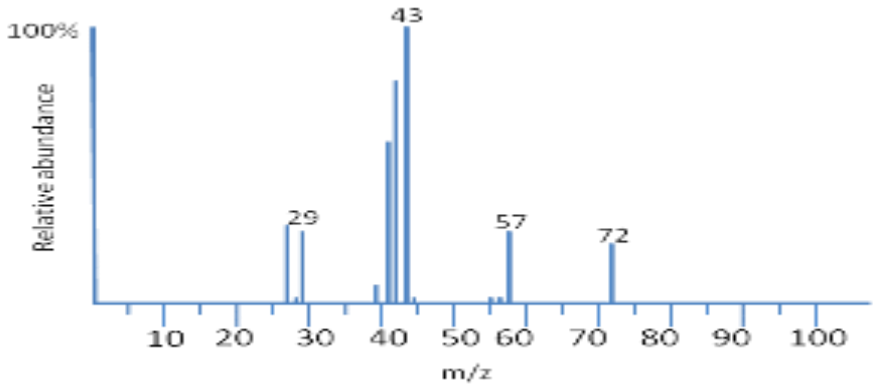
حيث أن هذه المساحة تابعة لتركيز العنصر (أو النظير) في العينة ، تتم الحسابات غالبا بإحدى الطريقتين التاليتين :

١-**طريقة المقارنة** Comparison Met heat:

وفيه نأخذ مزيجا عياريا للعناصر (أو النظائر) الموجودة في العينة (أي نسب العناصر فيه محددة بدقة عالية) ثم نحسب S_I الموافقة للتركيز C ثم نحسب

S_X الموافقة للتركيز C_X في العينة المطلوبة وتحسب C_X من العلاقة :

$$C_X = C_1 \frac{S_X}{S_I}$$



الشكل(٤-٤-٩): طيف الكتلة لمركب مجهول .

٢-**<u>طريقة المنحني العياري</u>** (Calibration –Curve Method) :

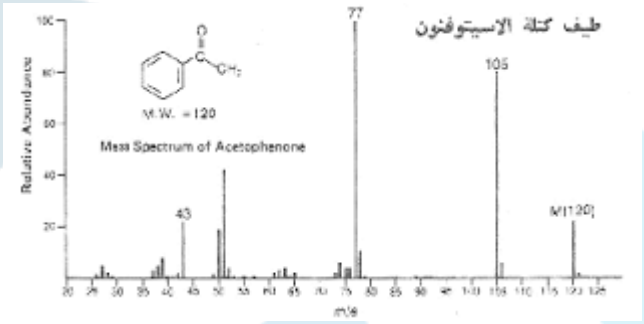
وهي أفضل الطرائق وأكثرها دقة حيث نحسب S لعدة نماذج عيارية و نرسم :

الطيف الكتلوي لنظائر الزئبق في مجال مغناطيس ثابت الشدة .

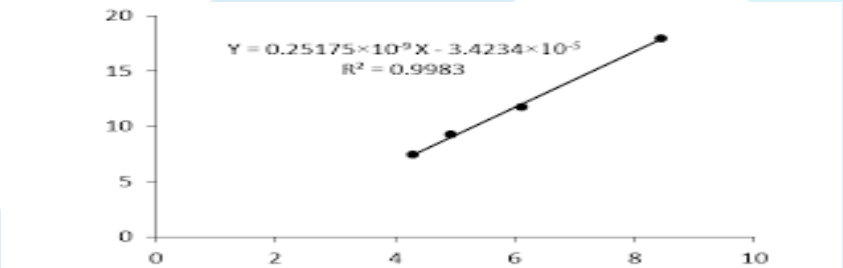
$$H_g^{201}-3, H_g^{202}-2, H_g^{204}-1$$

$$H_g^{198}-6, H_g^{199}-5, H_g^{200}-4$$

المنحنى العياري Si =f(ci) وبعد ذلك نعوض قيمة s_x ونحسب c_x من المنحني .



الشكل(٤-٤-١٠): طيف الكتلة للأسيتوفينون .



الشكل(٤-٤-١١): المنحني العياري بمطيافية الكتلة .

٥-**<u>ميزات الطريقة ومجالات استخدامها</u>** :Method Features and uses

يعتبر التحليل الطيفي الكتلوي من أهم طرائق التحليل دقة وتمييزا بين العناصر المتقاربة في الخواص كما أنه يعطينا فكرة جيدة عن الكتلة الجزيئية في المركبات العضوية بل يعتبر من أهم الطرائق في تحديد النسبة الجزيئية لهذه المركبات وقد وصلت دقة هذا التحلل ٠,١% وحدة كتلوية .

إلا أن أهم سيئات هذا التحليل أنه لا يفرق بين العناصر المختلفة ذات الوزن الكتلوي المتساوي وكذلك النظائر وحتى المركبات العضوية مثل :

$$(n=42)C_3H_6, (n=42)C_2H_2O$$

أخيرا فإن هذا التحليل يمتاز بإمكانية مكننته بشكل كامل واستخدامه في صناعة المستحضرات المختلفة والصناعات الأخرى وكذلك في المخابر المتطورة والأبحاث.

3. الجهاز الذي يقيس بدقة نسبة شحنة الأيونات الموجبة إلى كتلتها هو_____.

a. أنبوب أشعة المهبط c. المُستقبِل

b. مطياف الكتلة d. المصعد (الأنود)

4. عند تطبيق جهد كهربائي عبر بلورات تمتلك خاصية _____ فإنها ستتشوه.

a. السعة الكهربائية c. التأين

b. المغناطيسية d. الكهرباء الإجهادية

5. تسمى ذرات العنصر نفسه التي تمتلك كتلًا مختلفة _____.

a. الأيونات c. النظائر

b. الموجبة d. المواد الكيميائية

www.almsdar.net/vb المصدر السعودي

-تمارين-

١-يحوي الخام الطبيعي للكربون على نظيرين C^{12}, C^{13} كتلة كل منها تساوي 12.00, 13.0034 على الترتيب .

ما النسبة المئوية لكل نظير في عينة من الكربون وزنها الذري 12.1112.

٢-يتكون غاز الأرغون من ثلاث نظائر ، توجد هذه النظائر بالنسبة الآتية :

0.337% من A_r^{38}, 0.0663% من A_r^{36}, 99.600% من A_r^{40} وكتلة النيوكليد لكل نظير تساوي 35.968, 37.963, 39.962 على الترتيب .

احسب الوزن الذري للأرغون مستخدما هذه المعلومات .

٣-يكون البور الخام من B^{11} 80.20% (كتلة النيوكليد الموافق 11.009 , 19.80% من نظير آخر .

فإذا كان الوزن الذري للبور 10.81 ، فما كتلة النيوكليد للنظير المستقر الآخر .

٤- إن الكتلة النيوكليدية لكل من cl^{35}, cl^{37} تساوي34.968 و, 36.9659 على الترتيب .

تعد هذه النظائر الوحيدة الموجودة في الطبيعة للكلور .

ما النسبة المئوية للتوزيع التي تجعل الوزن الذري مساويا 35.453.

٥-إن الكتلة النيوكليدية لكل من N^{14}, N^{15} تساوي 14.0031 و15.001 على الترتيب ثم يجب أن تكون نسبة ذرات N^{14} إلى N^{15} في ذرات الآزوت الخام حتى يكون الوزن الذري له 14.0067.

٦-للمغنزيوم ثلاث نظائر هي $Mg_{12}^{24}, Mg_{12}^{25}, Mg_{12}^{26}$ ، توجد في أية عينة منه في الطبيعة بالنسب الآتية 78.60% ، 10.11% ، 11.29% على الترتيب .

احسب الكتلة الذرية للمغنيزيوم ، إذا أدخلت أيونات هذه النظائر وبسرعة واحدة إلى الحجرة الثانية في جهاز طيف الكتلة .

اشرح كيف تصبح مسارات هذه النظائر .

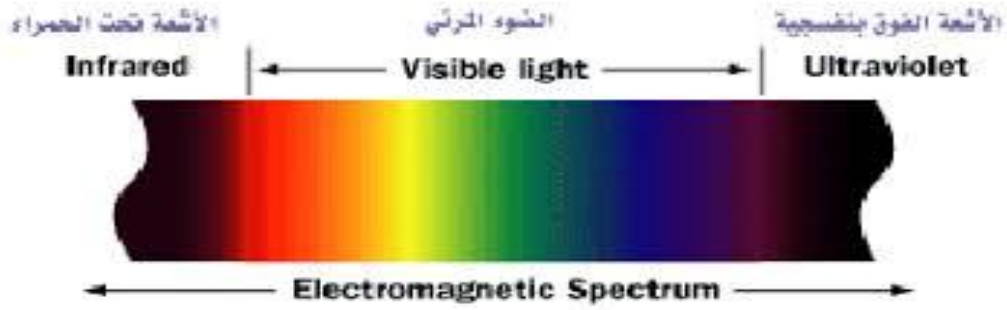
٧- إذا علمت أن للنحاس نظيرين هما : $cu_{29}^{63}, cu_{29}^{65}$ يوجدان بنسبة 69% ، 31% على الترتيب في أية عينة من النحاس في الطبيعة ،احسب الكتلة الذرية للنحاس .

الوحدة الخامسة: مطيافية الأشعة تحت الحمراء

Infra-Red Rays spectroscopy

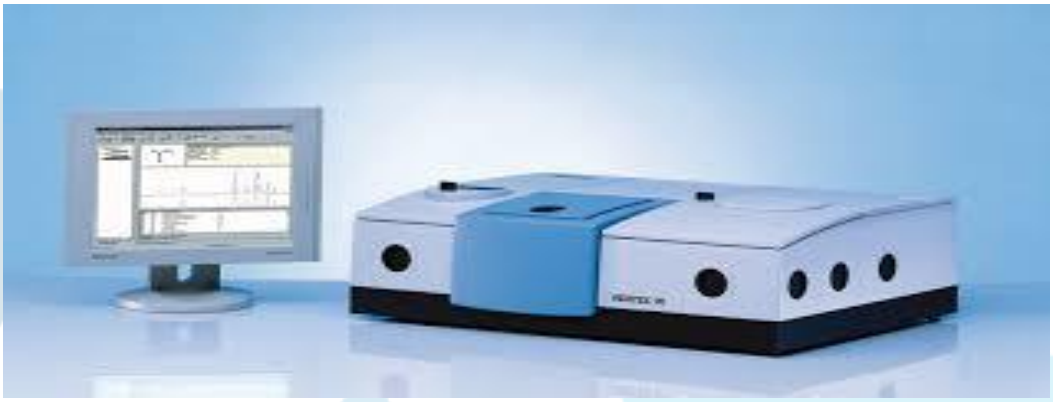
١-مقدمة نظرية:

ومجالات الأشعة فوق البنفسجية والضوء المرئي والأشعة تحت الحمراء موضحة في الشكل التالي :



الشكل(٤-٥-١): مجالات طيف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية وتحت الأحمر .

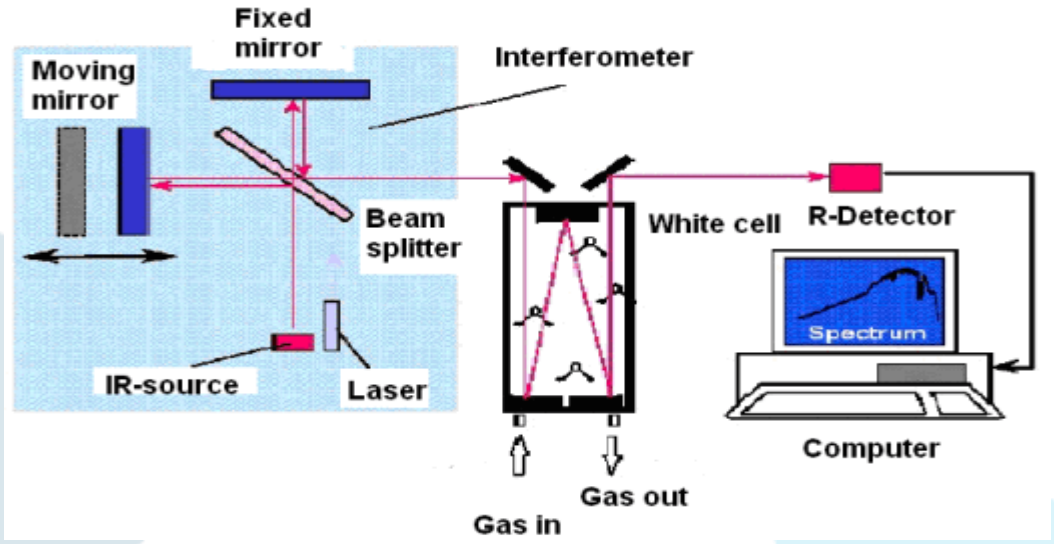
والشكل التالي يبين الشكل العام لجهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء:



الشكل(٤-٥-٢): الشكل العام لجهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء .

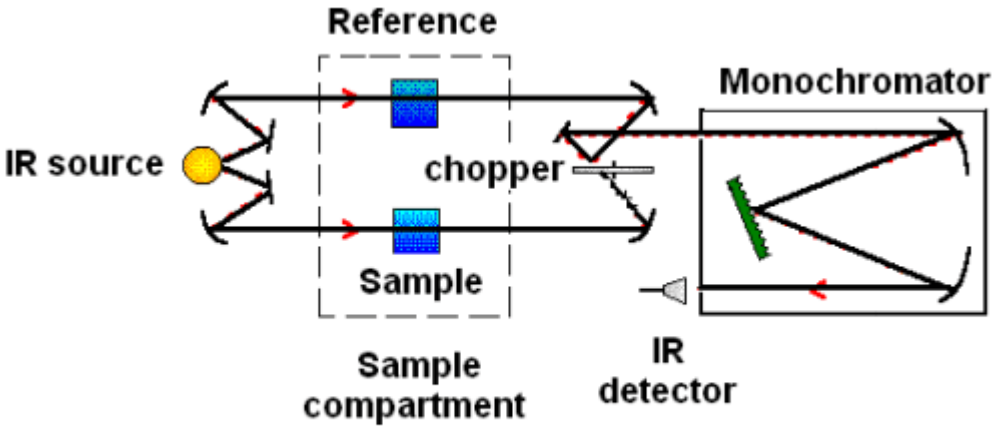
مطياف الأشعة تحت الحمراء

- يتألف من ثلاث وحدات رئيسية :
- 1/ منبع الأشعة (مصدر الإشعاع)
- 2/المحلل
- 3/ المقدر



الشكل(٤-٥-٣): المكونات الأساسية لجهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء .

ان آلية عبور الشعاع الضوئي الوارد من المنبع الضوئي في المحلول الشاهد(البلانك) ومحلول العينة المدروسة وصولا الى الكاشف المستخدم في جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء يوضحها الشكل التالي :



مسار الشعاع المزدوج في مطياف IR

الشكل (٤-٥-٤): الألية التي يصل من خلالها الشعاع الضوئي الى الكاشف .

ويتكون جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء من الأجزاء التالية :

a) منبع ضوئي يعطى جميع الأعداد الموجية المشتملة في مطيافية IR غالباً يستخدم إما قلم نرنست NERSAT – StifT وهو عبارة عن أوكسيد الزركونيوم مع أحد العناصر النادرة أو كربيد الكالسيوم (درجة الاشتعال 1500K) يعطى المنبع إشعاعاً مستمراً . يجزأ هذا الإشعاع إلى قسمين متساويين بالشدة يمر أحدهما على العينة المحللة والقسم الأخر يعبر من خلال عينة مقارنة (مثلاً يمر على محلول يحوي جميع المواد الموجودة أو المضافة إلى العينة باستثناء المادة المحددة المراد قياسها أو امتصاصها ضمن العينة) .

b) فوتومتر : يحصل به مقارنة الإشعاعين الواردين من العينة المحللة والمحلول المقارن :

C) مونوك وماتور (موشور أو شبكة انعراج) يجزأ الإشعاع الواصل إلى المونوكروماتور .

d) الكاشف : يتلقى الإشارة الضوئية ويحولها إلى إشارة كهربائية .

e) مضخم : لتكبير الإشارة الكهربائية ثم ترسل إلى المسجل .

f) مسجل (طابعة) : تقوم بتسجيل الإشارة الكهربائية على شكل طيف .

يتألف طيف IR من مخطط على فواصله (محورX) العدد الموجي للإشعاع (يتناقص العدد الموجي من اليسار إلى اليمين) وعلى محور التراتيب (محورY) تظهر النفوذية D% حيث $D = \frac{I}{I_0}$ وإذا كانت النفوذية كاملة D=1 ولأجل نفوذية 80% تأخذ D=0.8

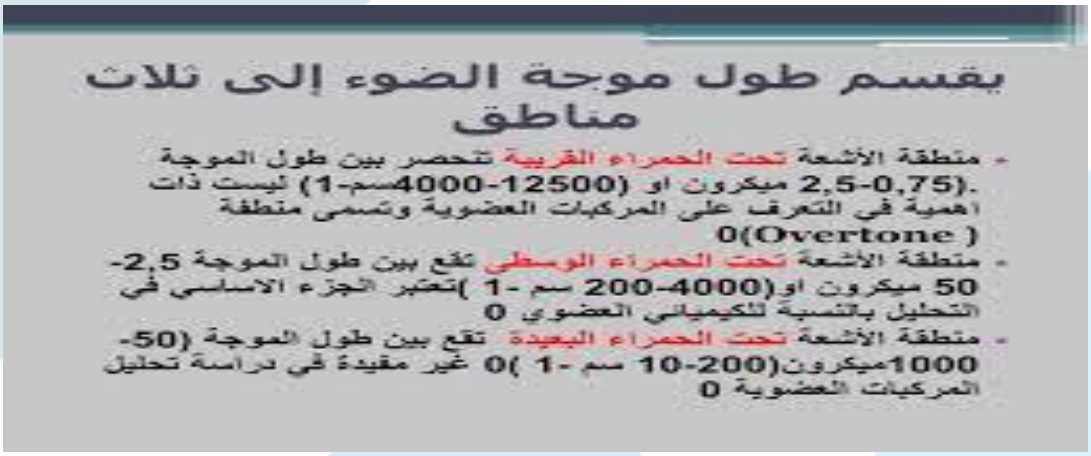
ترتبط النفوذية بالخمود أو الانطفاء (Extinction) بالعلاقة:

$$E = \log\frac{I_0}{I} = \log\frac{I}{D}$$

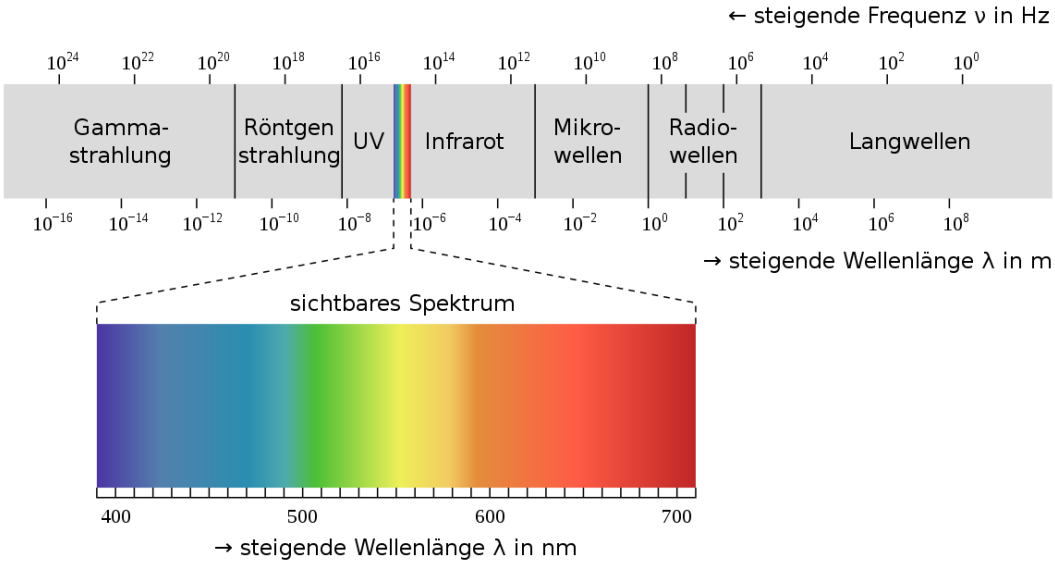
حيث I_0 و I هما شدة الإشعاعين الوارد والنافذ من العينة ، يمكن تسجيل أطياف IR بجميع حالات المادة الصلبة والسائلة الغازية ويتم اختيار الطريقة أو الحالة بحسب التحليل وضروراته.

يستخدم التحليل بطيف تحت الأحمر لتحديد المركبات ذات الجزئيات الكبيرة (وخاصة العضوية) ويمتد من 0.8 ميكرون إلى ١٠٠٠ ميكرون وإذا استخدمنا العدد الموجي $\bar{\vartheta}$ والذي يعطى بالعلاقة :

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



ومجالات الطيف الكهرومغناطيسي موضحة في الشكل التالي :



الشكل(٤-٥-٥): مجالات الطيف الكهرومغناطيسي.

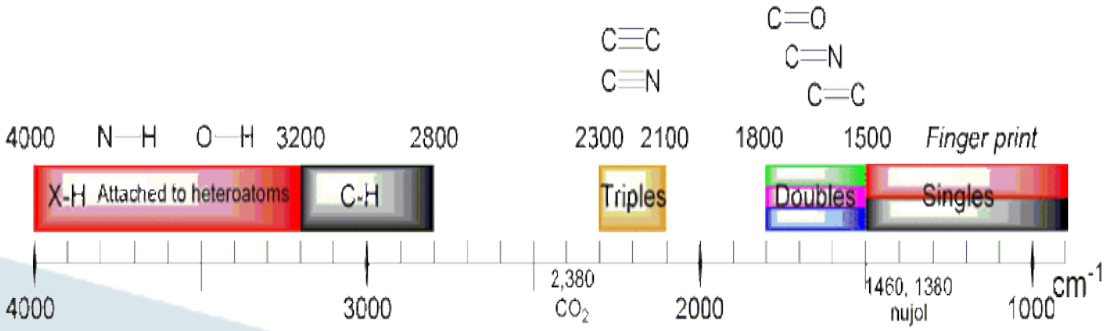
فيصبح المجال من ١٢٥٠٠ إلى ١٠سم$^{-١}$ إلا أن المجال الأكثر استعمالاً من هذا الطيف هو بين ٢٠٠ إلى ٤٠٠٠ سم$^{-١}$. ويقسم الطيف تحت الأحمر إلى أربع مناطق توزع كما يلي :

أ.تحت الأحمر القريب من ٠,٨ – ٢,٥ ميكرون أو ١٢٥٠٠ – ٤٠٠٠ سم$^{-١}$

ب.تحت الأحمر المتوسط من ٢,٥ – ١٥ ميكرون أو ٤٠٠٠ – ٦٦٧ سم$^{-١}$

جـ.تحت الأحمر البعيد من ١٥- ٢٠٠ ميكرون أو ٦٦٧- ٥٠ سم$^{-١}$

د.تحت الأحمر الأبعد من ٢٠٠- ١٠٠٠ ميكرون أو ٥٠- ١٠ سم$^{-١}$

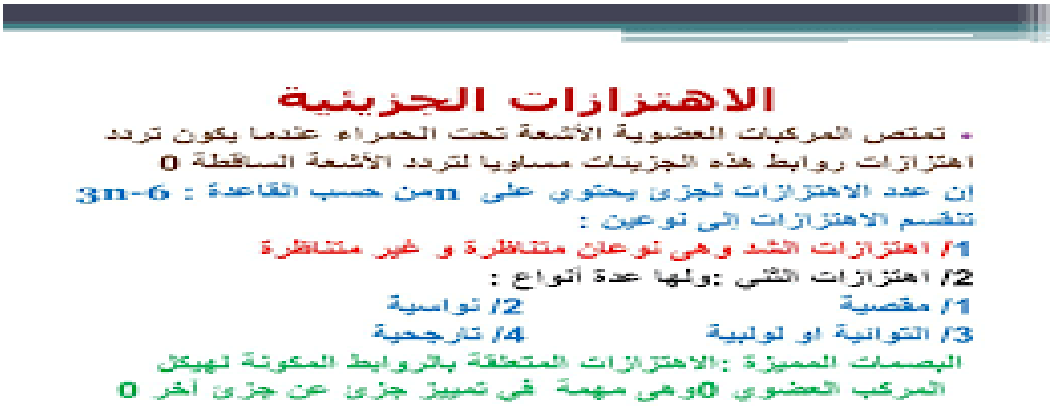


والجدول التالي يبين الانتقالات الطاقية لكل منطقة من الطيف الكهرومغناطيسي :

الجدول(٤-٥-١): الانتقالات الطاقية في الطيف الكهرومغناطيسي .

Types of Energy Transitions in Each Region of the Electromagnetic Spectrum

REGION	ENERGY TRANSITIONS
X-ray	Bond-breaking
UV/Visible	Electronic
Infrared	Vibrational
Microwave	Rotational
Radio Frequency (NMR)	Nuclear and Electronic Spin



ويحصل طيف تحت الأحمر بفعل اهتزاز المرتبطات في المركب ويتكون هذا الاهتزاز من نوعين رئيسيين:

٢-أنواع الاهتزازات التي تسبب طيف الأشعة تحت الحمراء:

أ – الاهتزاز الطولي:

يسمى الاهتزاز الطولي في بعض المراجع اهتزاز الإمتطاط وهو عبارة عن امتطاط الرابطة بفعل تأثير الطاقة المطبقة وعند زوال هذا المؤثر فإن الرابطة تعود إلى وضعها الطبيعي محدثة هزة أو ذبذبة ويكون هذا الاهتزاز في اتجاه محور الرابطة فإن الروابط الأحادية أسهل اهتزازاً من الثنائية والثلاثية . ويعطى تواتر الاهتزاز الطولي (ب) بالعلاقة التالية :

$$\upsilon = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{M_1.M_2/(M_1+M_2)}}$$

حيث K ثابت قوة الرابطة والذي يزداد من الرابطة الأحادية فالثنائية فالثلاثية وفقاً للقيم التالية على التسلسل: $10.10^5, 5.10^5.1.10^5$ دينه / سم . M_2,M_1 كتلة كل من الذرتين المشكلتين للرابطة . ولذلك فإن ؟ موجات قيم الامتصاص الطولي أو تواترها تتعلق بكتل الذرات ونوع الرابطة (أحادية أم ثنائية أم ثلاثية) وفقاً لما يلي :

والجدول التالي يبين أنواع الروابط والأطوال الموجية والأعداد الموجية التابعة لها :

الجدول(٤-٥-٢): الأطوال الموجية لكل نوع من الروابط والعدد الموجي لها .

الرابطة	بالميكرون λ طول الموجة	العدد الموجي $\bar{\upsilon}$ سم$^{-1}$
c-c (c-o أو c-N أو)	٧,٧ -١٢,٥	٨٠٠ -١٣٠٠
c=c (c=o أوc=N أو)	٥,٣ – ٦,٧	١٥٠٠ -١٩٠٠
C≡ C (أو C ≡ N)	٤,٤ -٥,٥	٢٠٠٠ -٢٣٠٠
C-H (N-H أو O-H أو)	٢,٧-٣,٨	٢٦٤٠-٣٧٠٠
≡ CH	٣,٠٢ – ٣,١٠	٣٢٢٦ -٣٣١١
$=CH_2$	٣,٣٧ -٣,٤٩	٢٨٦٥ – ٢٩٦٧
$-CH_3$	٣,٤٢ – ٣,٥٢	١٩٢٣ – ٢٩٢٤
-SH	٣,٨٥ -٤,٠٨	٢٤٥١ – ٢٥٩٧

C=O في الكربونيل=	٦,١٠ – ٣,٣٧	١٦٣٩ - ٢٩٦٧
في اللاماء	٥,٧١ – ٥,٤١	١٧٥١ – ١٨٤٨
في الأستر	٥,٨١ – ٥,٧١	١٧٢١ -١٧٥١
= C=N-	٦,٢١ – ٦,٠٤	١٩١٩ – ١٦٥٦
-NH2	٦,٣٥ – ٦,٠٨	١٥٧٥ -١٦٤٥
=C=S	٦,٨ – ٦,٤٥	١٥٠٨ -١٥٥٠
$-CH=CH_2$	٧,١٦ – ٧,٠٤	١٣٢٧ -١٤٢٠
≡ $C-CH_3$	٧,٣٣ – ٧,٢٠	١٣٦٤ -١٣٨٩
≡ C-O-	٩,٤٢ – ٩,٠٥	١٠٦٢ -١١٠٥

والجدول التالي يبين الأطوال الموجية التي تكون فيه شدة الانتقال أعظمية للانتقالات الالكترونية في المجموعات الوظيفية .

الجدول(٤-٥-٣): الانتقالات الالكترونية في المجموعات الوظيفية وأطوال موجاتها و لوغاريتم معامل الامتصاصية .

Class	Transition	λ_{max} (nm)	log ε	Class	Transition	λ_{max} (nm)	log ε
R–OH	$n \rightarrow \sigma^*$	180	2.5	$R-NO_2$	$n \rightarrow \pi^*$	271	<1.0
R–O–R	$n \rightarrow \sigma^*$	180	3.5	R–CHO	$\pi \rightarrow \pi^*$	190	2.0
$R-NH_2$	$n \rightarrow \sigma^*$	190	3.5		$n \rightarrow \pi^*$	290	1.0
R–SH	$n \rightarrow \sigma^*$	210	3.0	R_2CO	$\pi \rightarrow \pi^*$	180	3.0
$R_2C=CR_2$	$\pi \rightarrow \pi^*$	175	3.0		$n \rightarrow \pi^*$	280	1.5
R–C≡C–R	$\pi \rightarrow \pi^*$	170	3.0	RCOOH	$n \rightarrow \pi^*$	205	1.5
R–C≡N	$n \rightarrow \pi^*$	160	<1.0	RCOOR'	$n \rightarrow \pi^*$	205	1.5
R–N=N–R	$n \rightarrow \pi^*$	340	<1.0	$RCONH_2$	$n \rightarrow \pi^*$	210	1.5

ب– **اهتزاز التشوه** :

يحدث اهتزاز التشوه بفعل اهتزاز المرتبطات بشكل عمودي على محور الرابطة أو بفعل دوران المرتبطة.

ويتم معرفة عدد القمم المتشكلة في طيف الأشعة تحت الحمراء من العلاقة التالية:

$n= 3N-6$

حيث أن N عدد الذرات في الجزئية.

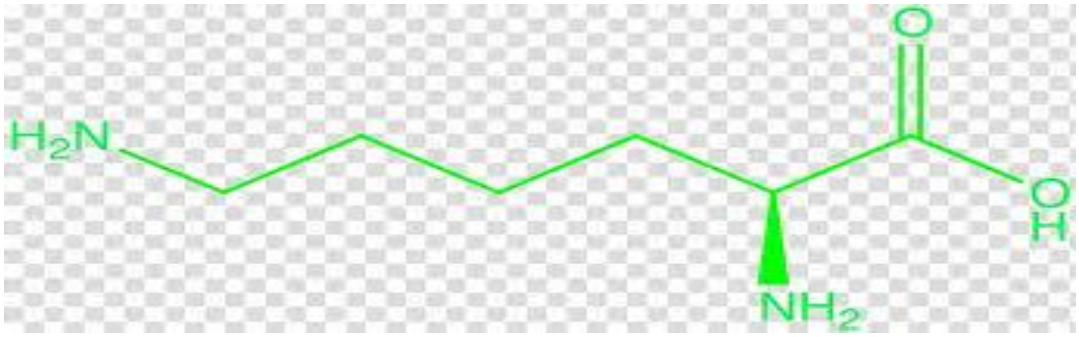
يمتاز طيف تحت الأحمر بإمكانية تحديد نوعية الروابط (أحادية أم ثنائية أم ثلاثية) وأنواع المرتبطات في المركب المدروس وهذا له أهمية البالغة في الكيمياء التحليلية للمركبات العضوية.

٣-استخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء في التحليل البنيوي:

ان ظهور العصابات (القمم) في طيف IR لاهتزاز المجموعات الوظيفية يفيد في التعرف على المجموعات الذرية المشكلة للمجموعة الوظيفية المسببة لظهور العصابة في طيف IR وعلاوة على ذلك يمكن الربط بين تغير موقع العصابة بسبب المرتبطات والبحث في التعرف على هذه

المرتبطات لتحقيق الربط بين بنية المركب وطيفه يجب جمع المعلومات عن العصابات الظاهرة في الطيف (موقع العصابة -الشدة النسبية لها -شكل العصابة) وبشكل خاص للمجموعات الوظيفية المميزة مثل :

=CO , - NH2 , = NH , -OH

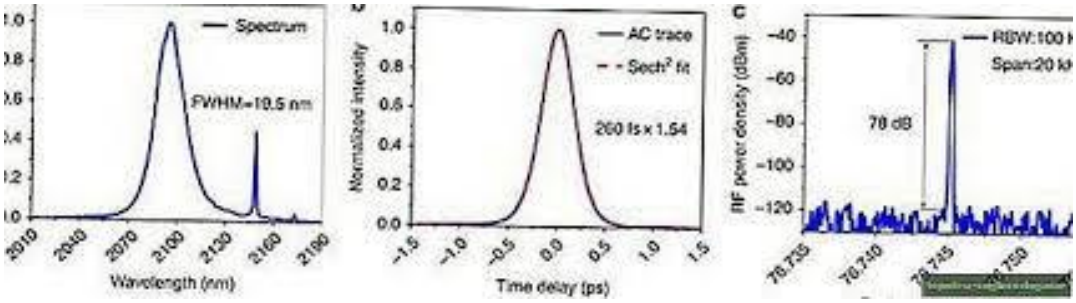


تجمع العلاقات بين البنية الكيميائية للمركب وأطياف IR في جداول خاصة . تقدم الجداول إضافة لمواقع العصابات والشدة البينية لها أيضاً شكل العصابة وعرضها وذلك لأهم المركبات الكيميائية مساعدة أولية في تقييم الطيف والبحث عن المركب الكيميائي الذي يعود إليه هذا الطيف .

يستخدم المحلل الكيميائي لتفسير أطياف IR وسائل مختلفة ومن ضمنها :

a) الجداول الطيفية .
b) وخواص المركبات الكيميائية والفيزيائية .
c) وكذلك مقارنة الأطياف الناتجة بأطياف مركبات مشابهة لها ومحفوظة في أرشيف طيفي خاص على أشرطة تسجيل أو في دفاتر خاصة .
d) خبرة كبيرة من المحلل في الأسس النظرية المطيافية IR
e) وكذلك خبرة عملية في تقييم الأطياف بهذه الطريقة .

لا تكفي مطيافية IR في أغلب الأحيان في الوصول لدى بنية المركب بل يستلزم الأمر غالباً إجراء التحليل العنصري للمركب لمعرفة العناصر الداخلة في تركيبه ونسبها في الجزيء وكذلك دراسة بعض الخواص الكيميائية والفيزيائية له لتحديد المجموعات الداخلة في تركيبه ونسبها في الجزيء وكذلك دراسة بعض الخواص الكيميائية والفيزيائية له لتحديد طبيعة المركب (حمض . أساس . غول . ملح ... الخ) ويفيد هنا إجراء دراسة طيفية بطرائق أخرى ومقارنة النتائج مع بعضها البعض .



الشكل (٤-٥-٦): علاقة شدة الامتصاص بطول الموجة وزمن مسح طيف الأشعة تحت الحمراء .

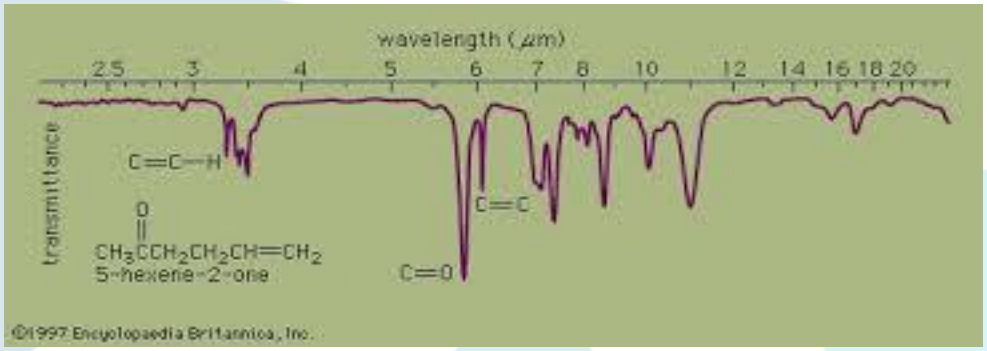
٤-القواعد الواجب اتباعها عند مناقشة بنية المركب :

A. عندما تعطى مجموعات ذرية ما في طيف IR عدة امتصاصيات مميزة فيفترض بأية حال عدم البحث عن اهتزاز وظيفي واحد.

B. عند غياب امتصاص الاهتزاز إحدى المجموعات الوظيفية فهذا دليل أكيد على غياب المجموعة الوظيفية التي تمثل هذا الاهتزاز في المركب.

C. ليس جميع العصابات في الطيف تكون واضحة وقابلة للتفسير.

D. يكون الإثبات العلمي الدقيق المشتق من مطيافية IR لبنية المركب صحيحاً وذلك عند تطابق طيف IR للمركب مع طيفه IR للمركب نفسه المأخوذ من الأرشيف الطيفي أو عند تطابق طيف هذا المركب مع طيف نفس المركب المصنع بطريقة أخرى .



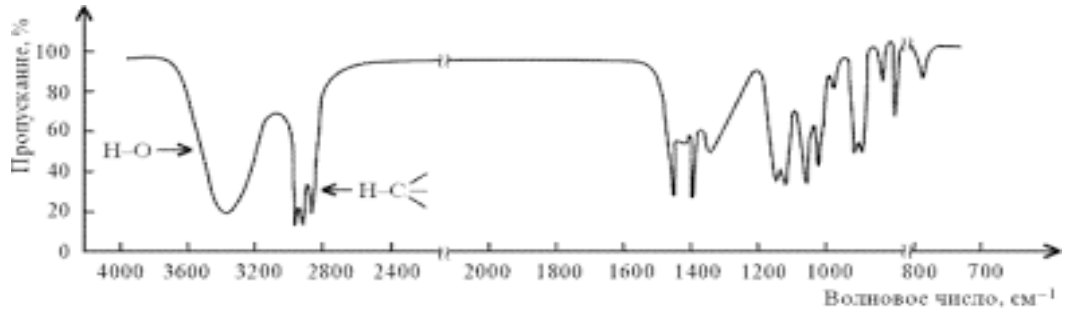
الشكل(٤-٥-٧): طيف الأشعة تحت الحمراء لمركب ٥-هكسين-٢ أون .

هذا وعن التحليل البنيوي في المركبات العضوية يمكن الاعتماد على المعطيات التالية :

a) **البحث عن التكوين العام للمركب العضوي** : وذلك بتحديد أنواع الروابط الموجودة فيه ويخدم لذلك البحث في الطيف عن روابط الكربون فيه **وأهم هذه الروابط :**

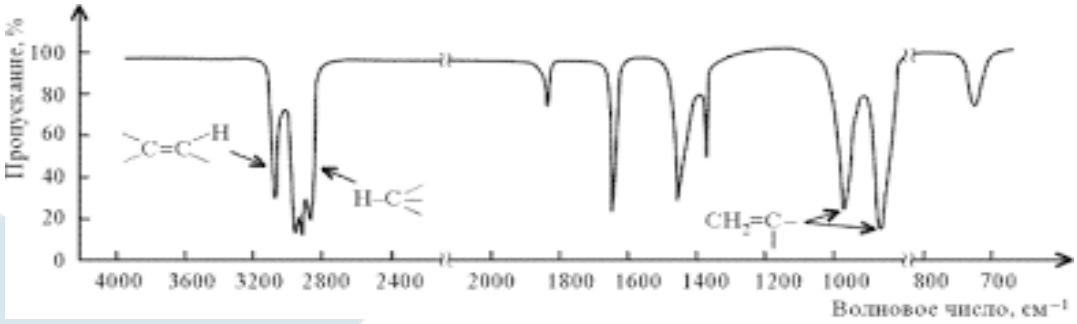
- اهتزاز C-H التكافؤ لذرات الكربون المشبعة أقل من $3000cm^{-1}$
- C-H = التكافؤي لذرات الكربون غير المشبعة في الألكانات و الألكينات والمركبات العطرية أعلى

من $3000cm^{-1}$.



الشكل(٤-٥-٨):العلاقة بين العدد الموجي و النفوذية لذرات كربون مشبعة C-H= والزمرة الغولية OH–

- C=C التكافؤي في الألكانات يقع عند أعداد موجبة بين $1600-1620cm^{-1}$ وفي المركبات العطرية $1500-1600cm^{-1}$.



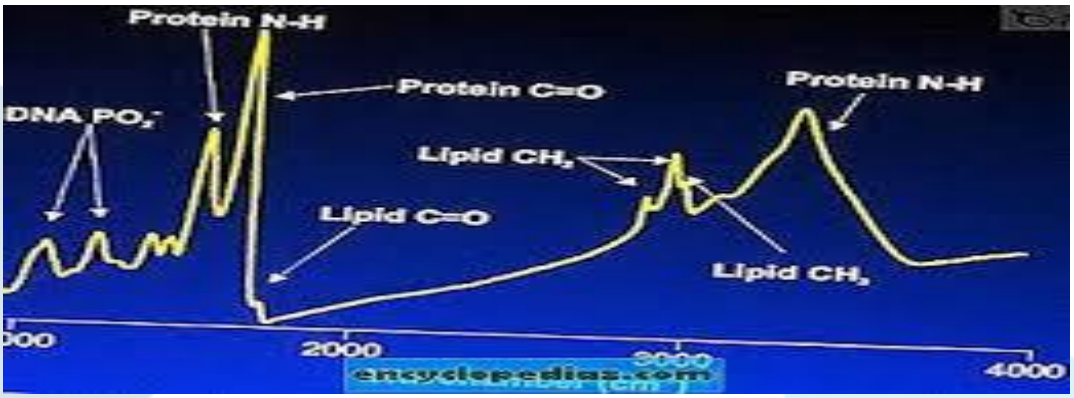
الشكل(٤-٥-٩): العلاقة بين العدد الموجي و النفوذية لذرات كربون غير مشبعة C=C و-C-H =

- يمكن التمييز بين الأمينات **الأولية** (حزمتين ملتحمتين عند الطرف)و **الثانوية** (منقار واحد) و **الثالثية** (لا تعطي حزمة)بواسطة طيف الأشعة تحت الحمراء, وذلك في المحاليل المخففة و المذيبات غير القطبية O
- يمكن التمييز بين الامينات و الاميدات وذلك لان الاميدات لها امتصاص قوي لمجموعة الكربونيل (1630-1690 سم -1)O
- حزم الثنائي لمجموعتي **الهيدروكسيل و الأمين** غير مهمة في التعرف على المركبات التي تحويهما بالرغم من اختلاف مكانهما وذلك لتداخلها مع امتصاص مجاميع أخرى

b) **البحث عن المجموعات الوظيفية** : نبحث عن الاهتزازات الموافقة للمجموعات الوظيفية وذلك بدءاً من الأعداد الموجية الكبيرة حتى الأعداد الموجية الصغيرة وذلك وفق الترتيب التالي :

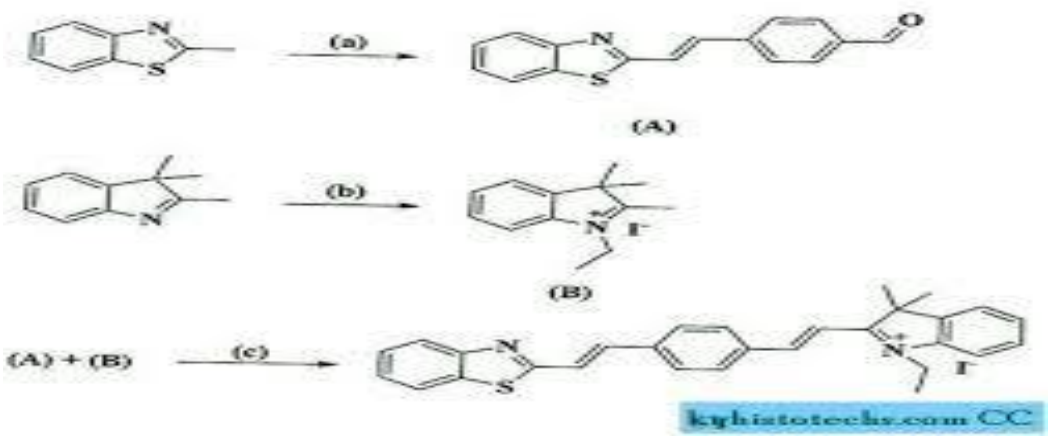
-OH> - NH_2>=NH>-C=N>-C=O ثم نستخلص النتائج من موقع وشدة وشكل هذه العصابات وكذلك تأثير المرتبطات على المجموعات الوظيفية وتأثير الشحنة الموجبة والجسور الهيدروجينية .

- إن الروابط الهيدروجينية الجسرية التي تكونها مجموعة الأمين اقل قوة من مجموعة الهيدروكسيل وذلك لقلة سالبيه ذرة النتروجين مقارنة بالأوكسجين , ولذلك تكون حزم طيف مجموعة الأمين اقل عرضا من حزم مجموعة الهيدروكسيل O
- يمكن التمييز بين الروابط الهيدروجينية الجسرية (الداخلية (intramolecular) و الخارجية (intermolecular)و ذلك بتخفيف المحلول وملاحظة حزم الشد لمجموعة الهيدروكسيل حيث يتأثر النوع الأخير وبذلك تصبح حزم شدها مشابهة للمجموعة الهيدروكسيلية الحرة O
- يمكن التمييز بين امتصاص مجموعة الامين و الهيدروكسيل من الشكل حيث تكون حزم شد الأولى اقل كثافة من الثانية بالرغم من مجال امتصاصيهما واحد تقريبا O



الشكل(٤-٥-١٠):طيف الأشعة تحت الأحمر للبروتينات و الليبيدات .

c) **الكشف عن المتبادلات على المركبات الحلقية العطرية :** وذلك للاهتزازات الزاوية لهذه المتبادلات (بين cm^{-1} 700- 900) فمثلاً يمكن التعرف على $-CH_3$ على حلقة البنزن من الاهتزاز الزاوي المميز وذلك عند cm^{-1} 1380 وعلى عكس ذلك يعطي $-CH_2-$ امتصاصاً لاهتزازها الزاوي عند $1470cm^{-1}$.


(a)
(A)
(b)
(B)
(A) + (B)
(c)
kyhistotechs.com CC

الاوليفينات
• تقع حزم اهتزازات شد الرابطة (C-H), فيها عند عدد موجي أعلى من 3000 سم -1 (غير مهمة)0
• حزم اهتزازات الشد لنفس الرابطة للمركبات الاروماتية تقع في نفس المنطقة لذلك لا يمكن استعمال أطياف الأشعة تحت الحمراء للتفرقة بين الاروماتية و الاوليفينات 0
• حزم الثني لهذه المركبات مهمة في تمييزها من الروابط الأخرى, والتعرف على الهيئة الفراغية لها وهي تقع عند 1400-1430 سم -1
• تمتاز حزم الثني بأنها حادة ,وتزداد كثافتها بالاستبدال بمجاميع قطبية 0
• يمكن التمييز بين المماكب سيس وترانس , بواسطة حزم الثني التي تقع خارج مستوى الرابطة الثنائية (700و 900 سم -1 على التوالي)0
• يمكن التمييز بين الاوليفينات و المركبات العشبعة بواسطة حزم الشد للرابطة 0C=C

٥-مجالات وحدود استخدام مطيافية IR :

يمكن استخدام مطيافية IR وذلك في المواضع التالية :

a) **في تحليل الغازات** وذلك بمقارنة طيف المادة في الحالة الغازية مع أطياف المقارنة للمواد بالحالة الغازية .

b) **تحديد بعض الثوابت للجزئيات** فمثلاً عند توفر طيف واضح لجزيء غازي ثنائي الذرة يمكن تحديد ثابتة الدوران B وهي تمثل البعد بين خطين أو ليبين في طيف IR الدوراني للجزيء الغازي ومن معرفة B يمكن حساب البعد بين الذرات في الجزيء الغازي وذلك من القانون :

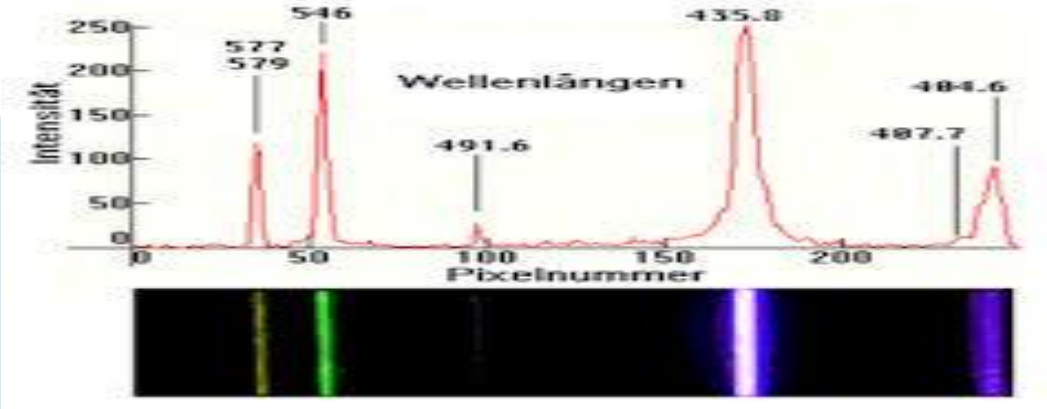
$$K = \gamma_0^{-2}.4\pi^2.C^2.m_R$$

K – ثابتة القوة للرابطة

γ_0 - العدد الموجي

C – سرعة الضوء

M_R- الكتلة المرجعة للذرتين المشكلتين للرابطة .

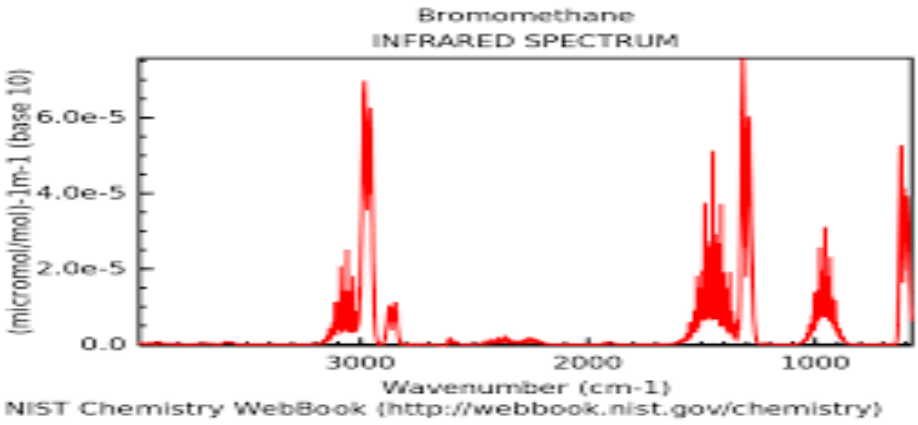


الشكل(٤-٥-١١):العلاقة بين النفوذية والأطوال الموجية .

C) تحديد ثوابت الطاقة وذلك لمعرفة درجة الرابطة في المجموعة الوظيفية . إذ يكون للرابطة الأحادية ثابت طاقة معين وللثنائية ضعف هذه القيمة تقريباً وفي الثلاثية ثلاثة أضعافه .

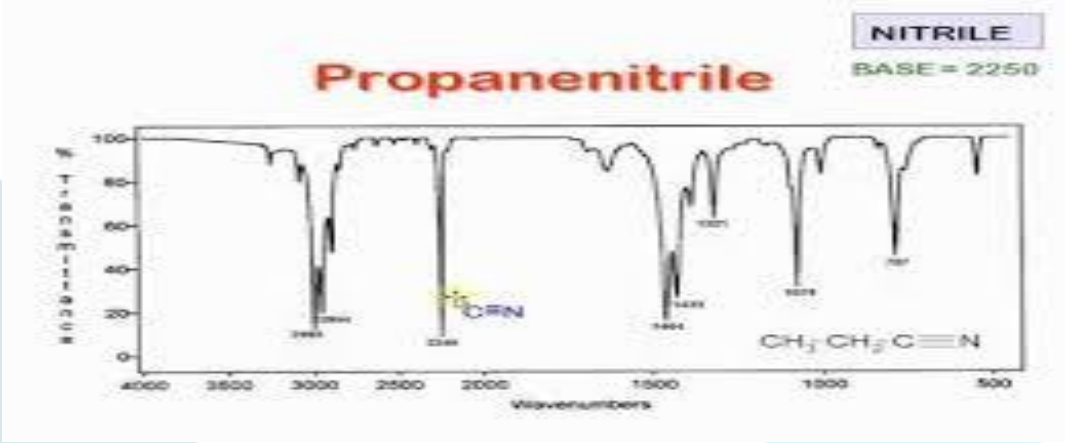
d) التأكد من هوية مركب عضوي أو لا عضوي وذلك بمقارنة طيفه مع طيف محفوظ في أرشيف IR .

e) إجراء تحليل كمي محدود وذلك من مقارنة شدة العصابات في المركب لتراكيز مجهولة مع التراكيز المعلومة .

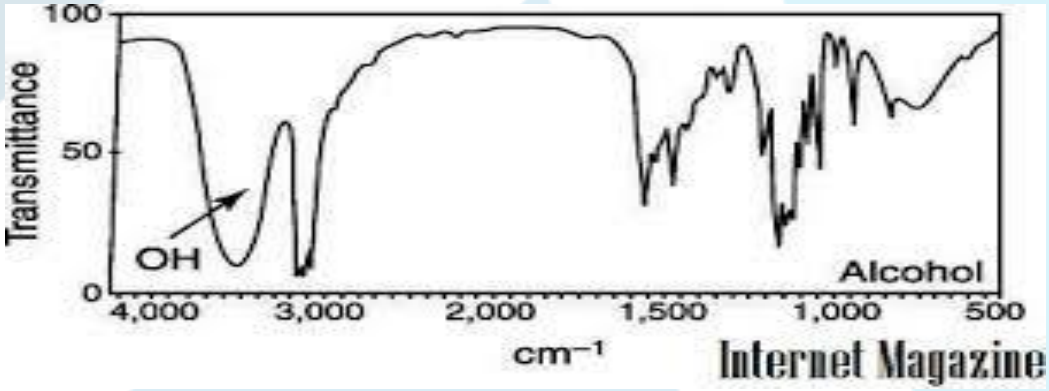


الشكل(٤-٥-١٢): طيف الأشعة تحت الأحمر لبروميد الميتان .

الشيء الواضح في استخدام مطيافية IR يتجلى في أنه فقط مجموعات ذرية تملك اهتزازات وظيفية تعطى عصابات امتصاص محدودة العدد الموجي ويمكن التعرف عليها في الطيف ولكن بعكس ذلك فمن الصعب الحصول على عدد ذرات الهيدروجين المجاورة لذرات الكربون (-CH2,-CH3) أيضاً يصعب التعرف على أنظمة π الموسعة .



الشكل(٤-٥-١٣):طيف الأشعة تحت الأحمر لنتريل البروبان .

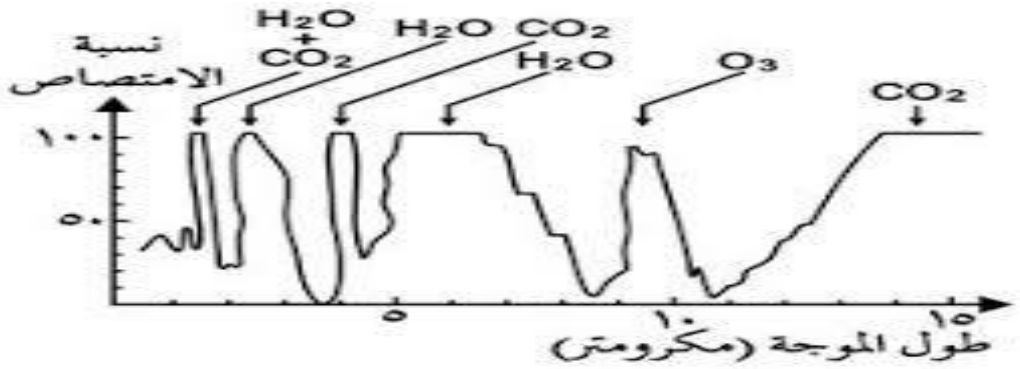


الشكل(٤-٥-١٤): طيف الأشعة تحت الأحمر للكحوليات .

٥-تكنولوجيا تسجيل طيف IR :

يتم حالياً تسجيل الطيف IR بأجهزة تعمل كلياً بشكل أتوماتيكي ، تسجل الأجهزة الحديثة كل مجال الاهتزاز الأساسي ($400-4000cm^{-1}$) أما أطياف IR البعيدة (عددها الموجي تحت $200cm^{-1}$) فلا يمكن تسجيلها سوى بتقنية خاصة وبشروط صعبة جداً ، أما أطياف IR القريبة (عددها الموجي فوق $4000cm^{-1}$) فتقاس غالباً بأجهزة UVS الموسعة والتي يشمل مجالها هذه المنطقة وفي مطيافية أشعة IR .

يؤخذ من المادة عند التحليل كتلة بحدود 1-5 g ، يتم تسجيل أطياف المواد في الحالة الغازية في خلايا خاصة بذلك (لها سماكة كبيرة) أما السوائل ففي خلايا مصنوعة من KBr أو Nacl عند تحليل الأجسام الصلبة فيتم مزجها مع KBr ومن ثم يصنع منها أقراص تحت ضغط أعلى من $3.68 \times 10^{6}Torr$ أو نلجأ إلى حلها في مذيب مناسب وتحذف العصابات الخاصة بالمذيب من الطيف أهم المحلات المناسبة في مطيافية IR في CCL_4, CS_2 وذلك بسبب تناظرها الكبير وبالتالي ينتج لها عصابات قليلة في مطيافية IR .



الشكل(٤-٥-١٥): طيف الأشعة تحت الأحمر للماء والأوزون وثاني أكسيد الكربون .

انتشار الأشعة تحت الحمراء